

Polymer Electrolyte Fuel Cells

Principles of Materials and Operation

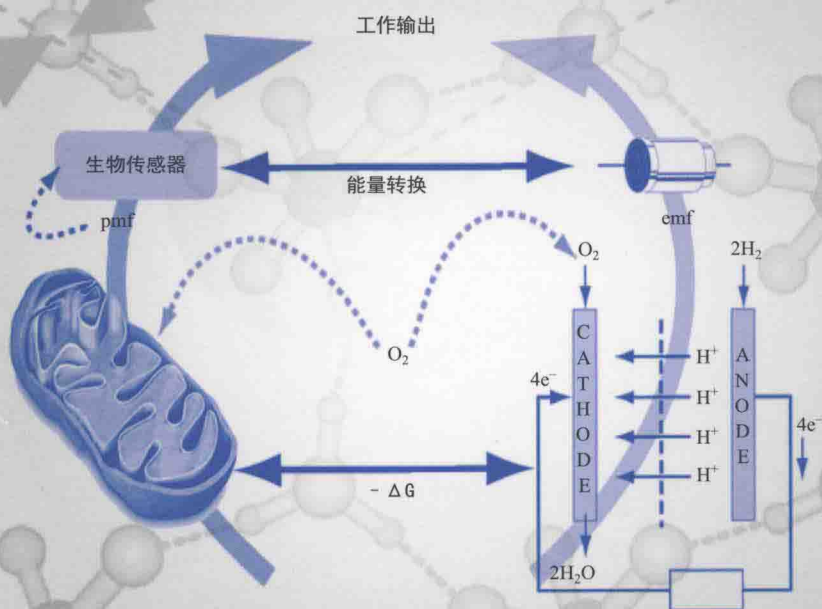
聚合物电解质燃料电池 ——材料和运行物理原理

(德) 迈克尔·艾克林 (Michael Eikerling)

(俄罗斯) 安德烈·库伊科夫斯基 (Andrei Kulikovskiy)

著

张明 万成安 文 陈 白晶莹 译



Polymer Electrolyte Fuel Cells

Physical Principles of Materials and Operation

聚合物电解质燃料电池 ——材料和运行物理原理

(德) 迈克尔·艾克林 (Michael Eikerling)

(俄罗斯) 安德烈·库伊科夫斯基 (Andrei Kulikovsky)

著

张明 万成安 文 陈 白晶莹 译



化学工业出版社

· 北京 ·

该书首先介绍了燃料电池的基本概念，然后重点对聚合物电解质膜的状态、形成理论与模型、膜内吸附与溶胀、质量传输；催化层结构与运行；催化剂性能模型以及具体的应用等进行了详细的介绍。理论性较强，较多地涉及理论知识和模型的建立等，可供从事燃料电池，尤其是聚合物电解质燃料电池研究和应用的教师、学生、科学家和工程师参考。

Polymer Electrolyte Fuel Cells: Physical Principles of Materials and Operation, 1 edition/by Michael Eikerling, Andrei Kulikovsky
ISBN 978-1-4398-5405-1
Copyright © 2015 by CRC Press.
Authorized translation from English language edition published by CRC Press, an imprint of Taylor & Francis Group LLC; All rights reserved;

本书原版由 Taylor & Francis 出版集团旗下 CRC 出版公司出版，并经其授权翻译出版。
版权所有，侵权必究。

Chemical Industry Press is authorized to publish and distribute exclusively the Chinese (Simplified Characters) language edition. This edition is authorized for sale throughout Mainland of China. No part of the publication may be reproduced or distributed by any means, or stored in a database or retrieval system, without the prior written permission of the publisher.
本书中文简体翻译版授权由化学工业出版社独家出版并在限在中国大陆地区销售，未经出版者书面许可，不得以任何方式复制或发行本书的任何部分。

Copies of this book sold without a Taylor & Francis sticker on the cover are unauthorized and illegal.
本书封面贴有 Taylor & Francis 公司防伪标签，无标签者不得销售。

北京市版权局著作权合同登记号：01-2018-2628

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物电解质燃料电池：材料和运行物理原理/（德）迈克尔·艾克林（Michael Eikerling），（俄罗斯）安德烈·库伊科夫斯基（Andrei Kulikovsky）著；张明等译.—北京：化学工业出版社，2018.4

书名原文：Polymer Electrolyte Fuel Cells: Physical Principles of Materials and Operation
ISBN 978-7-122-31534-2

I. ①聚… II. ①迈… ②安… ③张… III. ①燃料电池-研究
IV. ①TM911.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2018）第 031355 号

责任编辑：赵卫娟	装帧设计：刘丽华
责任校对：吴 静	

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）
印 装：三河市航远印刷有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 25 3/4 字数 610 千字 2019 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888	售后服务：010-64518899
网 址：http://www.cip.com.cn	
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。	

定 价：168.00 元 版权所有 违者必究

译 序

从 1956 年钱学森向党中央提出建立中国国防工业意见开始，中国航天已经走过 60 多年的发展历程，从“东方红一号”到各类应用卫星，从近地到月球探测，从卫星到载人飞船，经历了艰苦创业、配套发展、改革振兴和走向世界等几个重要时期，形成了完整的空间飞行器系统和分系统的规划、设计、生产、测试及运行体系。中国航天技术走出一条独立自主、自主创新的发展之路，建立了一套完整的材料、器件、部组件、单机到系统的门类齐全的技术体系，创造了中国科学家“自力更生、艰苦奋斗、大力协同、无私奉献、严谨务实、勇于攀登”的航天精神，推动着我国航天事业蓬勃发展，取得了举世瞩目的成就。

我国从 20 世纪 70 年代就已开展应用于载人航天的静态排水石棉膜型氢氧碱性燃料电池技术研究工作。随着我国载人航天工程从空间实验室、空间站到载人登月等工程的开展，为适应航天器多飞行工况、高比功率和比能量等应用需求，迫切需要进一步开展空间燃料电池等新型能源系统技术的攻关与探索。

我欣慰地看到一本有关氢氧燃料电池专业技术方面的译著出版，对聚合物电解质燃料电池的材料及运行机理进行了深入的分析，是一本不可多得的氢氧燃料电池技术研究的参考书籍，也是一本具有一定理论深度的教科书，对我国航天器燃料电池电源系统技术的发展有重要的推动作用。



中国工程院院士

2019 年 3 月

序

(1) 聚合物电解质燃料电池的物理学基础——本书的写作背景

本人很高兴和荣幸能够为我朋友和前同事们的这本百科全书（或者从其他角度看是综合专著或教科书）写序。

这本书在许多方面是独一无二的。首先，本书每一点都是从物理学开始，聚焦于燃料电池运行过程中所有零部件的物理诠释，更为重要的是，解释这些部件是如何一起工作的。事实上，燃料电池对于作者和物理学家（在物理学领域任何水平）来说，都是十分有趣的物理现象。燃料电池是非常有趣的物理学物体。

通常来说，一个燃料电池包括膜、膜电极组件（MEA）、集流板和气体扩散层、含流道双极板等部件。

如果针对聚合物膜燃料电池（PEFCs），本书讨论的主题是，质子在聚合物电解质膜复杂的含水多孔环境中的传输理论；以及水在膜内质子传输过程中的吸附过程和分布。

MEA 是燃料电池的关键。在阳极催化层，燃料氢气发生氧化反应，并在催化剂层和膜电极材料（两相必须互穿）界面裂解成质子和电子。催化剂必须是电子导电的连续渗透网络的一部分，能够将新生电子引导到集流板，而催化剂层内部的膜相态必须为质子提供传输至膜本体的连续路径。在阴极，氧气分子与质子和电子结合形成水，氧气浓度下降。催化剂和膜片段之间的界面必须可接近氧，并且水的形成不应阻碍其他过程如气体输送。因此，每个 MEA 都经历多组分渗透、气体运输、分子电化学、纳米结构等过程，而所有这些都发生在同一个地方。

气体扩散层的问题不太重要，但也涉及气体和电流分布的潜在不均匀性流动，当然这取决于双极板的设计。双极板与电堆的设计相关，在设计错误的情况下，它们可能导致燃料电池过干或水淹。

这是对在聚合物电解质燃料电池理论中所遇到问题的简单概述，本书全面覆盖或至少涉及了所有这些内容，它本质上是关于这些电池的第一本综合性的书籍。

在讨论本书具体章节之前，我想先介绍下本书作者和他对燃料电池领域的贡献。

迈克尔·艾克林（Machael Eikerling）于 1995 年作为博士加入我的研究团队。当时，项目组开展所有类型电化学物理工程相关工作。由于工作在能源系统材料和过程研究所，因此理所当然地开展了燃料电池的研究工作。

迈克尔加入了团队后，我也真正进入该领域工作，致力于固体氧化物燃料电池的一些高温渗流模型，并发现它是非常有趣的。而研究聚合物电解质燃料电池则是一种逻辑延续。我提供给迈克尔两个“化学物理”主题让他选择：第一个是基本知道所有自己要做的，第二个则是具有更大挑战性的、一个我一无所知的领域——PEFC 领域。迈克尔毫不犹豫地选择了更具有挑战性的后者，即对聚合物电解质膜结构和性能的研究。这项工作产生了一系列论文，我们在不同水平模拟膜的复杂性：从现象渗透模型到质子的运输机制。那时我们开始对多孔复合材料进行建模，这项工作非常成功，我们决定研究阻抗的电极，并且在

迈克尔做出继续进行博士后工作决定的一年后完成了这项工作。这显然是一个不错的时间投资，因为所有的工作都得到了高度引用并广为人知。

接下来，迈克尔在洛斯阿拉莫斯国家实验室 Tom Zawodzinski 和 Shimshon Gottesfeld 的团队中做了一个“真正的博士后”，开始研究膜的结构、性质和分子水平的建模，包括量子化学等。之后他回到德国，在慕尼黑工业大学物理学院加入了 Ulrich Stimming 领导的界面与能源转换部门，并工作至今。他在那主要研究纳米电极结构中的分子电催化模型。

他的任期接近结束的时候，我从朱利希搬到伦敦帝国学院，并准备为迈克尔提供一笔可观的奖学金以将他引进我们化学系。然而，当时迈克尔收到了一封非常有吸引力的邀请函：在加拿大国家研究理事会（NRC）新成立的燃料电池创新研究所担任西蒙弗雷泽大学助理教授兼初级研究员。我强烈建议他直接接受这个职位。

在温哥华定居后，迈克尔建立了充满活力的研究小组，通过各种分子动力学和量子化学方法研究各种燃料电池从宏观到纳米的相关问题。在我的小组工作的时候，迈克尔从来不害怕未知的领域，总是勇敢地解决任何他想解决的问题。这些年来在西蒙弗雷泽大学和 NRC，这种勇敢的精神带来了一系列突破性的发现。

他探求的量子力学模拟和理论发展项目阐明了在高带电界面分子结构、酸化功能表面基团对自排序、酸离解、水结合和质子动力学的影响。该课题组的核心结果为，提出了光子-质子传输机制，其一直被作为计算质子迁移率的方法。

《Journal of Physics: Condensed Matter》期刊将此成果作为这个领域选定的 2013 年文章：“对未来的研究具有原创性，有重要潜在影响”（<http://iopscience.iop.org/0953-8984/labtalk-article/52010>）。

在膜研究中，迈克尔与 Peter Berg（NTNU Trondheim）联合提出了一种水吸附和膨胀的孔隙电弹性理论。它解释了外部条件、阴离子基团的统计分布以及聚合物微观弹性性能对水的吸附和溶胀的影响。此项工作开创了一个有趣的研究领域：水吸附引起的带电弹性介质内部机械应力。

在慕尼黑工作以前迈克尔开始了纳米粒子电催化领域的研究，他和他的同事揭示了电催化过程对纳米颗粒和界面结构的敏感性。金属氧化物材料催化效应研究揭示了 Pt、金属氧化物和石墨烯薄膜有趣的电子结构。在纳米颗粒溶解和退化建模方面，迈克尔的小组已经开发了一个 Pt 在催化剂层质量平衡的综合理论。这个理论涉及 Pt 的表面张力、表面氧化状态和溶解动力学。

将研究尺度转向纳米多孔电极水平，迈克尔团队开发了无离聚物超薄催化剂层（一种实现了极大节省催化剂担载量的催化层）的第一个理论模型。基于泊松-能斯特-普朗克理论，这个模型解释了界面孔壁处充电效应和纳米孔隙率对电化学性能的影响。最后，这个模型链接基本材料属性：动力学参数和在纳米多孔电极中具有电流产生的传输性质。

在 NRC，迈克尔同 Kourosh Malek 一起开始了自组装催化层中粗粒度分子动力学的开创性研究，模拟揭示了表皮型离聚物形态的形成，成为了目前广泛实验探索的内容。

沿着这些路线，迈克尔的小组不断地从纳米颗粒研究、孔隙级建模和催化剂层分子建模等领域进行探索。本书概括了最完整的催化剂层模型，它跨越所有的尺度范围，详细说明了催化剂利用和不均匀反应条件的统计效应，最重要的是计算 Pt 利用率的有效因子。迈克尔的团队与学术界、政府建立了广泛的合作关系，将他的理论发现进行试验验证并应用到诊断方法中。

迈克尔所取得的成就为理解燃料电池打开了新的视野，并被多次引用。他当选为国际电化学学会物理电化学司司长，并于 2012 年晋升为西蒙弗雷泽大学的全职教授。这些年来，我们保持良好的联系，已出版了多项关于燃料电池各个方面的联合随访、论文和综述。

我与安德烈·库伊科夫斯基的关系不太一般。我们都毕业于莫斯科的同一精英技术大学的核科学专业（MEPHI），他比我低几届。然而，我们首次相见是在滑雪场，安德烈当时刚成为我们大学高山滑雪队的成员，他是一个优秀的回旋运动员，同时更擅长大回转。我们毕业多年后仍继续在一起训练和比赛，并在苏联科学院的赛车队一起经历了很艰难的情况，成为亲密的私人朋友。在那些日子，对于成年人来说是矛盾的，比赛和科学一样重要。但随着时间流逝，我们的体育活动降级到了不那么令人兴奋的老兵比赛，科学完全征服了我们的心灵。

几年后，就在迈克尔决定在 Jülich 多留 1 年的时候，我获得了一个高级科学家的招人名额，并说服 Jülich 将该职位提供给安德烈，那时候他已经成为低温等离子体放电理论的权威人士。那时他对燃料电池一无所知，却在解决燃料电池理论中出现的非线性方程方面十分在行。他从燃料电池的物理（非工程）模型建模的三维计算开始，同时考虑到主要的影响因素，开创了一个我称之为燃料电池功能映射图的研究方向，这个术语后来被广泛使用。这些图揭示了依赖于集流板尺寸的一些燃料电池部件，这些部件在系统中毫无用处，只是增加体积和重量。

很多高效率的模型均出自于此。但有趣的是，基于这些发现的灵感，我们开始做一些导致燃料电池“饥饿效应”和供应燃料电池合适配方的简单法则的分析建模。安德烈对分析理论非常感兴趣，在我搬到伦敦帝国学院后，他在后来的工作中花了很多精力去计算和分析。在我离开后，我们一起发表了几篇后续文章，包括与迈克尔一起写的《电化学百科全书》专著，也是这本书的原型。

安德烈在 Jülich 的后几年里，展示了巨大的创新和创造力。在 Perry, Newman 和 Cairns 的论文以及我们关于催化层的论文启发下，安德烈将他的理论扩展到更通用的电极领域，适用于各种类型的燃料电池，包括氢燃料电池（PEFC）、直接甲醇燃料电池（DMFC），甚至固体氧化物燃料电池（SOFC）。他将催化层的模型与扩散层和气体供应流道过程描述结合起来，得到了半电池分析模型，该模型已经被工程师用于 PEFC 堆的设计。而在我们早期的工作中，迈克尔和我提出了催化剂层的阻抗基本模型，安德烈则开发了整个燃料电池阻抗的广义物理模型，包括气体通道和气体扩散层中的氧传输。

他发表了一系列关于燃料电池性能下降和电池性能“灾难性”恶化的可能情况机理的原创论文，例如描述了 PEFCs 中沿着气体流道衰减的效应和 DMFC 中甲醇耗尽引起的 Ru 腐蚀。他成功解释了在阳极中氢缺乏的条件下，PEFCs 中外来的“直流”和“回流”扩展。在回流主导下，当阳极侧的氧气减少时，阴极催化层的碳被用作燃料。这个模型解释了在直流/回流界面局部氢氧燃料电池的形成模式，以及由此造成的膜电极上大平板质子电流的原因。

他还对新型诊断方法的背景做出了重要贡献，例如他描述了 PEFC 阳极中无 Pt 点周围的局部电流分布，以及燃料电池阴极 X 射线吸收光谱传输的关键问题。他在相关理论工作基础上发表了许多专利。

安德烈的成果更多，大部分都可以从本书中找到。他是一个孤独的黑客旅行者，平均每年发表 10 篇文章，其中 9 篇都是他独立完成的。这些论文并非同一主题的重复；他的每一次实际工作背后总是有新的想法。尽管他的论文引用和知名程度比迈克尔较低，但这不

会影响这些工作的重要性。鉴于对燃料电池的贡献，他最近获得了著名的国际电化学学会理论电化学 Alexander M. Kuznetsov 奖。

安德烈在 Elsevier 出版了他的第一本关于燃料电池的书，重点阐述了燃料电池性能的分析模型。作为一本巨作，这本书涵盖了他所有的 40 篇论文以及其他作者的关键工作的发现和方法，为在燃料电池领域开展工作的理论学家们提供了全面的指导。然而，相比于当前这本书，它更适合于专业的读者。

自从 15 年前在我的团队中相遇，除了我们一起写的一些综述和一篇的论文外，安德烈和迈克尔并没有合作出版物。这本书讲述了催化剂层阻抗模型的发展——关于如何从阻抗谱“无配合”中获得其参数，对实验操作者非常有用。在这次里程碑式的合作之后，他们似乎找到合适在一起工作的“化学作用”。这些年来，他们各自完成了大量关于燃料电池理论方面的工作，他们协同合作，完成了这本覆盖了 PEFCs 基本理论各个方面的巨著。我很高兴他们能够完成它，令人惊讶的是，这几乎没有妨碍他们的研究工作。

我在这里花大篇幅介绍了本书作者对燃料电池科学的各种贡献，是为了清楚地说明这本书是由专业人士编写的，其中大部分知识是互补的（迈克尔更多地关注微观理论，而安德烈则更多地关注连续模型），但他们的工作都处于燃料电池理论的前沿，并通过他们的理解对本书做出了很多贡献。

(2) 本书结构

第 1 章是这本书中“最精彩”的部分，阐述了从热力学、电化学基本原理到膜电极关键材料的结构与功能等 PEFC 中的基本科学。其旨在为燃料电池领域未来的研究进展提供物理学方法的支撑。

第 2 章详细阐述了聚合物电解质膜结构及功能的方方面面。对水基质子导体进行了详细论述，可以说，水是自然界最喜欢的媒介。本章的核心是离聚物束的自发形成，它囊括了聚合物物理学、大分子自组装、相分离、离子交联聚合物壁的弹性、水吸附行为、质子密度分布、质子和水的耦合传输以及膜性能。

第 3 章介绍了基于催化层的结构模型，可以追溯到 1998 年迈克尔和我在 Jülich 开展的工作。当时，我们已经提出了催化剂层结构的直观图片（图 3.1），但仅有少量来自孔隙率测定研究的数据支持。如今，我们已经通过分子建模和大量演化实验表征对其进行了细化和提炼。值得注意的是，当发生 Pt / C 颗粒的团聚、双峰孔径分布以及在团聚体处形成离子聚合物表层等变化时，这些图片的关键特性仍能够看到。这种结构的重要影响是离子聚合物表层和充水孔不应看做是混合的高效电解质相，孔隙中的水在保持催化剂“活性”方面起关键作用，尽管存在显著降低“效率”的潜在风险。本章中描述的效率因子概念对评估不同的催化剂层设计至关重要。

第 4 章介绍了为处理催化剂层性能模型复杂性而设计的通用建模框架。本章全面涵盖了所有相关的近似和极限情况。它揭示了对组成、孔结构及厚度进行最优化的潜力。此外，它还首次精确描述了催化剂层模型中产生电流的精度水平。这些模型将极化曲线同局部电位形状、浓度和物质通量联系起来。这些工具，即“形状”（或催化剂层的功能图），对于那些对催化剂层性能评估和结构设计优化感兴趣的应用科学家将是非常有用的。

第 5 章进一步讲述了性能模型在 MEA 层面上的影响。物理模型的实际效果由大量极化曲线和阻抗谱的拟合方程得到证实。例如，图 5.9 和图 5.10 通过拟合极化曲线以及分解不同因素对电压损失的贡献，显示了这种方法的突出效能。

只要有足够的输入信息，扩展的“多尺度”和“多物理场”方法就有望快速再现任何种类的燃料电池函数响应：多尺度模型越复杂，可以描述的现象越多，可以找到答案而不提问题。这里概述的迈克尔和安德烈的方法遵循不同的指导原则，驱使我们在 Jülich 迈出第一步：从制定一个感兴趣的科学问题或疑问开始；使用适当的科学概念，构建一个一致的模型，然后开发并解决，并回答相关问题。在这个研究过程中会出现一些新的问题，这时应选择某些应优先解决的问题。其中关键的原则是：模型越简单，并在叠代过程的任何阶段能够提供一致答案越好。这种方法的主旨是根据阿尔伯特·爱因斯坦所说的：“一切都应该尽可能简单，但不是更简单！”

本书引用了大量的文献，但是无法完全包括所有的相关文献。受到两位作者取向、喜好和知识影响以及篇幅限制，一些现有的方法和特定的论文未包括在本书中。但我相信这本书将出现第二版。在第一版之后，作者将从读者那里收到必要的反馈，解决在第一版中忽略的问题，并改正他们指出的差错及印刷错误，这在第一版书中是不可避免的。安德烈也很清楚，这就像是在大回转中（滑雪）总有第一步和第二步一样。

总体来说，这本书写得很好，前面部分很简单，但复杂性逐渐增加。作者试图将数学形式保持尽可能紧凑但仍全面。章节内容尽可能短但是内容丰富，不是太多的实验数据，但包含重要的概念。它适合相关专业博士生和博士后，希望更多了解燃料电池物理学的电化学理论家和实验家，想进入这个领域而对电化学了解不多的物理学家，当然还有在企业工作的电化学工程师。后者通常采用叠代的工程方法，并伴有许多参数非常复杂的方程组，其中一些参数的值甚至是未知的。这本书可以指导他们进行复杂的数学建模。总之，我相信这本书是成功的，但只有未来才能判断我是否正确。

Alexei A. Kornyshev

Professor of Chemical Physics

Imperial College London

London, June 2014

参 考 文 献

- [1] For a review, see M. Eikerling, A. A. Kornyshev, and E. Spohr, Proton-conducting polyelectrolyte membranes; Water and structure in charge. In *Fuel Cells*, Ed. G. G. Scherer, *Advances in Polymer Science* **215**, 15-54, 2008; M. Eikerling, A. A. Kornyshev, and A. R. Kucernak, Water in polymer electrolyte fuel cells; Friend or foe? *Phys. Today* **59**, 38-44, 2006.
- [2] M. Eikerling and A. A. Kornyshev, Modelling the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cell. *J. Electroanal. Chem.* **453**, 89-106, 1998. For later developments, see M. Eikerling, A. S. Ioselevich, and A. A. Kornyshev, How good are the electrodes we use in PEFC? *Fuel Cells* **4**, 131-140, 2004.
- [3] A. A. Kornyshev and M. Eikerling, Electrochemical impedance of the catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells. *J. Electroanal. Chem.* **475**, 107-123, 1999.
- [4] M. Eikerling, S. J. Paddison, L. R. Pratt, and T. A. Zawodzinski, Defect structure for proton transport in a triflic acid monohydrate solid. *Chem. Phys. Lett.* **368**, 108-114, 2003.
- [5] See, for example, a champion paper of that period—F. Maillard, M. Eikerling, O. V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, and U. Stimming, Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility. *Faraday Discuss.* **125**, 357-377, 2004.

- [6] A. Golovnev and M. Eikerling, Theoretical calculation of proton mobility for collective surface proton transport. *Phys. Rev. E* **87**, 062908, 2013.
- [7] Golovnev and M. Eikerling, Soliton theory of interfacial proton transport in polymer electrolyte membranes. *J. Phys. : Cond. Matter* **25**, 045010, 2013.
- [8] S. Vartak, A. Roudgar, A. Golovnev, and M. Eikerling, Collective proton dynamics at highly charged interfaces studied by *ab initio* metadynamics. *J. Phys. Chem. B* **117**, 583-588, 2013.
- [9] M. Eikerling and P. Berg, Poroelastoelectric theory of water sorption and swelling in polymer electrolyte membranes. *Soft Matter* **7**, 5976-5990, 2011.
- [10] L. Zhang, L. Wang, T. Navessin, K. Malek, M. Eikerling, and D. Mitlin, Oxygen reduction activity of thin-film bilayer systems of platinum and niobium oxides. *J. Phys. Chem. C* **114**, 16463-16474, 2010.
- [11] L. Zhang, L. Wang, C. M. B. Holt, B. Zahiri, K. Malek, T. Navessin, M. H. Eikerling, and D. Mitlin, Highly corrosion resistant platinum-niobium oxide-carbon nanotube electrodes for PEFC oxygen reduction reaction. *Energy Environ. Sci.* **5**, 6156-6172, 2012.
- [12] S. G. Rinaldo, W. Lee, J. Stumper, and M. Eikerling, Theory of platinum mass balance in supported nanoparticle catalysts. *Phys. Rev. E* **86**, 041601, 2012.
- [13] S. G. Rinaldo, J. Stumper, and M. Eikerling, Physical theory of platinum nanoparticle dissolution in polymer. *Electrolyte Fuel Cells. J. Phys. Chem. C* **114**, 5775-5783, 2010.
- [14] K. Chan and M. Eikerling, Water balance model for polymer electrolyte fuel cells with ultrathin catalyst layers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 2106-2117, 2014.
- [15] K. Chan and M. Eikerling, Impedance model of oxygen reduction in water-flooded pores of ionomer-free PEFC catalyst layers. *J. Electrochem. Soc.* **159**, B155-B164, 2012.
- [16] K. Chan and M. Eikerling, Model of a water-filled nanopore in an ultrathin PEFC cathode catalyst layer. *J. Electrochem. Soc.* **158**, B18-B28, 2011.
- [17] K. Malek, T. Mashio, and M. Eikerling, Microstructure of catalyst layers in polymer electrolyte fuel cells redefined: A computational approach. *Electrocatalysis* **2**, 141-157, 2011.
- [18] K. Malek, M. Eikerling, Q. Wang, T. Navessin, and Z. Liu, Self-organization in catalyst layers of polymer electrolyte fuel cells. *J. Phys. Chem. C* **111**, 13627-13634, 2007.
- [19] E. Sadeghi, A. Putz, and M. Eikerling, Hierarchical model of reaction rate distributions and effectiveness factors in catalyst layers of polymer electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* **160**, F1159-F1169, 2013.
- [20] See, for example, a pedestrian oriented review—M. Eikerling, A. A. Kornyshev, and A. A. Kulikovsky, Can theory help to improve fuel cells? *Fuel Cell Rev. (IOP)* **1**, 15-24, 2005.
- [21] A. A. Kulikovsky, J. Divisek, and A. A. Kornyshev, Modeling of the cathode compartment of polymer electrolyte fuel cell; Dead and active reaction zones. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3981-3991, 1999.
- [22] A. A. Kulikovsky, J. Divisek, A. A. Kornyshev, Two dimensional simulation of direct methanol fuel cell. A new (embedded) type of current collectors. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 953-959, 2000.
- [23] A. A. Kulikovsky, A. Kucernak, and A. A. Kornyshev, Feeding PEM fuel cells. *Electrochim. Acta* **50**, 1323-1333, 2005.
- [24] M. Eikerling, A. A. Kornyshev, and A. A. Kulikovsky, Physical modeling of fuel cells and their components. In *Encyclopedia of Electrochemistry* **5**, Eds. A. Bard et al., Wiley-VCH, New York, 429-543, 2007.
- [25] M. L. Perry, J. Newman, and E. J. Cairns, Mass transport in gas diffusion-electrodes: A diagnostic tool for fuel cell cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 5-15, 1998.
- [26] A. A. Kulikovsky, The regimes of catalyst layer operation in a fuel cell. *Electrochim. Acta* **55**, 6391, 2010; Catalyst layer performance in PEM fuel cell: Analytical solutions. *Electrocatalysis* **3**, 132-138, 2012.
- [27] A. A. Kulikovsky, A model for DMFC cathode performance. *J. Electrochem. Soc.* **159**, F644-F649, 2012; A model for Cr poisoning of SOFC cathode. *J. Electrochem. Soc.*, **158**, B253-B258, 2011.
- [28] A. A. Kulikovsky. The effect of stoichiometric ratio λ on the performance of a polymer electrolyte fuel cell. *Electrochim. Acta* **49**, 617-625, 2004.

- [29] A. A. Kulikovsky, A model for local impedance of the cathode side of PEM fuel cell with segmented electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **159**, F294-F300, 2012.
- [30] A. A. Kulikovsky, H. Scharmann, and K. Wippermann, Dynamics of fuel cell performance degradation. *Electrochem. Comm.* **6**, 75-82, 2004.
- [31] A. A. Kulikovsky, A model for carbon and Ru corrosion due to methanol depletion in DMFC. *Electrochim. Acta* **56**, 9846-9850, 2011.
- [32] A. A. Kulikovsky, A simple model for carbon corrosion in PEM fuel cell. *J. Electrochem. Soc.* **158**, B957-B962, 2011.
- [33] A. A. Kulikovsky, Dead spot in the PEM fuel cell anode. *J. Electrochem. Soc.* **160**, F1-F5, 2013.
- [34] A. A. Kulikovsky, *Analytical Modelling of Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam, 2010.
- [35] A. A. Kulikovsky and M. Eikerling, Analytical solutions for impedance of the cathode catalyst layer in PEM fuel cell: Layer parameters from impedance spectrum without fitting. *J. Electroanal. Chem.* **691**, 13-17, 2013.

译者前言

近些年来，国内外对燃料电池的研究不断深入，燃料电池技术基于自身的特点及优势在地面、航空航天等领域的应用均取得了较大的进展，但离全面商业化、工程化应用需求仍然存在较大的差距，特别是在航空航天领域的应用需要开展更深入的研究工作。

基于应用背景的差异，燃料电池已经形成 5 种类型，其中 3 种（固体氧化物 SOFC、熔融碳酸盐 MCFC、磷酸盐溶液 PAFC）燃料电池需要在中高温工作（大于 160℃，最高 500~1000℃）。室温型燃料电池包括碱性燃料电池及高分子燃料电池，后者又细分为质子交换膜燃料电池（PEMFC）及直接甲醇燃料电池（DMFC）两种。碱性燃料电池已经在美国 Apollo 航天飞机上得到应用，美国国家航空航天局（NASA）使用了三个碱性燃料电池模块作为 Apollo 飞船的电力来源，其额定功率高达 6kW，并可提高 12kW 的峰值功率。随后，NASA 将质子交换膜燃料电池应用于“双子座（Gemini）”载人飞行计划，Gemini 飞船的主电源由 3 个 1kW 燃料电池模块构成，其中两个模块用于满足飞行任务中的全部电力消耗。随着 Nafion 膜的出现，NASA 再次将质子交换膜燃料电池应用于生物卫星项目中。研究发现，与碱性燃料电池技术相比较，氢氧质子交换膜燃料电池具有更大的优势和发展空间，是未来宇航燃料电池电源系统的重点发展方向之一。

本书的翻译人员均具有多年从事宇航应用燃料电池电源系统技术研究工作的经历，为了实现我国燃料电池技术在宇航领域的应用，在研究过程中调研了大量的国内外文献和相关资料，在众多文献中，正如 Michael Eikerling 博士在序中描述的“这本书在许多方面是独一无二的”，因此选择对本书进行翻译。本书重点介绍“质子在聚合物电解质膜复杂的含水多孔环境中的传输理论以及水在膜内质子传输过程中的吸附过程和分布”，从物理学角度，诠释燃料电池运行过程中的材料特性、运行机理和燃料电池的运行规律。如此深入而全面的分析对于宇航用高可靠氢氧质子交换膜燃料电池技术的研究是不可多得资料。

本书在翻译过程中得到中国空间技术研究院神舟学院制造分院和北京卫星制造厂有限公司的大力支持与帮助。空间燃料电池研究团队负责本书的翻译和审核工作，感谢李思振、冯磊、王景润、陈学成、王楠、谢文、唐林江、刘健等对本书的翻译出版给予的大力支持！

译者

2019 年 3 月

前言

自克里斯蒂安·弗里德里希·肖恩贝和威廉·格罗夫爵士发现和第一次验证燃料电池原理以来，已经过去了 175 年。然而，尽管经过多年的研究，燃料电池仍然是特殊而且昂贵的电源。主要原因是材料成本高和缺乏燃料电池运行的基本知识。

本书中，详细讨论了低温聚物质子交换膜燃料电池（PEM：polymer electrolyte membrane）。低温燃料电池的典型代表包括氢聚合物燃料电池（PEFCs：polymer electrolyte fuel cells）和液体甲醇燃料电池（DMFCs：direct methanol fuel cells）。尽管本书中大部分内容是介绍 PEFCs 的材料及性能模型，但是由于 DMFCs 具有应用于移动手机领域的广泛前景，本书对 DMFCs 的一些特点也进行了介绍。

众所周知，PEFC 是一个高效和环保的电源。燃料电池反应的唯一化学产物是水；废气中既不含二氧化碳也不含有毒性氧化物以及化石燃料燃烧除水外的产物。与内燃机（ICE）相反，燃料电池不产生噪声。燃料电池的另一个优点是简单，比 ICE 简单得多。当打开 ICE 车的整流罩，看见很多管道。在 PEFC 系统中，管道也存在，但它们是不可见的，因为它们是纳米尺寸的。

纳米尺度特征尺寸是电化学能量转换系统特有的结构特征。小维度研究难度的固有性能增益是科学家和工程师在材料和尺寸方面性能研究面临的巨大挑战。电化学特性要求阳极电催化剂材料具有活性表面积，同时阴极的活性表面积也尽可能高；这就意味着燃料电池电极必须设计为多孔复合结构。这个电极和气体扩散层以及质子传导膜一起组成了膜电机组件（MEA：membrane-electrode assembly）。MEA 为分层多孔材料，其中分子化学、物理、电化学和动力均在此交汇。燃料电池性能主要取决于 MEA 的动力学和传输性能，这不是很好理解。本书用大部分篇幅介绍 MEA 及所使用材料的物理特性。

燃料电池无疑是将氢氧反应自由能转换成电能的最好方式。一旦我们有氢，燃料电池是利用其的最好方式。氢的生产、储存和分配是一系列超出本书范围的科学和工程挑战。由于任何自然丰富的电源（如直接的阳光或风）均可用于产生 H_2 ，燃料电池代表未来任何一个高效、低碳和无排放能源经济的绝对重要的组成元素。

像任何潜在的革命性技术转变一样，氢经济引起巨大的期待、忧虑以及怀疑。到目前为止，许多期望还没有实现，但是，也看到了曙光，科学技术的进步是惊人的。有迹象表明，氢经济是全球能源挑战唯一可行的解决方案，而且它实际上正在出现。

在过去几十年中，我们目睹了计算功率（摩尔定律）的指数式增长。20 世纪初，计算机在出现前没有类似物；然而，这正如 100 年前我们仍然依赖于我们的汽车中的 ICE，同时使用热机（煤，天然气和石油发电厂）用于大规模电力生产一样。切尔诺贝利和福岛的核灾难已经破坏了核能发电的未来。电化学能源的快速发展似乎无可替代，而氢燃料电池在这个转变中占据领先地位。重要的是，PEFCs 中的关键参数之一，Pt 催化剂的质量活性，在过去 50 年中也表现出指数生长，这是一个新兴技术的独特标志！

燃料电池科学已经发展成为物理学前沿、化学和工程的交叉学科，难以完全叙述该领

域应用前景的所有方面。我们不得不减少很多有趣的、基础材料方面以及有趣的工程方面的讨论。相反，我们试图集中讨论材料结构和功能的通用方面，例如，流体传输和在多孔介质中的反应以及重要的燃料电池现象，例如，水基质子传输。本书中所选材料反映了作者研究覆盖的重点，我们为没有涉及 PEFC 材料和运行过程中其他研究者认为重要的方面表示道歉。

我要感谢所有的同事们在研讨会等会议和私下讨论对我们的指导。首先，我们都深深感谢 Alexei Kornyshev 参与了我们的燃料电池研究。他具有鼓舞人心的力量，并作为一个讲原则、充满创造力和精力的模范继续为我们服务。我们感谢在 Jülich、洛斯阿拉莫斯和慕尼黑的许多同事、合作者以及学生，我们为在燃料电池研究旅程中的各种延伸合作而感到快乐和荣幸。M. E. 希望对来自工业界、国家研究委员会和大学的专家、学生所做出的无与伦比的贡献表示感谢，他们的工作将要使“低陆平原”转变为燃料电池“流域”。

在我们的妻子 Silke 和 Maria 的坚定支持下，我们才得以完成此书。十分感谢她们给我们时间和鼓励，让我们把这项工作完成。M. E. 希望将他对本书的贡献奉献给 Finn、Liv 和 Edda，感谢他们毫无瑕疵的灵感，希望他们未来能从中受益。

目 录

绪论	1
第 1 章 基本概念	11
1.1 燃料电池的原理和基本布局	11
1.1.1 燃料电池的自然界蓝图	11
1.1.2 电动势	11
1.1.3 单节电池的基本构造	13
1.2 燃料电池热力学	14
1.3 物质传输过程	18
1.3.1 传输过程综述	18
1.3.2 流道中的空气流动	18
1.3.3 气体扩散层和催化层中的传输	20
1.4 电位	21
1.5 热产生和传输	25
1.5.1 阴极催化层中的热产生	25
1.5.2 膜中热产生	26
1.5.3 水蒸气	26
1.5.4 热传导方程	27
1.6 燃料电池的催化作用简介	28
1.6.1 电化学催化基本概念	29
1.6.2 电化学动力学	29
1.7 聚合物电解质燃料电池中的关键材料:聚合物电解质膜	33
1.7.1 膜的研究	33
1.7.2 基础结构图	34
1.7.3 谁是质子最好的朋友?	34
1.7.4 质子和水的耦合传输	35
1.8 聚合物电解质燃料电池关键材料:多孔复合电极	36
1.8.1 催化层形貌	37
1.8.2 Pt 的困境	39
1.8.3 催化层设计	40
1.9 I 型电极的性能	42
1.9.1 理想电极的运行	42
1.9.2 电极运行规则	43
1.9.3 性能模型是什么?	46
1.10 燃料电池模型的空间尺度	47

第 2 章 聚合物电解质膜	49
2.1 简介	49
2.1.1 聚合物电解质膜的结构和运行的基本原理	49
2.1.2 导电能力评估	50
2.1.3 PEM 电导率:仅仅是组成的一个函数?	50
2.1.4 理解 PEM 结构和性能的挑战	53
2.2 聚合物电解质膜的状态	54
2.2.1 PEM 的化学结构和设计	54
2.2.2 水的作用	55
2.2.3 膜的结构:实验研究	57
2.2.4 膜的形貌:结构模型	59
2.2.5 PEM 中水和质子的动力学性质	61
2.3 PEM 结构形成理论和模型	63
2.3.1 带电聚合物在溶液中的聚集现象	63
2.3.2 PEM 自组装的分子模型	67
2.3.3 粗粒度的分子动力学模拟	71
2.4 膜的水吸附和溶胀	77
2.4.1 PEM 中的水:分类体系	77
2.4.2 水吸附现象	78
2.4.3 水吸附模型	79
2.4.4 毛细冷凝作用	79
2.4.5 单孔内水吸收平衡	80
2.4.6 水吸附和溶胀的宏观效应	86
2.4.7 水吸附模型的优点和限制	92
2.5 质子传输	93
2.5.1 水中的质子传输	94
2.5.2 表面质子传输:为何麻烦?	96
2.5.3 生物学和单体中的表面质子传输	97
2.5.4 模拟表面质子传输:理论和计算	98
2.5.5 单孔内质子传输的模拟	100
2.5.6 界面质子动力学的原位算法	102
2.5.7 膜电导率的随机网络模型	111
2.5.8 电渗系数	113
2.6 结束语	115
2.6.1 自组装的相分离膜形态学	115
2.6.2 外界条件下的水吸附和溶胀	116
2.6.3 水的结构和分布	116
2.6.4 质子和水的传输机制	116
第 3 章 催化层结构与运行	117
3.1 质子交换膜燃料电池的能量来源	117

3.1.1	催化层结构与性能的基本原理	117
3.1.2	催化层中结构与功能的形成	119
3.1.3	本章的概述和目标	122
3.2	多孔电极的理论与建模	123
3.2.1	多孔电极理论简史	123
3.2.2	误解与存在争议的问题	125
3.3	如何评估 CCL 的结构设计?	126
3.3.1	粒子半径分布的统计结果	126
3.3.2	Pt 利用率的实验评估方法	127
3.3.3	催化活性	128
3.3.4	基于原子的 Pt 纳米粒子利用率因子	129
3.3.5	统计利用率因子	129
3.3.6	非均匀反应速率分布:效率因子	131
3.3.7	氧消耗过程中的效率因子:一个简单的例子	132
3.4	理论和模型中的最高水平:多尺度耦合	133
3.5	燃料电池催化剂的纳米尺度现象	135
3.5.1	粒子尺寸效应	135
3.5.2	Pt 纳米粒子的内聚能	136
3.5.3	电化学氧化中 CO_{ad} 的活性和非活性位点	139
3.5.4	Pt 纳米颗粒氧化产物的表面多向性	143
3.6	Pt 氧还原反应的电催化	146
3.6.1	Sabatier-Volcano 原理	146
3.6.2	实验观察	148
3.6.3	Pt 氧化物形成和还原	149
3.6.4	ORR 反应的相关机制	151
3.6.5	ORR 反应的自由能	154
3.6.6	解密 ORR 反应	155
3.6.7	关键的说明	157
3.7	水填充纳米孔洞的 ORR 反应:静电效应	158
3.7.1	无离聚物的超薄催化层	158
3.7.2	具有带电金属内壁的充水孔洞模型	161
3.7.3	控制方程与边界条件	162
3.7.4	求解稳态模型	164
3.7.5	界面的充电行为	165
3.7.6	电位相关的静电效应	166
3.7.7	纳米孔洞模型的评价	169
3.7.8	纳米质子燃料电池:一种新的设计规则?	172
3.8	催化层的结构形式及其有效性质	172
3.8.1	分子动力学模拟	174
3.8.2	CLs 原子尺度的 MD 模拟	174