

吴玉厚 陈士忠 著

质子交换膜燃料电池的 水管理研究



科学出版社

质子交换膜燃料电池的 水管理研究

吴玉厚 陈士忠 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书紧密结合当前质子交换膜燃料电池的研究热点,对质子交换膜燃料电池水管理的研究现状进行了较为详尽的分析和总结。全书共分为六章,主要内容包括绪论,质子交换膜燃料电池的工作原理与关键部件,质子交换膜燃料电池的理论计算,质子交换膜燃料电池水管理实验,质子交换膜燃料电池水管理的数学模型及数值模拟结果。全书较系统的介绍了质子交换膜燃料电池水管理的最新成果和发展方向,总结了作者的研究成果。

本书可供从事电气、能源、环保、化学和汽车领域的科技工作者和工程技术人员使用,也可供高等院校有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

质子交换膜燃料电池的水管理研究 / 吴玉厚,陈士忠著. —北京:科学出版社,2011

ISBN 978-7-03-030183-3

I. ①质… II. ①吴…②陈… III. ①离子交换膜燃料电池-研究
IV. ①TM911.48

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 017803 号

责任编辑:魏英杰 刘宝莉 / 责任校对:桂伟利

责任印制:赵 博 / 封面设计:鑫联必升

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京佳信达版艺术印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 2 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2011 年 2 月第一次印刷 印张: 9 3/4

印数: 1—2 000 字数: 185 000

定价: 60.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

燃料电池是一种将储存在燃料和氧化剂中的化学能通过电化学反应直接转化为电能的发电装置。燃料电池与一般发电装置的不同之处是直接通过电化学反应将储存在燃料和氧化剂中的化学能直接转化为电能,能量转化效率高,对环境无污染,具有广阔的发展前景。尤其是质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)燃料电池,更是一种新型、高效、清洁的发电系统。其发电效率可达到 60%左右,排放物只有水,对环境没有污染。质子交换膜燃料电池可应用于交通、军事、通信等领域。

从 20 世纪 90 年代开始研究质子交换膜燃料电池至今,作者及其科研团队对质子交换膜燃料电池的性能从实验和模拟两个方面进行了研究,积累了一定的经验和大量的科研数据。本书的写作立足上述工作,是作者所在科研团队集体科研成果的结晶。

全书共分为六章,收入了作者近年来大量的实验研究和数值模拟的成果。希望通过本书的出版向广大科技工作者介绍质子交换膜燃料电池的水管理的最新成果和发展方向。

衷心感谢国家自然科学基金对本书中项目的大力支持,使得本书拥有丰富的实验数据。感谢对本书给予大力支持和帮助的刘洪潭教授,孙红副教授,孙佳博士生,张勇,王敏,刘振鹏,刘创,吴铁军,金正南,栾丽华,孙哲等研究生。

由于作者水平有限,书中难免存在不妥之处,恳请广大读者批评指正。

作 者
2011 年 2 月

目 录

前言

| | |
|--|----|
| 第 1 章 绪论 | 1 |
| 1.1 质子交换膜燃料电池 | 4 |
| 1.1.1 质子交换膜燃料电池的发展历史 | 4 |
| 1.1.2 质子交换膜燃料电池的特点 | 6 |
| 1.1.3 质子交换膜燃料电池的应用 | 8 |
| 1.1.4 质子交换膜燃料电池的发展方向 | 11 |
| 1.2 质子交换膜燃料电池的水管理..... | 11 |
| 1.2.1 质子交换膜燃料电池的水分及其迁移 | 11 |
| 1.2.2 质子交换膜燃料电池中水管理的方法 | 13 |
| 参考文献 | 15 |
| 第 2 章 质子交换膜燃料电池的工作原理与关键部件 | 17 |
| 2.1 质子交换膜燃料电池的工作原理..... | 17 |
| 2.2 质子交换膜燃料电池的关键部件..... | 18 |
| 2.2.1 质子交换膜 | 18 |
| 2.2.2 电极催化剂 | 25 |
| 2.2.3 电极 | 31 |
| 2.2.4 膜电极 | 36 |
| 2.2.5 双极板 | 37 |
| 参考文献 | 41 |
| 第 3 章 质子交换膜燃料电池的理论计算 | 46 |
| 3.1 质子交换膜燃料电池的热力学性质..... | 46 |
| 3.1.1 Gibbs 自由能 | 46 |
| 3.1.2 Nernst 电动势 | 47 |
| 3.2 质子交换膜燃料电池的动力学..... | 48 |
| 3.2.1 开路电压..... | 49 |
| 3.2.2 极化作用..... | 50 |
| 3.3 反应气体流量的计算..... | 52 |
| 3.3.1 氧化剂用量 | 52 |
| 3.3.2 燃料气体用量 | 53 |

| | | |
|------------|-------------------------|-----------|
| 3.4 | 操作条件对电池性能的影响 | 53 |
| 3.4.1 | 温度对电池性能的影响 | 53 |
| 3.4.2 | 压力和气体浓度对电池性能的影响 | 55 |
| 3.4.3 | 流量对电池性能的影响 | 56 |
| 3.5 | 质子交换膜燃料电池气体加湿装置 | 58 |
| 3.5.1 | 外部加湿装置 | 58 |
| 3.5.2 | 内部加湿装置 | 61 |
| 3.5.3 | 自加湿法 | 63 |
| | 参考文献 | 64 |
| 第4章 | 质子交换膜燃料电池水管理实验 | 65 |
| 4.1 | 净水迁移量的测量 | 65 |
| 4.1.1 | 实际运行实验 | 65 |
| 4.1.2 | 模拟运行实验 | 66 |
| 4.2 | 电池结构对水管理的影响 | 68 |
| 4.2.1 | 气体扩散层 | 68 |
| 4.2.2 | 膜电极结构 | 68 |
| 4.2.3 | 膜加湿器 | 69 |
| 4.3 | 可视化水管理实验 | 71 |
| 4.4 | 考虑重力时温度对质子交换膜燃料电池性能的影响 | 73 |
| 4.4.1 | 温度对阳极在上电池性能的影响 | 74 |
| 4.4.2 | 温度对阴极在上电池性能的影响 | 76 |
| 4.4.3 | 阳极在上与阴极在上电池性能的对比 | 78 |
| 4.5 | 考虑重力时湿度对质子交换膜燃料电池性能的影响 | 79 |
| 4.5.1 | 单极加湿 | 79 |
| 4.5.2 | 双极加湿 | 83 |
| 4.5.3 | 峰值功率对比 | 84 |
| | 参考文献 | 85 |
| 第5章 | 质子交换膜燃料电池水管理数学模型 | 88 |
| 5.1 | 现有模型 | 88 |
| 5.1.1 | 一维模型 | 88 |
| 5.1.2 | 二维模型 | 92 |
| 5.1.3 | 三维模型 | 94 |
| 5.1.4 | 瞬态模型和电池堆模型 | 97 |
| 5.1.5 | 质子交换膜燃料电池的两相流模型 | 97 |
| 5.2 | 质子交换膜燃料电池单体的结构和传热传质过程 | 102 |

| | |
|--------------------------------------|------------|
| 5.3 质子交换膜燃料电池的数学模型 | 104 |
| 5.3.1 质子交换膜燃料电池的模拟区域划分 | 105 |
| 5.3.2 守恒方程 | 106 |
| 5.3.3 催化剂层中电化学反应的控制方程 | 111 |
| 5.3.4 质子交换膜中的数学模型 | 113 |
| 5.3.5 质子交换膜燃料电池性能方程 | 115 |
| 5.3.6 边界条件 | 115 |
| 参考文献 | 119 |
| 第6章 质子交换膜燃料电池水管理的数值模拟结果 | 124 |
| 6.1 模型的数值计算 | 124 |
| 6.1.1 计算区域的离散化 | 125 |
| 6.1.2 控制方程的离散化 | 126 |
| 6.1.3 交错网格及 SIMPLE 算法的引出 | 130 |
| 6.1.4 交错网格上的插值 | 131 |
| 6.1.5 关于交错网格的一些说明 | 131 |
| 6.1.6 离散方程的求解方法 | 133 |
| 6.2 数值模拟的结果与讨论 | 133 |
| 6.2.1 模型有效性的验证 | 134 |
| 6.2.2 气体通道和扩散层中的流场 | 135 |
| 6.2.3 质子交换膜燃料电池内氧气和水传递与分布 | 136 |
| 6.2.4 阴阳极不同摆放位置时水的分布模拟结果讨论 | 139 |
| 6.2.5 阴阳极不同摆放位置时氧气的分布模拟结果讨论 | 141 |
| 参考文献 | 143 |
| 附录 符号说明 | 145 |

第 1 章 绪 论

随着人类科学技术的发展和应用,当今的节约能源和环境保护已成为人类社会可持续发展战略的核心,是影响当前世界各国能源决策和科技导向的关键因素。同时,它也是促进能源科技发展的巨大动力。20 世纪建立起来的庞大能源系统已无法适应未来社会对高效、清洁、经济、安全的能源体系的要求,能源发展正面临着巨大的挑战。能源的生产与消费和全球的气候变化,同地球上的温室效应有密切的关系。导致温室效应的原因,一半以上是来自全球目前的能源体系,即含碳化石燃料燃烧后所释放的二氧化碳。这类燃料提供的能量约占世界能源的 80%,而且目前每年仍以 3% 的幅度在持续增长。因此,二氧化碳的排放量也以同样的速度递增。预计到 2020 年会增加近 2 倍,2025 年将增加 3 倍。因此,提高能源的利用率和发展替代能源将成为 21 世纪的主要议题。面对能源危机的严重挑战,世界各国都在致力于寻找开发能替代传统能源的新能源。这些新能源包括太阳能、风能、生物质能、氢能、潮汐能、地热能及核能等。经过多年的探索和努力,人们终于发现了一种新的能源结构,即太阳能→水→氢能(电能)。科学家相信,未来的能源系统中太阳能将作为一种主要的一次能源替代目前的煤、石油和天然气。氢能则是 21 世纪替代汽油、柴油、城市煤气等的清洁能源^[1,2]。

能源匮乏和环境污染是制约我国国民经济发展的的重要因素。一方面,随着我国经济的发展,能源的消耗逐年增加,我国储藏的煤、石油、天然气等资源越来越匮乏。另一方面,由于化石能源的使用,对环境造成了严重的污染,由此带来了一系列阻碍经济发展的现象。研究一种高效、清洁的新型能源系统是解决上述制约经济发展因素的重要途径。目前,氢能被广泛应用在各行各业中。从氢能的角度来划分,氢的利用形式主要有两种:一是用于燃烧,将氢能转换为热能或电能;二是通过先进的发电装置(如燃料电池)将氢能转化为电能。

燃料电池是一种将储存在燃料和氧化剂中的化学能通过电化学反应直接转化为电能的发电装置^[3,4]。燃料电池与一般发电装置的不同之处是直接通过电化学反应将储存在燃料和氧化剂中的化学能直接转化为电能,能量转化效率高,对环境无污染,具有广阔的发展前景,尤其是质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)燃料电池。它是一种新型、高效、清洁的发电系统。其发电效率可达到 60% 左右,排放物只有水,对环境没有污染。质子交换膜燃料电池可应用于交通、军事、通信等领域。

许多国家都投入了大量人力、物力和财力致力于燃料电池的开发和研究。如美国、日本、加拿大、德国等数十个国家都启动了氢能与燃料电池的大规模研发应用计划,出台了一系列的鼓励支持政策,将燃料电池主要应用于汽车、小型电站、备用电源和军事。目前,全球已建设加氢站 220 余座,研发示范运行各类燃料电池大巴车、公交车、小客车。世界各大汽车厂,如通用、奔驰、丰田、本田、三菱、福特、宝马、现代等都组织了很强的人力、物力来研发燃料电池汽车,仅美国通用汽车公司投入到燃料电池汽车研发的人员就有 600 多人,使燃料电池汽车发展速度加快^[5]。

2009 年 3 月 19 日,美国能源部发布两个竞争性激励项目,共提供 24 亿美元联邦基金,以资助插电式混合动力汽车、纯电动汽车和燃料电池汽车^[6]等先进电驱动汽车(EDV)的开发。据美国 Arthur D. Little 公司统计,美国 2007 年燃料电池仅在交通运输方面的商业价值就已达 90 亿美元。2010 年,燃料电池占据美国汽车市场 4% 的份额,即约有 60.8 万辆机动车使用燃料电池。随着市场占有率的进一步增长,未来将有 121.5 万辆机动车使用燃料电池,占整个美国汽车市场的 7.6%。2008 年 5 月 20 日,欧洲议会通过《氢能源和燃料电池联合技术发展计划》,提供 10 亿欧元科研经费,用于加速推进燃料电池技术的研究。英国、德国、法国等也加大了对氢燃料电池的研发资助力度。欧盟的一个科学项目组织(Hy-Ways Project)报告分析:如果氢燃料推广顺利,到 2025 年,推广氢燃料所带来的好处将足以弥补前期投入;到 2030 年,欧盟将有 1600 万辆汽车使用氢燃料,与氢燃料相关的基础设施建设投资累计将达到 600 亿欧元;到 2050 年,氢能的利用将减少交通工具 40% 的石油消耗量。日本“富士经济”不久前公布了对大型充电动力电池及燃料电池(PEFC 和 SOFC)市场调查的结果。据统计,2010 年日本大型电池市场中,用在轿车上的燃料电池为 10 亿元人民币;用在大型车上的燃料电池为 5.5 亿元人民币。

为了鼓励燃料电池技术的开发与应用,美国专门出台了燃料电池汽车税收减免政策。政策规定,购买经过认证的燃料电池汽车可以取得一定税收抵扣,税收抵扣的多少取决于燃料电池汽车的重量及投入使用的年限。例如,若购买的燃料电池汽车重量不超过 8500 磅,并于 2009 年年底前投入使用,将获得 8 千美元的税收抵扣。对于重型车辆,税收抵扣从 1 万~4 万美元不等。美国将开发燃料电池技术特别是开发氢能技术,列为涉及国家安全的技术之一。专门出台了《美国向氢经济过渡的 2030 年远景展望报告》,提出要走以氢能为能源基础的经济道路。美国能源部制订了“氢计划”,计划 2010 年燃料电池汽车氢燃料的市场份额达到 25%。为实现汽车节能和零污染目标,欧盟委员会 2007 年 10 月公布了两项有关推广清洁和安全型汽车的立法建议。在《燃料电池和氢技术的联合倡议》中,决定将氢燃料汽车的研发作为欧盟“第 7 科技框架计划”的一部分。它提出在未来 6 年

中斥资 4.7 亿欧元用于鼓励从事氢燃料汽车的技术研发和推广使用。在《欧盟氢燃料汽车批准程序》决定把氢燃料汽车纳入“欧盟汽车类型核准系统”,统一各成员国对氢燃料汽车的技术审核标准,简化此类汽车上市的批准手续和费用。欧盟计划在 2015 年前投入 34 亿美元从事氢能源方面的研究。欧盟 25 国在 2003 年促成了“欧洲研究区(European Research Area, ERA)”,该项目包括了欧洲氢能和燃料电池技术平台(EHFCEP)。EHFCEP 的目的在于向欧盟委员会推荐燃料电池和氢能技术发展的一些关键性领域,从而能够在 2007~2012 年第 7 框架计划(7th Framework Programme, FP)中重点攻关。在 ERA 之前,欧洲制定了至 2005 年欧洲的研发与示范战略,其中明确地提出了 2005 年欧盟燃料电池研发所要达到的目标,其核心是降低燃料电池的成本。此战略规划中,2010 年前的阶段目标是研制以天然气为原料的用于发电的初级燃料电池产品。战略制定专家组认为到 2020 年成员国当中会有 5% 的新型汽车和 2% 的船舶使用氢能产品,2030~2040 年市场占有率会不断提高,并预计在 2020~2050 年间可再生能源和先进的核能会成为主要的氢能源^[7]。2008 年,在德国成立了氢能与燃料电池国家组织(NOW),其目的是推进发展具有国际竞争力的产品。为替代汽油发动机,德国政府及企业在今后 10 年内将提供 10 亿欧元进行技术研发。为鼓励燃料电池汽车的应用,欧洲各国出台了低油耗车的税收优惠政策,以丹麦为例,根据油耗减免注册税,在油耗值每百公里 2.5 升以内的情况下,注册税将为原来的 3/5。日本政府国情咨文中提出,燃料电池技术是 21 世纪能源环境领域的核心。日本经济产业省积极推动发展和普及以燃料电池为动力的环保汽车,确定到 2030 年将燃料电池汽车的普及率提高到 20% 以上,数量达到 1500 万辆。为实现这一目标,经济产业省制订了氢能源普及计划,大力开发氢能源利用技术,将研发预算增加到 2.2 亿美元。日本还确立了以下目标:到 2020 年燃料电池汽车的社会保有量达 500 万辆以上,并建设 3800 个氢燃料加注站;到 2030 年,要全面普及燃料电池汽车。

按照我国目前的消费水平,预计到 2020 年我国汽油消费将达 1.3 亿~1.5 亿升,汽车用油将占全部用油的 50% 以上,即每年至少需要消耗 10.5 亿吨原油。中国作为一个石油消费大国,面临开发新能源的紧迫任务。同时,我国煤炭资源丰富,煤炭是燃料电池所需燃料的巨大来源,天时地利为我国开发燃料电池提供了有利时机。在《国家科技发展中长期规划》和 863 计划中,燃料电池技术的开发和产业化被列为重点实施的重大项目。我国洁净煤技术“2010 年前发展纲要”中也把燃料电池列为煤炭工业洁净煤的 14 项技术重点发展目标之一。为此,国家近年投入了超过 10 亿元的研发资金,正式成立了节能与新能源汽车重大项目总体专家组,批复了国家燃料电池汽车及动力系统工程技术研究中心的组建计划。2007 年年底,国家发改委相继发布了《产业结构调整指导目录(2007 年版)》和《新能源汽

车生产准入管理规则》，新能源汽车正式进入发改委的鼓励产业目录。氢燃料、燃料电池的关键零部件、燃料电池汽车的开发及制造，都已列入鼓励目录，享受鼓励政策。国家还出台了消费者购买新能源车将得到税收等方面的优惠政策。规划总投资达 20 亿元的国家氢燃料电池产业基地，已落户江苏宜兴，建成后将成为我国燃料电池产业化的示范基地和燃料电池 863 项目成果的转化基地^[8]。

我国对质子交换膜燃料电池的研究开展的较晚，研究水平较低。近年来，中国科学院已将燃料电池技术列为“九五”院级重大和特别支持项目，国家科委也将燃料电池列入“九五”攻关任务。中国科学院大连化学物理研究所、清华大学、中国科学院长春应用化学研究所、天津大学等单位对质子交换膜燃料电池展开了研究，取得了一些进展^[9,10]。十几年前，我国生产不出 1 台几千瓦的燃料电池堆，现在我们可以生产出几百千瓦的燃料电池堆，且体积功率密度和质量功率密度、寿命、效率都有很大提高。燃料电池大巴车和小客车在奥运会上示范运行取得成功。有规模的燃料电池生产企业达到 6 家，能够研制燃料电池的学校达 60 多家。上海大众汽车还成立了 100 多人的专业队伍，投资约 10 亿元研发燃料电池汽车。在 2010 年上海世博会期间，我国已研制成功并参与运行的燃料电池汽车达到了上百辆^[9]。

虽然质子交换膜燃料电池的基础研究和应用研究取得了可喜成绩，但近年来在推广应用上却遇到了严重的障碍，其中一个主要的因素就是成本太高。提高质子交换膜燃料电池的性能是降低其应用成本的一个重要手段。质子交换膜燃料电池性能及其本身的结构、质子交换膜的传导率、电极多孔介质的孔隙率以及反应气体在电池中的分布息息相关。由于质子交换膜燃料电池 MEA 膜不到 1mm 厚，很难通过试验的方法检测工作中燃料电池质子交换膜的传导率、电极淹没和反应气体的分布。近几十年来，研究者主要是通过建立数学模型来模拟质子交换膜燃料电池中各组分和热的传递现象。尤其是燃料电池中水分的状态和分布是近几年来模拟研究的重点。

水是影响质子交换膜燃料电池性能的关键因素。水分多对质子交换膜的传导率是有利的，而在多孔电极中水分过多，会形成液态水，阻碍氧气的传递。因此，质子交换膜燃料电池水管理的研究对提高燃料电池性能，降低燃料电池成本，为质子交换膜燃料电池早日应用有着实际的意义，同时燃料电池的研究和应用对提高我国人民生活水平，保持国民经济持续稳定地发展也具有重要意义。

1.1 质子交换膜燃料电池

1.1.1 质子交换膜燃料电池的发展历史

燃料电池的历史可以追溯到 19 世纪，自 1839 年英国人格罗夫首先研制成功

以来,已有 170 多年的发展历史^[11]。当时格罗夫使用两个铂电极电解硫酸时注意到,析出的气体(氢和氧)具有电化学活性,并在两极产生约 1V 的电势差。利用这个基本原理产生了多种燃料电池,最常用的燃料电池分类方法是,把燃料电池按电解质的性质分类,可以分为以下几类,碱性燃料电池(alkaline fuel cell, AFC)、磷酸燃料电池(phosphorous acid fuel cell, PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池(molten carbonate fuel cell, MCFC)、固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)、质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)、直接甲醇燃料电池(direct methanol fuel cell, DMFC)、再生燃料电池(regeneration fuel cell, RFC)^[12~14]等。各类燃料电池各自处在不同的发展阶段。在历史上,质子交换膜燃料电池实际上是最先得到应用的燃料电池。

早在 1850 年,人们已经知道离子交换过程,但应用于燃料电池却是 100 年以后的事了。液态电解液存在密封和电解液循环的难题,采用固态电解质就会使结构更加简单。通用电气公司的格鲁布和里德拉首先发明了质子交换膜燃料电池技术。1955 年,格鲁布第一个提出用离子交换膜作为电解质的想法,1959 年获得专利。20 世纪 60 年代,通用电气公司宣布取得初步成功,所用的氢气由氢化锂(LiH)和水反应发生,之后通用公司为美国海军开发了小型质子交换膜燃料电池。后来,质子交换膜燃料电池技术成为美国航天局(NASA)双子座计划的一部分。双子座的主要目的是为探索月球的阿波罗飞船做准备。经过 14 天的运行试验,NASA 选中通用的质子交换膜燃料电池,但通用的 P2 型质子交换膜燃料电池遇到了技术难题,包括电池污染和氧气经过膜渗透漏的问题,因而双子座 4 的飞行就用 AFC 代替质子交换膜燃料电池。通用重新设计了其质子交换膜燃料电池,新型 P3 型质子交换膜燃料电池用于双子座 5 上。但在美国航天飞机电源的竞争中未能中标,让位于石棉膜型碱性氢氧燃料电池,导致质子交换膜燃料电池研究长时间处于低谷^[12~17]。1984 年以前,除了美国洛斯阿拉莫斯国家实验室(LANL)的少量工作,质子交换膜燃料电池的研究基本处于停滞状态。1984 年,加拿大国防部注意到质子交换膜燃料电池可在室温下快速启动,具有成为移动动力电源的潜力,斥资支持 Ballard 又开始进行质子交换膜燃料电池的研究。在美国、加拿大等国科学家们的努力下,质子交换膜燃料电池取得了突破性进展,相继解决了电极结构立体化、大幅度降低催化剂的铂(Pt)用量、电极-膜-电极三合一组件(MEA)的热压合以及电池内的水传递与平衡等一系列技术问题。

国际上有多家公司和科研机构对质子交换膜燃料电池进行研究,如加拿大的 Ballard、德国的 Siemens、美国的 H power 及一些大的汽车公司等^[18,19]。目前,质子交换膜燃料电池本体技术已趋于成熟,其关键部分——质子交换膜已达到商品化阶段。Ballard 为加拿大国防部建造的 45kW 质子交换膜燃料电池潜水艇已于 1996 年年底完成,并且在 2003 年建成一艘 212 级 300kW 质子交换膜燃料电池潜

水艇,能提供 8 节的巡航速度。此外该公司还成功开发了质子交换膜燃料电池的巴士车,装配了一辆 12 192mm 大型巴士。燃料电池引擎安装在原柴油引擎的位置,并达到柴油机引擎的性能,而没有污染。引擎由 20 个 Ballard 第二代 13kW 质子交换膜燃料电池堆组成,功率为 260kW(650V,400A)。氢气存放在先进的石墨-聚合物复合瓶中,储气量是铝瓶的 3 倍,安装在车顶,可供行使 400km。0~50km/h 加速时间为 19s,最大时速 95km/h。该车已于 1995 年 7 月开始运行。

国内以中国科学院大连化学物理研究所为代表的科研技术人员,经过三十多年的科研和国家“九五”科技攻关,在质子交换膜燃料电池系统技术上取得了长足的进展,初步形成了自主的知识产权体系。该研究所已成功地组装了百瓦至 30kW 的系列电池组系统,组装总量累计已超过 120kW,其 5kW 与 $6 \times 5\text{kW} = 30\text{kW}$ 系统与中国科学院北京电工所研制的电控制及电推进动力系统成功地完成了联试,并已于 2000 年年底与二汽集团进行电动汽车装车实验,开创了国内以燃料电池为动力源的电动汽车的先例。燃料电池推动电动中巴车速度达到 60km/h,上路试车一次成功,这标志着中国的燃料电池整体科研水平已具有世界先进水平。2002 年年初,大功率质子交换膜燃料电池发动机及氢源技术被列为中国科学院科技创新战略行动计划的重大项目之一,中国科学院和科技部为这项 21 世纪首选的洁净、高效发电技术投资逾 1 亿元。“2005 北京国际马拉松”赛事上,两辆燃料电池大巴历经 9 个多小时,近百公里的后勤收容工作,没有发生任何故障。这两辆外观普通的大巴——“清能一号”和“清能三号”是上海神力科技有限公司和清华大学联合研制的,代表了当时中国燃料电池大巴的最高水准。2009 年 6 月 17 日,工业和信息化部制定《新能源汽车生产企业及产品准入管理规则》,为我国燃料电池汽车的发展制定了规则,为其大量生产提供了依据。2009 年,上海市有关部门出台了燃料电池汽车的“十百千工程”。在 2010 年世博会期间,部署使用了 10 个加氢站、100 辆燃料电池大巴和 1000 辆燃料电池轿车,同时在氢燃料电池方面,上海将在未来 3 年内投入 13 亿元。

2010 年,全球最大的质子交换膜燃料电池示范电站落户广州大学城。它由华南理工大学自行设计、建造。示范电站可以实现 24 小时运转,产生的电流直接输送到学校的 380V 低压电网上,满负荷运行时可满足电站附近的豪华准五星级酒店——华工国际学术中心正常运营。

1.1.2 质子交换膜燃料电池的特点

1. 燃料电池的优点

燃料电池之所以受到世人的关注,是因为它具有其他能量发生装置不可比拟的优越性,主要表现在以下几个方面^[20~22]:

① 发电效率高。燃料电池直接将燃料的化学能转变为电能,不受卡诺循环限制,发电效率约为40%~60%。热电联供时,总能量转化效率可达到80%以上,而传统的大型火力发电效率仅为35%~40%。此外,火力发电必须达到一定规模后才具有较高的发电效率,而燃料电池的发电效率却与电堆的规模无关。因此,燃料电池可以作为中央集中型电站,也可以用作区域分散型电站。

② 发电环境友好。当今世界的环境问题已到了威胁人类生存和发展的程度,而环境污染的发生,多数是由于燃料的使用,尤其大气污染物绝大多数来自各种燃料的燃烧过程。因此,解决环境问题的关键是要从根本上解决能源结构的问题,研究开发清洁能源技术。燃料电池正是符合这一环境需求的高效清洁能源。燃料电池发电厂排放的气体污染物仅为最严格环境标准的十分之一,温室气体CO₂的排放量也远小于火力发电厂。燃料电池的发电环境友好性是其具有极强生命力和长远发展潜力的主要原因。

③ 良好的操作性能。燃料电池具有其他技术无可比拟的优良操作性能,这也节省了运行费用。动态操作性能包括对负荷的响应性、发电参数的可调性、突发性停电时的快速响应能力、线电压分布及质量控制。燃料电池发电系统对负载变动的响应速度快,无论处于额定功率以上的过载运行或低于额定功率的低载运行,它都能承受,并且发电效率波动不大,供电稳定性高。

④ 可靠性高。与燃烧轮机循环系统或内燃机相比,燃料电池的转动部件很少,因而系统更加安全可靠。燃料电池从未发生过类似涡轮机或内燃机因转动部件失灵造成的恶性事故。燃料电池系统发生的唯一事故就是效率降低。燃料电池电站采用模块结构,由工厂生产各种模块,在电站的现场集成、安装,施工简单,可靠性高,并且模块容易更换,维护方便,费用低,适合用做偏远地区、环境恶劣以及特殊场合的电源。

⑤ 安静及低温运行。燃料电池按电化学原理工作,运动部件少,因此它工作时安静,噪声很低,它可以建在宾馆、饭店、学校和机关大楼等建筑物旁边,而且工作温度低,可以在常温下正常启动和运转,这为其应用提供了很大的便利。

⑥ 灵活性。灵活性是指发电厂计划与容量调节的灵活性。这对电力公司及用户来说是最关键的因素及经济利益所在,燃料电池发电厂可在2年内建成投产。其效率与规模无关,可根据用户需求而调整发电容量,并且燃料电池发电站占地面积少,电站建设工期短,用水量少。

⑦ 固体电解质。采用固体电解质解决了电解液存在密封和电解液循环的难题,使结构更加简单。

2. 燃料电池存在的问题

燃料电池有许多优点,人们对其成为未来主要能源持肯定态度。但就目前来

看,燃料电池仍有许多不足之处,这使其尚不能进入大规模的商业化应用。主要表现在以下几个方面:

- ① 市场价格昂贵。
- ② 高温时寿命及稳定性不理想。
- ③ 燃料电池技术不够普及。
- ④ 水热管理系统复杂。
- ⑤ 没有完善的燃料供应体系。
- ⑥ 对 CO 敏感,催化剂成本高。

燃料电池应用中的“瓶颈”主要是成本高。由于成本的限制,目前燃料电池技术只是在特殊的应用领域(如航天飞行器上)具有经济竞争力。功率密度是另一个重要的限制。功率密度表示一个燃料电池单位体积(体积功率密度)或单位质量(质量功率密度)所产生的功率。虽然在过去的几十年里,燃料电池的功率密度已经得到了显著的提高,但是若希望其在便携式电子领域和汽车领域具有竞争力,功率密度还需要进一步提高。内燃机和普通电池在体积功率密度上通常胜过燃料电池,但在质量功率密度上则非常接近。

燃料的可用性和存储带来了更深的难题。燃料电池以氢气为燃料时,性能最佳,但氢气并非随处可得。氢气具有较低的体积能量密度,并且难以存储。其他替代燃料(如汽油、甲醇和甲酸)很难直接利用,通常都需要重整。这些问题均会降低燃料电池的性能以及增加对辅助设备的要求。如此看来,尽管从能量密度的角度看,汽油是很具有吸引力的燃料,但它并不适合燃料电池利用。

燃料电池的其他局限性包括工作温度的兼容性、对环境毒性的敏感性及启/停循环中的耐久性。这些明显的不足将不易克服,除非从技术上解决这些“瓶颈”问题,否则燃料电池的应用将受到限制。

1.1.3 质子交换膜燃料电池的应用

燃料电池是电池的一种,具有常规电池的积木特性,即可以多个电池按串联、并联的组合方式向外供电。因此,燃料电池既适用于集中发电,也可用做各种规格的分散电源和可移动电源。燃料电池可作为宇宙飞船、人造卫星、宇宙空间站等航天系统的能源,也可用于并网发电的高效电站。它可作为大型厂矿的独立供电系统,也可作为城市工业区、繁华商业区、高层建筑物、边远地区和孤立海岛的小型供电站。此外,它还能用于大型通信设备和家庭的备用电源以及交通工具的牵引动力等^[23~30]。

质子交换膜燃料电池是应用最广泛的一种燃料电池,主要应用在以下几个方面^[31~36]:

(1) 电动车

燃料电池电动车的研发技术不断升级,成为世界各主要汽车厂商 21 世纪竞争的焦点之一。在全球环境和能源问题日益尖锐与突出的今天,燃料电池电动车作为“清洁车”越来越受到重视。尤其是在全球金融危机的背景下,美国、欧洲和日本的汽车厂家普遍认为,近期内有可能取代传统汽车的清洁交通工具只有燃料电池电动车,并且加紧开发燃料电池电动车的技术。以美国、日本和欧洲为代表,分别制定了“2010 计划”、“下一代汽车与燃料行动”、“欧洲清洁城市交通”等政府行动计划,致力于提高新能源汽车和关键零部件的可靠性,延长使用寿命等,加速其商业化示范进程,同时美国、日本和欧洲等国家也开展了市政特殊用车示范运行等^[6]。

在韩国政府的支持下,自 2006 年 8 月起,韩国国内也开始进行实验运行。截至目前,韩国国内共有 34 辆氢燃料电池车在实际运行之中,韩国现代汽车公司的氢燃料电池车在国内外的实验运行里程已达到 70 万公里,积累了丰富的数据。在此基础上,现代汽车公司准备在 2012 年正式将氢燃料电池车投入市场,当年将生产 1000 辆,到 2018 年将达到 3 万辆的生产规模^[37]。

丰田汽车公司在燃料电池车方面已开发出了装配新设计的高性能燃料电池的“TOYOTAFCHV-adv”汽车,并于 2008 年 6 月 3 日取得了国土交通省的“型式认证”。据《纽约时报》报道,2008 年 6 月 17 日,世界上第一款用于大规模生产的氢能燃料电池汽车 FCX Clarity 开始投产,本田公司在其后三年里生产了 3200 台这种“未来型”汽车,但同时表示最终将其计划增加产量,尤其是当加氢站变得越来越普遍时。

2008 年 10 月 21 日,美国通用汽车公司在北京举行了氢燃料电池汽车的中国首发仪式^[38]。2009 年年初举行的美国底特律车展以及不久前在巴黎举行的国际新能源汽车研讨会发布了如下信息:戴姆勒·克莱斯勒公司将于 2014~2015 年量产燃料电池汽车,德国计划在 2013 年建设加氢站 500 座,2017 年其规模将达到 1000 座;日本丰田计划 2015 年量产燃料电池汽车;美国通用的燃料电池汽车量产时间也锁定在 2015 年。也就是说,国际燃料电池汽车已步入产业化前夕。

中国的燃料电池电动车研究正处在快速发展阶段。中国科学院大连化学物理研究所 20 世纪 90 年代在质子交换膜燃料电池技术领域取得了长足的进展,他们与北京电工所、东风汽车研究所联合研制成功功率为 30kW 燃料电池中巴演示车。2002 年第四届上海国际工业博览会上,同济大学汽车学院和上海燃料电池动力系统有限公司展示了一辆只有锂电池和氢燃料电池组成的混合动力电动车。“十五”电动汽车重大科技专项中,中央共投入经费 8.8 亿元,对于电动汽车的三个发展方向是齐头并进加以推进的,即同时研发燃料电池汽车、混合动力汽车和纯电动汽车。“十一五”期间进一步扩大为节能与新能源汽车重大项目,增加了对其他节能

汽车技术的研发投入,中央政府投入约为 11 亿元,其中氢燃料电池汽车即重点研究对象之一^[39]。2008 年北京奥运会上展示的 3 辆燃料电池客车。在专为 2010 世博会奔跑的新能源汽车中,燃料电池汽车共有 196 辆,包括了专用于贵宾接待的 90 辆燃料电池轿车,跑在世博园区世博大道线上的 6 辆燃料电池公交客车和跑在世博园区浦东区域地面博成路和高架步道两条观光线上的 100 辆燃料电池观光车。数据显示,入园以来,作为园区内最繁忙的交通工具,燃料电池观光车日均接待游客上万人,总计达到 25 万人以上。

中商情报网数据显示,到 2012 年,中国将形成 50 万辆新能源汽车产能,以单车使用 2 万元电池(综合考虑混合动力和纯电动汽车)的平均水平测算,国内汽车动力电池市场规模可达到 100 亿元,相当于目前锂电池市场规模增长 1 倍。到 2020 年,新能源汽车带动的全球车用动力电池市场需求将超过 2000 亿元。新能源汽车产业发展促进动力电池市场规模快速增长,中国电池产业基础较好,既对国内新能源汽车产业有较好的支持作用,也有希望在全球新能源汽车产业链中获得更多分工,中国车用动力电池产业将迎来快速发展的黄金时机。有专家认为,燃料电池电动车有望成为 21 世纪率先进入普及阶段的最有影响的高科技产品。

(2) 移动电源、家用电源和固定电站

质子交换膜燃料电池在移动电源方面应用潜力很大,可与锂电池和镍氢电池媲美。其主要优势在于充电时间短,比功率和比能量高。据此,世界各燃料电池研究集团正在开发 1kW 及以上的质子交换膜燃料电池可移动电源,用作部队、海岛、矿山的移动电源。

2002 年 Ballard 推出面向日本家用市场的第二代 1kW 固定式热电联供系统,总的效率达到 81%。根据设计,这种以天然气为燃料的发电机与电网相连,允许用户在使用电量大于 1kW 时从电网取电。由于同时提供电力和热量,这种热电联供可以为用户节省费用。美国 Plug 公司正在开发 5~7kW 的质子交换膜燃料电池系统。该系统以天然气重整制氢为燃料,作为家庭使用的分散电源,同时提供热水,这样天然气的利用率为 70%~80%。Ballard 的 250kW 质子交换膜燃料电池固定电站系统可以为小型公寓楼、商用楼或 50~60 个家庭提供充足的电力。这种装置能够连续、高效、可靠地提供电力。在国内,北京市科学技术委员会主持的 10kW 级分布式天然气-质子交换膜燃料电池示范电站项目,已于 2009 年 4 月 1 日,在北京科技大学完成了项目验收。

总而言之,燃料电池的发展目标必须定位在投资成本能与其他发电方式竞争,而不只是依靠高效率、低排放、安装维护简单、可靠性好、长寿命、低污染、适应性强等优势去影响市场。应用燃料电池电动车的市场可能最大。为此,一些国际知名的大牌汽车公司相继推出城市公交车、小轿车、赛车的燃料电池样车。与此同时,燃料电池也将成为一种重要的发电方式。美国《未来科学家》杂志预测,21 世纪燃