

可再生能源丛书

燃料电池

毛宗强 等编著



化学工业出版社

可再生能源丛书

燃 料 电 池

毛宗强 等 编著



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 / 毛宗强等编著. —北京：化学工业出版社，
2005. 3

(可再生能源丛书)

ISBN 7-5025-6684-8

I. 燃… II. 毛… III. 燃料电池 IV. TM911. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 012262 号

可再生能源丛书

燃 料 电 池

毛宗强 等编著

责任编辑：侯玉周

文字编辑：颜克俭

责任校对：陈 静 李 军

封面设计：关 飞

*

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

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 27 1/4 字数 522 千字

2005 年 4 月第 1 版 2005 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6684-8/TK · 21

定 价：48.00 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

《燃料电池》编写人员名单

第1章：毛宗强（清华大学），谢晓峰（清华大学）；

第2章：2.1节 王宇新（天津大学），2.2节 李庆峰（丹麦技术大学），
2.3节 徐柏庆（清华大学），2.4节 王利生、葛凯勇、张立芳（北京
京飞驰绿能公司），2.5节、2.6节 王诚（清华大学），2.7节 潘牧
(武汉理工大学)；

第3章：谢晓峰（清华大学），刘志祥（清华大学）；

第4章：马紫峰（上海交通大学）；

第5章：陆天虹（南京师范大学），邢巍（中国科学院长春应用化学研究所）；

第6章：朱新坚（上海交通大学）；

第7章：7.1节 夏长荣（中国科学技术大学），7.2节 朱斌（瑞典皇家工
学院），7.3节 毛宗强（清华大学）、高瑞峰（清华大学）；

第8章：曹余良（武汉大学），庄林（武汉大学）；

第9章：毛宗强（清华大学），谢晓峰（清华大学），刘志祥（清华大学）。

序

可再生能源，包括太阳能、风能、生物质能、水能、地热能、海洋能，是广泛存在、用之不竭、可以自由索取、最终可依赖的初级能源。直至近二三百年化石能源得以大规模开发使用以前，它一直是人类赖以生存与发展的主要能源来源。当前，化石能源与核裂变能已成为最主要的商品能源，可再生能源中只有水能在商品能源中占有明显的份额。自20世纪70年代开始，人们认识到根据当今化石能源的开发使用力度，它将在几十至一百多年间衰竭，对于人类未来能源可持续供应来说，我们又将重新进入可再生能源为主的新时期。

与化石能源相比，可再生能源具有能量密度低；随着季节、昼夜与气候条件的变化而变化，不连续；难于携带和运输等特点。若要取代化石能源则需解决一系列科学技术问题和经济性能问题，整个过程需要长时间的持续努力。可喜的是，近年来，可再生能源的开发利用得到了日益增强的重视与支持，取得了一些重要的进展，大大增强了人类在化石能源衰竭后仍能依赖可再生能源可持续发展的信心。

化学工业出版社组织出版的《可再生能源丛书》，由各领域的知名专家编写，将为广大读者提供有关知识、进展情况和今后工作的方向，动员大家来更好地参与和支持开发利用可再生能源的伟大事业。相信定会受到大家的欢迎，取得预期的效果。

中国科学院院士、中国太阳能学会名誉理事长

严陆光

2004年10月

于北京

序 言

清华大学核能与新能源技术研究院责任教授毛宗强博士组织中外的中青年华人科学家合作编写了《燃料电池》一书。当本书编者邀请我为其作序时，我很爽快地答应了。本书作者是我的老朋友，我们相识 30 多年了，当年，我们都叫他阿毛。阿毛 1970 年毕业于清华大学化学工程系，1982 年获清华大学硕士学位，1993 年又获得英国博士学位。我很佩服阿毛刻苦钻研、不断攀登的勇气，原来从事化学工程，一切顺利，却在接近不惑之年毅然投入燃料电池领域，克服了许多困难，取得了今天的成绩。国家科技部设立国家重大基础理论研究项目（973）后，毛教授为我国第一个氢能 973 项目的首席科学家。他积极组织更多的科学家参与这一项目。几年来，973 项目在制氢、储氢和用氢方面都取得可喜的进展，并培养了一批新人，结交了不少国际氢能界的朋友，促进了我国氢能科技的发展。

燃料电池是利用氢的化学能发电的一种电化学发电装置，燃料电池已经有 160 多年的历史，经过几代人的不懈努力，今天已有不同原理、不同结构的多种类型的燃料电池。

燃料电池已经在大到潜水艇、飞机、汽车、分布式电站，小到笔记本电脑、手机等不同的领域及其产品上，广泛地向人们展示其高效、环保的崭新面貌，燃料电池必将进入我们的社会，改变人们的生活习惯，为可持续发展做出积极的贡献。

本书各章节的作者都是燃料电池领域优秀的中青年科学家、学者和技术人员，有多年从事燃料电池研究的理论基础和实践经验。因此，他们合作完成的本书将会对我国燃料电池的发展有益，对从事燃料电池策划、科研、开发、应用的人员有很大的参考价值。

中国太阳能学会理事长 石定寰
2005 年 3 月

前　　言

氢能是人类未来的能源，燃料电池是利用氢能最好的方式。氢能和燃料电池是当前科技界最热门的话题之一。

燃料电池不是我们通常所说的“电池”，而是一种电化学发电装置。它将燃料和氧气的化学能通过电化学反应而不是燃烧转变成电能，因而具有更高的效率、更低的污染排放。燃料电池可以用于所有需要电力的场合。

自从 1839 年燃料电池问世以来，人们一直孜孜不倦地研究改进它，并在许多场合应用。燃料电池用于航天、军事领域，已经不是秘密。德国海军 U31 潜艇，由于采用燃料电池作为辅助动力，在军事潜艇发展史上留下浓重的一笔。

汽车是燃料电池最引人注目的应用领域。燃料电池车的商业化示范运行已有不少年头。例如，1998~2000 年已经在加拿大温哥华、美国芝加哥分别完成了燃料电池公共汽车（FCB）商业化示范运行，美国的 3 辆 FCB 总共运行 11.8 万公里，运送 20.5 万人次。美国通用汽车公司（GM）的燃料电池小轿车在 2000 年悉尼奥运会上为马拉松长跑选手开道；2002 年 5 月戴姆勒-克莱斯勒公司的甲醇重整制氢小轿车从美国西海岸旧金山出发，横穿美国大陆，到达首都华盛顿，行程 5000 多公里，历时 16 天，最高时速达 160km，平均时速达 60km；2002 年，美国通用（GM）公司的线传动氢燃料电池汽车在展览会上亮相，该车以燃料电池为动力。所有动力部分都安装在约 30mm 厚的底盘中，没有传统的驾驶方向盘，全车很像一个大滑板。表明燃料电池已经可以“随心所欲”地进行布置。目前，大约近百辆燃料电池小轿车在全世界运行。更大规模的燃料电池公共汽车的示范运行正在欧洲展开，戴姆勒-克莱斯勒的 30 辆 FCB 在斯图加特、伦敦、巴塞罗那等 10 个大城市和普通公共汽车一样载客运营，另有 3 辆 FCB 在澳大利亚的珀斯示范，戴姆勒-克莱斯勒还有 3 辆 FCB 将于 2005 年 9 月在北京示范运营。中国自制的 FCB 已经在 2004 年 5 月和戴姆勒-克莱斯勒的燃料电池车一起驶过天安门。当然，和现有的汽油车、柴油车的数量相比，燃料电池车的数目还是微乎其微，但是它们却代表了汽车的发展方向，是汽车工业新篇章的开始。

分布式燃料电池热电站是当前燃料电池应用的另一重要方面。目前，全世界共有 200 多台 200kW 的各种类型的燃料电池电站在运行，千瓦级家用燃料电池热电联供小电站也已经试制成功。

燃料电池在小型电器领域也有不俗的表现。燃料电池将取代现有的电池，成

为笔记本电脑、掌上电脑等的电源，届时，人们可以尽情享受高科技的乐趣，而不会遇到电能不足的尴尬。

目前，燃料电池商业化的障碍在于其价格偏高。大规模生产可以降低成本，但是在现阶段，燃料电池技术的革新更重要。燃料电池还没有定型，人们改进燃料电池的热情一直未减。新型直接甲醇燃料电池、高温质子交换膜燃料电池、低温固体氧化物燃料电池和微型燃料电池正在发展中，新技术、新材料、新工艺不断涌现。

有关燃料电池的中文书已经出版了几本，它们在普及燃料电池知识方面功不可没。编者希望能有专著对我国燃料电池领域的工作者有较大的启发，为此，邀请国内外知名中青年科学家参加编写本书。这些中青年科学家都是不同燃料电池领域里的佼佼者，他们工作在燃料电池研制开发第一线，从事了多年实际工作，有丰富的经验和很深的造诣。他们的著作肯定会对我国燃料电池工作者有所帮助。

由于中青年科学家都非常繁忙，他们能在百忙之中抽空著书，十分难能可贵，本人对此表示衷心的感谢。同时也对其他答应参加但最终没有时间完稿的同仁表示谢意。燃料电池是世界上高速发展的科技领域，人才济济，由于本书的篇幅限制，不能请所有的中青年科学家参与，编者也特别借此机会表示真诚的歉意，并希望今后有机会合作。

由于时间仓促和编者水平有限，本书难免会有疏漏、不妥之处，恳请读者批评指正，以便再版时更正。

毛宗强
于清华大学荷清苑
2004年12月

内 容 提 要

本书是《可再生能源丛书》中的一本。

本书密切结合当前燃料电池的最新研究成果，对燃料电池的关键材料开发、工程技术应用进行了较为详尽的分析与总结。全书共分为9章，第1章简单介绍了燃料电池的发展历史、电化学原理以及燃料电池的分类，作为深入了解燃料电池的基础。第2章～第8章对7种类型的燃料电池分别进行阐述，重点在第2章的质子交换膜燃料电池、第5章的直接醇类燃料电池、第7章固体氧化物燃料电池与第8章的金属/空气燃料电池。在第9章简单介绍了燃料电池的应用状况与发展前景，反映了近年来燃料电池的最新科技成果和未来发展趋势。

本书以材料科学为基础，内容全面而新颖，能反映燃料电池技术各领域的最新研究进展，适于从事燃料电池研究与工程开发的科技工作者阅读，也可作为高年级本科生、研究生的教学参考书。

目 录

第 1 章 燃料电池概述	1
1. 1 燃料电池的发展历史	1
1. 1. 1 燃料电池早期的发展	1
1. 1. 2 几种燃料电池的发展历史	3
1. 1. 3 燃料电池的著名人物	7
1. 1. 4 燃料电池发展里程碑	10
1. 2 电化学原理	11
1. 2. 1 基本原理	11
1. 2. 2 燃料电池的热力学	12
1. 2. 3 燃料电池的动力学	15
1. 2. 4 燃料电池效率	19
1. 3 燃料电池的类型	21
1. 3. 1 碱性燃料电池	21
1. 3. 2 磷酸燃料电池	22
1. 3. 3 熔融碳酸盐燃料电池	23
1. 3. 4 质子交换膜燃料电池	25
1. 3. 5 固体氧化物燃料电池	27
1. 3. 6 几种特殊类型的燃料电池	29
参考文献	31
第 2 章 质子交换膜燃料电池	33
2. 1 质子交换膜燃料电池双极板	33
2. 1. 1 双极板的功能和特点	33
2. 1. 2 双极板流场形式	33
2. 1. 3 双极板的种类	39
2. 1. 4 总结与展望	45
2. 1 节参考文献	46
2. 2 质子交换膜	47
2. 2. 1 概述	47
2. 2. 2 全氟型磺酸膜及其质子交换膜燃料电池技术现状	48

2.2.3 全氟型磺酸膜的改性	51
2.2.4 非全氟型磺酸膜及其复合膜	56
2.2.5 酸碱高分子膜	66
2.2.6 高温质子交换膜燃料电池实验	69
2.2节参考文献	73
2.3 质子交换膜燃料电池电催化剂	82
2.3.1 概述	82
2.3.2 电催化剂的制备方法	83
2.3.3 电催化剂的表征方法	86
2.3.4 质子交换膜燃料电池的阳极催化剂	90
2.3.5 质子交换膜燃料电池的阴极催化剂	105
2.3.6 展望	113
2.3节参考文献	114
2.4 膜电极的制备技术	117
2.4.1 概述	117
2.4.2 气体扩散层材料	119
2.4.3 膜电极的制备	129
2.4.4 薄层膜电极的制备	135
2.4.5 结论	138
2.4节参考文献	138
2.5 质子交换膜燃料电池的性能特性	140
2.5.1 理论电压	140
2.5.2 能量转换效率	142
2.5.3 电性能	143
2.5.4 温度特性	144
2.5.5 压力特性	146
2.5.6 CO 的影响	147
2.5.7 寿命	148
2.5.8 电堆性能特性	149
2.5.9 性能挑战	151
2.5节参考文献	153
2.6 质子交换膜燃料电池模型概述	154
2.6.1 电化学模型	154
2.6.2 质量传递模型	157
2.6.3 传热传质模型	163

2.6 节参考文献	167
2.7 质子交换膜燃料电池发电系统设计	170
2.7.1 燃料电池系统构成与技术要求	170
2.7.2 空气供给系统	172
2.7.3 氢源及供给系统	173
2.7.4 加湿系统	178
2.7.5 冷却系统	180
2.7.6 控制系统	181
2.7 节参考文献	181
第3章 碱性燃料电池	183
3.1 概述	183
3.1.1 发展历史	183
3.1.2 工作原理	184
3.2 电池结构	184
3.2.1 电极	184
3.2.2 电解质	186
3.2.3 排水方法	186
3.2.4 CO ₂ 毒化问题	187
3.3 碱性燃料电池与质子交换膜燃料电池的比较	187
3.4 碱性燃料电池的应用	189
参考文献	192
第4章 磷酸型燃料电池	194
4.1 发电原理	194
4.2 特点与工作条件	194
4.2.1 特点	194
4.2.2 工作条件	195
4.3 工作条件对电池性能的影响	195
4.3.1 工作压力的影响	195
4.3.2 工作温度的影响	196
4.3.3 燃料的影响	196
4.3.4 氧化剂组成和利用率的影响	198
4.4 磷酸型燃料电池系统基本组成	198
4.4.1 燃料电池本体	198
4.4.2 燃料转化装置	199
4.4.3 热量管理单元	200

4.4.4 系统控制单元	202
4.5 磷酸型燃料电池关键材料	204
4.5.1 电催化剂	204
4.5.2 三相电极作用原理与电极结构	205
4.5.3 电解质与隔膜	208
4.5.4 双极板	209
4.6 磷酸型燃料电池技术的现状与未来	209
参考文献	210
第5章 直接醇类燃料电池	212
5.1 工作原理	212
5.2 基本结构	213
5.3 直接醇类燃料电池的研发概况	213
5.3.1 氢作燃料的不安全性	213
5.3.2 直接醇类燃料电池的发展概况	214
5.3.3 直接醇类燃料电池还存在的问题	216
5.4 阳极催化剂	217
5.4.1 甲醇氧化的机理研究	217
5.4.2 Pt基阳极催化剂	218
5.4.3 非金属催化剂	222
5.4.4 影响催化剂电催化性能的结构因素	222
5.4.5 催化剂的制备方法	223
5.5 阴极催化剂	225
5.5.1 Pt基复合催化剂	225
5.5.2 过渡金属大环化合物催化剂	226
5.5.3 Chevrel相催化剂	227
5.5.4 过渡金属硫化物催化剂	227
5.5.5 过渡金属簇基化合物催化剂	228
5.5.6 其他类型催化剂	228
5.6 质子交换膜	228
5.6.1 改性 Nafion 膜	228
5.6.2 聚四氟乙烯为基底的复合膜	230
5.6.3 无机化合物-聚合物复合膜	230
5.6.4 接枝膜	231
5.6.5 非氟均聚膜	232
5.6.6 共混膜	233

5.7 甲醇替代燃料	233
5.7.1 乙醇	233
5.7.2 其他小分子醇	235
5.7.3 甲酸	236
5.7.4 其他甲醇替代燃料	237
5.8 直接醇类燃料电池结构	238
5.9 商业化前景	241
参考文献	241
第6章 熔融碳酸盐燃料电池	252
6.1 熔融碳酸盐燃料电池的工作原理	252
6.1.1 熔融碳酸盐燃料电池的原理	252
6.1.2 熔融碳酸盐燃料电池的技术特点	253
6.2 熔融碳酸盐燃料电池的技术现状	253
6.2.1 国外熔融碳酸盐燃料电池的技术现状	253
6.2.2 国内熔融碳酸盐燃料电池的技术现状	256
6.3 熔融碳酸盐燃料电池的关键材料及制备	257
6.3.1 熔融碳酸盐燃料电池隔膜的材料	257
6.3.2 熔融碳酸盐燃料电池隔膜的制备	258
6.3.3 熔融碳酸盐燃料电池隔膜的性能	258
6.3.4 熔融碳酸盐燃料电池电极的材料和制备	259
6.3.5 熔融碳酸盐燃料电池双极板材料和制备	260
6.4 熔融碳酸盐燃料电池结构	260
6.4.1 熔融碳酸盐燃料电池单电池结构	260
6.4.2 熔融碳酸盐电池组结构	261
6.4.3 熔融碳酸盐发电系统结构	261
6.5 熔融碳酸盐燃料电池的制备和运行	262
6.5.1 熔融碳酸盐燃料电池测试系统	262
6.5.2 熔融碳酸盐燃料电池现场烧结	262
6.5.3 熔融碳酸盐燃料电池的性能	263
6.5.4 熔融碳酸盐燃料电池的运行	263
6.6 熔融碳酸盐燃料电池电站	264
6.6.1 天然气熔融碳酸盐燃料电池电站的构成	264
6.6.2 煤气化熔融碳酸盐燃料电池、燃气轮机、汽轮机联合 发电厂	264
6.7 影响熔融碳酸盐燃料电池性能和寿命的主要因素分析	266

6.7.1 温度的影响	267
6.7.2 压力的影响	267
6.7.3 反应气体组分和利用率的影响	269
6.7.4 电流密度的影响	269
6.7.5 电解质的成分和电解质板结构	270
6.7.6 气体中杂质的影响	270
6.7.7 熔融碳酸盐燃料电池设计时的几条原则	271
6.8 熔融碳酸盐燃料电池技术开发重点及主要课题	272
参考文献	273
第7章 固体氧化物燃料电池	275
7.1 固体氧化物燃料电池关键材料	275
7.1.1 电解质	276
7.1.2 阴极	287
7.1.3 阳极	293
7.1.4 连接材料	301
7.1.5 致密电解质薄膜的制备技术	301
7.1节参考文献	303
7.2 新型中、低温氧化物/陶瓷燃料电池的材料研发	305
7.2.1 质子在含氧酸盐中的传导	305
7.2.2 具有NaCl结构盐和其复合陶瓷中的质子传导	307
7.2.3 氟化物结构盐及其复合陶瓷	308
7.2.4 卤化盐中质子和氧离子电导产生的缺陷化学	311
7.2.5 氧化铈基的复合材料	312
7.2.6 钙钛矿氧化物-盐(或氧化物)的复合电解质体系	321
7.2.7 纳米结构的薄膜复合材料	324
7.2.8 氧化铈(掺杂氧化铈)-金属的复合材料	325
7.2.9 氧化铈中氢/质子相关的缺陷化学	327
7.2.10 离子在氧化铈基复合材料中的传导和增强机制	328
7.2.11 基于现有复合材料研究的启发和其他尝试	330
7.2.12 电池的材料方案以及质子和氧离子共传导材料	331
7.2节参考文献	333
7.3 低温固体氧化物燃料电池的发展方向	335
7.3.1 引言	335
7.3.2 电解质材料	336
7.3.3 阳极材料	341

7.3.4 阴极材料	342
7.3.5 封接材料	343
7.3.6 单电池与电堆	345
7.3 节参考文献	347
第8章 金属/空气燃料电池	350
8.1 概述	350
8.1.1 工作原理	350
8.1.2 金属/空气燃料电池的特点	351
8.1.3 研究历史	352
8.2 锌负极	353
8.2.1 锌负极的电化学反应	353
8.2.2 影响碱性锌电极性能的因素	354
8.2.3 锌/空气(燃料)电池中锌负极的特殊性	356
8.2.4 锌电极的形态	357
8.3 铝负极	358
8.3.1 铝负极的特征	358
8.3.2 铝合金负极	359
8.3.3 电解质及添加剂	360
8.4 碱性空气电极	360
8.4.1 碱性介质中的氧还原催化剂	361
8.4.2 空气电极的结构	363
8.4.3 空气电极的制备工艺	363
8.5 电解质	364
8.5.1 液态电解质	365
8.5.2 碱性聚合物电解质	365
8.5.3 离子液体电解质体系	368
8.6 金属/空气燃料电池的结构设计与应用	369
8.6.1 负极可更换的锌/空气燃料电池	369
8.6.2 可现场加注燃料的锌/空气燃料电池	371
参考文献	372
第9章 燃料电池的应用与前景	375
9.1 燃料电池应用概述	375
9.2 便携式电源	376
9.2.1 便携式系统对于电源的要求	377
9.2.2 轻便电源	378

9.2.3 笔记本电脑电源	382
9.2.4 手机、数码摄像机、PDA 电源	384
9.2.5 微型燃料电池前景预测	388
9.3 燃料电池电动车	388
9.3.1 电动车的发展历史	388
9.3.2 燃料电池公共汽车	390
9.3.3 燃料电池轿车	397
9.3.4 燃料电池轻便车辆	405
9.3.5 燃料电池特种车辆	408
9.4 燃料电池电站	410
9.4.1 燃料电池电站概况	410
9.4.2 碱性燃料电池电站	413
9.4.3 磷酸燃料电池电站	413
9.4.4 质子交换膜燃料电池电站	414
9.4.5 熔融碳酸盐燃料电池电站	416
9.4.6 固体氧化物燃料电池电站	418
9.5 燃料电池舰艇与飞机	419
9.5.1 燃料电池潜艇	419
9.5.2 水面船只	421
9.5.3 燃料电池飞机	422
参考文献	424