

新型固体燃料电池 ——21 世纪的绿色能源

· 孟广耀 ·

刘皖育

彭定坤

(中国科学技术大学化学与材料科学学院
固体化学与无机膜研究所 合肥 230026)

摘要 燃料电池是公认的清洁、安全、方便的高效电源。文章重点介绍最有希望作为下一世纪绿色能源的固体氧化物燃料电池(SOFC)研究与开发的现状、趋向、存在问题及可能解决途径。

关键词 燃料电池, 绿色能源

地球上的主要能源——煤、石油和天然气等化石燃料,在不久的将来终将耗尽。加之,现有的发电技术效率低,对环境造成污染,严重有悖于社会持续发展的要求。因而,发展燃能转换效能高、对环境污染低并便于应用的绿色能源,就成为下世纪有关国计民生的重大课题。

燃料电池是公认的清洁、安全和方便的高能效电源。一般情况下,其能量转换效率可达 60%,几乎是目前传统发电技术的两倍。热电联供则可高达 85%。而且在其运行过程中主要副产物是对环境友好的水和二氧化碳。总之,燃料电池以先进的方式发电,并以更好的方式向用户供电,行将引起一场电力工业的革命。

处于不同研究与发展阶段上的先进燃料电池技术,有质子交换膜燃料电池(PEMFC)、磷酸燃料电池(PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)和固体氧化物燃料电池(SOFC)等。其中,PEMFC 是以质子导体高聚物膜为电解质的低温燃料电池,操作温度 80—100℃,它作为一种可能在运输、空间和电站方面应用的绿色驱动能源而受到重视。SOFC 是采用离子导体陶瓷为电解质的高温燃料电池,与传统的燃煤燃气发电技术及其它燃料电池比较,SOFC 有许多优点,比如它采用全固态陶瓷结构,更为稳定和可靠,不存在电解质损耗维修和电极腐蚀问题;对燃料的适应性强,对燃料中的杂质容忍度也高;在电催化阳极的作用下,发电的同时可生产化工产品,易于实现化学共生过程;加之,SOFC 电站容量取决于电池堆的模块数,极具灵活性。为此,SOFC 被认为是最适合应用于电站系统的先进燃料电池技术。这也是第 97 次香山科学会议(1998 年 6 月 14 日至 17 日)数十位国内外学者的共识。

1 固体氧化物燃料电池(SOFC)研究与开发的现状和趋势

SOFC 是人们公认的第三代先进燃料电池,美国能源部预测 SOFC 发电站有可能在下世纪初实现商业化,100 千瓦级示范电站已经在运行试验之中。然而,SOFC 虽已经过数十年研制,仍然存在着许多问题,商业化进程比预期要缓慢得多。所存在的问题基本上都与燃料电池的材料、构型设计、制作工艺和成本有关。

当前 SOFC 设计中,毫无例外地采用 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ)为电解质。由于受其离子电导率低的限制,操作温度需在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 左右,而固体电解质和连接材料等部件两侧又存在很高的氧分压梯度,在氧化性气氛的阴极室中, $P_{O_2} > 20\text{kPa}$;而在还原性气氛的阳极室中 $P_{O_2} < 10^{-17}\text{Pa}$ 。这些条件严格限制了 SOFC 各部件材料的选择,既要求每种材料在双重气氛下具有化学上、相结构上、形貌(孔结构)上和尺寸上的稳定性,又要考虑与其它材料层连接时的化学稳定性和兼容性,还要有足够的强度、韧性和抗热冲击能力。目前高温 SOFC 通常采用的阴极材料是多孔的 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM)复合氧化物,阳极是 $Ni + YSZ$ 金属陶瓷,掺杂 $LaCrO_3$ 作为连接材料。在现行的电池操作条件下它们存在许多问题,如:阴极材料 LSM 会逐渐烧结,阳极 Ni 则发生团聚导致电极气孔率和活性下降;电解质 YSZ 和 LSM 在界面上发生反应形成高电阻的第二相 $Sr_2Zr_2O_7$;掺杂 $LaCrO_3$ 连接材料也存在着烧结性能差、化学稳定性、元素铬挥发和氧空位的影响导致的氧扩散电流以及材料的晶格参数和热膨胀系数改变等问题。值得提出的是, $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 的高操作温度,使上述问题变得更为突出和严重,将会加速电池性能的衰退和电池寿命的缩短。因此,降低燃料电池的操作温度,发展中温($600\text{—}800\ ^\circ\text{C}$)固体氧化物燃料电池成为 SOFC 研究与开发的热点和趋势。同时,也有另辟蹊径提出新概念燃料电池的报道。如一种单室燃料电池采用质子导电的钙钛矿型化合物 $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3.8}$ 为电解质,以 Pt 和 Au 分别为阴极和阳极,在 CH_4 和 O_2 混合气氛下,获得功率密度为 $0.17\text{W}/\text{cm}^2$ 的结果。单组分燃料电池则是另一类新概念,理想的单体燃料电池选择高离子导电的电解质块(例 YSZ)为主体,在其两个表面上修饰成 n 型和 p 型电子-离子混合导体,分别作为阳极和阴极,以避免电池 PEN 结构中总是存在的界面和兼容性问题,已证实可获每平方厘米几十毫安的电流密度。这些新概念电池探索的重要性在于可能会有更新的燃料电池体系问世。特别是发展以质子导体为电解质的新型燃料电池有创新的意义。因为质子导体燃料电池运行时与氧离子导体 SOFC 不同, H_2O 是在空气极一侧形成,无需附加除水设备;并且利用透氢膜反应器模式易于构成发电和生产化工产品的化学共生系统。因此,适用的质子导体和相应的电极材料的探索以及有异于氧离子导体 SOFC 的质子导体燃料电池的电极过程和输运性质等,都是十分有意义而有待进一步研究的课题。

2 中温 SOFC 面临的关键问题及解决途径

将电池的操作温度降至 $600\text{—}800\ ^\circ\text{C}$,会带来许多优点。比如:SOFC 的热力学效率高;电池堆部件的选择范围变宽;电池堆的密封问题较易解决;气路和辅助设备(如热交换器)可以用普通的高温材料制作,并可用商业化的铁基不锈钢为连接材料;此外,降低界面扩散和相互作

用并减缓电极微结构衰减,因而降低了成本。但是,随着操作温度从1 000℃降至600—800℃,最明显出现的问题之一是电解质的电导率必然降低;二是电极过程,尤其阴极上的反应速率下降。因而,在降低操作温度的同时,仍需保持1 000℃高温操作下SOFC的优点,所面临的关键技术挑战仍然是研制适宜的材料,克服较低温度下的低电导率和缓慢的电极动力学。

为实现此目的,目前主要从两条途径进行探索,即探索具有高离子导电性的新型固体电解质材料和发展薄膜技术制作薄层电解质膜。在新电解质的探索方面,令人瞩目的是掺杂 CeO_2 (DCO),比如 $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2.8}$ (CSD)和 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.8}$ (CGO)在600—1 000℃范围内的电导比YSZ约高一个量级。 CeO_2 在热力学上是稳定的,但在低氧分压还原性气氛下($P_{\text{O}_2}=10^{-8}$ — 10^{-10} kPa), CeO_2 基材料因Ce(IV)的还原而出现电子电导,会使电池的开路电压下降,且随温度降低电子电导范围变宽。为此,已有报道在阳极侧用YSZ层作为保护层,防止 CeO_2 与燃料气作用被还原。另一比较新的体系是掺杂 LaGaO_3 (DLG),比如 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Gd}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ (LSGM)在很宽的氧分压范围内($1\ 000\ \text{C}P_{\text{O}_2}<10^{-19}\text{Pa}$)都是纯氧离子导体,其导电性与 CeO_2 基材料相当,也比YSZ要高一个量级。

另一方面,发展各式各样的薄膜技术研制薄膜型SOFC,已成为许多研究开发组织的目标。在薄膜型SOFC的构型上毫无例外采用惰性陶瓷支撑或电极支撑形式。应用的技术主要包括诸如CVD/EVD法、溶胶-凝胶法和电泳法等化学方法以及一些物理方法和陶瓷工艺技术,如溅射法、等离子体喷涂法和轧辊法等。已用这些方法制备了亚微米到数十微米厚度YSZ薄膜。构成的SOFC的电流密度也在不断提高,已到每平方厘米几安的程度。此外,也有利用掺杂 CeO_2 和掺杂 LaGaO_3 为电解质构成的薄膜型SOFC的报道。这些研究结果十分令人鼓舞。然而,在发展薄膜型SOFC过程中仍然出现许多新的研究课题。比如薄膜的电性能与厚层不同,1—10 μm 厚度的电解质膜(例YSZ)很可能在燃料极一边呈现n型电子电导,而空气极一侧可能表现p型电导,导致电性质、SOFC性能都发生极大的变化。材料层减薄后化学稳定性、表面形貌、相邻层间的相互扩散和热膨胀系数及其在多层之间引起的应变也会发生变化。此外,在薄膜型SOFC中由于薄膜电解质的电阻损失降低,电极极化作用也变得突出,必须探索更有效的电极材料或进行改性研究,以改善电极过程动力学。

3 软化学路线—SOFC 研究开发中最具活力的材料制备技术

SOFC技术在近十几年来得到长足的进步,究其原因,毋庸置疑是与各种先进而新颖的制备技术的成功应用密切相关。这些新技术的一个共同特点是通过化学途径,更准确地说是通过软化学路线,在相当温和的条件下实现具有优良结构和高性能材料的制备,这与传统陶瓷制备工艺中应用高温、高压或高能量粒子束的轰击不同,因而被形象地称为软化学路线。这就是为什么“通过化学方法获得性能优良陶瓷(better ceramics through chemistry)”和“采用化学方法制取先进材料(advanced materials by chemistry)”等陈述极富感召力之故。由于软化学路线具有操作条件温和、制备温度低和易于控制等特点,符合制作SOFC的一般要求,应运成为SOFC制作领域中最具活力的制备技术,已被迅速发展用来制作SOFC单电池和电池堆的PEN结构部件和连接材料。该技术主要包括:(1)有机或高聚物化学辅助的许多先进陶瓷加工技术,如挤压成型法、流涎法、轧辊法、泥浆涂敷法与丝网印刷法等;(2)溶胶凝胶法;(3)各种化

学气相淀积法(CVD)技术以及化学喷雾沉积法和气溶胶热解法等。预期在未来 SOFC 研究与发展中,最引人注目的主流制备技术将多半是溶胶凝胶过程和新型化学气相淀积工艺。中国科学技术大学固体化学与无机膜研究所利用这两类完全不同的制备路线,已进行多种 SOFC 核心材料和薄膜材料的研制,有着比较丰富的学术和实践积累。然而,为发展一种可靠的制作技术,对于工艺原理和实际过程参数的基础研究是十分重要的。

4 实现建立绿色电站目标尚需进行的工作

如上所述,SOFC 将以较佳的方式发电,便利的方式供电,且对环境的影响最小。但是,要实现这一类绿色电站的目标,还有很长的路,需要进行许多创新的研究与开发工作。无论单电池或电池堆,抑或整个 SOFC 体系都是典型的系统工程。应将所应用的材料、制备技术、系统参数和燃料来源的各种信息都放进系统的工程分析中,以评价其可能性。为创造性地解决 SOFC 研究与开发中遇到的问题,必须开展基础领域的学术研究,特别是 SOFC 的材料与反应热力学研究,制备科学与技术研究以及纳米电极与纳米电化学的研究。SOFC 研究与开发的结果和教训都表明,热力学(某些时候与流体力学和动力学结合)是燃料电池体系是否真有前景的控制因素,而制备技术则是 SOFC 体系商业化和成本的重要决定因素。由于电池的性能很大程度上取决于电极过程动力学,也就是电极材料的组成和微结构。因此,降低电池操作温度为发展纳米多孔电极和评价其电化学性质打开了一门新的研究领域,这也可能正是进一步改善薄膜电解质型 SOFC 体系的电池性能的正确途径。

参考文献

- 1 孟广耀,彭定坤. Inorganic membrane based technology for green industrial processes and resource performance. Proc. of 3rd Inter. Conf. on ECOMATERIALS, Tsukuba, Japan, Sept. 10-12, 1997, 215.
- 2 S. P. S. Badwal & K. Foger, Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review. Ceramic International 1996, 22: 257.