

燃料电池的研究现状与方向

朱梅¹, 徐献芝¹, 苏润²

(1.中国科学技术大学力学和机械工程系, 2.中国科学院智能所)

燃料电池是一种高效的发电装置, 有利于解决人类节能与环保两大难题。本文对燃料电池的研究现状进行了分析, 论述了燃料电池的研究方向, 并提出在燃料电池的研究中引入力学方法进行研究。

随着自然资源的日益缺乏和人们环保意识的提高, 当今燃料电池的研制得到了更多的重视和快速发展。燃料电池是一种直接将化学能高效、环境友好地转变为电能的电化学器件, 理论转化率可达90%, 是一种绿色能源, 可同时解决节能和环保两大世界难题, 因此西方各个国家诸如日本, 美国及欧洲等都有燃料电池方面的研究和开发计划, 我国也在加快燃料电池的研究进程。

燃料电池发展到今天已经有近200年的历史, 其中真正得到世界的广泛关注是在20世纪50年代, 距离今天也不过50年左右, 但是燃料电池的技术发展却是突飞猛进的。

一、燃料电池的研究现状

1碱性燃料电池(AFC)

这种电池用35%~45%KOH为电解液, 渗透于多孔而惰性的基质隔膜材料中, 工作温度小于100e。该种电池的优点是氧在碱液中的电化学反应速度比在酸性液中大, 因此有较大的电流密度和输出功率。但氧化剂应为纯氧, 电池中贵金属催化剂用量较大, 而利用率不高。目前, 此类燃料电池技术的发展已非常成熟, 并已经在航天飞行及潜艇中成功应用。国内已研制出200W氨-空气的碱性燃料电池系统, 制成了1kW、10kW、20kW的碱性燃料电池, 20世纪90年代后期在跟踪开发中取得了非常有价值的成果。

发展碱性燃料电池的核心技术是要避免二氧化碳对碱性电解液成分的破坏, 不论是空气中百万分之几的二氧化碳成分还是烃类的重整气使用时所含有的二氧化碳, 都要进行去除处理, 这无疑增加了系统的总体造价。此外, 电池进行电化学反应生成的水需及时排出, 以维持水平衡。因此, 简化排水系统和控制系统也是碱性燃料电池发展中需要解决的核心技术。

2磷酸型燃料电池(PAFC)

这种电池采用磷酸为电解质, 工作温度200e左右。其突出优点是贵金属催化剂用量比碱性氢氧化物燃料电池大大减少, 还原剂的纯度要求有较大降低, 一氧化碳含量可允许达5%。该类电池一般以有机碳氢化合物为燃料, 正负电极用聚四氟乙烯制成的多孔电极, 电极上涂Pt作催化剂, 电解质为85%的H₃PO₄。在100~200e范围内性能稳定, 导电性强。磷酸电池较其他燃料电池制作成本低, 已接近可供民用的程度。目前, 国际上功率较大的实用燃料电池电力站均用这种燃料的电池。美国将磷酸型燃料电池列为国家级重点科研项目进行研究开发, 向全世界出售200kW级的磷酸型燃料电池, 日本制造出了世界上最大的(11MW)磷酸型燃料电池。

到2002年初, 美国已在全世界安装测试了200kWPAFC发电装置235套, 累计发电470万小时。2001年卖出23套。

在美国和日本, 有几套装置已达到连续发电1万小时的设计目标。欧洲现有5套200kWPAFC发电装置在运转。

日本福日电器和三菱电器已经开发出500kWPAFC发电系统。我国魏子栋等人进行Pt₃(Fe/Co)/C氧还原电催化剂的研究, 并提出了Fe/Co对Pt的锚定效应。磷酸型燃料电池发电技术目前已得到高速发展, 但是其启动时间较长以及余热利用价值低等发展障碍导致其发展速度减缓。

3熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)

这种电池用两种或多种碳酸盐的低融混合物为电解质, 如用碱-碳酸盐低温共融体渗透进多孔性基质, 电极为镍粉烧制而成, 阴极粉末中含多种过渡金属元素作稳定剂, 主要是在美国、日本和西欧研究和利用较多。

2~5MW外用管道型熔融碳酸盐燃料电池已经问世,在解决MCFC的性能衰减和电解质迁移方面已取得突破。美国燃料电池能源公司目前正在实验室测试263kWMCFC发电装置。意大利Ansaldo公司与西班牙Spanishcomp.s合作开发100kWMCFC发电装置和500kWMCFC发电装置。日本日立公司2000年开发出1MMCFE发电装置。三菱公司2000年开发出200kWMCFC发电装置。

东芝开发出低成本的10kWMCFC发电装置。我国已将MCFC正式列入国家“九五”攻关计划,已研制出1~5kW的熔融碳酸盐燃料电池。MCFC中阴极、阳极、电解质隔膜和双极板是基础研究的4大难点,这4大部件的集成和对电解质的管理是MCFC电池组及电站模块的安装和运转的技术核心。

4固体氧化物燃料电池(SOFC)

电池中的电解质是复合氧化物,在高温(1000℃以下)时,有很强的离子导电功能。它是由于钙、锶或钇等混入离子价态低于锆离子的价态,使有些氧负离子晶格位空出来而导电。目前世界各国都在研制这类电池,并已有实质性的进展,但存在缺点:制造成本较高;温度太高;电介质易裂缝;电阻较大。目前已开发了管式、平板式和瓦楞式等多种结构形成的固体氧化物燃料电池,这种燃料电池被称为第三代燃料电池。美国和日本多家公司正在开发10kW平面轮机SOFC发电装置。

德国西门子-西屋电器公司正在测试100kWSOFC管状工作堆,美国在测试25kWSOFC工作堆。国内大都处于SOFC的基础研究阶段。SOFC在高温下工作也给其带来一系列材料,密封和结构上的问题,如电极的烧结,电解质与电极之间的界面化学扩散以及热膨胀系数不同的材料之间的匹配和双极板材料的稳定性等。这些也在一定程度上制约着SOFC的发展,成为其技术突破的关键方面。

5质子交换膜燃料电池(PEMFC)

是继AFC、PAFC、MCFC、SOFC之后正在迅速发展起来的温度最低、比能最高、启动最快、寿命最长、应用最广的第五代燃料电池,它是为航天和军用电源而开发的。在美国50年代周刊6的社会调查结果中被列为21世纪十大科技新技术之首。国内研制具有代表性的是利用AFC技术积累全面开展PEMFC研究;在以聚苯乙烯磺酸膜为电解质的PEMFC、Pt/C电催化剂制备、表征和解析方面也进行了广泛的工作。美国多家公司、日本、三洋、三菱等公司也已研究开发出便携式PEMFC发电堆。加拿大电力系统公司与日本的EBARA公司合作研究开发250kWPEMFC发电设备和1kWPEMFC便携式发电系统。德国在柏林建造了一个250kWPEMFC的实验堆。质子交换膜燃料电池的核心技术是电极-膜-电极三合一组件的制备技术。为了向气体扩散,电极内加入质子导体,并改善电极与膜的接触,采用热压的方法将电极、膜、电极压合在一起,形成了电极-膜-电极三合一组件,其中,质子交换膜的技术参数直接影响着三合一组件的性能,因而关系到整个电池及电池组的运行效率。PEMFC的价格也制约着其商业化进程,因此,改进其必要组件性能,降低运行成本,是发展PEMFC的重要方向。

二、燃料电池的研究方向

上述5种燃料电池各有其特点,因为每种电池的工作机制不同,因此各自存在着发展障碍、技术难点和发展方向,但是作为燃料电池的成员,它们又有着共性,为此,结合各类型电池的特点,总结了燃料电池的研究与开发所应集中展开的5个方面。

1电解质膜

电解质膜之所以重要,是因为它只允许质子(H^+)通过,而不应该允许未分解的燃料渗透过去。因此,对电解质膜的研究就包括提高电解质膜的质子传导率,尽量减小气体等其他燃料渗入量,增强氧化、还原和水解的稳定性,提高机械强度和热稳定性,改善表面性质以适于与催化剂结合等。此外,还要降低成本,提高性价比。

2电极

因燃料电池电极大多为气体电极过程,必须用特殊的电极结构-多孔的气体扩散电极,以提高电池的比功率。这种电极要求其中有薄液膜,要能保证大量气体容易到达而又与整体溶液较好连通,有足够的“气孔”使反应气体容易传递到电极内部各处,又有大量覆盖在催化剂表面上的薄液膜。这些薄液膜还必须通过“液孔”与电极外侧的溶液通畅地连通,以利于液相反应粒子(包括产物)迁移。

因此，对多孔气体扩散电极的研究，即是如何使电极在反应中形成稳定的三相界面，实现稳定高效放电。针对目前多孔电极的研究，作者提出用力学方法对三相界面的形态进行研究。众所周知，三相界面是电池反应面。相对大的、稳定的三相界面是放电效率高的保证。

为此，我们应着力从力学角度研究多孔电极三相界面的形成形态。饱和度分布是电极反应中一个重要的力学参数，通过对电极表面饱和度分布的研究可以确定三相界面的具体位置，以及沿电极不同位置反应界面的变化情况，从而可以在实验设计阶段向有利于形成三相界面的方向靠拢。制作出放电效率高的气体扩散电极。

我们应用渗流力学原理提出一种新的气体电极——呼吸式气体扩散电极，这种气体电极是通过气液驱替实现电极反应的动态过程，有利于三相界面生成，并且促进反应物的补充和生成物的排除，使电极在高电流密度下工作，提高电池单位体积的输出功率。此外，我们根据力学原理，从改善电极在反应中的一些力学特性，诸如饱和度、孔隙率、机械强度等方面提出的折叠式气体扩散电极与片状气体扩散电极，将其应用于锌-空气半燃料电池，可以取得较好的实验结果。在燃料电池的研究中引入力学方法必将开辟一条燃料电池研究的有效解决问题的途径。

3燃料

对燃料的研究主要是燃料选择的问题。目前，在燃料电池应用中，主要使用 H_2 和 CH_3OH 。日本工学院工程部曾提出以 BH_4 为燃料，以吸附氢的合金为电极，同时也作为氢的催化剂和还原剂。对替换燃料的研究，将可以使燃料电池的发展更具有可持续性。

4系统结构

系统结构是燃料电池的最终结果。由于小型燃料电池或微燃料电池将与集成电路一起使用，因此系统结构的发展受到限制。如何对燃料电池进行高密度装配，实现在便携式电子设备中应用燃料电池，成为研究方向之一。

5电催化剂

一个燃料电池系统，必须获得高效率和高比能量。要获得高效率和高比能量，就必须提高气态燃料和氧化剂在电极过程中的反应活性，即研究和发展高效催化剂。目前，利用其他价格低廉的、有效的催化剂替换贵金属催化剂成为催化剂研究的方向之一。

三、前景展望

对燃料电池的开发研究以及商业化，是解决世界节能和环保的重要手段。燃料电池的先进性和实用性已经得到世界的公认，我国也在加大对燃料电池的开发、研究与利用力度。尽管燃料电池还存在一些问题，比如电极材料、制造成本、催化剂等等问题，但是瑕不掩瑜，加快燃料电池发展必然是世界发展的总趋势。在发展燃料电池过程中，应该根据各种不同燃料电池各自的优缺点和发展障碍，有针对性地展开适宜的研究，使各种燃料电池都能发挥应有的作用。随着燃料电池技术的进一步深化，必将能够加快我国经济建设与可持续发展步伐。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/95926.html>