

# 燃料电池现状与未来

衣宝廉

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连116023)

摘要：简述了国外燃料电池发展状态，近年来取得的重要进展；尤其是在提高质子交换膜型燃料电池的性能、电池组与电池系统的比功率比能量方面的技术突破，这种电池作为电动汽车动力源和潜艇AIP推进动力源应用前景和必须解决的主要技术、经济问题。熔融碳酸盐和固体氧化物燃料电池作为区域性分散电站的可能性和必须解决的技术问题。简述了国内在燃料电池研究中取得的主要成果和目前发展状态。简介了国内千瓦级碱性燃料电池和质子交换膜燃料电池主要性能，并对国内燃料电池发展提出了参考意见。

燃料电池(FC)是一种等温、直接将储存在燃料和氧化剂中的化学能高效(50%~70%)、环境友好地转化为电能的发电装置。FC的工作方式与常规的化学电源不同，而更类似于汽油、柴油发电机。它的燃料和氧化剂不是储存在电池内，而是储存在电池外的储罐中。当电池发电时，要连续不断地向电池内送入燃料和氧化剂，排出反应产物，同时也要排除一定的废热，以维持电池工作温度的恒定。FC本身只决定输出功率的大小，而储能则由储存在储罐内的燃料与氧化剂的量决定。至今已开发了多种类型的FC，按电解质分类见表1。

## 1 国内外发展状态

### 1.1 碱性氢氧燃料电池(AFC)

AFC技术高度发展，并已在航天飞行中获得成功应用。当AFC用于载人航天飞行时，电池反应生成的水经过净化可供宇航员饮用；其供氧分系统还可与生保系统互为备份。美国已成功地将Bacon型AFC用于Apollo登月飞行；石棉模型AFC用于航天飞机，作为机上主电源。

德国Siemens公司开发了100kWAFC并在u1艇上实验，将其作为不依赖空气(AIP)动力源并获成功。

中科院长春应化所在60年代末就进行了AFC研究。

在我国，70年代曾出现过研制FC高潮。中科院大连化学物理研究所研制成功两种石棉膜型、静态排水的AFC。A型以纯氢、纯氧为燃料和氧化剂，带有水回收与净化分系统；B型以 $N_2H_4$ 分解气( $H_2$ 含量>65%)为燃料，空分氧为氧化剂。这两种AFC电池系统均通过了例行的航天环膜实验。天津电源所进行了Bacon型和石棉膜型动态排水AFC研究，成功研制了动态排水石棉膜型AFC电池系统。国内外几种航天用FC见表2。中科院大连化物所在70年代组装了10kW、20kW以 $NH_3$ 分解气为燃料的电池组，并进行了性能测试。80年代研制成功kW级水下用AFC，其主要特征见表3。武汉大学在70年代试制了以 $NH_3$ 分解气为燃料的300WAFC电池系统，并进行了实验。厦门大学进行了多孔气体扩散电极模型研究。

美国一直在进行航天用AFC改进。同时还在开发再生氢氧燃料电池(RFC)，拟作为高效储能电池用于空间站和太空开发，代替化学电源。中科院大连化物所在90年代初开始进行跟踪与探索研究。

**表 1 FC 的类型与特征**

类型	电解质	导电离子	工作温度/℃	燃料	氧化剂	技术状态	可能应用领域
碱性	KOH	OH <sup>-</sup>	50~200	纯氢	纯氧	高度发展, 高效	航天, 特殊地面应用
质子交换膜	全氟磺酸膜	H <sup>+</sup>	室温~100	氢气, 重整氢	空气	高度发展, 需降低成本	电汽车, 潜艇 AIP 推动, 可移动动力源
磷酸	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sup>+</sup>	100~200	重整气	空气	高度发展, 成本高, 余热利用价值低	特殊需求, 区域性供电
熔融碳酸盐	(Li, K) CO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	650~700	净化煤气 天然气 重整气	空气	正在进行现场实验, 需延长寿命	区域性供电
固体氧化物	氧化钇, 稳定的氧化锆	O <sup>2-</sup>	900~1000	净化煤气 天然气	空气	电池结构选择, 开发廉价制备技术	区域供电, 联合循环发电

**表 2 国内外几种航天 FC 的主要技术性能**

FC 类型		酸性离子膜型 (Gemini 飞行)	碱性培根型 (Apollo 飞行)	碱性石棉膜型 (Shuttle 飞行)	碱性石棉膜型 A 型(大连化物所)	碱性石棉膜型 B 型(大连化物所)	碱性石棉膜型 4001 (天津电源研究所)
输出功率 /kW·台 <sup>-1</sup>	正常	0.25	0.60	7.0	0.50	0.30	0.4
	峰值	1.05	1.42	12.0	1.0	0.60	
工作电压/V		23.3~26.5	27~31	27.5~32.5	28±2	28±2	28±2
整机质量/kg		30	110	91	40	60	50
整机体积/cm <sup>3</sup>		d30.48 L60.96	d57 L112	101×35×38	22×22×90	39×29×57	50000
寿命/h		400	1000	2000	> 450	> 1000	> 500
电池工作温度/℃		38~82	200	85~105	92±2	91±1	87±1
氢氧工作压力/MPa			0.35	0.418	0.15±0.02	0.13~0.18(区间)	0.2±0.015
氢气纯度/%					> 99.5	≥65 <sup>1)</sup>	99.95
电极工作电流密度 <sup>2)</sup> /mA·cm <sup>-2</sup>		50~100		66.7~450	100	75	125
电解质 KOH 浓度/%			45	30~50	40	40	
排水方式			动态		静态	静态	动态
启动次数					> 10	> 10	> 10

注: 1) 肼分解气; 2) 正常输出功率时的数据

**表 3 千瓦级水下用 AFC 电池组特征**

项目	性能与指标	项目	性能与指标
电池组输出功率/kW	1	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 工作压力/MPa	0.15
单电池节数/节	40	碱腔氮气压力/MPa	0.10
电池组尺寸/cm <sup>3</sup>	40×30×21	电池工作温度/℃	60~100
电池组质量/kg	55	碱液浓度/(质量分数)	40~30
电池组输出电流/A	25~35	启动升温功率/W	500
电极工作电流密度/mA·cm <sup>-2</sup>	87~122	电池启动升温时间/h	≤1.5
电池输出电压/V	35~33	电池停工所需时间/h	≤0.5
氢气纯度/%	> 99.9	碱泵功耗/W	≤30
氧气纯度/%	> 99.9		

## 1.2 磷酸型燃料电池(PAFC)

PAFC是高度发展的民用技术。它用天然气重整气体为燃料，空气作氧化剂，以浸有浓H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的SiO<sub>2</sub>

微孔膜作电解质，Pt/C为电催化剂，产生的直流电经直交变换以交流形式供给用户。50kW~200kWPAFC可供现场应用，1000kW以上PAFC可作为区域性电站应用。日本东京4500kWPAFC电厂的成功运行，不但推进了民用FC发展，而且加速了PAFC实用化。据报道，目前有91台200kWPC25正在北美、日本与欧洲运行，最长的已运行37000h。实际应用证明PAFC是高度可靠的电源，可作为医院、计算机站的不间断电源。

由于PAFC热电效率仅有40%左右，余热仅200℃，利用价值低；又因它启动时间长，不适于作移动动力源。近年国际上研究工作减少，寄希望于批量生产降低售价。

国内魏子栋等人进行Pt<sub>3</sub>(FeCo)/C氧还原电催化剂研究，并提出了Fe、Co对Pt的锚定效应。

### 1.3质子交换膜型燃料电池(PEMFC)

60年代，美国首先将PEMFC用于Gemini宇航飞行。但由于昂贵的结构材料和高的Pt黑用量阻滞了它的发展。直到1983年加拿大国防部又资助Ballard公司发展PEMFC，至今已取得了突破性进展，电池组的功率已达1000W/L，700W/kg，超过了DOE和PNGV(Partnership for a New Generation Vehicle)制定的电汽车指标，引起了世界各发达国家和各大公司高度重视，并投巨资发展这一技术。美国三大汽车公司(GM, Ford, Chrysler)均在DOE资助下发展PEMFC电汽车，德国的Daimler-Benz和日本的Toyota motor等也在发展PEM电汽车。加拿大Ballard研制的5kW(MK5)，10kW(MK513)电池组性能见表4。

Ballard公司Daimler-Benz公司用Ballard公司MK5作动力源，组装零排放电汽车性能见表5。Ballard公司还用第二代PEMFCMK513组装200kW(275hp)电汽车发动机，以高压氢为燃料，装备了样车，其最高时速和爬坡能力均与柴油发动机一样，而加速性能还优于柴油发动机。

中科院大连化物所从1995年开始利用AFC技术积累，全面开展了PEMFC研究。先后进行了3nm~20nmPt电催化剂，Pt/C电催化剂、碳纸、碳布扩散层，电极的制备技术研究；膜电极三合一制备条件的优化，并建立模型研究了电极内气体分布，膜电极三合一内水分布与传递，设计了金属双极板，解决了电池组内增湿、密封、组装等技术问题。至今采用Dupont公司Nafion117膜，组装140cm<sup>2</sup>单电池，当工作电流密度为500mA/cm<sup>2</sup>~600mA/cm<sup>2</sup>时，工作电压为0.70V~0.65V，输出比功率>0.35W/cm<sup>2</sup>。并组装4对100W~200W，8对200W~300W，35对1000W~1500W的电池组，经过几十次启动停工循环，近千小时运行，其性能稳定。35对1000W~1500WPEMFC电池组特征见表6。电子部天津电源研究所在70年代曾研究过以聚苯乙烯磺酸膜为电解质的PEMFC；90年代开展了PEMFC跟踪研究。

中科院长春应化所在90年代初开始PEMFC研究，在Pt/C电催化剂制备、表征与解析方面进行广泛工作。清华大学、天津大学、北京理工大学、石油大学等均在进行PEMFC电池结构、电催化剂与电极制备工艺研究。

### 1.4熔融碳酸盐型燃料电池(MCFC)

MCFC的工作温度在650~700℃，以浸有(K、Li)CO<sub>3</sub>的LiAlO<sub>2</sub>隔膜为电解质，电催化剂无需使用贵金属，而以雷尼镍和氧化镍为主；它可用净化煤气或天然气为燃料。100kW~1000kW电厂试验和发展研究主要在美国、日本和西欧进行。

**表 4 加拿大 Ballard 公司 PEMFC 电池组性能**

名称	MK5	MK513
功率/kW	5	10
电压/V	61	30
电流/A	82	330
燃料	纯氢	纯氢
氧化剂	空气	空气
气体工作压力/kPa	300	400
工作温度/℃	70	70
冷却剂	水	水
电池组质量/kg	125	100
膜	Nafion117	Nafion115
效率/%	50	58
单电池数目	100	43
比功率/W · kg <sup>-1</sup>	40	100
/W · L <sup>-1</sup>	50	130

**表 5 第一代 PEMFC 电汽车特性**

	Ballard 汽车	Baimler-Benz 汽车
FC	MK5	MK5
电池组合	3×8	2×6
系统质量/kg	2820	840
系统体积/m <sup>3</sup>	约 8	1.3
输出电压/V	160~280	130~230
FC 动力/kW	104	50
净 FC 动力/kW	75	40
机械推进动力/kW	约 55	30(连续)
电动机	DC-Motor	AC-Motor
车型	Cruise Bus 30	minivan
乘员/人	20	2
车速/km · h <sup>-1</sup>	70	80
行程/km	165	130
燃料	纯氢 20kPa	纯氢 30kPa

表 6 千瓦级 PEMFC 电池组特征

项 目	性能与指标	项 目	性能与指标
电池组输出功率/kW	1~1.5	H <sub>2</sub> 纯度/%	> 99.0
单电池节数/节	35	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 工作压力/ Pa	0.25~0.45/ 0.30~0.5
电池组输出电流/A	40~69	电池工作温度/℃	室温~100
电极工作电流密度/ mA·cm <sup>-2</sup>	300~530	电池启动时间	数秒钟
电池输出电压/V	27~23	电池组能量效率/%	52

美国从事MCFC研究的单位有国际燃料电池公司(IFC)、煤气技术研究所(IGT)和能量研究公司(ERC)。ERC已具备年产2MW~5MW外公用管道型MCFC能力

，并正在进行三个电极面积为0.65m<sup>2</sup>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)已具备年产3MWMCFC生产能力，正在进行电极面积为1.06m<sup>2</sup>的250kW电厂试验。1995年ERC在加州SantaClara建立了2MW试验电厂。为尽早实现MCFC商业化，在DOE资助下，ERC和MCP分别在5年的MCFC商业开发计划。ERC拟建立一个系统更简单、造价低的、可以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两个100kW、电极面积1m<sup>2</sup>加压外重整MCFC。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。由三菱电机与美国ERC合作研制的内重整30kWMCFC已运行10000h；三洋公司研制了30kW内重整MCFC。

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，该公司发展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计划的项目得到了欧共体、意大利和西班牙政府的支持。

中科院大连化物所从1993年开始进行MCFC研究。研究了LiAlO<sub>2</sub>粉料制备方法，LiAlO<sub>2</sub>隔膜制备，以烧结Ni为电极组装了28cm<sup>2</sup>，110cm<sup>2</sup>单电池，对其电性能进行全面测试。

单电池经5次启动停工循环，性能无衰减，工作电流密度为100mA/cm<sup>2</sup>时，电压为0.95V，125mA/cm<sup>2</sup>时，输出功率密度达到114mW/cm<sup>2</sup>

，燃料利用率为80%时，电池能量转化效率为61%。现正在进行组合电池研究。北京科技大学方百增等进行了Nb改性的Ni电极耐蚀性和电催化性能研究。中科院长春应化所、上海冶金所、沈阳金属所正在进行晶间化合物作MCFC阳极，梯度材料作阴极和310、316不锈钢改质与表面改性方面研究。

### 1.5 固体氧化物燃料电池(SOFC)

SOFC采用氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)为固体电解质，锶掺杂的锰酸镧(LSM)为空气电极，Ni-YSZ为阳极的全固态陶瓷结构。工作温度高达900~1000℃；宜与煤气化和燃气轮机构成联合循环发电。至今已开发了管式、平板式与瓦楞式等多种结构形式的SOFC。

美国Westinghouse电气公司从80年代开始研究管型SOFC，1992年两台25kW管型SOFC分别在日本大阪、美国南加州进行了几千小时实验运行。从1995年起，Westinghouse电气公司采用空气电极作支撑管，取代了原先CaO稳定的ZrO<sub>2</sub>支撑管，不但简化了SOFC结构，而且电池功率密度提高了近3倍。该公司正为荷兰Utilities公司建造100kW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。丹麦与澳大利亚分别进行了平板式SOFC开发，日本Fuji与Sanyo也在进行平板式SOFC开发，功率已达千瓦级。

中科院大连化物所从1995年开始进行SOFC研究，先后研究La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>/YSZ电极氧还原动力学，氧空位生成动力学。目前已掌握了SOFC的Ni-YSZ阳极、LSM阴极制备方法和高温无机密封技术，并组装了平板式SOFC单电池，功率密度达到0.10W/cm<sup>2</sup>。现正在进行薄膜型YSE固体电解质制备工艺开发。中科院上海硅酸盐所徐志弘等进行了La(Sr)-MnO<sub>3</sub>

的电导性能研究，目前正在进行YSZ电解质制备和平板式SOFC研究。中科院化工冶金所1995年引进了俄罗斯20W~30W块状叠层式SOFC电池组，并建立了评价装置，进行了寿命试验。在这一工作基础上，研制成功了新型块状SOFC，并已申请了专利(专利申请号97100771.3)。清华大学、吉林大学、华南理工大学等均在进行管型和平板型SOFC研究。

## 2前景与挑战

AFC已在载人航天飞行中获得成功应用，并显示出巨大优越性。由表2可知，我国研制的航天用AFC与美国同类型Shuttle用AFC相比差距很大，为适应我国宇航事业发展，应改进电催化剂与电极结构，提高电极活性；改进石棉膜制备工艺，减薄石棉膜厚度，减小电池内阻，确保电池可在300mA/cm<sup>2</sup>~600mA/cm<sup>2</sup>条件下稳定工作，大幅度提高电池组比功率。并加快液氢、液氧容器研制。

再生式燃料电池(RFC)是空间站等用高效储能电池，随着宇航事业和太空开发的进展，尤其是当需大功率储能电池(几十到几百千瓦)时，它的优越性将更加突出，这方面的研究国内刚刚起步，应把研究重点放在双效氧电极的研制，力争在电催化剂与电极制备方面取得突破，为RFC工程开发奠定基础。

PEMFC作为电动车动力源时，动力性能可与汽油、柴油发动机相比，而且是环境友好的动力源。当以甲醇重整制氢为燃料时，每公里的能耗仅是柴油机的一半。它是电动车的最佳候选电源。PEMFC用作潜艇AIP推进动力源时，与斯特林发动机、闭式循环柴油机相比，具有效率高、噪声低和低的红外辐射等优点；在携带相同质量或体积的燃料和氧化剂时，PEMFC的续航力最大，比斯特林发动机大1倍。同时百瓦至千瓦的小型PEMFC还可作为军用、民用便携式电源和各种不间断的电源，市场潜力十分巨大。

尽管PEMFC具有高效、环境友好等突出优点，目前仅能在特殊场所应用和试用；若作为商品进入市场，必须大幅度降低成本，使生产者和用户均能获利即若作为电动车动力源，PEMFC造价应能和汽油、柴油发动机相比(约50\$/kW)，若作为各种便携式动力源，其造价必须与各种化学电源相当。

至今在降低PEMFC成本方面，国际上已取得突破性进展。由于在电催化剂和电极制备工艺方面的改进，尤其是电极立体化工艺的发明，已使PEMFC电池用Pt量从MK5的13g/kW~8g/kW降到小于1g/kW。Ballard在降低膜成本方面也取得了

突破性进展，

他们用三氟苯乙烯聚合物制

备的膜组装电池的运行寿命已超过4000h，而膜成本仅50

\$/m<sup>2</sup>，为降低双极板制造费用，国外正在开发薄涂层金属板和石墨板铸压成型技术和新型电池结构。

为加速我国PEMFC开发，应当充分利用我国的资源优势，深入研究低Pt含量合金电催化剂、电极内Pt与Nafion最佳分布，进一步提高Pt利用率和降低Pt用量，开发金属表面改性与冲压成型技术，廉价部分氟化含多元磺酸基团的质子交换膜和甲醇、汽油等氧化重整制氢技术，以及抗CO中毒的阳极电催化剂。以净化煤气和天然气为燃料的MCFC和SOFC发电效率高达55%~65%，而且还可提供优质余热用于联合循环发电，是一类优选的区域性供电电站。热电联供时，燃料利用率高达80%以上。专家们认为它与各种大型中心电站的关系，颇类似于个人电脑与大型中心计算机的关系，二者互为补充。二十一世纪，这种区域性、环境友好的、高效的发电技术有可能发展成为一种主要的供电方式。

国外在进行100kW~1000kWMCFC电厂工程实验的同时，正在深入研究改进电池基本材料——隔膜、电极与双极板在电池工作条件下(650~700℃，(KLi)CO<sub>3</sub>)

的耐腐蚀性能，以便将其寿命从现在的1万h~2万h延长至4万h以上，使MCFC电厂的建造费用与大型现代化火电厂相当。我们应利用我国丰富的稀土资源，在MCFC电池材料方面取得突破。

对SOFC，我们应主攻中温(800~850℃)SOFC电池，以减缓SOFC对材料的要求。途径之一是制备薄的(<35μm)致密的YSZ膜，二是探索新型中温固体电解质，加速平板型SOFC发展。

### 3结语

美国总统办公厅科技政策办公室于1995年公布了第三个双年度美国国家关键技术报告。此报告列举了对美国经济繁荣和国家安全至关重要的七大类技术即能源、环境质量、信息通讯、生命系统、制造、材料和运输，共包括27个关键技术领域，90个子领域和290个专项技术。燃料电池是27个关键技术领域之一。美国时代周刊1995年将燃料电池电动汽车列为二十一世纪十大高新技术之首。德国Dewmler-Benz和加拿大Ballard共同投资4.5亿加元，成立了燃料电池有限公司，开发PEMFC汽车发动机。德国国会已批准建造以PEMFC为AIP动力的潜艇。

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技术列入“九五”攻关任务。同时正在争取国家应用基础研究支持。

本世纪末与下世纪初十年，是燃料电池在技术和成本上取得突破，从特殊应用到商品化、产业化至关重要的时期。有志于燃料电池研究的单位与科技工作者应携起手来，合理分工，取长补短，联合攻关，为我国燃料电池技术的发展贡献一份力量，为燃料电池在我国实用化、商品化、产业化作出贡献。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/97045.html>