

“十一五”国家重点图书出版规划项目

燃料电池技术

FUEL CELL TECHNOLOGY

肖 钢 著



电子工业出版社

PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY

<http://www.phei.com.cn>

“十一五”国家重点图书出版规划项目

燃料电池技术

肖 钢 著

電子工業出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京 • BEIJING

内 容 简 介

燃料电池作为继火电、水电、核电之后的第四代发电方式，被誉为 21 世纪清洁、高效的动力源，受到人们广泛的关注，燃料电池技术也在飞速地发展。

本书系统地介绍了燃料电池技术的历史与发展，并通过对燃料电池的基本原理与研究方法、种类和应用的介绍使读者对这种新的发电方式具有清晰的了解；详细分析论述了燃料电池氢源技术、各种类型燃料电池的关键技术、发展现状与前景以及燃料电池电能输出技术。本书既在基本原理方面做了深入介绍，又总结了许多实践方面的经验：既突出了目前国际上发展迅速的质子交换膜燃料电池、甲醇燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池与固体氧化物燃料电池等几种燃料电池技术，又突出了制氢技术作为燃料电池发电方式基础的重要性以及电能输出的技术特点，同时还反映了近年来燃料电池技术的最新科技成果与未来发展方向。

本书既可作为从事燃料电池技术开发与研究的专业教师与研究人员的参考和指导用书，也可作为燃料电池技术爱好者的自学教材。

未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。
版权所有，侵权必究。

图书在版编目 (CIP) 数据

燃料电池技术/肖钢著. —北京：电子工业出版社，2009.1

ISBN 7-121-07770-8

I. 燃… II. 肖… III. 燃料电池—研究 IV. TM911.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 177517 号

责任编辑：赵丽松 特约编辑：张荣琴

印 刷：涿州市京南印刷厂

装 订：涿州市桃园装订有限公司

出版发行：电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编 100036

开 本：787×980 1/16 印张：16.75 字数：375.2 千字

印 次：2009 年 1 月第 1 次印刷

印 数：4 000 册 定价：48.00 元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题，请向购买书店调换。若书店售缺，请与本社发行部联系，联系及邮购电话：(010) 88254888。

质量投诉请发邮件至 zlt@phei.com.cn，盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

服务热线：(010) 88258888。

Foreword (序)

As interest and investment in fuel cells have grown in the last fifty years, several different types of fuel cells have been developed. The first type used in any real sense was Alkaline Fuel Cells (AFC), which have provided power on US spacecraft including the space shuttle fleet since the Apollo programme. This interest gave an impetus to the industry as a whole, although today the most dominant fuel cell type is the Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC). PEMFCs are the most versatile of fuel cells and, depending on their size (less than one Watt to 300kW), can power anything from small electronic devices to buses and submarines as well as decentralized stationary power stations. However, other types of fuel cells also find their applications. For example, Direct Methanol Fuel Cells (DMFC) will be a strong competitor in portable power applications, while Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC) and Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) are looking promising as large stationary power plants.

The fuel cell industry has made considerable progress in the last years. In particular, there is now firm evidence that the industry is, after a long period of technical development that started in the 1960s, moving into a new market development phase. This is not only shown by the growing number of complete working systems but also the different areas in which fuel cells are being applied. This growth shows that the fuel cell industry, while in its infancy, is now built on strong foundations. Fuel cells are no longer a laboratory curiosity but a real and growing industry that should excite businessmen, environmentalists, politicians and the general public as much as it has the scientific community in the past.

With an age difference of more than 30 years, Dr. Gang Xiao and I enjoy the friendship between generations. He told me some time ago that he was writing a book on fuel cells for Chinese readers. I know that fuel cells, including their ranging balance of plant, are quite difficult to write about in usefully technical fashion, because the author must have expertise across so many various disciplines: i.e. chemistry, engineering, materials, thermodynamics, systems theory, etc. Yet Dr. Gang Xiao, with his experience in the field of fuel cells for 20 years, is clearly up to the task. He has done the trick of not only writing a technically-inclined and broadly encompassing work for a fast-growing field, but he has also done it in a way that's surprisingly quite readable.

This book could serve as an excellent self-instruction text for those new to fuel cells, or as a very helpful text for experts in particular fuel cell types who wish to brush up on other systems. I would highly recommend this book to anyone interested in fuel cells. With all my best wishes to the Chinese fuel cell people.

A handwritten signature in black ink, reading "Alan S. McKeown". The signature is written in a cursive, flowing style.

December 2006

序（中文译文）

在过去的 50 年里，多种燃料电池技术随着人们对燃料电池兴趣的不断增加及对该领域投资的不断增长而迅速发展起来。在美国阿波罗号宇宙飞船上应用的碱性燃料电池（AFC）是最早实际应用的燃料电池。AFC 的成功应用大大促进了燃料电池技术的发展，后来居上的质子交换膜燃料电池（PEMFC）是目前各类燃料电池中用途最广泛的一种。根据功率大小（从不足 1W 到 300kW），PEMFC 可以为小到各种小型电子设备，大到公共汽车和潜艇提供动力，而且还可以作为分布式电站提供电能和热能。同时，其他类型的燃料电池也在各自的应用领域迅速发展，例如直接甲醇燃料电池（DMFC）作为便携式电源很有竞争力；熔融碳酸盐燃料电池（MCFC）和固体氧化物燃料电池（SOFC）则很有希望作为大型固定式发电装置而应用。

经过 20 世纪 60 年代以来的长期技术革新，近年来燃料电池产业取得了长足的进步。强有力的证据表明，燃料电池产业正在进入全新的市场化阶段。这不仅体现在大量涌现出的完善的操作系统，也体现在燃料电池应用领域的不断扩大。这些增长情况表明，尽管燃料电池产业还处于起步阶段，但它已经具备了深厚的基础。燃料电池已经不再处于好奇的实验室研究阶段，而是正在成为一个切实可行并不断成长的行业。就像过去它在科学界引起人们的兴趣一样，这个新兴的产业也将引起企业家、环境保护者、政治家以及大众的热切关注。

肖钢博士比我年轻三十多岁，是我的忘年交。不久前他告诉我，他正在为中国的读者写一本燃料电池的书籍。我知道将燃料电池包括其复杂的设备平衡系统写成一本实用的技术著作非常具有挑战性，作者必须具备多领域的专业知识，包括化学、工程、材料、热力学、系统理论，等等。肖钢博士在燃料电池领域 20 年的研究经验使他完全胜任这一工作。他巧妙地将燃料电池技术与这一领域的最新进展结合在一起，使全书具有非常好的可读性。

这本书既是一本很好的燃料电池初学者的自学教材，也可以作为希望全面了解各类燃料电池的专业人士的参考书。我很荣幸地向所有对燃料电池感兴趣的朋友们推荐这本书，并将美好的祝愿送给中国所有燃料电池相关人士。

艾伦·马克迪尔米德
2006 年 12 月

Alan G. MacDiarmid (艾伦·马克迪尔米德) 简介



Alan G. MacDiarmid 美国宾夕法尼亚大学教授，1927 年生于新西兰，1953 年取得美国威斯康星大学博士学位，1955 年取得英国剑桥大学博士学位，2000 年荣获诺贝尔化学奖（与 Alan Heeger 及 Hideki Shirakawa 分享）。

Alan G. MacDiarmid 教授与 Alan Heeger 和 Hideki Shirakawa 教授是世界上导电聚合物的共同发现者，一起为导电高分子材料的研究发展及应用做出了杰出贡献，被共同授予 2000 年度诺贝尔化学奖。Alan G. MacDiarmid 对当代世界面临的能源问题非常关注。他认为能源为人类发展提供了保障，但能源危机的现实要求人类一方面要进行煤炭、石油、天然气等化石能源的清洁高效利用，同时应该发展可再生能源，坚持可持续发展，特别是风能、水

能、氢能、太阳能以及生物质能等清洁能源的发展，将有效地解决世界能源危机问题。燃料电池是 Alan G. MacDiarmid 教授晚年非常关注和推荐的一种清洁高效的发电技术。

作者简介

肖钢，男，1961年生，1984年毕业于东北大学。1992年获得丹麦技术大学博士学位。

20世纪80年代开始燃料电池的研究，在燃料电池催化剂、新型电解质、膜电极制备、燃料重整制氢及电池系统集成方面具有丰富经验。他曾多年任教于丹麦技术大学；在北欧曾参与磷酸型、熔融碳酸盐型及质子交换膜型燃料电池的研发工作及国际合作项目；作为主要参与人与丹麦哈尔杜·托普索公司在化石能源催化转化技术、燃料电池技术及工业尾气提氢方面进行过长期合作并曾受聘于该公司；他曾参与通用汽车公司高温及改性质子交换膜燃料电池的研发项目。

他在化石能源的高效转化利用方面颇有建树，特别是在天然气（非合成气法）直接转化制甲醇及二甲醚、煤的转化利用等领域具有一定成果。

他现任国际催化学会联盟（IACS）会员，国际氢能学会（IAHE）会员，国际太阳能学会（ISES）会员，中国《煤炭转化》杂志理事会常务理事代表，北京市重点产业知识产权联盟特聘专家，西北大学客座教授，沈阳化工学院客座教授。作为主要发明人的国际及中国受理专利180余项。

前 言

能源是人类维持和改善生活质量不可或缺的保障，能源技术则是衡量一个国家经济发展与人民生活水平的重要指标。人类智慧和科技进步为开发新能源，更加高效和环保地使用能源创造了机会。燃料电池是一种高效率且洁净的新型发电装置，将肩负起 21 世纪能源创新与突破的重大责任。

追溯历史我们知道，自 1839 年英国化学家 William Grove 发明燃料电池以来，燃料电池一直处于实验室研究阶段。直到 20 世纪 60 年代美国国家航空航天局把燃料电池作为航天器的动力源，才使燃料电池得到进一步发展。从 20 世纪 90 年代以来，随着能源危机的日益严重，全世界越来越关注全球环境问题及“绿色”技术，燃料电池技术得到迅猛发展，成为公认的继火电、水电、核电之后的第四代大规模发电方式。

随着燃料电池技术的不断发展，人们对燃料电池的兴趣与日俱增。从化学到工程学甚至到战略分析等各个行业，许多原本不太熟悉燃料电池技术的人们都意识到了了解燃料电池的必要性。中国的燃料电池技术经过几十年的发展与进步，研究水平受到世界各国的重视。国内越来越多的燃料电池研究者与爱好者迫切需要一个统一的、易懂的、最新的关于这项技术及其应用的说明，这也正是本书的宗旨。燃料电池技术领域跨度大，其内容涵盖了物理、化学、机械、电机、材料、化工、控制、环保等多个学科，而本书的特色在于语言浅显易懂，结构新颖独特，并结合生动的图表来说明燃料电池的原理与应用，使不同学科背景的读者都有可能融会贯通，从而进入燃料电池的研究殿堂。

作者具有 20 余年的燃料电池研究经历，对磷酸燃料电池、质子交换膜燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池以及固体氧化物燃料电池都有广泛的涉猎与独特的见解。可以说本书是作者多年研究结果的汇总，同时作者也收集了大量国内外最新研究成果与信息，希望展示给读者的是一本全面而新鲜的燃料电池技术读物。

本书前两章在介绍燃料电池的历史与发展的基础上，分析了各类燃料电池的特点，阐述了燃料电池的热力学与动力学原理和现代燃料电池研究方法。读者只有很好地理解了这些基本原理，才能对燃料电池有一个清晰准确的认识。本书第 3 章详细介绍了燃料电池的燃料与氧化剂的供给，其中重点论述了氢源技术。因为一直以来困扰燃料电池发展的一个因素就是如何获得可靠稳定的氢源，只有解决好氢源问题，燃料电池的发展才能有稳固的根基。接下来的 4~9 章，分别介绍了几种不同类型燃料电池的工作特性与应用范围，给读者展示出多种燃料电池的原理与发展动向。第 10 章突出燃料电池的应用本质——电能输出，介绍了组成完整燃料电池系统需要的电学组件。

作者在这里要特别感谢乔治 A·奥拉 (George A. Olah) 教授 (1994 年诺贝尔化学奖

得主、《跨越油气时代：甲醇经济》一书作者），多年前他和比隆教授给予本书作者的指导奠定了作者涉入燃料电池及化石能源高效转化领域的基础。

本书在撰写过程中得到许多燃料电池界同仁与朋友的帮助，感谢英国 Oxford Brookes University 的 James Larminie 先生（《Fuel Cell Systems Explained》一书的作者）对本书的内容构思给予的指点；感谢日本松下电器 FC 事业开发室小原英夫先生与作者在燃料重整制氢和燃料电池家用分布式电站方面的技术交流；感谢德国 Smart Fuel Cell 公司的 Jens Mueller 先生在直接甲醇燃料电池方面与作者所进行的有益的讨论；感谢丹麦 Risoe 国家实验室的 Mogens Mogensen 先生、丹麦 Haldor Topsoe（哈尔杜·托普索）公司的 Christian Olsen 先生和中国科学院上海硅酸盐研究所的王绍荣先生在固体氧化物燃料电池方面所提供的很多宝贵信息；感谢作者的朋友侯晓峰先生和李生先生为本书燃料电池电能输出部分的撰写所给予的专业指导。马丽女士在本书的成稿过程中做了大量细致的整理和改进工作，作者的同事及许多燃料电池青年爱好者为本书提供了很多资料，并提出了许多宝贵的意见与建议，在此作者对这些朋友表示衷心的感谢！由于燃料电池技术的发展日新月异、推陈出新，随时都有进一步改进的空间，同时作者水平有限，书中难免有疏漏之处，诚望各位读者提出宝贵意见。如果读者通过本书的阅读能够获得哪怕是一点点新的知识，作者将感到不胜荣幸。



2008年6月17日

反侵权盗版声明

电子工业出版社依法对本作品享有专有出版权。任何未经权利人书面许可，复制、销售或通过信息网络传播本作品的行为；歪曲、篡改、剽窃本作品的行为，均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人应承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。

为了维护市场秩序，保护权利人的合法权益，我社将依法查处和打击侵权盗版的单位和个人。欢迎社会各界人士积极举报侵权盗版行为，本社将奖励举报有功人员，并保证举报人的信息不被泄露。

举报电话：(010) 88254396；(010) 88258888

传 真：(010) 88254397

E-mail: dbqq@phei.com.cn

通信地址：北京市万寿路 173 信箱

电子工业出版社总编办公室

邮 编：100036

目 录

第 1 章 燃料电池简介	(1)
1.1 燃料电池简史	(1)
1.1.1 燃料电池启蒙阶段	(1)
1.1.2 燃料电池现代发展阶段	(2)
1.2 燃料电池基本原理	(3)
1.3 燃料电池系统	(5)
1.3.1 燃料处理系统	(5)
1.3.2 排热回收系统	(6)
1.4 燃料电池特性	(7)
1.4.1 良好的环境相容性	(7)
1.4.2 良好的操作性能	(8)
1.4.3 灵活可靠的输出性能	(9)
1.4.4 灵活的结构特性	(10)
1.4.5 燃料电池存在的问题	(11)
1.5 燃料电池分类	(11)
1.5.1 碱性燃料电池	(13)
1.5.2 质子交换膜燃料电池	(13)
1.5.3 直接甲醇燃料电池	(13)
1.5.4 磷酸燃料电池	(13)
1.5.5 熔融碳酸盐燃料电池	(14)
1.5.6 固体氧化物燃料电池	(14)
1.6 其他类型燃料电池	(14)
1.6.1 再生型燃料电池	(14)
1.6.2 锌空燃料电池	(14)
1.6.3 生物燃料电池	(15)
参考文献	(15)
第 2 章 燃料电池基础理论与研究方法	(18)
2.1 燃料电池中的化学热力学	(18)
2.1.1 化学热力学基础	(18)

2.1.2	气体压力、浓度和温度对电极电势的影响	(21)
2.1.3	燃料电池的效率	(22)
2.2	燃料电池中的电极反应动力学 ^[2-5]	(25)
2.2.1	燃料电池的不可逆性——电压降	(25)
2.2.2	Butler-Volmer 方程	(27)
2.2.3	活化损失	(28)
2.2.4	传质损失	(31)
2.2.5	欧姆损失	(33)
2.2.6	燃料电池的渗透及内电流	(34)
2.3	电催化理论简介	(35)
2.3.1	析氢反应和氢氧化反应机理	(36)
2.3.2	氧的还原反应	(37)
2.3.3	甲醇电催化氧化原理	(39)
2.4	燃料电池的传质	(40)
2.5	燃料电池表征方法	(43)
2.5.1	催化剂相关表征方法	(43)
2.5.2	燃料电池测试系统	(46)
2.5.3	燃料电池各种损失的表征方法	(47)
	参考文献	(49)
第 3 章	燃料电池的燃料与氧化剂供应	(51)
3.1	化石燃料	(51)
3.1.1	石油	(52)
3.1.2	低硫轻质石油及液化石油气	(53)
3.1.3	天然气	(53)
3.1.4	煤和煤气	(54)
3.2	生物燃料	(55)
3.3	氢	(56)
3.3.1	氢的制取	(57)
3.3.2	氢燃料的纯化	(77)
3.3.3	氢的贮存	(83)
3.3.4	氢的运输和加注	(87)
3.3.5	氢的安全性	(88)
3.4	燃料电池氧化剂的供应	(90)
3.4.1	压缩机类型	(91)

3.4.2	压缩机供气量和压缩机的选择	(92)
	参考文献	(94)
第4章	碱性燃料电池	(97)
4.1	引言	(97)
4.2	工作原理	(98)
4.3	电催化剂与电极	(99)
4.3.1	电催化剂	(99)
4.3.2	电极结构与制备工艺	(101)
4.4	电解质	(103)
4.5	AFC性能的影响因素和存在的问题	(105)
4.5.1	操作压力	(105)
4.5.2	操作温度	(106)
4.5.3	电解质浓度	(106)
4.5.4	CO ₂ 的毒化问题	(106)
4.5.5	排水方法	(107)
	参考文献	(108)
第5章	质子交换膜燃料电池	(110)
5.1	引言	(110)
5.2	PEMFC的特征	(112)
5.2.1	能量转换效率	(112)
5.2.2	温度特性	(113)
5.2.3	压力特性	(113)
5.2.4	CO的影响	(114)
5.2.5	寿命	(114)
5.2.6	电池及电堆性能特征描述	(114)
5.3	质子交换膜	(115)
5.3.1	概述	(115)
5.3.2	全氟磺酸膜	(117)
5.3.3	非全氟磺酸膜	(119)
5.3.4	耐热型质子交换膜	(120)
5.3.5	质子交换膜发展方向	(121)
5.4	电催化剂	(121)
5.4.1	电催化剂的技术指标与选择原则	(122)
5.4.2	阳极催化剂及其发展趋势	(124)

5.4.3	阴极催化剂	(127)
5.4.4	电催化剂的制备方法	(129)
5.5	电极	(130)
5.5.1	气体扩散层	(131)
5.5.2	催化层	(133)
5.5.3	膜电极“三合一”组件的制备	(136)
5.6	双极板及流场设计	(137)
5.6.1	双极板的功能和特点	(137)
5.6.2	双极板种类及其特征	(138)
5.6.3	流场形式及特征	(139)
5.6.4	双极板及流场设计发展展望	(142)
5.7	PEMFC 系统	(142)
5.7.1	单电池与电堆	(143)
5.7.2	PEMFC 加湿单元	(143)
5.7.3	PEMFC 供气单元	(146)
5.7.4	PEMFC 电源系统集成与运行管理	(146)
5.8	PEMFC 的应用	(146)
5.8.1	小型定置发电系统	(147)
5.8.2	运输工具	(150)
5.8.3	便携式电源	(152)
5.9	可再生燃料电池 (RFC)	(153)
	参考文献	(155)
第 6 章	直接甲醇燃料电池	(160)
6.1	引言	(160)
6.2	DMFC 的工作原理	(160)
6.2.1	DMFC 电极反应	(161)
6.2.2	甲醇电催化氧化原理及影响因素	(162)
6.3	DMFC 阴阳极催化剂及质子交换膜	(164)
6.3.1	DMFC 阴极催化剂	(164)
6.3.2	DMFC 阳极催化剂	(164)
6.3.3	DMFC 质子交换膜	(166)
6.4	DMFC 及其性能影响因素分析	(166)
6.4.1	DMFC 的组成与结构	(166)
6.4.2	DMFC 工作条件和进料方式	(168)

6.4.3	DMFC 的功率范围及限制因素	(168)
6.5	DMFC 系统的应用发展	(169)
	参考文献	(171)
第 7 章	磷酸燃料电池	(175)
7.1	引言	(175)
7.2	PAFC 工作原理与特性	(176)
7.2.1	工作原理	(176)
7.2.2	PAFC 特性	(176)
7.3	PAFC 组成材料	(177)
7.3.1	电解质与载体	(177)
7.3.2	催化剂	(178)
7.3.3	双极板	(179)
7.4	PAFC 结构	(180)
7.4.1	电极结构及制备工艺	(180)
7.4.2	单电池与电池堆	(181)
7.5	影响 PAFC 性能的因素	(183)
7.5.1	压力	(183)
7.5.2	温度	(184)
7.5.3	燃料组成及利用率	(185)
7.5.4	氧化剂组成及利用率	(185)
7.6	技术开发重点	(186)
	参考文献	(187)
第 8 章	熔融碳酸盐燃料电池	(189)
8.1	MCFC 工作原理	(189)
8.2	熔融碳酸盐燃料电池材料	(190)
8.2.1	阳极材料	(191)
8.2.2	阴极材料	(191)
8.2.3	基体材料	(193)
8.3	影响熔融碳酸盐燃料电池性能的因素	(194)
8.3.1	压力的影响	(195)
8.3.2	温度的影响	(195)
8.3.3	反应气体组分和利用率的影响	(196)
8.4	熔融碳酸盐燃料电池的应用与发展	(197)
	参考文献	(200)

第 9 章 固体氧化物燃料电池	(201)
9.1 历史	(201)
9.2 SOFC 的工作原理	(202)
9.3 SOFC 技术和应用	(203)
9.4 SOFC 材料	(204)
9.4.1 固体电解质材料	(205)
9.4.2 阳极材料	(207)
9.4.3 阴极材料	(209)
9.4.4 连接材料	(211)
9.5 SOFC 的制备工艺	(211)
9.5.1 物理法	(212)
9.5.2 化学法	(213)
9.5.3 陶瓷成型法	(214)
9.6 SOFC 的电堆结构	(215)
9.6.1 管状设计	(215)
9.6.2 平板式设计	(217)
9.6.3 合并的平板式 SOFC 和平管高功率密度设计	(220)
9.7 燃料和燃料的处理	(220)
9.7.1 内部重整	(221)
9.7.2 碳氢燃料的直接氧化	(223)
参考文献	(224)
第 10 章 燃料电池的电输出	(226)
10.1 引言	(226)
10.2 线性电源电路	(227)
10.3 开关电源主要元、器件	(227)
10.3.1 高频二极管	(227)
10.3.2 功率场效应管 (MOSFET)	(228)
10.3.3 磁路与磁性材料	(228)
10.3.4 电感	(229)
10.3.5 变压器	(230)
10.4 Buck 开关调整器	(230)
10.5 Boost 开关调整器	(232)
10.5.1 Boost 开关调整器的工作原理	(232)
10.5.2 燃料电池辅助电源用锂电池选择实例	(233)