

# 天然气直接固体氧化物燃料电池研究进展<sup>\*</sup>

刘军民 廖世军

(华南理工大学化学科学学院)

刘军民等.天然气直接固体氧化物燃料电池研究进展.天然气工业,2005;25(11):107~110

**摘要** 天然气直接固体氧化物燃料电池(SOFC)是以未经转化的天然气为燃料,将天然气的化学能直接转化为电能电化学装置。这种技术的开发和应用对于提高能源利用效率,保护生态环境,满足电力需求有着重大的意义。文章介绍了固体氧化物燃料电池的基本概念、工作原理和优缺点,阐述了SOFC在国内外的开发现状;同时综述了天然气直接SOFC的氧化机理及其阳极材料的研究进展,展望了天然气直接SOFC在我国的发展前景。

**主题词** 天然气 固体氧化物燃料电池 阳极材料 积碳 研究 进展

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一项新能源技术,具有无腐蚀、能量转化效率高、环境友好和寿命长等优势。SOFC是一种直接将燃料气和氧化气中的化学能转换成电能的全固态能量转换装置,具有多燃料适应性,可以使用氢和天然气等碳氢化合物为燃料。由于以氢为燃料还需要天然气重整制氢并涉及氢储存问题,所以将天然气转化成为电能的天然气直接氧化SOFC具有更大的优势,目前逐渐成为了研究热点<sup>[1]</sup>。

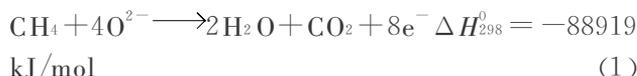
## 一、天然气直接氧化SOFC的机理

目前,天然气在SOFC中的应用主要有水蒸气重整和直接氧化(部分氧化和完全氧化)两大方式。因为蒸气重整方式的各种缺陷,近年来发展起来的直接SOFC技术受到了广泛的关注。

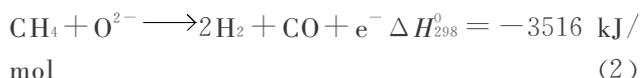
直接SOFC中,天然气等燃料可在阳极直接氧化,不需要重整装置,不受中低温时的反应平衡限制,更加节省能源,更顺应目前SOFC向中低温型发展的趋势。因此,尽管天然气直接SOFC技术目前尚处于早期研究阶段,但是该技术已成为人们关注和研究的焦点<sup>[2]</sup>。

天然气(甲烷为主要成分)不需要经过转化直接进入SOFC阳极,与来自阴极的 $O^{2-}$ 在阳极的催化氧化反应可能存在以下几种形式。

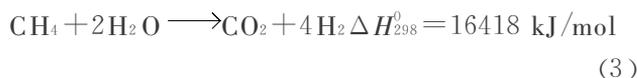
(1)甲烷与 $O^{2-}$ 发生完全氧化反应,生成 $CO_2$ 和 $H_2O$ ,释放出电子:



(2)甲烷与 $O^{2-}$ 发生部分氧化反应生成合成气, $H_2$ 和 $CO$ 再与 $O^{2-}$ 反应,释放出电子:



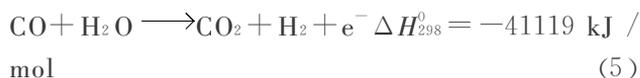
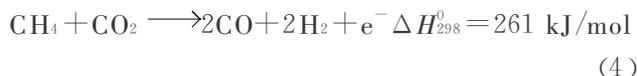
(3)甲烷与生成的水蒸汽发生重整反应,生成 $H_2$ 和 $CO$ :



(4)当 $O^{2-}$ 数目供应不足,也可能生成 $C_2$ 烃,并释放出部分电子,这时,甲烷没有发生完全氧化反应,但这是SOFC作为电化学反应器合成乙烯、乙烷等化工产品时所希望的。

(5)积炭反应,如 $CH_4 \longrightarrow C + 2H_2$ ,值得注意的是,过多的积炭会造成电池性能下降。

此外,反应生成的 $CO_2$ 、 $H_2O$ 又可能分别与 $CH_4$ 、 $CO$ 发生以下反应:



由以上反应 $\Delta H_{98}$ 可以看出,通过改变反应温度与原料气组成配比,可以调节电池电极反应转化率以及甲烷氧化程度。

甲烷在SOFC阳极上进行部分氧化或氧化偶联

<sup>\*</sup> 本文受国家自然科学基金项目资助(项目批准号:20476034)。

作者简介:刘军民,1976年生,博士。地址:(510641)广东省广州市天河区五山路。电话:13535329946。E-mail:liujm@scut.edu.cn

可以同时发电、发热、生成合成气或其他化工产品。将燃料电池作为一种新型反应器,该研究也是目前的热点之一<sup>[3]</sup>。而甲烷完全氧化反应是强放热反应,室温下的自由能  $\Delta G_0 = -798 \text{ kJ/mol}$ ,应用该方式的单电池及小型电池组规模的研究均可见报导<sup>[4]</sup>。

## 二、直接天然气 SOFC 阳极材料

直接天然气燃料电池的关键技术是阳极催化剂的制备,这种催化剂必须具有一定的直接氧化碳氢化合物的活性和良好的抗积碳性能。

对于 SOFC 阳极材料的选择,一般要求有高催化活性和低成本的优点,Ni 由于具备这些特点,已成为最普遍采用的阳极材料。然而,Ni 对碳氢化合物析碳具有很高的活性,因为积碳而使电池性能骤降的问题是直接氧化 SOFC 设计中的焦点<sup>[5,6]</sup>。因此,开发抑制碳沉积又具有一定活性的阳极,成为了研究开发直接天然气 SOFC 的关键。下面主要对直接氧化 SOFC 阳极的研制进行了综述。

### 1. 陶瓷阳极

寻求对积碳有不良活性的电子导电材料做直接氧化 SOFC 的阳极,是研究开发的一种新思路。具有电子传导性的金属氧化物,是一种不良的催化剂。由于它们具有高的熔融温度和相对低的表面能,与金属相比,更不易粘结,在极端的条件下,容易保持阳极的多孔和通透性。

二氧化铈在直接氧化 SOFC 中作为阳极应用的研究,已经引起了众多的兴趣,其起源可追溯到 1990 年 Steele 等的工作<sup>[7]</sup>。目前人们主要研究方向是往二氧化铈阳极中添加贵金属,用于提高电池性能。值得一提的是,Marina 等报导的 Gd 掺杂的二氧化铈阳极(GDC)运行时没有发现积碳现象,展现了良好的性能<sup>[8]</sup>。

Irvine 等对钙钛矿结构的氧化物( $\text{ABO}_3$ )用于阳极的研究做过综述<sup>[9]</sup>。通过对 A 和 B 位置掺杂元素,产生氧空位,可以提高其结构稳定性、催化活性、离子和电子导电性。对钙钛矿氧化物应用甲烷直接氧化阳极已有一些研究, $\text{LaCrO}_3$  阳极材料对甲烷的氧化行为与其掺杂的离子种类有关,其中掺杂 Ni 的  $\text{LaCrO}_3$  阳极,与普通 Ni 阳极相比,碳沉积明显减少。同时,阳极的催化性能与钙钛矿物质的氧化态相关。

二氧化铈掺杂的钙钛矿阳极的也是研究方向之一。一些钙钛矿阳极在氧化环境中展现了良好的电

子传导性,但在还原环境中传导性变差。也有例外,比如 La 掺杂的  $\text{SrTiO}_3$ ,在 1273 K 高温,已被还原的条件下,该物质电导率仍然高达  $500 \text{ S/cm}^{[10]}$ 。

许多非钙钛矿混合氧化物,比如金红石型钛酸铈、四角形青铜钨、氧化钇—锆酸铈等,都可以作阳极应用于直接氧化 SOFC。

### 2. 铜基阳极

另一种避免积碳的方法是选择一种不催化碳形成的金属来替代 Ni。被选择金属的要求是:一是在高温和高的氧气分压下,金属必须是稳定的;二是金属具备电子传导性。

Park 等研究了以 Cu 替代 Ni 做 SOFC 阳极材料。在较高的氧分压下,Cu 的稳定性比 Ni 强,不会催化碳的形成。然而 Cu 必须合并其他的氧化催化剂,例如掺杂  $\text{CeO}_2$ ,以获取一定的活性。

Gorte 等开展了铜基阳极的燃料适应性,抗硫性,抗氧化性和催化活性等方面的系统研究。发现 Cu/ $\text{CeO}_2$ /YSZ 阳极性能与  $\text{CeO}_2$  的颗粒度和形态有很大关系,Gorte 等还尝试了在 Cu/ $\text{CeO}_2$ /YSZ 阳极的表面覆盖碳层的方法来提高阳极电子导电性能,取得了令人满意的结果<sup>[11]</sup>。

Cu 和 Ni 形成合金可以取长补短,成为阳极材料研究的另一目标。Kim 等将不同比例铜镍合金和纯镍在 1073 K 干燥的甲烷中放置 1.5 h,发现铜镍合金表面的积碳远少于纯镍表面的积碳。随着运行时间增长,其电池输出功率密度逐渐增大,最大值超过了  $320 \text{ mW/cm}^2$ <sup>[12]</sup>。

Cu-Co 合金用作 SOFC 阳极也有报导。5% 的 Co 加入到 Cu 中使电池的性能有了显著的增强,在 973 K 条件下通入氢气,电池的功率密度达到了  $310 \text{ mW/cm}^2$ ,而同样条件下纯铜阳极电池的功率密度仅达  $220 \text{ mW/cm}^2$ 。在 1073 K,以正丁烷为燃料,电池测试可以得到类似的结果<sup>[13]</sup>。

## 三、国内外 SOFC 发展状况

### 1. 国外 SOFC 发展现状与展望

美国是世界上最早研究 SOFC 的国家,而美国 Westinghouse 公司所起的作用尤为重要,现已成为在 SOFC 研究方面最权威的机构。

早在 1962 年,Westinghouse 公司就以甲烷为燃料,在 SOFC 试验装置上获得电流,为 SOFC 的发展奠定了基础。20 世纪 80 年代后,该公司在日本东京、大阪各安装了 3 kW 级列管式 SOFC 发电机组,成功进行连续运行试验长达 5000 h,标志着 SOFC

研究从实验研究向商业应用的发展。进入20世纪90年代,DOE机构继续投资给该公司6400余万美元,该公司研制出多个25 kW级的管式SOFC电池系统,并分别在日本和美国进行直接用管道天然气几千小时的试验运行。

在日本,SOFC研究是“月光计划”的一部分。日本Mitsubishi Heavy Industries和Chubu Electric Power等公司从20世纪90年代开始从事SOFC的研制工作,SOFC功率分别达到千瓦级规模。目前,Mitsubishi Heavy Industries公司的研究主要集中在中等规模的分布式发电系统和大规模的SOFC热交换系统两个方面。Chubu Electric Power公司研制的300 kW燃料电池在火力发电厂进行可靠性测试实验,同时还在开发一种平板型,单层构造的SOFC。单层构造使SOFC具有高密度、致密型特点,生产成本相对较低。

德国Siemens公司于1998年收购了美国Westinghouse公司的管形SOFC技术后,现在拥有世界上最先进的平板型和管型SOFC技术。目前Siemens Westinghouse公司新的研究方向是平管装设计,能多提供30%~40%的电力,同时避免了平板型燃料电池的密封问题。Wärtsilä(芬兰)和Haldor Topsøe(丹麦)公司合作开发SOFC技术,于2004年测试1~5 kW系统,2005年引进20~50 kW SOFC系统,并于2007年进行商业运行。澳大利亚Ceramic Fuel Cells公司,英国Rolls-Royce公司,芬兰Wärtsilä公司和丹麦Haldor Topsøe公司等也紧跟其后,纷纷投巨资进行千瓦级SOFC的研究<sup>[14]</sup>。

客观来说,目前SOFC在世界范围还不是成熟商品,产品还处于开发阶段。Westinghouse公司的George等人对系统造价进行了评估,并与目前正在研制的最先进汽轮发电机系统进行了比较,结果如表1所示。

表1 系统造价预测对比表

系 统	设计功率 (MW)	发电效率 (%)	总安装费用	发电成本
先进汽轮发电机	4	42	\$ 800/kW	4.8美分/kWh
3MWSOFC/GT	3	63	\$ 1300/kW	同上或略低

从以上评估不难看出,SOFC技术无疑是一项具有良好发展前景的、先进的发电技术。

## 2.国内SOFC发展现状与展望

我国从1995年开始进行SOFC研究,中国科学

院上海硅酸盐研究所、吉林大学、清华大学、华南理工大学、中国科学院大连化物所、中国科技大学等在电极材料、电极制备、单电池结构、模型计算等方面做了大量的研究工作。

中科院上海硅酸盐研究所的燃料电池研究组从20世纪90年代开始从事固体氧化物燃料电池的研究。在1999年3月,小组成功组装和运行了含10个单体的SOFC电池堆,以碳氢化合物直接为燃料,开路电压10.7 V,功率密度近110 mW/cm<sup>2</sup>,这是在国内首例运行的高温燃料电池堆。在2001年3月组装和运行了由80个单体所组成的电池堆,开路电压达85.3 V,最大功率密度达115 mW/cm<sup>2</sup>。目前正致力于“5千瓦级平板型中温固体氧化物燃料电池技术”的研究,力图缩短和发达国家的差距。

固体氧化物燃料电池已作为中科院大连化物所重点发展的新能源技术之一。该所已加大研发力量,并借鉴国外的研发经验,以燃油,天然气等为燃料,开发有自主知识产权的固体氧化物燃料电池模块和家庭电站,预计在3~5年内研发成功。

华南理工大学于1992年在国家自然科学基金会等机构共100多万元的资助下开始了SOFC的研究,组装的管状单体电池,用甲烷直接作燃料,最大输出功率为4 mW/cm<sup>2</sup>,电流密度为17 mA/cm<sup>2</sup>,连续运转140 h,电池性能无明显衰减。

目前我国已经具备了研制数千千瓦级SOFC发电系统的能力,但与国际水平相比,技术水平上差距还相当大,在资金投入上也还相对欠缺。

## 四、结 论

分布式冷热电联供系统(DES/CCHP)可使天然气利用效率达到80%以上,是最经济的天然气利用途径。目前,天然气DES/CCHP系统主要是先通过燃气轮机或内燃机发电。然而,通过以下比较可以看出,SOFC能够起到替代燃气轮机或内燃机的作用。

(1)从一次投资看,SOFC燃料电池作为一种正在逐步完善的能源利用方式,其投资正在不断降低,目前SOFC的国外造价为1000~1300美元/kW;由于我国具有低原材料成本和低人力成本优势,当国内SOFC产业形成后,造价低于燃气轮机或内燃机所需消耗的5000元/kW是完全有可能的。

(2)从运行费用上看,由于SOFC不需经过从燃料化学能—热能—机械能—电能的转变过程,一次发电效率能到45%,而且排放出的高达600℃的水

气可以热电联供,所以它的能源利用率优于燃气轮机或内燃机,运行成本可以显著下降。

(3)从操作复杂性和运行可靠性方面看,SOFC的构成材料全部是固体,没有电解质的蒸发、流淌,燃料极、空气极也没有腐蚀,结构紧凑,发电系统简单,操作方便,运行可靠高。

(4)从供电的灵活性上看,SOFC适应能力强,不管是满负荷还是部分负荷均能保持高发电效率,同时可实行模块式组装,设备规模可大可小,开停方便,应用范围灵活广泛。与负荷变化范围较小和固定模式的燃气轮机或内燃机相比,展现了极大的优越性。

综上所述,天然气 SOFC 非常适用 DES/CCHP,特别是用于建筑物的分布式冷热电联供系统。随着 SOFC 发电技术的不断完善,成本将不断的降低,特别是在规模化生产后,其造价将大幅度的下降。因此有理由相信,SOFC 具有比燃气轮机或内燃机更广阔的市场潜力。

#### 参 考 文 献

- Ormerod R M . Solid oxide fuel cells . Chem Soc Rev , 2003 ;32(17)
- McIntosh S , Gorte R J . Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells . Chem Rev , 2004 ;104 :4845
- Tomohiko T , Kyaw K M . Fuel cell type reactor for chemical-energy co-generation . Chem Eng Sci ,1999 ;54 : 1553
- Seungdo P , Raymond J G . Applications of heterogeneous catalysis in the direct oxidation of hydrocarbons in a solid2oxide fuel cell . Applied Catalysis A ;General , 2000 ; 200 ;55
- Murray E P , Tsai T , Barnett S A . A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode . Nature ,1999 ;400 :649
- Liu J , Barnett S A . Operation of anode-supported solid oxide fuel cells on methane and natural gas . Solid State Ionics , 2003 ;158 ;11
- Steele B C H , Middleton P H , Rudkin R A . Material science aspects of SOFC technology with special reference to anode development . Solid State Ionics , 1990 ;40—41 :388
- Marina O A , Bagger C , Primdahl S *et al* . A solid oxide fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode : preparation and performance . Solid State Ionics , 1999 ;123 :199
- Irvine J T S , Sauvet A . Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces : a selective review . Fuel Cells , 2001 ;1 :205
- Marina O A , Canfield N L , Stevenson J W . Thermal , electrical and electrocatalytical properties of lanthanum-doped ceria . Solid State Ionics , 2002 ;149 :21
- McIntosh S , Vohs J M , Gorte R J . Role of hydrocarbon deposits in the enhanced performance of direct-oxidation SOFCs . J Electrochem Soc , 2003 ;150 :A470
- Kim H , Lu C , Worrell W L *et al* . Cu-Ni cermet anodes for direct oxidation of methane in solid-oxide fuel cells . J Electrochem Soc , 2002 ;149 ;A247
- Kim S-K , Kim J-S *et al* . Surface alloying of a Co film on the Cu(001) surface . Surf Sci , 2000 ;453 :47
- Baker A , Jollie D . Fuel cell market survey : large stationary applications . Fuel Cell Today , 2004 ;10 :6

(修改回稿日期 2005-09-14 编辑 居维清)