

·学科进展与展望·

固体氧化物燃料电池的现状与发展

李 箭 肖建中

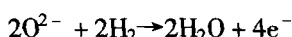
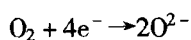
(华中科技大学材料科学与工程学院, 武汉 430074)

[摘 要] 固体氧化物燃料电池是将燃料中的化学能直接转化为电能电化学装置,具有高效率、零污染、无噪声等特点。它可以为民用、商业、军事和交通运输等提供高质量的电源。这一技术的成功应用对于缓解能源危机、满足对电力数量和质量的需求、保护生态环境和国家安全都具有重大的意义。本文简略地介绍了固体氧化物燃料电池及其现状和存在的问题,并就作者的观点提出了值得深入研究的课题。

[关键词] 固体氧化物燃料电池(SOFC), 现状, 发展

1 固体氧化物燃料电池

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一个将化石燃料中的化学能转换为电能的发电装置。这里所谓的化石燃料可以是天然气、煤气、汽油或柴油,以及其他碳氢化合物。能量转换是通过电极上的电化学反应来进行的,阴极和阳极反应分别为:



通过燃料重整可以从天然气等碳氢化合物中得到 H_2 ,而 O_2 则来源于空气。图1为SOFC工作原理示意图。

图2是传统发电与SOFC电站的一个比较。从中可以看出,利用SOFC产生的能量转换没有燃烧和机械过程,从而极大地提高了能量转化效率,避免了 NO_x 、 SO_x 、 CO 、 CO_2 以及粉尘等污染物的产生;而且安静、可靠,对电力的质量有良好的保证。SOFC的工作温度通常在600—1000℃的范围内,其副产品是高质量的热和水蒸气。因此,在提供电力的同时,SOFC还可以提供热水和取暖。在同时利用电和热的情况下,能量的转化效率可以高达85%^[1]。与在低温工作的质子膜燃料电池(PEM)相比,除效率高以外,SOFC还避免了使用贵金属电极材料(如Pt),消除了CO对电极的毒化,降低了对于燃料质量的要求,从而增加了应用燃料的灵活性。与在相对高

温工作的熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)相比,SOFC具有非常高的功率密度,而且没有液态的熔盐腐蚀介质,排除了燃料电池材料的热腐蚀。

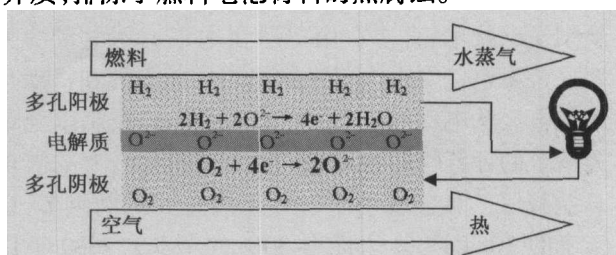


图1 固体氧化物燃料电池原理示意图

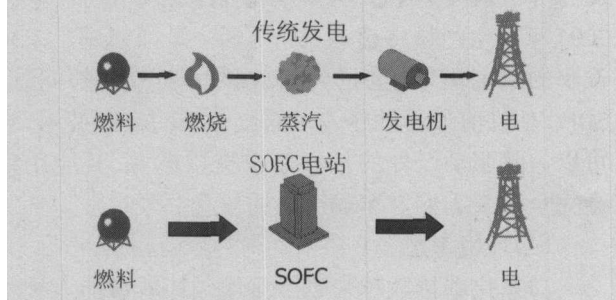


图2 SOFC与传统发电方式的比较

如同电池一般,SOFC可以设计成一定大小功率的基本标准组件,如3 kW,5 kW或10 kW等。根据用电的需求,灵活地增加或减小电站的供电能力。SOFC是一个独立的发电系统,可以方便地应用于需要电力的地方,而不需要昂贵的电力传输系统。这

本文于2004年3月29日收到。

就是常说的分散发电。这一特点对于电网所不能及的偏远地区、移动设施或输电系统已经固定而无法改变的大城市(如纽约、芝加哥等)显得尤为重要。

2 研究开发固体氧化物燃料电池的意义

综上所述,SOFC是一种高效、节能、清洁、安静和可靠的发电装置。研究和开发这一技术的原动力主要来自以下几个方面:

(1) 电力需求

由于对电力需求的持续增长,世界上每年都有相当的发电量投入安装使用。就我国而言,2003年安装发电机组30GW,2004年将新增35GW^[2]。据预测,在未来的20年里,世界对于电力的需求将成倍增加,多数来源于发展中国家^[1]。然而,传统发电站所在地通常不是电力需求的地方,电力传输系统必不可少。由于电力传输系统耗资巨大,所以并没有得到同步的发展,尤其在发展中国家和偏远地区,电力系统还处于相当落后的地步。因此,分散发电技术受到了世界各国广泛的重视。SOFC正是这种逐渐将传统的中心供电体系改变为分散供电体系的新型发电技术,直接在用户所在地根据用电量的需要安装发电。对电力需求的另一方面表现在机动车辆用电。从电动锁、电动窗到车内气候控制以至更为精致的计算机跟踪系统,机动车辆对电力的需求日益膨胀。目前在世界上约有6亿辆汽车,在未来的10年内预计将有30%的增长。1990年以来,我国经济处于持续高速发展,汽车数量剧增。2003年我国生产汽车444万辆,比往年增加34%;2004年的生产量将超过500万辆^[2]。如何满足未来汽车的用电需求,也是目前应该认真考虑的问题。SOFC是目前最受世界关注的汽车辅助电源技术,它可以为除驱动以外的任何需求提供电源,其应用将会完全改变人们对车辆用电的概念。

(2) 环境考虑

二氧化碳排放越来越严重地破坏着目前人类赖以生存的地球,其主要来源是传统的电力工业和机动车辆尾气。由于汽车数量的急剧增加,我国许多城市已经笼罩在汽车尾气的烟幕之中,空气污染严重到了急需解决的程度。如前所述,SOFC技术的应用将有效地降低发电过程和汽车尾气中氮、碳等氧化物的形成,极大地降低温室气体的排放量,从而减缓地球的温室效应和空气污染。目前,电力工业部门对于有害气体危害地球的严重性的认识日益加深,都在积极地寻找更为先进的能源技术以求充分

利用丰富的化石燃料资源。

(3) 国家安全

目前,美国50%以上的原油依赖进口,到2020年,其进口量将增加到62%^[1],从而使得美国在政治和经济上可能受制于石油输出国,危及其国家安全。因此,美国政府在2003年宣布在随后的5年内投入12亿美元研究开发氢能源和燃料电池以缓解美国对石油进口的依赖。通过SOFC技术高效率地利用其国内低成本的煤炭和其他资源,美国将极大地减少对石油进口的依赖程度。欧共体在2003后期也宣布,在原有的燃料电池投入之上,追加28亿欧元,作为未来10年里发展氢能技术的资金^[3]。我国的石油资源极为有限。由于经济的持续高速增长,我国越来越多地进口原油。1993以前,我国还是石油出口国,然而,到2003年,我国进口石油多达8700万吨。如果加上成品油,总数超过1亿吨^[2]。为了避免类似目前美国所面临的危机,从现在起,对于高效率的能源技术SOFC,应该给予足够的重视和支持。

(4) 电力可靠性

无论是发达国家,还是发展中国家,电力对国民经济变得越来越重要。这个需求不仅仅表现在数量上,也重视对质量的要求。举例而言,计算机网络在现代社会经济以至整个人类生活扮演着不可缺少的角色,即使是短暂的电源中断,也将带来难以估量的后果,小至光标停止移动,大到成百上千万的经济损失。这种对于电力的普遍深入的依赖性表明任何电力系统的中断都将会轻易地导致严重的经济危机。SOFC技术在满足对电力数量需要的同时,还给予了质量上的保证。

由于SOFC技术的重要性,美国能源部于2000年成立了简称SECA的专门机构,即固体能源转换联合体(Solid Energy Conversion Alliance),制定了10年将SOFC技术商品化的长远资助计划。这个机构包含了工业界,如Siemens-Westinghouse、General Electric、FuelCell Energy、Delphi等公司,作为将来SOFC的生产基地;与此同时,还联合了国家实验室、大学和研究公司对SOFC中的核心技术问题进行攻关研究。最终目标是使SOFC的成本降低到400美元/kW以下,年产量大于5万套。在欧洲^[4]、日本等国,也制定了相应的计划。

3 固体氧化物燃料电池的应用前景

目前对于SOFC的研究开发旨在向所有可能的

市场提供基本的标准组件,逐步取代现有的发电和供电方式。主要应用大致分为以下3方面:

(1)固定发电站:固定 SOFC 电站主要是为家庭、偏远地区以及商业用电提供电源。它的高效率、无污染、无噪声对于家庭来说尤为适合。SOFC 电站是一个独立的供电系统,无需电网传输,对于偏远地区(如海岛、山区和中心电网未能覆盖的地方等)的用电将提供极大的方便。目前,石油和天然气管道沿线的计量和加压等设备基本上是依靠能量转化效率极低的热电机来提供电源。这一领域也将是 SOFC 未来的市场。商业用电泛指办公大楼,医院,学校,购物中心,数据中心以及工厂等设施的用电。SOFC 在提供电源的同时还向用户提供热水和取暖。SOFC 电站也可以是中心电力系统的一个分支,战略地放置于输电系统以外,来补充对新增能源的需要。

(2)交通运输:对于美国这样生活在车轮上的国家而言,SOFC 作为机动车辆的辅助电源将有很好的应用前景。应用的第一个目标是集装箱运输卡车的辅助电源,以满足长途运输中司机的生活需要。据估计,仅就这一项应用而言,每年可节约 15.9 亿升柴油,并减少排放 460 万吨 CO_2 ^[5]。如果 SOFC 能作为家用汽车的辅助电源进入千家万户,那么,市场之大,覆盖面之广,将会大幅度降低 SOFC 的成本和改善尾气导致的空气污染。除此之外,美国波音公司和美国宇航局正在联合研究开发 SOFC 技术在航空领域的应用。

(3)军事:军事用电通常要求安静、耐用、可靠、不间断,不留下热的痕迹。SOFC 完全满足这些要求,能够在移动电站、装甲车辆辅助电源、舰船服务电源、飞行线发电机、军事通讯设施用电、士兵携带电源等领域得到广泛的应用^[6-8]。为了提高燃料利用效率、节约成本并减少军事行动中的燃料运输(占运输物质总量的 70%),美国海军正在致力于 21 世纪全电舰船的建设,SOFC 可望成为全电舰船的服务电源^[1]。美国国防部也在积极地寻找能够高效率利用现存国防燃料的新能源技术。通过燃料重整,现存的国防柴油即可作为 SOFC 的燃料。已经证明,目前的以致未来的电池均不能满足军用能量密度的要求,仅有 SOFC 能够做到这一点。

4 固体氧化物燃料电池的现状和问题

由于目前面临的能源短缺和环境污染,世界各国都在积极研究和开发 SOFC 技术,从而得到高效率能源转换,并将对环境的破坏降低到最小程度。

众所周知,就现在的状况而言,SOFC 技术在性能、寿命和成本上还没有达到商品化要求,然而,通过世界各国研究者的努力,这一目标是完全可以实现的。图 3 大致描绘了目前 SOFC 的研究开发水平。可以看出,加拿大的环球热电公司(Global Thermoelectric)的技术在世界上处于领先地位。

在 5 年以前,平板式 SOFC 设计还没有成为发展的主流方向。近年来,由于单电池制备工艺的优化和新材料的出现,平板式单电池设计越来越受到人们的重视,从而使 SOFC 的工作温度从原来的 1000°C 左右降低到 $600\text{--}800^\circ\text{C}$ 。与工作在 1000°C 附近的管式 SOFC 相比,平板式 SOFC 具有相似或更高的输出功率密度。图 4 表示了平板 SOFC 电堆,它由单电池串联而成。其中连接体连接相邻单电池的阳极和阴极,并分配气体,阻隔氢气和氧气及传导电子。它的优点主要表现在以下几个方面:(1)电堆结构简单,装配简便,易于外部施压,增强单电池之间的接触;(2)单电池可以由传统的陶瓷工艺制成,电解质和电极的厚度可以减小到数微米的程度,缩短了离子和电子在单电池中的传输距离,从而极大地降低了电池中的内耗;(3)工作温度在 $600\text{--}800^\circ\text{C}$ 之间,金属可以作为其连接体材料,改善了电堆的导电、导热性能并使得生产成本降低。

虽然,世界各国,尤其是发达国家,对 SOFC 的研究和开发投入了相当的人力、物力和财力,但是,就现有的水平而言,还存在着许多急需克服的技术难关,包括材料、设计和制备工艺等方面:

(1)单电池材料

单电池主要由阴极、电解质和阳极组成。传统的阴极材料是钙钛矿结构(ABO_3)的 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (LSM)。除 Sr 以外,对其他 A 或 B 位置的掺杂元素也有广泛的研究。在中低温情况下,这类材料表现出电化学活性不足、电阻过高、缺乏离子导电性以及可能与电解质材料反应生成高电阻相等缺陷。目前,研究者们正在寻找其他具有钙钛矿结构的材料以取代 LSM,如 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 、 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ 、或以其它稀土元素取代 La。另一个值得研究的方向是考虑采用贵金属,如 Pd,作为阴极材料。Pd 是一个很好的氧还原催化材料。但是,由于成本的原因,这方面的研究较钙钛矿阴极材料要少得多。其实,如果能够优化 Pd 在多孔阴极表面上的分布,并能在高温维持其细密分散的微观结构,其性能将会比钙钛矿阴极材料优越得多,而且还将简化单电池的生产工艺,从而使得单电池的成本没有明显的变

化。

最常用的电解质材料是以 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ)。当在 $1000^\circ C$ 左右工作时,YSZ 具有很高的氧离子导电性。然而,当温度降低到 $600-800^\circ C$ 的范围内,其离子导电性明显降低,只有通过改善制作工艺,将电解质层的厚度降低到微米量级,从而减小其欧姆损失。也有报道表明,细化 YSZ 的晶粒可以使得其电阻降低几个数量级^[9]。除 YSZ 以外,具有较高氧离子导电性的电解质材料也受到了极大的关注,如 Gd 掺杂的 CeO_2 和 Sr 或 Sc 掺杂的 ZrO_2 等。

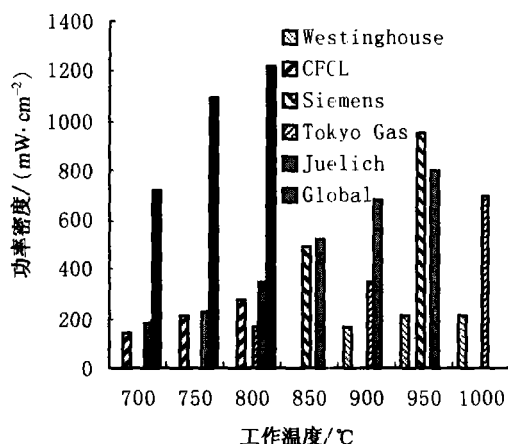


图 3 世界各国 SOFC 水平的比较

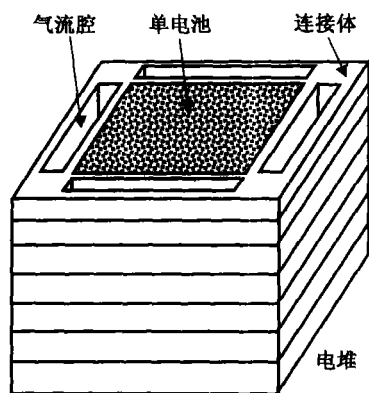


图 4 平板式 SOFC 电堆示意图

阳极材料一般是 Ni 和 YSZ 混合而成的金属陶瓷。Ni 产生催化作用和电子导电,YSZ 传导氧离子和调节热膨胀系数,使之与电解质材料匹配。就目前来看,阳极材料所面临的困难是需要提高其对硫毒化的容忍性和氧化-还原抗力。SOFC 的优点之一是其应用燃料的灵活性。当碳氢化合物,比如柴油,分解得到氢气时,一定含量的硫往往不可避免。

虽然阳极气氛中的氧分压力不足以氧化阳极中的 Ni,然而,在出现故障的情况下,如阳极气氛中断或密封破裂时,不可避免地会有氧化气氛进入阳极一边,使阳极氧化。出于这些考虑,研究者们正在积极探索能够满足抗硫和抗氧化性能的阳极材料。

(2) 电堆材料

这里所说的电堆材料是指电堆中除单电池以外的材料,主要包括连接体材料、密封材料和界面材料。

当 SOFC 在 $1000^\circ C$ 高温工作时,连接体材料是 Sr 或其他元素掺杂的 $LaCrO_3$ 。对于目前正致力于开发的平板式 SOFC,金属材料是研究者们首先考虑的对象。连接体对金属材料的一般要求是抗氧化性、导电性、高温机械强度、热膨胀系数匹配以及与相接触材料之间的化学相容性等等。含 Cr 的铁素体不锈钢是最有希望的材料,然而,为了满足连接体功能的要求,其抗氧化性和氧化后的导电性还有待提高。

在电堆中,密封材料置于单电池和连接体之间,将燃料和氧化气氛限制在各自的空间里。最常用的密封材料是玻璃材料。通常置于 SOFC 电堆中的是玻璃原料的混合物,在随后的电堆加热过程中,混合物反应生成所需要的玻璃密封。这就要求在选择玻璃成分时应满足玻璃形成的热过程与电堆的升温过程相匹配。此外,玻璃材料的脆性、在长时间高温工作条件下微观组织和成分的不稳定性都是在设计玻璃密封时需要考虑的。

如前所述,平板式 SOFC 电堆是单电池通过连接体串联而成,广义地说是平面接触。电极和连接体是刚性极高的陶瓷和金属。为了使它们在压力下紧密接触,往往需用某种界面材料。对于界面材料的要求是透气性、可压缩性、导电性、化学稳定性、相容性和机械强度。在长时间工作的条件下还要求其微观组织稳定;在热循环过程中能够经受热胀冷缩,保持结构完整。在阴极一侧,通常可以选用具有高温导电性能的钙钛矿陶瓷粉末;在阳极一侧,以 Ni 为基的多孔可压缩材料是当前研究的主要对象。

(3) 单电池生产工艺

对单电池生产工艺的要求,除产品的质量和性能以外,还必须考虑成本。目前多数采用传统的陶瓷工艺,如流延法、辊压法、丝网印刷等等,制作单电池的生胚,随后通过烧结制成多孔电极和致密电解质一体的陶瓷单电池片。从成本的角度考虑,一次烧结,即电极和电解质多层体的共烧结,是急需解决的技术难关之一。由于电极和电解质材料热膨胀系

数的差异、致密度的不同要求以及它们之间可能在烧结过程中形成高电阻化合物等,使得共烧结技术至今还没有得到应用。另一个值得深入研究的单电池制作工艺是热喷涂。在所选择的基体上,喷涂形成多孔电极和致密的电解质。这一技术的最大优点是生产周期短,可望极大地降低单电池的生产成本。此外,界面结合牢固,而且避免了高温烧结中可能产生的不良固体反应。更重要的是,这一工艺避免了高温烧结,使得金属可以比较方便地成为单电池的支撑材料,从而能够极大地提高支撑体的导电性,降低 SOFC 的欧姆损耗。

(4)热循环

目前对于 SOFC 的寿命设计 requirements 是 40 000 小时。在 40 000 小时内,某些不可避免的故障会使得 SOFC 停止工作、温度降低。因此,在设计中同时要求 SOFC 能够经历 10 次以上的在室温和工作温度之间的热循环。在每次热循环中,电堆中的每个部件同时经历一次热胀冷缩。由于热膨胀系数的差异,部件之间可能产生相对位移,导致单电池分层、密封材料破裂、单电池断裂、接触界面破坏等等,最终使得 SOFC 的性能衰减速率增加,以致停止工作。由于影响因素复杂,热循环对电堆性能衰减的作用机制至今还没有明确的答案,但可以肯定,其作用机制与电堆结构的设计密切相关。

(5)电堆中的热平衡

SOFC 中发生在阴极和阳极上的电化学反应是放热反应。因此,在工作温度设定的情况下,电池内部也存在着温度分布。在交叉气流的情况下,空气出口/燃料出口一角则是高温区域,甚至高出设定温度 100—200℃,造成单电池和相关材料局部损坏。

在电堆的纵向,由于两端和中间的散热条件不同,中间的单电池往往处在过热的情况下,其性能衰减显著高于位于两端的单电池。由此可见,由于放热反应和散热条件不同,SOFC 电堆在整个三维空间中存在着严重的过热区域。这些区域往往就是电堆性能衰减的起始位置。因此,在电堆设计中,必须考虑气流的方向和电堆中的散热机制,传热传质计算机模拟是非常必要的。众所周知,燃料重整反应,如甲烷与水反应生成氢气等,是一个吸热反应。如何将这个反应置于电堆内部,即所谓的内部燃料重整,在产生 SOFC 需要的氢气的同时,平衡电极反应所放出的热量,也是一个值得深入研究的课题。

5 结 语

固体氧化物燃料电池的研究和开发受到了世界许多国家的普遍重视,包括美国,欧洲,日本,澳大利亚,韩国等。

我国目前对于燃料电池的研究主要集中在以汽车驱动电源为应用对象的 PEM 上,而 SOFC 的研究与世界先进水平还存在着一段不小的差距。希望政府和民间都能给予 SOFC 技术足够的重视和支持。

参 考 文 献

- [1] Solid Energy Conversion Alliance (SECA)资料, 2004.
- [2] 中国钢铁协会理事会扩大会议资料, 2004.
- [3] Jollie D, Cropper M, Geiger S. Fuel Cell Today, December, 2003.
- [4] Papareppa A. SECA Meeting Proceedings, 2002.
- [5] Krumpelt M. SECA Meeting Proceedings, 2001.
- [6] Dobbs H. SECA Workshop Proceedings, 2000.
- [7] Hopkins J. SECA Meeting Proceedings, 2003.
- [8] Nickens A. SECA Meeting Proceedings, 2003.
- [9] Swartz S L. SECA Meeting Proceedings, 2001.

STATUS AND FUTURE DEVELOPMENT OF SOLID OXIDE FUEL CELLS

Li Jian Xiao Jianzhong

(Materials Science and Engineering College, Hua Zhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract A solid oxide fuel cell is an electrochemical device that converts the chemical energy in fuels directly to electricity. It is high efficient, environment friendly and quiet, and can provide high quality electricity for residence, remote area, business, transportation and military. Successful deployment of this technology will be greatly beneficial for relaxing the energy crisis, meeting the demand of electricity in volume and quality, protecting the environment and ensuring the national security. The present article briefly described solid oxide fuel cell technology and its status and issues. Several topics for further R&D were proposed according authors' point of view.

Key words solid oxide fuel cell(SOFC)