

燃料电池和燃料电池车 发展历程及技术现状

衣宝廉 等 编著

非
外
借



科学出版社

燃料电池和燃料电池车 发展历程及技术现状

衣宝廉 等 编著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书选取作者近十几年在国内期刊和各种媒体发表的相关科技论文及报道。科技论文介绍了燃料电池和燃料电池车的关键材料、部件、电堆和电池系统的技术现状和主要发展方向,特别是燃料电池电堆衰减机理与抑制衰减的对策,燃料电池车用发动机现状、主要特点和发展方向。媒体报道回答了关于当前燃料电池和燃料电池车发展的各种问题,以推动燃料电池和燃料电池车的商业化。

本书适合从事燃料电池和燃料电池车研发、制备的科研人员和研究生阅读,也可供燃料电池汽车工程技术人员以及使用燃料电池和燃料电池车的城市主管人员参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

燃料电池和燃料电池车发展历程及技术现状/衣宝廉等编著. —北京:科学出版社,2018.5

ISBN 978-7-03-057248-6

I. ①燃… II. ①衣… III. ①燃料电池-研究②燃料电池-电传动汽车-研究 IV. ①TM911.4②U469.72

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 075100 号

责任编辑:牛宇锋 / 责任校对:何艳萍
责任印制:张 伟 / 封面设计:蓝正设计

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>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年5月第一版 开本:720×1000 B5

2018年5月第一次印刷 印张:16 3/4

字数:326 000

定价:120.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

燃料电池等温、高效地将储存在燃料(如氢)中的化学能转化为电能,是一种环境友好的发电方式。它的发电原理是电化学,是将一个氧化还原反应分为燃料(如氢)的氧化和氧化剂(如氧)的还原两个半反应,中间用电解质膜分开,离子在电解质膜内迁移,电子通过外电路做功。但它的工作方式是内燃机式的,电池或电堆仅仅是能量转化的场所,它要连续发电,要构成一个发电系统,即要有燃料供给系统、氧化剂供给系统、产物(如水)和废热的排除系统、电管理系统等。因为电池或电堆内储存的燃料和氧化剂很少,即使电解质隔膜破碎,只要及时切断燃料供给,就不会产生爆炸和燃烧,所以它是安全的。

质子交换膜燃料电池是燃料电池的一种,近年来异军突起,发展十分迅速!它具有室温快速启动,比功率、比能量均较高等特点;燃料不但可利用大量的工业(如氯碱工业、炼焦工业、合成氨工业等)副产氢,还可以利用高速发展的可再生能源——水电、风电、光伏发电产生的弃水、弃风、弃光制备的氢。

我国上海汽车工业(集团)总公司利用新源动力股份有限公司研发的燃料电池堆组装的燃料电池发动机,已装备荣威 950 轿车、V80 轻型客车。上海汽车工业(集团)总公司通过批量示范运营,不断改进产品,并通过技术进步降低成本,进而实现商业化!

燃料电池车续航里程、乘坐的舒适性与锂电池车和燃油车相当,它的加氢时间与燃油车加油时间相近,无需锂电池车那样的充电等待时间,排放的产物是环境友好的水,是一种很有前途的电动车!

要想实现燃料电池车的商业化,必须进一步降低发动机的成本,特别是大幅度降低电催化的铂用量,最好达到贵金属用量与汽油车的尾气净化器用量相当。这需要全世界的科学家联合攻关,将发动机的铂用量降低至目前水平的 $1/2 \sim 1/3$ 。另一个难题是按需、有计划地建加氢站,并降低加氢站的建设成本。

本书选取作者近十几年在国内期刊发表的相关论文。这些论文介绍了燃料电池和燃料电池车的关键材料、部件、电堆和电池系统的技术现状和发展主要方向,特别是燃料电池电堆衰减机理与抑制衰减的对策,燃料电池车用发动机现状、主要特点和发展方向。我国氢能利用的特点是,具有大量的副产氢和可再生能源产生的弃风、弃水与弃光(可电解水制氢),因此我国是进行大规模燃料电池车示范

运行的最佳国家。同时,作者将回答媒体采访关于当前发展燃料电池和燃料电池车的各种问题的文章编辑入书,寄希望于本书的出版能推动燃料电池和燃料电池车商业化。

衣宝廉

2018年1月于中国科学院大连化学物理研究所

目 录

前言

第一部分 燃料电池发展历程与技术现状

第 1 篇 燃料电池技术发展现状与展望	3
1. 燃料电池工作原理与分类	3
2. 燃料电池的应用	4
3. 燃料电池的示范	7
4. 燃料电池技术发展思路	14
5. 结束语	20
参考文献	20
第 2 篇 燃料电池技术发展现状	23
1. 车用质子交换膜燃料电池	23
2. 航天飞行器用再生燃料电池	27
3. 小型便携式产品用直接甲醇燃料电池	29
4. 中小型电站用固体氧化物燃料电池	30
5. 结束语	31
参考文献	32
第 3 篇 燃料电池的原理、技术状态与展望	37
1. 原理	37
2. 燃料电池发展的历史	39
3. 分类与技术状态	42
4. 燃料电池在大连化物所的进展	42
第 4 篇 一体式可再生燃料电池	48
1. 国内外 URFC 的研究进展	49
2. URFC 膜电极技术的研究进展	50
3. URFC 循环供水方案	53
4. URFC 的评价参数	54
5. URFC 亟待解决的问题	54
6. 一体式可再生燃料电池的发展远景	55
参考文献	55

第 5 篇 再生氢氧燃料电池	58
1. RFC 工作原理	58
2. RFC 的结构	58
3. RFC 的分类	58
4. RFC 与 Ni-H ₂ 、Ni-Cd 电池对比	59
5. 国外发展 RFC 的主要技术问题	62
6. 展望	63
参考文献	64

第二部分 质子交换膜燃料电池关键技术

第 1 篇 燃料电池的关键技术	69
1. 车用燃料电池技术链概述	69
2. 燃料电池关键材料与部件	72
3. 燃料电池系统部件	84
4. 结束语	86
参考文献	87
第 2 篇 车用燃料电池现状与电催化	91
1. 引言	91
2. 燃料电池的电催化反应	92
3. 燃料电池电催化剂的衰减现象	93
4. 电催化剂的抗衰减研究	94
5. 抗毒电催化	100
6. 改进膜电极结构降低 Pt 用量	103
7. 非 Pt 催化剂与碱性聚合物燃料电池	104
8. 结束语	107
参考文献	107

第三部分 车用燃料电池的可靠性与耐久性

第 1 篇 车用燃料电池技术的现状与研究热点	117
1. 引言	117
2. 电催化剂的研究进展	119
3. 质子交换膜的研究进展	125
4. 双极板的研究进展	131
5. 结束语	134
参考文献	134

第 2 篇 车用燃料电池耐久性的解决策略	143
1. 车用燃料电池技术近期进展	143
2. 车用燃料电池耐久性解决途径	145
3. 车用燃料电池系统控制策略	145
4. 车用燃料电池关键材料	148
5. 结论	153
参考文献.....	154

第四部分 车用燃料电池发展现状

第 1 篇 2011 年车用燃料电池进展	161
1. 2011 年国内技术发展情况(包含主要技术指标描述)	161
2. 2011 年国内产业发展情况(包含主要产业化指标描述)	164
3. 2011 年国际相关技术及产业发展情况	164
4. 国内外技术水平比较及下一步攻关重点	166
5. 相关政策建议	168
参考文献.....	168
第 2 篇 车用燃料电池技术进展(2012 年)	170
1. 车用燃料电池近期国际发展动态	170
2. 寿命、成本依然是商业化的瓶颈问题	172
3. 结束语	177
参考文献.....	178
第 3 篇 车用燃料电池技术进展(2013 年)	181
1. 燃料电池关键材料批量生产蓄势待发	181
2. 燃料电池电堆技术已达到国际先进水平	186
3. 燃料电池系统已具有明显的产品化特征	189
4. 结束语	191
参考文献.....	191
第 4 篇 车用燃料电池	193
1. 2016 年车用燃料电池技术总体进展	193
2. 2016 年燃料电池技术发展特点	193
3. 未来车用燃料电池技术发展建议	198
参考文献.....	199

第五部分 氢 源

第 1 篇 化学制氢技术研究进展	203
-------------------------------	-----

1. 引言	203
2. 催化重整制氢	204
3. 生物质制氢	206
4. 金属置换制氢	207
5. 太阳能制氢	208
6. 金属氢化物制氢	209
7. 结束语	210
参考文献	211

第六部分 燃料电池示范及产业化的相关回答

第 1 篇 衣宝廉院士:氢燃料电池大巴车、物流车应开始大规模示范	217
第 2 篇 衣宝廉院士详解氢燃料电池汽车的发展现状和问题	224
第 3 篇 我国车用燃料电池技术的研发与应用——访中国工程院院士 衣宝廉	231
第 4 篇 “举氢若重”还需技术给力	236
第 5 篇 氢能源:车用能源结构转型的生力军——专访中国工程院院士 衣宝廉	240
第 6 篇 氢燃料电池:三分天下有其一——访中国工程院院士衣宝廉	245
第 7 篇 燃料电池:电动汽车的另一个未来	248
第 8 篇 衣宝廉:中国燃料电池研究的开拓者	253

**第一部分 燃料电池发展历程
与技术现状**

第 1 篇 燃料电池技术发展现状与展望

侯 明 衣宝廉

1. 燃料电池工作原理与分类

燃料电池(fuel cell,FC)是把燃料中的化学能通过电化学反应直接转换为电能的发电装置。按电解质分类,燃料电池一般包括质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell,PEMFC)、磷酸燃料电池(phosphoric acid fuel cell,PAFC)、碱性燃料电池(alkaline fuel cell,AFC)、固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell,SOFC)、熔融碳酸盐燃料电池(molten carbonate fuel cell,MCFC)等^[1]。以质子交换膜燃料电池为例,其主要部件包括:膜电极组件(membrane electrode asseunbly,MEA)、双极板及密封元件等,其中,膜电极组件是电化学反应的核心部件,由阴阳极多孔气体扩散电极和电解质隔膜组成。电解质隔膜两侧分别发生氢氧化反应与氧还原反应,电子通过外电路做功,反应产物为水。额定工作条件下,一节单电池工作电压仅为 0.7V 左右。为了满足一定应用背景的功率需求,燃料电池通常由数百个单电池串联形成燃料电池堆或模块,因此,与其他化学电源一样,燃料电池均一性非常重要。如图 1 所示,燃料电池发电原理与原电池类似,但与原电池和二次电池比较,需要有一相对复杂的系统,通常包括燃料供应、氧化剂供应、水热管理及电控等子系统,其工作方式与内燃机类似,理论上只要外部不断供给燃料与氧化剂,燃料电池就可以持续发电。

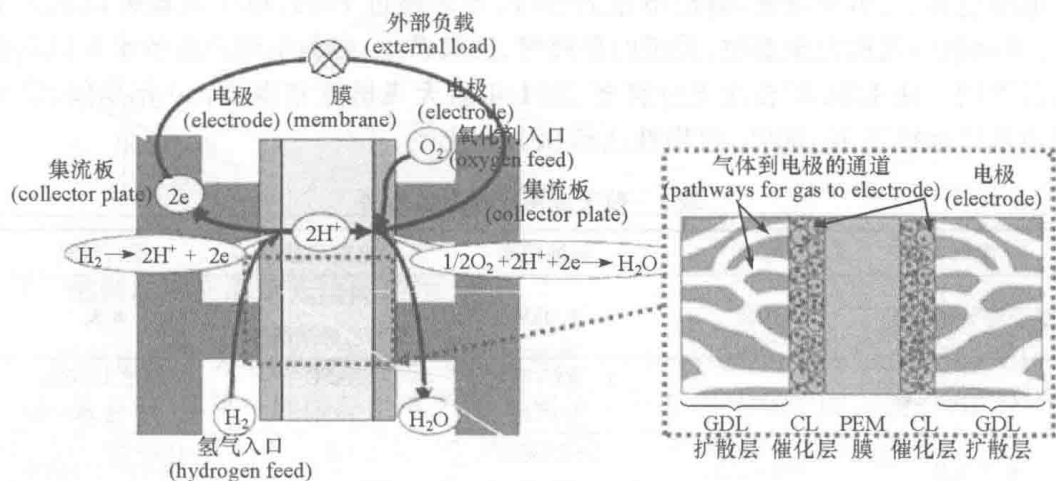


图 1 燃料电池发电基本原理

燃料电池从发明至今已经经历了 100 多年的历程。由于能源与环境已成为人类社会赖以生存的焦点问题,近 20 年以来,燃料电池这种高效、洁净的能量转化装置得到了各国政府、开发商、研究机构的普遍重视。燃料电池在交通运输、便携式电源、分散电站、航空/天、水下潜器等民用与军用领域展现了广阔的应用前景。目前,燃料电池汽车、电站及便携式电源等均处于示范阶段,在商业化道路上还有成本、寿命等一些瓶颈需要解决。成本、寿命是相互联系的,同时满足两者需求是实现民用燃料电池应用面临的主要挑战。航天飞机、潜艇动力用燃料电池目前国际上均已得到应用,在只侧重寿命、可靠性的特殊领域,现有燃料电池技术是可以满足应用需求的。因此,根据不同的应用背景采用不同的技术路线,是制订燃料电池技术发展战略的重要基础。

2. 燃料电池的应用

2.1 燃料电池在航天领域的应用

早在 20 世纪 60 年代,燃料电池就成功地应用于航天技术中,这种轻质、高效的动力源一直是美国航天技术的首选。表 1 列出了燃料电池航天应用中的几个典型案例。以燃料电池为动力的双子星(Gemini)宇宙飞船 1965 年研制成功,采用的是聚苯乙烯磺酸膜,完成了 8 天的飞行。由于这种聚苯乙烯磺酸膜稳定性较差,后来在阿波罗(Apollo)宇宙飞船上采用了碱性电解质燃料电池(见图 2(a)),从此开启了燃料电池航天应用的新纪元。阿波罗宇宙飞船在 1966~1978 年的服役期间,总计完成了 18 次飞行任务,累计运行超过了 10000h^[2],表现出良好的可靠性与安全性。除了宇宙飞船外,燃料电池在航天飞机上的应用是航天史上又一成功的范例。美国航天飞机上载有 3 个额定功率为 12kW 的碱性燃料电池(见图 2(b)),每个电堆包含 96 节单电池,输出电压为 28V,效率超过 70%,单个电堆可以独立工作,确保航天飞机安全返航,采用的是液氢、液氧系统,燃料电池产生的水可以供航天员饮用。从 1981 年首次飞行直至 2011 年航天飞机宣布退役,30 年期间,燃料电池累计运行了 101000h,可靠性达到 99%以上^[2]。

表 1 航天应用燃料电池案例

案例	年代	电池功率	电池类型	运行时间
双子星宇宙飞船	1965	1.0kW	PEMFC (聚苯乙烯磺酸膜)	8 天
阿波罗宇宙飞船	1966~1978	1.5kW(额定) 2.2kW(峰值)	AFC (KOH)	超过 10000h 执行 18 项任务
航天飞机	1981~2011	12kW(额定) 16kW(峰值)	AFC (熔融 KOH)	累计共 101000h

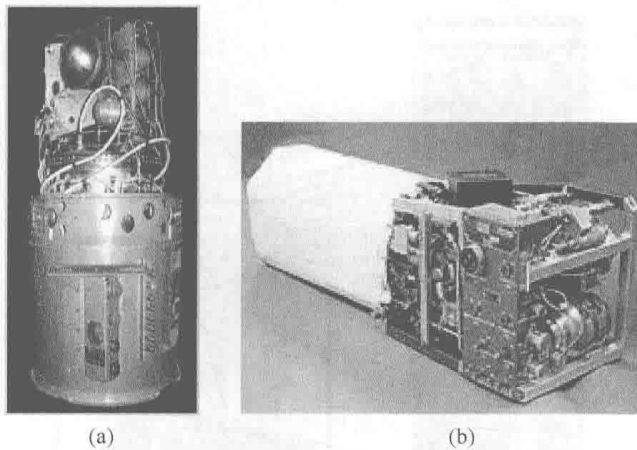


图2 燃料电池航天领域的应用(美国)

(a) 阿波罗宇宙飞船用燃料电池; (b) 航天飞机用燃料电池

国内,中国科学院大连化学物理研究所(以下简称大连化物所)早在20世纪70年代就成功地研制出以航天为背景的碱性燃料电池系统^[1],其性能与系统照片如表2和图3所示。A型额定功率为500W,B型额定功率为300W,燃料分别采用氢气和肼在线分解氢,整个系统均经过环境模拟实验,接近实际应用。这一航天用燃料电池研制成果为我国未来燃料电池航天领域应用奠定一定的技术基础。

表2 国内研制的航天用燃料电池性能参数

参数	A型	B型
额定功率/kW	0.50	0.30
峰值功率/kW	1.0	0.6
电压/V	28±2	28±2
质量/kg	40	60
体积/cm ³	22×22×90	39×29×57
温度/°C	92±2	91±1
压力/MPa	0.15±0.02	0.13~0.18
H ₂ 纯度/%	>99.5	≥65(基于N ₂ H ₄)

2.2 燃料电池在潜艇方面的应用

燃料电池作为潜艇不依赖空气推进装置(air-independent propulsion, AIP)动力源,从2002年第一艘燃料电池AIP潜艇下水至今已经有6艘在役^[3],还有一些FC-AIP潜艇在建造中。2009年10月意大利军方订购的2艘改进型FC-AIP潜艇又开始建造,潜艇水面排水量为1450t,总长为56m,最大直径为7m,额定船员

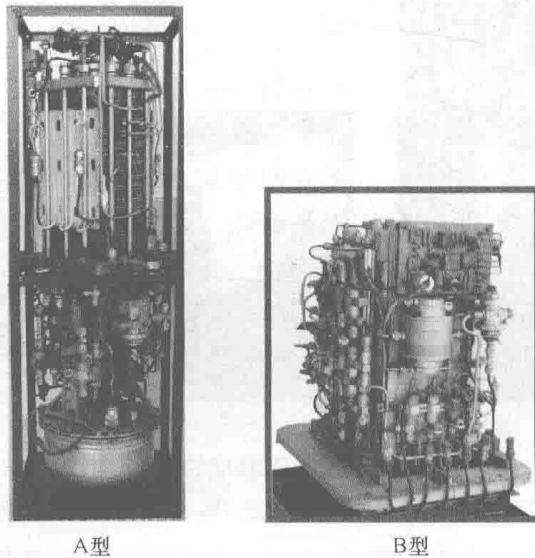


图3 航天用燃料电池动力模块图

24名,水下最大航速为20节,计划在2015~2016年开始服役。FC-AIP潜艇具有续航时间长、安静、隐蔽性好等优点,通常柴油机驱动的潜艇水下一次潜航时间仅为2天,而FC-AIP潜艇一次潜航时间可达3周。如表3与图4所示,这种潜艇用燃料电池是由西门子公司制造,采用镀金金属双极板,212型艇装载了额定功率为34kW的燃料电池模块,214型艇装载了120kW燃料电池模块,额定工况下效率接近60%。

表3 潜艇用燃料电池模块技术参数(西门子)

参数	212型	214型
额定功率/kW	34	120
活性面积/cm ²	1163	1163
尺寸/cm ³	48×48×145	50×53×176
电池节数	72	320
质量/kg	650	900
Pt担量/(mg/cm ²)	4	4
额定功率的效率/%	59	58
20%额定功率效率/%	69	68
操作温度/°C	70~80	70~80
压力(H ₂ /O ₂)/bar	2.3/2.6	2.3/2.6

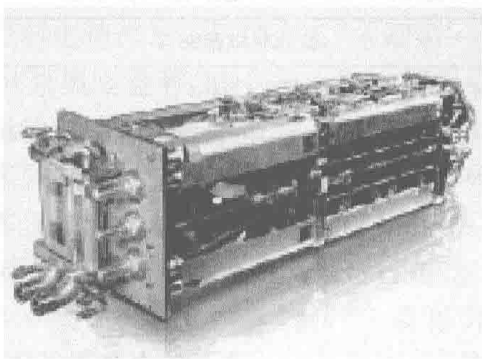


图4 潜艇用燃料电池模块(西门子)

3. 燃料电池的示范

除了上述实际应用外,燃料电池还在多个领域进行了不同规模的示范,包括电动汽车、电站、应急不间断电源、便携式电源、充电器等。在这些领域,燃料电池展示了一定的应用前景。示范的目的是发现问题并解决问题,不断完善技术,使之逐步接近商业化目标。

3.1 电动汽车

随着汽车保有量的增加,传统的燃油内燃机汽车带来的环境污染问题日益加剧,同时,也面临着对石油的依存度增加的日益严重问题。燃料电池作为汽车动力源是解决汽车带来的环境和能源问题的方案之一,近20年以来得到国内外政府、汽车企业、研究机构的普遍重视。燃料电池汽车示范在国内外不断兴起,较著名的是欧洲城市清洁交通示范项目(Clean Urban Transport for Europe, CUTE),第一期共有27辆车在9个欧洲城市运行2年^[4];2006~2009年进行二期(HyFleet: CUTE)示范^[5],总共有33辆燃料电池客车,在包括北京在内的10个城市运行;整个项目累计运行140000h,行驶超过2100000km,承载乘客约850万;目前,正在着手进行第三期(Clean Hydrogen in European Cities Project, CHIC)示范。代表性的车型是由戴姆勒(Daimler)公司制造燃料电池客车Citaro,分别采用纯燃料电池和燃料电池与蓄电池混合动力(主要性能参数见表4),加拿大巴拉德(Ballard)公司提供燃料电池模块(见图5),电堆采用模压石墨双极板,具有较好的操作弹性。

表 4 Citaro 燃料电池客车参数表^[6]

参数	纯燃料电池车	混合动力车
整车型号	奔驰 Citaro	奔驰 Citaro
尺寸(长×高)/m	12×3.67	12×3.40
最大质量/t	19	18
净重/t	14.2	13.2
运输能力	70	76
里程/km	200	250
燃料电池/kW	250	120
锂电池	—	26.9kWh,最大 180kW
推动力/kW	205(15~20s)	220(15~20s)
氢罐	9个,>40kg,350bar	7个,>35kg,350bar



图 5 汽车用燃料电池模块(Ballard)

在示范的同时,车用燃料电池技术取得了长足的进展。近年来,燃料电池汽车在性能、寿命与成本方面均取得一定的突破。在性能方面,美国通用汽车公司的燃料电池发动机体积比功率已与传统的四缸内燃机相当^[6],德国戴姆勒公司通过 3 辆 B 型梅赛德斯-奔驰(Mercedes-Benz)燃料电池轿车 F-Cell 的环球旅行向世人展示了燃料电池汽车的可使用性,其续驶里程、最高时速、加速性能等已与传统汽油车相当,计划 2014 年开始实施批量生产^[7];在寿命方面,美国联合技术动力(UTC Power)公司的燃料电池客车至 2011 年 8 月已经累计运行了 10000h^[8],寿命指标已达到了商业化的目标;在成本方面,各大汽车公司都在致力于燃料电池 Pt 用量的降低,经过不断技术改进,美国通用汽车公司一台 94kW 的发动机,Pt 用量从上一代的 80g 降低到 30g,并计划 2015 年 Pt 用量再降低 1/3,达到每辆车 Pt 用量 10g^[9]。日本丰田(Toyota)公司燃料电池发动机催化剂 Pt 用量也宣布降低到原来的 1/3,2015 年预计单车成本降低至 50000 美元,并计划 2015 年实现燃料电池汽