

# 熔融碳酸盐燃料电池研究<sup>①</sup>

李乃朝 衣宝廉 孔莲英 张恩俊  
林化新 曲天锡 程英才

(中科院大连化学物理研究所, 化学工程研究室, 大连 116011)

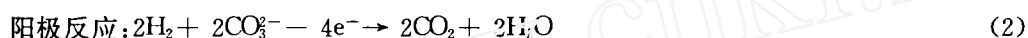
**摘要** 以烧结Ni作电极, 以LiAlO<sub>2</sub>无机膜作电池隔膜, 组装成了电极面积28 cm<sup>2</sup>的小型熔融碳酸盐燃料电池, 试验了各种工作条件对电池性能的影响, 电池经多次启动性能无衰减. 放电电流密度100 mA/cm<sup>2</sup>, 电池电压0.95 V; 放电电流密度125 mA/cm<sup>2</sup>, 电池输出功率114 mW/cm<sup>2</sup>; 燃料气利用率80%, 电池能量效率51%.

**关键词** 熔融碳酸盐燃料电池, 电池性能, 输出功率, 能量效率

作为燃料电池的一种, 熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)的优点是: 工作温度600~700℃, 余热利用价值高, 电催化剂无需使用贵金属, 可用脱硫煤气作燃料, 若与煤造气技术相结合, 会获得相当大的经济效益和社会效益.

MCFC的概念最早出现在40年代, 50年代Broers<sup>[1]</sup>等人演示世界上第一台MCFC, 80年代加压工作的MCFC开始运行<sup>[2]</sup>. 目前国外正在进行100 kW级电站试运行<sup>[3]</sup>, 专家预测本世纪末MCFC可望达到半商品化程度.

MCFC的工作原理如图1所示, 其电极反应如下:



我们以烧结Ni作电极, 以LiAlO<sub>2</sub>无机膜作电池隔膜组装电池, 试验了各种工作条件对电池性能的影响, 测试了电池的各种特性参数.

## 1 实验部分

图2为MCFC结构示意图, 试验条件如下:

| 名称  | 材料   | 厚度(mm) | 孔隙率(%) | 平均孔径(μ) |
|-----|--|--------|--------|---------|
| 阳极  | 烧结Ni   | 0.5    | 60     | 10      |
| 阴极  | 烧结Ni   | 0.4    | 70     | 10      |
| 隔膜  | LiAlO <sub>2</sub>   | 0.95   | 50     | 0.8     |
| 电解质 | 62 mol. % Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 38 mol. % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |        |        |         |

① 本文1995-08-24收到, 1995-11-01收到修改稿

燃料气  $80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CO}_2$

氧化剂  $40\% \text{O}_2 + 60\% \text{CO}_2$

温 度  $650\text{ }^\circ\text{C}$

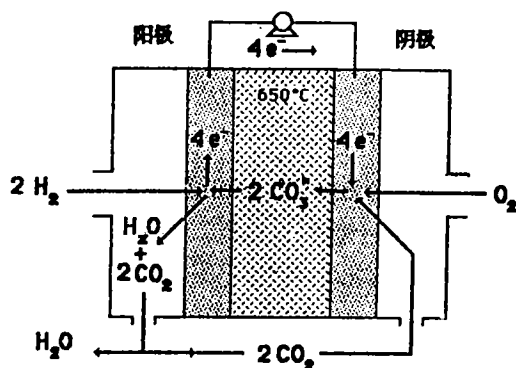


图1 MCFC 工作原理示意图

Fig. 1 Schematic of MCFC operation

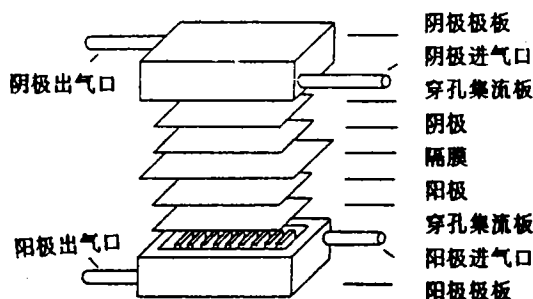


图2 MCFC 结构示意图

Fig. 2 Schematic of MCFC structure

MCFC 的核心部件是  $\text{LiAlO}_2$  隔膜, 它必须强度高, 阻气, 易浸进及保持电解质, 离子导电性好, 可以经受多次启动冷热冲击, 显然这些要求是相互矛盾的, 从而给隔膜的制备带来了一定困难, 我们试验中采用的  $\text{LiAlO}_2$  隔膜是将超细  $\text{LiAlO}_2$  粉料与水溶性的粘合剂和增塑剂混合, 滚压成型制得。

按图2 组装好电池, 维持一定的组装压力, 将电池启动升温, 启动升温程序如下:

400  $^\circ\text{C}$  以前向电池阴极和阳极气室通入氧化性气体如空气和氧气, 烧掉隔膜中的有机成分, 以防止高温下有机物炭化, 短路电池, 升温速度要慢, 否则有机物燃烧过快, 易导致隔膜断裂串气。

若气相色谱分析结果表明阴极和阳极尾气中已无  $\text{CO}_2$  气体, 说明有机物已燃烧完全, 此时方可将温度由 400  $^\circ\text{C}$  升至 500  $^\circ\text{C}$ , 并向阴极和阳极气室通入氮气以保护电极不被过度氧化。

温度升至 500  $^\circ\text{C}$ , 电池组装时预先放在阴极气室里的电解质混合盐将熔化, 由于隔膜孔径小于阴极孔径, 靠毛细力作用, 熔融的盐将渗透穿过阴极浸入隔膜中, 500  $^\circ\text{C}$  恒温至熔盐完全浸入隔膜以后, 将阳极气体升压, 使之压力高于阴极气体压力, 若隔膜不串气, 则将电池温度升至 650  $^\circ\text{C}$ , 向阳极通入燃料气, 向阴极通入氧化剂, 待电池开路电压稳定后, 即可放电。

## 2 实验结果和讨论

MCFC 试验结果见图3~8 及表1, 2 由图3~6 可以看出, 随电池气体压力和温度提高, 电池电压增加; 随燃料气利用率增加, 电池电压明显下降, 而随氧化剂利用率增加, 电池电压略有上升。根据图7, 8, 当气体压力 0.2 MPa, 气体利用率 20%, 电流密度 125 mA/cm<sup>2</sup> 时, 电池输出功率 114 mW/cm<sup>2</sup>; 当气体压力 0.2 MPa, 氧化剂利用率 20%, 燃料气利用率 80%, 电流密度 100 mA/cm<sup>2</sup> 时, 电池能量效率 61%。由表1, 2 看出, 电池经五次启动, 组装压力由 0.72 MPa 升至

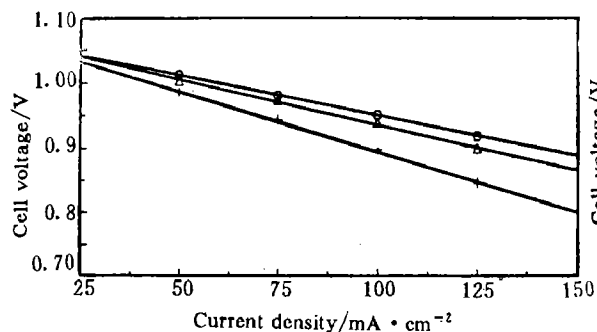


图3 MCFC 伏安特性曲线

 $U_f=U_o=20\%$ + 0.1 MPa  $\Delta$  0.15 MPa  $\circ$  0.2 MPa

Fig. 3 MCFC performance curves

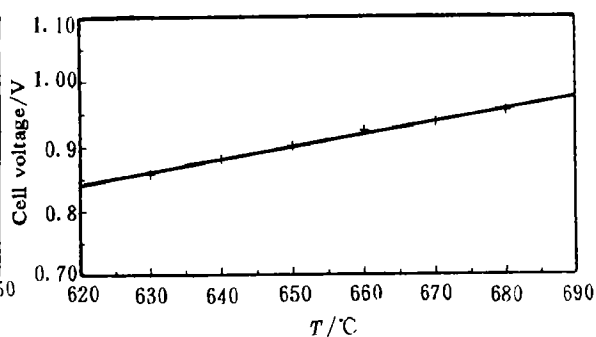


图4 MCFC 温度特性曲线

 $U_f=U_o=20\%$  100 mA/cm² 0.1 MPa

Fig. 3 Dependence of MCFC performance on temperature

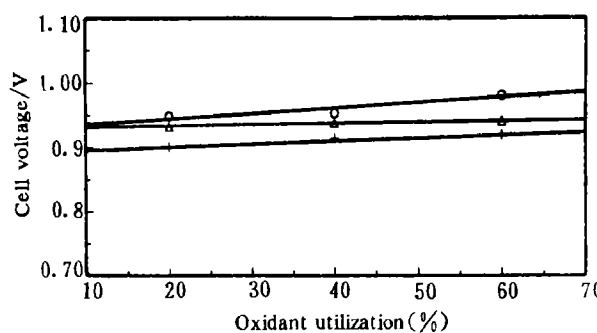


图5 氧化剂利用率特性曲线

 $U_f=20\%$  100 mA/cm²+ 0.1 MPa  $\Delta$  0.15 MPa  $\circ$  0.2 MPa

Fig. 5 Dependence of MCFC performance on oxidant utilization

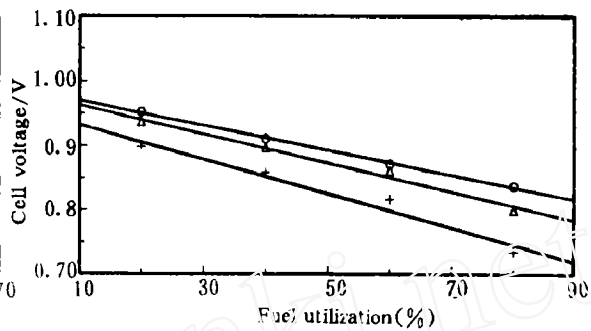


图6 燃料气利用率特性曲线

 $U_o=20\%$  100 mA/cm²+ 0.1 MPa  $\Delta$  0.15 MPa  $\circ$  0.2 MPa

Fig. 6 Dependence of MCFC performance on fuel utilization

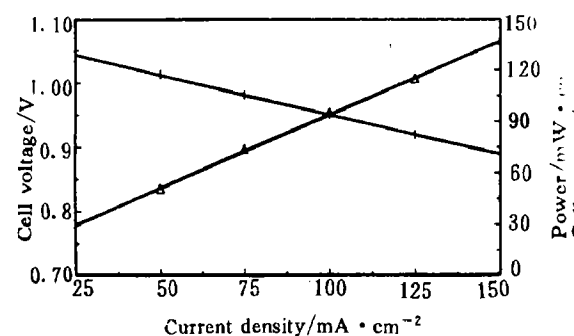


图7 MCFC 功率特性曲线

 $U_f=U_o=20\%$  0.2 MPa+ Cell voltage  $\Delta$  Power

Fig. 7 Dependence of MCFC power on current density

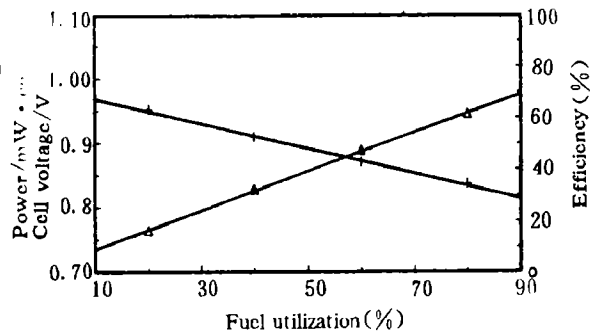


图8 MCFC 效率特性曲线

 $U_o=20\%$  100 mA/cm² 0.2 MPa+ Cell voltage  $\Delta$  Efficiency

Fig. 8 Dependence of MCFC efficiency on fuel utilization

3.6 MPa, 电池性能变化不大.

表1 电池多次启动后的性能

Tab. 1 Cell performance as a function of starting times

0.1 MPa  $U_f=U_o=20\%$

|     | 电流密度(mA/cm <sup>2</sup> ) |       |       |       |
|-----|---------------------------|-------|-------|-------|
|     | 50                        | 75    | 100   | 125   |
| 初始  | 电压(V)                     |       |       |       |
| 第1次 | 1.028                     | 0.967 | 0.918 | 0.88  |
| 第5次 | 0.989                     | 0.957 | 0.921 | 0.865 |

表2 不同组装压力下的电池性能

Tab. 2 Cell performance as a function of assembling pressures

0.1 MPa  $U_f=U_o=20\%$

|           | 电流密度(mA/cm <sup>2</sup> ) |       |       |       |
|-----------|---------------------------|-------|-------|-------|
|           | 50                        | 75    | 100   | 125   |
| 组装压力(MPa) | 电压(V)                     |       |       |       |
| 0.72      | 0.966                     | 0.929 | 0.912 | 0.876 |
| 3.6       | 0.965                     | 0.931 | 0.905 | 0.871 |

电池工作条件对电池性能的影响可以从热力学和动力学两方面来考虑,从热力学方面,电池工作条件影响电池的能斯特电压,即可逆电池电动势;从动力学方面,电池工作条件影响电池的电极反应速度和过电位.

根据热力学理论,电池的能斯特电压 $E_n$ 为

$$E_n = E^0 + (RT/2F) \ln((H_2)(O_2)^{0.5}(CO_2)_c / (H_2O)(CO_2)_a) \quad (4)$$

$E^0$  为标准电池电动势, 650 °C,  $E^0 = 1.02 \text{ V}^{[4]}$ ,  $(H_2)$ ,  $(O_2)$ ,  $(CO_2)$ ,  $(H_2O)$  分别为气体分压, c 和 a 分别代表阴极和阳极.

根据式(4), 气体工作压力增加  $\Delta P$  倍,  $E_n$  增加值  $\Delta E_{np}$  为

$$\Delta E_{np} = (RT/4F) \ln \Delta P \quad (5)$$

电池工作温度增加  $\Delta T$ ,  $E_n$  增加值  $\Delta E_{nt}$  为

$$\Delta E_{nt} = (\Delta T)(R/2F) \ln((H_2)(O_2)^{0.5}(CO_2)_c / (H_2O)(CO_2)_a) \quad (6)$$

根据实验条件由式(5)计算得

$$\Delta P = 1.5, \Delta E_{np} = 8 \text{ mV}; \Delta P = 2, \Delta E_{np} = 14 \text{ mV}.$$

由式(6)和图4的试验条件计算得

$$\Delta T = 10 \text{ K}, \Delta E_{nt} = 0.75 \text{ mV}.$$

而根据图3,4的试验结果, 压力和温度改变后, 电池电压增加值  $\Delta V$  为

$$\Delta P=1.5, \Delta V=17-53 \text{ mV}; \Delta P=2, \Delta V=26-72 \text{ mV}.$$

$$\Delta T=10 \text{ K}, \Delta V=13-24 \text{ mV}.$$

显然,气体工作压力和温度对电池性能的影响,热力学因素较小,其影响应当主要来自动力学方面.

高温下,阳极一侧存在着水气反应:



$$K_{\text{平衡}}=(\text{CO}_2)(\text{H}_2)/(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})=2^{(5)} \quad (8)$$

根据式(7),(8)计算得到不同气体利用率时的燃料气和氧化剂组分见表3,4:

表3 不同利用率时的燃料气组分

Tab. 3 Fuel composition as a function of utilization

| 组成(mol%)         | 利 用 率(%) |      |      |      |      |
|------------------|----------|------|------|------|------|
|                  | 0        | 20   | 40   | 60   | 80   |
| H <sub>2</sub>   | 0.66     | 0.5  | 0.38 | 0.3  | 0.23 |
| CO <sub>2</sub>  | 0.06     | 0.12 | 0.17 | 0.22 | 0.25 |
| CO               | 0.14     | 0.26 | 0.35 | 0.4  | 0.07 |
| H <sub>2</sub> O | 0.14     | 0.12 | 0.1  | 0.08 | 0.45 |

表4 不同利用率时的氧化剂组分

Tab. 3 Oxidant composition as a function of utilization

| 组成(mol%)        | 利 用 率(%) |      |      |      |
|-----------------|----------|------|------|------|
|                 | 0        | 20   | 40   | 60   |
| O <sub>2</sub>  | 0.4      | 0.41 | 0.42 | 0.44 |
| CO <sub>2</sub> | 0.6      | 0.59 | 0.58 | 0.56 |

由表3,4和式(4)计算可知,随 $U_f$ 增加,氢分压与电池的能斯特电压明显下降,而随 $U_o$ 增加,氧化剂中的氧分压和电池的能斯特电压略有上升.

从动力学方面考虑,Yun和Selman<sup>[6,7]</sup>根据MCFC的交流阻抗频谱图和稳态极化曲线,得到了电极交换电流密度,过电位与反应气体分压和温度之间的关系:

$$i_{o,a}=A(\text{H}_2)^{0.84}(\text{H}_2\text{O})^{-0.42}(\text{CO}_2)^{0.38} \quad T=600\text{ }^\circ\text{C} \quad (9)$$

$$i_{o,c}=B(\text{O}_2)^{0.84}(\text{CO}_2)^{-0.45} \quad T=650\text{ }^\circ\text{C} \quad (10)$$

$$Z_a=C(\text{H}_2)^g(\text{H}_2\text{O})^h(\text{CO}_2)^k\exp(Q_a/RT) \quad (11)$$

$$Z_c=D(\text{O}_2)^m(\text{CO}_2)^n\exp(Q_c/RT) \quad (12)$$

$i_{o,c}, i_{o,a}$ ——阴极和阳极交换电流密度.

$Z_c, Z_a$ ——阴极和阳极过电位.

$Q_c, Q_a$ ——阴极和阳极反应表观活化能,  $80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CO}_2, Q_c = 60.5 \text{ kJ/mol}$ ;  $50\% \text{O}_2 + 50\% \text{CO}_2, Q_a = 108.7 \text{ kJ/mol}$ .

$A, B, C, D, g, h, k, m, n$  为常数.

由于 Yun 和 Selman 的试验条件与我们的基本相同, 因而可以根据他们的试验结论对我们的试验结果作一下定性分析:

根据式(9), (10), 气体工作压力越高, 则电极交换电流密度越大, 电极过电位越小; 燃料气利用率增加导致阳极氢分压明显下降, 二氧化碳气体分压上升, 从而使  $i_{0,a}$  减小,  $Z_a$  上升, 电池电压下降; 氧化剂利用率增加导致阴极氧气体分压上升, 二氧化碳气体分压下降, 从而使  $i_{0,c}$  增大,  $Z_c$  减小, 电池电压增加. 根据式(11), (12), 当其它条件一定时, 温度的倒数和  $Z$  成指数关系, 显然温度对电极过电位影响较大. 温度越高,  $Z$  越小, 电池电压越高.

$$\text{MCFC 的输出功率 } P = iv, \text{ 单位 } \text{mW/cm}^2 \quad (13)$$

$i$ ——电流密度,  $v$ ——电池电压.

由图7可知, 电池工作电流密度  $125 \text{ mA/cm}^2$  以前, 电流密度越大, 电池输出功率越高. 而在我们的试验条件下, 要想获得较高的电池输出功率, 在保持一定电池电压的情况下, 电流密度应尽量大.

$$\text{MCFC 的能量效率 } E = E_f E_v E_{TH} U_f \quad (14)$$

$E_f$ ——电流效率,  $E_v$ ——电压效率,  $E_{TH}$ ——热力学效率.

$$E_f = I_{MR}/I, \quad E_v = V/E_n, \quad E_{TH} = \Delta G/\Delta H \quad (15)$$

$I_{MR}$  电极上主反应电流,  $I$ ——电极上通过的总电流,  $\Delta G$ ——可逆电池反应自由能,  $\Delta H$  可逆电池反应热效应.

因 CO 的阳极氧化反应速度远远低于  $\text{H}_2$ , 所以由水气平衡反应产生的 CO 基本不参加阳极反应, 参加阳极电化学反应的气体只有氢气, 即  $I_{MR} = I$ . 另外经压差试验证明电池隔膜阻气性能良好, 电池不串气, 因此在我们的试验条件下,  $E_f$  可看成  $100\%$ .

高温燃料电池的  $E_{TH}$  为  $94\%$ , 比低温燃料电池高近  $10\%$  [8].

综合以上两方面的因素  $E = 0.94 E_v U_f$ .

由图8可知, 燃料气利用率越高, 电池能量效率越高. 显然在我们的试验条件下, 要获得高效 MCFC, 在保持一定电池电压的情况下, 应尽量提高燃料气利用率.

电池隔膜的一个最基本性能就是要能耐多次启动冷热冲击, 即电池经由室温启动升温至高温, 再由高温冷却到室温一个冷热之间的循环, 隔膜不发生断裂, 依旧保持良好的阻气性能. 由表1看出电池经五次启动性能变化不大, 说明我们制备的隔膜耐多次启动冷热冲击性能良好.

电池隔膜的另一个重要性能就是机械强度要高, 即隔膜可以耐受一定的组装压力, 当组装压力在某一范围内波动时, 隔膜不破碎断裂. 由表2可知, 当组装压力由  $0.27 \text{ MPa}$  升至  $3.6 \text{ MPa}$ , 电池性能不变, 说明我们制备的隔膜强度较高.

### 3 结 论

MCFC 工作条件对电池性能有较大影响, 气体压力, 温度和氧化剂利用率上升, 电池电压增加, 电池性能变好; 燃料气利用率增加, 电池电压下降.

与热力学因素相比较,气体工作压力和温度对电池性能的影响,主要表现在动力学方面,即随气体压力和温度提高,电极动力学反应速度加快,过电位减小,电池电压上升,电池电压随氧化剂利用率升高而升高,随燃料气利用率增加而下降,产生这种现象的原因可能是随电池气体利用率增加,电池中的气体组分发生了变化,从而影响了电池的能斯特电压,电极动力学反应速度和过电位。

## Research on Molten Carbamate Fuel Cell

Li Naichao Yi Baolian Kong Lianying Zhang Enjun

Lin Huaxin Qu Tianxi Cheng Yingcai

(Dept. of Chemical Engineering, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy, Dalian 116011)

**Abstract** Cold-roll-milling has been evaluated as a technique for preparing porous  $\text{LiAlO}_2$  matrices for use as a molten carbonate fuel cell electrolyte matrix. This technique produces reliable electrolyte structures with the following characteristics and advantages: ease of handling, uniform thickness, using nontoxic inorganic solvents, controlled pore size distribution, and ability to be impregnated with the alkali carbonate without fracture.

The Molten Carbamate Fuel Cell (MCFC) was assembled from sintered Ni electrodes and  $\text{LiAlO}_2$  electrolyte matrix, the electrode area is  $28 \text{ cm}^2$ , the effect of operating conditions on cell performance was tested, it was found that the cell performance changed little with many times of starting. At current density  $100 \text{ mA/cm}^2$ , the cell voltage is  $0.95 \text{ V}$ . At current density  $125 \text{ mA/cm}^2$ , the cell output power is  $114 \text{ mW/cm}^2$ . At fuel utilization  $80\%$ , the cell energy efficiency is  $61\%$ .

**Key words** Molten Carbamate Fuel Cell, Cell performance, Output power, Energy efficiency

## References

- 1 Broers G H J. *High Temperature Galvanic Fuel Cells*. Doctoral thesis, University of Amsterdam, 1958
- 2 Reiser C A, Schroll C R. *Abstracts National Fuel Cell Seminar* (Norfolk, VA, 1981):144
- 3 江幡雅之. 燃料电池. 工业材料, 1992, 40(8):2
- 4 *JANAF Thermochemical Tables*, 3rd ed. (Chase M W. et al., eds.). NBS, 1985
- 5 Vogel W M, Iacovangelo C D. The hydrogen electrode in molten carbonate, *J. Electrochem. Soc.*, 1977, 124: 1 305
- 6 Yun C Y, Selman J R. The polarization of molten carbonate fuel cell electrodes( I ). *J. Electrochem. Soc.*, 1977, 138: 3 649
- 7 Yun C Y, Selman J R. The polarization of molten carbonate fuel cell electrodes( I ). *J. Electrochem. Soc.*, 1977, 138:3 642
- 8 Vielstich Wolf. *Brennstoffelemente*. Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstr. 1965:24