

燃料

电池

RANLIAO DIANCHI

李瑛 王林山 编著

冶金工业出版社

# 燃 料 电 池

李 瑛 王林山 编著

北 京  
冶 金 工 业 出 版 社  
2000

## 内 容 简 介

燃料电池被誉为 21 世纪的能源，洁净无污染。本书用大量篇幅介绍了国际上燃料电池的最新研究成果及应用，较全面地介绍了燃料电池的历史、现状及发展趋势，着重介绍了当今最具发展潜力的五大类燃料电池，即碱性燃料电池 (AFC)、磷酸燃料电池 (PAFC)、质子交换膜燃料电池 (PEMFC)、熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC)、固体氧化物燃料电池 (SOFC)。全书分为两部分，共 12 章。第一部分介绍各种燃料电池的组成、结构及特点，第二部分介绍燃料电池的应用。

本书可供能源、化学、化工、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 / 李瑛，王林山编著。—北京：冶金工业出版社，2000.11

ISBN 7-5024-2669-8

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 49249 号

出版人 卿启云（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 符燕荣 责任印制 李玉山  
北京梨园彩印厂印刷；冶金工业出版社发行；各地新华书店经销

2000 年 11 月第 1 版，2000 年 11 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 10.875 印张；291 千字；334 页；1-2000 册  
**29.80 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)

## 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

2000.05.28

# 目 录

<b>1 概述</b> .....	(1)
1.1 燃料电池 .....	(1)
1.1.1 什么是燃料电池 .....	(1)
1.1.2 燃料电池的构造 .....	(1)
1.1.3 燃料电池 (Fuel Cell) 与电池 (Battery) 的区别 .....	(1)
1.2 燃料电池的特性 .....	(2)
1.2.1 燃料电池的优点 .....	(2)
1.2.2 燃料电池存在的问题 .....	(5)
1.3 燃料电池的发展 .....	(6)
1.4 燃料电池的类型、研究现状及应用 .....	(7)
参考文献.....	(9)
<b>2 电化学基础</b> .....	(11)
2.1 一般电化学基础.....	(11)
2.1.1 基本概念.....	(11)
2.1.2 电池与电极.....	(19)
2.1.3 电池热力学.....	(23)
2.1.4 电极过程动力学.....	(26)
2.1.5 熔盐电池.....	(33)
2.1.6 固体电解质电池.....	(35)
2.2 燃料电池.....	(36)
2.2.1 理想燃料电池.....	(36)
2.2.2 实际燃料电池.....	(39)
2.2.3 气体扩散电极.....	(42)

2.2.4 利用率、气体组成对电池效率的影响	(43)
2.2.5 燃料电池中的能量平衡	(46)
2.2.6 燃料电池的效率	(47)
参考文献	(51)
<b>3 碱性燃料电池</b>	<b>(53)</b>
3.1 绪言	(53)
3.2 AFC 的构成、材料及制作技术	(54)
3.2.1 电极及催化剂	(54)
3.2.2 电解质	(56)
3.2.3 电池堆	(56)
3.2.4 供气系统	(57)
3.2.5 电流收集器	(58)
3.2.6 排水系统	(58)
3.2.7 余热冷却	(59)
3.2.8 控制系统	(59)
3.3 AFC 的性能	(60)
3.3.1 氧化剂的影响	(60)
3.3.2 压力影响	(60)
3.3.3 温度的影响	(61)
3.3.4 寿命	(61)
3.4 AFC 系统	(62)
3.4.1 培根 AFC 系统	(62)
3.4.2 阿波罗 AFC 系统	(63)
3.4.3 双子座飞船 AFC 系统	(63)
3.4.4 零污染机动车公司 AFC 系统	(63)
3.4.5 其它 AFC 系统	(65)
3.5 结语	(66)
参考文献	(66)

<b>4 磷酸燃料电池</b>	.....	(68)
4.1 绪言	.....	(68)
4.2 PAFC 的构成、材料及制作技术	.....	(69)
4.2.1 电极及催化剂	.....	(69)
4.2.2 衬底	.....	(71)
4.2.3 电解质	.....	(72)
4.2.4 基质	.....	(74)
4.2.5 分隔板	.....	(75)
4.2.6 供气系统	.....	(76)
4.2.7 冷却系统	.....	(76)
4.3 PAFC 的性能	.....	(81)
4.3.1 温度的影响	.....	(81)
4.3.2 压力的影响	.....	(83)
4.3.3 反应气体组成及利用率的影响	.....	(84)
4.3.4 杂质的影响	.....	(86)
4.3.5 内阻的影响	.....	(89)
4.3.6 电流密度的影响	.....	(90)
4.3.7 燃料电池的寿命	.....	(90)
4.4 PAFC 的效率	.....	(93)
参考文献	.....	(95)
<b>5 熔融碳酸盐燃料电池</b>	.....	(96)
5.1 绪言	.....	(96)
5.2 电池组成	.....	(97)
5.2.1 概述	.....	(97)
5.2.2 电池元件	.....	(101)
5.2.3 电池结构	.....	(103)
5.2.4 内部重整	.....	(104)
5.3 MCFC 的性能	.....	(107)

5.3.1 压力的影响 .....	(107)
5.3.2 温度的影响 .....	(108)
5.3.3 反应气体组成及利用率对电池性能的影响 .....	(110)
5.3.4 杂质的影响 .....	(112)
5.3.5 电流密度 .....	(116)
5.3.6 运行时间 .....	(117)
5.4 MCFC 的运行 .....	(117)
5.5 结语——MCFC 发展的几个关键问题 .....	(118)
参考文献.....	(120)
<b>6 固体氧化物燃料电池 .....</b>	<b>(122)</b>
6.1 绪言 .....	(122)
6.2 电池组成 .....	(123)
6.2.1 概述 .....	(123)
6.2.2 电池构件 .....	(124)
6.2.3 电池结构 .....	(126)
6.2.4 电池堆构型 .....	(127)
6.2.5 中温 SOFC .....	(131)
6.3 SOFC 性能影响因素 .....	(133)
6.3.1 压力的影响 .....	(133)
6.3.2 温度的影响 .....	(134)
6.3.3 反应气体组成及利用率的影响 .....	(135)
6.3.4 杂质的影响 .....	(139)
6.3.5 电流密度的影响 .....	(139)
6.3.6 运行时间的影响 .....	(140)
6.4 结语 .....	(140)
参考文献.....	(141)
<b>7 质子交换膜燃料电池 .....</b>	<b>(142)</b>
7.1 绪言 .....	(142)

7.2	电池组成	(143)
7.2.1	概述	(143)
7.2.2	电极	(144)
7.2.3	电解质膜	(145)
7.2.4	双极板	(150)
7.3	PEMFC 性能的影响因素	(150)
7.3.1	温度的影响	(151)
7.3.2	压力的影响	(151)
7.3.3	燃料中一氧化碳的影响	(152)
7.4	水管理	(153)
7.5	直接甲醇燃料电池	(154)
7.5.1	概述	(154)
7.5.2	DMFC 结构	(155)
7.5.3	DMFC 性能	(155)
7.6	结语	(156)
	参考文献	(157)
8	燃料电池的燃料	(159)
8.1	绪言	(159)
8.2	工业制氢	(162)
8.3	氢的安全性	(164)
8.4	天然气制氢	(165)
8.4.1	天然气的性质	(166)
8.4.2	天然气净化	(167)
8.4.3	甲烷转化反应	(168)
8.4.4	天然气蒸汽重整制氢	(172)
8.4.5	天然气不完全氧化制氢	(180)
8.4.6	内部重整	(183)
8.5	碳氢化合物制氢	(184)
8.6	甲醇重整制氢	(186)

8.6.1	甲醇重整反应	(187)
8.6.2	甲醇制氢	(189)
8.6.3	轻便式重整器	(191)
8.7	煤制氢	(193)
8.7.1	煤气化制氢	(193)
8.7.2	煤辅助水电解	(196)
8.8	固体生物质制氢	(196)
8.9	水制氢	(198)
8.10	膜制氢	(199)
8.10.1	钯膜渗透机理	(199)
8.10.2	膜重整	(200)
	参考文献	(201)
<b>9</b>	<b>燃料电池应用 I——公用电源</b>	<b>(203)</b>
9.1	绪言	(203)
9.2	燃料电池发电厂	(205)
9.2.1	发展简史	(205)
9.2.2	11MW PAFC 发电厂	(206)
9.2.3	5MW PAFC 试验电厂	(207)
9.2.4	1.3MW PAFC 发电厂	(214)
9.3	MCFC 发电厂	(216)
9.3.1	引言	(216)
9.3.2	2MW MCFC 电厂	(217)
9.3.3	1000kW MCFC 试验电厂	(220)
9.3.4	40MW 生物质燃料 MCFC 电厂模拟	(224)
9.4	SOFC 发电厂	(227)
9.4.1	绪言	(227)
9.4.2	威斯亭豪斯 MW 级开发项目	(227)
9.4.3	直接内部重整 SOFC 联合供电供热系统	(230)
9.4.4	煤燃料 SOFC 电厂	(232)

参考文献.....	(235)
<b>10 燃料电池的应用 II —— 工作电站.....</b>	<b>(237)</b>
10.1 绪言.....	(237)
10.1.1 电力供应——集中还是分散.....	(237)
10.1.2 分散式电站.....	(238)
10.1.3 燃料电池工作电站.....	(238)
10.2 PAFC 工作电站.....	(239)
10.2.1 早期发展.....	(239)
10.2.2 200kW PC25 PAFC 电站 .....	(240)
10.2.3 PAFC 电站在日本的发展 .....	(243)
10.2.4 PAFC 电站运行中故障及消除 .....	(252)
10.3 MCFC 工作电站 .....	(253)
10.3.1 MCFC 工作电站在美国的发展 .....	(253)
10.3.2 MCFC 工作电站在日本的发展 .....	(256)
10.3.3 MCFC 工作电站在欧洲的发展 .....	(257)
10.4 SOFC 工作电站 .....	(258)
10.4.1 小于 25kW 的 SOFC .....	(259)
10.4.2 100kW SOFC 电站-EDB-ELSAM 项目 .....	(262)
10.4.3 近期目标.....	(265)
10.5 PEMFC 工作电站 .....	(266)
参考文献.....	(267)
<b>11 燃料电池的应用 III-便携式电源 .....</b>	<b>(270)</b>
11.1 绪言.....	(270)
11.2 手提式电源.....	(271)
11.2.1 EC-PowerPak-200 型手提式电源 .....	(271)
11.2.2 三洋 250W PAFC 手提式电源 .....	(272)
11.2.3 BALLARD <sup>TM</sup> 轻便电源 .....	(274)

11.2.4	PowerPEM <sup>TM</sup> 轻便电源 .....	(275)
11.2.5	其它轻便电源 .....	(276)
11.3	微型电器用燃料电池电源 .....	(277)
11.3.1	引言 .....	(277)
11.3.2	电池堆设计 .....	(277)
11.3.3	氢气供应 .....	(280)
11.4	通讯用轻便电源 .....	(280)
11.4.1	简介 .....	(280)
11.4.2	系统构造 .....	(281)
11.4.3	系统可靠性 .....	(282)
11.5	教学用轻便燃料电池 .....	(283)
11.5.1	引言 .....	(283)
11.5.2	实验用 AFC .....	(284)
11.5.3	PEMFC 实验系统 .....	(286)
11.6	军用便携式燃料电池电源 .....	(288)
11.6.1	引言 .....	(288)
11.6.2	便携式燃料电池的应用 .....	(290)
11.6.3	近期前景 .....	(290)
11.7	便携式电源的氢气储存方法 .....	(291)
11.7.1	引言 .....	(291)
11.7.2	压缩氢气 .....	(291)
11.7.3	储氢合金 .....	(292)
11.7.4	活泼金属氢化物 .....	(294)
11.7.5	储氢方法比较 .....	(295)
11.7.6	纳米碳管储氢 .....	(296)
	参考文献 .....	(297)
12	燃料电池应用 IV——电动交通工具 .....	(299)
12.1	绪言 .....	(299)
12.2	燃料电池汽车的环境意义 .....	(300)

12.3 燃料电池动力机动车的早期发展	(302)
12.3.1 引言	(302)
12.3.2 通用汽车公司 Electrovan 客车	(303)
12.3.3 科尔迪什燃料电池-蓄电池混合型轿车	(304)
12.3.4 蓄电池的改进	(306)
12.4 燃料电池技术的变迁	(308)
12.5 AFC 动力车	(310)
12.5.1 电化学能源公司 AFC 系统	(310)
12.5.2 尤里卡巴士计划	(311)
12.6 PAFC 动力机动车	(312)
12.6.1 燃料电池交通工具发展计划	(312)
12.6.2 PAFC 城市巴士计划	(313)
12.7 PEMFC 动力机动车	(315)
12.7.1 保拉德研究开发计划	(316)
12.7.2 美国能源部 PEMFC 电动车计划	(320)
12.7.3 安萨尔多燃料电池机动车计划	(322)
12.7.4 其它机动车研究开发	(323)
12.8 PEMFC 用于军舰及潜艇	(324)
12.8.1 军舰和潜艇对 PEMFC 的需求	(324)
12.8.2 潜艇	(325)
12.8.3 海面舰艇	(326)
参考文献	(327)
<b>附录 1 缩略语</b>	(329)
<b>附录 2 燃料电池研究机构网址</b>	(333)

# 1 概述

## 1.1 燃料电池

### 1.1.1 什么是燃料电池

简单地说，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。与火力发电相比，关键的区别在于燃料电池的能量转变过程是直接方式，如图 1-1 所示。

### 1.1.2 燃料电池的构造

与一般电池一样，燃料电池是由阴极、阳极和电解质构成。图 1-2 给出了典型的（单个）燃料电池的构造。

在阳极（负极）上连续吹充气态燃料，如氢气。而阴极（正极）上则连续吹充氧气（或由空气提供），这样就可以在电极上连续发生电化学反应，并产生电流。由于电极上发生的反应大多为多相界面反应，为提高反应速率，电极一般采用多孔材料。各种燃料电池的材料都有各自的特点，将在 3~7 章分别详叙。

### 1.1.3 燃料电池（Fuel Cell）与电池（Battery）的区别

燃料电池（Fuel Cell）与电池（Battery）都是将化学能转变

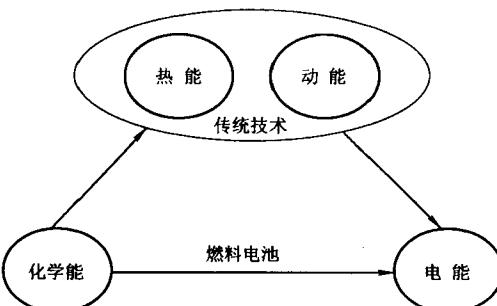


图 1-1 燃料电池直接发电  
与传统间接发电的比较

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<sup>[1,2]</sup>。

在原电池中，化学能被储存在电池物质中。当电池发电时，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。

在日常生活中，除使用上述原电池（也称为一次电池）外，还有一种充电电池，也称二次电池。它是利用外部供给的电能，使电池反应向逆方向进行，再生成电化学反应物质。从能量角度看，就是将外部能量充给电池，使其再发电，实现反复使用的功能。

燃料电池，从理论上讲，只要不断向其供给燃料（阳极反应物质，如 H<sub>2</sub>），及氧化剂（阴极反应物质，如 O<sub>2</sub>），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。

严格地讲，燃料电池是电化学能量发生器，是以化学反应发电；原电池是电化学能量生产装置，可一次性将化学能转变成电能；充电电池是电化学能量的储存装置，可将化学反应能与电能可逆转换。

## 1.2 燃料电池的特性

### 1.2.1 燃料电池的优点

燃料电池之所以受世人瞩目，是因为它具有其它能量发生装

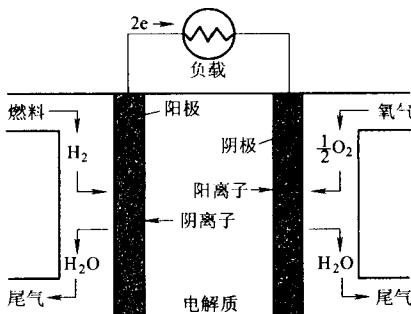


图 1-2 燃料电池的构造示意

置不可比拟的优越性，主要表现在效率、安全性、可靠性、清洁度、良好的操作性能、灵活性及未来发展潜力等方面<sup>[3~8]</sup>。

#### 1.2.1.1 高效率

从理论上讲，燃料电池可将燃料能量的 90% 转化为可利用的电和热。磷酸燃料电池设计发电效率(HHV)42%，目前接近 46%。据估计，熔融碳酸盐燃料电池的发电效率可超过 60%，固体氧化物燃料电池的效率更高。这样的高效率是史无前例的。而且，燃料电池的效率与其规模无关，因而在保持高燃料效率时，燃料电池可在其半额定功率下运行。

燃料电池发电厂可设在用户附近，这样也可大大减少传输费用及传输损失。

燃料电池的另一特点是在其发电的同时可产生热水及蒸汽。其电热输出比约为 1.0，而汽轮机为 0.5。这表明在相同电负荷下，燃料电池的热载为燃烧发电机的 2 倍。

#### 1.2.1.2 可靠性

与燃烧涡轮机循环系统或内燃机相比，燃料电池的转动部件很少，因而系统更加安全可靠。燃料电池从未发生过像燃烧涡轮机或内燃机因转动部件失灵而发生恶性事故。燃料电池系统发生的惟一事故就是效率降低。

#### 1.2.1.3 良好的环境效益

当今世界的环境问题已到了威胁人类生存和发展的程度，这并非危言耸听。据统计，本世纪经历了两次世界大战，但因环境污染造成的死亡人数却超过了战争的死亡人数。而环境污染的发生，多数是由于燃料的使用，尤其大气污染物绝大多数来自于各种燃料的燃烧过程。因此，解决环境问题的关键是要从根本上解决能源结构问题，研究开发清洁能源技术。而燃料电池正是符合这一环境需求的高效洁净能源。

普通火力发电厂排放的废弃物有颗粒物(粉尘)、硫氧化物( $\text{SO}_x$ )、氮氧化物( $\text{NO}_x$ )、碳氢化合物(HC)以及废水、废渣等。燃料电池发电厂排放的气体污染物仅为最严格的环境标准的十分

之一，温室气体 CO<sub>2</sub> 的排放量也远小于火力发电厂。燃料电池中燃料的电化学反应副产物是水，其量极少，与大型蒸汽机发电厂所用大量的冷却水相比，明显少得多。燃料电池排放的废水不仅量少，而且比一般火力发电厂排放的废水清洁得多。因而，燃料电池不仅消除或减少了水污染问题，也无需设置废气控制系统。

由于没有像火力发电厂那样的噪声源，燃料电池发电厂的工作环境非常安静。又由于不产生大量废弃物（如废水、废气、废渣），燃料电池发电厂的占地面积也少。

燃料电池是各种能量转换装置中危险性最小的。这是因为它的规模小，无燃烧循环系统，污染物排放量极少。燃料电池的环境友好性是使其具有极强生命力和长远发展潜力的主要原因。

#### 1. 2. 1. 4 良好的操作性能

燃料电池具有其它技术无可比拟的优良的操作性能，这也节省了运行费用。动态操作性能包括对负荷的响应性、发电参数的可调性、突发性停电时的快速响应能力、线电压分布及质量控制。

燃料电池发电厂的电力控制系统可以分别独立地控制有效电力和无效电力。控制了发电参数，就可以使线电压及频率的输送损失最小化，并减少储备电量及电容、变压器等辅助设备的数量。

通常，电厂增加发电容量时，变电所的设备必须升级，否则会使整个电力系统的安全稳定性降低。而燃料电池发电厂则不必将变电所设备升级，必要时可将燃料电池组拆分使用。

燃料电池还可轻易地校正由频率引起的各种偏差。这一特点提高了系统的稳定性。燃料电池系统具有良好的部分载荷性能，可对输出负荷快速响应，如图 1-3 所示。

#### 1. 2. 1. 5 灵活性

灵活性是指发电厂计划与容量调节的灵活性。这对电力公司及用户来说是最关键的因素及经济利益所在。燃料电池发电厂可在 2 年内建成投产，其效率与其规模无关，可根据用户需求而增减发电容量。