

国家杰出青年基金项目资助

固体氧化物燃料电池 材料及制备

韩敏芳 彭苏萍 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书主要介绍了固体氧化物燃料电池(SOFC)材料及制备。本书共分九章。第一章介绍了燃料电池的发展背景、种类、特点和应用前景,以及SOFC工作原理、组成结构、发展趋势。第二至六章分别阐述了SOFC主要组元材料(电解质、阴极、阳极、连接体和封接材料)的基本性能要求、选择材料的理论依据、材料发展现状、材料粉体制备、基体材料合成、材料性能分析及检测方法、特种形状材料制备工艺及对材料性能的影响,介绍了实际应用的相关设备,评价了目前SOFC组元材料发展技术中的突出特点和现存问题。第七、八章简单介绍了SOFC单体系统工作原理和目前发展的SOFC电池堆结构及制备方法。第九章阐明SOFC商业化和产业化乐观前景的同时,指出了继续努力的方向。

本书可供从事燃料电池和材料科学与工程等专业的科技人员和高等院校相关专业的教师和研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

固体氧化物燃料电池材料及制备/韩敏芳,彭苏萍著. —北京:科学出版社, 2004

ISBN 7-03-012114-7

I. 固… II. ①韩…②彭… III. ①燃料电池, 固体氧化物-材料 ②燃料电池, 固体氧化物-制备 IV. TM911.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 079764 号

策划编辑:杨 震/ 文案编辑:吴伶伶/ 责任校对:包志虹

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](http://www.sciencep.com)

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004 年 2 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2004 年 2 月第一次印刷 印张:15 3/4

印数:1—2 500 字数:300 000

定价:32.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

序 一

我国是能源短缺的国家,石油储量只占世界的 2%,仅够再用 20 余年,即使占我国目前能源构成 70%的煤,也只够用 100 余年。我国的能源形势十分严峻,能源安全将面临严重挑战。如何提高化石能源的利用率,开发先进能源,是十分紧迫的任务。

继 2003 年 8 月 14 日美国和加拿大东部大停电后,短短两个月内,全世界至少发生六次大停电,造成巨大经济损失和严重的社会影响。《日本经济新闻》指出:“在可能发生大规模停电后,只能采取各自为战,有必要充分利用燃料电池、太阳能电池等小型、分散电源,建立供电网络。”美国制定了氢能经济的能源发展规划,强调优先发展分散能源。建立以先进能源为基础的分散能源体系,不仅具有战略意义,而且具有现实意义。分散能源体系由先进储能电池、太阳能电池和燃料电池构成。可以是几千瓦时的家庭装置,也可以是几万千瓦时的社区系统。分散能源体系可以独立于主电网,也可以与主电网相连。它对于电网调峰和应付突发事件有重要作用。

固体氧化物燃料电池(SOFC)在分散能源体系中将扮演重要角色。正如《固体氧化物燃料电池材料及制备》一书所述,SOFC 有很多优点,其中重要的一点是不必用氢气,而可以使用多种可燃气体作为燃料气,现在大中城市里每家每户都有天然气或煤气,这就为 SOFC 的推广创造了有利条件。另外,家用 SOFC 只是千瓦级的小装置,目前已有能力加工制造。因此,在我国发展 SOFC 既有必要又有可能。

发展 SOFC 的关键是各部件材料的制造和加工技术以及电池组的组装技术。这正是作者编写这本专著的侧重点。我相信该书的出版必将推动 SOFC 的研究、开发和推广,也将为发展我国新能源和新能源材料产业做出贡献。

中国工程院院士
中国科学院物理研究所



2003 年 11 月 8 日于北京

序 二

人类已进入到了 21 世纪！

当前,世界的政治、经济、技术形势发生着迅速的变化,变化的特点是全球化,这就加速了国际间的竞争和合作。变化的推动力是创新,而不是原有的能力。

在 20 世纪的前 50 年,物理学和化学的发展,开拓了人类对实现奇迹的想像力。在 20 世纪的后 50 年,工程师们应用了科学家在前 50 年积累的理论,实现了许多奇迹,使人类进入现代化的生活。

当我们踏入 21 世纪的今天,能源和环境对人类的压力越来越大,要求尽快改善人类生存环境的呼声越来越高。作为新型高效的洁净能源,燃料电池发电技术在世界范围内引起了普遍关注,世界各国都在竞相开展研究,其中高温运行的固体氧化物燃料电池(SOFC)以其全固态结构、更高的能量效率和对煤气、天然气、混合气等多种燃料气体广泛适应性等突出的特点发展得最快,上述特点也是其广泛应用的基础。

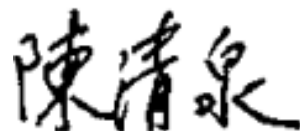
固体氧化物燃料电池的高效率也是其他任何一种燃料电池所不可比拟的。固体氧化物燃料电池也适合作分散式电源供电,并实现热电联供,具有简易、安全、方便的优点。还可以作为备用电源,以应付突然停电等突发事件,在军事、银行、电梯等重要的场所有着广泛的市场。功率约在 10kW 之内的固体氧化物燃料电池特别适合家庭用电需要,国外很多家公司都看好这一市场,并正在积极研发。交通污染已成为人类污染源的重要组成部分,这是一个迄今未能得到有效控制的环境问题。实行无污染交通,原则上可通过电动机替代传统的燃烧发动机来实现,而 SOFC 和质子交换膜燃料电池是目前研究的热点。在质子交换膜燃料电池领域,国内外都进行了大量的工作,也取得了卓有成效的成果。但是在固体氧化物燃料电池领域,才刚刚起步,还有待进一步发展。第一辆装有 SOFC 作为辅助电源系统(auxiliary power unit,APU)的汽车,由 BMW 与 Delphi Automotive System Corporation 合作推出,已于 2001 年 2 月 16 日在慕尼黑问世。目前,世界各大汽车公司都有自己的 SOFC 研发项目。将 1kW 之内的小型固体氧化物燃料电池系统用于野战部队士兵的供电电源,也将有广大的市场。目前,在美国又提出利用固体氧化物燃料电池系统作为碳氢气体的重整装置以制备纯氢,再配合质子交换膜燃料电池的应用。固体氧化物燃料电池的发展真是方兴未艾,前景广大。

正因为固体氧化物燃料电池的优良性能和广阔的市场前景,才引起了世界各国政府和大财团公司不惜重金投入研发;正因为这是一项快速发展的高科技,所以

各国和各集团公司之间都有着严格的技术封锁。与发达国家相比,中国在这一领域的起步本来就很晚,加之资金投入不够,技术积累不多,所以此领域的技术明显落后。客观地说,目前在中国基本上还没有一组可以展示给大家工作的固体氧化物燃料电池堆。分析原因,除了上述提到的多种因素外,材料的制备与加工技术也是制约其发展的很重要方面,因为固体氧化物燃料电池堆中用到的所有材料都必须立足于独立自主的研发和制备。只有在充分发展了相关材料及制备技术以后,才可以组装固体氧化物燃料电池堆。

彭苏萍教授和韩敏芳博士完成的这本专著正是基于这一需要,详细介绍了固体氧化物燃料电池堆中五种相关材料及制备技术。该书的出版将填补这一领域的空白,会推动固体氧化物燃料电池领域的研究和发展,为其下一步工业化生产和商业化应用做好准备,为 SOFC 的广泛推广打下基础。让我们共同期待真正的洁净能源——燃料电池时代的到来。

中国工程院院士
英国皇家工程院院士
世界电动车协会主席
香港大学荣誉教授



2003年12月7日于北京

前 言

在本书将要出版的时候,我必须向将要读到这本书的老师、专家和有关爱好者坦诚说明,我是从事地质、地球物理勘探技术及仪器研究和开发工作的,燃料电池的研究与开发不是我的特长。我们进行燃料电池的研究与开发完全是在一个特殊的时期和条件下进行的。那是 1997 年,我担任中国矿业大学(北京)科研处处长时,在一份材料中了解到由于燃料电池功能转换高和明显的环保效益,日本要在十年内普及燃料电池,这在我思想上引起很大的震动。特别是 1998 年南斯拉夫战争期间,美国以摧毁该国主要电厂为手段,造成南斯拉夫国家能源瘫痪,最后赢得战争胜利的一幕,给我冲击太大了。我感到燃料电池技术的开发应用和推广,不仅涉及大幅度提高能源效率问题,还涉及集中式供电和分散式供电的国家战略安全问题。因此,我决定从自己的横向科研经费节余中拿出钱来开展探索性研究。

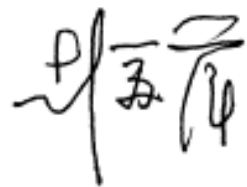
韩敏芳被我选为这种尝试的探索者。她于 1990 年 7 月毕业于清华大学无机非金属材料专业,成绩优良,免试保送为我校郭梦雄教授的研究生,从事国家“863”项目“碳化硅晶须制备”的研究,毕业后留校任教和从事科研工作。在工作中表现出扎实的理论功底和很强的科研工作能力。她要当我的博士生,我很高兴,将自己的想法告诉了她,并要求她将其他工作停下来,全力以赴将这件事做好。我们在进一步深入调研和分析我校实力和现有条件后,决定利用周围清华大学、北京科技大学等学校的资源,联合有关企业,以天然气和煤气为原料的固体氧化物燃料电池技术开发作为我们的主攻目标。数年来,韩敏芳同志凭着对科学技术追求的顽强精神和意志,吃尽了苦头,在固体氧化物燃料电池的材料制备和构成方面做了大量的探索和研究,很多时候我都被她的这种精神所感动!这本书基本是她独立完成的,是她多年的研究成果。如果说我在其中的贡献,最多是在她碰到困难时我和她一起面对,在她需要支持的时候我尽量给她支持。

作为新一代发电装置的固体氧化物燃料电池(SOFC)技术,以其高效、洁净和对多种燃料的广泛适应性而有着广阔的市场应用前景,并成为目前发展最快的新能源技术之一。固体氧化物燃料电池既适合作为城市大型发电厂,又适合作为医院、商场、集体宿舍、边远山区的小型发电装置,热电联供,还可用于日常和国防行走机械的动力系统。SOFC 的开发,将是今后气体新能源应用的重大方向。尽管国内外都在这一领域开展了很多研究工作,这一专题的各种会议和论文数量也急剧增加,但应该看到 SOFC 技术还处于发展阶段,在其真正向产业化和商业化转化之前,还需要解决和稳定相关的制备技术;还要进一步探讨其组元材料及系统的制

备工艺,降低制作和运行费用。我们发现,国内有关这方面的探讨太少,为了促进和加快我国在此方面的研究进程,我们愿将我们数年来的研究结果公布出来,接受有关专家和企业的检验和指正。同时,我要说明的是,我们进行的这项科研项目完全是自筹进行的,由于经费的困扰,使这项科研向产业化推进的速度减慢,使韩敏芳同志的才华没有尽情地得到展露。我衷心希望对此项工作感兴趣的专家或企业家在各个方面给韩敏芳同志以关怀和帮助,我认为她是这方面值得培养的一位青年人才。

在本书将要出版的时候,我要特别感谢中国科学院物理研究所陈立泉院士、北京科技大学固体电解质冶金测试技术国家专业实验室李福迁教授、清华大学材料科学与工程系张中太教授,是他们指导和帮助了韩敏芳和我在这方面的科研工作。同时,我还要感谢香港大学陈清泉院士、哈尔滨工业大学凝聚态物理研究中心吕博士、电子工业部北京真空电子技术研究所副总工高陇桥高工,在我们研究期间给了我们无私的支持和鼓励,使我们的研究工作少走了很多弯路。我们还要感谢北京大华陶瓷厂孙再洪副厂长、齐德恒总工等为我们的研究工作提供了装备和材料方面的支持!为了保证本书论述的系统性和完整性,书中引用了大量的国内外文献资料。所有引用的文献在书中对应章节都做了详细标注。在这里对所有被引用文献作者的支持与帮助表示感谢。

教育部“长江学者奖励计划”特聘教授
中国矿业大学(北京)



2003年11月15日于北京

目 录

序一

序二

前言

第一章 绪论	1
第一节 燃料电池发展背景	1
第二节 燃料电池特点	3
第三节 燃料电池种类	4
第四节 燃料电池应用状况	6
一、用于大型发电厂	6
二、用于电能-热能耦合设备	6
三、用于小型供能设备	6
四、用于交通工具	7
第五节 固体氧化物燃料电池	7
第六节 SOFC 基本组成	9
一、电解质材料	9
二、阳极材料	10
三、阴极材料	10
四、连接体材料	10
五、封接材料及其他	10
六、单体电池组装	11
第七节 SOFC 技术发展状况	11
参考文献	14
第二章 固体氧化物燃料电池电解质材料	17
第一节 SOFC 电解质材料基本要求	17
第二节 SOFC 电解质材料发展现状	17
一、全稳定氧化锆	17
二、掺杂氧化铈	21
三、稳定的氧化铈	22
四、其他氧离子电导材料	23
第三节 电解质薄膜制备方法	24

一、电化学气相沉积	24
二、等离子喷涂	25
三、电泳沉积	26
四、溶胶-凝胶法	26
五、流延成型	27
六、轧膜成型	28
七、小结	29
第四节 全稳定氧化锆缺陷组成和电导性能	29
一、 M_2O_3 - ZrO_2 体系缺陷组成	29
二、YSZ 结构	32
三、YSZ 缺陷组成	35
第五节 YSZ 纳米粉体制备与性能表征	38
一、8YSZ 纳米粉体实验合成	39
二、YSZ 纳米超细粉体性能测试	39
三、 ZrO_2 粉体粒度和形貌	39
四、粉体中孔隙分布	47
五、相分析与晶胞参数	48
六、粉料成分	50
七、差热-热重分析	51
第六节 YSZ 纳米粉体成型	52
一、纳米粉体工艺性能探讨	52
二、YSZ 粉体干压成型	55
第七节 YSZ 电解质薄膜流延成型工艺	60
一、粉料性能对流延成型工艺影响	60
二、流延成型浆料体系	60
三、流延成型浆料制备	61
四、流延成型工艺过程	62
五、流延带干燥	62
六、流延成型坯体性能	63
第八节 YSZ 纳米粉体烧结性能	64
第九节 YSZ 电导性能	72
一、直流四端电极法	72
二、复合交流阻抗谱法	73
第十节 YSZ 晶相分析和化学稳定性	81
第十一节 YSZ 热膨胀性能	84

第十二节 YSZ 力学性能	85
参考文献	87
第三章 固体氧化物燃料电池阴极材料	92
第一节 SOFC 阴极材料基本要求	92
第二节 SOFC 阴极材料发展现状	93
一、钙钛矿结构材料——锰酸镧	93
二、钴酸镧 LaCoO_3	95
三、阴极薄膜制备方法	96
第三节 LaMnO_3 中缺陷组成——缺陷化学	97
第四节 Sr 掺杂 LaMnO_3 粉料的固相合成	101
第五节 LSM 材料体系性能	110
第六节 LSM/YSZ 复合材料体系研究	113
一、复合体系烧结性能	113
二、LSM/YSZ 复合材料体系中孔结构	115
三、LSM/YSZ 复合体系材料电性能	117
第七节 LSM 晶相分析与稳定性	121
第八节 LSM 热膨胀性能和力学性能	123
参考文献	124
第四章 固体氧化物燃料电池阳极材料	126
第一节 SOFC 阳极材料基本要求	126
第二节 SOFC 阳极材料发展现状	127
一、Ni/YSZ 金属陶瓷	127
二、其他阳极材料	128
第三节 Ni/YSZ 多孔结构模型	129
第四节 NiO/YSZ 阳极制备	130
一、原料性能	130
二、浆料体系	134
三、阳极薄膜制备	135
四、NiO/YSZ 瓷体烧结性能	138
第五节 阳极微观结构	141
一、成孔剂对孔结构影响	141
二、阳极多孔结构形成	143
第六节 晶相分析	144
第七节 NiO 还原和阳极材料电导性	145
第八节 热膨胀性能	149

参考文献	150
第五章 固体氧化物燃料电池连接体材料	153
第一节 SOFC 连接体材料基本要求	153
第二节 钙钛矿结构陶瓷材料——铬酸镧	153
一、铬酸镧的性质、相变和化学计量组成	154
二、铬酸镧的制备	156
三、铬酸镧烧结性	159
四、铬酸镧的稳定性	163
五、铬酸镧电导性	164
六、铬酸镧界面反应	167
七、铬酸镧热膨胀性	168
八、铬酸镧气密性	169
九、其他陶瓷材料	170
第三节 LaCrO_3/Cr 金属陶瓷	170
第四节 合金连接体材料	174
第五节 复合连接体材料	180
第六节 结语	182
参考文献	182
第六章 固体氧化物燃料电池封接材料	188
第一节 SOFC 封接材料基本要求	188
第二节 SOFC 封接技术发展现状	189
第三节 玻璃陶瓷材料	190
第四节 封接材料制备及性能测试方法	192
一、封接材料组分确定	192
二、封接材料制备	193
三、封接材料热膨胀系数测定	193
四、封接实施	196
五、气密性检测	196
六、抗热循环试验	196
七、强度测试	196
八、微观结构观察	199
第五节 SOFC 软封接材料	199
第六节 SOFC 硬封接材料	203
第七节 结语	209
参考文献	209

第七章 固体氧化物燃料电池单体系统·····	210
第一节 SOFC 热力学原理 ·····	210
第二节 SOFC 效率 ·····	213
一、电化学效率 ·····	213
二、其他效率 ·····	214
第三节 SOFC 中极化现象 ·····	214
一、活化极化 ·····	215
二、浓差极化 ·····	215
三、反应极化 ·····	216
四、欧姆极化 ·····	216
第四节 SOFC 功率输出 ·····	216
第五节 SOFC 电极反应基本原则 ·····	221
第六节 SOFC 阳极反应 ·····	221
第七节 SOFC 阴极反应 ·····	224
参考文献·····	225
第八章 固体氧化物燃料电池堆·····	227
第一节 管状设计电池堆·····	227
第二节 基片式设计电池堆·····	229
第三节 独石型设计电池堆·····	231
第四节 平板式设计电池堆·····	232
第五节 各种结构 SOFC 电池堆比较·····	234
参考文献·····	234
第九章 结语·····	236

第一章 绪 论

第一节 燃料电池发展背景

现代社会中,人们的衣食住行都紧紧地与能源供应和消费相联系,如烧火做饭、取暖、照明、交通运输、工业生产等都离不开能源消费。据 2002 年统计,目前世界范围内一次能源消费结构中,仍然以化石类能源消费为主,比例为 90.3%,其中石油占 40.0%,煤炭 27.3%,天然气 23.0%,核能和水电等仅为 9.7%。化石类能源是不洁净能源,在满足人们绝大部分能源需求的同时,也向自然界排放了大量的废水、废气、废渣,造成了酸雨危害、温室效应、臭氧层破坏和潜在的雌性化危害及化学定时炸弹的威胁等全球性环境问题^[1]。美国加利福尼亚州立大学的研究结果表明,在洛杉矶的居民中,每年由于空气污染致死的人数超过 1600 人,每年的经济费用大约为 1 亿美元^[2]。《洛杉矶时报》报道,在 239 个大都市中,每年由于污染导致 64 000 人死亡^[2]。美国肺协会(American Lung Association, ALA)的统计结果表明:和环境污染相对较小的地区相比,生长在南加利福尼亚州地区的孩子,肺功能普遍下降 10%~15%^[2]。在中国,化石类燃料比例更大,为 94.7%(表 1.1)。从总体上讲,中国富煤贫油,是世界上少数几个以煤炭为主要能源的国家,煤炭在一次能源生产和消费构成中占 70% 以上,而煤炭的污染又居各种燃料之首^[2](图 1.1)。

表 1.1 中国与世界主要国家一次能源构成/ %

国家	石油	天然气	煤炭	核能	水电
美国	39.8	26.3	24.6	8.6	1.1
加拿大	35.7	28.5	11.2	12.5	12.0
法国	39.0	11.9	6.1	40.0	3.0
德国	40.5	18.3	28.9	11.7	0.5
英国	38.2	28.0	23.0	10.5	0.31
俄罗斯	23.1	49.3	21.0	4.5	2.1
南非	19.7	—	77.2	2.7	0.2
日本	56.2	11.3	17.1	14.1	1.3
印度	31.8	7.45	56.2	0.6	2.8
中国	17.4	1.9	75.0	—	5.7
世界平均	40.0	23.0	27.2	7.2	2.5

从世界能源发展趋势来看,在未来 50 年,世界能源结构仍然是以化石燃料为主导,以可再生能源和新能源为补充,开发和使用经济、洁净能源(包括可再生和不可再生能源)是 21 世纪世界能源科技的主题。

一般而言,化石类燃料都是通过燃烧,将燃料的化学能转化为热能,或直接利用,或继续转化为电能,或合成产品如汽油、酒精等其他二次能源,再被利用。化石类能源在上述利用过程中,会放出 CO 、 CO_2 、 NO_x 、 SO_2 、颗粒物等,严重污染环境。另外,能量利用效率也不够理想。作为 21 世纪世界范围内大力发展和推广的燃料电池技术,通过电化学反应过程使化石类燃料中的化学能直接转化为电能,可大大降低污染^[2](图 1.1 和表 1.2);同时由于能量转换不受卡诺循环限制,能量利用效率也得以大大提高,达到 40%~80%^[3]。

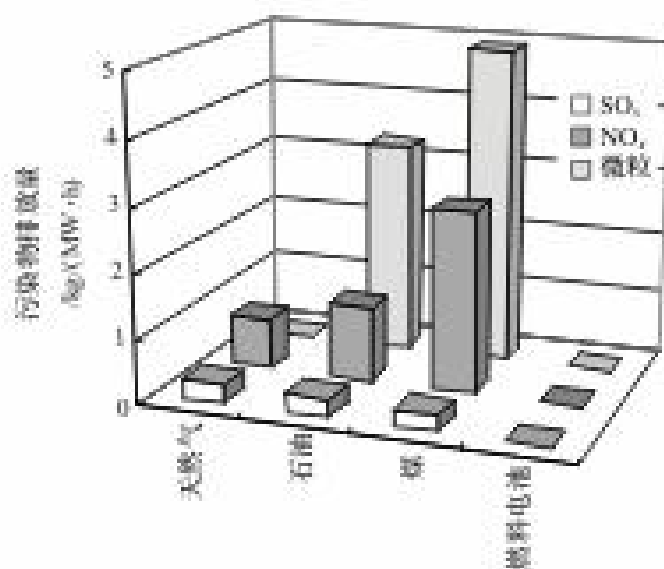


图 1.1 化石能源燃烧释放的污染物与燃料电池技术的比较

表 1.2 普通发电技术和燃料电池发电的污染比较

标准污染物质	美国实际平均排放/ [lb ¹⁾ / (MW·h)]	燃料电池排放量/ [lb ¹⁾ / (MW·h)]
NO_x	7.65	0.016
CO	0.34	0.023
活性有机气体 (ROG)	0.34	0.0004
硫氧化物 (SO_x)	16.1	0
颗粒物 (PM10)	0.46	0
二氧化碳 (CO_2)	2.43	1.13

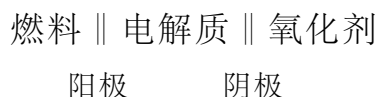
1) lb 为非法定单位, 1lb = 0.453 592kg, 下同。

具有清洁、安静、高效和可压缩性的燃料电池技术是解决化石类燃料污染环境的最有效的技术之一^[2], 也是我国“新能源和可再生能源发展纲要”中优先支持的

项目^[4]。燃料电池的历史^[5]可以追溯到 1839 年 S . W . Grove 进行的试验。从 1839 年到 20 世纪初期,很多人尝试通过燃料电池将煤或碳直接转化为电能,但都没有成功。1932 年, F . Bacon 利用氢气和氧气,以碱性电解质和金属镍为电极,成功地试制了第一台燃料电池。1952 年, Bacon 及其合作者完成了 5kW 的燃料电池系统。燃料电池技术的蓬勃发展始于 20 世纪 50 年代。对 NASA 的空间飞船而言,核能太危险,普通电池太重,太阳能电池很难处理,最合适的选择为燃料电池。Gemini 公司和 Space Shuttle 公司共同完成了这一项目,为阿波罗 (Apollo) 登月飞船提供了动力,揭开了燃料电池发展的新篇章。

第二节 燃料电池特点

燃料电池(fuel cell)是把反应物的化学能直接转化为电能的电化学装置,由阳极、阴极及两极之间电解质组成,表示为



操作原理示意图如图 1.2。在阳极一侧持续通以燃料气,如 H_2 、 CH_4 、煤气等,阴极一侧通入氧气或空气,通过电解质离子传导,在阴极和阳极发生电子转移,即在两极之间产生电势差,从而形成一个电池。连接两极,在外电路中形成电流,便可带动负载工作。与一般电池(battery)不同,普通电池需要事先将电能转化为化学能储存于其中,而燃料电池是一种发电装置,只要保证燃料供应,就能够持续不断的产生电能。

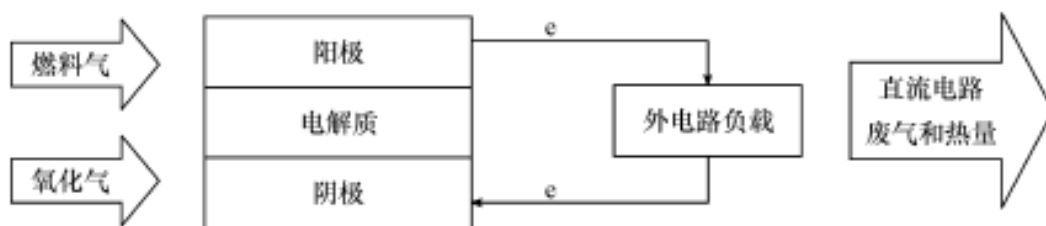


图 1.2 燃料电池操作原理示意图

燃料电池系统具有以下特点:

- 1) 能量转化率高。燃料电池直接将燃料中化学能转换为电能,避免了化学能到热能,再到机械能,然后到电能过程中的能量损失,具有高达 45%~60% 的能量转换效率,如果通过热电共生同时利用高温洁净热能,能量转换效率可以达到 80%。
- 2) 环境保护性。通过燃料电池系统释放出的污染物比直接燃烧要降低几个数量级(图 1.1 和表 1.2),可有效地保护环境。

3) 模块设计,结构紧凑。设备可以模块化,尺寸灵活性大,发电量易于调节。

4) 位置灵活性。燃料电池是一种独立的发电体系,由于没有运动部件,所以没有噪声污染,可以方便使用,随意放置,不受周围环境限制。

5) 可以采用多种燃料。高温操作型燃料电池不需要外部还原系统,在这一方面更具有优势。

第三节 燃料电池种类

根据电解质种类不同,燃料电池可以分为五类: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)、质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC),各种燃料电池的组成特点和操作性能见表 1.3^[6]。

表 1.3 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	固体 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 (YSZ)	熔融的 Li_2CO_3 - K_2CO_3	磷酸 H_3PO_4	KOH 溶液	过氟磷酸膜
电解质支撑体	无	LiAlO_2	SiC	石棉	无
阴极	Sr 掺杂 LaMnO_3	Li 掺杂 NiO	C 上聚四氟乙烯 键合 Pt	Pt-Au	C 上聚四氟乙烯 键合 Pt
阳极	Ni/YSZ	Ni	C 上聚四氟乙烯 键合 Pt	Pt-Pd	C 上聚四氟乙烯 键合 Pt
连接体	掺杂 LaCrO_3	Ni 涂覆的 无应力钢	玻璃碳	Ni	石墨
工作温度	$800 \sim 1000^\circ\text{C}$	650°C	200°C	100°C	80°C
工作压力	$1\text{atm}^{1)}$	$1 \sim 3\text{atm}^{1)}$	$1 \sim 8\text{atm}^{1)}$	$1 \sim 10\text{atm}^{1)}$	$1 \sim 5\text{atm}^{1)}$
燃料	H_2, CO	H_2, CO	H_2	H_2	H_2
氧化剂	O_2	$\text{O}_2 + \text{CO}_2$	O_2	O_2	O_2
杂质的兼容性	$< (10 \sim 100) \times 10^{-6}\text{S}$	$< \times 10^{-6}\text{S}$	$< 1\% \sim 2\% \text{CO},$ $< 50 \times 10^{-6}\text{S}$	无 CO_2, CO 无 S	$< 50 \times 10^{-6}\text{CO},$ 无 S

1) atm 为非法定单位, $1\text{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$, 下同。

碱性燃料电池是最先应用的燃料电池系统。在 1973 年阿波罗登月飞船中的首次使用^[7], 引起了人们普遍关注, 目前的应用仍然集中在宇宙飞船中; 质子交换膜燃料电池也主要应用在空间技术和交通方面, 目前奔驰、本田、福特等大的汽车公司都有燃料电池汽车上路试运行^[8,9]; 作为发电站应用, 目前最具有商业化条件的是磷酸盐燃料电池(PAFC), 被称为第一代的燃料电池系统; 其次是被称为第二代的熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)系统; 然后是第三代的固体氧化物燃料电池(SOFC)。各种燃料电池的技术状况及应用情况见表 1.4 和表 1.5^[3]。

表 1.4 燃料电池技术数据

电池技术	工作温度/ °C	系统效率/ %	商业可行性	启动时间/ h
PEMFC	70~90	32~40	1999 后	< 0.1
PAFC	205	36~45	1993 年开始	1~4
MCFC	650	43~55	1999 后	5~10
管状 SOFC	800~1000	43~55	1999 后	5~10
平板式 SOFC	800~1000	43~55	2000 后	5~10
高温下 FC 整体循环	各种	55~65	2000 后	5~10

表 1.5 燃料电池的应用状况

应用技术	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC(管状)	SOFC(平板式)
中心电站	不可能	不可能	很可能	很可能	考虑中
分散电站	考虑中	很可能	很可能	很可能	考虑中
匹配动力	不可能	很可能	很可能	很可能	考虑中
居民发电组	很可能	不可能	不可能	不可能	考虑中
商业发电组	很可能	很可能	考虑中	不可能	考虑中
轻工业用热电共生	考虑中	很可能	很可能	很可能	考虑中
重工业用热电共生	—	不可能	很可能	很可能	考虑中

磷酸盐燃料电池能量转化效率为 40%~50%, 目前已走向实用化, 1977 年美国首先建成兆瓦级电池发电站, 为工业、民用提供电力。熔融碳酸盐型燃料电池以天然气为燃料, 能量转化效率高达 50%~60%, 美国能源部预测 MCFC 是 21 世纪的主要能源利用方式。美国能源研究有限公司已经成功地开发了 100kW 级发电装置; 日本也制定月光计划, 主要研究开发 MCFC。SOFC 是一种新兴的能源系统, 1997 年 8 月, 美国能源部(Department of Energy, DOE)与西屋电气公司(Westinghouse Electric Company)联手, 投资 20.2 亿美元, 研制开发 250kW 和 2.5MW 的 SOFC 系统^[10]。我国在民用发电的 PAFC、MCFC、SOFC 等方面迄今还是空白, 国家准备在这方面进行重点研究开发, 力争到 2010 年完成一定规模的示范电站和