

燃料电池系统

林维明 主编

化学工业出版社

燃料池系
统

林维明 主编



化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

燃料电池系统/林维明主编;马紫峰等编. —北京:化学工业出版社,1996.5

ISBN 7 - 5025 - 1677 - 8

I . 燃… II . ①林…②马… III . 燃料电池 IV . TM911.41

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 03993 号

出 版 化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
社长:俸培宗 总编辑:蔡鹤秋

发 行 新华书店北京发行所

印 刷 北京市京华印刷厂

装 订 三河市前程装订厂

版 次 1996 年 6 月第 1 版

印 次 1996 年 6 月第 1 次印刷

开 本 850×1168^{1/32}

印 张 6^{3/4}

字 数 195 千字

印 数 1—2000

定 价 12.00 元

8/325

前　　言

自 1839 年 G. R. Grove 提出燃料电池概念以来, 燃料电池已经历 150 余年的发展历史。由于燃料电池冠以“电池”的称呼, 因此, 人们往往联想到干电池、蓄电池等相对比较简单的化学电源。其实, 只要稍加思考就会发现, 即使是干电池、蓄电池也不象人们想象的那样简单, 而燃料电池则更为复杂。燃料电池涉及化学热力学、电化学、电催化、材料科学、电力系统及自动控制等方面的知识, 是一项相当复杂的系统工程。

简单地说, 燃料电池是一种将存在于燃料与氧化剂中的化学能直接转化为电能的发电装置, 具有发电效率高、环境污染少等优点。能源开发、资源利用与环境保护互相协调发展, 将是 21 世纪世界经济发展的基础。燃料电池作为未来的发电技术正朝着实用化方向发展。日本已建成目前世界上规模最大的 11 MW 磷酸型燃料电池发电厂。我国的燃料电池研究开发水平与世界上先进国家相距甚远。

1994 年 3 月, 国务院通过了《中国 21 世纪议程——中国 21 世纪人口、环境与发展白皮书》, 其中提到了能源资源与环境的可持续发展战略。使用清洁能源与开发洁净化能源利用技术, 是能源持续发展战略中的重要内容。燃料电池发电正是洁净煤发电的技术之一。1994 年 4 月, 由中国电子技术学会、电子部天津电源研究所组织, 在天津召开了“发展我国燃料电池技术研讨会”。与会代表一致认为, 我国应大力发展战略性新兴产业, 并将燃料电池作为一项系统工程, 集中力量攻坚, 同时, 代表们也深感国内有关燃料电池研究的资料匮乏。基于此, 作者组织编写了这本著作, 谨作为作者从事燃料电池电催化研究工作的汇报。

本书由林维明主编。第一、二章由林维明编写, 第三、六章及附录二由马紫峰编写, 第四章及附录一由李明惠和李洪祥编写, 第五章由苏雪筠编写, 第七章由马紫峰和林维明编写。在本书的出版过程中, 得到了汕头大学李嘉诚科研基金会等单位的大力支持, 在此表示衷心的感谢。

由于我们学识有限, 难免有错误与疏漏之处, 恳请广大读者批评指正。

作者

1994 年 12 月

内 容 提 要

本书回顾了燃料电池系统的研究与开发历史。系统介绍了磷酸型燃料电池、固体聚合物燃料电池、熔融碳酸盐型燃料电池、固体氧化物燃料电池和碱性燃料电池的工作原理与特点、结构与性能,阐明了不同燃料电池系统的技术开发课题。论述了燃料电池中的电催化过程及其催化作用机制,反映了90年代国内外有关燃料电池系统研究与开发的成果。

本书可供科研单位、高等院校从事化学电源研究、催化技术开发的科研人员、研究生和教师参考。对于从事化学电源生产与设计、电力系统开发的工程技术人员也有一定的参考价值。

目 录

第一章 绪论	1
1.1 燃料电池发电系统	1
1.1.1 燃料电池及特点	1
1.1.2 燃料电池系统的基本单元	3
1.2 燃料电池发电原理	4
1.2.1 燃料电池的电动势	5
1.2.2 燃料电池的效率	6
1.3 燃料电池的分类	8
1.3.1 燃料电池分类法	8
1.3.2 磷酸型燃料电池	9
1.3.3 固体聚合物燃料电池	10
1.3.4 熔融碳酸盐燃料电池	10
1.3.5 固体氧化物燃料电池	11
1.3.6 碱性燃料电池	11
1.4 燃料电池开发背景	12
1.4.1 能源优化利用与地球环境	12
1.4.2 我国燃料电池发展的基本情况与前景	12
1.5 燃料电池的发展方向	14
1.5.1 燃料电池的商业化发展	14
1.5.2 燃料电池的相关技术与材料研究	16
1.5.3 新型燃料电池研究	17
参考文献	21
第二章 磷酸型燃料电池	22
2.1 发电原理	22
2.1.1 电极反应	22
2.1.2 三相电极作用原理	22
2.1.3 工作条件	24

2.1.4 磷酸型燃料电池的特点	25
2.2 磷酸型燃料电池系统基本构造	25
2.2.1 电池本体	25
2.2.2 燃料转化装置	31
2.2.3 逆变器	33
2.2.4 控制系统	34
2.3 电池系统运行特性	36
2.3.1 磷酸型燃料电池系统效率	36
2.3.2 影响电池系统运行特性因素	39
2.4 研究开发现状	43
2.4.1 磷酸型燃料电池技术发展回顾	43
2.4.2 美国的研究开发情况	49
2.4.3 日本的研究开发情况	50
2.4.4 欧洲及其他国家和地区的研究开发情况	53
2.5 技术开发课题	56
2.5.1 提高电池系统性能与可靠性	56
2.5.2 降低电池制造成本(经济性)	59
参考文献	62
第三章 固体聚合物燃料电池	63
3.1 概述	63
3.2 发电原理	64
3.3 电池的基本构成与性能	65
3.3.1 离子交换膜	65
3.3.2 电极催化剂	69
3.3.3 含碳燃料预处理	71
3.4 研究开发现状	72
3.5 电池应用范围	73
3.5.1 航空与军事动力电源	73
3.5.2 车辆用动力电源	75
3.5.3 固定式电源	76
参考文献	76
第四章 熔融碳酸盐燃料电池	78
4.1 发电原理及特性	78

4.1.1	发电原理	78
4.1.2	电池系统特点	79
4.1.3	电池效率	81
4.2	电池的构成及制造方法	82
4.2.1	阳极	82
4.2.2	阴极	82
4.2.3	电解质基板	83
4.2.4	电解质	84
4.2.5	集流体/隔离板	85
4.2.6	电池堆	86
4.3	电池系统运行特性	86
4.3.1	MCFC 的早期探索与目前水平	86
4.3.2	影响 MCFC 系统性能的主要因素	88
4.3.3	MCFC 系统运行技术要点	90
4.4	电厂系统的构成	92
4.5	研究开发现状	95
4.5.1	美国的研究开发现状	95
4.5.2	日本的研究开发现状	98
4.5.3	欧洲的研究开发现状	98
4.6	技术开发课题	99
4.6.1	阴极材料的选择及其电化学反应的研究	99
4.6.2	阳极材料的选择及其电化学性能的研究	101
4.6.3	电解质组分的选择与添加剂的研究	101
4.6.4	电池耐腐蚀性能的研究	102
4.6.5	电池本体所需解决的问题	102
	参考文献	103
第五章	固体氧化物燃料电池	106
5.1	发电原理	106
5.1.1	概述	106
5.1.2	固体氧化物燃料电池的工作原理	106
5.1.3	固体氧化物燃料电池的特点	109
5.2	固体氧化物燃料电池的组成材料与要求	111
5.2.1	固体电解质及其分类	111

5.2.2 固体氧化物电解质的组成及导电机制	113
5.2.3 阴极(空气电极)材料	119
5.2.4 阳极(燃料电极)材料	122
5.2.5 支承体、隔板及联接体材料	123
5.3 固体氧化物燃料电池的制造方法及结构形式	125
5.3.1 薄膜技术	125
5.3.2 圆管式结构	128
5.3.3 叠层波纹板式结构	131
5.3.4 平板式结构	133
5.4 研究开发现状	135
5.4.1 美国的研究开发现状	135
5.4.2 日本的研究开发现状	137
5.4.3 欧洲的研究开发现状	139
5.5 技术开发课题	139
5.5.1 材料的选择	139
5.5.2 电池元件制备工艺研究	140
参考文献	140
第六章 碱性燃料电池	141
6.1 概述	141
6.2 原理与特点	143
6.2.1 碱性燃料电池的发电原理	143
6.2.2 碱性燃料电池的特点	143
6.3 电池系统基本构成	144
6.3.1 电池结构	144
6.3.2 电极与催化剂	145
6.3.3 电池的排水与排热	147
6.4 电池运行特性	149
6.4.1 氧化剂对 AFC 运行特性的影响	149
6.4.2 工作温度对 AFC 运行特性的影响	150
6.4.3 工作压力对 AFC 运行特性的影响	150
6.4.4 电池系统运行实例	151
6.5 研究开发现状	153
6.5.1 美国的研究开发情况	153

6.5.2 欧洲的研究开发情况	154
6.5.3 日本的研究开发情况	156
6.5.4 我国的研究开发情况	156
6.6 技术开发课题	159
6.6.1 提高电池性能	160
6.6.2 改善电池系统经济性	160
参考文献	161
第七章 燃料电池中的电催化作用	162
7.1 概述	162
7.1.1 电催化原理	162
7.1.2 电催化剂的作用	163
7.1.3 燃料电池电催化剂的选择与设计	165
7.1.4 电催化剂材料的开发	167
7.2 阳极电催化	168
7.2.1 氢的阳极氧化	168
7.2.2 甲烷的阳极氧化	171
7.2.3 有机物的阳极氧化	180
7.3 氧的阴极还原	183
7.3.1 氧的阴极还原过程的特点	183
7.3.2 氧的阴极还原反应机理分析	183
7.3.3 氧的阴极还原催化剂	185
参考文献	189
附录一 国外燃料电池的研究与开发机构	190
附录二 有关燃料电池系统的缩写名词、术语及研究机构	202

第一章 绪 论

1.1 燃料电池发电系统

1.1.1 燃料电池及特点

燃料电池(Fuel Cell)发电是继水力、火力和核能发电之后的第4类发电技术。它是一种不经过燃烧直接以电化学反应方式将燃料的化学能转变为电能的高效发电装置。从理论上讲,只要连续供给燃料,燃料电池便能连续发电。由于燃料电池具有发电效率高、环境污染少、建厂时间短、降载弹性佳,而且易于废热综合利用等优点,无论是作为中央集中型(Centralized)或地区分散型(Dispersed)电厂,还是作为工厂、生活小区、大型建筑群的现场型(On-Site)电厂均非常合适。因此,在美国、日本和西欧,燃料电池多年来一直被认为是未来的发电技术之一,广泛开展了基础研究。

燃料电池具有下列特点。

(1) 不受卡诺循环限制,能量转换效率高 由于燃料电池直接将燃料的化学能转换为电能,中间未经燃烧过程(亦即燃料电池不是一种热机),因此不受卡诺循环(Carnot Cycle)限制,可以获得更高的转化效率。根据热力学第二定律,热机至多只能将 $(T_2 - T_1)/T_2$ 倍的燃烧热转变为机械功,即:

$$\text{热机最高效率}(\%) = \frac{W'}{Q'} \times 100\% = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \times 100\% \quad (1-1)$$

热机在高温 T_2 时吸收 Q' 的热,做出 W' 的电功,并将未转变为电功的热能在较低温度 T_1 下排出。这是理想的情况,实际应用中效率更低。

燃料电池的能量转化效率定义为:所产生的电能($-\Delta G$)与化学反应所释放的全部能量($-\Delta H$)之比。可逆理想状态之下的转化效率为:

$$\text{燃料电池最高总效率}(\%) = \frac{-\Delta G}{-\Delta H} \times 100\% \quad (1-2)$$

实际运行过程为不可逆状态,燃料的转化效率为:

$$\text{燃料电池实际转化效率}(\%) = \frac{nFE}{\Delta H} \times 100\% \quad (1-3)$$

式中 n —参加电池反应的电子数;

F —法拉弟常数,96500C/mol;

E —电池的实际输出电压。

$$E = \epsilon - iR_{\text{ohm}} - \eta_{\text{tot}} \quad (1-4)$$

式中 ϵ —电池电动势;

iR_{ohm} —欧姆阻力引起的电位降;

η_{tot} —理论电动势与因极化现象所需实际电压之差,称为过电位(Overpotential)。

因此,燃料电池效率主要取决于单电池的电压,而与发电厂规模无关。在没有利用余热的情况下,燃料电池效率可高达40%~50%。不同发电方式的发电效率与电厂规模的关系如图1-1所示。

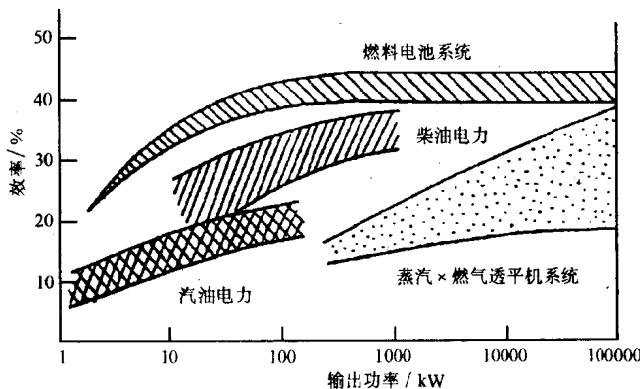


图1-1 不同发电方式的发电效率与电厂规模的关系

(2) 厂址占地面积小,建设时间短 由于燃料电池发电厂没有常规火电厂那样复杂的锅炉、汽轮发电机等庞大的成套设备,用水量也很少,所以占地面积和工程量大大减少,加上电池组件化(如4.5MW的试验装置由460个电池组件组成),设计、制造、组装都十分方便。建设

周期短,扩建也容易,可完全根据实际需要分期筹建。

(3) 环保问题少 与传统大火力发电厂相比,燃料电池没有锅炉、汽轮机,转动部分少,故噪音小。因反应产物为水和CO₂,向大气排放的有害物质(如NO_x、SO_x和粉尘)也比传统的大电厂少得多。见表1-1。

表1-1 各类发电厂排气比较(单位:kg/10⁶kWh)

排气成分	火力发电厂 (天然气)	火力发电厂 (石油)	火力发电厂 (煤)	PC-11 燃料电池
SO ₂	2.5~230	4550~10900	8200~14500	0~0.12
NO _x	1800	3200	3200	63~107
烃类	20~1270	135~5000	30~10000	14~102
粉尘	0~90	45~320	365~580	0~0.014

(4) 负荷应答速度快,运行质量高 燃料电池应付负载的快速变动(例如应付高峰负载)特性优良,在数秒钟以内就可以从最低功率变换到额定功率。由于电厂离负荷较近,从而改善了地区频率偏移和电压波动,降低了现有变电设备和电流载波容量,减少输变线路投资与线路损失。

1.1.2 燃料电池系统的基本单元

燃料电池发电系统主要由4个基本单元构成,如图1-2所示。

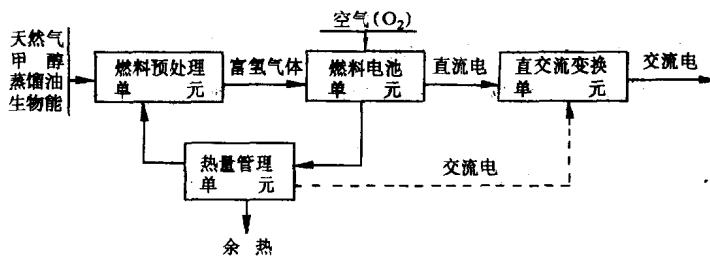


图1-2 燃料电池发电系统方框图

1.1.2.1 燃料预处理单元 燃料在进入燃料电池之前必须作预处理以适合于燃料电池使用。经转化后的燃料主要成分为H₂和CO,也含少量CO₂。燃料预处理系统主要由燃料的特性决定。例如,天然气可用

传统的水蒸气催化转化法，煤则须气化处理，重质油则须加氢气化。

1.1.2.2 燃料电池单元 该单元乃燃料电池之心脏。由许多单电池组合成电池堆，其中包括气体输送管、送风机、换热器以及操作控制系统等辅助设备。以离子交换膜为电解质的聚合物燃料电池为例，电池本体由离子交换膜、多孔扩散电极及气体通道组成（如图 1-3）。富氢燃料气进入阳极，氧化剂气体进入阴极。通常，约有 75%~90% 的燃料可以转化为电能，剩余气体经处理后可循环使用。反应气体不能透过电解质层，只有在两极之间传输电流的氢离子可以透过。为了尽可能保持低电阻，离子交换膜应尽可能薄。一般在多孔扩散电极表面均涂覆有电催化剂，以促进电化学反应速度。当电极与系统外的负载相联接时，电极反应所生成的电子就能自阳极流向阴极，产生直流电。

1.1.2.3 直交流变换单元 直交

流变换单元的主要功能是将直流电转变成交流电、过滤与调节输出电流与电压、进行燃料电池系统中各个阶段的控制、确保系统运行过程完善与安全。

1.1.2.4 热量管理单元 该单元与余热综合利用有密切联系。规模较小的燃料电池发电站的废热可以应用于燃料预处理中蒸汽转化或厂房空气调节；大规模的燃料电池发电厂可以设计成热电联产系统。

1.2 燃料电池发电原理

与普通化学电池一样，燃料电池的构造可用下式表达：

$$(一) \text{ 燃料} \parallel \text{电解质} \parallel \text{氧化剂 (+)} \quad (1-5)$$

要将燃料的化学能转变成电能，首先应使燃料离子化，以便进行电极反应。由于大部分燃料为有机化合物且为气体，这就要求电极有催化

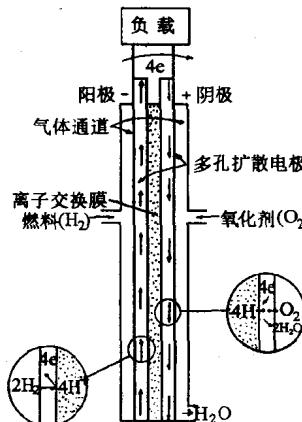


图 1-3 固体聚合物
燃料电池示意图

剂的特性(也就是“电催化”作用),并且为多孔质材料,以增大燃料气、电解液和电极三者的三相接触界面,促进电子授受反应的进行。发生电子授受反应的气、液、固三相接触界面,称为三相区(Three Phase Zone)。这种多孔电极称为气体扩散电极或三相电极。气体扩散电极关系到催化剂的利用率和表观电流密度。气体扩散电池的研究直接关系到整个燃料电池的发展,它始终是燃料电池研究的重要课题之一。

1. 2. 1 燃料电池的电动势

燃料电池电极反应为氧化还原反应,其一般表达式为:



对于气体电池,在阳极,R为气体,O为离子;在阴极,O为气体,R为离子。O和R与电极上的电子 e^- 保持平衡时,这个电极的平衡电位E可用能斯特方程表示为:

$$E = E^{\circ} + \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{(a_O)^a}{(a_R)^b} \quad (1-7)$$

式中 R —气体常数,8.314J/(mol·K);

T —绝对温度,K;

F —法拉弟常数;

a_O —O的活度;

a_R —R的活度;

E° — $a_O = a_R = 1$ 时的标准平衡电位,即标准电极电位。

以 $H_2|H_2SO_4(稀)|O_2$ 燃料电池为例,计算电解质的 H^+ 浓度与平衡电位关系。电极反应是:



在0.1MPa、25℃条件下, H_2 、 O_2 的标准电极电位分别是:

$$E_{H_2}^{\circ} = 0 \quad E_{O_2}^{\circ} = 1.23$$

依据式(1-7)可得:

$$\begin{aligned} E_{H_2} &= 0 + 2.303(8.314 \times 298)/(2 \times 96500) \lg (a_{H^+})^2 \\ &= 0.0591 \lg [H^+] \end{aligned} \quad (1-10)$$

$$E_{O_2} = 1.23 + 2.303(8.314 \times 298)/(2 \times 96500) \lg(a_{H^+})^2$$

$$= 1.23 + 0.0591 \lg[H^+] \quad (1-11)$$

因此,在开环电路中电池的电动势为:

$$\Delta E = E_{O_2} - E_{H_2} = 1.23(V) \quad (1-12)$$

不同 pH 值时电池的电动势见表

1-2。

电池对环境所做的功,为电流 I 与电压 V 之积,相当于给定温度与压力条件下,电池自动进

行反应时体系的自由焓变化,即生成物自由焓与反应物自由焓之差 (ΔG)。 ΔG 为负号时,表示获得电能,即:

$$-\Delta G = nF \cdot \Delta E$$

$$= 2 \times 96500 \times 1.23 = 2.37 \times 10^5 \text{ (J)} \quad (1-13)$$

在热力学上 ΔG 为:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-14)$$

其中 ΔH 为反应的焓变, ΔS 为反应的熵变。式(1-14)对于 E° 仍成立,即:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1-15)$$

ΔG° 、 ΔH° 、 ΔS° 分别为标准自由焓变、标准焓变及标准熵变。

1.2.2 燃料电池的效率

燃料电池以 ΔE 做功得到电能,最大值为 ΔG ,燃料的燃烧热为 Q , Q 与 $-\Delta H$ 相等,所以燃料电池的理想热效率 ϵ_T 为:

$$\epsilon_T = \frac{-\Delta G}{Q} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (1-16)$$

由于 ΔS 的符号有正负, ϵ_T 也有超过 1 的情况,这意味着从环境吸取热量。利用式(1-13)和式(1-16)可得:

$$\epsilon_T = \frac{nF \cdot \Delta E}{Q} = \frac{-\Delta G}{\Delta H} \quad (1-17)$$

以式(1-17)表示的燃料电池的理想热效率 ϵ_T ,是燃料电池保持电压 ΔE 值,以无限小的电流做功的理想值。氢氧燃料电池在各种温度条件下的理想热效率列于表 1-3。

表 1-2 水溶液 pH 值与电动势

	水溶液 pH 值		
	0	7	14
$a_{H^+}/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	10^{-0}	10^{-7}	10^{-14}
E_{H_2}/V	0.00	-0.41	-0.83
E_{O_2}/V	1.23	0.82	0.40

表 1-3 氢氧燃料电池在各温度下的理想热效率

电池反应	T/K	$\Delta G^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	ϵ_I
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O(g)}$	473	-220.4	-243.5	0.905
	773	-205.0	-245.9	0.834
	873	-199.7	-246.6	0.810
	923	-196.9	-246.9	0.797
	973	-194.2	-247.2	0.786
	1273	-177.5	-248.8	0.713

当电池工作获得电流时,由于极化,燃料电池的工作电压 V 比 ΔE 低,差值为 η ,称为过电位。过电位包括活化过电位、浓差过电位及欧姆过电位。因此,电压效率 ϵ_V 表示为:

$$\epsilon_V = \frac{V}{\Delta E} \quad (1-18)$$

燃料为燃料电池中的电池反应物,若其供应速率为 df/dt ,并假定全部转变成生成物时,根据法拉弟定律,理论上可能从燃料电池输出的最大电流 i_F 为

$$i_F = nF \left(\frac{df}{dt} \right) \quad (1-19)$$

然而,在燃料电池中,燃料的利用率一般均在 100% 以下,若实际消耗燃料的供给速率为 $(df/dt)_A$,实际通过电流为 i ,则有:

$$i = nF \left(\frac{df}{dt} \right)_A \quad (1-20)$$

相应地,

$$\epsilon_C = \frac{i}{i_F} \quad (1-21)$$

该值总小于 1。 ϵ_C 称为电流效率,相当于燃料利用率(Fuel Utilization)。

由此可知,燃料电池的实际热效率 ϵ 值为:

$$\epsilon = \epsilon_I \cdot \epsilon_V \cdot \epsilon_C \quad (1-22)$$

上式对于燃料为活性气体时亦成立,称为电化学效率(Electrochemical Efficiency)。燃料与非活性气体共存时,必须考虑热值效率 ϵ_H (Heating Value Efficiency)。如烃类燃料转化所得的富氢气体中,通常