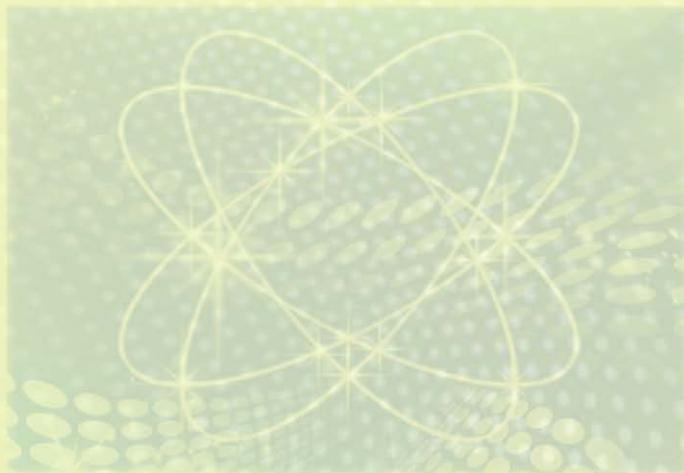


H₂ O₂ 基燃料电池研究与应用

孙丽美 陈庆标 主 编



内蒙古出版集团
内蒙古科学技术出版社

H₂ O₂ 基燃料电池研究与应用

孙丽美 陈庆标 主 编

内 蒙 古 出 版 集 团
内 蒙 古 科 学 技 术 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

H₂O₂ 基燃料电池研究与应用 / 孙丽美,陈庆标主编. —赤峰:
内蒙古科学技术出版社, 2013. 1

ISBN 978-7-5380-2250-6

I. ①H… II. ①孙…②陈… III. ①燃料电池—研究
IV. ①TM911.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 018595 号

出版发行: 内蒙古出版集团

内蒙古科学技术出版社

地 址: 赤峰市红山区哈达街南一段 4 号

邮 编: 024000

电 话: (0476) 8224848 8226867

网 址: www.nm-kj.com

组织策划: 张继武

责任编辑: 宋博虎

封面设计: 永 胜

印 刷: 赤峰金源彩色印刷有限责任公司

字 数: 260 千

开 本: 700 × 1000 1/16

印 张: 13

版 次: 2013 年 1 月第 1 版

印 次: 2013 年 1 月第 1 次印刷

定 价: 26.00 元

前 言

能源短缺以及大量化石能源利用导致的严重的环境恶化已经成为目前全人类所面临的重大问题,寻求洁净高效的能量转换技术已经成为各国政府、企业界、科研院所和高等院校等共同关注的问题。在这样的背景下,燃料电池(Fuel Cell)这一古老的发明又重新成为人们关注的热点。燃料电池是一种高效、环境友好的发电装置,它直接将储存在燃料与氧化剂中的化学能转化为电能。燃料电池技术已被认为是21世纪首选的洁净高效的发电技术,美国把燃料电池列为仅次于基因组计划和超级材料之后的第三项尖端技术。在21世纪改变人类生活的10大实用技术中,燃料电池更被列为第6位。因此,燃料电池技术承载着人类实现高效率 and 零排放发电的梦想。作者多年来一直致力于H₂O₂基燃料电池的研究与开发,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前期的实验结果和作者在国内期刊上发表的论文以及博士学位论文,是作者多年来的劳动结晶。

本书共分为8章,第2,3,4,5,6,7章由孙丽美撰写,第1,8章由陈庆标撰写,全书由孙丽美统筹策划。

本书在撰写过程中,参阅了大量前人的著作文献,在此表示衷心的感谢!

由于作者水平有限,书中不当之处,望广大读者批评指正。

作 者

2012年10月

目 录

第 1 章 燃料电池概述	1
1.1 燃料电池历史回顾	1
1.1.1 燃料电池的定义	1
1.1.2 燃料电池发展历程简介	2
1.2 燃料电池基础	7
1.2.1 燃料电池的工作原理	7
1.2.2 燃料电池的特点	9
1.2.3 燃料电池的分类	11
1.2.3.1 碱性燃料电池(AFC)	12
1.2.3.2 质子交换膜燃料电池(PEMFC)	13
1.2.3.3 磷酸燃料电池(PAFC)	16
1.2.3.4 熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)	18
1.2.3.5 固体氧化物燃料电池(SOFC)	19
1.3 燃料电池热力学	23
1.3.1 理论效率的计算	24
1.3.1.1 理论效率	24
1.3.1.2 燃料电池与热机效率的比较	24
1.3.1.3 燃料电池电动势	26
1.3.2 电池电动势与温度的关系	26
1.3.3 电池电动势与压力的关系	27
1.4 电极过程动力学	30
1.4.1 极化与过电势	30
1.4.2 活化过电势	31
1.4.2.1 活化极化与 Tafel 方程	31
1.4.2.2 减少活化极化的途径	34
1.4.3 浓差过电势	34
1.4.4 欧姆过电势	36
1.4.5 燃料电池的极化曲线	37

1.5 燃料电池效率	39
1.5.1 燃料电池的实际效率	39
1.5.2 燃料电池系统的实际效率	40
第2章 H₂O₂基燃料电池	42
2.1 H ₂ O ₂ 基燃料电池概述	44
2.2 金属 - H ₂ O ₂ 半燃料电池	44
2.2.1 金属半燃料电池的工作原理	44
2.2.2 金属半燃料电池的特点	46
2.2.3 金属 - H ₂ O ₂ 半燃料电池	47
2.2.3 金属 - H ₂ O ₂ 半燃料电池的阳极材料	49
2.2.4 Al - H ₂ O ₂ 半燃料电池	53
2.2.5 Mg - H ₂ O ₂ 半燃料电池	55
2.3 直接醇类 - H ₂ O ₂ 燃料电池	56
2.3.1 直接甲醇燃料电池的发展	56
2.3.2 直接甲醇 - H ₂ O ₂ 燃料电池的工作原理	59
2.3.3 直接甲醇 - H ₂ O ₂ 燃料电池的结构	59
2.3.4 直接甲醇 - H ₂ O ₂ 燃料电池优点	60
2.3.5 直接醇类 - H ₂ O ₂ 燃料电池的阳极	61
2.4 直接硼氢化物 - H ₂ O ₂ 燃料电池	66
2.4.1 直接硼氢化钠 - H ₂ O ₂ 燃料电池的发展	66
2.4.2 直接硼氢化钠 - H ₂ O ₂ 燃料电池的工作原理	69
2.4.3 直接硼氢化钠 - H ₂ O ₂ 燃料电池的结构	69
2.4.4 直接硼氢化钠 - H ₂ O ₂ 燃料电池的阳极催化剂	71
2.4.5 直接硼氢化钠 - H ₂ O ₂ 燃料电池的面临的问题	73
2.5 直接胍 - H ₂ O ₂ 燃料电池	74
2.5.1 直接胍燃料电池发展史	74
2.5.2 直接胍 - H ₂ O ₂ 燃料电池原	75
2.5.3 直接胍燃料电池体系结构	76
2.5.4 直接胍燃料电池阳极催化剂	76
第3章 H₂O₂电还原反应及其催化材料	78
3.1 H ₂ O ₂ 电还原反应及其电极动力学	78
3.2 H ₂ O ₂ 电还原催化剂	80
3.2.1 对 H ₂ O ₂ 电还原催化剂的要求	80
3.2.2 H ₂ O ₂ 电还原催化剂的分类	81

3.3 负载型贵金属纳米催化材料的制备方法	82
3.3.1 浸渍法	83
3.3.2 离子交换法	86
3.3.3 溶胶凝胶法	88
3.3.4 沉淀法	88
3.3.5 液相还原法	92
3.3.6 固相反应法	93
3.4 负载型贵金属纳米催化材料的表征	93
3.4.1 纳米材料表征主要仪器	94
3.4.2 纳米材料表征方法	96
第4章 纳米 Pd 上 H₂O₂ 电还原行为研究	106
4.1 实验试剂及仪器	106
4.2 催化剂表征	109
4.2.1 TEM 表征	109
4.2.2 XRD 表征	109
4.3 电极制备	110
4.4 电极表征	110
4.4.1 SEM 表征	110
4.4.2 电化学表征	111
4.5 H ₂ O ₂ 电还原活性测试	112
4.6 纳米 Pd 上 H ₂ O ₂ 电还原反应	112
4.6.1 旋转圆盘电极上的 H ₂ O ₂ 还原反应	112
4.6.2 H ₂ O ₂ 浓度影响	115
4.6.3 H ⁺ 浓度影响	117
4.6.4 反应温度影响	119
4.6.5 电解质阴离子影响	122
4.7 小结	123
第5章 纳米 Ru 上 H₂O₂ 电还原行为研究	125
5.1 实验试剂及仪器	125
5.2 催化剂表征	125
5.2.1 TEM 表征	125
5.2.2 XRD 表征	126
5.3 电极制备	127
5.4 电极表征	127

5.4.1	SEM 表征	127
5.4.2	电化学表征	128
5.5	H ₂ O ₂ 电还原活性测试	129
5.6	纳米 Ru 催化性能测试	129
5.6.1	纳米 Ru 上典型的 H ₂ O ₂ 电还原曲线	129
5.6.2	H ₂ O ₂ 浓度影响	130
5.6.3	H ⁺ 浓度影响	131
5.6.4	反应温度影响	132
5.6.5	电解质阴离子影响	134
5.6.6	氧化 - 还原处理影响	134
5.7	小结	135
第 6 章	碳载 Pd 及 Pd - Ru 催化剂的制备及性能	137
6.1	实验试剂及仪器	138
6.2	催化剂的制备	138
6.2.1	碳载体预处理	138
6.2.2	催化剂制备	138
6.2.2.1	Pd/C 催化剂制备	138
6.2.2.2	碳载 Pd - Ru 催化剂制备	139
6.3	电极制备	139
6.4	H ₂ O ₂ 电还原活性测试	139
6.5	不同制备方法对 Pd/C 催化剂性能影响	140
6.5.1	催化剂表征	140
6.5.2	不同方法制备的 Pd/C 催化剂上 H ₂ O ₂ 电还原反应性能	142
6.6	碳载体前处理对 Pd/C 催化剂性能的影响	143
6.6.1	催化剂表征	143
6.6.2	碳载体处理前后的 Pd/C 催化 H ₂ O ₂ 电还原反应性能	145
6.7	热处理对 Pd/C 催化剂性能的影响	146
6.7.1	催化剂表征	146
6.7.2	热处理前后的 Pd/C 催化 H ₂ O ₂ 电还原反应性能	148
6.8	碳载 Pd - Ru 催化剂	149
6.8.1	不同比例的碳载 Pd - Ru 催化剂的表征	149
6.8.2	碳载 Pd - Ru 催化剂对 H ₂ O ₂ 电还原反应的催化性能	153
6.9	小结	154
第 7 章	Mg - H ₂ O ₂ 半燃料电池组装及性能测试	155

7.1 实验试剂及仪器	155
7.2 Mg-H ₂ O ₂ 半燃料电池组装与测试	156
7.2.1 质子交换膜的预处理	156
7.2.2 电池电极制备	156
7.2.3 电池组装	157
7.2.4 电池性能测试	157
7.3 电极表征	158
7.4 单池性能测试	159
7.4.1 Pd,Ru 比例对电池性能的影响	159
7.4.2 H ₂ O ₂ 浓度影响	160
7.4.3 H ₂ SO ₄ 浓度影响	162
7.4.4 流速影响	163
7.4.5 温度影响	165
7.4.6 稳定性测试	166
7.5 小结	168
第 8 章 电化学测量	169
8.1 电化学测量概述	169
8.1.1 电化学测量方法及其发展史	169
8.1.2 电化学测量基本原则	170
8.1.3 电化学测量的主要步骤	170
8.2 电化学测量实验的基本知识	171
8.2.1 电极电势的测量	171
8.2.2 电流的测量和控制	171
8.2.3 参比电极	172
8.2.4 典型的研究电极的特性	173
8.3 电化学测量技术	175
8.3.1 基本的电化学变量: 电压、电流和时间	176
8.3.2 电流-电压测量法	176
8.3.3 电化学阻抗谱法	177
8.3.4 循环伏安法	179
参考文献	183

第 1 章 燃料电池概述

能源是发展国民经济和提高人民生活水平的重要物质基础,是直接影响经济发展的一个重要的制约因素,没有能源工业的发展就没有现代文明。人类为了更有效地利用能源,一直在进行着不懈的努力。历史上利用能源的方式有过多次革命性的变革,从原始的蒸汽机到汽轮机、高压汽轮机、内燃机、燃气机等,每一次能源利用方式的变革都能极大地推进现代文明的发展。随着社会向前发展,全世界对能源的需求与日俱增,人们逐渐认识到传统能源有两大弊病:一是储存于燃料中的化学能必须首先转变成热能后才能被转变成机械能或电能,受卡诺循环及现代材料的限制,获得能量的效率只有 33% ~ 35%,大多数的能量白白地损失掉;二是传统的能源利用方式给人类的生活环境造成了巨大的污染,产生大量的废弃物,如废水、废气、废渣、废热等。随着人类物质文明的进步,人类对自身生活环境的质量要求也越来越高,能源的使用量不断地增加,然而由于能源结构的不合理和技术水平的限制,传统能源的消耗造成了严重的环境污染。人类社会的可持续发展面临严峻的环境污染和能源短缺问题。因此,寻求清洁、高效的新能源,提高能源利用率以及保护环境成为全球可持续发展迫切需要解决的重大课题。燃料电池以氢、氧为活性物质,不经过燃烧直接以电化学反应方式将燃料的化学能转化为电能,洁净高效无污染,得到了各国政府和人民的重视,被认为是 21 世纪最有希望的新一代绿色能源动力系统,对解决目前世界面临的能源危机和环境污染这两大难题有重要的意义,有助于实现人类和社会的可持续性发展。

1.1 燃料电池历史回顾

1.1.1 燃料电池的定义

燃料电池是一种能量转换装置,它将存储在燃料中的化学能通过电化学反应直接转换成电能。它的工作原理与一般传统的电池(battery)类似,但其工作方式则不同于电池。电池是集能量存储和转换为一体的装置,即电活性物质通常作为电极材料的一部分存储在电池壳体中,在电池工作(放电)时,其不断被消耗掉,待这些携带化学能的电活性物质消耗到一定程度后,电池就不能继续工作,因此电池的特征是一次只能输出有限的电能,并且电极在电池工作过程中会不断变化。而

燃料电池本身仅仅是一种能量转换装置,并不存储能量。携带能量的燃料和氧化剂被源源不断地输入到燃料电池中,经电化学反应转换为电能,并不断排出产物。此过程中燃料电池的电极并不发生变化,只是提供电化学反应发生的场所。因此燃料电池的特征是只要能够连续地供应燃料和氧化剂,燃料电池就能连续发电,并且电极并不消耗。这种工作方式与汽油和柴油发电机比较接近,即不断地从外部获得燃料,不断输出电能,并不断排放反应产物。但是燃料电池和汽、柴油发电机的发电过程是完全不同的。传统的热机发电要经过几个步骤:首先必须通过燃烧将燃料的化学能转变成热能,然后利用热机(内燃机或蒸汽机)将热能转化成机械能,最后再通过发电机将机械能转换为电能。在这一系列的转换步骤中,燃烧过程产生污染,热机转换过程产生噪声,每一步转换都会造成能量损失,尤其热能转化为机械能时,由于热机效率受卡诺循环的限制,导致发电效率的极大损失。相比之下,燃料电池则是通过其阴阳两电极上发生的电化学反应,直接将化学能转换为电能。转换过程中没有燃烧,不使用热机。因此,燃料电池具有效率高、污染少、噪声低的突出优点。

1.1.2 燃料电池发展历程简介

燃料电池的发明要首先归功于瑞士教授 Christian Friedrich Schönbein,他在 1838 年首先发现了燃料电池效应,即在铂电极上的氢和氧的反应会产生电流。随后在 1839 年,英国法官和科学家 Willian Robert Grove 爵士所做的电解作用实验——使用电将水分解成氢和氧,当时 Grove 称之为气体电池(gas battery),是人们后来称之为燃料电池的第一个装置。Grove 推想到:如果使氧和氢发生反应就有可能使电解过程逆转产生电。为了证实这一理论,他将两条白金带放入两个密封的瓶中,一个瓶中盛有氢气,另一个瓶中盛有氧气,当将这两个容器浸入稀释的硫酸溶液时,电流开始在这两个电极之间流动,盛有气体的瓶中生成了水。为了提高电压,Grove 将四组这样的装置串联起来,就构成气体电池,如图 1-1 所示。此装置就是公认的全世界第一个燃料电池。现在,每年在瑞士卢塞恩市举办的欧洲燃料电池论坛上设有以 Christian Friedrich Schönbein 命名的奖牌,在英国每两年召开一次以 Grove 命名的燃料电池国际会议,就是纪念这两位燃料电池的奠基人和发明人。

“燃料电池(fuel cell)”这一名词是直到 1889 年才由化学家 L. Mond 及其助手 C. Langer 提出。两位科学家认识到 Grove 气体电池这种装置需要大的反应面积才能产生大的电能,因此他们在电池的结构设计上进行了大幅度改进。首先他们将一种不导电的多孔隔膜材料用稀硫酸浸泡,然后在隔膜的两侧各放上一片多孔的铂片,铂片上覆盖有一层铂黑。铂黑充当电极反应催化剂。最后将他们一组一组的叠加在一起,中间用纸板、木头、橡胶等绝缘材料做成框架,形成气室,使得膜的

一侧与氢气接触,另一侧与氧气接触。这种电池在工作电压为 0.73V 时输出 3.5 mA/cm^{-2} 的电流密度。但是他们发现电压每小时下降 10%, 并且电解质不稳定。

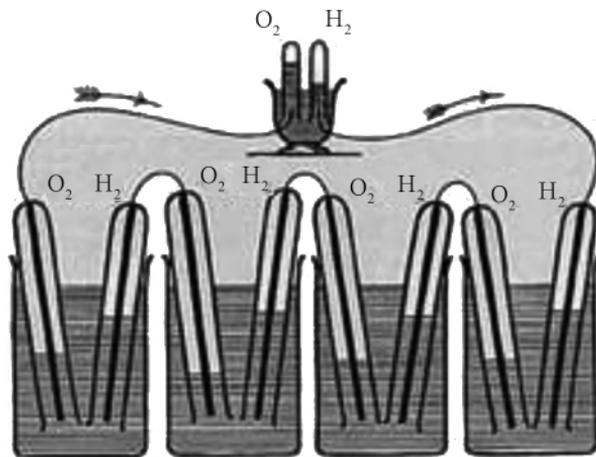


图 1-1 William R. Grove 爵士的气体电池示意图

此后, Friedrich Wilhelm Ostwald(1909 年诺贝尔化学奖获得者) 建立了燃料电池工作原理的基本理论, 并在 1893 年从实验上测定了燃料电池各个组成部分之间的相互关系及作用, 如电极、电解质、氧化剂和还原剂、阴离子和阳离子等。Ostwald 关于燃料电池的理论为后来的燃料电池研究者奠定了基础。

19 世纪是诸多科学原理和科学技术诞生的世纪, 燃料电池就是其中之一。但是当时的科技水平还不足以将燃料电池这种技术发明转化成为商品。到了 19 世纪末期, 内燃机技术崛起并迅速发展, 与其配套的化石燃料(煤、石油等) 的开发与使用也大规模地展开, 基于内燃机技术的交通运输工具开始普及。以氢气为燃料的燃料电池的研发便失去了需求的推动, 于是被人们逐渐淡忘了, 燃料电池的发展基本进入了停顿期。这期间燃料电池发展的几个主要事件是: 1902 年, Reid 提出了碱性燃料电池(alkaline fuel cell) 的概念, 增加了燃料电池的种类; 1923 年, A. Schmid 提出了气体扩散电极(gas diffusion electrode) 的概念, 这种电极概念一直沿用到今天; 1932 年, G. W. Heise 以蜡为防水剂制备出了憎水电极, 这是现在气体扩散电极的雏形; 20 世纪 50 年代, 美国通用电气公司(General Electric Co., GE) 和联合碳化物公司(Union Carbide Co.) 分别制备出了以聚四氟乙烯为防水剂的多孔气体扩散憎水电极, 已经很接近目前氢氧燃料电池常用的电极。

英国剑桥大学的工程师 Francis Thomas Bacon, 对前人的设计作了多次修改, 用

比较廉价的镍网代替白金电极,用不易腐蚀电极的硫酸电解质代替碱性的氢氧化钾,设计出了第一个碱性燃料电池(alkaline fuel cell, AFC)。虽然有了燃料电池的雏形,但也仅仅处于试验阶段,在经历 27 年后, Bacon 才真正制造出能工作的燃料电池。1959 年,他生产出一台能够提供焊机使用的 5kW 的燃料电池组,使得这项技术走出实验室。图 1-2 为培根博士及其 5kW 燃料电池。1960 年,美国太空署为了发展太空科技而开始研究燃料电池并实用化,成功地应用于阿波罗登月飞船。图 1-3 为阿波罗登月飞船上使用的 1.5kW 的碱性燃料电池。自此开始,氢氧燃料电池广泛应用于宇航领域。1965 年,燃料电池正式应用于太空船双子星 5 号,为美国太空计划中的电力供应系统,因为产物是纯净的水,也作为太空人饮用水的维生系统。此后,燃料电池在太空行动中,如阿波罗 7 号至 17 号(1968—1972)、太空梭等担负起重大责任。



图 1-2 培根博士及其 5kW 燃料电池

碱性燃料电池在航天应用上的优异表现增加了人们对燃料电池技术的信心,因此上世纪 60 年代后期,开始从事燃料电池研究的机构不断增加。特别是 1973 年发生了石油危机,世界各国开始真正认识到能源的重要性,纷纷开始寻找各种途径来降低对石油进口的依赖。通过提高能源的利用率来减少需求显然是有效的方法之一,燃料电池作为一种潜在的高效能量转换技术,在这种背景下重新引起了人们的重视。接下来人们逐渐认识到,化石燃料的大量使用排放出大量温室气体导致全球变暖、环境污染加剧的现象。因此必须改变现在的能源利用方式,必须寻

找洁净高效的能量转换技术。燃料电池作为一种洁净高效的发电装置,成了全球的研究热点。从 20 世纪 70 年代开始,燃料电池的研究进入快速发展阶段,各种不同类型的燃料电池纷纷问世,新材料和新工艺不断出现,比如,1972 年杜邦公司成功地开发了一种聚物质子交换膜 Nafion[®](聚四氟乙烯磺酸膜),解决了长期困扰人们的燃料电池固体电解质膜材料的关键问题。再如,1986 年美国洛斯阿莫斯国家实验室(LANL)发明了可以大大降低铂催化剂用量的电极立体化设计方法。随着一系列突破性研究成果的出现,燃料电池也开始走出实验室,进入普通人的视野。1993 年加拿大巴拉德公司(Ballard Power System)推出了世界上第一辆以质子交换膜燃料电池为动力的公共汽车。这种汽车以氢气为燃料,唯一的排放物是水,这使人们看到了燃料电池的魅力。今天,在北美和欧洲等一些城市,以燃料电池为动力的公共汽车正在进行示范运行。主要汽车制造商们不断地在展示他们的燃料电池示范样车。许多医院、学校、办公楼、水处理厂等都安装了燃料电池在进行示范运转。表 1-1 列出了燃料电池发展史上的一些关键性发明和标志性成果。



图 1-3 阿波罗登月飞船上使用的 1.5kW 的碱性燃料电池

表 1-1 燃料电池发展史上的一些关键性发明和标志性成果

年代	事件
1838	Schöenbein 发现了燃料电池效应
1839	Grove 发明第一个燃料电池,当时称之为气体电池
1889	Mond 和 Langer 改进了气体电池结构,并正式提出“燃料电池”的名称
1896	Jacques 研制成功第一个数百瓦的煤燃料电池 1897 能斯特发明“能斯特物质”——YSZ
1899	施密特发明第一个空气扩散电极
1902	Reid 提出了碱性燃料电池的概念,丰富了电池的种类
1923	Schmid 提出气体扩散电极的概念,并沿用至今
1932	Heise 开发出了以石蜡为防水剂的憎水电极
1959	Bacon 研制成功 5kW 碱性燃料电池系统, Allis - Chalmers 推出了第一辆碱性燃料电池拖拉机
1960	通用电气公司开发成功质子交换膜燃料电池
1962	质子交换膜燃料电池应用于双子星座飞船
1965	碱性燃料电池应用于阿波罗登月飞船
1967	通用汽车公司开发成功第一辆碱性燃料电池电动汽车 Electrovan
1970	科尔迪什组装了第一辆 AFC - 铅酸电池混合动力轿车
1972	杜邦公司开发出全氟磺酸质子交换膜 Nafion [®] , 至今仍是燃料电池唯一可用的质子膜
1979	美国纽约完成了 4.5MW 磷酸燃料电池电厂的测试
1986	洛斯阿拉莫斯国家实验室发明了大幅降低铂催化剂用量的电极立体化设计方法,同时开发成功第一辆磷酸燃料电池公共汽车
1988	第一艘碱性燃料电池潜艇在德国下水进行试航
1991	日本千叶 11MWK 磷酸燃料电池试验电厂达到设计功率
1993	巴拉德电力系统公司开发成功第一辆质子交换膜燃料电池公共汽车
1996	美国加利福尼亚州的 2MW 试验电厂开始供电
2002	第一艘质子交换膜燃料电池 U212A 级潜艇在德国哈德威造船厂建成并下水试航,2005 年装备德国海军服役。

燃料电池在中国的发展始于 1958 年,原电子供应部天津电源研究所最早开展了熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)研究。70 年代在航天事业的推动下,中国燃料电池的研究曾呈现出第一次高潮,期间中国科学院大连化学物理研究所研制成功的

两种类型的碱性石棉膜型氢氧燃料电池系统(千瓦级),均通过了例行的航天环境模拟试验。1990年中国科学院长春应用化学研究所承担了中科院质子交换膜燃料电池(PEMFC)的研究任务。到上世纪90年代中期,国家科技部与中科院将燃料电池技术列入“九五”科技攻关技术,中国进入了燃料电池研究的第二个高潮。2000年,大连化学物理研究所与中科院电工研究所完成30kW车用燃料电池的全部试验工作。燃料电池不仅可以为现代交通工具提供理想的动力源,消除对环境的污染,也可以作为分散的小型发电装置,为数以亿计的用电设备提供电能,因此,燃料电池技术是21世纪对人类生活具有重大影响力的十大技术之一。

1.2 燃料电池基础

1.2.1 燃料电池的工作原理

燃料电池(无论哪种类型)都是由阴极、阳极、电解质这三个单元构成。电解质通常介于阳极和阴极之间,其具有双重作用,传导离子与阻止燃料和氧化剂的直接接触。阳极是燃料发生氧化反应的场所,生成阳离子并给出自由电子;阴极是氧化剂发生还原反应的场所,得到电子并产生阴离子。燃料电池中从化学能到电能的全部转换过程都是通过这三个基本单元来完成的。阳极产生的阳离子或者阴极产生的阴离子通过质子导电而电子绝缘的电解质运动到相对应的另外一个电极上,生成反应产物并随未反应完全的反应物一起排到电池外。与此同时,电子通过外电路由阳极运动到阴极,使整个反应过程达到物质的平衡与电荷的平衡,外部电器就获得了燃料电池所提供的电能。我们以酸性电解质的氢氧燃料为例来说明燃料电池的工作原理。如图1-4所示,氢气作为燃料被连续地输送到燃料电池的阳极,在阳极电催化剂的作用下,发生电化学氧化反应(阳极反应,式1-1),生成质子,同时释放出两个自由电子。质子通过酸性电解质从阳极传递到阴极,自由电子则通过电子导体从阳极流经负载后运动到阴极。在阴极上,氧气在催化剂的作用下,发生电化学还原反应(阴极反应,式1-2),即与从电解质传递过来的质子和从外电路传递过来的电子结合生成水分子。总的电池反应(式1-3)显然与氢气和氧气的燃烧反应是一样的。但是发生燃烧反应时,氢气与氧气直接接触,释放出的是热能。而在燃料电池中,氢气和氧气并无直接接触,他们的氧化和还原在各自的电极上进行,由于两个电极反应的电势不同,从而在两个电极间产生电势差,其推动电子从电势低的阳极向电势高的阴极流动,并释放出电能。就和水从高处流往低处时,势能转化为动能是一个道理。从燃料电池的工作原理可以看出,燃料电池是一个能量转化装置,只要外界源源不断地提供燃料和氧化剂,燃料电池就能持续发电。

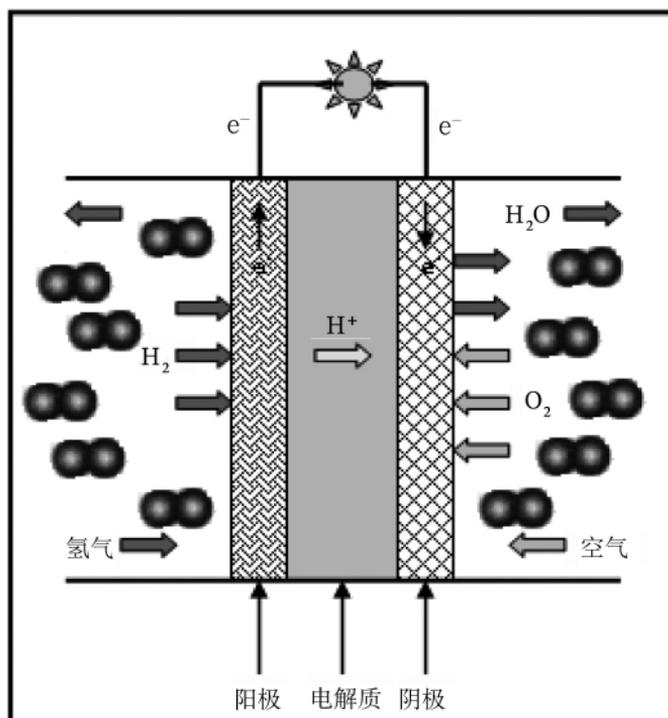
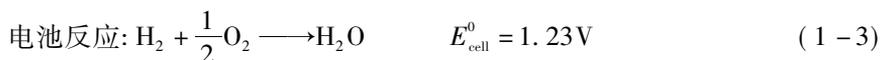
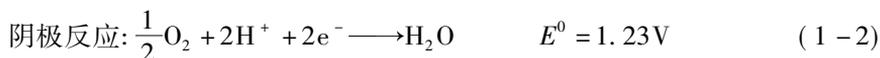
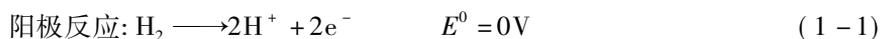


图 1-4 酸性电解质氢氧燃料电池基本原理示意图



对于以氢气作为燃料的电池反应,其化学反应的 Gibbs 自由能变化与电池电动势可由式(1-4)计算:

$$\Delta G = -nFE \quad (1-4)$$

其中, F 是法拉第常数,单位 C/mol ; n 是反应电子数,单位个; E 是电池的可逆电位,单位 V 。

由于不可避免的损耗,一个实际的燃料电池输出的电压总是低于热力学理论计算的电压。典型的燃料电池 $I-V$ 曲线如图 1-5 所示。