

低功率燃料电池系统

作者 David Linden

译者 陈守子

42.1 电池特性

燃料电池的优越性能导致了研制大量各种不同的系统，其大小自5W（或比5W更小）至千瓦级功率水平的可携式装置（用于便于操作、少维护及无声工作是至关重要之处）到能输出百万瓦级功率的大型固定电站〔用于满负荷到部分负荷的范围内要求有高效率以及减少污染具有重要意义之处（见第六部分第四十三章）〕。

设计低功率燃料电池主要是用于军事及特殊应用，如空间计划。对于空间应用及前线军事用途，燃料电池提供了在长时间使用时超过一般电池组性能的高比能量。在第一部分的图3.20中将典型的一次及二次电池的性能与燃料电池系统作了比较（在二种燃料比能量水平上）并显示出长期使用时，燃料电池在重量方面的优势。

在1960至1970年间为Gemini及Apollo空间计划和在1980年为航天飞机轨道飞行器建造的燃料电池系统仍然是目前成功的范例。它们使用氢为燃料和氧作为氧化剂。设计为1—kW系统的Gemini燃料电池使用离子交换膜作为隔膜—电介质，那就是大家知道的固体聚合物电介质（SPE）。较大的1.5kW Apollo及7kW航天飞机轨道飞行器单元是以氢氧化钾电介质系统作为基础的。

对于地面应用，同纯氧系统比较起来宁可使用空气呼吸系统。在较小尺寸的单元中（最大到大约250W），氢气是由压力容器或是较为通常的做法是由金属氢化物产生。在较大尺寸系统中，包括机动车辆及功率单元应用，氢气是由诸如甲醇或碳氢化合物等燃料经蒸汽重整或热催化裂化而产生的。

直接型燃料电池使用气体或液体燃料，这种燃料在燃料电池中氧化较矿物燃料迅速，对于小型燃料电池，特别是对于军事用途亦考虑采用这种系统。还没有一种已建造的系统超过了研制阶段，而这种方法的研究已经失去重要意义。

42.2 宇宙飞船用的燃料电池系统

42.2.1 Gemini系统

Gemini燃料电池功率系统〔1,2〕是基于SPE燃料电池工艺，采用氢为燃料，氧为氧化剂。基本的结构模块是单个的燃料电池（图42.1）。其组合件包括离子交换膜—电极，并与供气体分布、集流、热散发及水管理用的联合部件装配在一起。氢气从离子交换

膜的一侧进入燃料电池并为铂催化剂离子化，氢离子作为金属氢离子穿过离子交换膜与氧反应。膜的每一侧覆以钛网，钛网上再涂覆铂催化剂。膜的一侧的边缘粘接在钛板上组成氢气腔。氢气经穿过边缘密封处的管子通入空腔。另一根类似的管子穿过边缘密封处以便吹扫氢气腔。冷却剂的二个回路被放置在钛板的另一侧面，在每一管路通道间放上吸水芯。吸水芯用于除去阴极上产生的水；因为在零重力的条件下要防止在不适宜的位置上积聚水。总数为32个的这种装配件用螺钉紧固在端板之间组成堆（图42.2）。每个堆包含自身的氢气及冷却剂管和水—氧分离器。三个堆装在一个圆柱形容器内组成燃料电池区段。每个Gemini系统用二个区段。每个重量约为30⁰kg，长63.5cm，直径31.7cm，在26.5—23.3V时可产生1kW；反应剂耗量400克/kWh，产生水量约0.5升/kWh。

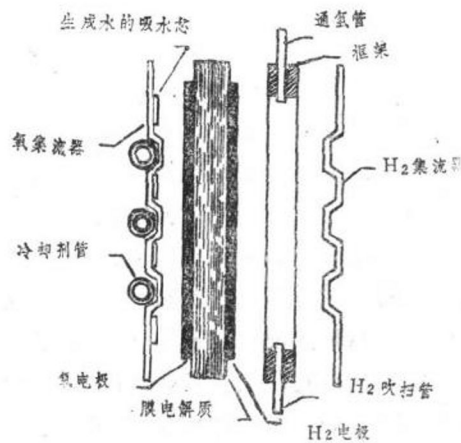


图42.1 Gemini基础燃料电池组合件

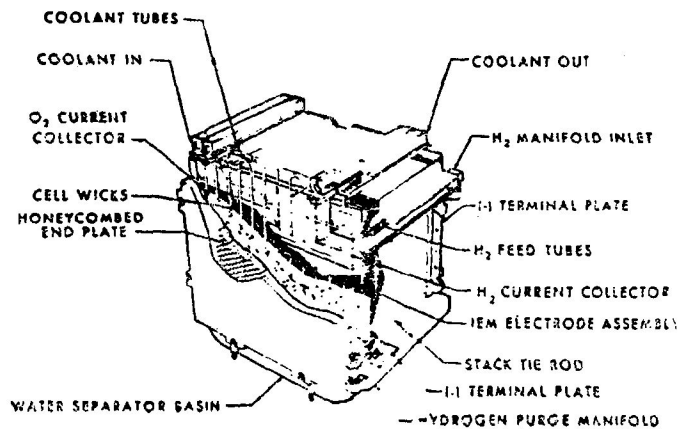


图42.2 Gemini燃料电池堆组合件

• 原稿数字不清，此数可能有误（译者）

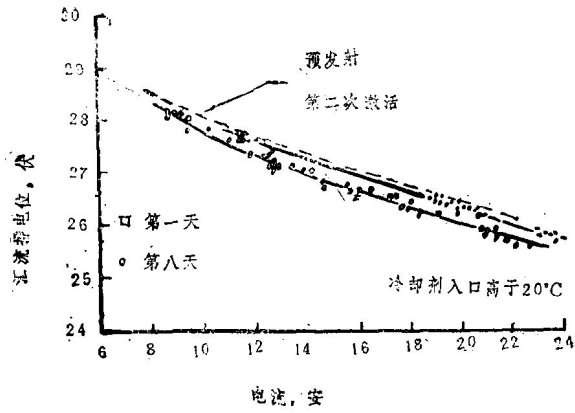


图42.3 Gemini V 飞行任务—燃料电池区段1的特性

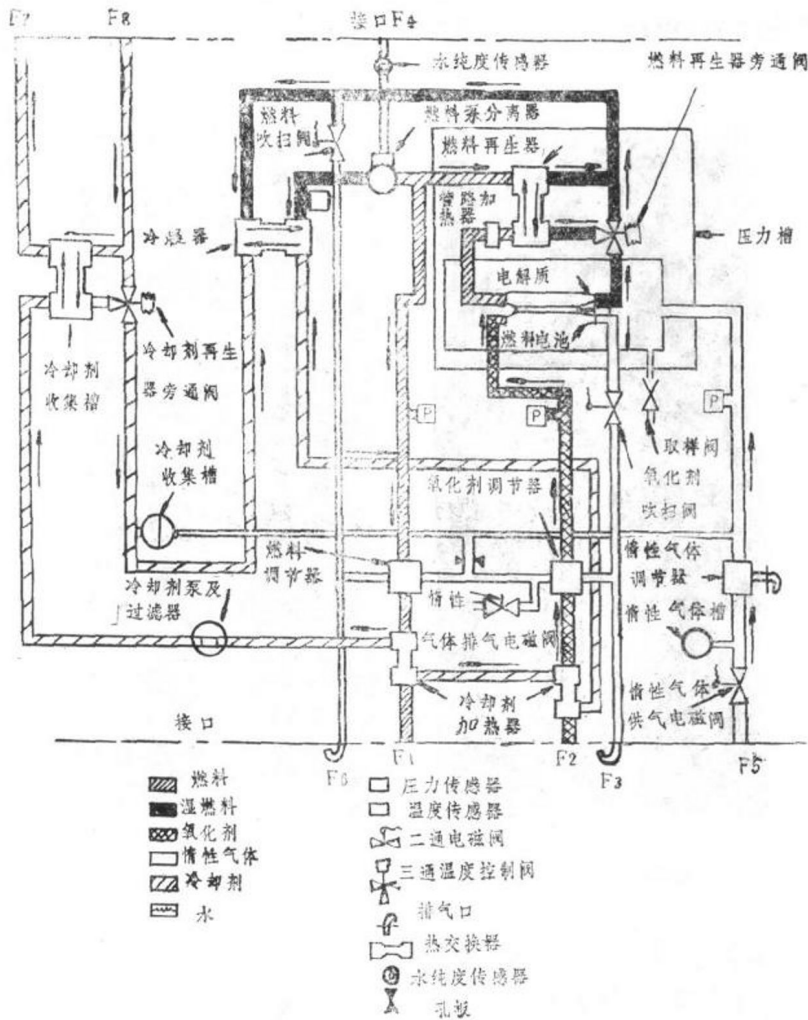


图42.4 Apollo燃料电池电力供应

0227
KWT11/44/0726

装在 Gemini V 宇宙飞船上的燃料电池特性示于图42.3。图中所示的第一天的特性下降可能是由于在于发射时的低备用电流用途所导致的 不平衡造成的。在执行 Gemini VII 飞行任务时,在14天飞行任务中观察到的10及24A放电时衰减率分别为0.003及0.005V/小时。

42.2.2 Apollo 系统

Apollo 燃料电池电源系统 [3,4] 利用 Bacon 氢/氧燃料电池技术,在200°C及电池内压将近3.5kg/cm²的条件下工作。采用浓氢氧化钾(45%)作为电解质;反应气体以比电池压力高0.7kg/cm²的气压送入电池。气液反应区的维持是采用二种孔率水平的烧结镍电极以及保持反应剂空间或空腔与电解质之间的压力差来实现的。在氢电极上生成水付产物。采用闭路氢循环系统进行热移出及水蒸汽控制。图42.4是为 PC3 A-2 设计的燃料电池电源系统的原理图。

燃料电池装配件如图42.5所示,其中31个单体电池放在装配件圆柱部分的下部。其中附件包括:氢循环回路、甘油冷却泵和收集槽以及反应剂控制部分位于电池堆上部的无压力区段。这些装配件或模块的每一件重量约为110kg以及大致为直径57cm及高112cm。

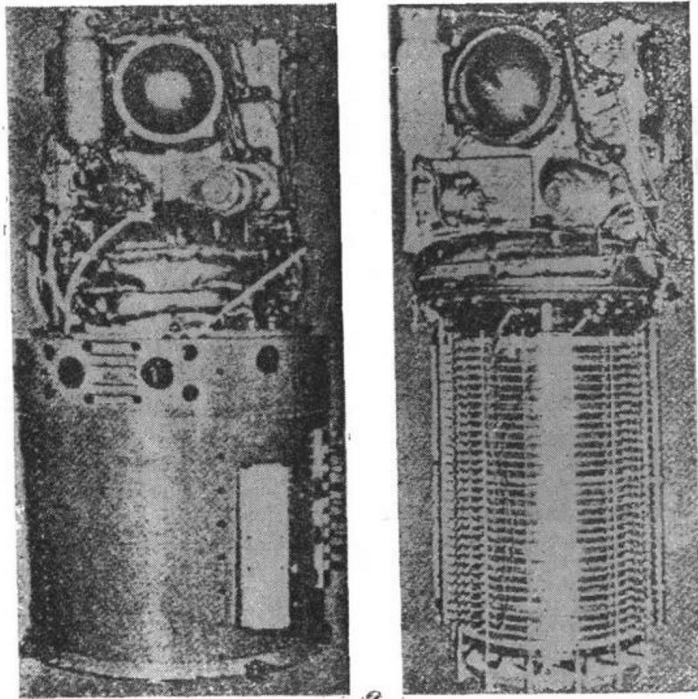


图42.5 Apollo 燃料电池装配件

三个PC3 A 2 单元装在靠近指令模块的服务舱内。氢氧反应剂的储存是极其关键的它被放置于同一区段的深冷杜瓦容器内。

对于每一个燃料电池装配件,所要求的平均航行任务的功率水平约为600W。在标准的宇宙飞船中的电压27—31V的范围内,每个组合电池能产生1420W。因此,当三个燃料

电池装配中的二个出现失效的事故时，第三个装配仍能提供足够的功率使宇宙飞船能在登月飞行任务中的任何一处安全返回。总的反应剂消耗量在1420W时最大值为0.55kg/小时；生成的水由电源装置输出。

电源装置的设计工作周期大于400小时。Apollo 8，登月飞行要持续440小时；燃料电池系统产生292kWh电能和100升水。累计的单独燃料电池在空间中的时间为1995小时；总共产生的能量为1325kWh，水为450kg。在Apollo计划结束后，没有再生产此种单元。

42.2.3 航天飞机轨道飞行器系统

航天飞机轨道飞行器系统亦基于Bacon氢氧电池工艺，但在设计上加上一些重大改进。航天飞机的燃料电池比Apollo系统轻20kg并能多输出6—8倍功率。航天飞机系统由三个燃料电池电源装置制成，正常情况供应14kW功率，峰值负载为36kW。燃料电池电源装置图示于图42.6。每一个电源装置高35cm，宽38cm，长101cm，重量为91kg。

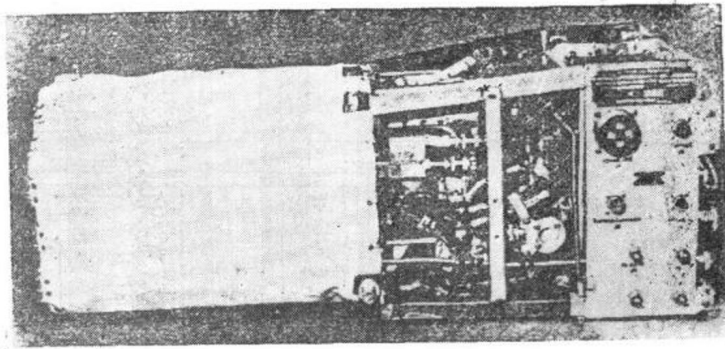


图42.6 航天飞机轨道飞行器燃料电池电源装置

每一个燃料电池区段包含二个并联的由32只单体电池串联而成的电池堆。每一个区段能供应12kW峰值功率（27.5V及436A），平均功率为7kW；在2kW时每个电源装置提供32.5V及61.5A。深冷储存的氢和氧送至每一个燃料电池。在三天的飞行任务中，燃料电池利用了大约450kg氢和氧；大约生成600L水。电源装置可供多次飞行之用直到每个装置积累到2000小时在途工作为止。

42.3 可携式燃料电池（1至100W）

功率范围到200W的燃料电池可以作为一种长期工作电池的有吸引力的代替品，具有潜在的减轻重量（图3.20第一部分）和降低费用的可能性。由于这种可携式燃料电池系统的尺寸限制，一般来说这种尺寸对于允许使用复杂的燃料处理系统是太小了。因而，在大多数这种尺寸及类型的燃料电池系统中都采用易于管理及能迅速氧化的燃料（如肼、甲醇及氨之类的液体或气体燃料）以及通过简单的物理或化学反应能提供氢的燃料。

对具有潜在优越特性的这种尺寸及功率范围的燃料电池系统，由于系统的复杂性以及新型高比能量电池系统的发展使得对低功率燃料电池的兴趣和成功的应用受到了限制。

42.3.1 直接燃料电池系统

直接型燃料电池，其燃料是直接通入燃料电池而不需要转换成氢；由于无需燃料处理单元也就节省了重要的空间和重量而被考虑用作小型燃料电池系统。甲醇（ CH_3OH ）及肼（ N_2H_4 ）是被采用的主要液体燃料。甲醇可以被直接氧化，但是要从电解液中除去碳酸盐是十分困难的，而这种碳酸盐是溶于甲醇燃料电池碱性电解液中的反应产物之一。其后转而致力开发肼[5—8]。肼很容易于电极表面上分介成氢和氮。实际上观察到的电压是氢的电压。

主要的努力是集中于前线军事用途用的无声电源。研制了一种60W，24V肼—空气燃料电池其外形类似于下面所说的金属氢化物电池（图42.9）。这种系统的原理图在图42.7中给出。燃料电池使用35%氢氧化钾电解液及64%肼—水化物燃料在55—70°C间燃料利用率为600Wh/kg。一种较大的300W，24V电源亦被研制用于前线。这种系统的带电液及4L燃料的重量为20kg，体积为35dm³。在300W时燃料足以工作12小时。现场试验（5）肯定了这种电池成功的电化学功能，但是机械方面的缺陷造成这种系统过早地失效。

氨（ NH_3 ）亦被用于直接燃料电池因为氨可以在贵金属触媒上直接氧化为氮及水。这种应用类型的直接燃料电池尚未研制成功并供实用；大多数的努力已在七十年代早期结束。

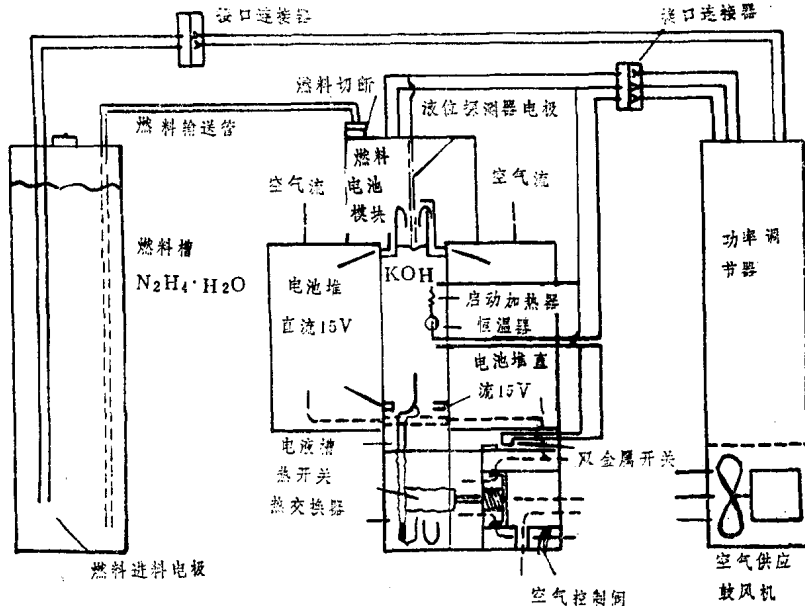
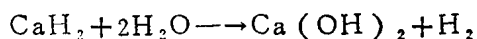


图42.7 人背负式肼/空气燃料电池电源的原理

42.3.2 金属氢化物燃料电池

目前可携式燃料电池系统的开发主要是采用金属氢化物作为氢燃料源。金属氢化物之所以有吸引力，是因为能储存大量的氢而比加压或液化储存氢方便以及有更高的比能量（总的氢当量与总的氢源及容器重量之比）。

一种类型的金属氢化物生成氢是由于与水的反应，例如氢化钙（ CaH_2 ）



第二种类型的金属氢化物是一种可逆氢化物，这是基于某种金属或合金（如铁钛，

镍及各种其他稀土金属与镍的合金) 具有在其晶体结构中容纳大量氢气能力的原理。减少压力或升高温度就能释放氢气。这些氢化物能以大约500Wh/kg输出氢气。

遥控燃料电池电源 这种高比能量可再充入燃料的金属氢化物燃料电池研制用于遥控无人值守装备的军事用途, 可在1到50W水平下长期无人值守操作。示于图42.8中的电源原理图包括小型固体聚合物电解质燃料电池堆及用氢化钙及水蒸汽操作的微型氢气发生器。无需辅助元件, 燃料电池可以从全负载调节到无负载。系统的总体积小于750cm³。从容器中产生的水蒸汽流进水室靠近多孔的憎水膜。水蒸汽扩散穿过膜, 并可按燃料电池的要求自动调整氢气产量。在无负荷时, 氢气不消耗, 反应室内的压力增高, 把水自水室压回容器, 因而减少了氢气产量。当氢气被燃料电池消耗时, 水的液位将自动调整以按照所要求的速率产生氢气。燃料电池电源可以用1000Wh/kg氢化物再充入燃料。

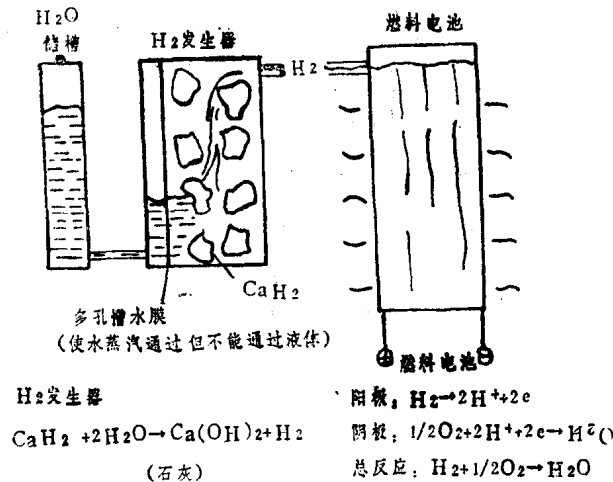
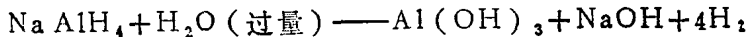


图42.8 遥控式燃料电池电源系统图

金属氢化物——空气燃料电池系统30—及60—W 供无线电装置及其他电子装置的电源及电池组充电器用的军用小型可携式燃料电池系统正在研制中。图42.9中所示为60—W, 28V 氢/空气燃料电池 [10]。一种相似外壳结构用于30—W 燃料电池。这种系统由三个区段组成: 氢气发生器, 燃料电池堆及功率调节器(图42.10)。总的装置重量为7kg, 体积为10dm³。

氢气由Kipp发生器供给, 用氢化钠铝(NaAlH₄)与水之间进行反应



具有固体粒状的氢化物可输出2000Wh/kg以上。一次装入120克所产生的氢气可供燃料电池工作4小时。Kipp发生器按需求将氢气送入燃料电池; 当不需用氢气时, 在发生器中产生压力, 将水从燃料颗粒排出, 反应就中止。

燃料电池堆是由11个双单元电池装配而成, 每个双单元产生1.7V; 这个堆是设计成80W输出。这种电池使用KOH电介液, 电解液被灌注在位于堆上部的公共储槽中。电解液被收集在底部贮槽中并被再循环。空气由自然对流在阴极间循环。自由电解液与高憎水性聚四氟乙烯粘接的铂黑阴极(并被粘贴在镍网上)保持气体扩散分界面。多孔的聚四氟

乙烯内衬被粘贴在阳极及阴极的气体侧以防止电解液分泌出来。

功率调节器将燃料电池堆的19V直流转变为28V可调节直流电，调节器还包括逻辑及控制电路。

燃料电池堆在温度为50°C下工作。22只单体电池的堆的特性示于图42.11。这个堆是被设计成在较高的电压效率约为70%下工作；总的系统效率大约为55%。已经表明有500小时工作寿命，但是存在的主要问题是由于吸收CO₂、在电解液中生成碳酸盐以及热量和质量的平衡。

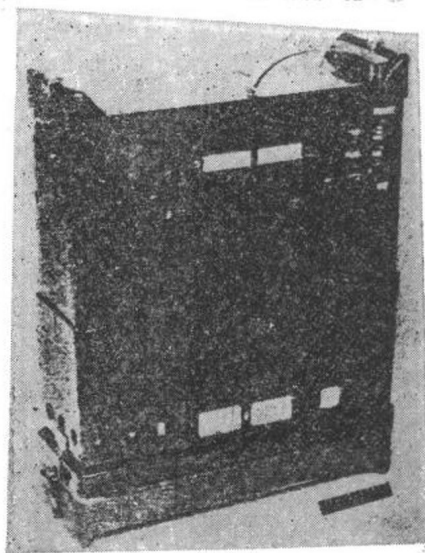


图42.9 60W氢/空气燃料电池系统

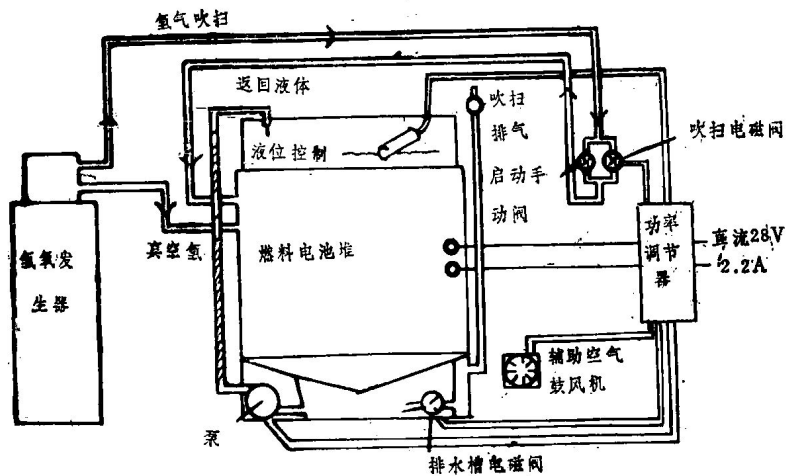
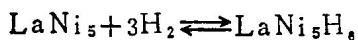


图42.10 60-W燃料电池系统的原理图

较新的设计是使用可逆性金属氢化物[11]，五镍化镧氢化物，作为氢气源



这种改变，即用吸收热量时释放氢气的可逆性金属氢化物的氢源来代替放热的钠铝氢

化物发生器，可以减少系统总的热量输出达65%。发现这种系统可以在20°C下满意工作，但是环境温度较高时仍会造成问题，由于燃料电池堆的工作温度高得更多。

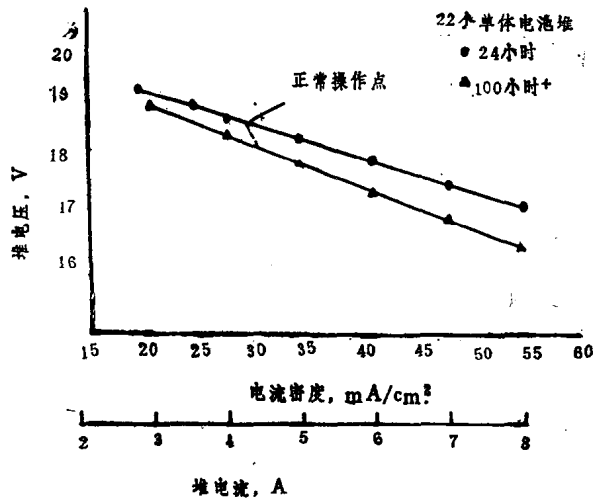


图42.11 60W燃料电池堆的特性

SPE燃料电池 由于SPE燃料电池可用于可移动性是关键场所及功率要求较低的地方，对它重新发生了兴趣[12,13]。SPE电池的优点是产生的水易于移去，结构简单，稳定的电极—电解液分界面以及良好的寿命性能。

SPE电池正在被考虑用于功率水平从几瓦到500瓦，在-40到50°C范围内工作而对湿度没有严格要求。可能要求特殊的设计包括低温热绝缘及废热的排除，以达到这种特性。电池用氢气及环境空气工作。镁及铝与海水反应是氢气发生器燃料的较好来源。瓶氢、氢化物储氢亦可应用。采用镁时，可以期望获得的比能量（燃料消耗）按湿基计约为220Wh/kg按干基计约为1300Wh/kg。对于较长的航行任务，当允许较大的系统重量时，重整甲醇结合一氧化碳吸收亦正在被考虑之中。

一种30W SPE氢/空气堆示于图42.12。在完整的装置中，燃料电池与氢气源是结合成整体的。这种完整单元的重量约为7kg具有15升的体积。这种单元的流程图示于图42.13。在这种情况下，用作氢气发生器的是装在薄壁铝管中的CaH₂。放电特性在图42.14中给出；氢气发生器装入280克CaH₂。这种系统的电流—电压特性图示于图42.15中。现场试验指明该系统可操作超过三个月。

42.4 间接式甲醇燃料电池电源装置

42.4.1 特性

输出功率范围自500W到5kW的燃料电池系列正在研制之中，以供前线军事用途的无声的、轻重量的电力能源之用。早先考虑采用普通碳氢燃料供此种电源系统，但是近年来传统石油燃料短缺促使考虑用甲醇作为代用燃料。甲醇对应用于燃料电池是有吸引力的，它比氢或氨易于储存及运送，并且此长链碳氢化合物容易转化成氢气。甲醇在碱性电解液燃料电池中未能成功应用，因为在重整时生成的氧化碳是不被许可的。磷酸电解质燃

料电池的研制重新引起对甲醇燃料电池的兴趣，因为它可以容许此种氧化碳，尽管这种酸性电解质存在许多腐蚀问题而且要求使用贵金属催化剂。

三种尺寸的燃料电池电源装置正在研制之中。这些装置的特性综合在表42.1中。主要开发的重点是1.5kW尺寸的。

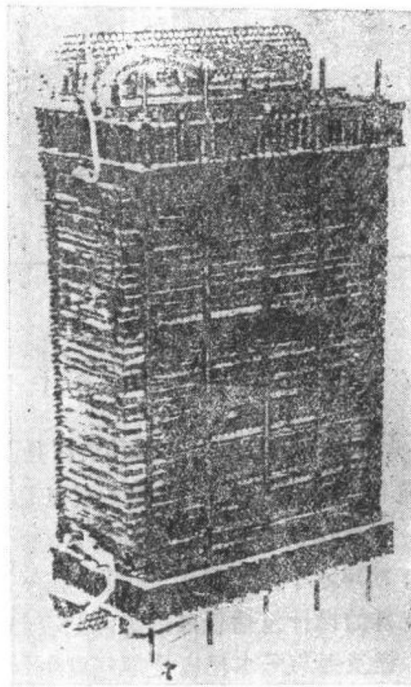


图42.1: 30W SPE燃料电池堆

表42.1 甲醇燃料电池电源装置的特性

功率范围, kW	尺寸(体积), dm ³	干重量, kg	燃料消耗克/kWh
1.5	200	70	1000
3.0	340	135	800
5.0	510	225	800

甲醇燃料电池电源装置是基于低温蒸汽重整器及磷酸燃料电池堆。电源装置包括三个分部件如图42.16中所示：燃料处理器将甲醇转化为氢气，燃料电池装配件将氢转化为电能（直流），以及功率调节器将燃料电池输出功率转变成可调节的直流电或成为交流输出。

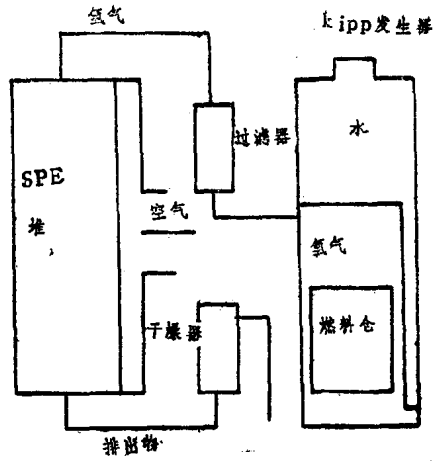


图42.13 SPE 燃料电池电源的流程系统

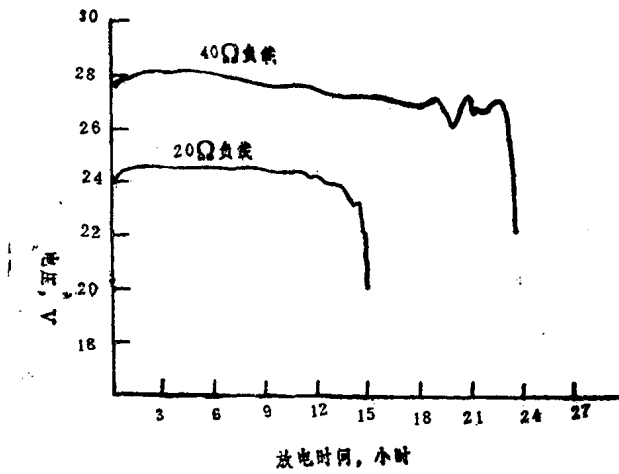


图42.14 30W SPE 燃料电池的放电特性
(33个单体电池的SPE堆, 带有二个含有280克 CaH_2 燃料仓的氢气发生器. 温度大约为 22°C)

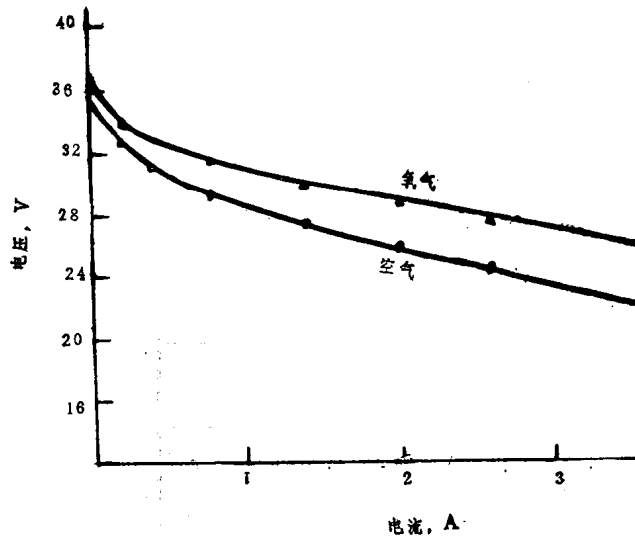


图42.15 30W, 35个单体电池SPE样机系统25°C时的电流电压特性

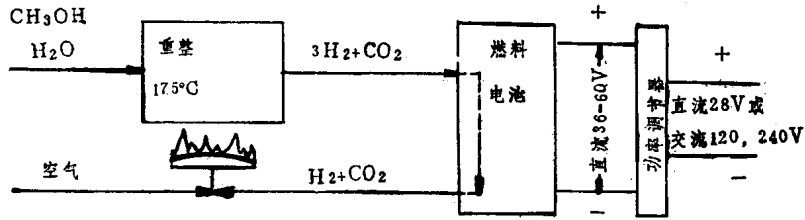


图42.16 1.5kW间接式甲醇空气燃料电池系统的简单系统图

42.4.2 1.5kW甲醇燃料电池电源装置

1.5kW甲醇燃料电池电源装置示于图42.17, 系统原理图包括水回收示于图42.18 [15]。

在燃料处理的分系统中, 甲醇水溶液(甲醇的重量百分比为58%)进料被蒸发并过热到160°C, 再通过催化剂层, 在其中水和甲醇作用, 温度为250—300°C。氢及氧化碳(大约为75% H_2 , 25% CO_2 , 2% CO)生成并带有残余水及甲醇。气化产物被冷却到室温至50°C并被送入燃料电池。燃料电池分组件包含80个磷酸电解质单体电池和热管理的辅助装置。燃料电池堆是由四个重复的单体电池元件构成: 石墨的电池中间板其上开槽可使气体流过; 一面上粘有铂黑催化剂的二个石墨电极; 以及在二个电极之间的多孔酚醛树脂毡以保持电解液并用作防漏垫圈。单体电池被夹紧在蜂巢状的端极之间以确保良好的电接触并使毡起垫圈作用。空气从单通道穿过电池的短边而燃料从双通道穿过长边。燃料电池在大约170°C下工作。

电源装置可以有直流或交流输出, 取决于所用的功率调节器。逆变器将36到60V直流转变成120或240V交流。直流/直流转换器采用相同的输入电压而输出一个可以调节的电压, 电压范围为26到36V直流。开始的和6000小时的堆特性示于图42.19。燃料消耗小于650克/kWh, 大大低于设计目标。

间接式甲醇燃料电池系统使用较少的可动部件并在相对较低的温度下工作；它必定有较长和可靠的寿命，所需维护也少（MTBF：750小时；大修周期6000小时），可在较宽的规定温度范围（-50到+50°C）及环境条件下工作[16]。

42.4.3 供车辆用的燃料电池

尺寸大约为20kW的类似燃料电池系统也正被考虑用于电动车辆的混合燃料电池/二次电池电源系统[17]。最先进的目标是使用甲醇为燃料，一个重整器以及磷酸燃料电池。基于固体电解质（SPE）工艺及使用超强酸如三氟甲磺酸（TFMSA）的燃料电池系统亦在考虑之中。这个计划的目的是要在汽车上利用燃料电池高效率，低污染（对空气及噪声二个方面）以及具有可以使用非石油燃料的能力并可以和内燃机相竞争的特性。图42.20所示为建议中的近期单元装置；表42.2综述了燃料电池电源装置的特性及计划的目标。

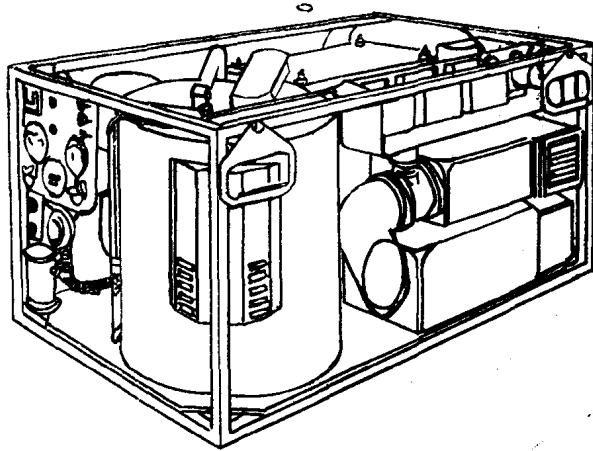
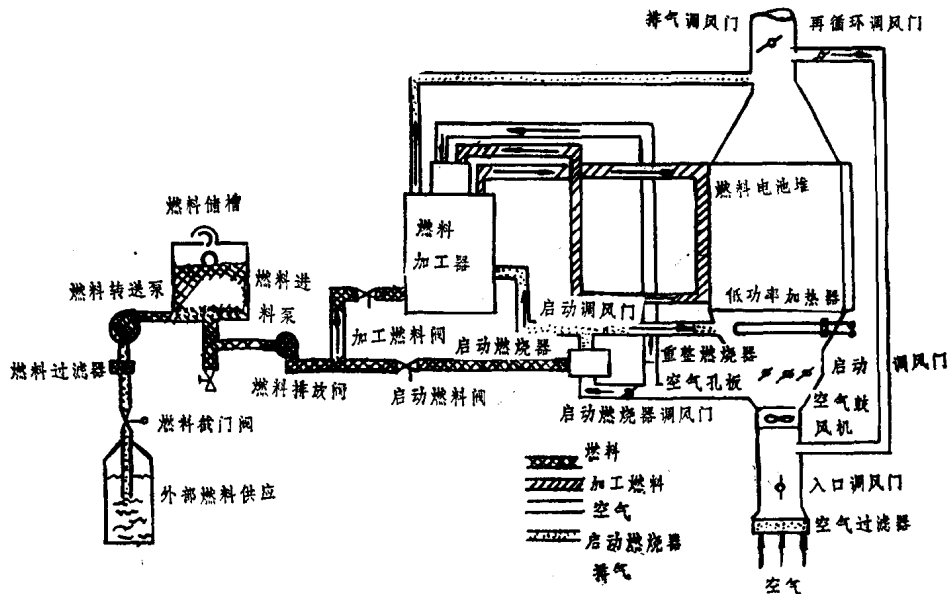


图42.17 1.5kW 甲醇燃料电池电源装置



42.18 1.5kW甲醇燃料电池电源装置的原理图(带有水回收分系统)

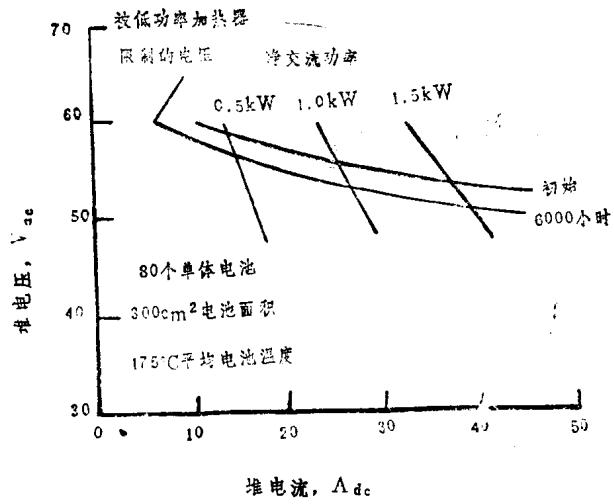


图42.19 甲醇燃料电池电源装置(1.5kW):
燃料电池堆的特性

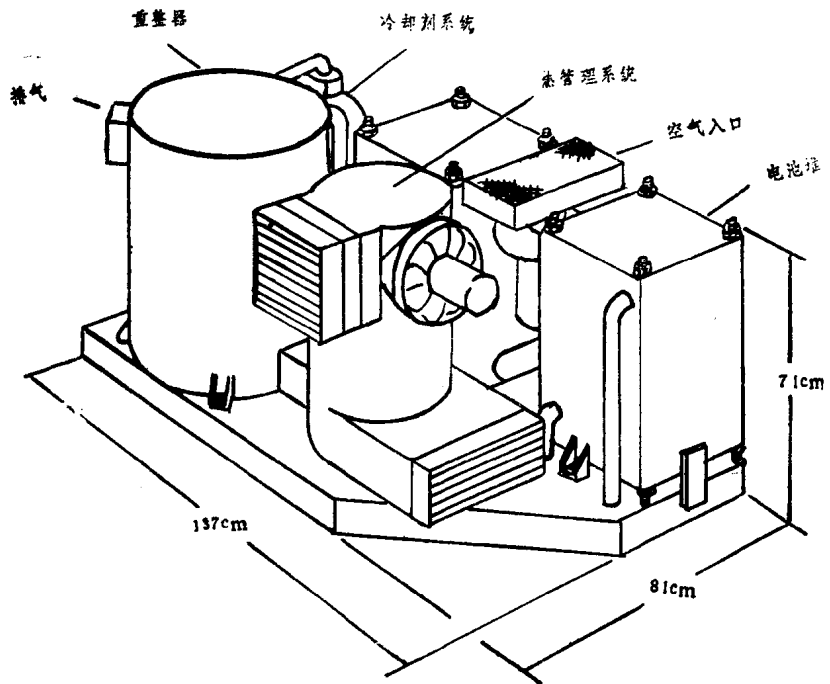


图42.20 近期车辆用燃料电池电源装置

表42.2 车辆用燃料电池系统的特性

	目 标	近 期	先 进 的
额定功率, kW	20	20	20
峰值功率, kW	67	30	60
重量, kg	310	350	250
容积, m ³	0.7	0.7	0.35
工作温度范围, °C	120-180	120-180	120-180
燃料电池系统效率, %	40	45	55
单体电池电压, V	0.6	0.7	0.85
制造成本, 美元/kW(1982年美元)	最低	250-300	150-250
大修周期, 小时	5000	5000	5000

参 考 文 献

1. John H. Russell, "Gemini Fuel Cell System," *Proc. 19th Power Sources Conf.*, 1965.
2. R. Cohen, "Gemini Fuel Cell System," *Proc. 20th Power Sources Conf.*, 1966.
3. C.C. Morrill, "Apollo Fuel Cell System," *Proc. 19th Power Sources Conf.*, 1965.
4. Richard B. Ferguson, "Apollo Fuel Cell Power System," *Proc. 23d Power Sources Conf.*, 1969.
5. K.V. Kordesch, "25 Years of Fuel Cell Development (1951-1976)," *J. Electrochem. Soc.* 125 (3) (March 1978).
6. Leonard J. Rogers, "Hydrazine-Air (60/240 Watt) Manpack Fuel Cell," *Proc. 23d Power Sources Conf., Electrochem. Soc., Pennington, N. J.*, 1969.
7. R.E. Salathe, "Evolution of Replaceable Hydrazine Module as a Basic Building Block," *Proc. 24th Power Sources Conf., Electrochem. Soc., Pennington, N. J.*, 1970.
8. F.G. Perkins, "Experience with Hydrazine Fuel Cells in SEA," *Proc. 24th Power Sources Conf., Electrochem. Soc., Pennington, N. J.*, 1970.
9. U.S. Army Mobility Equipment R & D Command, Ft. Belvoir, Va.
10. Michael Onischak and Bernard S. Baker, "Metal Hydride-Air Battery," *ECOM Report 72-03 7-F, Ft. Monmouth, N. J.*, March 1975.

11. Michael George and Joseph Scozzafava, "Reversible Metal Hydride—Air Fuel Cell," ECOM Report 77-2644-F, Ft. Monmouth, N.J., June 1978.
- 11a. J.F. Nachman et al., "Development of Lightweight Hydrides," Report no. DOE/CS/52059-1 for Department of Energy, Washington, D.C., July 1982.
12. O.J. Adlhart, "An Assessment of the Air Breathing, Hydrogen Fueled SPE Cell," Proc. 28th Power Sources Symp., Electrochem. Soc., Pennington, N.J., 1978.
13. O.J. Adlhart, "Environmental Testing of SPE Fuel Cell Assemblies," Proc. 29th Power Sources Symp., Electrochem. Soc., Pennington, N.J., 1980.
14. S.S. Kurpit, "1.5 and 3 kW Indirect Methanol—Air Fuel Cell Power Plants," Proc. 10th Intersoc. Energy Convers Conf. (IECEC), IEEE Catalog no. 75CHO 983-7, 1975.
15. Alfred P. Meyer, "1.5kW Methanol Fuel Cell Power Plant System Design Study," Proc. 28th Power Sources Symp., Electrochem. Soc., Pennington, N.J., 1978.
- 15a. J.K. Stedman and S. Fanciullo, "1.5kW Fuel Cell Engineering Development Program," Proc. 30th Power Sources Symp., Electrochem. Soc., Pennington, N.J., 1982.
- 15b. S. Abens et al., "3 and 5 kW Methanol Power Plant Program," Proc. 30th Power Sources Symp., Electrochem. Soc., Pennington, N.J., 1982.
16. "Specification of Purchase Description for Fuel Cell Power Units," U.S. Army Mobility R & D Command, Ft. Belvoir, VA 22060.
17. Fifth U.S. Dept. of Energy Battery and Electrochemical Contractors' Conf., U.S. Department of Energy, Washington, D.C., December 1982.