

可再生燃料电池及其在风/光电储能调峰中的应用研究进展

郑丽萍, 廖世军

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要:介绍了可再生燃料电池的工作原理、结构组成、分类和国内外可再生燃料电池技术的研究状况及现阶段存在的主要技术问题,对可再生燃料电池在风/光电储能调峰中的应用进行了分析总结,并对其发展趋势进行了展望。

关键词:可再生燃料电池;可再生能源;储能调峰

中图分类号:TM119.49

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)10-0026-05

Advances in regenerative fuel cell and its application in energy storage in peak shaving in wind/photovoltaic

ZHENG Li-ping, LIAO Shi-jun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In this paper, the operational principle, composition, classification, the research status of the regenerative fuel cell at home and abroad, and some existing primary problems are introduced, its application in the wind/photovoltaic energy storage and peak shaving are analyzed, and the prospect of the regenerative fuel cell system is presented.

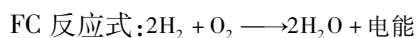
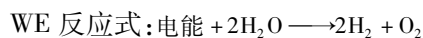
Key words: regenerative fuel cell; renewable energy; energy storage and peak shaving

可再生能源是可以永续利用的能源资源,随着越来越多的国家采取鼓励可再生能源的政策和措施,可再生能源的生产规模和使用范围正不断扩大。其中,风能、太阳能等具有很大的随机性和不稳定性,其能源供应随昼夜、天气等因素变化,极大影响电力系统供电稳定性和可靠性,同时电能储存也一直是风力、光伏发电等可再生能源发电方式急需解决的问题^[1]。现在广泛使用铅酸蓄电池作为储能装置,但它存在自放电、储存时间短、受放电深度限制、比能量低、使用寿命短及因废旧电池处置而引起环境污染问题等缺点。为了解决这些问题,在燃料电池基础上人们发展了一种以氢气为媒介的新型储能系统——可再生燃料电池(RFC)。RFC是目前比能量最高的储能系统,与传统二次电池相比,RFC在储能时间、能量密度、使用寿命和环境保护方面都具有明显优势^[2-3],逐渐成为世界各国可再生能源技术开发方面的研究重点。

1 概述

RFC是一种以氢气为媒介、结合水电解技术和燃料电池发电技术的电化学能量转换装置,主要由4部分组成^[3]:①燃料电池(FC)子系统,将H₂、O₂的化学能直接转化为电能;②水电解(WE)子系统,

将FC生成的水利用外部电能重新电解;③反应物储罐,用于储存高压H₂、O₂和水;④电源调节及控制子系统。RFC工作原理可以概括为2个反应式:



即电解池模式工作时,利用系统外提供的电能电解水,产生H₂和O₂并储存起来,在需要时作为燃料电池的燃料;燃料电池模式工作时,利用储存的H₂和O₂反应生成水,产生电能。这样燃料电池的燃料H₂、O₂可通过水电解过程得以再生和循环,从而起到储能供电双重作用。且RFC的反应都是在纯水、H₂和O₂之间进行转化,几乎不存在腐蚀和污染,这样就使得整个RFC系统成为一种清洁的可再生能源系统。

RFC以氢为能量介质,比能量高达400~1000 W h/kg,是目前最轻的高能二次电池比能量的几倍^[3],它与传统的铅酸、Ni₂Cd等蓄电池相比,不仅具有更高的比能量和比功率,而且不存在自放电、不受放电深度限制及电池容量限制等优点^[4]。

根据WE、FC组件组合情况,RFC可以分为3类^[2-11]:①分离式(DRFC)。各子系统独立,WE组件与FC组件彼此分开。RFC运行时,2个组件交替工作以分别起到对外储能、供电作用:FC模式工作

收稿日期:2010-07-19

作者简介:郑丽萍(1986-),女,硕士生,zlp.love@163.com;廖世军(1958-),男,教授,博士生导师,从事燃料电池相关研究工作,通讯联系人,

020-87113586, chsjliao@scut.edu.cn.

时, H_2 湿化后进入负极, O_2 进入正极, 发生反应生成水, 并对外供电; WE 模式工作时, 纯水进入电解池阳极, 利用外界提供的电能电解水, 阴、阳极分别产生的 H_2 和 O_2 进入各自储罐中, 以供燃料电池模式时使用。DRFC 各子系统独立, 便于放大和维修, 但体系较复杂, 质量、体积比能量都较低。②综合式 (IRFC)。WE 组件和 FC 组件彼此间按一定方式连接, 放在同一机箱中, FC 电池放电与 WE 电解充电在各自的电极和电池区域进行, 2 个组件交替工作以起到对外供电和储能的作用。综合式结构体积能量密度比分离式高, 但连接设备要求高、电路气路连接复杂, 2 种电池运行参数要相匹配, 系统循环周期短, 受储水板容量限制等^[5]。③一体式 (URFC)。电解水和发电 2 种功能只由一个燃料电池电堆即电解-发电双功能电堆完成, 故质量比分离式和综合式轻, 比能量较高。URFC 最大特点在于电极双效性: 氧电极催化剂既能够使 O_2 还原成 H_2O , 也能够使 H_2O 氧化成 O_2 ; 氢电极既能够使 H_2 氧化成 H^+ , 又能够使 H^+ 还原成 H_2 。这样执行 FC 功能时, URFC 实现氢氧复合并对外输出电能; 执行 WE 功能时, URFC 在外加电能下将水电解成 H_2 和 O_2 达到储能的目的。

2 研究状况

2.1 RFC 基础研究

目前对 RFC 的基础研究主要是针对 URFC 单电池性能提升上, 主要集中在制备能同时催化氧还原反应和氧生成反应的双功能氧电极及具有优良抗氧化性能的扩散层上。专利[12]公开了一种用于组合再生式燃料电池的双功能氧电极的制作过程, 该电极包含一个改进了的双功能催化剂层和一个改进了的抗氧化扩散层。其中双功能催化剂层是利用铂黑和 RuO_2-IrO_2 固溶体的混合物再加上 Nafion 作为胶黏剂制成; 而扩散层是用编织的钛金属布作芯, 并在表面涂覆了抗氧化的贵金属涂层, 同时还在扩散层上设计有交替的亲水区域和憎水区域以利于水和氧气的传输。这种电极在催化剂层中加入一定量的 IrO_2 , 能将氧生成反应的过电势降到最低, 而加入的 RuO_2 比 IrO_2 要便宜, 并且导电性较 IrO_2 好很多, 因此 RuO_2 的加入降低了催化剂成本, 并且在没有损失水电解效率的前提下提高了贵金属利用率, 同时还增加了催化剂层的导电性; 涂覆了抗氧化贵金属涂层的钛扩散层也增强了电极的稳定性。

日本 Ioroi 等^[13-16]很早就进行了 URFC 的研

究。2002 年, 他们考察了通过刷涂法制作 URFC 阴极和阳极时不同 PTFE 和 Nafion 含量对电池性能的影响。通过比较极化曲线发现, 催化剂中 PTFE 含量的不同只会影响燃料电池工作模式的性能, 电极中质量分数为 5% ~ 7% 的 PTFE 对 URFC 的性能起到了最好作用; Nafion 在电极中的含量会影响到电池模式和水电解模式两者的性能, 实验表明质量分数为 7% ~ 9% 的 Nafion 是最佳的。另外, 向氧电极中添加少量的 (约 10%) Ir 催化剂可以大大提升 URFC 的性能, 通过这些合适的比例, 电池催化剂的载量可降低到原来的 1/3, 而不会降低 URFC 的性能。2003 年, 他们又研究了气体扩散背层 (GDB) 中 PTFE 含量对 URFC 性能的影响。研究表明, 对于氢电极的 GDB 中 PTFE 的含量, 将不会影响水电解或电池模式下的性能, 但氧电极的 GDB 中 PTFE 的含量将对 URFC 的性能产生重大影响, 在水电解模式, 少量 PTFE 将提升其性能; 但如果没有 PTFE, 则在电池模式下性能将出现很大的衰减。循环性能测试表明, 如果 PTFE 含量太低, 会使 URFC 性能随循环次数下降很快, 一个合适的载量约 16 mg/cm^2 的 PTFE 在电极中是可以达到最好性能的, 这表明氧电极的 GDB 中 PTFE 含量是提升 URFC 性能的关键。

韩国 Lee 等^[17]对聚吡咯复合膜用于 URFC 进行了报道, 他们采用直接还原法制作 Pt 催化层。研究表明, 聚吡咯复合 Nafion 膜不仅能够俘获氯铂酸还原时的电子, 并提供良好的电子通过, 还能够增强 Pt 纳米粒子在 Nafion 表面的直接沉降。测试表明, 这种复合膜有利于薄层 Pt 粒子的形成, 能够大大增加 URFC 的性能。Yim 等^[18]对 URFC 双功能电催化剂进行了优化。在温度低于 70°C 、催化剂载量低于 6.7 mg/cm^2 时, 电池性能都是上升的。并对当前 URFC 所用的氧电极催化剂进行了一次测评, 其活性顺序为: $PtIrO_x > PtIr \sim PtRu > PtRuO_x > PtIr > Pt \text{ black}$, 但是水电解的性能按催化剂 $PtIr \sim PtIrO_x > PtRu > PtRuIr > PtRuO_x \sim Pt \text{ black}$ 的顺序递减。实验也证明, Ir 或 IrO_2 的添加对 URFC 性能的改善最明显。

在国内, 中国科学院大连化学物理研究所是最早进行 URFC 研究的单位。早在 1999 年, 邵志刚等^[19]就开发了用于 URFC 氧电极的双功能电催化剂。一般 URFC 的阳极催化剂用 Pt/C 催化剂作为双功能氢氧化还原催化剂, 但阴极因为电解时新生态的氧极易腐蚀碳元素, 因此不能直接用 Pt/C 催化剂作为双功能氧电极催化剂。该研究通过采用

50% Pt + 50% IrO₂ (均指质量分数) 作为双功能氧电极催化剂取得了良好的效果, 但由于 IrO₂ 是简单混合进去的, 因此电池的循环充放电性能并不好, 只能达到 4 次。2007 年, 姚文丽等^[20] 对这种催化剂进行了改进, 采用 IrO₂ 代替 C 载体, 将 Pt 纳米粒子沉积到 IrO₂ 颗粒上, 使其具有更好的氧生成还原反应的活性, 这是因为负载的 Pt 能形成一个更好的电子传输网络, 因此活性更好。

张扬健等^[21] 也报道了一种通过溶胶沉积法制作 RuO₂-IrO₂/Pt 的方法, 能更好地将 RuO₂-IrO₂ 分散于 Pt 粒子上, 提高了其利用率, 能使金属载量降低到 2 mg/cm², 同时 URFC 的性能在 10 次循环运行中能保持相当稳定。宋世栋等^[22] 报道了一种抗氧化扩散层的制作方法, 采用热分解法将 IrO₂ 沉积到精细的钛金属粉末上, 与 PTFE 乳液超声混匀后, 涂布在普通碳纸上后再烧结形成一层抗氧化性多孔层应用于 URFC, 可以极大提升 URFC 的稳定性能, 循环次数可达 20 次, 并且用普通碳纸作为扩散层大大降低了成本。

最近, URFC 系统微型化的研究也有报道。Su H N 等^[23] 首次设计并制作了一种微型的平面 6-cell 组合 URFC 电源系统, 如图 1^[23] 所示。

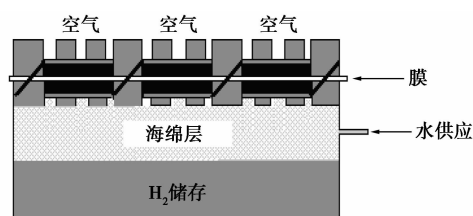


图 1 微型平面 URFC 电源系统示意图^[23]

该微型电源由一片含多个膜电极单元的质子交换膜作为电解和发电的双功能膜电极组件, 一个装有储氢材料和电解用水的底盒作为氢气储放和给水装置, 通过带有气流孔的底板、碳极板及顶板紧密压合而成。在电解模式时, 该电源系统将水分解产生氢并通过储氢合金存储于底盒中; 而在燃料电池模式时, 氢再被释放出来与空气中的氧进行放电反应而产生电流。常温常压下, 该微型电源的开路电压可达 4.9 V, 并且具有良好的放电稳定性以及充放电循环能力, 为燃料电池在便携式电源方面的应用提供一个很好的发展方向。

2.2 RFC 技术应用开发

RFC 技术原理较简单, 但实际装置却很复杂, 技术难度很大, 成本很高, 使得应用受到限制。目前 RFC 主要被开发和应用于航天航空、军事领域, 作

为高空长航时太阳能飞行器、太空船的混合能量存储推进系统, 偏远地区不依赖电网的储能系统、电网调峰电源系统以及便携式能量系统等^[3,11], 特别是在对于质量要求极为严格的空间电源领域, 美国等发达国家将 RFC 技术视为今后“空间可再生能源技术”的重要发展方向之一^[3]。

美国在 RFC 技术应用方面的研究一直都走在最前列, 主要研究单位有^[24]: 美国国家航空航天局 (NASA)、美国 Lawrence Livermore 国家实验室 (LLNL)、质子能公司 (Proton Energy Systems)、美国能源部 (US Department of Energy)、通用汽车公司与 Giner 公司合作的 Giner Electrochemical Systems 等。1990 年, LLNL 在 DOE、NASA 等机构的资助下, 开始进行 RFC 的研究。1991 年, LLNL 和 Aero Vironment 公司合作, Mitlitsky 等^[25] 开发以太阳能-RFC 系统的高空太阳能无人飞行器 Pathfinder, 并在 1995 年创造了当时太阳能飞行器的飞行纪录: 飞行高度 15 392.4 m, 飞行时间长达 11 h。之后, Helios 等又开发研制以 RFC 为储能系统的 Helios HALE 无人飞行器, 于 1999 年进行了测试飞行, 在 2003 年 6 月试飞成功。在 NASA 和 EPRI 支持下, 质子能公司从 1998 年开始研发 URFC, 并将一个已商业化的活性面积为 0.0093 m² 的质子交换膜水电解装置改造成一个 URFC 系统^[26], 并为美国海军航空兵基地研制了 1 kW 的太阳能-RFC 系统, 以提供基地不依赖电网的不间断电源, 该系统正常运行了 6 个月。NASA 的 Lewis 研究中心领导了一个设计、制造和操作 RFC 系统的研究小组, 该小组制造的 25 kW 的 RFC 系统自 1995 年一直工作至今^[3]。

近年来, 美国国防部的中心研发单位 DARPA 的 Robert Rosenfeld 博士领导了一个以 RFC 为主的水火箭项目, 以水作为可补偿的推进剂和燃料应用于空间电源, 这个项目的实现可以使空间站或空间飞行器在太空通过补充水来补充燃料以及电能; 美国航空局 NASA 正在资助质子能公司开发零重力及微重力环境下工作的 URFC 系统, 作为卫星推进系统、太阳能飞行器、空间站以及行星基地的空间电源系统^[3]; 美国 NASA 车辆系统工程 (Vehicle Systems Program) 低排放可替代能源 (LEAP) 项目将 RFC 系统开发作为项目的一部分, 以促进为执行高海拔的空间飞行任务的航空航天可再生燃料电池的发展。

欧盟欧空局 (ESA) 规划在 2000 年后的空间飞行器都将使用可再生燃料电池^[3]。日本产业技术综合研究所 (AIST) 则主要侧重研究用于 RFC 系统

的双功能电催化剂及膜电极组件技术^[24]。德国、加拿大等其他国家在 RFC 应用技术领域也有一定的研究。

国内 RFC 技术应用开发始于 1997 年中国科学院大连化学物理研究所承担的一个有关 RFC 系统研究的“863”项目,成功开发了百瓦级可再生氢氧燃料电池原型系统,并于 2000 年 8 月通过项目验收^[3]。随着我国越来越重视可再生能源及航空航天技术的开发,更多的资金投入资助了多家科研单位,如上海交通大学、清华大学等研究开发 RFC 技术。

2.3 RFC 技术存在的问题

RFC 作为新型能量转换装置,比传统二次电池具有明显的优势,但就目前水平来看,RFC 系统比传统二次电池要复杂、昂贵,可靠度、技术成熟性都不如传统电池,还有较多的技术问题有待解决^[2-3,5,19,22]:①制备性能更好、寿命更长的双效氧电极。双效氧电极的性能和寿命直接决定 URFC 的能量利用率和循环寿命,目前使用的催化剂大部分寿命、性能都不能满足要求,因此研制开发抗腐蚀且同时有效催化析氧和溶氧双反应的新型氧电极催化剂材料,进一步了解氧电极表面氧还原和水氧化的电催化动力学非常重要,是提高 URFC 效率的关键。②研制轻质耐高压长寿命的储罐。 H_2 、 O_2 和水的存储装置直接影响电池容量和能量密度,开发轻质量、高强度、长寿命的储气罐也是非常重要的,特别是在对质量要求极为严格的电源技术应用方面显得尤为重要。③RFC 系统的体积和质量还有待进一步降低。简化系统、提高集成度,以满足高轨道和深空飞行器小型化发展趋势的要求。④由于 RFC 的能量利用率较低($<50\%$),而传统可充电电池能量利用率可达 90%,所以要进一步提高 RFC 的能量利用率,以降低整个系统成本,扩大 RFC 实际应用范围。

另外,改善 RFC 系统的水热管理和探寻最佳的系统优化设计、提高系统可靠性及运行稳定性等都是 RFC 技术面临的重要技术问题,这些问题严重制约了 RFC 技术的推广和应用。所以要使 RFC 迈入真正实用化阶段,就要致力于解决这些技术问题,而这些技术问题也正是国外 RFC 技术的研究重点与难点。

3 在风/光电储能调峰中的应用研究

鉴于能源紧缺和环境污染的双重压力,目前国内正大力发展风/光伏发电技术,但风/光电系统在

无风、无光时不能发电,使得系统供电质量得不到保证,且在风、光充足时将风/光电系统中过剩的电能储存起来以待系统供电不足时使用也很关键。在发电系统中,蓄电池必不可少,但它存在污染大、使用寿命短等无法解决的难题。为了解决这样的难题,逐步发展了超级电容器、飞轮、RFC 等新型储能系统,其中又以 RFC 最有发展前景,因为 RFC 具有启动快、使用寿命长、储能量大、无污染、效率高等优点,但能量利用率较低。如果将 RFC 与风/光电联合起来,组成 RFC-风/光电联合系统,形成优势互补,就能更好地利用各自的运行特点,延长现有发电系统的持续时间和稳定性,以保证整个联合系统在任何条件下都具有可靠的供电性能,实现一个完全可再生的无污染的能源循环系统,并能满足系统的经济性^[27]。

RFC-风/光电联合系统的操作原则就是尽可能利用风机或光伏阵列的发电量。RFC 在混合系统中作为后续能源或者能源储备系统,发挥储能调峰作用^[27-32]:当风能或太阳能充足时,风机或光伏阵列除了满足负荷的需要,剩余的发电量则向 RFC 的电解池供电,电解水产生 H_2 和 O_2 ,储存起来以备有需要时供燃料电池堆使用,此时 RFC 在混合系统中起“削峰”作用;当无风或无光时,风机或光伏阵列的发电量不能满足负荷的需要,RFC 系统中的燃料电池利用储存的 H_2 和 O_2 反应生成水提供额外的电能,以满足负荷需要,此时 RFC 在混合系统中起“填谷”作用。

可见,风/光电-RFC 系统在理论上能够完全实现真正意义上的“可再生”,但实际体系却很复杂,大多都还处于模拟仿真阶段,实现应用的不多,主要是在航天领域,采用太阳能电池作为空间飞行器的主电源,以 RFC 为可再生储能系统。2009 年美国 NASA 星球计划要求到 2024 年建立好一个永久性可控的月球基地,包括一个住处和为基地提供能源的 8 个地面模块(4 个太阳能阵列,4 个能量储存单元),能源供应系统为 RFC-太阳能混合系统,RFC 作为能量储存单元,为确保空间任务的成功,项目组还在对 RFC 系统在月球上使用的可靠性进行一系列测试。

我国太阳能、风资源都很丰富,但像西藏、新疆等太阳能、风能丰富的地区,电网都比较脆弱,系统不稳定,风/光电经常送不出来,如果能实现 RFC 与风/光电系统的联合应用,利用 RFC 在电网中储能调峰的功能,就能很好地利用当地丰富的太阳能、

风能,使得我国风力、光伏发电踏上一个新台阶,为缓解能源消耗和环境污染做出巨大贡献。

4 展望

分离式和综合式 RFC 都是由 2 个不同的子系统来分别实现水电解和燃料电池功能,使得体系复杂,且降低了系统质量和体积比能量、比功率;而 URFC 由一个双功能燃料电池堆就可实现水电解和燃料电池 2 个功能,大幅度提高了系统的质量和体积比能量、比功率。随着储能系统向大功率、小型化发展,URFC 是 RFC 技术发展的必然趋势,国外 RFC 技术发展方向主要就在 URFC 技术上^[13]。但 URFC 双功能组件装置技术难度更大,技术要求更高,对 URFC 技术的发展来说是一个很大的挑战。近年来,随着双效氧电极的研制方法的不断突破、固体聚合物水电解技术和质子交换膜燃料电池等技术的快速发展,为 RFC 特别是为 URFC 技术的发展提供了很大的推动力。

RFC 在 RFC-风/光电联合系统中发挥“削峰填谷”的作用,使得混合系统可以实现完全可再生。所以,可以预见在 RFC 技术不断发展、URFC 性能和稳定性的不断提高的同时,RFC-风/光电联合系统将在未来世界的可再生能源利用中占据非常重要的地位,且逐步实现应用是非常有希望的。但联合系统建模、结构优化、提高系统各部分能量转换效率和系统经济性等问题不可忽视。

参考文献

- [1] 卢继平,白树华.风光氢联合式独立发电系统的建模及仿真[J].电网技术,2007,31(22):75-84.
- [2] 张扬健,毛宗强,谢晓峰,等.再生燃料电池的研究与应用[J].化学进展,2006,18(5):635-640.
- [3] 宋世栋,张华民,马霄平,等.可再生燃料电池的研究进展[J].电源技术,2006,30(3):175-178.
- [4] 王东,张伟,刘向.质子交换膜燃料电池及其空间应用[J].上海航天,2005(2):39-42.
- [5] 邵志刚,衣宝廉,俞红梅.再生氢氧燃料电池[J].化学通报,2000(3):22-26.
- [6] Hydrogenics Corporation. Novel unitized regenerative fuel cell with bifunctional fuel cell humidifier and water electrolyzer; US, 2003/0091880A1[P]. 2003-03-15.
- [7] Chen G Y, Delafuente D A, Sarangapani S, et al. Combinatorial discovery of bifunctional oxygen reduction-water oxidation electrocatalysts for regenerative fuel cells[J]. Catal Today, 2001, 67: 341-355.
- [8] Burke K A. High energy density regenerative fuel cell systems for terrestrial applications[J]. IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine, 1999, 14(12): 23-24.
- [9] S. E. R. E. Srl. High power density battery for peak power; US, 5162165[P]. 1992-11-10.
- [10] Appleby A J. Regenerative fuel cells for space applications[J]. Journal of Power Sources, 1988, 22(3/4): 377-385.
- [11] 宋世栋,张华民,马霄平,等.一体式可再生燃料电池[J].化学进展,2006,18(10):1376-1377.
- [12] Lynntech Inc. Bifunctional catalytic electrode; US, 2003/0068544 A1[P]. 2003-04-10.
- [13] Irooi T, Kitazawa N, Yasuda K, et al. Iridium oxide/platinum electrocatalysts for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(6): 2018-2022.
- [14] Irooi T, Kitazawa N, Yasuda K, et al. IrO₂-deposited Pt electrocatalysts for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells[J]. J Appl Electrochem, 2001, 31(11): 1179-1183.
- [15] Irooi T, Yasuda K, Siroma Z, et al. Thin film electrocatalyst layer for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells[J]. J Power Sources, 2002, 112(2): 583-587.
- [16] Irooi T, Oku T, Yasuda K, et al. Influence of PTFE coating on gas diffusion backing for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells[J]. J Power Sources, 2003, 124(2): 385-389.
- [17] Lee H, Kim J, Park J, et al. Performance of polypyrrole-impregnated composite electrode for unitized regenerative fuel cell[J]. J Power Sources, 2004, 131(1/2): 188-193.
- [18] Yim S D, Lee W Y, Yoon Y G, et al. Optimization of bifunctional electrocatalyst for PEM unitized regenerative fuel cell[J]. Electrochim Acta, 2004, 50(2/3): 713-718.
- [19] Shao Z G, Yi B L, Han M. Bifunctional electrodes with a thin catalyst layer for unitized proton exchange membrane regenerative fuel cell[J]. J Power Sources, 1999, 79(1): 82-85.
- [20] Yao W, Yang J, Wang J, et al. Chemical deposition of platinum nanoparticles on iridium oxide for oxygen electrode of unitized regenerative fuel cell[J]. Electrochem Commun, 2007, 9(5): 1029-1034.
- [21] Zhang Y, Wang C, Wan N, et al. Deposited RuO₂-IrO₂/Pt electrocatalyst for the regenerative fuel cell[J]. Int J Hydrogen Energy, 2007, 32(3): 400-404.
- [22] Song S, Zhang H, Ma X, et al. Bifunctional oxygen electrode with corrosion-resistive gas diffusion layer for unitized regenerative fuel cell[J]. Electrochem Commun, 2006, 8(3): 399-405.
- [23] Su H N, Liao S J, Xu L M. Design, fabrication and preliminary study of a mini power source with a planar six-cell PEM unitized regenerative fuel cell stack[J]. Fuel Cells, 2009, 9(5): 522-527.
- [24] Maclay J D, Brouwer J, Samuelsen G S. Dynamic analyses of regenerative fuel cell power for potential use in renewable residential applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006(31): 994-1009.
- [25] Mitlitsky F, Myers B, Weisberg A H. Regenerative fuel cell systems[J]. Energy & Fuels, 1998, 12: 56-71.
- [26] Smith W. The role of fuel cells in energy storage[J]. Power Sources, 2000, 86: 74-83.

压缩功耗仍要达到 10 161 kJ/kg, 压缩过程的强化传热技术则是降低压缩功耗的关键。高压氢的快速加注过程 (>1 kg/min) 产生的温升是另一个与传热相关的问题。氢气从高压的静态储罐加注到氢箱的过程所产生的反向节流效应使得气体温度快速升高 (高达 50℃), 这使得系统热负荷明显增加, 导致氢的加注量降低。

深冷液化储氢 (LH₂) 目前也已进入商业化。常压下的 LH₂ 储温为 20.3 K, 密度为 70.8 g/L。一个 68 L 的 LH₂ 储罐可储 5 kg LH₂, 可以驱动一个燃料电池汽车续航近 500 km。液氢储存的最大缺点是其液化过程的功耗不断挥发损失。氢的液化过程包括其显热、潜热及正仲转化过程的理论总功耗至少会达到 14 280 kJ/kg, 而氮的液化过程仅消耗该能量的 6%。液氢储存过程的辐射热损及液态挥发所引起的压力升高都是需要解决的问题。而由于压差引起的储罐内部上下端沸点的微小差异则会使得储罐在受到扰动时产生剧烈沸腾。上述问题均使得液氢储存技术面临挑战。

基于金属氢化物在不同温度下可逆吸放氢过程的储氢技术近年来引起越来越多的关注。该技术比高压储氢技术更安全, 其储氢的体积能量密度与液氢相当。尽管多数金属氢化物的储氢质量分数目前仍小于 2.0%, 但随着大量储氢材料被开发出来, 该技术的储氢密度也得以不断提高^[3]。

2 金属氢化物储氢技术

在一定温度和压力下, 金属与氢反应, 会大量吸收氢而生成金属氢化物, 从而将氢储存和固定。反应有很好的可逆性, 适当升高温度和减小压力即可发生可逆反应, 释放出氢气。在氢气的吸储和释放过程中, 伴随着热的生成或吸收, 也伴随着氢压的变化。因此, 可利用这种可逆反应, 将化学能 (H₂)、热能 (反应热) 和机械能 (平衡氢压) 有机地组合起来, 构成各种能量形态转换。

鉴于金属储氢合金相对其他储氢方式在车载系统中较大的应用潜力, 对其储氢机理的研究始终

是热点。传统的金属储氢能效研究主要是基于传热传质分析。然而, 随着对储氢系统的要求不断提高以及对储氢机理的深入探索, 近年来利用其他分析方法对储氢效能进行深入分析也见诸报道。以下主要介绍传统热力学分析方法、热力学焓分析方法以及金属氢化物储氢的相变分析方法等。

2.1 金属氢化物储氢系统热力学分析

金属氢化物吸放氢过程是一个化学反应过程, 反应的热力学通常用压力-吸氢浓度等温线表示。如果考虑不同温度下的等温线, 则称作压力-浓度-温度 (PCT) 曲线 (如图 1 所示)^[4]。图 1 中 PCT 曲线可以分为 3 个区间。当氢的浓度 $x < 1$ 时, 氢溶解于金属的晶格内形成固溶体相 (图 1 中 I 区 α 相), 其结构与金属相类似。随着氢压的继续增加, H-H 原子间的相互作用逐渐增强, 金属晶格开始膨胀, 金属氢化物的 β 相开始出现。系统内有 α 、 β 和氢气三相 (p), 金属及氢 2 种组分 (c), 根据吉布斯相律, 其自由度 (f) 为 $f = c - p + 2$, 计算为 $f = 1$ 。因此在两相区 (图 1 中 II 区) 氢压将不会发生变化。 α 相向 β 相转变过程的平衡氢压可由范霍夫方程给出:

$$\ln P_{\text{eq}} = -\Delta H/RT + \Delta S/R$$

ΔH 和 ΔS 为相变过程的焓变和熵变。由该式可以看出, 平衡氢压的对数与温度的倒数成线性关系, 如图 1 右侧所示。

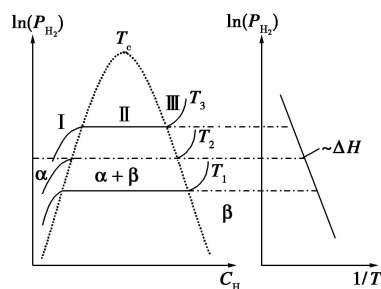


图 1 氢平衡压力与含氢浓度的理想变化曲线

值得注意的是, 对于理想情况, 无论是吸氢或放氢, 在相同温度之下, 过程都可认为是沿着同一条等温线进行, 即吸放氢等温线重合。而在实际过程中,

(上接第 30 页)

- [27] Bents D J, Scullin V J. Hydrogen-oxygen PEM regenerative fuel cell energy storage [R]. NASA/TM-2005-213381.
- [28] 逯应梅, 秦朝葵. 燃料电池混合发电技术 [J]. 电池, 2008, 38 (6): 389-391.
- [29] 陈哲良. 太阳能光电氢能系统 [J]. 能源工程, 2001 (1): 12-14.

- [30] 张涛君. 一种绿色能源: 太阳能电池-燃料电池供电系统方案 [J]. 铁道通信信号, 2003, 39 (7): 1-21.
- [31] 蔡可心. 风能-燃料电池联合供电系统 [J]. 新能源, 2009 (5): 50-51.
- [32] Daniel S, John D, Michael K, et al. Solar-powered regenerative PEM electrolyzer/fuel cell system [J]. Solar Energy, 2005, 79 (5): 544-550. ■