

GUTI YANGHUAWU

RANLIAO DIANCHI XINXING CAILIAO



固体氧化物燃料电池 新型材料

马文会 于洁 陈秀华 著



化学工业出版社

固体氧化物燃料 电池新型材料

马文会 于 洁 陈秀华 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要结合国内外固体氧化物燃料电池材料的研究进展,探讨钙钛矿型复合氧化物电解质材料、阴极材料和阳极材料及其组成单电池的制备工艺和性能,以期对固体氧化物燃料电池技术的研究有所推动。本书共分为7章,第1章为燃料电池技术概述,第2章为中温固体氧化物燃料电池技术,第3章为中温固体氧化物燃料电池新型阴极材料,第4章为中温固体氧化物燃料电池新型阳极材料,第5章为中温固体氧化物燃料电池新型电解质材料,第6章为中温固体氧化物燃料电池单电池技术及堆循环系统新流程,第7章为阳极支撑中温固体氧化物燃料电池及其材料的研究。

本书可供从事固体氧化物燃料电池和新材料研究与开发的科研人员、企事业单位的技术人员和管理人员阅读,也可供能源、化学、材料等相关专业教师和学生参考。



图书在版编目(CIP)数据

固体氧化物燃料电池新型材料/马文会,于洁,陈秀华著. —北京:
化学工业出版社, 2014. 8
ISBN 978-7-122-21238-2

I. ①固… II. ①马…②于…③陈… III. ①固体-
氧化物-燃料电池-新材料应用 IV. ①TM911.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第149626号

责任编辑:卢萌萌
责任校对:边涛

装帧设计:孙远博

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印装:北京云浩印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张14 字数357千字 2014年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前 言

能源利用和环境保护是人类实现可持续发展的重要保障，开发环境负荷低的能源高效利用技术具有重要的科学意义和广阔的应用前景。燃料电池具有高效、清洁的优点，被视为21世纪最有发展前途的能源技术之一。为实现我国的节能减排目标，建设节约型社会，进一步高效利用丰富的煤炭资源和生物质资源，我国倡导对固体氧化物燃料电池（SOFC）和熔融碳酸盐燃料电池（MCFC）开展研究，尽快实现产业化应用。《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006～2020）》也明确了SOFC作为分布式发电系统的研究开发计划。SOFC的一个重要发展方向是在保持含碳燃料内部重整的前提下降低其工作温度，即研究中温固体氧化物燃料电池（ITSOFC，一般认为操作温度为500～850℃）。与常规的SOFC相比，ITSOFC不仅可以提高电池的开路电压，而且由于可以使用金属封装材料，可明显降低其制造与运行成本，同时，制备与使用温度相适应的ITSOFC新型构件材料以保证电池性能成为研究的重点之一。近年来，得到了国内外的密切关注。

目前，国内的SOFC研究大多还处于各种基础材料的实验室探索试验阶段以及对于电池、电池堆和系统的模型研究阶段。其中，对SOFC的各种构件材料的制备、性能研究较为集中。研究制备性能稳定、催化性能良好、与电解质匹配好的多孔电极材料以及性能稳定、与电极匹配好的致密电解质材料，并探索单电池的制作技术和工艺流程，力图降低操作温度，为以后大功率电池组的组装积累理论依据和技术支持有着重要的意义。

昆明理工大学真空冶金国家工程实验室近年来在国家自然科学基金、云南省中青年学术带头人后备人才培养项目、教育部新世纪优秀人才支持计划等项目支持下对SOFC主要构件材料的制备、结构和性能进行了系统的研究。本书主要根据课题组在ITSOFC新型构件材料方面的研究成果，结合国内外ITSOFC材料的研究进展，探讨钙钛矿型复合氧化物电解质材料、阴极材料和阳极材料及其组成单电池的制备工艺和性能，以期对ITSOFC技术的研究有所推动。

全书共分为7章：第1章为燃料电池技术概述；第2章为中温固体氧化物燃料电池技术；第3章为中温固体氧化物燃料电池新型阴极材料；第4章为中温固体氧化物燃料电池新型阳极材料；第5章为中温固体氧化物燃料电池新型电解质材料；第6章为中温固体氧化物燃料电池单电池技术及堆循环系统新流程；第7章为阳极支撑中温固体氧化物燃料电池及其材料的研究。

本书由马文会、于洁、陈秀华著，各章分工如下：第1、2、3章由于洁老师著；第7章由陈秀华老师著；其余各章由马文会老师著并负责总体统稿。此书的出版，特别感谢昆明理工大学戴永年院士、王华教授、杨斌教授以及昆明冶金研究院谢刚教授的大力支持与帮助，在此表示诚挚的谢意。本书还得到课题组的老师和学生秦博、刘荣辉、马学菊、张徐民、林航生、孙红燕、阳建君、邢洁、李蕊的帮助，在此表示衷心的感谢。

由于著者时间和水平的限制，书中的不足和疏漏之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

著者
2014年4月

目 录

第 1 章 燃料电池技术概述	1
1.1 燃料电池的工作原理	1
1.2 燃料电池的特点	2
1.3 燃料电池的分类	3
1.4 燃料电池的应用	4
1.5 研究进展	5
1.5.1 碱性燃料电池	5
1.5.2 磷酸燃料电池	6
1.5.3 熔融碳酸盐燃料电池	8
1.5.4 固体氧化物燃料电池 (SOFC)	11
1.5.5 质子交换膜燃料电池 (PEMFC)	11
1.5.6 其他类型的燃料电池	13
第 2 章 中温固体氧化物燃料电池技术	16
2.1 SOFC 的工作原理	17
2.2 SOFC 的结构类型	18
2.3 SOFC 的特点和应用	19
2.4 SOFC 的研究进展	20
2.4.1 国外研究进展	20
2.4.2 国内研究进展	22
2.4.3 SOFC 的中温化	22
2.5 SOFC 的构件材料研究状况	23
2.5.1 SOFC 的阴极材料	24
2.5.2 SOFC 的电解质材料	25
2.5.3 SOFC 的阳极材料	27
2.5.4 SOFC 的互连接材料	28
2.5.5 SOFC 的密封材料	29
2.5.6 SOFC 电池制备技术	29
第 3 章 中温固体氧化物燃料电池新型阴极材料	32
3.1 阴极材料 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSFM)	32
3.1.1 柠檬酸盐法制备 LSFM 的过程	34
3.1.2 柠檬酸盐法制备 LSFM 的性能	38
3.2 阴极材料 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSFC)	42
3.2.1 EDTA 螯合溶胶-凝胶法制备的关键	43
3.2.2 EDTA 螯合溶胶-凝胶法制备 LSFC 工艺优化	46
3.2.3 LSCF 材料结构和性能研究	50
3.3 阴极材料 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.085}\text{Cu}_x\text{Fe}_{0.915-x}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCCuF)	53
3.3.1 XRD 分析	54
3.3.2 SEM 及 EDS 分析	55
3.3.3 电导率测量结果与分析	56
3.3.4 LSCCuF 与电解质的化学相容性研究	57
3.4 阴极材料 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.95-x}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCFM)	57
3.4.1 差热-热重分析	57
3.4.2 粉体预烧和膜体的制备	58
3.4.3 XRD 检测	59
3.4.4 扫描电镜	59
3.4.5 能谱分析	59
3.4.6 电导率 σ 和电导活化能 E_a	59
3.4.7 碘滴定	61
3.5 阴极材料 $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-\delta}$ (LSCaFC)	61
3.5.1 XRD 分析和 EDS 分析	61
3.5.2 SEM 和 BET 结果	62
3.5.3 激光粒度分析	62
3.5.4 碘滴定法测量样品的氧非化学计量值	63
3.5.5 材料电导率	63
3.5.6 LSCaFC 与 LSGM 电解质的化学相容性	64
3.6 阴极材料 $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Mn}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-\delta}$ (LSCMC)	65
3.6.1 $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Mn}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-\delta}$ (LSCMC) DSC/TG 分析	65
3.6.2 变温 X-射线衍射分析	65
3.6.3 电子探针显微 (EPMA) 分析	69
3.6.4 粒度分析	69

3.6.5	材料制备焙烧曲线	70	3.6.9	材料的热性能	72
3.6.6	材料的电导性能	70	3.6.10	材料的化学性能	73
3.6.7	电导活化能	71	3.6.11	催化性能	74
3.6.8	特征温度、体积密度及 微观形貌	72	3.6.12	阴极材料的氧表面交换	75
第4章 中温固体氧化物燃料电池新型阳极材料		76			
4.1	阳极材料 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM)	76	4.5.1	CDC-LSCM 热重分析检测结果	99
4.1.1	改进固相法制备 LSCM 阳极 材料	76	4.5.2	CDC-LSCM XRD 物相分析检测 结果	99
4.1.2	GNP 法制备 LSCM 阳极材料	83	4.5.3	CDC-LSCM 扫描电镜显微结构 分析	102
4.2	阳极材料 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_{3-\delta}$ (LSCMCo)	87	4.5.4	CDC-LSCM 能谱分析结果	102
4.2.1	LSCMCo 的物相分析	87	4.5.5	CDC-LSCM 与电解质 YSZ 相容性 测试	103
4.2.2	LSCMCo 的形貌分析	88	4.5.6	CDC-LSCM 在氢气中的催化性 反应	103
4.2.3	LSCMCo 的电导性能	88	4.5.7	CDC-LSCM 在空气和氢气气氛下 的电导率	104
4.2.4	LSCMCo 的催化性能	90	4.6	新型阳极材料 $3\text{Ce}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{0.2-7}\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}$ $\text{Mn}_{0.5-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ (CDC-LSCMCo)	105
4.3	阳极材料 $\text{Ce}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.8}$ (CDC82)	90	4.6.1	CDC-LSCMCo 的特征	105
4.3.1	CDC82 前驱体物料的热分析	91	4.6.2	CDC-LSCMCo _{0.1} 材料的热分析	105
4.3.2	CDC82 的物相分析	91	4.6.3	CDC-LSCMCo _{0.1} 材料的物 相分析	106
4.3.3	CDC82 的生成机理探讨	91	4.6.4	CDC-LSCMCo _{0.1} 材料的能 谱分析	107
4.3.4	CDC82 的形貌分析	92	4.6.5	CDC-LSCMCo _{0.1} 材料的形 貌分析	108
4.3.5	CDC82 的电导性能	93	4.6.6	CDC-LSCMCo 材料的电 导性能	108
4.3.6	CDC82 与 LSGM 和 LSCM 的化 学相容性	94	4.6.7	CDC-LSCMCo _{0.15} 材料分别与电解质 YSZ 和 LSGM 的化学相容性	110
4.3.7	CDC82 的催化性能	94	4.6.8	CDC-LSCMCo _{0.15} 材料与电 解质 LSGM 的热相容性	111
4.4	阳极材料 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC82)	95	4.6.9	CDC-LSCMCo _{0.15} 材料在氢气下 的催化性能	111
4.4.1	GDC82 前驱体物料的热分析	95			
4.4.2	GDC82 的物相分析	95			
4.4.3	GDC82 的生成机理探讨	95			
4.4.4	GDC82 的形貌分析	96			
4.4.5	GDC82 的电导性能	96			
4.4.6	GDC82 与 LSGM 和 LSCM 的化 学相容性	97			
4.4.7	GDC82 的催化性能	98			
4.5	阳极材料 $\text{Ce}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2-7}\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}$ $\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (CDC-LSCM)	99			
第5章 中温固体氧化物燃料电池新型电解质材料		113			
5.1	电解质材料 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM)	114	5.1.6	LSGM 的形貌分析	120
5.1.1	LSGM 的合成物料分析	115	5.1.7	LSGM 粉体的粒度分布	120
5.1.2	LSGM 合成物料的热分析	117	5.1.8	LSGM 的导电机理及性能	121
5.1.3	LSGM 的物相分析	118	5.1.9	GNP 法制备 LSGM 电解质 材料	125
5.1.4	LSGM 的生成机理探讨	118	5.1.10	固相-GNP 联合烧结法制备 LSGM 电解质材料探索	126
5.1.5	LSGM 的能谱分析	119			

5.2 LSGMC 电解质材料合成及性能研究	127	容性	128
5.2.1 LSGMC 前驱体物料的热重分析	127	5.2.4 LSGMC 陶瓷片的形貌分析	129
5.2.2 烧结温度	127	5.2.5 LSGMC 粉体的粒度分布	132
5.2.3 电极材料与电解质的化学相容性	128	5.2.6 碘量法测非化学计量值	133
第 6 章 中温固体氧化物燃料电池单电池技术及堆循环系统新流程	136	5.2.7 LSGMC 的电导性能	133
6.1 LSGM 电解质与电极材料之间的相容性	136	6.2.2 电极薄膜的微观形貌	141
6.1.1 LSGM 电解质与备选电极材料之间的化学相容性能	136	6.2.3 单电池性能测试与结果	145
6.1.2 LSGM 电解质与备选电极材料之间的热匹配性能	136	6.3 ITSOFC 堆循环系统新流程	148
6.1.3 备选电极材料的电导性能	139	6.3.1 阳极积碳机理研究	149
6.2 单电池制作及性能考察	140	6.3.2 甲烷重整措施	154
6.2.1 电池构件薄膜制作	140	6.3.3 生物质气等含甲烷燃料在 SOFCs 中的循环系统新流程	156
第 7 章 阳极支撑中温固体氧化物燃料电池及其材料的研究	160	6.3.4 循环系统的工作原理与特点	156
7.1 LSCM 阳极材料的制备和性能表征	160	7.3.3 LSGM 电解质薄膜的表征及工艺优化	177
7.1.1 LSCM 阳极材料的合成与表征	160	7.3.4 浆料旋涂法制备 LSGM 电解质薄膜	192
7.1.2 LSCM 阳极基底的制备及造孔剂的选择研究	160	7.3.5 LSGM 电解质薄膜的表征及工艺优化	193
7.1.3 LSCM 阳极材料的形貌结构	162	7.4 单电池片制备及电池性能测试	196
7.1.4 LSCM 多孔阳极对甲烷的催化活性	165	7.4.1 单电池片制备	197
7.1.5 LSCM 多孔阳极的电导率	165	7.4.2 LSCM 阳极支撑/浆料旋涂 LSGM/LSCF 单电池片	197
7.2 NiO-LDC 阳极材料的制备和性能表征	166	7.4.3 LSCM 阳极支撑/磁控溅射 LSGM/LSCF 单电池片	200
7.2.1 LDC 材料制备及性能研究	167	7.5 NiO-LDC 阳极支撑单电池片性能测试	203
7.2.2 NiO-LDC 阳极片制备及性能研究	169	7.5.1 NiO-LDC 阳极支撑/浆料旋涂 LSGM/LSCF 单电池片	204
7.3 LSGM 电解质薄膜的制备和性能表征	174	7.5.2 NiO-LDC 阳极支撑/磁控溅射 LSGM/LSCF 单电池片	207
7.3.1 固相法合成 LSGM 电解质材料	174		
7.3.2 射频磁控溅射法制备 LSGM 电解质薄膜	175		
参考文献	211		

第 1 章 燃料电池技术概述

能源是人类社会生存和发展的基础之一。现在人类利用的主要能源仍是化石燃料，化石燃料的价格能够维持比较经济的水平，预计未来很长一段时间，满足能源需求增长的大多数仍将来自于石油、天然气和煤炭。化石燃料的使用给人类社会提供了极大方便，然而随着社会的发展，传统的化石燃料利用技术排放了大量有害气体，造成环境污染和温室效应的加剧。同时，按照现在的能源消耗速度，地球上的现有矿产能源资源终将会被消耗殆尽，世界各国对能源资源的争夺也会越来越激烈。面对经济发展与环境保护的严重挑战，包括中国在内的世界各国都致力于寻找可持续发展的能源利用新技术，替代传统能源利用模式，以满足不断迅速增长的巨大能源消耗的需要，同时达到减少污染，净化环境的目的。

燃料电池被称为是继水力、火力、核能之后第四代发电装置和替代内燃机的动力装置，它是不经过燃烧过程就能等温地直接将燃料和氧化剂中的化学能转化为电能的发电装置。传统的火力发电装置，要先将燃料和氧化剂中的化学能转化为热能，然后利用汽轮机将热能转化为机械能，最后转化成电能，造成燃料化学能的利用率非常低，并且产生噪声，排放对环境有害的污染物。而燃料电池发电的过程中，化学能利用燃料电池装置直接转化为电能，能量转换效率高，环境协调性好，可以利用化石燃料，也可以利用氢或再生能源作燃料。早在内燃机问世之前（1842 年），英国的威廉·葛洛夫就展示了世界上第一台以稀硫酸为电解质， H_2 、 O_2 为燃料的电化学电能转化装置。然而到 20 世纪 50 年代之前，由于电极过程动力学理论的落后，以及在 19 世纪后期内燃机的问世和迅速发展，燃料电池的发展一直处于停滞状态。直到 20 世纪中叶，在宇航工业发展的推动下，常温氢氧燃料电池技术有了长足的发展。当时由于这类燃料电池系统造价昂贵，只在航天、军事等特殊场合应用。近年来，由于能源及环境保护的重要性日益受到关注，人们迫切希望提高能源使用效率，实现能源多元化，发展高效的环境友好发电技术，所以燃料电池发电技术开始重新受到人们的重视。燃料电池从第一代碱性燃料电池（AFC）开始已经发展到今天的第五代质子膜燃料电池（PEMFC）。除了 AFC 电池外，第二代磷酸电池（PAFC），第三代熔融碳酸盐电池（MCFC），第四代固体氧化物电池（SOFC）和第五代质子交换膜燃料电池（PEMFC）各有优势，目前都正在向商业化发展。

作为一种高效洁净发电技术，燃料电池的发展前景广阔，曾被列为 20 世纪改变人类生活的十大实用技术之一。国际能源界预测，燃料电池是 21 世纪最有吸引力的发电方法之一。我国人均能源资源贫乏，目前，在电网由主要缺少电量转变为主要缺少系统备用容量、调峰能力、电网建设滞后和传统的发电方式污染严重的情况下，研究和开发微型化燃料电池发电具有重要意义，这种发电方式与传统的大型机组、大电网相结合将给我国带来巨大的经济效益。

1.1 燃料电池的工作原理

燃料电池的核心构件包括阴极、阳极和电解质。阳极是燃料极，燃料可以是氢气、甲烷、一氧化碳等气体。阴极为氧化剂极，一般通入空气或者氧气。燃料电池的构造及工作原理示意如图 1-1 所示。

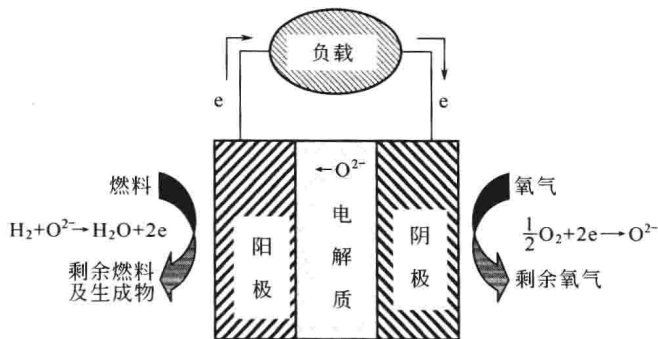


图 1-1 燃料电池的构造及工作原理示意

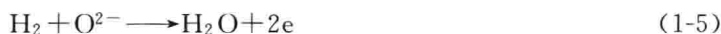
以氢气作为燃料为例，燃料电池的化学反应可以用一个氧化还原反应方程式来表示，见式(1-1)。



此反应可以分为两个半反应，见式(1-2)和式(1-3)。



如果反应为氧离子，为传导型，上述方程式可以表示为式(1-4)和式(1-5)。



按照燃料电池的反应方程式和工作原理，氧离子或氢离子经过电解质形成电荷定向移动，形成电流。从理论说，只要在燃料极不断输入燃料，在阴极不断输入氧气，燃料电池就可以源源不断地输出电能。此过程不经过燃料的燃烧，不受“卡诺循环”的限制，能量的综合利用率很高。因此，燃料电池技术的研究受到了人们的普遍关注。

1.2 燃料电池的特点

燃料电池与传统的火力发电、水力发电或核能等能量转换装置相比，其优势主要表现为能源转换效率高，性能安全可靠，污染小、噪声低、环境友好，操作方便灵活，适用能力强以及发展潜力巨大等。

(1) 能量转换效率高

燃料电池能量转换效率比热机和发电机能量转换效率高得多。目前火力发电效率最大值为40%~50%，当用热机带动发电机时，其效率仅为35%~40%，还有其他物理电池，如温差电池效率为10%，太阳能电池效率为20%，均无法与燃料电池相比。从理论上讲，燃料电池可以将燃料的90%化学能转化为电能和热能，磷酸燃料电池的发电效率可以达到46%，熔融碳酸盐燃料电池的发电效率可以超过60%，固体氧化物燃料电池的效率更高，此外，燃料电池的效率与其规模无关，所以即使是小规模的燃料电池发电站，其效率仍然可观。

(2) 性能安全可靠

传统火力发电站的燃烧涡轮机和内燃机，会因为部件失灵等原因造成恶性事故；世界上

的核电站在近几年，也频繁发生核泄漏事故。与这些发电装置相比，燃料电池的运行部件少，而且燃料电池发电装置由单个电池堆叠至所需规模的电池组构成。由于这种电池组是模块结构，因而维修十分方便。另外，当燃料电池的负载有变动时，它会很快响应，故无论处于额定功率以上过载运行或低于额定功率运行，它都能承受且效率变化不大。这种优良性能使燃料电池在用电高峰时可作为调节的储能电池使用。

(3) 污染小、噪声低，环境友好

传统的火力发电装置中，化石燃料的燃烧放出大量氮化物、硫化物、二氧化碳和粉尘等，这些排放物是造成酸雨和温室效应的重要原因。燃料电池作为大、中型发电装置使用时其突出的优点是减少污染排放（见表 1-1）。对于氢燃料电池而言，发电后的产物只有水，可实现零污染。另外，由于燃料电池无热机活塞引擎等机械传动部分，故操作环境无噪声污染。

表 1-1 燃料电池与火力发电的大气污染比较

单位： $\text{kg} \cdot 10^{-6} (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$

污染成分	天然气火力发电	重油火力发电	煤火力发电	燃料电池
SO ₂	2.5~230	4550	8200	0~0.12
NO _x	1800	3200	3200	63~107
烃类	20~1270	135~5000	30~10 ⁴	14~102
尘末	0~90	45~320	365~680	0~0.14

(4) 建设和操作方便灵活

由于燃料电池的运行部件很少，既可以集中供电，也适合分散供电，因此，燃料电池发电站的选址，电池的操作都非常方便。燃料电池的效率与规模的大小无关。所以，用户可以根据实际所需要的输出功率，调整电站的规模。

(5) 燃料范围广

燃料电池可以使用多种多样的初级燃料，如天然气、煤气、甲醇、乙醇、汽油；也可使用发电厂不宜使用的低质燃料，如褐煤、废木、废纸，甚至城市垃圾，但需经专门装置对它们重整制取。

(6) 发展前景好

燃料电池不仅可以应用到燃料电池汽车、工厂、办公楼、家庭中，也可以应用于移动电源等领域，如果燃料电池的关键技术获得突破，可以与现有的任何发电技术相竞争。目前，磷酸燃料电池和质子交换膜燃料电池已有了很好的进展，熔融碳酸盐燃料电池和固体氧化物燃料电池的进展迅速，燃料电池的应用前景非常广阔。

1.3 燃料电池的分类

按离子的传导类型来分类，燃料电池可以分为氧离子传导、质子传导及离子-质子混合传导三种类型；按燃料类型分类，燃料电池可分为直接型、间接型和再生型三种类型；按电解质的不同分类，燃料电池可以分为碱性燃料电池（Alkaline fuel cell, AFC）、磷酸盐燃料电池（Phosphoric acid fuel cell, PAFC）、熔融碳酸盐燃料电池（Molten carbonate fuel cell, MCFC）、固体氧化物燃料电池（Solid oxide fuel cell, SOFC）和质子交换膜燃料电池（Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC）。各种燃料电池的特点见表 1-2。

表 1-2 各种燃料电池的组成特点和操作性能

项目	燃料电池种类				
	固体氧化物 SOFC	熔融碳酸盐 MCFC	磷酸盐 PAFC	碱性 AFC	质子交换膜 PEMFC
电解质	Y_2O_3 稳定 ZrO_2 、 $LaGaO_3$ 基材料	$Li_2CO_3-K_2CO_3$	H_3PO_4	KOH	离子交换膜
传导离子	H^+ 或 O^{2-}	CO_3^{2-}	H^+	OH^-	H^+
电解质 支撑体	无	$LiAlO_2$	SiC	石棉	无
阴极	Sr 掺杂 $LaMnO_3$ 或 $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_3$	Li 掺杂 NiO	C 上聚四氟乙 烯键合 Pt	Pt-Ag 或 Pt- Au	C 上聚四氟乙烯键合 Pt
阳极	Ni/电解质或 La_{1-x} $Sr_xMn_{1-y}Cr_yO_3$	Ni/Cr 或 Ni/Al	C 上聚四氟乙 烯键合 Pt	Pt/Ni 或 Pt-Pd	C 上聚四氟乙烯键合 Pt
连接体	Sr 掺杂 $LaCrO_3$ 或 不锈钢	Ni 涂覆的无应力 钢	玻璃碳	Ni	石墨
工作温度	600~1000℃	约 650℃	150~200℃	50~200℃	60~80℃
燃料	H_2 , CO 或 CH_4	H_2 或 CO	H_2	H_2	H_2
氧化剂	O_2	$CO_2 + O_2$	O_2	O_2	O_2
应用	供发电	供发电	供发电, 机动 车, 轻便电源	机动车	发电站, 机动车, 电源

1.4 燃料电池的应用

随着环境问题越来越受到重视, 人类社会更加希望燃料的高效利用和污染的零排放, 而燃料电池的研究使解决这一问题成为可能。20 世纪末, 国际上形成了一个燃料电池开发热潮, 除各国政府拨款支持这一研究外, 世界各大汽车集团和石油公司也投资并进行各种形式的联合来发展这一技术。如奔驰、福特与加拿大的 Ballard 公司组成联盟, 投资开发生产电动汽车用燃料电池发动机。日本丰田与美国通用公司组成联盟开发燃料电池电动车, 日本东芝公司与美国国际燃料电池公司, 德国宝马公司与西门子公司, 法国雷诺汽车公司与意大利 DeNora 公司分别组成联盟开发燃料电池电动车, 本田汽车公司也在积极开发燃料电池车。

以前, 燃料电池研究与开发一直处于摸索阶段, 虽然燃料电池在个别工厂里应用, 可是由于燃料电池造价昂贵、电池寿命短等原因, 致使燃料电池的研究进展十分缓慢。正是由于各国政府和著名汽车公司的行动, 才有力地促进了燃料电池的研究与开发。随后, 住宅、工厂等分散供电研究的厂家也看到希望, 开始紧张地投入燃料电池的研究与开发; 开发燃料电池的热潮也波及便携电子设备开发领域, 把小巧燃料电池作为正式开发项目。然而, 电池材料及电池的制备关键技术的攻关、电池的寿命较短、输出功率密度小、燃料的供应设施不足等原因使得燃料电池的推广和应用受到了很大的限制。

在困扰燃料电池发展的技术、造价等原因被解决后, 燃料电池将在工厂、居民区供电、通信电子产品、汽车、航天等领域有广阔的应用空间。

1.5 研究进展

1.5.1 碱性燃料电池

碱性燃料电池 (AFC) 采用 KOH 溶液作为电解质, 是最先研究并成功应用于实际的燃料电池, 也是目前燃料电池中技术最成熟的燃料电池。20 世纪 30 年代, 人们已经研制出 kW 级的 AFC。后来, 由于人类航天事业的需要, 从 20 世纪中期, AFC 的研究及其进展更加迅速, 科学家为美国登月计划成功地开发了 PC3A 碱性燃料电池, 其工作电压为 30V 左右, 最大功率为 2295W。20 世纪 70 年代, 德国西门子公司研究了非金属的电极催化剂, 制备出一个功率为 48kW 的电池组, AFC 的研究进入了高潮。目前, Allis-Chalmers 公司成功开发出碱性石棉膜氢氧燃料电池, 应用抗碱腐蚀的石棉膜浸透碱性溶液作电解质, 液氢和液氧作为工作燃料, 每台输出功率达 7.0kW, 工作寿命高达 2000h。美国国际电池公司生产的第三代航天电源碱性石棉膜氢氧燃料电池的性能更好, 单电池系统的正常输出功率已经达到了 12kW, 最大的功率达 16kW, 电池效率更是高达 70%。

碱性燃料电池是最早开发出来的燃料电池类型之一, 最初成功应用在宇宙飞船上。20 世纪 60 年代, 用 3 台 Bacon 型碱性燃料电池 (每台功率为 1.5kW) 保障阿波罗飞船飞行 2 周。阿波罗成功飞行 18 次, 作为动力源的碱性燃料电池功不可没。

与其他类型燃料电池相比, 碱性燃料电池吸引人的特性在于其高氧电极活性和广泛的燃料适用性, 目前在航天飞机和人造卫星上仍有应用。高性能碱性石棉膜燃料电池的单组电池功率为 12kW, 寿命达 2000h, 作为航天器的飞行电源, 安全可靠。据报道日本科学家正在制备打火机大小的燃料电池, 用塑料容器存放液体燃料, 结构简单, 输出电压为 1.3~1.5V, 工作原理是将硼化氢溶于碱性溶液, 然后将溶解物与双氧水反应产生电能。

我国燃料电池的研究工作始于 1958 年, 并取得了一些成果。例如, 天津电源所 1979 年制成 1kW 碱性燃料电池。中国科学院大连化学物理研究所完成 A 型和 B 型碱性石棉膜燃料电池, 并通过地面航天环境模拟试验。20 世纪 80 年代末期, 该所还研制成功 1kW 水下用 AFC 电池组。

碱性燃料电池 (AFC) 用 KOH 溶液作为电解质, 以双层孔径的烧结镍作为阳极, 掺锂的氧化镍作为阴极, 可在 70~100℃或 220℃左右工作。电解质保留在基体当中 (通常是石棉), 系统可选用广泛的电催化剂 (如镍、银、金属氧化物、尖晶石和贵金属等)。

AFC 主要特征是低耐 CO₂ 和耗用大量的铂。

碱性燃料电池的电解质为浓氢氧化钾的水溶液, 它有两个方面的作用: 一方面是作为电解质将 OH⁻ 从阴极输送到阳极; 另一方面是作为冷却剂。其工作温度约 80℃, 且对 CO₂ 非常敏感。在实际使用中, 往往采用空气作为氧化剂, 碱性燃料电池 (AFC) 会受 CO₂ 毒化而大大降低效率和使用寿命, 因此, 人们普遍认为 AFC 不适合作为汽车动力, 并将研究重点转向了质子交换膜燃料电池 (PEMFC), 只有少数机构还在对 AFC 进行研究。近几年研究表明: CO₂ 毒化作用可通过多种方式解决, 比如钠钙吸收, 使用循环电解质, 使用液态氢和开发先进电极制备技术等, 使得 AFC 仍具有一定的发展潜力。

AFC 使用石棉作为隔膜材料。石棉具有致癌作用, 不少国家提出禁止石棉在 AFC 中的使用。为了寻求替代材料, V. M. Rosa 等研究了聚苯硫醚 (PPS)、聚四氟乙烯 (PTFE) 以及聚砜 (PSF) 等材料, 发现 PPS 和 PTFE 在碱性溶液中具有与石棉非常接近的特性, 即允许液体穿透而有效阻止气体的通过, 具有较好的抗腐蚀性和较小的电阻。其中, PPS 甚

至还优于石棉。P. Vermeiren 等研究了 ZrO_2 聚砜复合膜 (85% ZrO_2 , 15% PSF, 质量比) 在 KOH 溶液中的电阻特性, 发现该材料优于石棉。这些研究结果表明: PTFE、PPS 和 ZrO_2 聚砜复合膜等材料具有与石棉相近, 甚至更好的特性, 对人体没有损害, 有望取代石棉作为隔膜材料。

E. Gulzow 等研究发现: 当电极采用特殊方法制备时, 可以在 CO_2 含量较高的条件下正常运行而不受毒化。在电极制备中, 催化剂材料与 PTFE 细颗粒在高速下混合, 粒径小于 $1\mu m$ 的 PTFE 小颗粒覆盖在催化剂表面, 增加了电极强度, 同时, 也避免了电极被电解液完全淹没, 减小了碳酸盐析出堵塞微孔及对电极造成机械损害的可能性, 此外, 还允许气体进入电极, 在发生电化学反应的区域形成一个三相区。S. Rahman 等将通常电极制备的干法和湿法相结合, 提出了过滤法, 通过控制 PTFE 的含量和碾磨时间来优化电极的性能。研究表明: 当 PTFE 的含量为 8% (质量比)、碾磨时间为 60s 时, 电极性能最好。通过新的电极制备方法, AFC 可承受较高的 CO_2 浓度。E. Gulzow 等在氧气中加入 5% 的 CO_2 , 对 AFC 电极进行连续 3500h 的实验, 未发现 CO_2 对电极的寿命和性能带来影响, 说明新的电极制备方法可解决电极受 CO_2 毒化的问题。

1.5.2 磷酸燃料电池

磷酸燃料电池 (PAFC) 发电站的开发工作始于 20 世纪 60 年代后期, 美国联合资金和技术势力雄厚的大公司发展磷酸燃料电池发电站, 共制造了 64 台 PC11A-2 型磷酸燃料电池发电装置, 先后在美国、加拿大和日本的 35 个地方进行了试运行, 试验情况良好, 实验表明磷酸燃料电池发电是一种高效可靠的发电新技术。

为了发展燃料电池, 日本实施了“月光计划”。1983 年 4 月, 日本千叶县建成 4.5MW 磷酸燃料电池发电站。1991 年又在千叶县建成 11MW 磷酸燃料电池发电站, 目前, 磷酸型燃料电池的发电效率为 30%~40%, 如果将热利用考虑进去, 综合效率可高达 60%~80%。现在, 日本富士、东芝、三菱都建成了磷酸燃料电池发电站。

可以说, PAFC 的基础研究已经完成, 其商品化的进程已经开始, 其中, 200 千瓦级电厂用电池近期有望商品化, 但大容量电厂用电池处于停滞状态。德国已引进美国 200 千瓦级电厂用电池进行试验运行。另外, 瑞典、意大利、瑞士等国也引进日、美的电池进行试运行。

磷酸型燃料电池称为第一代燃料电池 (FC), 以磷酸为电解质, 直接氢或间接氢为燃料, 对燃料气及空气中的 CO_2 具有耐转化能力。电极材料多为贵金属 (铂), 碳 (石墨), 多孔结构。电池本体由若干单体叠放堆集而成, 它的电解液稳定, 燃料来源广, 成本较低, 寿命较长, 操作弹性大。所以是目前开发研究水平较高、商业化进程最快、最实用的 FC。PAFC 多用于分散地区现场发电和中心集中发电, 现在装机容量越来越大, 可达万千瓦级规模, 电流密度已到 $300mA/cm^2$ 以上。目前研究的重点分两方面, 一方面是提高阴极的催化活性和电极的耐蚀性, 降低成本; 另一方面是对酸性电解质进行改进, 以提高燃料的电极氧化速度, 提高发电效率。

磷酸燃料电池的基本组成和反应原理是: 燃料气体或城市煤气添加水蒸气后送到改质器, 把燃料转化成 H_2 、CO 和水蒸气的混合物, CO 和水进一步在移位反应器中经触媒剂转化成 H_2 和 CO_2 。经过如此处理后的燃料气体进入燃料堆的负极 (燃料极), 同时将氧输送到燃料堆的正极 (空气极) 进行化学反应, 借助触媒剂的作用迅速产生电能和热能。

PAFC 以磷酸作为电解液, 电极有憎水剂 (如 PTFE) 处理过的多孔碳基底为支撑层和 PTFE 黏合的铂催化剂组成。工作温度为 $180\sim 210^\circ C$ 。

PAFC 的主要特征包括如下几点。

- (1) 耐 CO_2 和少量 CO 。
- (2) 可以有效利用电池堆的余热，具有比 AFC 和 PEMFC 更高的能量效率。
- (3) 腐蚀性较低。
- (4) 对基体材料要求较高，不能在室温下工作。

受 1973 年世界性石油危机以及美国 PAFC 研发的影响，日本决定开发各种类型的燃料电池，PAFC 作为大型节能发电技术，由新能源产业技术开发机构 (NEDO) 进行开发。自 1981 年，进行了 1000kW 现场型 PAFC 发电装置的研究和开发。1986 年又开展了 200kW 现场型发电装置的开发，以适用于边远地区或商业用的 PAFC 发电装置。

富士电机公司是目前日本最大的 PAFC 电池堆供应商。截至 1992 年，该公司已向国内外供应了 17 套 PAFC 示范装置，富士电机在 1997 年 3 月完成了分散型 5MW 设备的运行研究。作为现场用设备已有 50kW、100kW 及 500kW，总计 88 种设备投入使用。表 1-3 为富士电机公司已交货的发电装置运行情况，到 1998 年，有的已超过了目标寿命 $4 \times 10^4 \text{h}$ 。

表 1-3 富士电机公司现场用 PAFC 燃料电池的运行情况

容量	台数	累计运行时间/h	最长累计运行时间/h	最长连续运行时间/h	$>1 \times 10^4 \text{h}$	$>2 \times 10^4 \text{h}$	$>3 \times 10^4 \text{h}$
50kW	66	1018411	33655	7098	54	15	4
100kW	19	274051	35607	6926	11	4	3
500kW	3	43437	16910	4214	3	0	0

东芝公司从 20 世纪 70 年代后半期开始，以分散型燃料电池为中心进行开发以后，将分散电源用 11MW 机以及 200kW 机形成了系列化。11MW 机是世界上最大的燃料电池发电设备，从 1989 年开始在东京电力公司五井火电站内建造，1991 年 3 月初发电成功后直到 1996 年 5 月进行了 5 年多现场试验，累计运行时间超过 $2 \times 10^4 \text{h}$ ，在额定运行情况下实现发电效率 43.6%。在小型现场燃料电池领域，1990 年东芝和美国 IFC 公司为使现场用燃料电池商业化，成立了 ONSI 公司，以后开始向全世界销售现场型 200kW 设备“PC25”系列。PC25 系列燃料电池从 1991 年末运行，到 1998 年 4 月，共向世界销售了 174 台。其中，安装在美国某公司的 1 号机和安装在日本大阪梅田中心的大阪煤气公司 2 号机，累计运行时间相继突破了 $4 \times 10^4 \text{h}$ 。从燃料电池的寿命和可靠性方面来看，累计运行时间 $4 \times 10^4 \text{h}$ 是燃料电池的长远目标。东芝 ONSI 已完成了正式商用机 PC25C 型的开发，早已投放市场。PC25C 型作为 21 世纪新能源先锋获得日本通商产业大奖。从燃料电池商业化出发，该设备被评价为具有高先进性、可靠性以及优越的环境性设备，它的制造成本是 3000 美元/kW，近期将推出的商业化 PC25D 型设备成本会降至 1500 美元/kW，体积比 PC25C 型减少 1/4，质量仅为 14t。

PAFC 作为一种中低温型 (工作温度为 $180 \sim 210^\circ\text{C}$) 燃料电池，不但具有发电效率高、清洁、无噪音等特点，而且还可以热水形式回收大部分热量。表 1-4 给出了先进的 ONSI 公司 PC25C 型 200kW PAFC 的主要技术指标。最初开发 PAFC 是为了控制发电厂的峰谷用电平衡，近来则侧重于作为向公寓、购物中心、医院、宾馆等地方提供电和热的现场集中电力系统。

表 1-4 ONSI 公司 PC25C 型 200kW PAFC 主要技术指标

电力输出	发电效率	燃料	质量	排热利用	环境状况 NO_x	体积
200kW	40%	城市煤气	27.3t	42%	10×10^{-6}	$3\text{m} \times 3\text{m} \times 5.5\text{m}$

PAFC 用于发电厂包括两种情形：分散型发电厂，容量为 10~20MW，安装在配电站；中心电站型发电厂，容量在 100MW 以上，可以作为中等规模热电厂。PAFC 电厂比起一般电厂具有如下优点：即使在发电负荷比较低时，依然保持高的发电效率；由于采用模块结构，现场安装简单，省时，并且电厂扩容容易。

1.5.3 熔融碳酸盐燃料电池

熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC) 是第二代燃料电池，它的工作温度一般是 650℃ 左右，这个温度在燃料电池中是比较高的，高的工作温度有利于利用发电排除的余热，与涡轮机连用形成热电联供，提高燃料的利用率。熔融碳酸盐燃料电池的另外一个特点是可以使用多样化燃料，而且这些燃料可以在电池内部重整，此外，MCFC 对 CO 的抗毒性等性能也比较好。所以，MCFC 是比较容易商业化的一种燃料电池。

美国和日本在 20 世纪 90 年代大力发展熔融碳酸盐燃料电池发电站，90 年代前期为技术开发阶段，90 年代后期为产品试制阶段。目前，熔融碳酸盐型燃料电池 (MCFC) 正处于数十千瓦级向兆瓦级发展的阶段，并且准备实现批量生产。为发展熔融碳酸盐电池发电站，美国在 1987 年组建了 MCP 公司和 ERC 研究所。MCP 公司已在 90 年代中期在加利福尼亚布雷亚和圣地亚哥分别建立了 250kW 的 MCFC 电站。1996 年 6 月，又在加利福尼亚的圣塔克拉拉建成世界上功率最大的内重整 2MW 的熔融碳酸盐电池发电站。已经开发 5MW 的发展装置，并使其商业化。

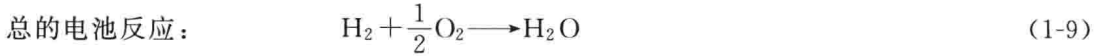
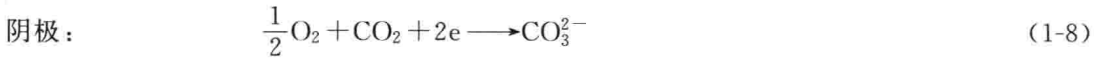
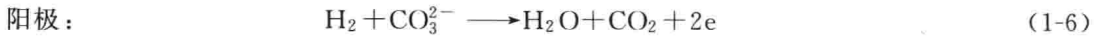
日本从 20 世纪 80 年代，就已经开始了大规模燃料电池的规划和研究。在完成 30kW 和 100kW 外重整 MCFC 电站后，根据“新阳光”计划发展以液化天然气外重整为燃料的 1MW 电站。这个 1MW 级外部重整方式熔融碳酸盐燃料电池发电站，安装在川越火力发电站内，1999 年 7 月末开始发电，工作到 2000 年，共顺利运转了 5000 多个小时。日本另一个 200kW 级的重整熔融碳酸盐燃料电池发电站安装在关西试验所。1999 年 6 月末开始发电，工作到 2000 年 2 月 2 日，也一直运行很好。

我国开展 MCFC 研究，从 20 世纪 90 年代初才开始，目前，国内仅有中国科学院大连化学物理研究所、上海冶金所和北京科技大学等单位研制 MCFC。国内研制水平基本处于初始阶段，已经制备出 α 型和 γ 型偏铝酸锂粗、细粉料，生产出大面积 (大于 0.2m²) 的电池隔膜，预测隔膜寿命超过 3×10^4 h，此外，在电池组的设计、组装、运行和电池系统总体技术的开发上，取得了突破，积累了技术和经验。大连化学物理研究所制备了单电池，其性能达到了国际上 20 世纪 80 年代的水平，上海交通大学进行了 1kW MCFC 组的发电试验，目前千瓦级电池组组装和性能考察正在进行中。

MCFC 是一种高温 (600~700℃) 电池。具有高效率、低噪声、无污染、燃料多样化 (氢气、煤气和天然气等)、余热利用价值高和电池构造材料价廉等优点。适用于中、小型分散电站的建立。发达国家十分重视这项新技术，自 20 世纪 70 年代初期就不断投资进行开发。90 年代以来，美国和日本为加速该技术的商业化，不断加大投资力度，仅政府投资就达到每年 4000 万美元上，示范电站规模已达到兆瓦级。西方各国正努力向商业化推进。然而由于 MCFC 的关键技术和经济成本两方面有待于进一步突破，MCFC 还没有实现商业化。

MCFC 以熔融的碳酸盐 (62%Li₂CO₃~38%K₂CO₃) 作为电解质，以多孔镍作为阳极，掺锂的氧化镍作为阴极，燃料是 H₂ 和 CO 的混合物，氧化剂是 O₂ 和 CO₂ 的混合物，工作温度为 650℃ 左右。

MCFC 中的电化学反应如下:



MCFC 的主要特征是: a. 只能选用碳酸盐作为唯一的电解质, 腐蚀性很强的熔融盐会使阴极有轻微的溶解, 降低电池寿命; b. 其能量转化效率高于 PAFC。

MCFC 本体由电解质隔膜、阴极、阳极和极板等四大部件构成, 其典型特征为工作温度高和腐蚀性较强的熔融碳酸盐为电解质, 由此产生了电解质隔膜烧结、阴极溶解、阳极蠕变及腐蚀、极板腐蚀和电解质管理等五大难题。其中, 传统 NiO 阴极的缓慢溶解一沉积进而导致电池内部短路的问题首当其冲, 为技术攻关的主要目标, 经过 20 多年的努力, 人们终于从 MCFC 构造技术、新型阴极材料等方面探索出了解决溶解问题的途径, 为 MCFC 实用化提供了可能性。

MCFC 阳极由 Ni-Cr 和 Ni-Al 合金粉末烧结而成, 有满意的强度。阴极材料为 NiO 的多孔材料构成, 这种孔隙既提供气体通路, 又能提供电子输送通路。为了抑制阴极材料溶解, 在阴极中还需添加碱性添加剂。在阳极和阴极中间的电解质板是 Li_2CO_3 和 K_2CO_3 组成的混合碳酸盐, 载体则常用亚微米粉末陶瓷材料 (LiAlO_2)。MCFC 燃料电池对材料的空隙率、孔径有着较高的要求, 其电解质板的平均孔径要小于 $1\mu\text{m}$, 远远低于阳极、阴极的平均孔径。根据毛细管原理, 只有如此, 熔融盐才能浸满电解质, 从而防止电解质两侧气体对穿。上海交通大学燃料电池研究所研制的 MCFC 材料性能指标、制备方法见表 1-5。在电解质基板以及电极内部添加增强纤维, 以防止运行时基板发生断裂。

表 1-5 MCFC 燃料电池关键材料及其特性

组件	材料	厚度/mm	孔隙率/%	孔径/ μm	制备方法
阳极	多孔板 Ni	0.8	50	8	压膜
阴极	多孔板 Ni	0.8	55	12	压膜
电解质板	$\gamma\text{-LiAlO}_2$	0.8	50	0.1~0.8	压膜
外壳	316L 不锈钢				机加工
气道	316L 不锈钢				机加工
双极板	316L 不锈钢				机加工

锂化处理的 NiO 具有电导率高、电催化活性好和制造方便的优点, 被视为标准的熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC) 阴极材料。然而, NiO 所面临的最大问题是, 随着电极长期运行, 阴极在熔融碳酸盐电解质中将发生溶解和再沉积, 最终将导致电池短路, 严重影响电池寿命。因此, 长期以来, 许多科研工作者一直在研究用其他的材料取代 NiO 作为 MCFC 的阴极材料。 LiCoO_2 和 LiFeO_2 是近年来研究的重点, 它们在熔融碳酸盐电解质中的稳定性明显地好于 NiO, 尤其是 LiFeO_2 在熔盐电解质中几乎不发生溶解。目前所要解决的就是其导电性问题。李建玲等研究了熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC) 阴极材料锂铁氧化物电极的导电性能, 实验结果表明在合成锂铁氧化物的过程中, 使 Li_2CO_3 轻微过量, 可以提高锂铁氧化物电极的导电性。在同一温度下, 随着 Li:Fe 值的增大, 锂铁氧化物电极的导电性增加。

相同 Li:Fe 条件下, 锂铁氧化物电极的导电性随着温度升高按指数规律增加。扫描电镜研究 (SEM) 表明, Li:Fe 比值不同, 制备的锂铁氧化物电极表面形貌也不同。

在 MCFC 中, 燃料电极 (阳极) 是由镍系材料组成的多孔性电极。多孔镍一直被用作 MCFC 的阳极, 它的性能总体来说还是令人满意的, 但是要使 MCFC 走向商业化, 阳极材料的耐蚀性能、电催化性能、防止烧结和蠕变的性能都有待进一步提高。为此, 许多研究者进行过有益的尝试。方百增等选择铌作为合金化元素, 通过氟化物熔盐电化学表面合金化的方法对熔融碳酸盐燃料电池阳极材料镍进行表面改性, 改性后的阳极材料的耐蚀性能与电催化性能均得到明显的改善。

20 世纪 50 年代初, 熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC) 由于其可以作为大规模民用发电装置的前景而引起了世界范围的重视。在这之后, MCFC 发展得非常快, 它在电池材料、工艺、结构等方面都得到了很大的改进, 但电池的工作寿命并不理想。到了 80 年代, MCFC 已被作为第二代燃料电池, 而成为近期实现兆瓦级商品化燃料电池电站的主要研究目标, 研制速度日益加快。现在 MCFC 的主要研制者集中在美国、日本和西欧等国家。

美国能源部 (DOE) 已拨给固定式燃料电池电站的研究费用 4420 万美元, 而其中的 2/3 将用于 MCFC 的开发, 1/3 用于 SOFC 的开发。美国的 MCFC 技术开发一直主要由两大公司承担, ERC (Energy Research Corporation) (现为 Fuel Cell Energy Inc.) 和 M-C Power 公司, 他们通过不同的方法建造 MCFC 堆, 两家公司都到了现场示范阶段。ERC 预计将以 1200 美元/kW 的设备费用提供 3MW 的装置。这与小型燃气涡轮发电装置设备费用 1000 美元/kW 接近。但小型燃气发电效率仅为 30%, 并且有废气排放和噪声问题。与此同时, 美国 M-C Power 公司已在加利福尼亚圣地亚哥的海军航空站进行了 250kW 装置的试验, 现在计划在同一地点试验改进 75kW 装置。

日本对 MCFC 的研究, 自 1981 年“月光计划”时开始, 1991 年后转为重点, 每年在燃料电池上的费用为 $12 \times 10^8 \sim 15 \times 10^8$ 美元, 1990 年政府追加 2×10^8 美元, 专门用于 MCFC 的研究。日本同时研究内部转化和外部转化技术, 1991 年, 30 千瓦级间接内部转化 MCFC 试运转。1992 年, 50~100 千瓦级试运转。1994 年, 分别由日立和石川岛播磨重工完成两个 100kW、电极面积 1m^2 , 加压外重整 MCFC。另外, 由中部电力公司制造的 1MW 外重整 MCFC 正在川越火力发电厂安装, 预计以天然气为燃料时, 热电效率大于 45%, 运行寿命大于 5000h。由三菱电机与美国 ERC 合作研制的内重整 30kW MCFC 已运行了 10000h。三洋公司也研制了 30kW 内重整 MCFC。目前, 石川岛播磨重工有世界上最大面积的 MCFC 燃料电池堆, 试验寿命已达 13000h。日本为了促进 MCFC 的开发研究, 于 1987 年成立了 MCFC 研究协会, 负责燃料电池堆运转、电厂外围设备和系统技术等方面的研究, 现在协会已联合了 14 个单位成为日本研究开发的主力。

欧洲早在 1989 年就制定了 1 个焦耳计划, 目标是建立环境污染小、可分散安装、功率为 200MW 的“第二代”电厂, 包括 MCFC、SOFC 和 PEMFC 三种类型, 它将任务分配到各国。进行 MCFC 研究的主要有荷兰、意大利、德国、丹麦和西班牙。荷兰对 MCFC 的研究从 1986 年已经开始, 1989 年已研制了 1 千瓦级电池堆, 1992 年, 对 10 千瓦级外部转化型与 1 千瓦级内部转化型电池堆进行试验, 1995 年对煤制气与天然气为燃料的 2 个 250kW 系统进行试运转。意大利于 1986 年开始执行 MCFC 国家研究计划, 1992~1994 年, 研制 50~100kW 电池堆, 意大利 Ansodo 与 IFC 签订了有关 MCFC 技术的协议, 已安装一套单电池 (面积 1m^2) 自动化生产设备, 年生产能力为 2~3MW, 可扩大到 6~9MW。德国 MBB 公司于 1992 年完成 10 千瓦级外部转化技术的研究开发, 在 ERC 协助下, 于 1992~