

· 新能源丛书 ·

固体氧化物燃料电池

——吃粗粮的大力士

Solid Oxide Fuel Cell
— A Strong Man with Non-picky Stomach

王绍荣 肖 钢 叶晓峰 编著



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社



· 新能源丛书 ·

固体氧化物燃料电池

——吃粗粮的大力士

Solid Oxide Fuel Cell
— A Strong Man with Non-picky Stomach

王绍荣 肖 钢 叶晓峰 编著



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

固体氧化物燃料电池——吃粗粮的大力士/王绍荣,肖钢,叶晓峰编著. —武汉:
武汉大学出版社, 2013.6

新能源丛书

ISBN 978-7-307-10720-5

I. 固… II. ①王… ②肖… ③叶… III. 固体氧化物—燃料电池
IV. TM911.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第080014号

责任编辑:王睿 邓瑶 责任校对:郭芳 装帧设计:吴极

出版发行:武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件: whu_publish@163.com 网址: www.wdp.com.cn)

印刷:湖北恒泰印务有限公司

开本:787×1092 1/16 印张:9.75 字数:176千字

版次:2013年6月第1版 2013年6月第1次印刷

ISBN 978-7-307-10720-5 定价:50.00元

版权所有,不得翻印;凡购我社的图书,如有质量问题,请与当地图书销售部门联系调换。

◎ 丛 书 序

“能源”，并不总是人们茶余饭后津津乐道的话题。说起“能源”，不少人会想到石油和国内三大石油公司的强大，还会联想到环境污染和全球气候变暖，但很少有人会想到“能源”本身，以及自己与“能源”的关系。然而，穷人类历史之长，尽人类足迹之远，仰人类文明之高，“能源”可谓与我们的生活息息相关，休戚与共，我们时时、处处都在利用它、依赖它。也正因为如此，“能源”反而更易被人们忽略，就像直到窒息时才想起原来我们是多么地依赖空气一样。日常生活中，我们不可避免使用能源，但很难挑选使用何种能源，无法影响或决定能源的来源、生产方式和价格，更无法通晓纷繁芜杂的能源技术及其发展方向。

时至今日，改变正在发生。随着资源、环境和气候问题的凸显，全球正在一步步迈入新一轮的能源变革，陈旧的能源开采、转化、利用方式正被逐渐淘汰，而新能源事业正悄然兴起，新资源、新技术、新理念层出不穷，一个崭新的时代即将到来，届时人与能源的关系都将发生改变。对于老百姓，不再是被动地接受能源，而是积极地创造，主动地分享，智能地消费。在中国，大多数人可能还无法想象很多丹麦人已经可以轻松地通过电脑软件，随时选择并任意切换不同来源、不同价格的电力供应；更无法想象不少西班牙人每天都会关注全国各地的天气预报，来估算自己在不同地方买下部分股权的太阳能电池能发多少电，并给自己带来多少利润；而美国人已经考虑在自己的车库里安装电网连接设备，用低谷电价给自己的电动汽车充电，并在用电高峰时送电上网，赚取差价……

能源问题，是全球性问题，中国亦不可避免。从某种意义上来说，经济高速增长的中国存在着更为突出的能源问题，而中国人并非后知后觉，也不会熟视无睹。几百年的落后使国人自省，30多年的改革让国人自信，对变革的必要性我们有着清醒的认知，但使我们困惑和迷茫的是怎样付诸实践，向哪些国家学习，优先发展何种能源，以怎样的力度发展，达到怎样的效果，以及能否在改革中保持和谐稳定。

曾经听过一则寓言：一只青蛙遇到了一条蜈蚣，青蛙自忖自己有四条腿，

跳跃自如，而蜈蚣却有无数条腿，竟也行走流畅。青蛙觉得很奇怪，便问蜈蚣道：“你有这么多条腿，那你行走时都是先迈哪条腿呢？”蜈蚣听了青蛙的问话，不由地思考了起来。不料，蜈蚣一思考，竟从此不会走路了。原来蜈蚣从不曾执着于这个问题，只是目视前方，一心向前，自然而然就朝前走了。自从考虑先迈哪条腿后，它忘记了向前看，只盯着自己的脚，结果无数条腿互相磕绊，从此再也迈不开步子了。我想，蜈蚣不久就会明白：孰先孰后并不重要，重要的是认准方向，明确目标，一心向前。中国的能源改革同样如此，我们百般纠结于眼前的主次和先后之时，是否已经找到并确定了改革的正确方向和终极目标呢？

此套丛书介绍的是高效的能源转化技术、方兴未艾的非常规能源勘探开发技术、梯级利用的节能技术和绿色低碳的可再生能源技术。编者旨在通过此套丛书来唤起更多人对我国能源问题的思考，提升同仁们对未来能源事业的参与度和积极性。

十方来，十方去，共成十方事；万人施，万人用，同结万人缘。我诚望书中的一些知识能对有缘的读者提供小小的启发，并在此恭候各位的批评指正。



◎ 序 言 (一)

(翻译稿)

能源是人类发展过程中最重要的因素，是发展的主要资源，对人类的衣、食、住、行等方面具有决定性的影响。同时，新能源对当今世界的重要性正在得到人们的普遍认同。作为世界工业催化行业的领军企业，哈尔杜·托普索公司也认为我们的世界正面临一个清晰而紧迫的需求——能源的新型、清洁和高效的利用方式。

我已经100岁了，比肖钢博士年长48岁，我们是难得的忘年交。大约20年前，年轻的肖钢博士在托普索公司开始他的职业生涯时，托普索家族就了解他并彼此成为好朋友了。从一开始结识他，他的才干以及他对多学科知识的驾驭能力便给我留下了深刻印象。我非常享受与他见面的时光，与他的每一次见面都是一个让我了解更多能源系统与大千世界的绝妙机会。时光飞逝，现在肖钢博士已经成长为一名世界级的领军科学家。他的科学技术知识面十分宽广，横跨无机化学、有机化学、电化学、物理化学和地球科学。他的热情、做事时的巨大激情以及他独特的人格魅力让人印象深刻。肖钢博士是英国皇家化学会院士，这是化学界一个殊胜的头衔，我为有这样年轻而优秀的朋友感到自豪。

肖钢博士近日告诉我他正在为中国读者编写一套“新能源丛书”。我非常高兴能为这套丛书作序，并借此机会向所有对新能源的进步感兴趣的同仁推荐肖钢博士的作品。

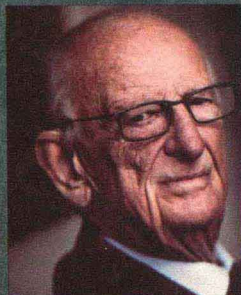
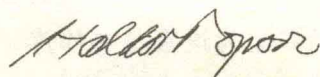
哈尔杜·托普索

托普索先生序言原稿

Energy is the most significant factor in human growth since it is the main resource for development and it determines food, transport, industry, housing and so on. At the same time, it is widely recognized that new energy is an area of increasing importance to our world. As one of the leading companies in the catalysis industry, Haldor Topsoe company fully shares the view that this world has a clear and compelling need to use our energy resources in new, clean and efficient ways.

I am now 100 years old. With an age difference of 48 years, I have enjoyed a friendship with Dr. Gang Xiao between generations. The Topsoe family has known Dr. Gang Xiao for 20 years, since he as a young man began his career with the company many years ago. Right from the beginning I was impressed by his talents and multidiscipline approach and I have always enjoyed his presence, and every time we are together I use the opportunity to learn more about energy systems and the wider world. Since our early encounters Dr. Xiao has developed into a world leading scientist with active knowledge across a broad spectrum of science and technology, including inorganic and organic chemistry, electrochemistry, physical chemistry, and geosciences. His enthusiasm, tremendous passion, and his unique appealing personality have always impressed me very much. Dr. Gang Xiao is a Fellow of the Royal Society of Chemistry (UK). This is a distinguished title in the chemistry world. I feel honored to have such a young and outstanding friend.

Dr. Gang Xiao recently told me that he is writing a set of books on new energy technologies to the Chinese readers. I am delighted to recommend Dr. Gang Xiao's books to all those interested in the progress and possibilities in the field of new energy.



哈尔杜·托普索先生简介

哈尔杜·托普索，1936年毕业于丹麦技术大学（DTU），1940年创立哈尔杜·托普索公司。公司成立70多年来，一直秉持着只有通过应用基础研究才能建立和保持独一无二的催化市场地位的理念，是世界工业催化领域家喻户晓的领军企业。由于成绩斐然，对社会的贡献巨大，哈尔杜·托普索先生曾被授予诸多国际荣誉，包括丹麦皇室授予的皇家大爵士勋章。

◎ 序 言（二）

当前，人类活动同自然界之间的相互影响进一步加深。面对全球温室气体排放及其引发的气候变化，有效促进资源可持续利用、环境可持续发展，努力实现人与自然的和谐，已经成为一个世界性的重大课题。这就需要我们开辟更多的途径，找到更好的办法，而优化能源结构、提高能源转化和使用效率尤其重要。

纵观当今世界，“绿色”不再是业余消遣，不再是流行口号，而是逐渐真正成为发展、建造、设计、制造、工作及生活的方式。当把环境保护等所有的成本都纳入进来时，包括非常规油气在内的新能源变成了最时尚、最有效率、成本最低的做事方式，这是世界正在经历的最伟大的转变。绿色从只是流行变得更加可用，从一种选择变成了一种必需，从一种时尚变成了必胜的战略选择，从一个无法解决的问题变成了一个巨大的机遇。

我们有理由深信：发展清洁的新能源和高效能源技术将会变成决定未来50年国家经济地位、环境健康、能源安全及国家安全的战略选择。这场清洁技术革命关系到国家强大与否。今天，我们为了走上绿色道路所做的每一件事都会使我们国家更强大、更健康、更安全、更具创新力、更有竞争力、更能受到尊重。我们在解决自身问题的同时也在帮助全世界解决问题。

从本质上来说，科技决定未来能源。在替代能源发展过程中，到底哪一种能源应该占主导地位，各种新能源应该如何布局，应该由技术论证、环境评测和市场验证来决定。对于这点，科技界提出了林林总总的方案，有些具备了产业化的条件，有些正在开发，有些处于研究阶段，还有些则属于大胆的设想。这些人类的大课题涵盖了很多的学科领域、很广的技术专业、很深的知识层面及很大的行业范围，因此很少有人以通俗易懂的方式将这些技术情况系统地展现给读者。

恰逢此时，我很高兴看到肖钢博士及其合作者正在编写一套“新能源丛书”，该丛书系统地介绍了高效能源转化技术、非常规天然气技术及可再生能源技术等诸多方面的最新进展，这对科研人员掌握国际上新能源发展现状大有裨益，也为希望了解新能源技术概况的人士提供了有用的信息。

肖钢博士是国家引进的海外高级人才，在能源领域成果丰硕。他已经出版了数本学术专著，希望他主持的这套“新能源丛书”也会受到读者喜爱。

中国工程院院士 曾恒一



曾恒一院士简介

曾恒一，海洋石油工程专家，中国工程院院士。主持设计、建造我国第一代海上石油钻探船、海上石油平台导管架下水大型驳船、海上浮式生产储油轮等。主持国家“863”工程的“海洋边际油气田资源开发技术”项目研究并组织编制了海上油气田总体开发方案。主持完成的科研成果“渤海五号、七号自升式钻井船”获国家科技进步二等奖。

前 言

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)是目前正在普遍研究的燃料电池之一。它采用固体氧化物(陶瓷)电解质,在中高温(600℃~900℃)下运行,其废热可以用来推动燃气轮机或蒸汽轮机进一步发电,因此SOFC发电效率可超过60%,是发电效率最高的燃料电池。若再实现热电联产,其能量利用效率可达到80%。在能源和环境矛盾日益尖锐的当今社会,SOFC成为各国争相开发的新一代能量转换技术。

SOFC的运行温度使得燃料的内部重整成为可能,从而可以直接使用各种各样的燃料(如甲烷、煤气、甲醇、酒精、石油液化气以及各种油料)。考虑到未来石油资源的日趋枯竭,天然气、生物质气的大量运用,并结合我国能源储量中煤炭占较大比例的特点,我们有理由认为SOFC的开发利用是解决我国能源需求和环境保护之间矛盾的最有效途径之一。

SOFC经过适当的技术改造后,可以反向运行,利用夜间剩余电力或者小水电、风电等电解高温水蒸气制氢,我们称之为高温固体氧化物电解池(Solid Oxide Electrolyzing Cell, SOEC)。从原理上讲,SOEC可以看作SOFC的逆运行。相对于常温电解水而言,SOEC因工作温度高,过电位小,在能量利用效率上具有很大优势。因此,SOEC是未来高效制氢的候选技术之一。而氢能燃料电池汽车未来有可能替代内燃机汽车成为新一代的交通工具,其开发利用后可用氢能替代汽油,降低我国对进口石油的依赖,同时净化城市空气。

上述SOFC、SOEC技术所需要的原材料主要为稀土氧化物,不需要贵金属。众所周知,我国是稀土大国,曾经大量廉价出口稀土矿藏。如果将其转化为SOFC、SOEC等高技术产品,则会产生显著的经济效益,同时推动稀土加工业的发展,提供就业机会。最重要的是,SOFC、SOEC加上我国的煤炭资源优势,如果能够解决我国部分能源环境问题,则必将缓解我国对进口石油、进口铀资源等的依赖,为经济、社会的可持续发展提供动力。

目前,SOFC在发达国家已经取得了举世瞩目的成就。在SOFC技术的发展史上,西门子西屋公司无论在系统发电规模(最大250kW)还是在衰减率(0.1%/1000h),抑或是实际运行的寿命(数万小时)上,都做了里程碑式的工作。尽管由于其采用的技术(EVD、

CVD)成本非常高,导致在产业化时遇到难以克服的困难,减缓了其实用化步伐,但是,其成果以及国外其他公司的相关结果都证明 SOFC 是可以实现长寿命的。

鉴于 SOFC 的重要性,它在我国也得到了极大的重视。自“九五”计划起,国家科技部和中国科学院就进行了部署。从“十五”到“十二五”,科研经费成倍增长。中国科学院上海硅酸盐研究所从“九五”开始就得到了科技部 863 项目的重点支持。其中“九五”计划项目针对 1 000 °C 工作的高温电池和错流设计的电堆进行了研究。2001 年 3 月,首次运行了一个含 80 片单电池的电堆,开路电压达到 85.3 V,最大功率达到 810 W。随着国际 SOFC 发展向中温化的过渡,自“十五”计划开始,研究重点转移到攻克阳极支撑型 SOFC 的技术。上海硅酸盐研究所于 2004 年在国内率先实现了面积大于 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 的阳极支撑型电解质复合膜的小批量制备。之后,经过不断的努力,相继提升了膜片的平整度、功率密度、强度、抗还原变形性,最终获得了该技术的自主知识产权。2007 年 3 月以前,相继运行了 3 个中温(750 °C)电池堆。每堆由 60 片电池组成,单片面积 $10 \times 10 \text{ cm}^2$,开路电压达到 60 V,单堆最大功率达到 700 W。

“十一五”期间国家投入力度明显加大,设置的项目数也显著增加,中国科学院宁波材料所、大连化学物理所、中国科技大学、哈尔滨工业大学、华南理工大学、西安交通大学等机构也大力开展 SOFC 研究。各单位都相继取得了显著的进展,极大地丰富了我国 SOFC 技术研发的内容。以上海硅酸盐研究所为例,“十一五”期间重点对电堆寿命、热循环次数和含碳燃料的实际应用展开了攻关,标志性成果是成功地组装并运行了 1.5 kW 的中温平板型固体氧化物燃料电池堆;同时,对短堆进行了长期寿命考察。电堆最长运行时间超过 3 300 h,衰减率小于 3%/1 000 h。

“十二五”期间,科技部 863 计划对 SOFC 技术的投入明显增长,主要集中在攻克 25 kW 级平板型电堆技术和管型电堆技术,以及面向实际应用的系统集成技术,努力实现 5 kW 级的 SOFC 独立发电系统,预计在 2013 年年底可以实现 5 kW 级独立发电的示范原型系统。

总的来说,我国对 SOFC 技术的相关研究虽然起步较晚,但在国家高度重视和研究人员的努力下,已经取得了可喜的成绩。例如,中国科学院宁波材料所已经建成 SOFC 单电池生产线,对外公开销售从粉体到单电池和短堆的一系列产品。其他兄弟单位,如中国科学院过程工程研究所、大连化学物理研究所、中国科技大学、哈尔滨工业大学、吉林大学、中国矿业大学、北京科技大学、华中科技大学、华南理工大学、厦门大学、南京工业大学、上海交通大学、西安交通大学、清华大学、四川大学等,也都开展了中温 SOFC 的相关工作,取得了很大的成绩。这些研究为我国 SOFC 的产业化发展提供了坚实的基础,SOFC

技术研发的春天即将到来。

在这样的背景下,我们认为有必要大力宣传和普及 SOFC 的基础知识,使之得到社会的了解;同时,青年人才的培养也是推动 SOFC 发展最迫切的任务。本书的目的在于与读者分享多年 SOFC 科研工作中的体会,针对一些重要的内容,从作者的理解出发加以归纳和总结,帮助读者理解 SOFC 的一些重要内容。本书无意于全面总结已有的文献和知识,也不打算写成本面面俱到的教科书。因为到目前为止,已经有一些这种类型的优秀作品出版。

作者拟以自身的视角来观察和体会 SOFC 材料、单电池、电堆结构和测试方法,总结其中一些有趣的现象和规律,并对必要的理论基础加以简要的说明,以便帮助读者以不太枯燥的方式尽快地掌握 SOFC 技术的相关要点,并领略其魅力。正如前人所说,写书如造园。本书大量的素材其实并非原创,在此事先申明。在本书中,读者会发现相当多的科学内容其实都可以在其他教科书或文献中找到,作者只能保证是在认真学习并有独立思考的前提下进行了归纳和总结,并无照抄的本意。作者只是站在前人的肩膀上对有关知识进行了归纳与总结,在此首先对前人致以崇高的敬意。如果无意之中本书某段内容与前人的作品雷同,在此也先表示感谢。作者唯一的希望是读者能够通过对本书的学习而得到对自己有用的东西,哪怕是一点点也足以让作者欣慰。

编者

2013年2月

目 录

1	燃料电池	1
1.1	燃料电池的基本原理	3
1.2	燃料电池的家族成员	4
1.3	燃料电池的优势	7
1.4	SOFC 的魅力	8
2	能量转化的方向性原则	11
2.1	热力学第一定律回顾	13
2.2	热力学第二定律回顾	16
2.3	SOFC 的可逆电动势	20
3	能量转化的速率	23
3.1	线性变化与非线性变化	25
3.2	能量消耗的本质	26
3.3	SOFC 电堆中的能量损耗	28
3.4	SOFC 系统中的能量损耗	30
4	电解质与氧空位	33
4.1	氧化锆系电解质	36
4.1.1	为什么高温下会导电	36
4.1.2	电导率与掺杂浓度之间的关系(氧空位的浓度)	37
4.1.3	电导率与掺杂离子种类之间的关系	38
4.2	氧化铈系电解质	40
4.2.1	电导率与氧分压的关系	41
4.2.2	电子电导的影响和对策	42
4.3	镓酸镧系电解质	44

4.3.1	电解质的相结构与双掺杂的必要性	44
4.3.2	电解质的反应活性及其对策	46
4.4	高温质子导体电解质	48
5	电解质膜(片)的制备	51
5.1	电解质片的干法压制	53
5.2	电解质膜的湿法流延	54
5.3	电解质膜的其他成型方法	57
5.4	烧结的一般规律	57
5.5	烧结助剂	59
5.6	烧结的温度制度	60
6	阴极材料体扩散和表面交换	63
6.1	LSM	67
6.2	钴酸盐	68
6.3	其他钙钛矿结构氧化物	69
6.4	层状钙钛矿结构氧化物	69
6.5	双钙钛矿结构氧化物	70
6.6	氧表面交换系数和体扩散系数的测量	70
7	阴极活性位控制的技巧	73
8	阳极材料的研究重点	81
8.1	活性层阳极	84
8.2	支撑层阳极	85
8.3	新型阳极材料	86
8.4	应用于 SOFC 的燃料	89
9	测试技术	91
9.1	原材料的分析测试	93
9.1.1	粉体性能测试	93
9.1.2	烧结收缩曲线与热膨胀曲线测试	94
9.1.3	电导率测试	94
9.2	电极极化测试	99
9.2.1	电极极化的测试方法	99

9.2.2 极化测试的注意事项	100
9.3 单电池的测试	102
9.4 电堆的测试	104
9.4.1 电堆的测试方法	104
9.4.2 电堆的控制要点	107
10 电堆技术	109
10.1 平板型 SOFC, 不平凡的平面	111
10.1.1 单电池内部的平面	111
10.1.2 连接板与单电池之间的界面	112
10.1.3 连接板的抗氧化涂层	112
10.1.4 连接板的流场与电池的温度场	114
10.2 密封, 千里之堤溃于蚁穴	120
10.2.1 密封的重要性	120
10.2.2 密封的热循环性	121
10.2.3 密封的长期性	121
10.3 电堆的寿命, 界面的化学问题	124
11 SOFC 发电系统	125
11.1 SOFC 发电系统类型简介	127
11.2 SOFC 发电系统组成与部件	129
11.2.1 重整器	129
11.2.2 燃烧器	130
11.2.3 热交换器	130
11.2.4 脱硫器	131
11.2.5 泵与风机	131
11.3 SOFC 发电系统研发与产业化进展	131
11.4 SOFC 发电系统成本分析与未来展望	133
参考文献	135
后记	137

1 燃料电池

燃料电池是一种将存在于燃料与氧化剂中的化学能直接转化为电能的发电装置。与常规电池的不同之处在于燃料和氧化剂不是储存在电池内部，而是来自外部供给，即只要不断向其提供燃料和氧化剂，就可以连续不断地发电。

