

第 1 章 绪 论

1.1 氢能与燃料电池

能源是发展国民经济和提高人民生活水平的重要物质基础,也是直接影响经济发展的一个重要制约因素。随着世界的脚步跨入新的千年,可以预见,人类社会对能源的需求会越来越甚。与此同时,由于无止境的开采和挖掘,人类现在赖以生存的能源资源正在日趋减少。科学家们指出,以现有的能源资源储量,石油不出几十年就会消耗殆尽,煤也只能供人类用 200 年左右。另一方面,随着人类物质文明的进步,人类对自身生活环境的质量要求也越来越高。然而由于能源结构的不合理和技术水平的限制,传统能源的消耗造成了严重的环境污染,如煤和石油的燃烧排放出大量的二氧化碳、二氧化硫、一氧化碳和氮氧化物,它们是导致温室效应、酸雨、臭氧层面积减小和光化学烟雾形成的主要原因^[1]。传统能源结构及其利用方式愈来愈难以适应人类生存发展的需要。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。经过多年的探索与努力,人们终于发现了一种新的能源结构,那就是,太阳能→水→氢能(电能)^[2]。科学家们相信,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；而氢能则是 21 世纪替代汽油、柴油、城市煤气等的清洁能源^[3,4]。

当今，世界各国都在积极进行氢能的研究与开发。以 1995 年为例，全世界用于氢能开发的政府投资高达 5580 万美元，这其中还不包括当时各大公司，如奔驰、通用、福特、宝马、三菱、马自达、巴拉德等公司的投入^[5]。我国政府也已将氢能的开发与利用列入了国家“九五”重点科技攻关计划。氢能之所以受到世界各国的重视，主要有三个方面的原因：

(1) 氢气燃烧热值高。燃烧相同重量的煤、石油和氢气，氢气放出的能量为石油的 3 倍，煤的 6 倍；

(2) 氢能应用污染最小。氢气燃烧的产物只有水，没有灰渣和废气，其造成的环境污染少，且不破坏自然循环。而煤和石油的燃烧生成物中含有大量的 SO_2 、 CO_2 、 CO 、 NO_x 等；

(3) 氢气资源丰富。如以地球上最丰富的水做原料，其资源不受限制。

目前，氢被广泛应用在各行各业中^[1]。氢可以和一氧化碳、二氧化碳、氮的氧化物等合成食物、化肥、石油化学产品以及其他工业原料。它还可用于金属冶炼，同时也是化学工业中很重要的催化剂。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，将氢能转换为电力。

氢燃烧技术的研究与开发，主要是要解决氢的安全，无公害燃烧^[6]。氢是一种清洁能源，在氧气中燃烧不产生任何污染，产物只有水。但是在空气中燃烧时，虽然不像化石燃料燃烧那样排放 CO 、 CO_2 、 SO_x 或微粒等污染，但它会生成氮氧化物。然而这种氮氧化物的生成是可以控制的。例如采用空气预混合燃烧，就可大大降低 NO_x 的生成量。如果使用催化剂，氢气也可在较低

温度下($<300^{\circ}\text{C}$)实现无焰燃烧。因此,将来可望用氢作取暖和厨房用安全、无害的热源。

另外,利用氢气和氧气燃烧可组成氢氧发电机。这种机组是火箭型内燃发动机配以发电机,它不需要复杂的蒸汽锅炉系统,因此结构简单、维修方便、启动迅速。但更新的氢能发电装置则是氢燃料电池。

氢能的诸多优点,使人们对与氢能相关的科学技术寄予了很大的期望。为了开发出有效的氢能系统,科学家和工程师们正在致力于以下三个方面的工作:

(1)制氢:目前世界上有多种制氢方法,但关键是如何才能大量而又廉价地获取氢。

(2)储氢:关键是找到既安全简便又经济实用的储运方法。

(3)用氢 利用氢的特性,开拓氢的各种新用途。作为氢能的利用,其中重要的是找到一种高效、安全、且无污染的利用氢能发电的装置或方法。

关于氢的制取和储运问题,不是本书的重点。本书的主要内容旨在描述燃料电池如何有效地将氢能转换为电能。

燃料电池是一种将氢和氧的化学能通过电极反应直接转换成电能的装置^[7]。这种装置的最大特点是由于反应过程中不涉及到燃烧,因此其能量转换效率不受‘卡诺循环’的限制,其能量转换效率高达 60%~80%,实际使用效率则是普通内燃机的 2~3 倍。另外,它还具有燃料多样化、排气干净、噪音低、对环境污染小、可靠性及维修性好等优点^[8~10]。

在燃料电池早期研究开发阶段,由于电池价格昂贵,一直没有得到推广应用,其主要是应用在航空航天领域中。美国和前苏联曾经将氢氧燃料电池作为空间轨道站的电源广泛应用^[11]。通过多年的研究与开发,燃料电池的价格现已大幅度下降,并已逐步转向地面应用。如加拿大 Ballard 公司,德国 Siemens 公司建

立了多座固定式燃料电池发电站。近几年,随着实用型质子交换膜燃料电池(PEMFC)的开发成功,燃料电池再次成为各国政府和企业界关注的热点。各国政府及各大公司加大投资力度,开发成功了各种型号的 PEMFC,并正在应用到或拟用到人们日常生活的各个方面,如电站、便携式电源、各种车辆用动力电源以及家用电源等。目前,全世界每年用于燃料电池研究与开发的经费估计在 8 亿美元左右,除了美国、加拿大、日本、德国和意大利等工业国家外,许多发展中国家也在进行或着手进行燃料电池的研究与开发^[12]。

1.2 燃料电池的组成及工作原理

氢氧燃料电池装置从本质上说是水电解的一个“逆”装置^[5]。电解水过程中,通过外加电源将水电解,产生氢和氧而在燃料电池中,则是氢和氧通过电化学反应生成水,并释放出电能。因此,燃料电池的基本结构与电解水装置是相类似的,它主要由 4 部分组成,即阳极、阴极、电解质和外部电路。图 1-1 是组成燃料电池的基本单元的示意图。其阳极为氢电极,阴极为氧电极。通常,阳极和阴极上都含有一定量的催化剂,目的是用来加速电极上发生的电化学反应。两极之间是电解质,电解质可分为碱性型、磷酸型、固体氧化物型、熔融碳酸盐型和质子交换膜型等五大类型。燃料电池的工作原理如下(以磷酸型或质子交换膜型为例):

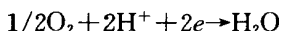
- (1) 氢气通过管道或导气板到达阳极;
- (2) 在阳极催化剂的作用下,1 个氢分子解离为 2 个氢离子,即质子,并释放出 2 个电子,阳极反应为:



- (3) 在电池的另一端,氧气(或空气)通过管道或导气板到达

阴极，同时，氢离子穿过电解质到达阴极，电子通过外电路也到达阴极；

(4)在阴极催化剂的作用下，氧与氢离子和电子发生反应生成水,阴极反应为：



总的化学反应如下：



与此同时，电子在外电路的连接下形成电流，通过适当连接可以向负载输出电能。

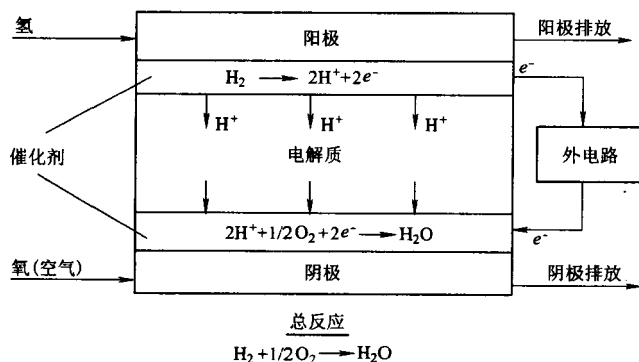


图 1-1 组成燃料电池基本单元示意图

燃料电池的工作原理与普通电化学电池相类似^[13],这里所说的电化学电池是指我们日常生活中常见的各种原电池或可充电电池，两者都是通过电化学反应将化学能直接转换为电能，这也正是大家将 Fuel Cell 称之为燃料电池的一个主要原因。然而从实际应用来考虑，两者存在着较大的差别。普通电池是将化学能储存在电池内部的化学物质中，当电池工作时，这些有限的物质发生反应，将储存的化学能转变成电能，直至这些化学物质全

部发生反应。对于原电池而言，电池所放出的能量取决于电池中储存的化学物质量，对于可充电电池而言，则可以通过外部电源进行充电，使电池工作时发生的化学反应逆向进行，得到新的活性化学物质，电池可重新工作。因此实际上普通电池只是一个有限的电能输出和储存装置。而燃料电池则不同，参与反应的化学物质，氢和氧，分别由燃料电池外部的单独储存系统提供，因而只要能保证氢氧反应物的供给，燃料电池就可以连续不断地产生电能，当然产生电能的多少还要取决于整个燃料电池的寿命。从这个意义上说，燃料电池是一个氢氧发电装置，这也正是燃料电池与普通电池最大的区别。

1.3 燃料电池的分类

燃料电池，按照不同的分类标准，有不同的名称。如以工作温度来划分，有低温、中温、高温和超高温燃料电池。然而目前通用的方法还是以燃料电池中最重要的组成部分，即电解质来划分^[14,15]。电解质的类型决定了燃料电池的工作温度、电极上所采用的催化剂以及发生反应的化学物质。按电解质划分，燃料电池大致上可分为五类：碱性燃料电池（AFC）、磷酸型燃料电池（PAFC）、固体氧化物燃料电池（SOFC）、熔融碳酸盐燃料电池（MCFC）和质子交换膜燃料电池（PEMFC）。表 1-1 列出了上述五种燃料电池的主要特点，图 1-2 所示为不同类型燃料电池中发生的电化学反应。

碱性燃料电池的电解质为浓氢氧化钾的水溶液，它有两个方面的作用：一是作为电解质将 OH^- 从阴极输送到阳极；另一方面是作为冷却剂。其工作温度为 $\sim 80^\circ\text{C}$ ，且对 CO_2 非常敏感。质子交换膜燃料电池同样也属于低温型燃料电池，其工作温度为 $80\sim 100^\circ\text{C}$ ，电解质为固体聚合物薄膜，此膜加湿后可将质子

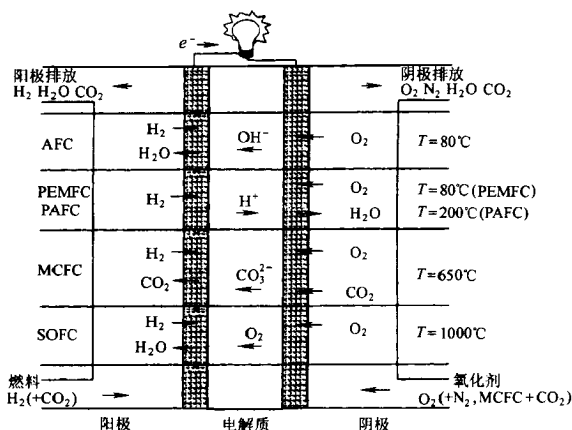


图 1-2 不同类型燃料电池中电化学反应示意图

从阳极传送到阴极。上述两种燃料电池由于都在低温下工作，因此反应需要用铂作催化剂，通常铂是分散在碳黑中，必须指出的是，在此温度范围铂对 CO 非常敏感。磷酸型燃料电池的工作温度在 $200^\circ C$ 左右，其电解质(H_3PO_4)也是将氢离子从阳极传送到阴极。磷酸型燃料电池和质子交换膜燃料电池对 CO_2 都不敏感，因而二者都可以采用空气作氧化剂。熔融碳酸盐燃料电池以含锂和钾的复合碳酸盐为电解质，通过 CO_3^{2-} 从阴极向阳极的流动，进行物质和电荷的传递。由于 CO_3^{2-} 不断地从阴极输送到阳极，因此阴极需要补充 CO_2 ，其工作温度大约在 $650^\circ C$ ，在这种温度下允许使用像镍一样的催化剂。固体氧化物燃料电池的电解质采用以氧化钇为稳定剂的氧化锆，这种固体电解质在高温下($1000^\circ C$)将 O^{2-} 从阴极运送到阳极，由于温度很高，因此这种燃料电池的电解质连同其他组件都由陶瓷材料制成。

表 1-1 五种燃料电池的主要特征

燃料 电池	典型 电解质	工作温 度/℃	优 点	缺 点	转换效 率/%
碱性燃 料电池	KOH-H ₂ O	80	(1)启动快 (2)室温常压下工作	(1)需以纯氧作氧化剂 (2)成本高	70
磷酸燃 料电池	H ₃ PO ₄	200	对 CO ₂ 不敏感	(1)对 CO 敏感 (2)工作温度高 (3)成本高 (4)低于峰值功率输出 时性能下降	40
固体氧 化物燃 料电池	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	1000	(1)可用空气作氧化剂 (2)可用天然气或甲烷 作燃料	工作温度过高	>60
熔融碳 酸盐燃 料电池	Na ₂ CO ₃	650	(1)可用空气作氧化剂 (2)可用天然气或甲烷 作燃料	工作温度较高	>60
质子交 换膜燃 料电池	含氟质子 交换膜	80~100	(1)寿命长 (2)可用空气作氧化剂 (3)室温工作 (4)比功率大 (5)启动迅速 (6)输出功率可随意调 整	(1)对 CO 非常敏感 (2)反应物需要加湿	60

以上对五种类型的燃料电池进行了简要的对比说明，下面将分别介绍其特性、发展概况和应用情况。

1.3.1 碱性燃料电池

碱性燃料电池(AFC)是燃料电池中最古老的技术,实用型 AFC 由 Francis Bacon 在 20 世纪 30 年代研制成功。其系统设

计与水电解的“逆”，系统最为相似。事实上，用于航天领域的 AFC 就可进行逆向操作，它既可以通过氢氧反应来发电，又可以利用电能电解水而得到氢和氧。AFC 的电极通常由镍或银制成，电解质一般采用氢氧化钾。AFC 的优势在于它的快速启动性，与其他采用金属铂作电极的燃料电池相比，它可采用便宜的金属电极而且重量要轻^[16]。AFC 在较高温度和压力下，可得到较高的效率，在室温和常压下，也可以正常工作，其能量转换效率达 70%，高于其他的燃料电池。另一方面，AFC 需要用纯氧作氧化剂，因为如采用空气作氧化剂，空气中的 CO_2 与电解质发生反应，将降低电极的活性，这也正是造成 AFC 成本高和可靠性较差的一个重要因素。

美国航空航天管理局 (NASA) 在 60 年代就成功地将 AFC 用于 Apollo 登月飞行，所用 AFC 的质量为 110kg，额定输出功率为 1.42kW 电压 27~31V，寿命为 500h。后来 NASA 又将功率更高的石棉膜型 AFC 作为机上主电源用于航天飞机，其功率为 12kW，电压 27.5V，寿命可达 2000h^[17]。美国一直在进行航空航天领域用 AFC 的改进研制，同时还在开发再生式氢氧燃料电池(RFC)，拟作为高效储能电池用于空间站和太空开发。德国 Siemens 公司也曾成功开发出 100kW AFC，用在 U₁ 潜艇上作为不依赖空气(AIP)动力源^[18]。

我国在 20 世纪 60 年代初就由中国科学院长春应化所开展了碱性 AFC 的研究工作，1968 年与天津电源研究所合作，承担航天用碱性石棉膜型燃料电池的研究，研制成电池样机。70 年代初承担通讯用碱性石棉膜型燃料电池的研制工作，研制成功 1kW 的样机并通过鉴定。此后，应用 AFC 的部分技术又开展了锌-空气电池的研究，研究成果已推广到汉口长江电源厂。

中国科学院大连化学物理研究所在 70 年代研制成功了两种航天用的碱性石棉膜型静态排水氢氧燃料电池^[19]。A 型以纯

氢为燃料，以纯氧为氧化剂，净输出功率为 500~1000W，重 40kg，整个系统带水回收与净化装置，如图 1-3a 所示。B 型以

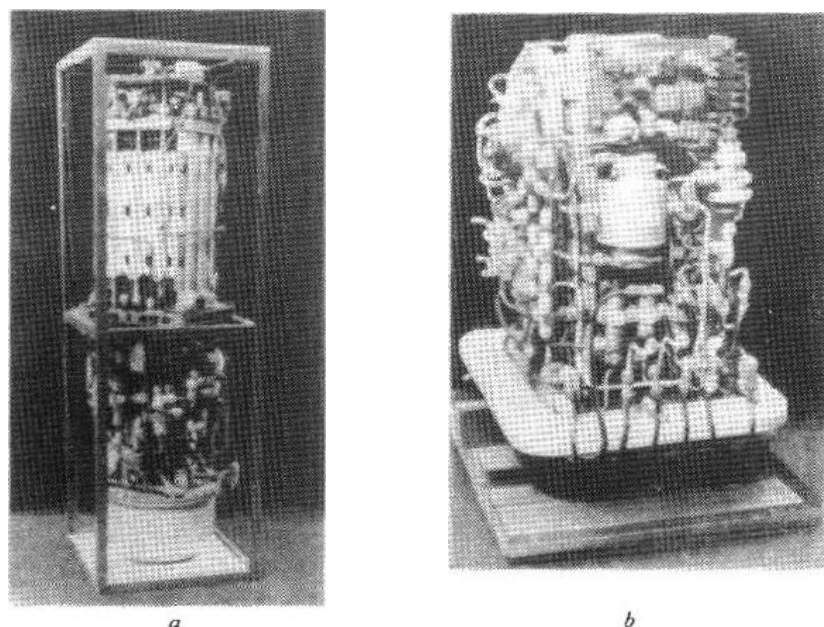


图 1-3 两种航天用碱性燃料电池

N_2H_4 分解气为燃料净输出功率为 300~600W，重 60kg，如图 1-3b 所示。这两种电池系统均通过了例行的航天环模实验。70 年代末他们还成功研制开发出 10kW、20kW 级碱性石棉膜型氢氧燃料电池组，在 80 年代，又研制成功了千瓦级水下机器人用 AFC 系统，其主要特性见表 1-2^[20]。

表 1-2 千瓦级水下用 AFC 电池组特性

项 目	性能与指标	项 目	性能与指标
电池组输出功率	1kW	H_2/O_2 工作压力	0.15MPa

续表 1-2

项 目	性能与指标	项 目	性能与指标
单电池节数	40 节	碱腔氮气压力	0.10MPa
电池组尺寸	40cm×30cm×21cm	电池工作温度	60~100℃
电池组质量	55kg	碱液浓度	30%~40%
电池组输出电流	25~35A	启动升温功率	500W
电极工作电流密度	87~122mA/cm ²	电池启动升温时间	≤1.5h
电池输出电压	33~35V	电池停工所需时间	≤0.5h
氢气纯度	>99.9%	碱泵功率	≤30W
氧气纯度	>99.9%		

天津电子部十八所作为我国综合性的电池研究所及推广应用单位,在 20 世纪 50 年代末就开始了达夫疆(Davtjan)型燃料电池的研制,1959 年研制双层孔径碱性燃料电池。60~70 年代承担了碱性石棉膜、培根型和质子交换膜型燃料电池的研制任务,其中碱性石棉膜燃料电池完成了样机演示及鉴定^[21]。此外,该所还研制出 10W 直接乙二醇燃料电池,成功地投入到地面使用并获电子部科技成果奖。

武汉大学在 70 年代初开始研究碱性石棉膜型燃料电池。1972 年承担邮电部任务开展微波中继站用无人值守燃料电池系统的研制与开发,1976 年试制成功采用非贵金属催化剂的 200W 间接氨-空气碱性燃料电池系统,并于唐山大地震后一段时间内作为京津间的通讯电源。由于我国于 1977 年决定发展卫星通讯,此工作在 1978 年停止,所开发的空气电极制备工艺已转到到传感器等方面。复旦大学曾于 70 年代末与上海蓄电池厂合作研究碱性石棉膜型燃料电池,完成了单体电池的组装测试,在 0.8V 下放电,电流为 20A,电池寿命约 200h。

1.3.2 磷酸型燃料电池

磷酸型燃料电池(PAFC)是以重整气为燃料,以空气为氧化剂,以浸有浓磷酸的二氧化硅微孔膜作电解质。采用的催化剂是 Pt/C,其电极由细小 Pt 颗粒组成,电极厚度仅 $100\mu\text{m}$ 。与质子交换膜型燃料电池一样,PAFC 可以不用纯氧作氧化剂,但是它也同样对 CO 敏感,当燃料中的 CO 浓度超过 1%时,就会引起电池性能急剧下降。另外,当 PAFC 的工作温度低于约 80°C 时,将会停止运行。事实上,为了保证快速的化学反应,电池工作温度需维持在 200°C 左右,这导致了 PAFC 较差的启动性能。同时,PAFC 中的碳纸在低功率输出时,性能会很快下降,只有当电池以最大功率连续工作时,才可以获得最佳性能。

虽然 PAFC 具有体积大、工作温度较高及在低功率运行时材料性能下降等缺点,限制了其作为动力源在电动汽车领域中的应用,但它以高度发展的成熟技术和相对其他燃料电池较低的成本还是得到了美国能源部(DOE)的支持^[5],PAFC 被列入驱动城市巴士的研制计划,并于 1994 年在华盛顿成功地进行了世界上首辆以 PAFC 系统为动力的巴士试运行。这个电池系统包括一个甲醇蒸气重整器,一组 Fuji50kW 的 PAFC 和一组镍镉电池辅助电源(辅助电源主要是在加速或爬坡时工作),以及一些必要的控制设备。这种以甲醇为燃料的 PAFC 工作时所释放的有毒物质低于美国 1988 年联邦标准的要求^[22]。目前,PAFC 的应用主要还是集中在固定式使用场合。如在污染严重的地区作为备用发电装置,一个造价 50 万美元,功率为 200kW 的 PAFC 从 1992 年开始在洛杉矶运行,它为地区主要环境保护机构,南海岸空气质量管理区(the South Coast Air Quality Management District)提供电力和热水。据报道,目前有 90 多台 200kWPC25 型 PAFC 在北美、日本和欧洲运行,最长的已工作

37000h^[23]。在日本,18 台功率更大的 PAFC 单体组成了一个 PAFC 集成体用于电厂发电,可产生 11MW 的电力^[24]。

实际使用情况表明,PAFC 是高度可靠的电源,可作为医院、计算机站的不间断电源(UPS)另一方面,由于 PAFC 的效率仅为 40% 左右,而且启动时间长,不宜作为移动电源使用。

1.3.3 固体氧化物燃料电池

固体氧化物燃料电池(SOFC)采用氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)WZ 为固体电解质,与其他电解质不同,这种电解质不允许电子和氢离子通过,而是允许带负电的氧离子在电极两边自由通过。氧离子由阴极运动到阳极,并与氢发生反应生成水,反应释放出的电子则通过外电路回到阴极,与氧发生反应生成新的氧离子。SOFC 的阴极通常由锶掺杂的锰酸镧(LSM)组成,阳极由 Ni-YSZ 组成。由于其工作温度高达 1000℃,传统的金属材料、合金钢和铝合金都难以在此温度下正常工作^[25],因此整个燃料电池都由复合陶瓷材料组成。另外,由于工作温度高,所有燃料均可在电池内部自动重整,并迅速地在电极上被氧化,而且燃料的杂质对电池的性能和寿命影响均很小,因而电池效率明显提高。同时因为反应产物水在高温下是以水蒸气形式排出,因此 SOFC 可与煤气化和燃气轮机等组成联合循环发电,这也是高温燃料电池工作效率大于其他类型燃料电池的主要原因。

美国 Westinghouse 电气公司在研究与开发 SOFC 方面的工作较为突出,他们从 80 年代开始研究管型 SOFC^[19]。1992 年两台 25kW 的管型 SOFC 分别在日本大阪和美国南加州进行了 7000h 以上的试验运行。1995 年,他们又采用空气电极作支撑管,取代原先的氧化钙稳定的氧化锆支撑管,不仅简化了其结构,而且电池的功率密度提高了近 3 倍。该公司为荷兰 Utilities 公司建造 100kW 的管式 SOFC 系统,设计的电池效率为 50%,

热利用率为 25% ,能量总利用率为 75%。德国 Siemens 公司从 1992 年起,重点发展平板式 SOFC,至今该公司的平板式 SOFC 功率已超过 10kW ,居世界领先地位^[26]。另外,丹麦与澳大利亚也在开发平板式 SOFC,日本 Fuji 与 Sanyo 开发的平板式 SOFC 其功率已达千瓦级。

中国科学院上海硅酸盐研究所早在 20 世纪 70 年代就开始了 SOFC 的研究,其重点是 SOFC 的电极材料和电解质^[27]。80 年代在国家自然科学基金会的资助下,系统地研究了流延法制备氧化锆膜材料、阴极和阳极材料、单体 SOFC 结构等,已初步掌握了湿化学法制备稳定的氧化锆纳米粉和致密陶瓷的技术。

吉林大学于 1989 年在吉林省青年科学基金的资助下开始研究 SOFC 的电解质、阳极和阴极材料等,组装成单体电池并通过了吉林省科委的鉴定。1995 年在吉林省计委和国家计委的支持下,先后对电极、电解、密封和联结材料进行了研制,其单体电池开路电压达 1.18V,电流密度 400mA/cm²,4 个单体电池串联的电池组能使收音机和录音机正常工作。

1991 年中国科学院化工冶金研究所在中国科学院的资助下开展了 SOFC 的研究,从研制材料入手,制成了管式和平板式的单体电池,功率密度达 0.09~0.12W/cm²,电流密度为 150~180mA/cm²,工作电压为 0.6~0.65V。该所于 1994 年从俄罗斯科学院乌拉尔分院电化学研究所引进了 20~30W 块状叠层式 SOFC 电池组,电池寿命达 1200h。在分析俄罗斯叠层式结构、美国 Westinghouse 的管式结构和德国 Siemens 板式结构的基础上,他们设计了六面体新型结构,该结构吸收了管式不密封的优点,电池间组合采用金属毡柔性连接,并可用常规陶瓷制备工艺制作。

中国科学技术大学于 1982 年开始从事 SOFC 电解质和混合导体的研究,于 1992 年在中国自然科学基金会和“863”计划

的资助下开展了中温 SOFC 的研究。其中一种是用纳米氧化锆作电解质的 SOFC ,工作温度为 450°C 另一种是用新型的质子导体作电解质的 SOFC ,已获得接近理论电动势的开路电压和 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度。此外,他们正在研究基于多孔陶瓷支撑体的新一代 SOFC。

清华大学在 90 年代初开展了 SOFC 的研究,利用缓冲溶液法及低温合成环境调和性新工艺成功地合成了固体电解质、空气电极、燃料电极和中间联结电极材料的超细粉,并开展了平板式 SOFC 成型和烧结技术的研究,取得了良好的效果。

华南理工大学于 1992 年在国家自然科学基金会、广东省自然科学基金、汕头大学李嘉诚科研基金、广东佛山基金的支持下开始研究 SOFC ,组装的管式单体电池,用甲烷直接作燃料,最大输出功率为 $4\text{mW}/\text{cm}^2$,电流密度为 $17\text{mA}/\text{cm}^2$,连续运转 140h,电池性能无明显衰减。

中国科学院大连化学物理研究所从 1995 年开始研究 SOFC 目前已掌握了 Ni-YSZ 阳极、LSM 阴极的制备方法和高温无机密封技术,并组装了平板式单体电池,其功率密度达 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 现正在进行百瓦级电池组的研制^[28]。

1.3.4 熔融碳酸盐燃料电池

熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)通常采用含锂和钾的碳酸盐为电解质,阴极为镍的氧化物,阳极为镍合金,正常工作温度为 650°C 此时电解质变成熔融态,可保证电子在两极间的有效传递。在这样高的温度下,电池阴阳极电化学反应都很快,不需要使用贵金属作催化剂,通常以雷尼镍和氧化镍为主。在燃料的选择方面,与 SOFC 一样,由于工作温度高,因而可对天然气、煤炭汽化燃料进行内部重整,即直接使用天然气和煤炭汽化燃料,不需复杂昂贵的外重整设备,而且燃料本身转换效率高,余热利

用效率也较高。

美国从事 MCFC 研究的有国际燃料电池公司 (IFC)、煤气技术研究所 (IGT) 和能源研究公司 (ERC)^[19]。ERC 已具备年产 2~5MW 外用管道型 MCFC 的能力,并正在进行 3 个电极面积为 0.65m^2 ,由 244 个单电池组成的 123kWMCFC 试验运行。由 IGT 创立的熔融碳酸盐动力公司 (MCP)有年产 3MW 的生产能力,正在进行电极面积为 1.06m^2 的 250kW 电厂试验。1995 年 ERC 在 Santa Clara 建立了 2MW 试验电厂。为尽早实现 MCFC 的商业化,在 DOE 的资助下,ERC 和 MCP 分别在进行 5 年的 MCFC 商业开发计划。ERC 拟建立一个系统更简单、造价更低、可使用多种燃料的标准化 2MW 内重整 MCFC 电厂,作为商业化样板。MCP 将建立一个以天然气为燃料,加压外重整的 MCFC 商业化原型电厂。

日本 1994 年分别由日立和石川岛播磨重工业完成 2 个 100kW、电极面积 1m^2 加压外重整 MCFC^[19]。由中部电力公司制造的 1MW 外重整 MCFC 正在川越火力发电厂安装,预计以天然气为燃料时,热电效率大于 45%,运行时间大于 5000h。由三菱电机和美国 ERC 合作研制的内重整 30kWMCFC 已运行 10000h。

德国 MTU 宣布在解决 MCFC 性能衰减和电解质迁移方面已取得突破^[23],该公司开发的至今世界上最大的 280kW 单组电池正在运行。在荷兰由 ENC 组织并负责实施的为期 5 年的发展计划,拟建立两个 250kW 外重整 MCFC,分别以天然气和净化煤气为燃料。在意大利 Ansaldo 公司正与西班牙合作开发 100kWMCFC,这一命名为 Molcare 的计划得到了欧共体、意大利和西班牙政府的支持。

国内开展 MCFC 研究的单位不多。哈尔滨电源成套设备研究所在 80 年代后期曾研究过 MCFC,90 年代初停止了这方面

的研究工作。90 年代初,中国科学院长春应用化学研究所也开始了 MCFC 的研究,在 LiAlO_2 微粉制备方法研究和利用金属间化合物作 MCFC 的阳极材料等方面取得了很大的进展。北京科技大学于 90 年代初在国家自然科学基金会的支持下开展了 MCFC 的研究^[29],主要研究电极材料与电解质的相互作用,提出了用金属间化合物作电极材料以降低其溶解的新方法。中国科学院上海冶金研究所近年来也开始了 MCFC 的研究,主要着重于研究氧化镍阴极与熔融盐的相互作用。

中国科学院大连化学物理研究所从 1993 年开始进行 MCFC 的研究^[30~33]。研究了 LiAlO_2 粉制备方法、 LiAlO_2 隔膜制备,以烧结 Ni 为电极组装了 28cm^2 , 1100cm^2 的单电池,电池经 5 次启动停工循环,性能无衰减,工作电流密度为 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,电压为 0.95V ,电流密度为 $125\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,输出功率密度达到 $114\text{mW}/\text{cm}^2$,燃料利用率为 80% 时,电池能量转换效率为 61% 。现正在进行组合电池研究。

1.3.5 质子交换膜燃料电池

质子交换膜燃料电池(PEMFC)的最大优越性体现在工作温度低,其最佳工作温度为 80°C 左右,但在室温也能正常工作,适宜于较频繁启动的场合,而且启动快,具有比其他类型的燃料电池更高的功率密度以及比蓄电池电动车连续行驶更长的距离等优点。它可在较大电流密度下工作,既可用作固定电站又可作为移动运输工具的电源。特别是近几年,由于人们环保意识的增强以及对化石燃料有限性取得的共识,世界上掀起了研究和开发 PEMFC 的热潮,PEMFC 有望成为取代目前汽车动力的最有竞争力的动力源之一,下面将分章节对 PEMFC 的工作方式、发展简史、特性、关键技术研究、系统设计与优化以及应用进行全面的介绍。