



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

“十二五”国家重点图书
出版规划项目



Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells



《新能源出版工程》丛书共 23 分册，分别论述太阳能、风能、生物质能、海洋能、核能、新能源汽车、智能电网和煤制油等新能源相关领域的理论研究和关键技术

低温固体氧化物 燃料电池

毛宗强 王诚 编著

上海科学技术出版社



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

“十二五”国家重点图书
出版规划项目



低温固体氧化物燃料电池

Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells

毛宗强 王 诚 编著



上海科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

低温固体氧化物燃料电池/毛宗强,王诚编著. —
上海:上海科学技术出版社,2013.1

(新能源出版工程)

ISBN 978-7-5478-1515-1

I. ①低… II. ①毛… ②王… III. ①低温燃料电池
IV. ①TM911.46

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 251048 号

本书出版获上海科技专著出版资金资助

上海世纪出版股份有限公司 出版、发行
上海科学技术出版社

(上海钦州南路 71 号 邮政编码 200235)

新华书店上海发行所经销

浙江新华印刷技术有限公司印刷

开本 787×1092 1/16 印张: 19.5 插页: 4

字数: 445 千字

2013 年 1 月第 1 版 2013 年 1 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5478-1515-1/TM·34

定价: 80.00 元

本书如有缺页、错装或坏损等严重质量问题,
请向工厂联系调换

内容提要

固体氧化物燃料电池是一种将化石燃料中的化学能通过电极反应直接转换为电能的电化学装置,是目前最有前景的分布式电源之一。低温固体氧化物燃料电池具有燃料适应性强、固体电解质稳定性好、功率密度高、环境友好无污染、尺寸和发电功率可灵活缩放、可实现热电联供等优点,克服了传统高温固体氧化物燃料电池在材料选择、电池制备和电站维护方面的困难,是目前燃料电池的发展趋势。

本书共分7章,介绍了低温固体氧化物燃料电池的历史和发展,以及低温固体氧化物燃料电池的电解质材料、阴极材料、阳极材料、连接体材料、单体及电池堆设计,使读者可以了解低温固体氧化物燃料电池的新材料、新概念、新技术和新理论。

本书可供相关高等院校和科研单位从事氢能和燃料电池研究的人员阅读。

《新能源出版工程》

学术顾问 (以姓氏笔画为序)

阮可强	中国工程院院士
严陆光	中国科学院院士
杨裕生	中国工程院院士
林宗虎	中国工程院院士
倪维斗	中国工程院院士
徐大懋	中国工程院院士
翁史烈	中国工程院院士
黄其励	中国工程院院士
潘 垣	中国工程院院士

《新能源出版工程》

编委会

主 任

倪维斗

委 员(以姓氏笔画为序)

毛宗强 朱 军 贡 俊 李 春

张家倍 张德祥 周凤翱 徐洪杰

殷承良 阎耀保 喜文华 董长青

董亲翔 鲍 杰 戴松元

序 言

能源是社会发展的基础,世界范围内仍然以化石能源(煤炭、石油、天然气)为主要能源资源(比例高达约 80%),中国化石能源的比例更高(约 90%),其中煤炭现在和未来很长一段时间内仍然是中国最主要的能源来源。现阶段煤炭利用过程中,燃煤发电又是最主要的利用形式,煤电占中国电力的比例高(约 80%),因此,提高煤电效率、降低污染非常重要。燃料电池(Fuel Cell, FC)是一种将燃料的化学能直接转换为电能的发电装置,具有能量转化效率高、污染小的特点。在各种燃料电池中,固体氧化物燃料电池(SOFC)具有能量转化效率高(一次发电效率 50%~60%)、成本低、长期稳定性好的优点,尤其是 SOFC 可以直接使用各种含碳类燃料,如以化石燃料为代表的天然气(CH_4)、煤气(地下气化煤气、焦炉煤气、煤层气等)等气体燃料,汽油、航空柴油和醇类等液态燃料,焦炭和煤等固态燃料,还可以进一步拓宽至沼气和生物质气等可再生的生物质燃料,来源广泛,很容易与现有能源资源供应系统兼容。所以,SOFC 是基于现有能源供应体系中实现高效发电的非常有前景的新能源技术。

多年来,世界发达国家持续支持 SOFC 相关技术的发展,世界各地已经有数百台 SOFC 示范系统成功运行,最长运行时间达 4 万小时,展示了 SOFC 系统的高效率和技术上的可行性。中国从“十二五”计划开始,也加大了对这一领域的支持力度,先后部署 863 和 973 项目支持 SOFC 相关技术和系统集成研究。2012 年中国首次启动国家 973 计划项目“碳基燃料固体氧化物燃料电池体系基础研究”(编号 2012CB215400),旨在踏踏实实做好技术积累,为 SOFC 在中国跨越式发展做好准备。

在各种燃料电池中,SOFC 运行温度最高。SOFC 体系在中高温下运行,有利于提高发电效率和直接使用碳基燃料,但是 SOFC“中高温运行”的特点也是一把“双刃剑”,它极大地增加了 SOFC 系统技术集成的难度。因此,综合多方面因素考虑,适当降低 SOFC 运行温度很重要,这需从材料体系、制备工艺、结构设计等多方面开展工作。发展能够在中低温下运行的 SOFC 相关材料体系和系统是目前的研究热点之一,也是国家 973 计划项目(编号 2012CB215400)的重要研究内容。

基于上述 SOFC 领域发展背景,针对低温固体氧化物燃料电池的特点,本书及时总结最前沿的学术成果,分章节介绍了低温固体氧化物燃料电池相关的电解质材料、阴极材料、阳极材料、连接体材料、单体及电池堆设计。书中各章的作者(第 1 章:毛宗强;第 2 章:占忠亮;第 3 章:熊岳平;第 4 章:孙春文;第 5 章:王诚;第 6 章:宋世栋;第 7 章:刘志祥)都是本领域最有影响的学者、国家 973 计划项目课题负责人和学术骨干。主编本书的毛宗强教授是我国氢能和燃料电池的重要奠基人之一,长期致力于本领域学术和政策研究,毛宗强教授现在是国家重大基础研究(973 计划)能源领域专家咨询组成员,对推动氢能和燃料电池在中国的发展有重要贡献。

本书在内容上汇聚了各位学者多年来的研究成果,既包括作者本人及其领导的课题组的知识总结和经验交流,也集中反映了本领域国际前沿技术进展,内容丰富全面,具有前沿性、探索性和引领性。本书可以使读者了解低温固体氧化物燃料电池相关的新概念、新材料、新技术、新理论和新方法。本书的出版将为固体氧化物燃料电池的低温化发展奠定基础,也将为 SOFC 作为分布式发电系统的应用做好准备。

韩敏芳
国家 973 计划项目首席科学家
长江学者特聘教授

目 录

第 1 章 固体氧化物燃料电池概论 / 1

1.1 燃料电池原理 / 1

1.1.1 燃料电池简史 / 1

1.1.2 燃料电池热力学 / 2

1.1.3 燃料电池特点 / 6

1.1.4 燃料电池分类 / 7

1.2 固体氧化物燃料电池 / 8

1.2.1 固体氧化物燃料电池简史 / 9

1.2.2 高温固体氧化物燃料电池 / 11

1.2.3 低温固体氧化物燃料电池 / 14

1.3 中温固体氧化物燃料电池关键材料概述 / 18

1.3.1 中温固体电解质材料 / 19

1.3.2 中温燃料电池的电极材料 / 28

1.4 固体氧化物电池发展趋势 / 31

1.4.1 降低操作温度是固体氧化物燃料电池的发展趋势 / 32

1.4.2 采用方便的碳氢燃料 / 32

1.4.3 新结构平板低温固体氧化物燃料电池 / 33

1.4.4 微管式低温固体氧化物燃料电池 / 34

1.4.5 单室结构低温固体氧化物燃料电池 / 35

1.4.6 新材料开发 / 36

1.4.7 低温固体氧化物燃料电池公司简介 / 38

1.4.8 结语 / 38

参考文献 / 39

第 2 章 低温固体氧化物燃料电池电解质材料 / 51

2.1 低温固体氧化物燃料电池电解质材料基本要求 / 51

2.2 低温固体氧化物燃料电池电解质薄膜化技术 / 52

- 2.2.1 陶瓷粉末法 / 52
- 2.2.2 化学法 / 57
- 2.2.3 物理法 / 60
- 2.3 掺杂氧化铈电解质材料 / 62
 - 2.3.1 缺陷结构 / 62
 - 2.3.2 氧离子迁移 / 65
 - 2.3.3 氧离子电导率 / 68
- 2.4 掺杂镧酸铈电解质材料 / 78
 - 2.4.1 晶格结构 / 78
 - 2.4.2 缺陷化学和氧离子电导 / 80
 - 2.4.3 掺杂离子种类和掺杂量对电导率的影响 / 81
 - 2.4.4 化学相容性 / 84
 - 2.4.5 单电池性能 / 86
- 2.5 质子导体电解质材料 / 87
 - 2.5.1 质子导体结构及传导机制 / 87
 - 2.5.2 常见的质子导体氧化物 / 94
 - 2.5.3 质子导体固体氧化物燃料电池 / 98
- 2.6 复合电解质材料 / 99
 - 2.6.1 掺杂氧化铈-碳酸盐复合电解质材料 / 99
 - 2.6.2 掺杂氧化铈-碳酸盐复合电解质的离子传导机制 / 102
 - 2.6.3 掺杂氧化铈-碳酸盐复合电解质燃料电池 / 104
 - 2.6.4 卤化物-氧化物复合电解质 / 106
 - 2.6.5 硫酸盐基复合电解质 / 108
- 参考文献 / 108

第3章 低温固体氧化物燃料电池阴极材料 / 122

- 3.1 低温固体氧化物燃料电池阴极材料基本要求 / 122
- 3.2 低温固体氧化物燃料电池阴极材料发展现状 / 124
 - 3.2.1 钙钛矿阴极 / 124
 - 3.2.2 其他中温固体氧化物燃料电池阴极材料 / 151
- 参考文献 / 155

第4章 低温固体氧化物燃料电池阳极材料 / 160

- 4.1 低温固体氧化物燃料电池阳极材料基本要求 / 161
- 4.2 低温固体氧化物燃料电池阳极材料发展现状 / 162
 - 4.2.1 金属阳极 / 162

- 4.2.2 氧化物阳极 / 163
- 4.3 金属阳极材料 / 163
- 4.4 氧化物阳极材料 / 175
 - 4.4.1 钆掺杂氧化铈电解质基金属陶瓷阳极 / 176
 - 4.4.2 钐掺杂氧化铈电解质基金属陶瓷阳极 / 185
 - 4.4.3 锶和镁掺杂的镓酸镧电解质基金属陶瓷阳极 / 196
 - 4.4.4 质子导体电解质基金属陶瓷阳极 / 198
 - 4.4.5 氧化铈-碳酸盐电解质基氧化物阳极 / 200
 - 4.4.6 其他氧化物阳极 / 205
- 参考文献 / 209

第 5 章 固体氧化物燃料电池密封材料 / 215

- 5.1 固体氧化物燃料电池密封材料的概述及基本要求 / 215
 - 5.1.1 固体氧化物燃料电池密封材料概述 / 215
 - 5.1.2 固体氧化物燃料电池密封材料的基本要求 / 216
- 5.2 固体氧化物燃料电池密封材料的分类 / 218
- 5.3 固体氧化物燃料电池密封材料的性能测试评估方法 / 219
 - 5.3.1 基本性质 / 219
 - 5.3.2 气密性 / 220
 - 5.3.3 长期稳定性 / 221
 - 5.3.4 相容性 / 222
- 5.4 固体氧化物燃料电池密封材料的研究现状 / 222
 - 5.4.1 玻璃和玻璃陶瓷密封材料 / 223
 - 5.4.2 金属密封材料 / 230
 - 5.4.3 云母密封材料 / 233
 - 5.4.4 其他密封材料 / 236
- 5.5 固体氧化物燃料电池密封材料与技术的发展趋势 / 238
- 参考文献 / 239

第 6 章 低温固体氧化物燃料电池单体及电池堆 / 244

- 6.1 固体氧化物燃料电池堆和系统 / 244
 - 6.1.1 发达国家固体氧化物燃料电池堆和系统的发展概况 / 244
 - 6.1.2 我国固体氧化物燃料电池堆和系统的发展概况 / 248
- 6.2 低温固体氧化物燃料电池极化现象 / 249
 - 6.2.1 欧姆极化 / 250
 - 6.2.2 浓差极化 / 250

- 6.2.3 活化极化 / 252
- 6.2.4 低温固体氧化物燃料电池的阴极极化 / 254
- 6.2.5 低温固体氧化物燃料电池的阳极极化 / 255
- 6.3 低温固体氧化物燃料电池效率 / 256
- 6.4 低温固体氧化物燃料电池堆的类型 / 258
- 6.5 管状电池堆设计 / 262
 - 6.5.1 管式固体氧化物燃料电池堆的国内外发展现状和趋势 / 262
 - 6.5.2 管式固体氧化物燃料电池堆的发展状况 / 262
 - 6.5.3 管式固体氧化物燃料电池堆的制造技术 / 263
 - 6.5.4 管式固体氧化物燃料电池堆的结构 / 265
- 6.6 平板式电池堆设计 / 267
 - 6.6.1 国内外发展现状、趋势 / 267
 - 6.6.2 单电池结构 / 270
 - 6.6.3 连接体材料 / 271
 - 6.6.4 封接材料 / 272
 - 6.6.5 平板式固体氧化物燃料电池堆国内外进展 / 273
- 参考文献 / 280

第7章 低温固体氧化物燃料电池的应用 / 285

- 7.1 固体氧化物燃料电池的低温化 / 285
 - 7.1.1 高温固体氧化物燃料电池的优缺点 / 285
 - 7.1.2 固体氧化物燃料电池低温化的优点 / 286
 - 7.1.3 低温固体氧化物燃料电池的应用 / 286
- 7.2 低温固体氧化物燃料电池分布式电站应用 / 287
 - 7.2.1 日本家用固体氧化物燃料电池热电联供系统 / 287
 - 7.2.2 其他国家和地区固体氧化物燃料电池热电联供系统的发展 / 288
 - 7.2.3 热电联供系统发展趋势 / 290
- 7.3 低温固体氧化物燃料电池在交通中的应用 / 291
 - 7.3.1 电动汽车发动机 / 291
 - 7.3.2 汽车辅助电源 / 292
- 7.4 低温固体氧化物燃料电池小型电源应用 / 293
- 7.5 低温固体氧化物燃料电池应用展望 / 294
- 参考文献 / 295

第 1 章

固体氧化物燃料电池概论

燃料电池(Fuel Cell, FC)是一种直接将储存在燃料和氧化剂中的化学能高效地转化为电能的发电装置。这种装置的最大特点是由于反应过程不涉及燃烧,因此其能量转换效率不受“卡诺循环”的限制,能量转换效率高达 60%~80%,实际使用效率是普通内燃机的 2~3 倍。另外,它还具有燃料多样化、排气干净、噪声小、环境污染低、可靠性高及维修性好等优点。燃料电池被认为是 21 世纪全新的高效、节能、环保的发电方式之一。

1.1 燃料电池原理

1.1.1 燃料电池简史

燃料电池的历史可以追溯到 19 世纪英国法官和科学家威廉·格罗夫(William Robert Grove)爵士 1839 年所进行的电解实验——使用电将水分解成氢和氧(人们后来称之为燃料电池)。

自从格罗夫第一次进行燃料电池实验以来,到现在对燃料电池的研究已经有 170 多年了。1889 年英国人 Mond 和 Langer 首先采用燃料电池名称,他们当时试图用空气和工业煤气制造第一个实用的装置。并获得 0.2 A/cm^2 的电流密度。20 世纪初,W. H. Nernst 和 F. Haber 对碳的直接氧化式燃料电池进行了许多研究。20 世纪中叶以来,燃料电池的研究得到迅速发展。20 世纪 50 年代末,英国剑桥大学的培根(Bacon)教授用高压氢和氧气演示了功率为 5 kW 的燃料电池,工作温度为 150°C 。随后建造了一个 6 kW 的高压氢氧燃料电池的发电装置。进入 60 年代,由美国通用电器公司(GE)把该系统加以发展,成功地为阿波罗(Appollo)等登月飞船提供电力。

1970 年以来,燃料电池在发达国家得到大力发展,美国、欧盟、日本、加拿大等均有具体的燃料电池发展计划。中国也开展了研究并取得进展。

燃料电池在分布式电站、交通工具以及便携式电源方面有突出的进展。

1 kW 级分布式燃料电池电站已经进入数以万计的家庭,为家庭提供热水和电力。上百座 100 kW 级分布式燃料电池电站正为工厂、学校、医院、数据中心等提供可靠的电力。

燃料电池汽车示范已经开展多年,越来越多的公众乘坐过燃料电池大巴和试驾过燃料电池小轿车。国际汽车巨头表示 2014~2015 年将是燃料电池小轿车市场化时代。现以德国戴姆勒-奔驰公司的奔驰 B 级 F-CELL 燃料电池小轿车为例,加以说明。

该公司从 2009 年底开始少量生产奔驰 B 级 F-CELL 燃料电池车,2010 年投入欧洲及美国市场。奔驰公司表示,到 2014 年该公司可以达到 3 000 辆氢燃料汽车的年产能。奔驰 B 级 F-CELL 燃料电池车搭载氢燃料电池驱动系统,只需加注氢燃料即可运行。加满氢燃料的过程仅需 3 min,加满燃料的续航能力达 400 km,百公里耗能相当于 3.3 L 汽油。它的最大功率为 100 kW,最高时速为 170 km/h。汽车的全部排放只是清洁的水蒸气。2011 年,3 辆 B 级 F-CELL 燃料电池车围绕地球行驶一周,每辆车车行驶 3 万 km,没有故障。充分展示了氢燃料电池车的品质已经达到现代化汽车的要求。

1.1.2 燃料电池热力学

(1) 燃料电池电动势

燃料电池的理论可逆电动势可以根据其热力学数据计算。

表 1-1 给出了在 101.325 kPa,298.15 K 时,氢气、氧气和水的热力学数据。

表 1-1 氢气、氧气和水的热力学数据

项 目	ΔfH_{m0} (kJ/mol)	ΔfG_{m0} (kJ/mol)	S_{m0} [J/(mol·K)]
H ₂ (g)	0	0	130.59
O ₂ (g)	0	0	205.03
H ₂ O(l)	-285.84	-237.19	69.94

由此,可以得到氢氧燃料的标准理论可逆电动势 E_0 (标准状态)。

$$E_0 = -\Delta G_0/nF = -(-237\ 100)/(2 \times 96\ 500) = 1.228\text{ V}$$

电池的电动势可以用能斯特(Nernst)方程计算,

$$E_r = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{1/2}} \right] \quad (1-1)$$

式中 E_0 ——电池的标准电动势,是所在电池成分处于标准态(溶液基团的摩尔活度为 1,气体的压力为 101.325 kPa)时的平衡电压。

E_r 和温度的关系,电池电压与温度的实用关系为:

$$E_{0,T} = E_{0,298} + \frac{(T-298)\Delta S}{nF} \quad (1-2)$$

式中 T ——热力学温度。

氢氧燃料电池的 ΔS 为 -0.85,所以从热力学的观点看燃料电池的电动势随温度升高而降低。但是,从动力学角度看温度升高,加速电化学反应,降低了活化过电位。同时

温度升高,使电解质的电阻减小,反而使电池的性能得到改善。所以确定燃料电池的工作温度时应综合考虑。

E_r 和压力的关系,只考虑压力因素,电压变化对压力的关系如下:

$$\Delta E = b \lg(p_2/p_1)$$

可见当压力升高时,电池的电动势变大。

(2) 燃料电池效率

燃料电池的效率是指燃料电池中转换为电能的那部分能量占燃料中所含能量的比值。不同种类的燃料电池的效率不一样。氢氧燃料电池的理论能量转换效率可由氢气、氧气和水的热力学数据(表 1-1)得出,

能量转换效率 η 为:

$$\begin{aligned} \eta &= \Delta G / \Delta H & (1-3) \\ &= (-237.19 / -285.84) \times 100\% \\ &= 83\% \end{aligned}$$

即氢氧燃料电池的最大效率为 83%,实际上由于电池内阻的存在和电极工作时极化现象的产生,燃料电池的实际效率为 50%~70%。这也远比内燃机的实际效率 30%要高得多。

当反应物和生成物不同时,最大效率也不同,见表 1-2。

表 1-2 一些简单反应的效率

反应化学式	T(K)	ΔH_0 (kJ/mol)	ΔG_0 (kJ/mol)	效率(%)
$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	298	-241.7	228.5	94.5
	500	-243.7	-219.0	89.9
	1 000	-247.6	-192.5	77.7
	2 000	-252.0	-135.1	53.6
$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	298	-258.5	-237.2	83.0
$\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	298	-889.9	-817.6	91.9
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	298	-718.9	-698.2	97.1
$\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	298	-605.6	-601.8	99.4
$\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g})$	298	-110.53	-137.16	124.7
$\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	298	-282.8	-257.0	90.9
$\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}(\text{g})$	298	+172.1	+119.6	69.5

从表 1-2 中可见,当用碳作燃料时其热力学效率超过 100%,这是由于反应从体系外部获得能量。

(3) 燃料电池极化与过电位

燃料电池的热力学研究,是我们掌握燃料电池的理论数据。但是,燃料电池性能究竟如何,要看其动力学特性;燃料电池的动力学主要是研究电极极化。在研究可逆电池和可逆电极时,电极处于平衡状态,没有电流通过,此时的电位称为平衡电位 φ_e 。而实际的电极过程不可能没有阻力,电流也不是无限小,因而有电流通过时,电极电势会偏离平衡值,这种现象称为电极的极化。偏离平衡电位值的实际电位 φ 与平衡电位值 φ_e 之差的绝对值,称为电极的过电位,用 η 表示:

$$\eta = |\Delta\varphi| = |\varphi - \varphi_e| \quad (1-4)$$

实验表明,电流在阳(负)极上通过时,电极电势向正方向移动,称为阳极极化。

电池(极)的极化根据过程阻力的性质,可划分为三种类型:

① 电化学极化。

当电化学反应由缓慢的电极动力学过程控制时就产生电化学极化,其值的计算是根据著名的塔菲尔(Tafel)半经验公式:

$$\eta_{act} = a + b \lg i \quad (1-5)$$

式中 i ——电流密度;

a ——相当于电流密度为 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 时的过电位值,它与电极材料、电极表面状态、溶液组成及温度等都有关系;

b ——塔菲尔斜率,由式(1-5)中可以看出, b 的数值越大,极化过电位随电流密度的增加而增加得越快。

② 浓差极化。

浓差极化是由缓慢的扩散过程引起的,由于扩散缓慢(扩散阻力较大),电极反应物(或产物)不能及时到达(或离开)电极表面,使电极表面附近的反应物浓度降低(或产物积累),偏离本体浓度。浓差过电位的计算表达式如下:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_0}\right) \quad (1-6)$$

式中 i_0 ——极限电流密度。

电流密度 i 可由描述扩散的非克(Fick)第一定律给出

$$i = \frac{nFD(C_B - C_S)}{\delta} \quad (1-7)$$

式中 D ——扩散系数;

C_B ——溶液本体浓度;

C_S ——电极表面浓度;

δ ——扩散层厚度。

③ 欧姆极化。

欧姆极化是由电解质中的离子或电极中的电子导电阻力引起的。由欧姆定律给出，相应的过电位为：

$$\eta_{\text{ohm}} = iR \quad (1-8)$$

式中 i ——通过电池的电流密度(A/cm²)；

R ——单位面积上电池总电阻，包括电子、离子和接触电阻(Ω/cm^2)。

所以影响电极极化或过电位的因素除温度、压力、电流密度外，还有电极材料、电极表面状态、溶液组成等。

④ 燃料电池的极化曲线。

当不考虑浓差极化时，根据过渡态理论，可以推导出描述单电子转移步骤的极化电流密度与过电位关系的 Butler-Volmer(B-V)方程。

$$i = i_0 [e^{(1-\beta)nf\eta} - e^{-\beta nf\eta}] \quad (1-9)$$

其中过电位：

$$\eta = (\phi_{\text{eq}} - \phi^{0'})$$

交换电流密度 i_0 ：

$$i_0 = nFk^0 c_0^{*(1-\beta)} c_R^{*\beta}$$

式中 β ——对称因子；

n ——参加电荷反应数。

$$f = F/RT$$

式(1-9)表达了单纯电化学极化时，电流密度和过电位的关系。

对于过电位较大的情况(实际电池正是如此)，Butler-Volmer(B-V)方程中的后一项可以忽略，

$$\begin{aligned} \frac{i}{i_0} &= \exp\left[\frac{(1-\beta)nF}{RT}\eta\right] \\ \eta &= \frac{RT}{(1-\beta)nF} \ln i - \frac{RT}{(1-\beta)nF} \ln i_0 \end{aligned} \quad (1-10)$$

$$\text{令 } a = \frac{RT}{(\beta-1)nF} \ln i_0, \quad b = \frac{RT}{(1-\beta)nF}$$

即得到了 Tafel 经验公式：

$$\eta = a + b \lg i$$

当不存在电化学极化作用时，通过热力学可知开路的端电压就是电池的电动势。在