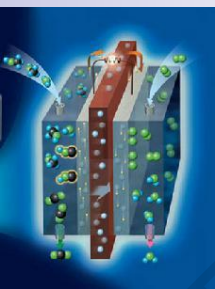




五邑大學
WUYI UNIVERSITY

熔融碳酸盐燃料电池 (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)





- MCFC结构与工作原理
- MCFC的发展概况
- MCFC结构材料
- MCFC单电池与电池组
- 影响MCFC性能的因数
- MCFC的优缺点



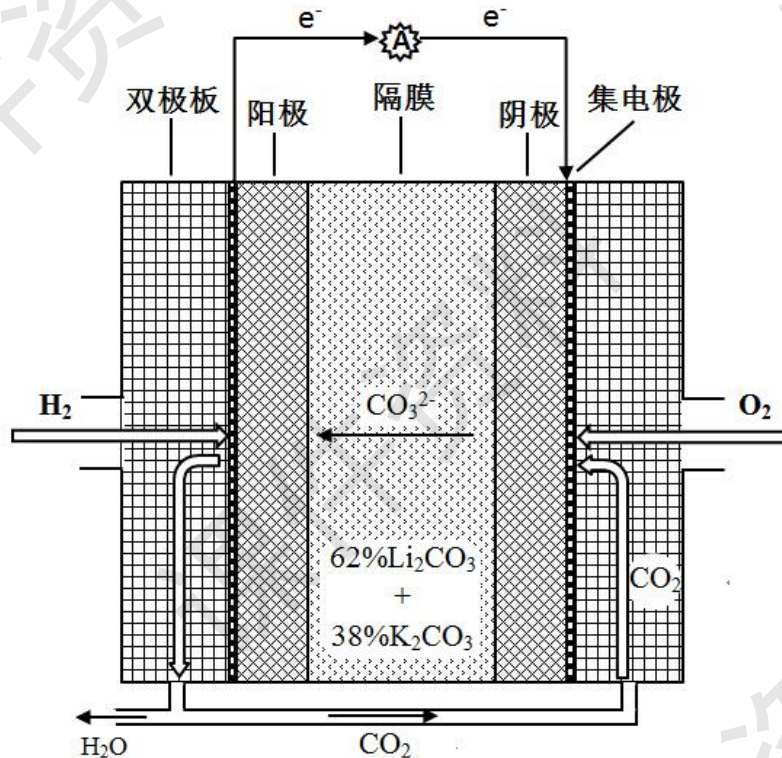
1. MCFC结构与工作原理

1.1 MCFC结构

熔融碳酸盐燃料电池（**Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC**）是由**多孔陶瓷**阴极、多孔陶瓷电解质隔膜、多孔金属阳极、金属极板构成的燃料电池。其**电解质是熔融态碳酸盐**，熔盐电解质必须保持在多孔惰性基体中。**在650°C下工作，不需要贵金属作为催化剂**，而且可以使用天然气等其他气体燃料。但是启动时间较长。



MCFC单电池组成示意图



为确保电池稳定连续地工作，必须将在阳极产生的CO₂返回到阴极，通常采用的办法就是将阳极室所排出的尾气经燃烧消除其中的H₂和CO后，进行分离除水，然后再将CO₂送回到阴极。

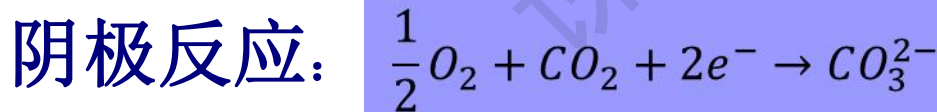


1.2 MCFC工作原理

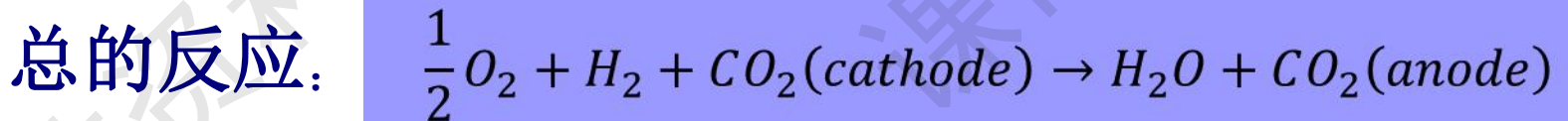
MCFC用氢气作燃料，阳极上的 H_2 与从阴极上通过电解质迁移过来的 CO_3^{2-} 反应，生成 CO_2 和 H_2O ，同时将电子输送到外电路。



阴极上 O_2 和 CO_2 与从外电路输送过来的电子结合，生成 CO_3^{2-} ：



其总反应为：





2. MCFC的发展概况

MCFC的概念最早发现于**20世纪40年代**。50年代，Broes等人演示了世界上第一台MCFC。由于MCFC采用液体电解质，**比较容易建造**，**成本也比较低**，近年来发展迅速，除了**高的能量转换效率**外，其副产的**高温气体**也可以得到有效的**利用**。因此，MCFC是很有前途的新能源。80年代，MCFC被视作**第二代地面用的燃料电池**基本上已经进入了商业化阶段。世界各国，尤其是美国、日本和德国都投入了巨资开发MCFC。MCFC的开发者认为天然气将是商业系统的燃料，其他的燃料如水分解气，垃圾场气，生物废气，石油冶炼的剩气和甲醇均可用于MCFC。



熔融碳酸盐燃料电池在建立高效、环境友好的50~10000kW的分散电站方面具有**减少碳排放**，**燃料利用率**高的优势。

不同功率的MCFC应用

50kW：地面通讯和气象台站

200-500kW：水面舰船、机车、医院、海岛和边防的热电联供

1000kW以上：与热机联合循环发电，作为区域性供电站，还可以与市电并网



表 2: 主要几种燃料电池路线的应用情况

千套	2012 年	2013 年	2014 年	2015 年	2016 年	2017 年	2018F
PEMFC	40.4	58.7	58.4	53.5	44.5	43.7	42.6
DMFC	3	2.6	2.5	2.1	2.3	2.8	3.7
PAFC	0	0	0	0.1	0.1	0.2	0.2
SOFC	2.3	5.5	2.7	5.2	16.2	23.7	27.8
MCFC	0	0	0.1	0	0	0	0
AFC	0	0	0	0	0.1	0.1	0
MW	2012 年	2013 年	2014 年	2015 年	2016 年	2017 年	2018F
PEMFC	68.3	68	72.7	151.8	341	466.7	589.1
DMFC	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4
PAFC	9.2	7.9	3.8	24	56.2	81	97.3
SOFC	26.9	47	38.2	53.3	62.9	85.2	91
MCFC	62	91.9	70.5	68.6	55.7	24.7	25.2
AFC	0	0.3	0	0.2	0.5	0.6	0.1

资料来源: Fuel Cell Industry Review 2018, 招商证券



美国

目前最大的MCFC发电装置是在1994年开始在美国Santa Clara城建造的2MW的示范电站，该电站由16个125kw的电堆组成，发电效率为44%。

美国主要由FCE公司(Fuel Cell Energy)进行开发，并已经实现商业化。主打产品为DFC300型250kW MCFC发电模块。2004年FCE公司的MCFC生产能力已达到到400MW/年。

美国能源部（DOE）的MCFC计划到2010年，燃用天然气的0.25-20MW MCFC分散电源达到商业化，100MW以上的MCFC中心电站也进入商业化；2020年，100MW以上燃煤MCFC中心发电站预计将进入商业化。



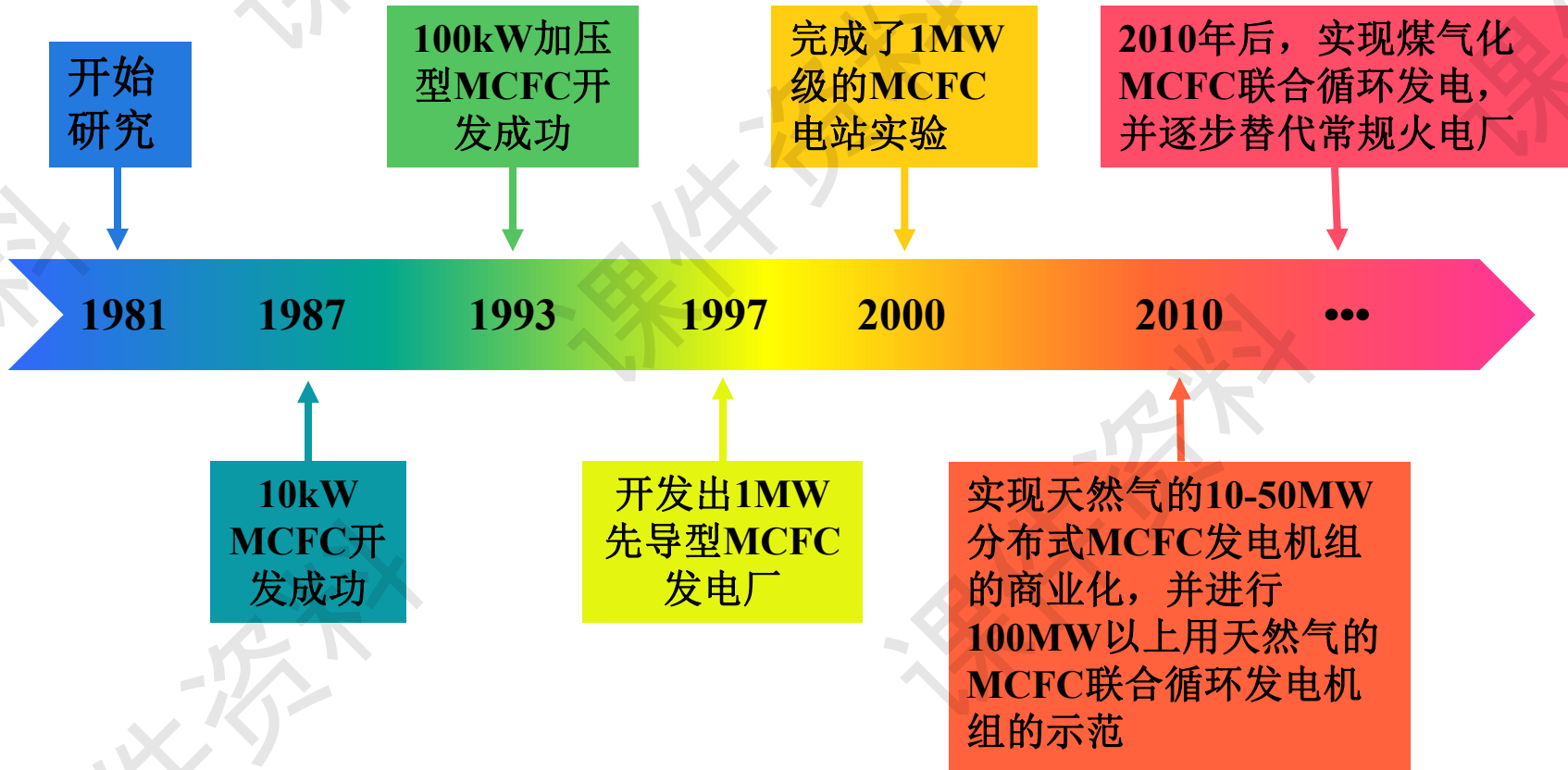
A Texas Instruments molten carbonate fuel cell made for the U.S. Army around 1964.



日本

日本有关MCFC的研究是从**1981**年开始的，通过自主开发并与美国合作。

“新阳光计划”





由高温气化炉提供部分燃料的熔融碳酸盐燃料电池（日本）





夏普在龟山二厂装备了4台目前最先进的MCFC，每台MCFC的发电量为250千瓦，总计发电量为1000千瓦，为日本最大规模的燃料电池，它为工厂提供所需要的电力和蒸气等，与购买电力相比，它每年又可减少3000吨CO₂的排量。



欧洲

德国MTU Friedrichshafen公司已经建成了一种内部重整型的MCFC堆发电装置，该电堆是由200个交叉流型的单电池组成，其发电功率为250kW，总发电效率超过了50%。

德国还研制了一种使用污水废气为燃料的1kW的MCFC发电装置，这种技术使污水废气成为100%的可回收利用能源。

荷兰、意大利、西班牙等国也分别完成了10kW、100kW、280kW级MCFC电堆的开发。



国内

国内的MCFC研究的主要机构是中国科学院大连化学物理研究所、长春应用化学研究所和上海交通大学等单位。国家科技部在“十五”863高技术计划能源开发的具体的研发目标为：掌握MCFC的设计制造及发电系统集成技术；建成50kW级的示范发电装置；在关键部件与材料制备方面取得突破与创新。

大连物理化学研究所从1993年开始对MCFC的研究，实现了单电池发电，其电池密度 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ ，燃料利用率达到80%。

上海交通大学已经研制了千瓦级的MCFC，并实验发电，与上海汽轮机有限公司合作，已完成了50kW MCFC发电外围系统的建设，10kW的MCFC电池组已经制作完成。

华能集团：2009年开始对MCFC研究，已掌握核心关键技术。发展出20kW MCFC系统，燃料利用率达到69%，发电效率达到51%。



3. MCFC的结构材料

3.1 电极

基本要求:

- 在MCFC的阴极和阳极上分别进行氧阴极还原反应和氢阳极氧化反应，由于反应温度高达 650°C ，反应有电解质碳酸根参与，这就要求电极材料要有很高的耐腐蚀性能和较高的电导率。
- 阴极上氧化剂和阳极上燃料气均为混合气，尤其是阴极的空气和 CO_2 混合气在电极反应中浓差极化较大，因此电极均为多孔气体扩散电极，同时要具有优良的电催化活性。
- 要确保电解液在隔膜与阳极、阴极间良好的分配，增大电化学反应面积、减小电池的活化与浓差极化。



3.1.1 阳极

MCFC的阳极催化剂最早用银和铂，为降低成本，后来采用了电导性与电催化性能良好的镍。

纯Ni作阳极**缺点**：高温及电池组装压力下易产生**蠕变**。

改进方法：

- 向Ni阳极中加入Cr、Al等元素，形成合金；
- 选择其他可替代Ni的阳极材料。

注：若使用煤制气为燃料，必须提高阳极的抗硫中毒能力。



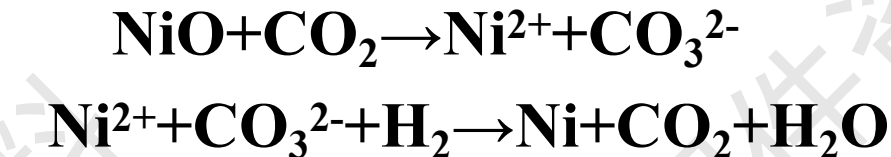
3.1.2 阴极

要求：高的电子传导率、高的结构强度、在酸性熔融碳酸盐电解质中具有低的溶解率。

阴极材料：由锂镍氧化物组成。NiO在现场烧结时进行**锂化**，形成非化学计量化合物 **$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$** 。

存在问题：镍溶解在电解质中，向阳极迁移，沉淀，最后可能造成电池短路。

阴极溶解短路机理（酸性溶解机理）：



镍溶解速度主要与 CO_2 分压和电解质组成有关。



提高阴极抗熔盐电解质腐蚀能力的方法：

- 向电解质盐中加入MgO、CaO、SrO和BaO等碱土元素化合物，以抑制NiO的熔解；
- 向阴极中加入La、Al、Ce、Co等稀土氧化物；
- 以LiFeO₂、LiMnO₃或LiCoO₂等作电池阴极材料；
- 以SnO₂、Sb₂O₃、CeO₂、CuO等材料作电池阴极；
- 改变熔盐电解质的组分配比，以减缓NiO溶解；
- 降低气体工作压力，以降低阴极溶解速度。



不同阴极结构参数及其在高温电解质（62%Li₂CO₃+38%K₂CO₃）中的溶剂速率和交换电流密度

阴极	NiO	LiCoO ₂	LiFeO ₂
孔隙率/%	60~62	58~68	58~68
孔径/ μm	18~26	13	11
电极厚度/mm	0.4	0.4	0.4
溶解速率/ $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	4~5	0.5~2	0.1~0.5
交流电流密度 650°C	3.4	1.0	0.05
/mA·cm ⁻² 700°C	—	3.6	0.5

- LiCoO₂阴极在高温电解质中的溶解速率是NiO阴极的1/10~1/2，但其交换电流密度明显低于NiO。
- LiFeO₂阴极在高温电解质中虽然有很低的溶解速率，但其交换电流密度较低，电性能也较低。

解决方法：掺杂



3.1.2 电极的制备

电极用带铸法 (tape casting) 制备。

制备出的MCFC电极应满足以下性能指标:

- ◆阳极: 厚度0.3~0.5mm, 孔隙率60%~70%, 平均孔径5 μ m左右。
- ◆阴极: 厚度0.3~0.7mm, 孔隙率60%~70%, 平均孔径7 μ m左右。



3.2 隔膜

电解质隔膜是MCFC的**重要组成部件**，其中电解质被固定在隔膜载体内，它的使用也是MCFC的特征之一。电解质隔膜应至少具备**四种功能**：

- 隔离阴极与阳极的**电子绝缘体**；
- 碳酸盐电解质的载体，**碳酸根离子迁移的通道**；
- 浸满熔盐后**防止气体的渗透**；
- 它的可塑性可用于**电池的气体密封**，防止气体外泄，即所谓的“湿封”。



隔膜结构

- 隔膜是陶瓷颗粒混合物，以形成毛细网络来容纳电解质。隔膜为电解质提供结构，但不参加电学或电化学过程。电解质的物理性质在很大程度上受隔膜控制。隔膜颗粒的尺寸、形状及分布决定孔隙率的孔隙分布，进而决定电解质的欧姆电阻等性质。
- 隔膜一般是粗、细颗粒及纤维的混合物。其中，细颗粒提供高的孔隙率，粗粒材料用于提高抗压强度和热循环能力。



隔膜性能

隔膜中起保持碳酸盐电解质作用的是亲液毛细管。

$$P=2\sigma\cos\theta/r$$

P ——毛细管承受的穿透气压；

r ——毛细管半径；

σ ——电解质表面张力系数；

$$\sigma[(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3]=0.198\text{N/m};$$

θ ——电解质与隔膜体的接触角；

假设完全浸润，则 $\theta=0^\circ$ 。

若要求MCFC隔膜可承受阴、阳极压力差为0.1MPa，可计算出隔膜孔半径应不大于 $3.96\mu\text{m}$ 。



隔膜的电阻率

隔膜孔内浸入的电解质起离子传导作用。

$$\rho = \rho_0 / (1-a)^2$$

ρ —— 隔膜的电阻率；

ρ_0 —— 电解质电阻率；

$$\rho[(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3 @ 650^\circ\text{C}] = 0.5767 \Omega \cdot \text{cm}$$

a —— 隔膜中 LiAlO_2 所占的体积分数；

$1-a$ —— 隔膜的孔隙率。

隔膜的孔隙率越大，浸入的碳酸盐电解质就越多，隔膜的电阻率也就越小。



考虑到一方面应能承受较大的穿透气压，另一方面还应尽量减少电阻率，隔膜应具有小的孔半径和大的孔隙率，因此孔半径和孔隙率经常作为衡量隔膜性能的重要指标。

一般熔融碳酸盐燃料电池隔膜的厚度为0.3~0.6mm，孔隙率为60%~70%，平均孔径为0.25~0.8 μm 。



隔膜材料

早期采用过MgO作为MCFC的隔膜材料，但MgO在高温下熔融碳酸盐中会有微量的溶解，使隔膜的强度变差。目前，几乎所有的MCFC使用细颗粒材料都是偏铝酸锂，它具有很强的抗碳酸熔盐腐蚀能力。

隔膜材料LiAlO₂的晶型比较

晶型	晶系	外形	密度 (g/cm ³)
α	六方	棒状	3.400
β	斜方	针状	2.610
γ	四方	片状	2.615

早期 γ -LiAlO₂用的多一点。但是由于在MCFC的工作温度以及熔融碳酸盐的存在的情况下， β -LiAlO₂和 γ -LiAlO₂都要不可逆地转变为 α -LiAlO₂，同时伴随着颗粒形态的变化和表面积降低，因此现在的 α -LiAlO₂用得更多一些。



隔膜的制备

目前，国内外已发展了多种偏铝酸锂隔膜的制备方法，如热压法、电沉积法、真空铸法、流延法和带铸法等。其中带铸法制备的偏铝酸锂隔膜，性能与重复性好，而且适宜大批量生产。





带铸法

将 LiAlO_2 与有机溶剂、分散剂、黏合剂和增塑剂等按配方经球磨形成浆料，浇筑在一固定带上或连续运行的带上，待溶剂挥发后，从带上剥下 LiAlO_2 薄层，将薄层中残留的溶剂、粘合剂等 在低于电解质熔点的温度（约763K）下烧掉，即得隔膜。

类型	常用物料	物料用量/ 质量比	环保型物料
主体	$\alpha\text{-LiAlO}_2$	100	$\gamma\text{-LiAlO}_2$
黏合剂	聚乙烯醇缩丁醛	10-12	水溶性聚合物（如聚乙烯醇）
溶剂	正丁醇和乙醇混合物	200-350	水
增塑剂	邻苯二甲酸二正辛酯	6-13	甘油
分散剂	鳕鱼油	1.6-4.3	柠檬酸
消泡剂	硅油	0.4-1.7	高级醇



3.3 电解质

MCFC以摩尔分数62%LiCO₃+38%K₂CO₃的混合物为标准电解质，其熔点为761K。

确定电解质组成时需考虑的因素

- ▶ 电解质影响电池性能的因素有电导率、气体溶解度、扩散能力、表面张力及对电催化的作用等；
- ▶ 影响电池长期工作寿命的因素有电解质的蒸气压和腐蚀性对基底及电极稳定性的影响，电解质与基底的热膨胀匹配，以及由离子迁移速度不同导致的电池堆两端电解质组成的变化等；
- ▶ 在应用中的价格。



3.4 双极板与流场

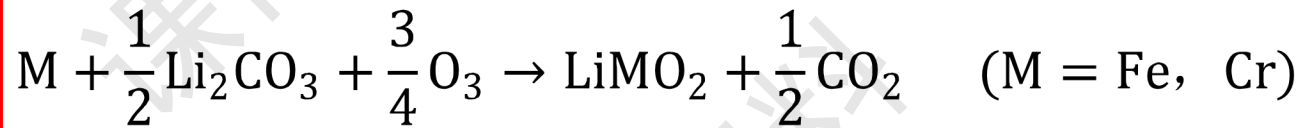
双极板材料：**不锈钢或镍基合金钢制成**。目前最常使用的的是**316L和310S**不锈钢。

制备

- 实验室和小规模生产——机加工的方法在双极板的表面刻绘出流道；
- 批量生产——冲压后焊接的技术加工。



在高温电解质的环境中，双极板产生腐蚀，腐蚀产物主要为LiCrO₂和LiFeO₂，其反应式如下：



腐蚀作用产生的影响：

- 消耗了电解质，在密封面的腐蚀易引起电解质外流失；
- 双极板电导降低，欧姆极化增加；
- 双极板厚度减少，机械强度降低。



提高双极板抗腐蚀性能的方法：

- 采用防腐性能更好的材料，如特种钢；
- 在双极板材料表面包覆一层Ni或Ni-Fe-Cr耐热合金，或镀Al、Co；

（加Cr：形成富Cr致密氧化物保护层；

镀铝： $3/2O_2+2Al+Li_2CO_3=2LiAlO_2+CO_2$)

- 在双极板表面先形成一层NiO，然后与阳极接触的部分再镀一层镍-铁酸盐-铬复合物层；
- 以气密性好、强度高的石墨板作电池极板。



4. MCFC单电池与电池组

MCFC单电池是由隔板、双极板、集流板、电极和充有碳酸盐电解质的隔膜组成。单电池工作时输出电压为0.6~0.8V，电流密度为150~200mA/cm²。

为获得高电压，往往将多个单电池串联，构成电堆。MCFC均按压滤机方式进行组装。在隔膜两侧分置阴极和阳极，再置双极板，周而复始进行，最终由单电池堆积成电池堆。



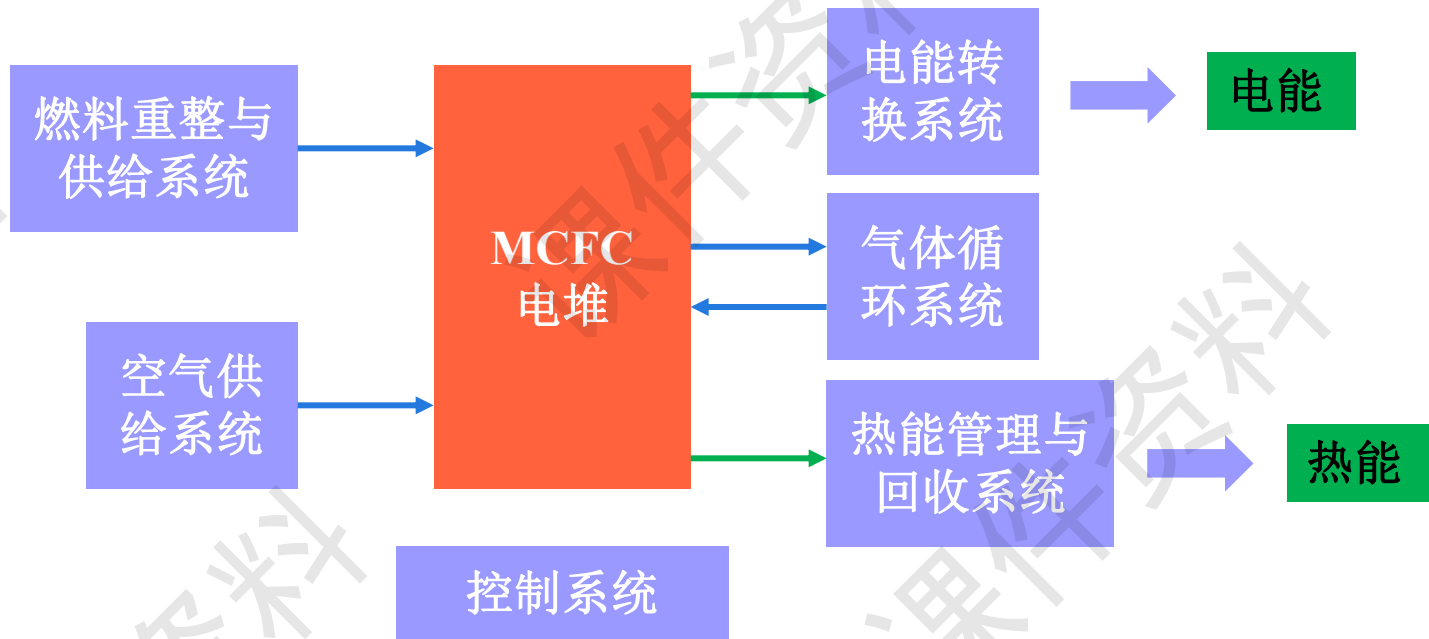
MCFC电堆注意事项:

- 在电池组与气体管道的连接处要注意安全密封技术，需要加入由偏铝酸锂和氧化锆制成的密封垫。
- 当电池在高压下工作时，电池堆应安放在圆形或方形的压力容器中。使密封件两侧的压力差减至最小。
- 两个单电池间要有隔离板，既是电极集流体，又是单电池间的连接体。



MCFC发电系统结构

发电系统包括：燃料预处理系统、MCFC电池组、电能转换系统、热能管理与回收系统、故障检测等自动控制系统等。





5. 影响MCFC性能的因素

5.1 工作压力的影响

提高MCFC的工作压力，导致反应物分压提高，气体溶解度增大，传质速率增加，从而导致电池电动势增大。与此同时提高压力也有利于一些副反应的发生，如碳沉积，碳沉积可能堵塞阳极气体通路。为了提高电池的性能，应避免这些副反应的发生，增加水蒸气可避免碳沉积反应。





5.2 工作温度的影响

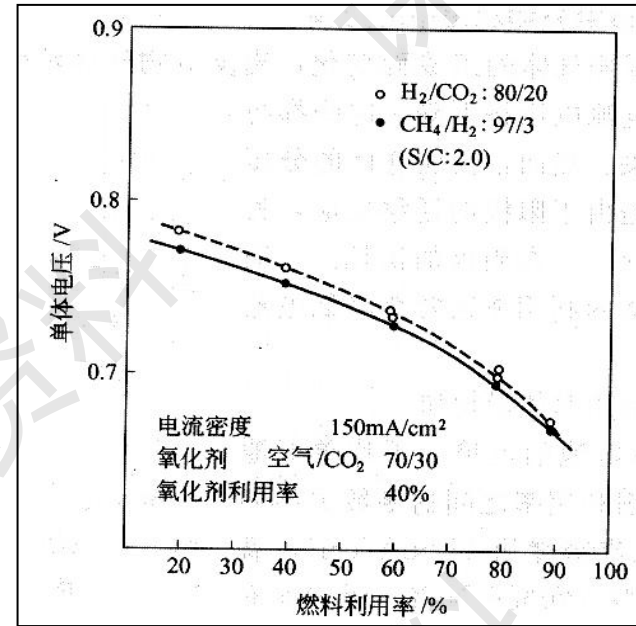
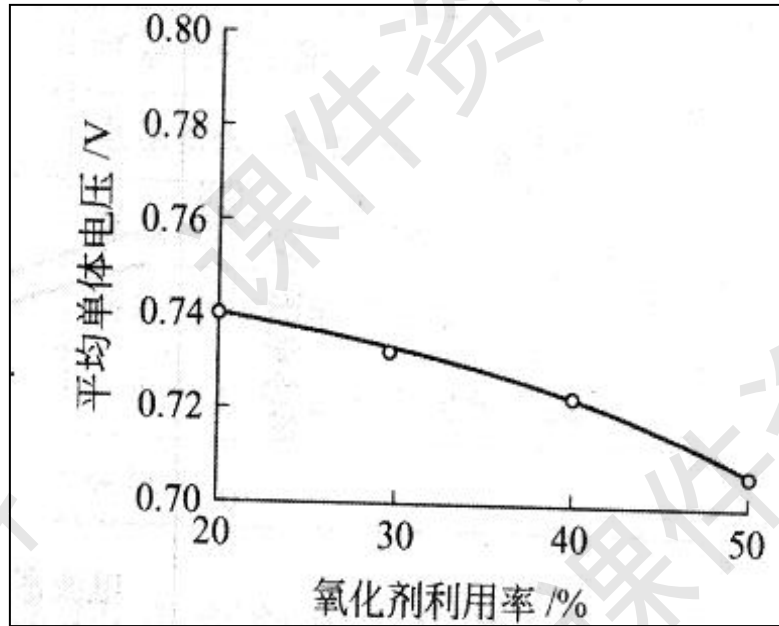
大多数碳酸盐在低于 520°C 时不为熔融状态。

在 $575\text{-}650^{\circ}\text{C}$ 之间，电池性能随温度增加而提高。

而当温度高于 650°C 。性能提高有限，而且电解质因挥发而消失，腐蚀性也会增强。因此，将工作温度取为 650°C 可以达到最佳性能和最高电堆寿命。



5.3 反应气体利用率的影响



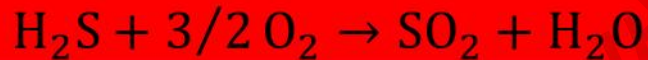
对MCFC而言，提高氧化剂或燃料的利用率，均会导致电池性能下降，但反应气利用率过低将增加电池系统的内耗，综合两方面的因素，一般氧化剂的利用率控制在50%左右，而燃料的利用率控制在75%-85%之间。



5.4 燃料中杂质的影响

(1) 硫化物

影响电池性能的硫化物主要是 H_2S 。 H_2S 在镍催化剂表面发生化学吸附，生成 Ni_xS_y ，从而堵塞了电化学反应活性中心，燃烧后变成 SO_2 ，会与电解质中的碳酸根反应。为保证MCFC长期运行（4万小时），燃料气体中的硫含量（以 H_2S 计）应低于 $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ ，如果定期除硫，硫化物含量可放宽到 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 。





(2) 卤化物

会**严重腐蚀阴极材料**，对MCFC的影响是破坏性的。

(3) 固体颗粒物

固体颗粒物对MCFC的影响主要是**堵塞气体通路或覆盖阳极表面**。燃料气体中**粒径大于 $3\mu\text{m}$ 的固体颗粒含量一般应低于 $100\text{mg}/\text{m}^3$** 。

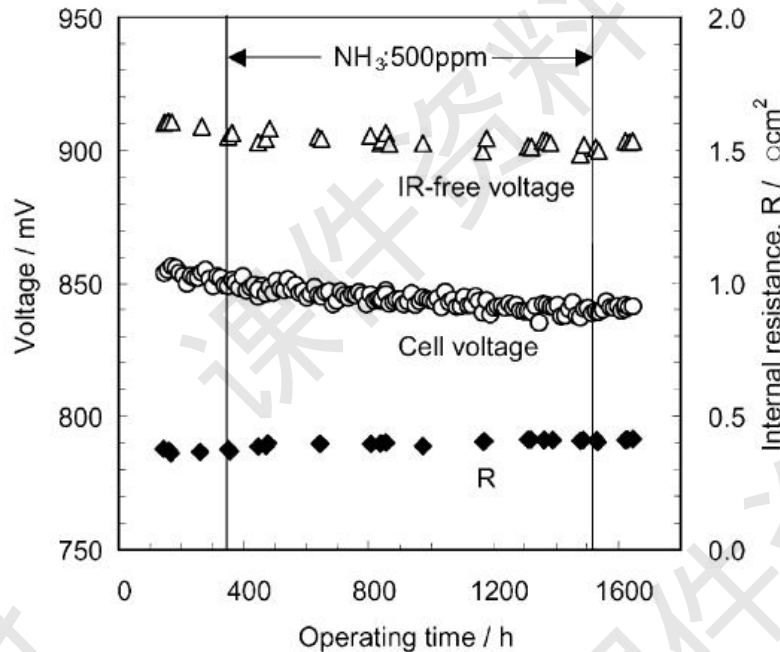
(4) 微量金属

微量金属，如**Pb、Cd、Hg和Sn**，其影响主要是在**电极表面的沉积，或与电解质反应**。



(5) 含氮化合物

少量的含氮化合物，如 NH_3 、 HCN 对MCFC影响非常之小，阳极气体燃烧产生 NO_x 将在阴极与电解质反应生成硝酸盐。



测试条件：恒流 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 923K 、氧化气体组成：在 $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2=55/15/30$ 混合气体中加入 500ppm NH_3 、燃料组成： $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}=64/14/20$ 、压力 2.94atm



5.5 电流密度和运行时间的影响

- 随**电流密度的增大**，欧姆电阻、极化和浓度损失都增大，从而导致MCFC的**电压下降**。
- 在20000h内，**腐蚀造成的阻抗增加**，导致电池性能下降。
- MCFC电堆寿命的下降往往是由于**电解质损失、NiO溶解或Ni沉积引起短路**造成的。



6. MCFC的优缺点

优点

(1) 可用的燃料广泛

天然气、石油、柴油、酒精和从煤、生物质、工业废料、城市垃圾中提取的合成气均可作为燃料。特别在工作的温度条件下，燃料（如天然气）的重整可在电池堆内部进行，重整反应所需热量由电池反应提供。这一方面降低了系统成本，另一方面有提高了效率。

(2) 总的热效率高

MCFC的工作温度足够产生有价值的余热，又不至于有过高的自由能损失。电池排放的余热温度高达673K，可被用来压缩反应气体以提高电池性能，还可用于燃料的吸热重整反应，或用于锅炉供暖，使总的热效率达到80%。



(3) CO可做燃料

几乎所有燃料重整都产生CO，它可使低温燃料电池电极催化剂中毒，但可作为MCFC的燃料。因此MCFC可以使用如煤气等CO含量高的燃料气。

(4) 污染物排放指标低

MCFC的污染物排放指标低，可以满足环保方面的要求。

(5) 可用非贵金属催化剂

MCFC的工作温度高，电极反应活化能小，不论氢的氧化还是氧的还原，都不需要贵金属催化剂，MCFC的阳极催化剂可用镍，阴极催化剂可用氧化镍。

(6) 用空气冷却

MCFC可以用空气冷却，尤其适用于缺水的边远地区。



缺点

(1) 电解质的高腐蚀性

MCFC电解质的腐蚀性以及高温对电池各种材料的长期耐腐蚀性能又十分严格的要求，电池的寿命因而受到一定的影响。

(2) 电池的密封技术难度大

单电池边缘的高温湿密封技术难度大，尤其是在阳极区，这里会遭受严重的腐蚀。另外，还有熔融碳酸盐的一些固有问题，如冷却导致的破裂等。

(3) CO₂的循环增加了系统结构上的复杂性

电池系统中需要有CO₂的循环，将阳极析出的CO₂重新输送到阳极，这增加了系统机构上的复杂性。



THE END