

燃料 *Ranliao Dianchi*

电池 (第2版)

● 王林山 李瑛 编著

冶金工业出版社

81.325
269(2)

燃料电池

(第2版)

王林山 李 瑛 编著

冶金工业出版社

2005

内 容 简 介

燃料电池是洁净无污染的 21 世纪新型能源。本书系统、全面地介绍了当今最具有发展潜力的碱性燃料电池、磷酸燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池、固体氧化物燃料电池、质子交换膜燃料电池等燃料电池的构成、种类、材料、性能和关键技术以及燃料电池用燃料及其制备等,包括燃料电池工作原理、电池堆系统、供气系统、周边系统、系统集成及过程计算,较全面地介绍了燃料电池的应用。全书共分 13 章。

本书可供能源、化学、化工、材料和军工等科研人员及大专院校教师、学生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

燃料电池/王林山,李瑛编著. —2 版. —北京:
冶金工业出版社, 2005. 8

ISBN 7-5024-3763-0

I. 燃… II. ①王… ②李… III. 燃料电池
IV. TM911. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 053585 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 王之光 美术编辑 李 心

责任校对 杨 力 李文彦 责任印制 牛晓波

北京兴华印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2000 年 11 月第 1 版, 2005 年 8 月第 2 版, 2005 年 8 月第 3 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 10. 625 印张; 282 千字; 323 页; 4001-7000 册

29. 00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711) 电话: (010)65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

第2版前言

燃料电池是通过电化学反应将化学能直接转化为电能的装置，其主要特点是能量转换效率高、环境污染小，被誉为21世纪的新能源之一，是继火电、水电、核电之后的第四代发电方式。新能源技术被认为是新世纪世界经济发展中最具有决定性影响的领域之一，燃料电池的广阔应用前景已引起了世界各国的高度重视，发达国家政府和大型公司投入巨资支持燃料电池技术的研究和开发，我国政府也将燃料电池技术列入国家科技攻关计划之中。为此，燃料电池及其相关技术的研究与开发成为近些年的热点课题，在国防和民用的电力、汽车、通信等多领域的应用已取得非常有意义的进展。

自本书第1版问世不到5年时间，燃料电池技术的发展和商业化进程也得到了快速发展。例如戴姆勒-克莱斯勒公司已实现生产100辆燃料电池汽车的目标，日本已建设了4座用于燃料电池汽车“加油”的氢气站，用于笔记本电脑和移动电话的微型燃料电池的商业化也为期不远。

新技术、新进展促进了本书第2版的诞生。在第2版中反映了几年来燃料电池及其相关技术的发展。与第1版相比，第2版更加注重燃料电池技术的系统性，增加了电压与效率、燃料电池系统、周边系统和过程计算等章节；DMFC通常被归类于PEMFC，为了突出其重要性，单设一章；删除了第1版中的电学基础，其余各章均有不同程度的删改；将第1版中的第9~12章（燃料电池应用）合并为一章。

第3~7章和第12章由李璞（上海大学材料科学与工程学院）编写，其余各章由王林山（东北大学化学系）编写。

限于作者的水平，书中难免有不妥之处，敬请读者指正。

作者

2005. 5. 10

第 1 版前言

燃料电池在空间的应用，已为我国读者熟知，如著名的阿波罗（Apollo）登月计划中使用了碱性燃料电池。20 世纪 80 年代以后，燃料电池从空间应用转入民用。进入 90 年代后，燃料电池发展迅速，洁净电站、便携式电源进入商业化阶段，燃料电池动力汽车进入试验阶段（戴姆勒-奔驰牌、丰田牌汽车）。

与传统能源相比，燃料电池有两个显著特点，即高效、洁净，因而被誉为 21 世纪的能源。美国、加拿大、日本和西欧等主要西方国家，十分重视燃料电池的研究和开发。从 80 年代开始，国际上每两年举办一次燃料电池年会，2000 年国际燃料电池年会于 5 月 24~25 日在美国加利福尼亚州巴尔莫召开。

作者由衷地希望，这本书有助于我国读者全面地了解燃料电池及其应用，有助于我国的燃料电池研究和开发。

本书是作者在韩国做博士后（王林山）和攻读博士学位（李瑛）期间编写的。全书分为 12 章。前 7 章介绍燃料电池的组成、结构及特点，第 8 章介绍氢气的制备，后 4 章介绍燃料电池的应用。第 2、3、4、6、9、10 章由李瑛编写，其余各章由王林山编写。

作者

2000. 5. 28

目 录

1 绪言	1
1.1 燃料电池的类型	1
1.2 燃料电池的构造	3
1.2.1 燃料电池的反应	3
1.2.2 电极	4
1.2.3 电解质	4
1.2.4 双极板	5
1.2.5 周边系统	6
1.3 燃料电池的性能指标	6
1.4 燃料电池的特性	7
1.4.1 燃料电池的优点	7
1.4.2 燃料电池存在的问题	10
1.5 燃料电池的发展及研究现状	11
2 燃料电池的电压和效率	14
2.1 热力学函数与原电池电动势	14
2.1.1 电动势与自由焓变化	14
2.1.2 电动势的温度系数与压力系数	14
2.1.3 电动势与焓变	15
2.2 燃料电池的开路电压	16
2.2.1 开路电压	16
2.2.2 浓度和压力的影响	18
2.3 极化与过电位	22

2.3.1	概述	22
2.3.2	活化过电位	24
2.3.3	浓差过电位	28
2.3.4	欧姆过电位	31
2.3.5	燃料渗透和内部电流	31
2.3.6	极化类型的区分	33
2.4	燃料电池的工作电压	36
2.5	燃料电池的效率	38
2.5.1	热力学效率	39
2.5.2	电化学效率	42
2.5.3	发电效率	43
2.5.4	共发电效率	44
3	碱性燃料电池	45
3.1	概述	45
3.1.1	电池反应	45
3.1.2	AFC的发展	46
3.2	AFC的电极	47
3.2.1	电极的要求	47
3.2.2	电极材料	48
3.3	电解质	49
3.3.1	循环电解质	50
3.3.2	静止电解质	51
3.4	电池堆	52
3.5	AFC的周边系统	53
3.5.1	供气系统	53
3.5.2	电流收集器	54
3.5.3	排水系统	55
3.5.4	冷却系统	56
3.5.5	控制系统	56

3.6	AFC 的性能	56
3.6.1	氧化剂的影响	56
3.6.2	压力影响	57
3.6.3	温度的影响	57
3.6.4	CO ₂ 的影响	58
3.6.5	寿命	59
4	磷酸燃料电池	60
4.1	概述	60
4.2	PAFC 系统构成	61
4.2.1	电极及催化剂	62
4.2.2	衬底	64
4.2.3	电解质	65
4.2.4	基质	67
4.2.5	分隔板	68
4.2.6	供气系统	68
4.2.7	冷却系统	69
4.3	PAFC 的性能	74
4.3.1	温度的影响	74
4.3.2	压力的影响	77
4.3.3	反应气体组成及利用率的影响	78
4.3.4	杂质的影响	79
4.3.5	内阻的影响	83
4.3.6	电流密度的影响	84
4.3.7	寿命	84
4.4	PAFC 研发进展	87
5	熔融碳酸盐燃料电池	89
5.1	MCFC 工作原理	89
5.1.1	电池反应	89

5.1.2	CO ₂ 供应	90
5.2	电池堆设计	91
5.2.1	MCFC 元件技术发展	91
5.2.2	电极	92
5.2.3	电解质	94
5.2.4	单电池	97
5.2.5	电池堆	98
5.2.6	内部重整	99
5.3	MCFC 的性能	101
5.3.1	压力的影响	102
5.3.2	温度的影响	104
5.3.3	气体组成和利用率的影响	105
5.3.4	杂质的影响	109
5.3.5	电流密度的影响	112
5.4	MCFC 开发的趋势	112
5.4.1	降低成本	112
5.4.2	提高性能	114
5.4.3	网络化	114
6	固体氧化物燃料电池	116
6.1	SOFC 工作原理	116
6.1.1	SOFC 的特点	116
6.1.2	电池反应	117
6.2	SOFC 元件	119
6.2.1	元件技术发展	119
6.2.2	电极	121
6.2.3	电解质	122
6.2.4	连接器	123
6.3	电池堆设计	124
6.3.1	管式 SOFC	125

6.3.2	板式 SOFC	128
6.4	SOFC 的性能	129
6.4.1	压力的影响	129
6.4.2	温度的影响	130
6.4.3	气体组成及利用率的影响	131
6.4.4	其他因素的影响	134
6.5	中温 SOFC	135
7	质子交换膜燃料电池	138
7.1	PEMFC 工作原理	138
7.1.1	电池反应	138
7.1.2	PEMFC 的发展	140
7.2	质子交换膜的导电作用	141
7.2.1	膜的结构	141
7.2.2	膜的导电性能	143
7.3	膜电极及其结构	147
7.3.1	催化剂	147
7.3.2	膜电极	148
7.3.3	双极板	150
7.4	PEMFC 的性能	150
7.4.1	温度的影响	151
7.4.2	压力的影响	152
7.4.3	一氧化碳的影响	153
7.5	水管理	153
7.5.1	PEMFC 中的水平衡	154
7.5.2	湿度控制	156
7.5.3	电池加湿	161
8	直接甲醇燃料电池	165
8.1	DMFC 的发展	165

8.2	DMFC 工作原理	168
8.2.1	电池反应	168
8.2.2	甲醇电催化氧化机理	171
8.3	DMFC 电池材料和元件	173
8.3.1	催化剂	173
8.3.2	电解质膜	175
8.3.3	膜电极	178
8.4	DMFC 的性能	178
8.5	DMFC 系统集成	180
9	燃料供应	181
9.1	燃料电池对燃料的要求	181
9.2	天然气制氢	183
9.2.1	天然气净化	183
9.2.2	甲烷转化反应	185
9.2.3	天然气蒸汽重整制氢	189
9.2.4	天然气不完全氧化制氢	197
9.2.5	内部重整	200
9.3	碳氢化合物制氢	201
9.4	甲醇制氢	202
9.4.1	甲醇重整反应	203
9.4.2	甲醇制氢	206
9.5	煤制氢	207
9.5.1	煤气化制氢	207
9.5.2	煤辅助水电解	210
9.6	固体生物质制氢	211
9.7	水制氢	212
9.8	膜制氢	213
9.8.1	钯膜渗透机理	213
9.8.2	膜重整	214

9.9	移动式制氢	215
9.9.1	移动式甲醇重整制氢	216
9.9.2	移动式汽油重整制氢	218
9.10	氢气储存	219
9.10.1	概述	219
9.10.2	压缩氢气	221
9.10.3	储氢合金	222
9.10.4	活泼金属氢化物	225
9.10.5	储氢方法比较	227
10	燃料电池系统	229
10.1	系统优化	229
10.1.1	温度	229
10.1.2	压力	230
10.1.3	利用率	231
10.1.4	余热回收	233
10.1.5	水管理	233
10.2	燃料电池系统设计	234
10.2.1	天然气燃料 PEMFC 系统	234
10.2.2	天然气燃料 PAFC 系统	235
10.2.3	天然气燃料 ER-MCFC 系统	237
10.2.4	天然气燃料 IR-MCFC 系统	239
10.2.5	煤燃料 SOFC 系统	240
11	周边系统	242
11.1	机械部件	242
11.1.1	空气流量	242
11.1.2	气体供应部件	243
11.1.3	尾气排除和换热部件	246
11.2	电气部件	249

11.2.1	直流稳压器	249
11.2.2	逆变器	250
11.2.3	电动机	253
11.2.4	蓄电池	253
12	过程计算	255
12.1	进料	255
12.1.1	由电流计算	255
12.1.2	由功率计算	256
12.2	出料	259
12.2.1	混合气体相对分子质量	259
12.2.2	水的生成速率	260
12.2.3	PAFC 的物料平衡	260
12.2.4	MCFC 的物料平衡	263
12.2.5	SOFC 的物料平衡	267
12.3	发电效率和成本	269
12.3.1	发电效率	269
12.3.2	共发电效率	270
12.3.3	发电成本	271
13	燃料电池应用	274
13.1	公用电源	274
13.1.1	概述	274
13.1.2	PAFC 发电厂	276
13.1.3	MCFC 发电厂	279
13.1.4	SOFC 发电厂	280
13.2	分散式电站	282
13.2.1	概述	282
13.2.2	PAFC 工作电站	284
13.2.3	MCFC 工作电站	289

13.2.4	SOFC 工作电站	292
13.2.5	PEMFC 工作电站	293
13.3	移动式电源	294
13.3.1	概述	294
13.3.2	手提式电源	295
13.3.3	微型电器电源	298
13.3.4	通讯电源	300
13.3.5	军用便携式电源	302
13.4	车用电源	304
13.4.1	概述	304
13.4.2	早期发展	305
13.4.3	燃料电池技术的变迁	307
13.4.4	AFC 动力车	309
13.4.5	PAFC 动力机动车	310
13.4.6	PEMFC 动力机动车	311
13.4.7	PEMFC 用于军舰及潜艇	314
附录 1	缩略语	317
附录 2	燃料电池研究机构网址	319
参考文献	322

1 绪 言

1.1 燃料电池的类型

燃料电池就是把化学反应的化学能直接转化为电能的装置。与一般电池一样，燃料电池是由阴极、阳极和电解质构成。图 1-1 给出了典型的（单个）燃料电池的构造。

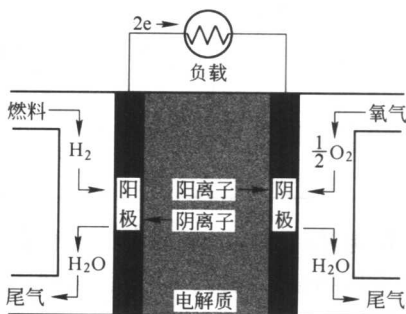


图 1-1 燃料电池示意图

在阳极（负极）上连续吹充气态燃料，如氢气，阴极（正极）上则连续吹充氧气（或空气），这样就可以在电极上连续发生电化学反应，并产生电流。

燃料电池（Fuel Cell）与电池（Battery）都是将化学能转变为电能的装置，有许多相似之处。它们的不同之处在于，燃料电池是能量转换装置，电池是能量储存装置。

原电池（Battery）发电时，电池物质发生化学反应，直到反应物质全部反应消耗完毕时，电池就再也发不出电了。所以，原电池所能发出的最大电能等于参与电化学反应的化学物质完全反应时所产生的电能。从理论上讲，只要不断向燃料电池供给燃料

(阳极反应物质, 如 H_2) 及氧化剂 (阴极反应物质, 如 O_2), 就可以连续不断地发电。但实际上, 由于元件老化和故障等原因, 燃料电池有一定的寿命。

燃料电池的种类很多, 分类方法也有多种。表 1-1 的分类方式概括了所有类型的燃料电池。

表 1-1 燃料电池分类

直接型			间接型		再生型
低温	中温	高温	重整型	生化型	
氢-氧	氢-氧	氢-氧	天然气	葡萄糖	热再生
有机物-氧	有机物-氧	CO-氧	石油	碳水化合物	充电再生
氮化物-氧	氮-氧		甲醇	尿素	光化学再生
金属-氧			乙醇		放射化学再生
氢-卤素			煤		
金属-卤素			氨		

与一次、二次电池相对应, 燃料电池也有直接的和再生燃料电池, 前者电池反应物被排放掉, 而后者可利用表 1-1 中的方法将产物再生为反应物。

第三种电池为非直接燃料电池, 分为两种类型。一种是对有机燃料的加工, 使其转变成氢; 另一种是生物化学燃料电池, 生化物质在酶的作用下产生氢。

直接燃料电池进一步的细分是依其工作温度分为低温、中温、高温及超高温, 对应的温度范围分别是 $25 \sim 100^\circ\text{C}$ 、 $100 \sim 500^\circ\text{C}$ 、 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 及大于 1000°C 。不同温度范围使用的燃料电池的类型也在表 1-1 中列出。其中有些燃料是可以直接利用的, 如氢。有机化合物燃料需经重整后使用, 如烃类、醇类等。碳或石墨也可考虑作燃料。已使用的含氮燃料是氨、胼 (NH_2-NH_2 , 又称联氨)。在所有实际燃料电池中使用的氧化剂是纯氧或空气。

最常用的分类方法是根据电解质的性质, 将燃料电池划分为

五大类，碱性燃料电池 AFC (Alkaline Fuel Cell)、磷酸燃料电池 PAFC (Phosphorous Acid Fuel Cell)、熔融碳酸盐燃料电池 MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)、固体氧化物燃料电池 SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)、质子交换膜燃料电池 PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)，其特性见表 1-2。

表 1-2 主要燃料电池及其特性

电池类型	碱性燃料 电池	质子交换膜 燃料电池	磷酸燃料 电池	熔融碳酸盐 燃料电池	固体氧化物 燃料电池
简称	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
电解质	KOH	PEM ^①	磷酸	Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	YSZ ^②
电解质形态	液体	固体	液体	液体	固体
阳极	Pt/Ni	Pt/C	Pt/C	Ni/Al, Ni/Cr	Ni/YSZ
阴极	Pt/Ag	Pt/C	Pt/C	Li/NiO	Sr/LaMnO ₃
工作温度/℃	50 ~ 200	60 ~ 80	150 ~ 220	约 650	900 ~ 1050
应用	空间, 机动车	电站, 机 动车辆, 便 携式电源	共发电, 机动车, 轻 便电源	共发电	共发电

①目前常用的是杜邦 (Du Pont) 公司生产的 Nafion 系列膜和道尔 (Dow) 公司生产的 Dow 膜。

② 氧化钇稳定的氧化锆。

1.2 燃料电池的构造

1.2.1 燃料电池的反应

H₂-O₂燃料电池在酸性和碱性介质中的电化学反应如下:

在酸性介质中

