

固体氧化物燃料电池*

彭苏萍¹ 韩敏芳^{2,†} 杨翠柏² 王玉倩²

(1 中国矿业大学北京校区资源学院 北京 100083)

(2 中国矿业大学北京校区化学与环境工程学院 北京 100083)

摘要 高效、洁净、全固态结构、高温运行的固体氧化物燃料电池(SOFC)是把反应物的化学能直接转化为电能¹的电化学装置,这种新型发电技术是目前发展最快的能源技术之一,有望在近年内走向商业化应用。SOFC 单体电池由致密的电解质和多孔的阳极、阴极组成,现在主要发展了管状结构和平板式结构两种形式。单体电池通过致密的连接体材料以各种方式组装成电池组,广泛应用于大型发电厂、热电耦合设备、小型供能系统和交通工具等,市场前景广阔。

关键词 固体氧化物燃料电池(SOFC),新型能源

Solid oxide fuel cells

PENG Su-Ping¹ HAN Min-Fang^{2,†} YANG Cui-Bai² WANG Yu-Qian²

(1 Department of Resources Development Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China)

(2 Department of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China)

Abstract Solid oxide fuel cells (SOFCs) convert chemical energy in the reaction materials to electrical energy directly, and are characterized by their high efficiency, cleanliness, all-solid structure, and high temperature operation. This new technology is one of the fastest developing forms of energy source, and may well be applied commercially in the near future. A single cell consists of a dense electrolyte between a porous anode and cathode, in a seamless tube or flat-plate structure. The cells are then stacked together in various ways with dense interconnecting components. SOFCs may be used in large power stations, thermal electric co-generators, small power supply systems, transportation vehicles, and so on, and have great market potential.

Key words solid oxide fuel cell, new energy source

1 固体氧化物燃料电池发展背景和技术现状

燃料电池的历史可以追溯到 1839 年,固体氧化物燃料电池(简称 SOFC)的开发始于 20 世纪 40 年代,但是在 80 年代以后其研究才得到蓬勃发展。以美国西屋电气公司(Westinghouse Electric Company)为代表,研制了管状结构的 SOFC,用挤出成型方法制备多孔氧化铝或复合氧化锆支撑管,然后采用电化学气相沉积方法制备厚度在几十到 100 μm 的电解质薄膜和电极薄膜。1987 年,该公司在日本安装

的 25kW 级发电和余热供暖 SOFC 系统,到 1997 年 3 月成功运行了约 1.3 万小时;1997 年 12 月,西门子西屋公司(Siemens Westinghouse Electric Company)在荷兰安装了第一组 100kW 管状 SOFC 系统,截止到 2000 年底关闭,累计工作了 16 612 小时,能量效率为 46%。2002 年 5 月,西门子西屋公司又与加州大学合作,在加州安装了第一套 220kW SOFC 与气体涡轮机联动发电系统,目前获得的能量转化效率为 58%,预测有望达到 70%。接下来准备在德

* 国家杰出青年科学基金(批准号 50025413)资助项目

2003-03-19 收到初稿 2003-04-21 修回

† 通讯联系人. E-mail: hmf121@hotmail.com, hmf@cumb.edu.cn

国安装 320kW 联动发电系统,建成 1MW 的发电系统,预计 2005 年底,管状结构 SOFC 走向商业化.同时,日本三菱重工长崎造船所、九州电力公司和东陶公司、德国海德堡中央研究所等也进行了千瓦级管状结构 SOFC 发电试验.

另外,加拿大的环球热电公司(Global Thermoelectric Inc.),美国 GE(前身为 Honeywell International),SOFCo、Z-tek 等公司在开发平板型 SOFC 上取得进展,目前正在对千瓦级模块进行试运行.平板型 SOFC 主要采用陶瓷成型工艺,生产成本低,功率密度高.环球热电公司获得的功率密度,在 700℃ 运行时,达到 $0.723\text{W}/\text{cm}^2$.2000 年 6 月,完成了 1.35kW 电池系统运行 1100 小时试验,有望在 2003 年底实现家庭用平板式 1—25kW 的 SOFC 商业化.日本工业技术院电子技术综合研究所从 1974 年开始研究 SOFC,1984 年进行了 500W 发电试验,最大输出功率为 1.2kW.日本新阳光计划中,以产业技术综合开发机构(NEDO)为首,从 1989 年开始开发基础制造技术,并对数百千瓦级发电机组进行测试.1992 年开始,富士电机综合研究所和三洋电机在共同研究开发数千瓦级平板型模块的基础上,组织了 7 个研究机构,共同开发高性能、长寿命的 SOFC 材料及其基础技术.三菱重工神户造船所与中部电力合作,于 1996 年创造了 5kW 级平板型 SOFC 模块成功运行的先例;1998 年获得最大的功率密度 $0.35\text{W}/\text{cm}^2$ (正常为 $0.15\text{—}0.2\text{W}/\text{cm}^2$);2000 年 9 月 11 日,实现了功率输出为 15kW 的平板式 SOFC,连续运行 1000 小时无衰减.德国西门子公司 1995 年开发出 10kW 级(利用的氧化剂是氧,若用空气则为 5kW)的平板型 SOFC,1996 年又推出 7.2kW 级模块(利用的氧化剂是空气).德国尤利希研究中心(Researcher Center Juelich),Fraunhofer 陶瓷技术和烧结材料研究院(Fraunhofer Institute Ceramic Technology and Sinter Material)等都获得了数千千瓦级的功率输出.瑞士 Sulzer Technology Corp. 积极开发家庭用 SOFC,目前已经开发出 1kW 级模块.

英国的“先进燃料电池计划”开始于 1992 年.1993 年,该计划又并入英国“新能源和可再生能源计划”,目标是到 2005 年实现 SOFC 现场试验和示范.同时,以英、法、荷等国家的大学和国立研究所为中心的研究机构,正在积极研究开发中、低温型 SOFC 电池材料.为推动 SOFC 发展,欧共体 1994 年建立了“欧洲十年 燃料电池研究发展和演示规划”

项目,目的是集中力量,加速推动 SOFC 的商业化.

在汽车应用领域,SOFC 发展也很活跃.奔驰汽车制造公司 1996 年对 2.2kW 级模块试运行达 6000 小时.2001 年 2 月 16 日,由 BMW 与 Delphi Automotive System Corporation 合作近两年研制的第一辆由 SOFC 作为辅助电源系统(Auxiliary Power Unit, APU)的汽车在慕尼黑问世,作为第一代 SOFC/APU 系统,其功率为 3kW,电压输出为 21V,其燃料消耗比传统汽车降低 46%;第二代目标是 5kW SOFC 系统,预计尺寸为 $500 \times 500 \times 250\text{mm}$,电压输出为 42V.其他如 Toyota, Nissan, Honda, Ford 等汽车公司都有自己的 SOFC 项目,有望 3—5 年实现 SOFC 商业化应用.

在国外快速发展的势态下,我国国内技术水平则明显落后.中国科学院上海硅酸盐研究所、中国科学院大连化学物理研究所、中国科学技术大学、吉林大学、清华大学等单位为代表,相继开展了固体氧化物燃料电池研究.中国矿业大学(北京校区)从 1998 年开始 SOFC 基础材料研究,独立完成了电解制材料 YSZ 纳米超细粉体制备,采用流延成型工艺制备了 $100 \times 100 \times 0.12\text{mm}$ 的 YSZ 电解质薄膜,其瓷体致密度达到 96%—99%,电导率(1000°C) $0.16\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,单体电池电压输出 1.18V;同时还开展了电极材料、连接体材料研究,试验探索了高温燃料电池封接工艺,试制了单体电池,组装了串联电池组.

2 固体氧化物燃料电池工作原理

和一般燃料电池一样,SOFC 也是把反应物的化学能直接转化为电能电化学装置,只不过工作温度较高,一般在 $800\text{—}1000^\circ\text{C}$.它也是由阳极、阴极及两极之间的电解质组成.

在阳极一侧持续通入燃料气,例如 H_2 、 CH_4 、煤气等,具有催化作用的阳极表面吸附燃料气体例如氢,并通过阳极的多孔结构扩散到阳极与电解质的界面.在阴极一侧持续通入氧气或空气,具有多孔结构的阴极表面吸附氧,由于阴极本身的催化作用,使得 O_2 得到电子变为 O^{2-} ,在化学势的作用下, O^{2-} 进入起电解质作用的固体氧离子导体,由于浓度梯度引起扩散,最终到达固体电解质与阳极的界面,与燃料气体发生反应,失去的电子通过外电路回到阴极.其电化学反应过程如图 1^[1].

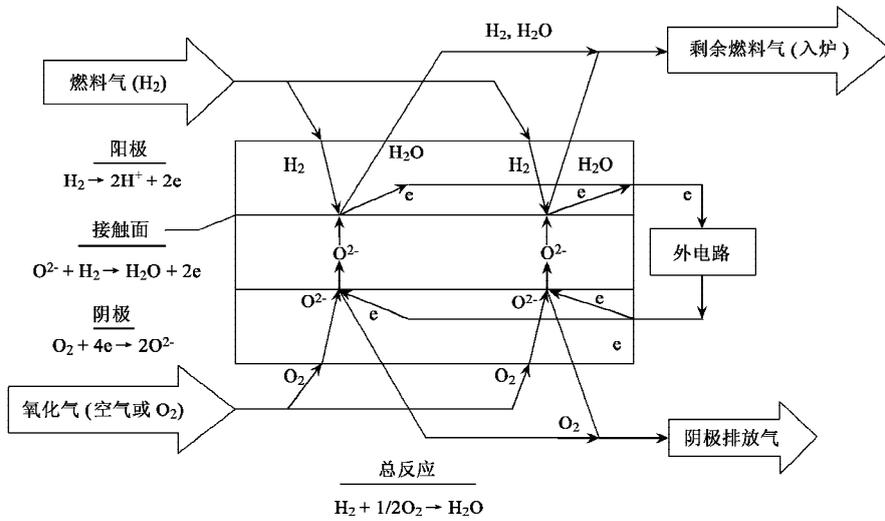


图1 氧离子电导燃料电池电化学反应过程示意图

SOFC 采用了陶瓷材料作电解质、阴极和阳极，全固态结构，除具有一般燃料电池系统的特点外，它的燃料无需是纯氢，可以采用其他可燃气体；同时，SOFC 不必使用贵金属催化剂。陶瓷电解质要求高温运行（600—1000℃），加快了反应进行，还可以实现多种碳氢燃料气体的内部还原，简化设备；同时系统产生的高温、清洁高质量热气，适于热电联产，能量利用率高达 80% 左右，是一种清洁高效的能源系统。

3 固体氧化物燃料电池的组成和结构

单体燃料电池主要组成部分由电解质（electrolyte）、阳极或燃料极（anode, fuel electrode）、阴极或空气极（cathode, air electrode）和连接体（interconnect）或双极分离器（bipolar separator）组成。

电解质是电池核心，电解质性能直接决定电池工作温度和性能。目前大量应用于 SOFC 的电解质是全稳定 ZrO_2 陶瓷。纯 ZrO_2 在 1000℃ 电导率很低，只有 $10^{-7} S \cdot cm^{-1}$ ，接近于绝缘物质。在 ZrO_2 中掺入某些二价或三价金属氧化物（如 CaO, Y_2O_3 ），低价金属离子占据了 Zr^{4+} 位置，结果不仅使 ZrO_2 从室温到高温（1000℃）都有稳定的相结构（萤石结构），而且由于电中性要求，在材料中产生了大量的 O^{2-} 空位，因而增加了 ZrO_2 的离子电导率，使其高温（800—1000℃）电导率达到 $10^{-2}—10^{-1} S \cdot cm^{-1}$ 以上，同时扩展了离子导电的氧分压范围。目前常用 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 （简称 YSZ）为电解质材料，其离子

电导率在氧分压变化十几个数量级时，都不发生明显变化。

电极材料本身首先是一种催化剂。对 SOFC 阳极材料，要求电子电导高，在还原气氛中稳定并保持良好透气性。常用的材料是 Ni 粉弥散在 YSZ 中的金属陶瓷。SOFC 阴极材料在高温氧气气氛环境工作，起传递电子和扩散氧作用，应是多孔洞的电子导电性薄膜。要求阴极材料具有高电导率、高温抗氧化性以及高温热稳定性，并且不与电解质发生化学反应。大量实验证明 $La_xSr_{1-x}MnO_3$ 是首选的阴极材料。

连接体材料在单电池间起连接作用，并将阳极侧的燃料气体与阴极侧氧化气体（氧气或空气）隔离开来。在 SOFC 中，要求连接体材料在高温下、氧化和还原气氛中组成稳定、晶相稳定、化学性能稳定，热膨胀性能与电解质组元材料相匹配，同时具有良好的气密性和高温下良好的导电性能。钙钛矿结构的铬酸镧（ $LaCrO_3$ ）常用作 SOFC 连接体材料，此外高温低膨胀合金材料作为平板型 SOFC 连接体材料也是研究的热点。

4 固体氧化物燃料电池组

单体燃料电池只能产生 1V 左右电压，其功率是有限的，为了获取大功率 SOFC，必须将若干个单电池以各种方式（串联、并联、混联）组装成电池组^[21]，目前主要发展了管式结构和平板式结构两种形式。

管状结构 SOFC^[3,4]是最早发展的一种形式，单电池由一端封闭、一端开口的管子构成，如图 2(a)

所示. 最内层是多孔支撑管, 由里向外依次是阴极、电解质和阳极薄膜. 氧气从管芯输入, 燃料气通过管子外壁供给. 目前管状结构单电池已经运行了数万小时. 单电池通过阴、阳极间连接形成电池堆, 如图 2(b) 所示^[5], 阳极与连接体相接形成串联, 阳极与阳极相接形成并联结构. 6 个串联单电池为一组, 3 组并联在一起形成一个基本单元^[6], 8 个基本单元即 144 个单电池形成电池堆, 发电功率约 3kW^[7], 14 个上述结构连接在一起可望达到 200kW^[8]. 管状结构 SOFC 是目前较成熟的一种形式.

注, 这种几何形状简单的设计使其制作工艺大为简化. 平板式 SOFC 的结构组成如图 3^[9], 阳极、电解质、阴极薄膜组成单体电池, 两边带槽的连接体连接相邻阴极和阳极, 并在两侧提供气体通道, 同时隔开两种气体. 目前平板式 SOFC 也在进行千瓦量级电池堆的试验.

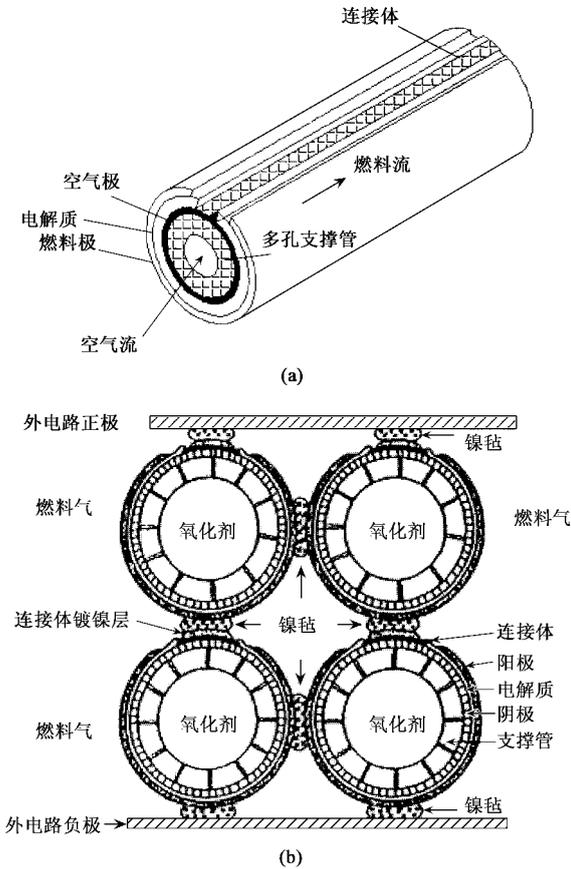


图 2 管式结构固体氧化物燃料电池组
(a) 单体电池 (b) 单电池间的连接

管状结构电池堆单体电池自由度大, 不易开裂; 采用多孔陶瓷作为支撑体, 结构坚固; 不用高温密封, 容易连接. 但是, 电流要流经管状阴极和阳极内对壁, 路径长, 由于材料电导率低, 内阻欧姆损失大; 支撑管重量和体积大, 能量密度低; 支撑管厚, 气体扩散通过此管变成速率控制步骤; 必须采用电化学汽相沉积 (EVD) 工艺制备电解质和电极层, 生产成本低.

平板式结构 SOFC 近几年才引起了人们的关

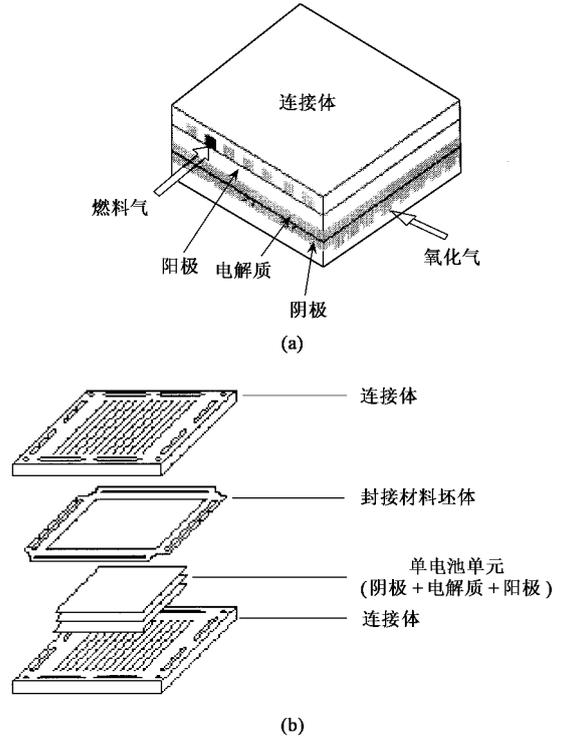


图 3 平板式结构固体氧化物燃料电池组
(a) 单体电池结构 (b) 电池堆结构

平板式结构 SOFC 电池堆中, 电池串联连接, 电流依次流过各薄层, 路径短, 内阻欧姆损失小, 能量密度高, 结构灵活, 气体流通方式多, 组元分开制备, 工艺简便, 组元分别组装, 电池质量容易控制; 电解质薄膜化, 可以降低工作低温 (700—800℃), 从而可采用金属连接体. 目前的难点是实现气体密封, 采用陶瓷-玻璃压缩封闭, 易造成层间裂纹, 连接处电阻高, 损失大.

5 固体氧化物燃料电池应用前景

作为新一代高效洁净能源的固体氧化物燃料电池是一种新型发电装置, 其高效率、无污染、全固态结构和对多种燃料气体的广泛适应性等, 是其广泛应用的基础.

对用于功率范围在若干兆瓦级的大型发电厂燃

料电池系统而言,不仅要求其经济性好,而且还要求其发电效率高,对燃料纯度要求低,连续运行寿命长,结构简单等。SOFC 可用天然气作燃料,特别适合用于大型发电厂。热电站中电能——热能耦合设备可同时提供电能和可利用热,比单独生产这两种能量节省燃料 15%—30%。功率在 10kW 之内的小型 SOFC 特别适合家庭用电需要,国外很多家公司都看好这一市场,正在积极开发。此外开发功率为 1—3kW 小型燃料电池,还可用于电器设备,将燃料电池生产的直流电直接供给计算机或空调器等,以避免通过换流器产生的损耗。用于交通工具也是人们探索的目标,对固体氧化物燃料电池而言,其关键是如何降低电池启动时间。

SOFC 商业化比人们预想的要快,在 2003—2005 年间,其费用目标为 800 \$/kW,2010 年降到 400 \$/kW。此时,将是真正的高效、洁净能源——燃料电池时代。SOFC 技术开发和应用,具有重要的环保意义、经济意义和社会意义。

参 考 文 献

[1] Minh N Q , Takahashi T. Science and technology of ceramic fuel cells , Elsevier Science B V , ISBN 0-444-895668-X , U. S. A. 1995 ,11 5

[2] Minh N Q , Science and Technology of Zirconia(V). In : Badwal S P S , Bannister M J , Hannink R H J eds. Lancaster , PA , USA :Technomic Publishing Company , 1993 652

[3] Isenberg A O. In :1982 National Fuel Cell Seminar Abstracts , November 14 - 18 ,1982 ,Newport Beach ,CA , Courtesy Associates , Washington , DC ,1982 , 154

[4] Eds. Berry D A , Mayfield M J. Fuel Cells - Technology Status Report , Report No. DOE/METC - 89/0266 ,U. S. Department of Energy , Washington ,DC ,1988

[5] Westinghouse Electric Corporation. Solid Oxide Fuel Cell Power Generation System ,The Status of the Cell Technology——A Topical Report , Report No. DOE/ET/17089 - 15 , U. S. Department of Energy , Washington ,DC ,1988

[6] Westinghouse Electric Corporation. High Temperature Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Power Generation System , Quarterly Summary Report , July1 , 1983 - September 30 ,1983 , Report No. DOE/ET/17089 - 1972 , U. S. Department of Energy , Washington ,DC ,1985

[7] Veyo S E. In :1988 Fuel Cell Seminar Abstracts , October 23 - 26 ,1988 , Long Beach , CA , Courtesy Associates , Washington ,DC ,1988 , 13

[8] Lundberg W L. Solid Oxide Fuel Cell Cogeneration System Conceptual Design , Report No. GRI - 89/0162 , Gas Research Institute , Chicago , 1989

[9] Minh N Q. J. Am. Ceram. Soc. , 1993 76 563

· 信息服务 ·



Rensselaer

美国伦斯勒理工学院招生信息

Troy , New York , U. S. A.

February , 2004

JOIN OUR GRADUATE SCHOOL IN PHYSICS

Ph. D. in Department of Physics , Applied Physics , and Astronomy

Areas of research : Terahertz Imaging and spectroscopy , Terascale Electronics and photonics , Nano-Particles Physics , Bio-physics , Origins of Life , Astronomy , Elementary Particles Physics. Teaching , research assistantships , and fellowships are available.

Application : <http://www.rpi.edu/dept/grad-services/>

Information : <http://www.rpi.edu/dept/phys/>

E-mail : gradphysics@rpi.edu