

高温固体氧化物燃料电池

——原理、设计和应用

Subhash C. Singhal Kevin Kendall◎主编

韩敏芳 蒋先锋◎译

彭苏萍◎校



科学出版社

www.sciencep.com

高温固体氧化物燃料电池 ——原理、设计和应用

Subhash C. Singhal Kevin Kendall 主编

韩敏芳 蒋先锋 译

彭苏萍 校

科学出版社

北 京

图字:01-2006-4829 号

内 容 简 介

在将碳氢燃料的化学能转化为电能的电化学过程中,高温固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种最为有效的设备,由于其用作分布式发电的清洁性和有效性,近些年人们对其关注日益增长。管状结构 100kW 燃料电池热电联供系统成功运行两年多,未出现性能下降,证明了 SOFC 技术上的可行性和可靠性。本书就 SOFC 工作原理、电池组元材料、电池及电池堆设计和制作工艺、电池和电池堆性能,以及 SOFC 应用方面提供了综合的、最新的信息。每个章节均由在各自领域国际知名作者执笔,书中也提供了大量可供读者进一步参考的文献信息。

本书主要面向从事 SOFC 领域工作的研究人员、工程师及其他技术人员,也可作为 SOFC 专业的研究生教材。

High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications

Subhash C. Singhal and Kevin Kendall

© 2003 Elsevier Limited

All rights reserved. Authorized translation from the English language edition published by Elsevier Limited

图书在版编目(CIP)数据

高温固体氧化物燃料电池:原理、设计和应用/(美)辛格哈尔(Singhal S C),(英)肯德尔(Kendall K)著;韩敏芳,蒋先锋译. —北京:科学出版社,2007
ISBN 978-7-03-017751-3

I. 高… II. ①辛…②肯…③韩…④蒋… III. 高温燃料电池
IV. TM911.47

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 087448 号

责任编辑:杨 震 / 责任校对:纪振红

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007 年 2 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2007 年 2 月第一次印刷 印张: 22 1/4

印数:1—2 500 字数: 410 000

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

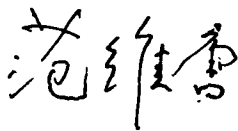
序 1

在经济飞速发展的今天,能源和环境对人类的压力越来越大。中国在未来很长一段时期内,仍然以煤为主要能源。煤的高效洁净利用十分迫切,直接使用多种碳基燃料的高温固体氧化物燃料电池(SOFC)发电技术是新型能源的有效途径之一。近年来,高温 SOFC 快速发展,国内外研究更是方兴未艾,国家科技部、国家自然科学基金委员会等也都对 SOFC 的研究给予了大力支持,但是 SOFC 在中国还有很长的路要走。从全球发展现状和进程来看,中国 SOFC 的研究和发展还需要大力加强;只有加大对 SOFC 研发的投入,才能使我国自主研发的 SOFC 早日商用。

Subhash C. Singhal 和 Kevin Kendall 主编的《高温固体氧化物燃料电池——原理、设计和应用》一书是由世界科技领先国家著名学者倾心撰写的一本极具价值的专业书籍,各章节的作者都是在相关领域有着突出成就的专家。该书面世三年以来,引起了燃料电池界强烈反响,大家普遍认为这是一本非常好的参考书。它囊括了从 SOFC 起源到目前的最新研究成果,从组元材料理论知识到电池堆系统集成,从碳基燃料重整到系统测试和模型等各方面的内容。

中国矿业大学(北京)煤气化燃料电池研究中心韩敏芳教授和我的博士研究生蒋先锋及时将该书翻译成中文,教育部长江学者特聘教授彭苏萍对该书进行了认真校对。我相信,该书的出版将对我国 SOFC 的研究、开发和推广具有重要的参考和借鉴意义,因此,我愿意向全国的有关研究工作者推荐此书。

中国工程院院士
中国能源研究会会长
中国煤炭工业协会会长



2007 年元旦前夕

序 2

化石能源的不可逆耗尽是大家的共识。当前和今后很长一段时间内,煤、石油、天然气等化石能源仍是我国能源的主体。强调大力发展新能源的同时,当务之急是要高效、清洁地利用化石能源。只有认清我国能源面临的严峻形势,才能更好地促使我们通过科技创新来解决能源安全和可持续发展的问题。一定要有战略性的能源新技术储备。

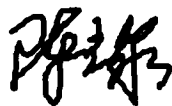
碳基固体氧化物燃料电池(SOFC)就是一种战略性的能源新技术。它用碳氢化合物作燃料,能量转换效率有望达到50%。热电联供,能量效率更高。由于质子交换膜氢氧燃料电池面临诸如氢气来源、运输、储存以及贵金属催化剂等众多尚未解决的难题,人们迫切希望采用碳氢化合物去取代氢作燃料的SOFC能取得突破。

使用碳基燃料有诸多优势,例如价格便宜、易于储存和运输、安全性好,特别是燃料来源广泛。它既可是煤的气化产物、煤层气,也可以是天然气、液化石油气,还可以是生物质气、乙醇等生物质能。这些碳基燃料在我国非常丰富。碳基SOFC既可以利用“昨日阳光”,也可以利用“今日阳光”。因此发展碳基SOFC对于推动能源的高效、清洁利用和能源多元化具有重要的战略意义。

Subhash C. Singhal 和 Kevin Kendall 主编的《高温固体氧化物燃料电池——原理、设计和应用》各章节的作者都是此领域内著名的专家。这本书内容丰富,既有原理,又有应用;既有关键材料,又有电池设计;既有单电池,又有电堆。该书适合于SOFC的研究人员和工程技术人员阅读,也可以作为初学者学习SOFC技术的教材。

感谢中国矿业大学(北京)煤气化燃料电池研究中心彭苏萍教授、韩敏芳教授和博士研究生蒋先锋先生将该书译成中文。该书的出版将有助于我国SOFC的研究、开发和推广。我愿意和大家一同学习,以推动我国新能源产业快速发展。

中国工程院院士
中国材料研究学会副理事长
中国科学院物理研究所研究员



2007年元月

译者的话

研究开发固体氧化物燃料电池(SOFC)的动机主要来源于以下几个方面:人类对电力需求的增加;国家能源与安全战略(摆脱或减轻对石油进口的依赖);SOFC发电技术环境友好(极少排放温室气体);SOFC技术的高功率和高能源转换效率。因此,世界各国尤其是发达国家,都在巨额经费支持下竞相开展SOFC技术的研究与开发。

中国矿业大学(北京)煤气化燃料电池联合研究中心长期以来从事SOFC相关研究,非常关注世界范围内SOFC发展的前沿和动态。2003年Elsevier公司出版了由Subhash C. Singhal和Kevin Kendall主编的*High Temperature Solid Oxide Fuel Cell: Fundamentals, Design and Applications*一书。在该书出版后不久,我们就通过美国的朋友购买了此书。阅读后大家一致认为这是一本好书,该书站在了整个学科前沿角度,聚集了世界上最有影响的科学家,对近年来世界范围内SOFC技术的发展和积累的多方面知识进行总结,是一本综合并且专业性很强的书籍。自2004年以来,该书就被选为我们课题组研究生的教材。基于国内SOFC研究和发展的需要,科学出版社和我们一致认为将这本英文书翻译成中文并在国内出版是非常必要的。

本书提供了关于SOFC运行原理、电池组元材料、单电池和电池堆的设计及制备工艺、单电池和电池堆的性能、测试和表征方法,以及SOFC电池堆应用等方面广泛的、最新的信息。每个章节都是由世界上相应领域著名专家编写而成。我们希望这本书的中文版能够对我国SOFC及相关领域的发展起到推动作用。这本书适合SOFC及相关领域的研究人员、工程和技术人员参考,也适合用作相关领域研究生的教材。

在这本书的翻译过程中,得到了范维唐院士、陈立泉院士、周国治院士、郑绵平院士和彭苏萍教授的大力支持和关怀,特别是范维唐院士和陈立泉院士在百忙中为本书写序,彭苏萍教授亲自对本书进行了详细的校对,这些都是对我们极大的鼓舞和鞭策。在这本书的策划和翻译过程中,责任编辑做出了很大的努力,花费了大量时间,我们对他们的认真态度和一丝不苟的工作精神表示敬佩和感谢。中国科学院物理研究所李泓博士对本书第3章和第11章的翻译提供了有益的建议,对此我们表示衷心的感谢。在翻译过程中,中国矿业大学(北京)煤气化燃料电池联合研究中心的博士研究生和硕士研究生刘泽、尹会燕、唐秀玲、王忠利、王琦、杨志宾、陈鑫、李伟、盛东亮、赵晓林、王欢、缪文婷、贾屹海、钟凌生等做了大量的工作,在此

一并表示感谢。

这本书(英文原版)的各个章节分别由世界上不同单位和不同专业背景的专家执笔,正如原书前言中所提到的,书中各个章节之间在学术术语、单位、符号和表述等多方面多少存在不一致。在不违背原书本意的前提下,我们努力尽量做到全书统一。但是由于译者水平所限,书中难免存在一些疏漏或不确切的地方,希望得到读者的批评和指正。

译者

2007 年元旦

前 言

高温固体氧化物燃料电池(high temperature solid oxide fuel cells, high temp SOFC)是一种将碳氢化合物的化学能通过电化学反应转化成电能的最有效的装置,近年来其在清洁、高效分布式发电领域中越来越受到人们的重视。一个100kW 管式结构 SOFC 的热电联供系统,已经成功运行两年多而没有任何性能上的衰减,展示了这些电池在技术上的可行性和可靠性。目前主要的任务是减少 SOFC 发电系统的制造成本,以便能够有效地与其他发电系统进行竞争。为实现这个目标,美国、欧洲和日本正在研究几种不同的电池结构,并且启动了很多新的合作项目;其中最值得关注的是美国固体能源转换联盟(Solid State Energy Conversion Alliance,SECA)项目、欧洲联盟的框架 6(Framework 6)项目和日本新能源与工业技术发展组织(New Energy Industrial Technology Develop Organization,NEDO)项目。世界范围内,在 SOFC 研发上的资金投入急剧增长,并且这种趋势至少在最近几十年内持续不变。另外,为减少成本,这些研发项目也正在研究将 SOFC 广泛地应用于家居、交通和军事方面,主要原因是这种电池的燃料适应性强。使用汽油或柴油为燃料的 SOFC 辅助电源装置的应用将其带入小型汽车和游览车的消费市场。

本书提供了关于运行原理、电池组元材料、单电池和电池堆的设计及制备工艺、单电池和电池堆的性能,以及 SOFC 电池堆的应用等方面广泛的、最新的信息。每个章节都是由世界上此领域著名的学者编写,并且为了提供更多的信息,书中给出了大量的参考文献。本书适于 SOFC 领域的研究人员、工程和技术人员参考阅读。虽然技术进步很快,但是本书大部分章节的内容很基础,可以作为初学者学习 SOFC 技术的教材。

像其他由多作者编写的书一样,本书章与章之间对电化学现象和结果的解释难免出现重复甚至少量的矛盾。然而,编者已经尽量避免这种情况。另外,为了尽快出版,在章与章之间没有做到术语和符号的统一,我们为此表示歉意。

SOFC 团队的许多成员对一些章节提出了宝贵的意见并进行了校正,在此表示感谢。对美国化石能源部(United States Department of Energy-Fossil Energy)

提供的鼓励和财政支持[通过 Dr. Mark Williams, 国家能源技术实验室(National Energy Technology Laboratory)]表示深深的谢意。同时感谢在本书编写过程中西北太平洋国家实验室(Pacific Northwest National Laboratory)的 Jane Carlson 女士给予的支持。

Subhash C. Singhal(Richland, Washington, USA)

Kevin Kendall(Birmingham, UK)

2003 年 9 月

作者名录

Harlan U. Anderson

Electronic Materials Applied Research Center, 104 Straumanis Hall, University of Missouri-Rolla, Rolla, MO 65410-1240, USA

harlanua@umr.edu

Rob J. F. van Gerwen

KEMA Power Generation & Sustainables, KEMA Nederland BV, PB 9035, 6800 ET Arnhem, The Netherlands

rob.vangerwen@kema.nl

Peter Vang Hendriksen

Materials Research Department, Risø National Laboratory, DK-4000 Roskilde, Denmark

peter.hendriksen@risoe.dk

Teruhisa Horita

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST Tsukuba Central No. 5, Higashi 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

t.horita@aist.go.jp

Tatsumi Ishihara

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki 6-10-1, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan

ishihara@cstf.kyushu-u.ac

Ellen Ivers-Tiffée

Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik IWE, Universität Karlsruhe (TH), Adenauerring 20, 76131 Karlsruhe, Germany

ellen.ivers@iwe.uni-karlsruhe.de

Kevin Kendall

School of Chemical Engineering, The University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B152TT, UK

k. kendall@bham. ac. uk

Mohammad A. Khaleel

Pacific Northwest National Laboratory. PO Box 999, Richland. WA 99352,
USA moe. khaleel@pnl. gov

Augustin J. McEvoy

Institute of Molecular and Biological Chemistry. Faculty of Basic Sciences, Ecole
Polytechnique Fédérale de Lausanne. CH-1015 Lausanne. Switzerland
augustin. mcevoy@epfl. ch

Nguyen Q. Minh

General Electric Power Systems, Hybrid Power Generation Systems. 19310
Pacific Gateway Drive, Torrance, CA 90502-1031. USA
nguyen. minh@ps. ge. com

Hans-Heinrich Möbius

Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald (Emeritus)

Rudolf-Breitscheid Strasse 25, D 17489 Greifswald, Germany vmoebius@uni-
greifswald. de

Mogens Mogensen

Materials Research Department, Risø National Laboratory, DK-4000 Roskilde.
Denmark
mogens. mogensen@risoe. dk

R. Mark Ormerod

Birchall Centre for Inorganic Chemistry and Materials Science, School of
Chemistry and Physics, Keele University, Staffordshire ST5 5BG, UK
r. m. ormerod@keele. ac. uk

Nigel M. Sammes

Connecticut Global Fuel Cell Center, University of Connecticut, 44 Weaver
Road. Unit-5233, Storrs, CT 06269-5233, USA
sammes@enr. uconn. edu

J. Robert Selman

Center for Electrochemical Science and Engineering, Illinois Institute of
Technology, Chicago, IL 60616, USA

selman@iit. edu

Subhash C. Singhal

Pacific Northwest National Laboratory, PO Box 999, Richland, W A 99352,
USA singhal@pnl. gov

Frank Tietz

Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Werkstoffe und Verfahren der
Energietechnik (IWV-1), D-52425 Jülich. Germany

f. tietz@fz-juelich. de

Anil V. Virkar

Department of Materials Science and Engineering, University of Utah, Salt Lake
City, Utah 84112, USA

anil. virkar@m. cc. utah. edu

Wolfgang Winkler

Fuel Cells Laboratory, Hamburg University of Applied Sciences, Faculty of
Mechanical Engineering and Production, Berliner Tor 21, 20099 Hamburg,
Germany

winkler@rzbt. haw-hamburg. de

Osamu Yamamoto

Aichi Institute of Technology, 13-1, Kamo-gome, Chaiki-cho, Ichinomiya, Aichi
491-0801, Japan

osyamamo@alles. or. jp

Harumi Yokokawa

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST
Tsukuba Central No 5, Higashi 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

h-yokokawa@aist. go. jp

目 录

序 1

序 2

译者的话

前言

作者名录

第 1 章 固体氧化物燃料电池介绍	1
1.1 背景	1
1.2 历史概述	2
1.3 氧化锆氧传感器	3
1.4 氧化锆的应用和生产	4
1.5 高质量电解质的制备工艺	6
1.6 电极材料和电极反应	7
1.7 电池连接体	9
1.8 电池和电池堆的设计	11
1.9 SOFC 发电系统	12
1.10 燃料因素	13
1.11 与热机竞争及结合	14
1.12 应用领域和聚合物电解质燃料电池的关系	15
1.13 SOFC 的相关出版物	16
参考文献	17
第 2 章 燃料电池历史	20
2.1 固体电解质燃气电池的起源	20
2.2 从固体电解质燃气电池到 SOFC 的发展	22
2.3 最初的 SOFC 的详细研究	24
2.4 20 世纪 60 年代的进展	27
2.5 实用 SOFC 的进展	33
参考文献	37
第 3 章 热力学	44
3.1 引言	44
3.2 理想的可逆 SOFC	47

3.3 欧姆电阻和燃料利用时的混合效应引起的电压损失·····	52
3.4 产生电和热的燃料电池的热力学定义·····	56
3.5 SOFC 混合系统的热力学理论·····	58
3.6 电池混合系统的设计原理·····	65
3.7 小结·····	68
参考文献·····	69
第4章 电解质 ·····	71
4.1 引言·····	71
4.2 萤石结构的电解质·····	71
4.3 氧化锆基氧离子导体·····	76
4.4 氧化铈基氧离子导体·····	79
4.5 氧化锆基和氧化铈基电解质薄膜的制备·····	81
4.6 钙钛矿结构电解质·····	83
4.6.1 LaAlO_3 ·····	83
4.6.2 Ca 、 Sr 、 Mg 掺杂 LaGaO_3 ·····	85
4.6.3 过渡元素掺杂 LaGaO_3 ·····	90
4.7 其他结构的氧化物·····	91
4.7.1 钙铁石(如 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$)·····	91
4.7.2 非立方氧化物·····	93
4.8 质子传导氧化物·····	95
4.9 小结·····	97
参考文献·····	97
第5章 阴极 ·····	102
5.1 引言·····	102
5.2 钙钛矿阴极材料的物理特性和物理化学特性·····	103
5.2.1 点阵结构、氧的非化学计量数及化合价的稳定性·····	103
5.2.2 电导率·····	105
5.2.3 热膨胀·····	107
5.2.4 表面反应速率和氧离子电导率·····	108
5.3 钙钛矿阴极与氧化锆反应·····	112
5.3.1 热力学因素·····	112
5.3.2 实验结果·····	114
5.3.3 阴极/电解质反应和电池性能·····	116
5.3.4 中温 SOFC 阴极·····	117
5.4 钙钛矿阴极与连接体的兼容性·····	119

5.4.1 阴极与氧化物连接体的兼容性	119
5.4.2 阴极与金属连接体的兼容性	120
5.5 阴极制备	122
5.6 小结	123
参考文献	123
第6章 阳极	128
6.1 引言	128
6.2 阳极要求	128
6.3 金属陶瓷阳极的选择	130
6.4 金属陶瓷制备	131
6.5 稳态条件下的阳极特性	133
6.6 平衡态附近的暂态阳极特性	135
6.7 带负载的阳极特性	137
6.8 阳极在非氢燃料下的运行状况	140
6.9 碳氢化合物直接氧化阳极	141
6.10 小结	144
参考文献	144
第7章 连接体	147
7.1 引言	147
7.2 陶瓷连接体(铬酸镧和铬酸钇)	148
7.2.1 电导率	148
7.2.2 热膨胀	151
7.2.3 热导率	151
7.2.4 机械强度	152
7.2.5 工艺	153
7.3 金属连接体	154
7.3.1 铬基合金	155
7.3.2 铁素体钢	156
7.3.3 其他金属材料	159
7.4 金属连接体保护层和接触材料	160
7.5 小结	162
参考文献	162
第8章 电池及电池堆设计	169
8.1 引言	169
8.2 平板式 SOFC	169

8.2.1 电池制备	176
8.2.2 电池和电池堆性能	178
8.3 管式 SOFC 的设计	180
8.3.1 电池运行和性能	183
8.3.2 管式电池堆	184
8.3.3 其他管式电池	186
8.4 微管式 SOFC	188
8.5 小结	193
参考文献	193
第 9 章 电极极化	198
9.1 引言	199
9.2 欧姆极化	200
9.3 浓差极化	201
9.4 活化极化	205
9.4.1 阴极活化极化	209
9.4.2 阳极活化极化	214
9.5 极化测试(电化学阻抗谱法)	215
9.6 小结	220
参考文献	221
第 10 章 电极、电池和小电池堆的测试	224
10.1 引言	224
10.2 电极测试	225
10.3 电池和小电池堆测试	229
10.4 面电阻(ASR)	234
10.5 电极和电池测试结果的比较	238
10.5.1 总损失中的非活性贡献	240
10.5.2 温度测量误差	240
10.5.3 阴极特性	240
10.5.4 电池阻抗分析	242
10.6 电池测试中的漏气问题	243
气体泄漏程度评价	244
10.7 小结	245
参考文献	246
第 11 章 电池、电池堆和系统模型	250
11.1 引言	253

11.2 气流模型和热模型	254
11.2.1 质量平衡	254
11.2.2 动量守恒	254
11.2.3 能量守恒	255
11.3 连续统电化学模型	257
11.4 化学反应和速率方程	261
11.5 电池和电池堆模型	264
11.6 系统层次的模型	269
11.7 热应力模型	270
11.8 电极层次的电化学模型	272
11.8.1 电极层次模型的原理与方法	273
11.8.2 基于传质分析的电极模型	275
11.8.3 基于整体浓度、电势和电流分布的一元多孔电极模型	275
11.8.4 蒙特卡罗(Monte Carlo)或随机电极结构模型	277
11.9 分子层次模型	278
11.10 小结	279
参考文献	279
第12章 燃料与燃料处理	284
12.1 引言	284
12.2 燃料种类	285
12.3 直接和间接内部重整	288
12.3.1 直接内部重整	290
12.3.2 间接内部重整	291
12.4 水蒸气、二氧化碳以及部分氧化重整碳氢化合物	292
12.5 碳氢化合物直接电催化氧化	295
12.6 积炭	295
12.7 耐硫性和除硫	299
12.8 燃料处理的阳极材料	300
12.9 可再生燃料在 SOFC 电池堆中的应用	301
12.10 小结	302
参考文献	303
第13章 系统与应用	309
13.1 引言	309
13.2 能源市场的趋势和 SOFC 的适应性	311
13.3 发电系统的竞争和 SOFC 的应用	312