

再生氢氧燃料电池

邵志刚，衣宝廉，俞红梅

(中国科学院大连化学物理研究所，大连116023)

摘要：再生氢氧燃料电池作为一种比能量高、使用寿命长的新型储能电池引起了世界各国的广泛重视，作为储能电池已通过航天模拟实验，并可望转为民用。本文介绍了再生氢氧燃料电池的原理、结构、分类及其特点，并对其主要技术问题及发展方向进行了分析。

卫星、空间站等太空飞行器在轨道上运行时存在向日和背日工作状态；仅依靠太阳能电池不能满足连续供电的需要，必须装备储能电池；即向日时利用太阳能对储能电池充电，背日时依靠储能电池供电。

由于再生氢氧燃料电池(RFC)与目前所用二次电池相比，具有明显的优点，将能够为空间站提供更大功率的电源，并且研制成功的RFC电源系统还可与地面太阳能或风能配套，作为高效的蓄能电池。由于具有很好的应用前景，国外十分重视该技术的研制^[1]。

1 RFC工作原理^[2]

再生氢氧燃料电池是将氢氧燃料电池技术与水电解技术相结合，使 $[2\text{H}_2+\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}+\text{电能}]$ 与 $[\text{电能}+2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2+\text{O}_2]$ 过程得以循环进行，使氢氧燃料电池的燃料 H_2 和氧化剂 O_2 可通过水电解过程得以“再生”，起到蓄能作用。

2 RFC的结构

从RFC工作原理可知，RFC技术主要由四个部分组成：(1)燃料电池(FC)子系统，将 H_2 、 O_2 的化学能直接转化为电能；(2)电解水(WE)子系统，将燃料电池生成的水利用外部电能重新电解成 H_2 、 O_2 ；(3)反应物储罐，用于储存高压 H_2 、 O_2 和水；(4)电源调节及控制子系统。

3 RFC的分类

RFC从燃料电池与电解池结合方式来划分，可分为三种形式：分开式，综合式和可逆式^[3]。

3.1 分开式(Dedicated)^[4]

分开式的各个子系统独立，除反应物互相贯通，每个子系统完全与其它子系统分开，装入各自的轨道更换单元，较先进的分开式RFC系统，各子系统都装在一个轨道更换单元内，共用一个冷却系统。分开式RFC系统优点容易放大，各自系统单独定型，易引入新技术，并且容易维修。缺点是系统复杂，体积能量密度低。

NASA的Lewis中心于80年代中后期完成的分开式RFC系统^[5, 6]，在模拟近地轨道运行条件下，最长寿命可达7.8年。

3.2 综合式(Integrated)^[7]

综合式RFC的电池与电解池同在一个机箱中，FC电池放电与WE电解充电在各自的电极和电池区域进行，这种结构所需的连接设备要求高，而且在两种电池运行时要选择相匹配的运行参数。其优点是体积能量密度比分开式高，缺点是RFC循环周期短，受储水箱容量限制，电路气路连接复杂，电池组装麻烦。

美国80年代申请了这种结构的RFC专利^[7]。

3.3 可逆式(Reversible)^[8, 9]

可逆式RFC的电池可以以燃料电池模式或电解模式工作，将原先的燃料电池与水电解池以一个双效电池替代，减轻了系统重量，提高了系统的可靠性和系统比能量。可逆式RFC主要特点是电极双效性，FC/WE功能合一，从而可省去WE构件。

可逆式RFC从电解质可分为两种：(1)石棉膜2碱性KOH水溶液(ARFC)，(2)离子膜型2纯水固体电解质(PEMRFC)。近年来，由于质子交换膜燃料电池发展很快，各国都把研究重点转向PEMRFC^[10]。

4 RFC与Ni-H₂、Ni-Cd电池对比

作为贮能系统，RFCs较现有的二次电池更有竞争力，尤其在功率大于2kW时，其主要指标为贮能系统重量，下表为近地轨道(LEO)飞行时，20kW RFCs与Ni₂H₂电池对比^[11]见表1。

表1 RFCs与Ni-H₂电池对比

	不流动碱性RFCs	NiH ₂
功率 /kW	20	20
(背日/向日)/hr	0.6/0.95	0.6/0.95
操作温度 /°C	80	0~15
最大压力 /Pa	30×10 ⁵	60×10 ⁵
DOD /%	80	40
电压 /V	120	72
单池充电电压 /V	1.55	1.5~1.55
单池放电电压 /V	1.01	1.19
整体效率 /%	65	70
所需太阳能电池功率 /kW	20.3	20
散热器功率 /kW	10.8	8.5
自放电	0	2% /d
活动部件	-	+
与其它系统组合	+	-
电池重 /kg	380	1200
系统总重量 /kg	1200	1950

从表1中可知，RFCs的可用废热比Ni₂H₂多，如在阴影区加热飞行器，可减轻加热器重量。化学电池的衰减速度与放电深度有关，放电深度越高，衰减越快，而RFCs的放电深度大于80%，对电池性能无影响。化学电源充放电电压不稳，需要附加一个充/放电控制器，而RFCs的功率只需微调，但目前水平的RFCs运动部件多，是一个不利因素。

1991年西德有文献报道，比能量为45Wh/kg，DOD为60%的Ni₂H₂

电池系统整体重为6978kg，其贮能效率为75%，用于GEO飞行，功耗90kW(背日、向日温度分别为6K，225K)，同样条件下选用H₂-O₂RFC系统，则系统重量为4767kg，比能量约6519Wh/kg。

RFC与Ni₂Cd，Ni₂H₂等二次电池相比，优越之处是：

(1)功率密度，能量密度高，见表2。

表 2 RFC 和 Ni_2H_2 电池等目前的技术水平和将来可能达到的水平^[12]

储能技术	能量密度	功率范围	寿命		轨道类型
	Wh/b	KW	年寿命	循环次数	
Ni-Cd	0.5~2	1~5	10~20	2000	GEO
NiH ₂ (目前)	2~10	1~5	5	3000	LEO
			10	1000	GEO
NiH ₂ (将来)	10~25	1~10	>	42000	LEO
RFC(目前)	20~30	10~100	5	44000	LEO
RFC(将来)	50~100	10~1000	>10	88000	各种
Na-S	50~60	10~100	>5	7500	各种

目前，碱性石棉膜燃料电池(AFC)的功率密度已达到500W/kg(近1.0V时)，水电解池可达1000W/kg；如果采用高强度轻质材料制作储罐(安全系数为3)，则储罐系统重量可降至1.6kg/kW(0.6H放电)；整个RFC系统功率密度为4.6kg/kW，即能密为130WH/kg，效率可达60%。其性能指标远远高于 Ni_2H_2 电池和 Na_2S 电池。

目前，Ballard动力公司的PEMFC单电池功率密度已高达3W/cm²，电池组的功率已达1000W/l，700W/kg^[13]，所以包括储罐在内的功率密度在500W/kg，能密在400WH/kg以上。

(2)RFC系统寿命会更长。

我们知道， Ni_2H_2 电池、 Ni_2Cd 电池等寿命随着放电深度DOD增加而迅速衰减；这是因为在充放电过程中，活性物质(NiOOH，贮氢材料等)会发生相和晶格以及体积变化，并且有一定的不可逆性，从而导致电极结构的变劣，影响了电池寿命。RFC寿命与DOD无关，也可以说，在100%DOD时放电次数可达成千上万次。

(3)在载人飞行器中使用RFC较之 Ni_2H_2 电池更为有利，供电系统可与生命维持系统(如水净化系统)相组合，电解出的H₂可用于还原CO₂，生成的O₂可供宇航员呼吸；也可与推进系统组合，80~100℃工作所排放的废热可供宇航员保暖用。

(4)适应大功率长时间储能要求。

例如月球基地，功率需500~1000kW，300多小时；即使高比能量的 Na_2S 电池也满足不了这么多电能。可适用的只有RFC^[14]，因为RFC功率与储能容量独立，可以只增加反应物贮量，而不增加电池大小，就能增加储能量；因此大功率大储能量时，RFC重量增加很少。另外，在大功率情况下 Ni_2H_2 电池所存在的排热问题也使其DOD受到限制。需要增加冷却机构，从而增加了电池重量和复杂性。而RFC中这些都已现成的。

(5)RFC工作电压与充放电状态关系不大，运行性能稳定，无自放电，充放电控制简单。

(6)采用RFC储能可降低燃料更换费用，由于WE/FC循环物质仅是水，即使有所损失，地面供应也比低温液态燃料运送经济安全方便。

RFC与 Ni_2Cd ， Ni_2H_2 二次电池相比，不足之处是：

(1)RFC的总能量效率一般在50%~60%，与 Ni_2H_2 电池相比(75%~80%)，RFC所需PV板面积要比 Ni_2H_2 电池的大，所需排放的废热比 Ni_2H_2 电池多。如果能用于载人飞船的加热，则这一不足可抵消。

(2)就目前水平，RFC系统比 Ni_2H_2 电池要复杂，可靠度、技术成熟性都不如 Ni_2H_2 电池。简化系统提高可靠性将是RFC迈入实用的条件。

5 国外发展RFCs的主要技术问题

5.1 排水

FC工作时，电池每输出1

F电量，将生成9g水。AFC时水在H₂电极生成，PEMF

C时水在O₂

电极生成。电池中生成的水必须及时排除，以免电解质冲稀或淹没多孔气体扩散电极，使电池性能下降。FC水的排除，常用动态排水和静态排水两种方法：

(1)动态排水是用泵循环氢气(AFC中)，氧气(PEMFC中)将水以蒸汽形式带出电池，然后在冷凝器中冷凝，经气/液分离器中分离回收。另外，也有采用电解质(大功率地面用AFC中)循环排水，稀释的溶液经蒸发器(风扇吹)使水蒸发并排热。

(2)静态排水AFC中靠的是电解质石棉膜与除水石棉膜两者碱浓度差，造成的水蒸汽压的差异来实现水的转移。并在低压腔蒸发排走。由于水在氢电极生成，所以除水膜置于氢侧。

在RFC技术，可采用的另一种静态排水方法是储水板技术。其原理是利用毛细力差异来就近吸收并贮存FC生成的水作为WE电解用水。

5.2 水的回收

FC生成的水必须回收，供WE再生H₂、O₂用。靠气体带出的水是以蒸汽形式存在，经冷凝器冷凝后成液态水。对于太空微重力情况下，水的回收需要特殊的气/液分离器。根据其工作原理分为：一种是动态式，包括离心分离、螺旋旋风分离、旋流分离器；另一种是静态式，包括静态吸附分离器、静态膜分离。膜分离技术近年来发展较快，不仅能实现气/液分离，而且还能实现不同气体的分离。在PEMFC体系中，还可利用电渗析原理将氧腔水渗透到氢腔实现水分离。

5.3 排热

RFC中电池的能量效率在50%~60%，大功率时废热排放技术十分重要。排热的方法有多种。

例如，电池组本体外部冷却；冷却剂通过电池组内部循环冷却；反应气体通过外部冷却器循环冷却；电解液循环通过冷却器进行冷却。最终由太空散热器将废热排放走。

5.4 FC/WE优化结合

RFC与二次电源不同，RFC的容量与功率相互独立，电池面积和性能决定系统功率，储罐贮量决定系统容量；这样，可以通过选择合适的FC、WE工作电流密度，优化设计各子系统的重量。

为了减轻FC、WE子系统重量，自然要提高运行电流密度，但是电流密度越大，系统的能量效率就越低；而能量效率的下降必然带来废热的增多和储罐储量的增多；导致热交换器、散热器负荷增大，重量增大和储罐增重；从而导致系统总重量增大。所以工作电流密度可以优化设计。

5.5 碱或水的循环

对分开式及综合式的结构，碱(水)的循环是一个弱点，若采用泵循环，存在运动部件多、可靠性相对差的问题。若采用不流动碱体系，则碱(或水)的输送就成为系统性能好坏的制约因素，目前尚未很好解决。

5.6 双效氧电极的研制

可逆式PEMFC的电极需要具有双效性，这就要求电极催化剂具有双效性，既能催化燃料电池反应，又能催化电解反应。对氢电极而言，铂催化剂是目前应用最好的双效氢催化剂。它既对氢气还原具有良好的催化活性，又对氢气氧化有良好的催化性能。对于氧电极催化剂，要实现溶氧和析氧功能统一，则电极催化剂、担体必须是化学稳定的。因为析氧时，新生态氧的氧化性很强，所以要求催化剂必须是能耐氧化的、具有双效活性的、高比表面的电子导体。双

效氧电极担负着析氧和溶氧的功能，电极中需要有电子的传递通道、气体的进出通道、水的进出通道，比较复杂，是目前国际上研究的重点和难点。

如果双效电极的性能没有大幅度提高，那么可逆式RFC比能量大的优越性就会被抵消。在双效电极方面工作做的较多的是美国Giner公司的Swette等人^{[9][15]}

，在第25届IECEC上发表的有

关文献中[8]报道其用于PEMRFCS的双效氧电极，以 $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ 作电催化剂， $100\text{mA}/\text{cm}^2$

时，放电电压为0.884V，电解电压为1.42V，以Pt/RhO₂为电催化剂， $100\text{mA}/\text{cm}^2$

时，放电电压为0.895V，电解电压为1.414V。其双效电极已初步进行了PEMRFCS实验循环，但其寿命指标仍未达到实用要求。

6展望

RFC作为大功率长寿命的储能设备，比二次化学电池具有明显的优势，在空间和陆地的实用已为期不远。

目前，国外发展方向主要在PEMFC技术上。一则是PEMFC性能稳定，寿命长；电解质(纯水)易管理、无腐蚀性；废热易管理；而更为主要的是其有望作为无污染高效动力源在民用运输车辆上应用。可逆式RFC具有最先进的结构形式，是最有前途的空间用电池。双效氧电极的制作是可逆式RFC的关键技术，一直是各国研究的重点、难点。国际上在这方面已取得很大进展^[9, 16]

，一旦其寿命指标达到实用要求，可逆式PEMRFCS就会以其显著的优点被广泛应用于空间及其它场合。

参考文献

[1]M celroy J F.SPE regenerative H₂/O₂ fuel cell for extraterrestrial surface application.Proc.24th Intersoc.Energy Convers.Eng.Conf. , 1989 , 3 : 1631 ~ 1636.

[2]Baron F.European space agencyfuel cell activities.J.Power Sources , 1990 , 29 : 207 ~ 221.

[3]Ledjeff K , HeinzlA.RFC for energystorage in PV system s.Proc.26th Intersoc.Energy Convers.Eng.Conf. , 1991 , 3 : 538 ~ 541.

[4]HobertM A , Rieker LL.Design ofa RFCS for space station.Proc.20th Intersoc.Energy Convers.Eng.Conf. , 1985 , 2(2) : 202 ~ 207.

[5]Schubert F H , HobertM A.Alkaline water electrolysis technology for space station RFC energy storage.Proc.21st Intersoc.Energy Convers.Eng.Conf. , 1986 , 3 : 1617 ~ 1627.

[6]Hackler IM.A alkaline RFC station prototype " next step space station".Proc.21st Intersoc.Energy Convers.Eng.Conf. , 1986 , 3 : 1903 ~ 1908.

[7]Levy A H , VanDine LL , Trocciola JC.Static regenerative fuel cell system for use in space.U S , P 4 , 839 , 247.

[8]Swette L L , KackleyN D , LaContiA B.Regenerative fuel cell.27th Intersoc.Energy Convers.Eng.Conf. , 1992 , 1 : 101 ~ 106.

[9]Swette L L , LaContiA B , McCarty S A.Proton exchange membrane fuel cell.J.Power Sources , 1994 , 47 : 343 ~ 351.

[10]Baldwin R , Pham M.H₂ - O₂ proton exchange membrane fuel cell and electrolyzes.J.Power Sources , 1990 , 29 : 399 ~ 412.

[11]TillmetzW , Dietrich G , BenzU.Regenerative fuel cell for space and terrestrial use.Proc.25th Intersoc.Energy Convers.Eng.Conf. , 1990 , 3 : 154 ~ 158.

[12]Halpert Gerald , Attia Alan.Advanced electrochemical concepts for NASA application.Proc.24th Intersoc.Energy Convers.Eng.Conf. , 1989 , 3 : 1429 ~ 1435.

[13]Prater K B.J.power sources , 1996 , 61 : 105.

[14]Schubert F H , HobertM A , Le M.A alkaline water Electrolysis technology for space station RFC energy storage.Proc.21st Intersoc.Energy Convers.Eng.Conf. , 1986 , 3 : 1617 ~ 1627.

[15]Swette L L , Giner J.Oxygen electrodes for rechargeable fuel cell.J.Power Sources , 1991 , 36 : 323 ~ 339.

[16]Ahn J , Holze R.A united approach to regenerative solid polymer fuel cell.J Appl.Electrochem , 1993 , 23 : 32 ~ 37.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/98973.html>