

燃料电池开发现状及其发展趋势

黄莎华 刘之景* 王克逸#

(中国科学技术大学 近代物理系 *精密机械和精密仪器系 合肥 230026)

摘 要 燃料电池是一种将贮存在燃料和氧化剂中的化学能直接转化为电能的发电装置。它不通过热机过程,不受卡诺循环的限制,能量转化效率高,是当今世界发达国家竞相研制开发的一种新型发电技术。本文综合介绍了燃料电池的工作原理、分类、开发现状及其发展趋势。

关键词 燃料电池 质子交换膜 发电机 燃料电池汽车

Survey of the Present Condition of Fuel Cell and Its Development Tendency

Huang Shahua, Liu Zhijing*, Wang Keyi#

(Department of Modern Physics, *Department of Precision Machinery and Precision Instrument
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Fuel cell is an electricity generating device that converts chemical energy stored in the fuel and oxidizing agent directly into electrical energy. It does not pass through the thermal engine process, so it has high efficiency without being inhibited by the Carnot cycle. Nowadays, it has become a new electricity generating technology which many developed countries compete to develop. In this paper, the fuel cell's classification, working principle, survey of the development and its future tendency will be generally introduced.

Keywords Fuel cell, Proton exchange membrane, Generator, Fuel cell car

现在我们赖以生存的能源体系中,80%都依靠化石燃料——煤和石油。煤和石油是不可再生资源,会很快被用尽,且煤和石油的大量使用,使得全球气候产生异常变化,环境污染日益加剧^[1]。随着世界人口的增长及发展中国家和发达国家消耗能源迅速增加,估计在今后十年,全球对能源的需求将增加40%。燃料电池有其独特优势,例如,将燃料电池用于交通工具,则这些国家的污染物排放量将减少40%~99%。燃料电池能大大减少CO₂的产生量,帮助许多国家实现他们的京都目标,所以它越来越受到各国的重视。特别是以氢/氢化合物为燃料的可直接发电的燃料电池更以其设计简单、重量轻、能源利用率高、经济实惠而倍受青睐^[2]。

燃料电池的发展已有很长的历史^[3]。1839年,Grove爵士通过将水的电解过程逆转而发现了燃料电池的原理。它能够从氢气和氧气中获取电能。由于氢气在自然界不能自由地得到,在随后的几年中,人们一直试图用煤气作为燃料,但均未获得成功。1866年,Siemens发现了机电效应。这一发现推动了发电机的发展,并使燃料电池技术黯然失色。直到20世纪60年代,宇宙飞行的发展,才使燃料电池技术重又提到议事日程上来。出于保护环境的能源供应的需求,

黄莎华 25岁,硕士生。 *联系人 E-mail:zjliu@ustc.edu.cn

国家自然科学基金资助项目(19875048)

2003-04-17 收稿

激发了人们对燃料电池技术的兴趣。现在,美国军方计划在军事基地安装几百台燃料电池发电机,日本取消了建造两座核电站的计划,争取在 2010 年前用燃料电池承担 220 万千瓦的发电量……。这一切均表明,燃料电池在新世纪中必将深受宠爱,发展前景灿烂辉煌!本文概括介绍了燃料电池的工作原理、分类、开发现状及发展趋势^[4]。

1 燃料电池的工作原理、分类及开发现状

1.1 燃料电池的工作原理

燃料电池,虽有“燃”字当头,实际上能量的获得并不是通过燃烧,而是由氢气和氧气在空气中进行化学反应生成电能。它与一般电池不同之处在于燃料电池的正、负极本身不包含活性物质,只是起催化转换作用。所需燃料(氢或通过甲烷、天然气、煤气、甲醇、乙醇、汽油等石化燃料或生物能源重整制取)和氧(或空气)由外界输入,原则上只要反应物不断输入,反应产物不断排除,燃料电池就能连续放电。因此燃料电池是名副其实的一种将贮存在燃料和氧化剂中的化学能直接转化为电能的发电装置。它不通过热机过程,不受卡诺循环的限制。

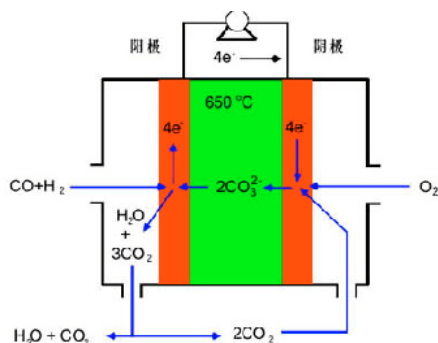


图1 熔融碳酸盐燃料电池反应原理

Fig.1 Working principle of Molten Carbonate fuel cell

阴极: $1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$

阳极: $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

总反应: $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

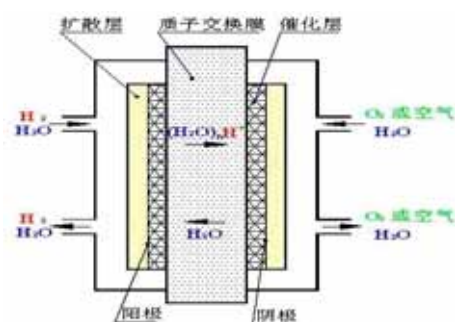


图2 质子交换膜燃料电池反应原理示意图

Fig.2 Working principle of Proton Exchange Membrane fuel cell

阴极: $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

阳极: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

总反应: $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

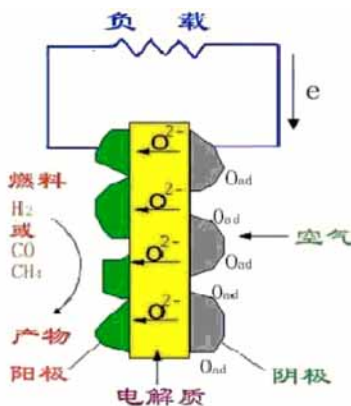


图3 固体氧化物燃料电池原理示意图

Fig.3 Working principle of solid oxide fuel cell

阴极: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$

阳极: $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

或 $\text{CH}_4 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}, \text{CO}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6$

这里以质子交换膜燃料电池为例来说明它的工作原理：从阳极处的氢气中抽取电子(氢气被电化学氧化掉，或称“燃烧掉了”)，发生反应 $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 。这些负电子经外电路到达导电的阴极，同时余下的氢离子通过质子渗透膜被送到阴极。在阴极，氢离子与氧气发生反应并从阴极吸收电子，发生以下反应 $1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ，其电极总反应为 $1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (如图 2 所示)。这一反应的产品是电流、热量和水。图 1 ~ 3 为几种燃料电池的工作原理示意图^[4,5]。

另外，仅有燃料电池本体还不能维持工作，还必须有一套相应的辅助系统，包括反应剂供给系统、排热系统、排水系统、电性能控制系统及安全装置等。靠这些辅助系统，燃料电池本体才能得到所需的燃料和氧化剂，并不断排除燃料电池反应所生成的水和热。

1.2 燃料电池的分类

目前已开发了低温燃料电池(60 ~ 120 ℃)(如碱性燃料电池(AFC)、质子交换膜(PEMFC)或固态聚合物燃料电池(SPFC))，中温燃料电池(160 ~ 220 ℃)磷酸燃料电池(PAFC))以及高温燃料电池(600 ~ 1000 ℃)(如熔融碳酸燃料电池(MCFC)和固态氧燃料电池(SOFC))等三类五种电池。这五种电池的特征及应用总结见表 1。

表 1 三类五种电池的特征及应用总结^[4,5]

	低温燃料电池(60 ~ 120 ℃)		中温燃料电池 (160 ~ 220 ℃)	高温燃料电池(600 ~ 1000 ℃)	
类 型	AFC 碱性燃料电池	PEMFC 或 SPFC 质子交换膜或固态 聚合物燃料电池	PAFC 磷酸燃料电池	MCFC 熔融碳酸燃料电池	SOFC 固体氧化物燃料电池
阳 极	Pt/Ni	Pt/C	Pt/C	Ni/Al	Ni/ZrO ₂
阴 极	Pt/Ag	Pt/C	Pt/C	Li/NiO	Sr/LiMnO ₂
电解质	氢氧化钾溶液	质子可渗透膜	磷酸	锂和碳酸钾	固体陶瓷体
阴 极	$1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$	$1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$	$1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
阳 极	$\text{H}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
总反应	$1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
腐蚀性	强	无	强	强	弱
燃料	纯氢	氢，甲醇天然气	天然气，氢	天然气，煤气沼气	天然气，煤气沼气
氧化剂	纯氧	大气中的氢气	大气中的氢气	大气中的氧气	大气中的氧气
工作温度 / ℃	约 100	<100	约 200	约 600	约 1000
CO ₂ 与 N ₂ 的相容性	不相容	相容	相容	相容	相容
启动时间	几分钟	<5s	几分钟	>10min	>10min
系统的电效率	60%~90%	43%~58%	37%~42%	> 50%	50%~65%
寿命水平 /h	10000	100000	15000	13000	7000
研究课题	提高抗微量 CO ₂ 的能力	长寿命、低成本(减少全白催化剂的用量)	长寿命、低成本(减少全白催化剂的用量)	提高构成材料的耐热性，CO ₂ 分离回收装置	使用温度高的耐热材料的开发

低温燃料电池(60 ~ 120)		中温燃料电池 (160 ~ 220)	高温燃料电池(600 ~ 1000)	
开发的状 态	在太空飞行中 的应用 ^[11]	家庭电源试验项 目、小汽车公共汽 车、试验的热电联 产电厂	具有 200kW 功率 的电池在工业中的 应用(大约 160 个 电厂)	容量为 280kW 至 2MW 的试验电厂 100kW 的试验电厂
	无污染排放	污染排放为零和很 低的水平之间	低污染排放	有效利用能源 有效利用能源
特性	电效率高	低噪音水平	低噪音水平	低噪音水平
	制造费用非常 贵	固体电解质适合于 大规模生产	是热电联产电厂的 三倍费用	没有外部气体配置 没有外部气体配置
	少维护	与常规技术相比很 贵	随着连续运行电效 率减小	腐蚀性电解液 对材料要求很苛刻

碱性燃料电池(AFC)的电解液效率很高(可达 60% ~ 90%),但对影响纯度的杂质如二氧化碳很敏感。因而运行中需采用纯态氢气和氧气。它在太空飞行中的应用倍受关注,因为空间站的推动原料是氢和氧,反应产物饮用水,对空间环境不造成任何污染,同时还可提供宇航员使用^[6]。

由于磷酸易得,反应温和,磷酸盐型燃料电池(PAFC)成为发展最快、研究最成熟的一种燃料电池。现在新发展的二度空间 PAFC 的稳恒态模型,将促进 PAFC 的进一步开发^[7]。目前美国已有少量销售 PAFC,其商品化阶段已经开始。熔融碳酸盐型燃料电池(MCFC)在所有的燃料电池中电压效率最高^[8]。据最新研究在没有 Ni 短路的情况下,它甚至能在 12 ~ 15 大气压的高压下工作超过 40000h。MCFC 现在正处于 10 ~ 20kW 向兆瓦级发展阶段^[9]。研究表明电池装置的结构对系统的效率有很大的影响,而系统的尺寸和操作条件的影响相对小得多。今后开发的重点应放在装置构造上。1994 年 12 月美国已建成迄今最大功率为 250kW 的 MCFC 电站^[10]。

聚合物电介质燃料电池(PEMFC)不仅是人造卫星上可靠、低成本的动力源,还可作为陆地上市区交通车辆和水下潜艇的动力源^[11]。由于它有很高的能量密度,现已成为汽车领域的热点^[12]。由中国科学院大连化学物理研究所研制的 50 千瓦质子交换膜燃料电池城市客车发动机,2002 年 10 月 10 日通过了科技部组织的专家组测试考核。清华大学汽车研究所的标准工况实际测试考核表明,这台发动机氢气利用率高达 97%,电池组发电效率达 57%,发动机效率大于 42%。各项指标接近国际先进水平^[10]。美国至今已开发的具有代表性的运输用燃料电池公共客车、轿车已达 30 多种。预计,2020 年聚合物氢气燃料电池将发动百万台汽车^[13]。

固态氧化物燃料电池 SOFC 正在积极研制开发中,它是高温下先进的电化学反应器。其单个电池的性能不仅取决于材料本身的性能,还与电极/电极界面的各自微结构装配技术有很大关系^[14]。目前美国已有 5kW 的 SOFC 产品出售^[15]。一些公司还打算把 SOFC 和储氢合金结合起来,用于开发汽车用燃料电池。高温固体氧化物燃料电池直接把化学能转化为电能,不经过中间环节,减少能量的损失,发电效率达 50%以上,总发电率可达到 85%以上。燃料使用面广,余热利用率高。但这种电池由于电解质电导率不高,必须在高温下操作,连接密封材料必须使用铂等稀贵金属,电池成本随之大大增加。据报道,目前中国科技大学无机膜研究所已经研制成功的新型中温陶瓷膜燃料电池,是一种以陶瓷膜作为电解质的燃料电池。电池部件薄膜化以后,降低了电池的内阻,提高了有用功率的输出,从而不需要高温的条件,实现了中温化,操作温

度降到 700 ~ 500 。这种新型燃料电池继承了高温 SOFC 的优点,同时降低了成本。伦敦帝国大学的一家派生公司已开发了一种中温的 SOFC,它能提供安全连续的能源,并配有可移动的辅助电池组,以便自由应用,这种电池可灵活地用甲烷、甲醇、乙醇或纯净的氢气为燃料^[16]。

2 燃料电池的应用优势及展望

在上世纪 60 年代初,碱性燃料电池用于太阳神阿波罗太空飞船,标志着燃料电池技术成为民用。燃料电池可在 1s 之内迅速提供满负荷动力,并可承受短时过负荷(几秒钟)。其特性很适合作为备用电源或安全保证电源。为实现这些动态特性,在供电时必须有独立的氢气来源。现在,燃料电池作为环境保护和高效发电系统而倍受关注。各国都在加紧燃料电池的开发^[17]。

首先,由于燃料电池的成本已降低到只有烧矿物燃料电站的 2 倍,所以,第一个成熟的生产产品是燃料电池发电机。当前,一些燃料电池制造厂家如巴拉德公司,正研发可供普通居民使用或便携式的燃料电池发电装置。美国的 H 动力公司已开发出 45kW 的燃料电池发电机。位于美国康涅狄格州的国际燃料电池公司,现已设计出了使用天然气、可发出 200kW 电力的燃料电池发电机。该名为 PC25 的发电机可满足中等规模办公楼电力需求。燃料电池发电机之所以具有如此大的吸引力,是因为它与传统的火力发电、水力发电或核能发电相比,具有无可比拟的优势:

(1)燃料电池的能量转换效率高,其有效能效可达 60% ~ 70%,其理论能量转换效率可达 90%。而目前汽轮机或柴油机的效率最大值为 40% ~ 50%,当用热机带动发电机时,其效率仅为 35% ~ 40%,其他物理电池,如温差电池效率为 10%,太阳能电池效率为 20%,均无法与燃料电池相比。而且,据最新报道,Cao 等^[18]已研究了一套能量恢复系统,它能恢复燃料电池堆中损失的热量,提高燃料电池的利用率。此系统可使燃料电池的能量提高 40%,而且,从电池堆中损失的热量 90%都能恢复。

(2)比能量或比功率高。

(3)适用能力强,可以使用多种多样的初级燃料。如天然气、煤气、甲醇、乙醇、汽油;也可使用发电厂不宜使用的低质燃料,如褐煤、废木、废纸,甚至城市垃圾,但需经专门装置对它们重整制取。

(4)污染小、噪声低,能大大减少污染排放。特别是氢燃料电池,其发电后的产物只有水,可实现零污染,是今后研究的重点。现已开发了 25kw 的净化甲醇的燃料加工器,它产生氢气的速度可达 25nm³/h,所得氢的纯度为 99.9995%^[19]。另外,由于燃料电池无热机活塞引擎等机械传动部分,故操作环境无噪声污染^[20]。

(5)高度可靠性。燃料电池发电装置由单个电池堆叠至所需规模的电池组构成。由于这种电池组是模块结构,因而维修十分方便。另外,当燃料电池的负载有变动时,它会很快响应,故无论处于额定功率以上过载运行或低于额定功率运行,它都能承受且效率变化不大。这种优良性能使燃料电池在用电高峰时可作为调节的储能电池使用。

其次,近年来,燃料电池汽车也脱颖而出,成为现有各种汽车强有力的竞争对手,主要原因是其具有的优点倍受青睐。燃料电池汽车的三大优点^[21]:

(1)低排放。燃料电池通过电化学的方法,将氢和氧结合,直接产生电和热,排出水,而不

污染环境。以甲醇、汽油等为燃料的燃料电池汽车虽也产生二氧化碳,但其排放量比内燃机的要少得多,且没有其它污染排放(如氧化氮、氧化硫、碳氢化物或微粒)问题。

(2)燃料多样化。燃料电池所使用的氢可取自天然气、丙烷、甲醇、汽油、柴油、煤以及再生能源。燃料来源的多样化有利于能源供应安全和利用现有的交通基础设施(如加油站等)。

(3)效率高及性能高。由于燃料电池没有活塞或涡轮等机械部件及中间环节,其效率大为提高,约为内燃机的 2~3 倍。燃料电池汽车在成本和整体性能上(特别是行程和补充燃料时间上)也明显优于其它电池的电动汽车。

不久前在美国底特律举办的汽车展览会,更成了燃料电池欣欣向荣、蒸蒸日上的转折点!参加展览的各大著名公司:通用、福特、本田、丰田等一致看好燃料电池,并表示在 2003~2004 年内首批燃料电池电动汽车将行驶在马路上!

燃料电池今后的发展方向除了电动车辆(包括公交车辆、拖拉机、叉式装卸机、高尔夫车和军事车辆等)和热电站外,另一方向是使燃料电池小型化^[22]。由于燃料电池与普通电池相比具有能源和装置灵活,寿命及待机时间长,生态平衡好,自身排放低等优点^[23],今后它将替代普通电池在膝上电脑、便携式电子器件等方面应用。据《科学美国人》报道,美国洛斯阿拉莫斯国家实验室霍克最近研制成功微型燃料电池^[24],其电池尺寸和价格可与传统的镍镉电池相比,重量仅为镍镉电池的一半,但供电能力为镍镉电池的 50 倍。预期这种微型燃料电池用于移动电话,可连续待机 40d,而仅消耗不到 2 盎司的甲醇。霍克目前正把微电子技术引入微型燃料电池制作中,准备制作 25 μm 厚的微型电池。另外,还有把燃料电池用于电子广告牌和电动自行车的报道^[25]。

但是,在燃料电池得到广泛应用之前,必须解决其费用问题。降低价格的关键障碍是产生电力的“排气管”和把氢从天然气中分离出来的微型化学工厂——“重整炉”。二者都用极为昂贵的铂作催化剂来加速化学反应。过去 5 年中,制造商已经把燃料电池装置中使用的铂减少了 1/8,其主要途径是设计需要较少铂的系统并把铂与较为便宜的金属熔合。但是为了大幅度降低燃料电池的成本,他们还需要进一步减少铂的用量。当然,除了必须解决成本问题以外,制造商们还应设法减少现有燃料电池的体积以及提高它们的耐久性。

参考文献

- [1] C J Campbell. *Sci. Am.*, 1998: 78~83.
- [2] J M Ogen, T G Kreutz, M M Steinbugler. *Fuel Cells Bulletin*, 2000, 3(16): 5~12.
- [3] S Smith. *Corporate Environmental Strategy*, 1999, 6(3): 270~277.
- [4] C S Song. *Catalysis Today*, 2002, 77(1~2): 17~49.
- [5] K S Jeong, B S Oh. *Journal of Power Sources*, 2002, 105(1): 58~65.
- [6] G F McLean, T Niet, S Prince-Richard et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, 27(5): 507~526.
- [7] S R Choudhury, M B Deshmukh, R Rengaswamy. *Journal of Power Sources*, 2002, 112(1): 137~152.
- [8] Fauvarque, Jean-Francois. *Annales de Chimie Science des Materiaux*, 2001, 26(4): 1~8.
- [9] M Shigenori, M Koichi, K Nobuyuki et al. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(22~23): 3823~3830.
- [10] B S Kang, L Koh, J H Lim, Hee Chun. *Journal of Power Sources*, 2002, 108(1~2): 232~238.
- [11] I Noam. *Energy Conversion and Management*, 2001, 42(15~17): 1769~1805.
- [12] G Sattler. *Journal of Power Sources*, 2000, 86(1~2): 61~67.
- [13] C Handley, N P Brandon, R Van der Vorst. *Journal of Power Sources*, 2002, 106(1~2): 344~352.
- [14] O Yamamoto. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(15~16): 2423~2435.
- [15] E Ivers-Tiffée, A Weber, D Herbstritt. *Journal of European Ceramic Society*, 2001(10~11): 1805~1811.

- [16] S Hill. *Mater. World*, 2002, 10(1): 12~14.
- [17] G Cacciola, V Antonucci, S Freni. *Journal of Power Sources*, 2001, 100(1~2): 67~79.
- [18] Cao Y, Guo Z. *Journal of Power Sources*, 2002, 109(2): 287~293.
- [19] P Martin. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, 26(1): 99~101.
- [20] Han Jaesung, L Seok-Min, H S Chang. *Journal of Power Sources*, 2002, 112(2): 484~490.
- [21] B D McNicol, D A Rand, K R Williams. *Journal of Power Sources*, 2001, 100(1~2): 47~59.
- [22] S Atkinson. *Membrane Technology*, 2002, 2002(141): 10~12.
- [23] A Heinzl, C Hebling, M Müller et al. *Journal of power sources*, 2002, 105(2): 250~255.
- [24] D K Christopher. *Fuel Cells Bulletin*, 2002, 2002 (42): 8~9.
- [25] C Luciano, S Saverio, S Marco et al. *Journal of Power Sources*, 2002, 106 (1~2): 384~387.