

国家科学技术学术著作出版基金资助出版



衣宝廉 著

燃料电池

——原理·技术·应用



化学工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

燃料电池——原理·技术·应用

衣宝廉 著

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——原理·技术·应用/衣宝廉著. —北京:
化学工业出版社, 2003.7

ISBN 7-5025-4522-0

I. 燃… II. 衣… III. 燃料电池-基本知识
IV. TM911.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 048481 号

燃料电池——原理·技术·应用

衣宝廉 著

责任编辑: 叶 露

责任校对: 陶燕华

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

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

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 17 字数 460 千字

2003 年 8 月第 1 版 2003 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4522-0/TQ·1744

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

燃料电池是一种高效、环境友好的发电装置，它直接将贮存在燃料与氧化剂中的化学能转化为电能。在环境与能源备受人类关注的今天，燃料电池的研究与工程开发越来越受到各国政府与科技人员的重视。我国从事燃料电池研究与工程开发的人也越来越多，国内有关燃料电池的图书远不能满足广大科技工作者的需求。

作者从1967年开始研究碱性氢氧燃料电池(AFC)至今,35年以来作者所在题目组与研究室先后从事了再生氢氧燃料电池(RFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)、质子交换膜燃料电池(PEMFC)、直接甲醇燃料电池(DMFC)和固体氧化物燃料电池(SOFC)的研究与工程开发,积累了一定的经验和丰富的资料。本书立足于上述工作撰写,书中大量引用了作者所在题目组与研究所的实验结果和作者的同事与学生在国内外期刊上发表的论文。可以说本书是作者所在集体几十年劳动的结晶。在本书出版之际,作者衷心感谢那些为本书做出贡献的同仁。

本书分为7章,第1章简单介绍了电化热力学与动力学,作为深入了解燃料电池的原理的基础。第2章至第7章对6种类型的燃料电池分别进行阐述,重点在第2章的AFC、第4章的PEMFC与第7章的SOFC。在结尾部分简单阐述了燃料电池与各学科如电化学、材料科学、化学工程等的关系。本书适于从事燃料电池研究与工程开发的科技工作者阅读,也可作为高年级大学生、研究生的教学参考书。

本书由作者写出初稿,毕可万同志整理并打印成文。作者在撰写第6章MCFC时,参阅了林化新同志撰写的MCFC材料一文。在撰写第7章SOFC时,参阅了阎景旺同学撰写的SOFC材料一文。作者的同事与学生侯明、俞红梅、姜玉玉、邢丹敏、张恩浚、

胡军、葛善海、侯中军、刘建国、毕忠和、唐倩、刘富强、于景荣、付永柱等仔细校阅了相关章节及引用的文献，并绘制了大量图表。作者衷心感谢为本书撰写做出贡献的同事与学生们。

国家科学技术学术著作出版基金为本书的出版提供了资助，作者表示衷心感谢。

由于作者水平有限，书中不当之处，望广大读者指正。

衣宝廉
2003年4月

内 容 提 要

燃料电池是一种高效、环境友好的发电装置，它可以直接将贮存在燃料和氧化剂中的化学能转化为电能。在环境与能源备受人们关注的今天，燃料电池日益受到各国政府和科技人员的重视，近年来在突破多项关键技术的基础上燃料电池已逐步得到广泛应用。氢是燃料电池的最佳燃料，在未来的氢经济时代，燃料电池是将氢能转化为电能的最优能量转换装置。

本书简述了燃料电池的工作原理，关键材料的特征与制备技术，电池组与电池系统的设计、制备、集成与性能，以及燃料电池技术在航天、民用发电及电汽车等领域的应用。全书重点在碱性燃料电池、质子交换膜燃料电池和固体氧化物燃料电池。最后从燃料电池技术特点与发展的角度，分析了燃料电池技术与各学科，如电化学、材料、化学工程等之间的关系，展望了 21 世纪燃料电池的发展前景。

本书适于从事燃料电池研究和应用的科技工作者阅读，也可供高等院校相关专业师生、研究生参考。

目 录

导言	1
第 1 章 燃料电池概述	5
1.1 原理、特点、分类与应用	5
1.1.1 原理	5
1.1.2 特点	6
1.1.3 分类	7
1.1.4 应用	8
1.2 电化学热力学	9
1.2.1 电池电动势与 Nernst 方程	9
1.2.2 电极电势与标准氢电极	13
1.3 电极过程动力学	15
1.3.1 法拉第定律与电化过程速度	15
1.3.2 极化	16
1.4 多孔气体扩散电极	22
1.4.1 原理与要求	22
1.4.2 结构与功能	24
1.5 电催化与电催化剂	28
1.5.1 原理与特点	28
1.5.2 电催化剂简介	30
1.6 电解质与隔膜	39
1.6.1 电解质	39
1.6.2 多孔膜	40
1.6.3 无孔膜——固体电解质	43
1.7 双极板与流场	44
1.7.1 双极板的功能与要求	44
1.7.2 双极板材料	45
1.7.3 流场	46

1.8 电池组的相关技术	47
1.8.1 电池组的总体设计	47
1.8.2 电池组内的气体分配	49
1.8.3 电池组的水、热管理	52
1.9 燃料电池系统	56
1.10 燃料电池的效率	58
参考文献	61
第2章 碱性燃料电池	62
2.1 原理与概况	62
2.1.1 原理	62
2.1.2 概况	63
2.2 电催化剂与电极及其制备工艺	70
2.2.1 电催化剂	70
2.2.2 电极结构与制备工艺	71
2.3 石棉膜	75
2.4 双极板与流场	77
2.5 单池结构与密封	78
2.6 排水	80
2.6.1 动态排水	80
2.6.2 静态排水	83
2.7 电池组结构与相关技术	84
2.7.1 密封与自紧装置	86
2.7.2 并串联与内增湿	87
2.7.3 分室结构	90
2.8 操作条件对电池性能的影响	92
2.8.1 反应气工作压力对电池性能的影响	92
2.8.2 电池工作温度对电池性能的影响	93
2.8.3 静态排水电池水腔真空度对电池性能的影响	94
2.8.4 反应气中杂质气体的影响	95
2.8.5 单池的伏-安曲线与电池效率	96
2.9 电池组性能	97
2.9.1 电池组伏-安特性	97
2.9.2 负载特性与短路对电池性能的影响	98

2.9.3	电池组的并联	100
2.10	电池系统	101
2.10.1	水的回收与净化分系统	101
2.10.2	排热分系统	105
2.10.3	电压调整分系统	106
2.10.4	电池控制分系统	107
2.10.5	电池系统的流程	108
2.11	电池系统的性能	111
2.11.1	电池系统寿命	111
2.11.2	电池系统的能量效率	112
2.11.3	电池系统的热平衡	114
2.11.4	电池系统的贮存与多次启动	115
2.12	氢氧燃料电池系统质量的优化	117
2.13	自由介质型碱性燃料电池	120
2.13.1	Bacon 型碱性燃料电池	120
2.13.2	石棉膜作细孔层的自由介质碱性燃料电池	121
	参考文献	129
第3章	磷酸型燃料电池	131
3.1	原理与技术状态	131
3.1.1	原理	131
3.1.2	PAFC 的技术状态	132
3.2	PAFC 结构材料	133
3.2.1	电催化剂	133
3.2.2	电极结构与制备工艺	138
3.2.3	碳化硅多孔隔膜	140
3.2.4	双极板	141
3.3	PAFC 结构与电池组	142
3.3.1	电池结构与密封	142
3.3.2	电解质的管理	143
3.3.3	电池组排热	145
3.4	PAFC 性能	148
3.4.1	性能与进展	148
3.4.2	操作条件对电池性能的影响	150

3.4.3	反应气中杂质对电池性能的影响	152
3.5	PAFC 系统	154
3.5.1	主要分系统	155
3.5.2	200kW PAFC	156
	参考文献	159
第 4 章	质子交换膜燃料电池	160
4.1	概述	160
4.1.1	工作原理	160
4.1.2	发展简史	161
4.1.3	特点与用途	161
4.2	电催化剂的制备与表征	162
4.2.1	Pt/C 电催化剂	162
4.2.2	Pt/C 电催化剂中 Pt 的分散度对电池性能的影响	167
4.2.3	抗 CO 电催化剂	171
4.2.4	Pt-M/C 氧电催化还原电催化剂	176
4.3	电极	181
4.3.1	扩散层	181
4.3.2	厚层憎水催化层电极	184
4.3.3	薄层亲水催化层电极	188
4.3.4	超薄催化层电极	191
4.3.5	双层催化层电极	193
4.4	质子交换膜	196
4.4.1	全氟质子交换膜	197
4.4.2	以 PTFE 多孔膜为基底的复合膜	202
4.4.3	部分氟化的质子交换膜	206
4.4.4	非氟化的质子交换膜	209
4.4.5	烃类质子交换膜降解机理与复合膜	212
4.4.6	无机酸与树脂的共混膜	216
4.5	双极板与流场	220
4.5.1	石墨双极板	221
4.5.2	金属双极板	224
4.5.3	复合双极板	227
4.5.4	流场	228

4.6	单池	230
4.6.1	膜电极“三合一”组件的制备	231
4.6.2	密封结构	232
4.6.3	单池结构与性能	234
4.6.4	评价装置与运行条件	237
4.7	电池组	245
4.7.1	电池组设计原则与组装	246
4.7.2	电池组的水管理	251
4.7.3	电池组的热管理	267
4.7.4	电池组与性能	269
4.7.5	电池组失效的原因	275
4.8	电池系统	280
4.8.1	氢源	281
4.8.2	氧化剂供给	288
4.8.3	电池系统的控制	289
4.8.4	电的管理	293
4.8.5	电池系统的效率	294
4.9	质子交换膜燃料电池模型研究	295
4.9.1	机理模型概述	296
4.9.2	机理模型	301
4.9.3	经验模型	308
4.10	质子交换膜燃料电池的应用	311
4.10.1	电动车动力源	311
4.10.2	燃料电池电动车的样车简介	315
4.10.3	用作可移动电源、家庭电源与分散电站	324
4.10.4	作为水下机器人、潜艇不依赖空气推进的电源	328
	参考文献	330
第5章	直接醇类燃料电池	336
5.1	概述	336
5.2	电催化剂	340
5.2.1	阳极电催化剂	340
5.2.2	阴极电催化剂	343
5.3	电极	347

5.3.1	扩散层	348
5.3.2	催化层	349
5.4	质子交换膜	351
5.4.1	低透醇的质子交换膜	351
5.4.2	全氟磺酸树脂与无机物共混膜	354
5.4.3	磷酸掺杂的聚苯并咪唑 (PBI) 膜	357
5.5	MEA 制备与双极板	360
5.5.1	MEA 制备	360
5.5.2	双极板与流场	361
5.6	单电池	361
5.6.1	单电池结构与评价装置	362
5.6.2	Nafion 膜厚度对电池性能的影响	364
5.6.3	双层催化层电极对电池性能的影响	366
5.6.4	甲醇浓度与进料方式对电池性能的影响	368
5.7	电池组与电池系统	370
5.7.1	压滤机型电池组	371
5.7.2	电池系统	376
5.7.3	集成式微型 DMFC	378
5.8	DMFC 的应用	380
	参考文献	382
第 6 章	熔融碳酸盐燃料电池	385
6.1	工作原理	385
6.2	电池隔膜	387
6.2.1	偏铝酸锂粉料与隔膜概述	387
6.2.2	偏铝酸锂粉料的制备	389
6.2.3	偏铝酸锂隔膜的制备	393
6.2.4	LiAlO ₂ 隔膜的性能与表征	395
6.3	电极	399
6.3.1	阴极	399
6.3.2	阳极	402
6.3.3	电极制备方法	403
6.3.4	隔膜与电极的孔匹配	404
6.4	双极板	405

6.5	电池结构	407
6.6	电池性能	410
6.6.1	评价装置	410
6.6.2	电池的首次启动升温	411
6.6.3	单池性能	412
6.6.4	电池组性能	413
6.6.5	操作条件对电池性能的影响	418
6.7	MCFC 试验电站	421
	参考文献	425
第 7 章	固体氧化物燃料电池	428
7.1	概述	428
7.1.1	固体氧化物燃料电池的工作原理	428
7.1.2	SOFC 的结构类型及其特点	429
7.1.3	SOFC 的国内外研究与开发现状	431
7.2	SOFC 电解质材料	433
7.2.1	概述	433
7.2.2	ZrO ₂ 基固体氧化物	436
7.2.3	钙钛矿型复合金属氧化物	448
7.2.4	CeO ₂ 基固体氧化物	459
7.3	SOFC 电极材料	468
7.3.1	阳极材料	468
7.3.2	阴极材料	475
7.4	SOFC 双极连接材料	483
7.4.1	铬酸镧 (LaCrO ₃)	484
7.4.2	金属双极板材料	490
7.5	SOFC 密封材料	492
7.6	平板型 SOFC	494
7.6.1	电解质膜支撑型平板 SOFC	495
7.6.2	阳极支撑型平板 SOFC	500
7.6.3	以醇或甲烷为燃料的平板 SOFC	505
7.7	管型 SOFC	509
7.7.1	管型 SOFC 结构与制备	509
7.7.2	操作参数对电池性能的影响	511

7.7.3 管型 SOFC 分散电站	515
参考文献	516
回顾与展望	521
附录 英汉关键词对照表	525

导 言

能源是国民经济发展的动力，也是衡量综合国力、国家文明发达程度和人民生活水平的重要指标。人类社会进步的历史表明，每一次能源技术的创新突破都给生产力的发展和社会变革带来了重大而深远的影响。这既证明了能源科技其内涵的活力，也证明了它对形成新兴产业的重要作用。

对于当今时代来说，环境保护已成为人类社会可持续发展战略的核心，是影响当前世界各国的能源决策和科技导向的关键因素。同时，它也是促进能源科技发展的巨大推动力。20世纪所建立起来的庞大能源系统已无法适应未来社会对高效、清洁、经济、安全的能源体系的要求，能源发展正面临着巨大的挑战。

能源的生产与消费和全球性的气候变化，同地球上的温室效应有着密切的关系。导致温室效应的原因，一半以上是来自全球目前的能源体系，即含碳化石燃料燃烧后所释放的二氧化碳。这类燃料所提供的能量约占世界能源总量的 $4/5$ ，而且目前每年还以3%的幅度在持续增长。因此，二氧化碳的排放量也以同样的速度递增，预计，到2020年会增加近2倍，2025年增加将达到3倍。因此，提高能源的利用率和发展替代能源将成为21世纪的主要议题。

人类社会发展至今，绝大部分的能量转化均是通过热机过程来实现的。热机过程受卡诺循环的限制，不但转化效率低，造成严重的能源浪费，而且产生大量的粉尘、二氧化碳、氮氧化物和硫氧化物等有害物质以及噪声。由此所造成的大气、水质、土壤等污染，严重地威胁着人类的生存环境。

燃料电池(FC)是一种电化学的发电装置，不同于常规意义上的电池。

燃料电池等温地按电化学方式直接将化学能转化为电能。它不

经过热机过程，因此不受卡诺循环的限制，能量转化效率高（40%~60%）；环境友好，几乎不排放氮氧化物和硫氧化物；二氧化碳的排放量也比常规发电厂减少40%以上。正是由于这些突出的优越性，燃料电池技术的研究和开发备受各国政府与大公司的重视，被认为是21世纪首选的洁净、高效的发电技术。

燃料电池的最佳燃料为氢。当地球上化石燃料逐渐减少时，人类赖以生存的能量将是核能和太阳能。那时，可用核能、太阳能发电，以电解水的方法来制取氢。利用氢作为载能体，采用燃料电池技术将氢与大气中的氧转化为各种用途的电，如汽车动力、家庭用电等，那时的世界即进入氢能时代。

1839年，格罗夫（W.R.Grove）发表了世界第一篇有关燃料电池研究的报告。他研制的单电池用镀制的铂作电极，以氢为燃料，氧为氧化剂。他指出，强化在气体、电解液与电极三者之间的相互作用是提高电池性能的关键。1889年，蒙德（L.Mond）和朗格尔（C.Langer）采用浸有电解质的多孔非传导材料为电池隔膜，以铂黑为电催化剂，以钻孔的铂或金片为电流收集器组装出燃料电池。该电池以氢与氧为燃料和氧化剂。当工作电流密度为 3.5 mA/cm^2 时，电池的输出电压为 0.73 V 。他们研制的电池结构已接近现代的燃料电池了。

此后，奥斯瓦尔德（W.Ostwald）等人想采用煤等矿物作燃料，利用燃料电池原理发电。由于矿物燃料的电化学反应速度过低，实验没有取得成功。与此同时，由于热机过程的研究取得成功并迅速应用，使燃料电池在数十年内没有取得大的进展。

1923年，施密特（A.Schmid）提出了多孔气体扩散电极的概念。在此基础上，培根（F.T.Bacon）提出了双孔结构电极的概念。他采用非贵金属催化剂和自由电解质，开发成功了中温（ 200°C ）培根型碱性燃料电池（AFC）。正是在此基础上，20世纪60年代普拉特-惠特尼（Pratt & Whitney）公司研制成功阿波罗（Apollo）登月飞船上作为主电源的燃料电池系统，为人类首次登上月球做出了贡献。

1932年黑斯(G.W.Heise)等以蜡为防水剂制备出憎水电极。进入50年代,由于聚四氟乙烯的出现,美国的通用电气公司(General Electric Co.)和联合碳化物公司(Union Carbide Co.)分别用它作为多孔气体扩散电极内的防水剂,制备出憎水电极。

20世纪60年代初,美国通用电气公司研制出以离子交换膜为电解质隔膜,采用高铂黑担量电催化剂的质子交换膜燃料电池(PEMFC),并于1960年10月首次将该种燃料电池用于双子星座(Gemini)飞船飞行,作为船上的主电源。

进入70年代,由于燃料电池在航天飞行中的成功应用和世界性能源危机的出现,提高燃料有效利用率的呼声日高。经过60年代的研究,人们已经认识到,化石燃料只有经过重整或气化为富氢燃料,才适宜用于燃料电池发电。在这一时期,各国研究和发展的重点是以净化重整气为燃料的磷酸燃料电池(PAFC)和以净化煤气、天然气为燃料的熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)。至今已有近百台PC25磷酸燃料电池电站(200 kW)在世界各地运行。实践证明,它们的运行高度可靠,能作为各种应急电源与不间断电源广泛使用。在此期间,熔融碳酸盐燃料电池也有了很大的发展,目前已有2 MW实验电站在运行。该类型的燃料电池现正处于商品化的前夜。固体氧化物燃料电池(SOFC)采用固体氧化物膜电解质,在800~1000℃工作,直接采用天然气、煤气和碳氢化合物作燃料,余热与燃气、蒸汽轮机构成联合循环发电,已在进行数十千瓦和100 kW的固体氧化物燃料电池电站试验。

60年代初,杜邦(Du Pont)公司开发成功含氟的磺酸型质子交换膜。通用电气公司采用这种膜组装的质子交换膜燃料电池运行寿命超过了57 000 h。但由于成本方面的原因,在美国航天飞机的电源竞标中失败,使这种电池的相关研究渐趋低潮。1983年,加拿大国防部看到这种可于室温快速启动的电池具有广泛的军用背景,斥资支持巴拉德动力(Ballard Power)公司研究这类电池。在各国科学家的努力下,相继解决了电极结构立体化、大幅度降低催化剂的铂用量、电极-膜-电极三合一组件(EMA)的热压合以及电