



能源与环境出版工程

总主编 翁史烈

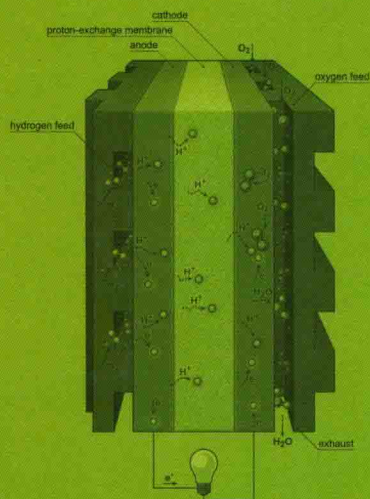
上海科技专著出版资金资助

燃料电池

——原理·关键材料和技术

Fuel Cells
Principles, Key Materials and Technologies

章俊良 蒋峰景 编著



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS



能源与环境出版工程

总主编 翁史烈

上海科技专著出版资金资助

燃料电池

——原理·关键材料和技术

Fuel Cells
Principles, Key Materials and Technologies

章俊良 蒋峰景 编著



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

内容提要

本书介绍了质子交换膜燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池、固体氧化物燃料电池及可再生燃料电池的基本原理、关键材料和技术、性能特点及应用前景。同时介绍了上述几种燃料电池中的关键材料(如电催化剂、质子交换膜、膜电极、极板等)的研究进展和发展趋势。

本书可供非燃料电池专业人员学习燃料电池相关原理、掌握燃料电池专业知识,也可供燃料电池行业研究及技术人员、高等院校相关专业师生交流参考。

图书在版编目(CIP)数据

燃料电池:原理·关键材料和技术/章俊良,蒋峰景编著.

—上海:上海交通大学出版社,2014

ISBN 978-7-313-12450-0

I. ①燃… II. ①章…②蒋… III. ①燃料电池—研究

IV. ①TM911.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 301362 号

燃料电池——原理·关键材料和技术

编 著:章俊良 蒋峰景

出版发行:上海交通大学出版社

邮政编码:200030

出 版 人:韩建民

印 制:苏州市越洋印刷有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

字 数:344 千字

版 次:2014 年 12 月第 1 版

书 号:ISBN 978-7-313-12450-0/TM

定 价:78.00 元

地 址:上海市番禺路 951 号

电 话:021-64071208

经 销:全国新华书店

印 张:18

印 次:2014 年 12 月第 1 次印刷

版权所有 侵权必究

告读者:如发现本书有印装质量问题请与印刷厂质量科联系

联系电话:0512-68180638

能源与环境出版工程 丛书学术指导委员会

主 任

杜祥琬(中国工程院原副院长、中国工程院院士)

委 员(以姓氏笔画为序)

苏万华(天津大学教授、中国工程院院士)

岑可法(浙江大学教授、中国工程院院士)

郑 平(上海交通大学教授、中国科学院院士)

饶芳权(上海交通大学教授、中国工程院院士)

闻雪友(中国船舶工业集团公司 703 研究所研究员、中国工程院院士)

秦裕琨(哈尔滨工业大学教授、中国工程院院士)

倪维斗(清华大学原副校长、教授、中国工程院院士)

徐建中(中国科学院工程热物理研究所研究员、中国科学院院士)

陶文铨(西安交通大学教授、中国科学院院士)

蔡睿贤(中国科学院工程热物理研究所研究员、中国科学院院士)

能源与环境出版工程 丛书编委会

总主编

翁史烈(上海交通大学原校长、教授、中国工程院院士)

执行总主编

黄 震(上海交通大学副校长、教授)

编 委(以姓氏笔画为序)

马重芳(北京工业大学环境与能源工程学院院长、教授)

马紫峰(上海交通大学电化学与能源技术研究所教授)

王如竹(上海交通大学制冷与低温工程研究所所长、教授)

王辅臣(华东理工大学资源与环境工程学院教授)

何雅玲(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室主任、教授)

沈文忠(上海交通大学凝聚态物理研究所副所长、教授)

张希良(清华大学能源环境经济研究所所长、教授)

骆仲泐(浙江大学能源工程学系系主任、教授)

顾 璠(东南大学能源与环境学院教授)

贾金平(上海交通大学环境科学与工程学院教授)

徐明厚(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室主任、教授)

盛宏至(中国科学院力学研究所研究员)

章俊良(上海交通大学燃料电池研究所所长、教授)

程 旭(上海交通大学核科学与工程学院院长、教授)

总 序

能源是经济社会发展的基础,同时也是影响经济社会发展的主要因素。为了满足经济社会发展的需要,进入 21 世纪以来,短短十年间(2002—2012 年),全世界一次能源总消费从 96 亿吨油当量增加到 125 亿吨油当量,能源资源供需矛盾和生态环境恶化问题日益突显。

在此期间,改革开放政策的实施极大地解放了我国的社会生产力,我国国内生产总值从 10 万亿元人民币猛增到 52 万亿元人民币,一跃成为仅次于美国的世界第二大经济体,经济社会发展取得了举世瞩目的成绩!

为了支持经济社会的高速发展,我国能源生产和消费也有惊人的进步和变化,此期间全世界一次能源的消费增量 28.8 亿吨油当量竟有 57.7% 发生在中国! 经济发展面临着能源供应和环境保护的双重巨大压力。

目前,为了人类社会的可持续发展,世界能源发展已进入新一轮战略调整期,发达国家和新兴国家纷纷制定能源发展战略。战略重点在于:提高化石能源开采和利用率;大力开发可再生能源;最大限度地减少有害物质和温室气体排放,从而实现能源生产和消费的高效、低碳、清洁发展。对高速发展中的我国而言,能源问题的求解直接关系到现代化建设进程,能源已成为中国可持续发展的关键! 因此,我们更有必要以加快转变能源发展方式为主线,以增强自主创新能力为着力点,规划能源新技术的研发和应用。

在国家重视和政策激励之下,我国能源领域的新概念、新技术、新成果不断涌现;上海交通大学出版社出版的江泽民学长著作《中国能源问题研究》(2008 年)更是从战略的高度为我国指出了能源可持续发展的健康发展之路。为了“对接国家能源可持续发展战略,构建适应世界能源科学技术发展趋势的能源科研交流平台”,我们策划、组织编写了这套“能源与环境出版工程”丛书,其目的在于:

一是系统总结几十年来机械动力中能源利用和环境保护的新技术新成果；

二是引进、翻译一些关于“能源与环境”研究领域前沿的书籍，为我国能源与环境领域的技术攻关提供智力参考；

三是优化能源与环境专业教材，为高水平技术人员的培养提供一套系统、全面的教科书或教学参考书，满足人才培养对教材的迫切需求；

四是构建一个适应世界能源科学技术发展趋势的能源科研交流平台。

该学术丛书以能源和环境的关系为主线，重点围绕机械过程中的能源转换和利用过程以及这些过程中产生的环境污染治理问题，主要涵盖能源与动力、生物质能、燃料电池、太阳能、风能、智能电网、能源材料、大气污染与气候变化等专业方向，汇集能源与环境领域的关键性技术和成果，注重理论与实践的结合，注重经典性与前瞻性的结合。图书分为译著、专著、教材和工具书等几个模块，其内容包括能源与环境领域内专家们最先进的理论方法和技术成果，也包括能源与环境工程一线的理论 and 实践。如钟芳源等撰写的《燃气轮机设计》是经典性与前瞻性相统一的工程力作；黄震等撰写的《机动车可吸入颗粒物排放与城市大气污染》和王如竹等撰写的《绿色建筑能源系统》是依托国家重大科研项目的新成果新技术。

为确保这套“能源与环境”丛书具有高品质和重大的社会价值，出版社邀请了杜祥琬院士、黄震教授、王如竹教授等专家，组建了学术指导委员会和编委会，并召开了多次编撰研讨会，商谈丛书框架，精选书目，落实作者。

该学术丛书在策划之初，就受到了国际科技出版集团 Springer 和国际学术出版集团 John Wiley & Sons 的关注，与我们签订了合作出版框架协议。经过严格的同行评审，Springer 首批购买了《低铂燃料电池技术》(*Low Platinum Fuel Cell Technologies*)，《生物质水热氧化法生产高附加值化工产品》(*Hydrothermal Conversion of Biomass into Chemicals*)和《燃煤烟气汞排放控制》(*Coal Fired Flue Gas Mercury Emission Controls*)三本书的英文版权，John Wiley & Sons 购买了《除湿剂超声波再生技术》(*Ultrasonic Technology for Desiccant Regeneration*)的英文版权。这些著作的成功输出体现了图书较高的学术水平和良好的品质。

希望这套书的出版能够有益于能源与环境领域里人才的培养,有益于能源与环境领域的技术创新,为我国能源与环境的科研成果提供一个展示的平台,引领国内外前沿学术交流和创新并推动平台的国际化发展!

翁史烈

2013年8月

前 言

燃料电池是一种在等温条件下,不经过燃烧直接以电化学反应方式将燃料和氧气中的化学能转化为电能的发电装置,只要能保证燃料和氧化剂的供给,燃料电池就可以连续不断地发电,是继火力发电、水力发电、太阳能发电和原子能发电之后的新一代发电技术,具有高效、无污染、无噪声、可靠性高、模块化、对负载变化可以快速响应等显著优点,被认为是解决能源环境危机的终极方案。燃料电池的概念最早由格罗夫于1839年提出,20世纪70年代以来因各国投入增加,磷酸型燃料电池(PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)、固体氧化物燃料电池(SOFC)以及质子交换膜燃料电池(PEMFC)在固定式发电、家用热电联产、汽车用电源以及便携式电源等方面有了瞩目的发展与应用。

目前国内有关燃料电池的著作远不能满足科技工作者的需求,从而迫切需要编写更多的相关资料以供学习参考。作者所在的上海交通大学燃料电池研究所团队先后从事了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)以及再生燃料电池(RFC)的研究与开发工作,积累了丰富的燃料电池相关经验以及一些研究心得和见解。本书立足于上述工作,并结合国内外知名研究机构的最新研究成果报道,逐一对上述各类燃料电池的热力学和动力学原理、工作特性以及研究进展进行综述,为读者提供尽可能全面且新鲜的信息。

本书共分为4章,分别阐述质子交换膜燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池、固体氧化物燃料电池以及可再生燃料电池的工作原理和关键材料及技术的最新研究进展。在各种类型的燃料电池中,质子交换膜燃料电池因其操作温度(约80℃)低、功率密度高、启动快、对负载变化响应快的特点使其在新能源汽车等领域具有广泛的应用前景,因而备受关注。为此,本书将对

质子交换膜燃料电池进行重点介绍。本书既可作为从事燃料电池技术研发专业人员的参考书,也可作为燃料电池技术爱好者的自学教材。

参与本书第1章编写的作者有朱凤鹃(质子交换膜燃料电池的催化剂研究进展)、李海滨(质子交换膜)、胡鸣若(质子交换膜燃料电池的膜电极制备)、彭林法(金属双极板制造工艺)、余晴春(直接甲醇燃料电池催化剂);参与第2章编写的作者有黄波、朱新坚(熔融碳酸盐燃料电池);参与第3章编写的作者有屠恒勇(固体氧化物燃料电池);参与第4章编写的作者有隋升(可再生燃料电池)。参加校验工作的老师和学生有沈水云、夏国锋、吴若飞、王超、胡宸溢、孟优权等。衷心感谢为本书撰写作出贡献的老师以及学生们。

上海科技专著出版基金委以及上海交通大学学术出版基金委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,书中存在的不当之处,恳请读者批评指正。

章俊良

2014年9月

目 录

第 1 章 质子交换膜燃料电池	001
1.1 质子交换膜燃料电池原理及概述	001
1.1.1 电池部件	001
1.1.2 电解质膜	002
1.1.3 多孔扩散层	003
1.1.4 催化层	003
1.1.5 水热管理	003
1.1.6 燃料电池化学热力学:Gibbs 自由能和 Nernst 公式	003
1.1.7 燃料电池实际运行性能	005
1.1.8 电极反应	006
1.2 质子交换膜燃料电池电催化机理及催化剂研究进展	008
1.2.1 ORR 电催化机理	009
1.2.2 催化剂催化 ORR 活性水平	013
1.2.3 展望	034
1.3 质子交换膜	035
1.3.1 全氟磺酸(PFSA)质子交换膜	035
1.3.2 质子交换膜性能指标要求及测试方法	037
1.3.3 质子交换膜研究进展	038
1.4 膜电极的制备	050
1.4.1 膜电极的结构	050
1.4.2 膜电极的制备工艺	052
1.5 燃料电池双极板材料和技术	060
1.5.1 双极板的构型设计	062
1.5.2 石墨双极板材料	071
1.5.3 复合材料双极板	073
1.5.4 金属材料双极板	076
1.5.5 小结	091

1.6 单电池和电堆技术	092
1.6.1 密封结构和材料	093
1.6.2 单电池的功能	095
1.6.3 电堆技术	096
1.7 直接甲醇燃料电池催化剂	102
1.7.1 催化剂的开发	103
1.7.2 碳载体	109
1.7.3 阴极催化剂	114
参考文献	118

第2章 熔融碳酸盐燃料电池	145
2.1 概述	145
2.1.1 MCFC 的技术现状	146
2.2 MCFC 的工作原理简介	152
2.3 MCFC 隔膜	153
2.3.1 MCFC 隔膜材料的合成	153
2.3.2 MCFC 隔膜的制备	154
2.3.3 MCFC 隔膜的性能	155
2.4 MCFC 电极材料	156
2.4.1 MCFC 阳极	157
2.4.2 MCFC 阴极	158
2.5 MCFC 电池结构和性能	164
2.5.1 MCFC 单电池结构和性能	164
2.5.2 MCFC 电池堆结构和性能	166
2.5.3 MCFC 发电系统结构	168
2.6 MCFC 的制备和运行	168
2.6.1 MCFC 测试系统	168
2.6.2 MCFC 现场烧结	169
2.6.3 MCFC 的性能	169
2.6.4 MCFC 的运行	169
2.7 MCFC 电站	170
2.7.1 天然气 MCFC 电站的构成	170
2.7.2 煤气化 MCFC、燃气轮机、汽轮机联合发电厂	171
2.8 影响 MCFC 性能和寿命的主要因素分析	171
2.8.1 电解质的成分和电解质板结构	172

2.8.2 温度的影响	172
2.8.3 压力的影响	173
2.8.4 反应气体组分和利用率的影响	174
2.8.5 电流密度的影响	175
2.8.6 气体中杂质的影响	176
2.8.7 MCFC 设计时的几条原则	177
2.9 MCFC 技术开发重点及主要课题	178
参考文献	179

第3章 固体氧化物燃料电池材料和技术	187
3.1 概述	187
3.2 电解质材料	189
3.2.1 萤石结构型电解质	190
3.2.2 钙钛矿结构电解质	193
3.2.3 磷灰石类氧化物电解质	195
3.2.4 质子导电氧化物电解质	196
3.3 阳极	197
3.3.1 Ni 基金属陶瓷阳极材料	198
3.3.2 Cu 基金属陶瓷阳极材料	201
3.3.3 钙钛矿结构型氧化物基阳极材料	203
3.4 阴极材料	205
3.4.1 钙钛矿结构型阴极材料	206
3.4.2 其他结构型阴极材料	210
3.4.3 复合阴极材料	212
3.4.4 基于质子导体氧化物电解质 SOFC 的阴极材料	214
3.5 连接体材料	216
3.5.1 陶瓷连接体材料	217
3.5.2 金属连接体	218
3.5.3 铁素体不锈钢连接体的表面导电保护涂层材料	220
3.6 密封材料	222
3.6.1 密封方式	223
3.6.2 密封材料的类型	224
3.7 展望	227
参考文献	227

第 4 章 再生燃料电池	234
4.1 概述	234
4.1.1 发展简介	234
4.1.2 技术特点	236
4.1.3 应用前景	237
4.2 原理和分类	238
4.2.1 基本概念	238
4.2.2 水电解	239
4.2.3 分类	242
4.3 可再生燃料电池关键材料和技术	245
4.3.1 电催化剂	245
4.3.2 URFC 膜电极	250
4.3.3 双极板	252
4.3.4 URFC 电解供水方式	253
4.4 再生燃料电池应用	254
4.4.1 航天	254
4.4.2 平流层飞艇可再生能源系统	255
4.4.3 大规模储能	258
4.5 再生燃料电池未来展望	260
参考文献	261

第 1 章 质子交换膜燃料电池

1.1 质子交换膜燃料电池原理及概述

各种类型的燃料电池中,质子交换膜燃料电池(PEMFC)因其操作温度(约 80℃)低,功率密度高,启动快,对负载变化响应快,在最近几年备受关注^[1]。其中氢/空气质子交换膜燃料电池尤为适用于轻型汽车动力和建筑物电源。托马斯^[2]最近的一项研究中就燃料电池和一般储能电池作为汽车动力进行了比较,发现运行里程大于 160 公里(100 英里)时,燃料电池从质量、体积、成本、温室气体减排、加油时间、能源效率(使用天然气和生物质能制氢为燃料)和生命周期都优于一般的锂电池。质子交换膜燃料电池还可以使用甲醇直接作为原料,即直接甲醇燃料电池。直接甲醇燃料电池是便携式电源的首选之一。但是其功率密度低,Pt 含量高,不适于作为汽车动力电源。

同传统内燃机汽车相比,质子交换膜燃料电池汽车产业化的瓶颈在于其所使用的催化剂的铂含量高,耐久性差^[3,4]。20 世纪 80 年代和 90 年代初,Los Alamos 国家实验室(LANL)燃料电池组成功地制备出高性能的用于氢/空气燃料电池的低铂电极。电极铂载量小于 $0.5 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$,比以前的铂载量水平降低了一个数量级。在这方面较为突出的成就有:Raistrick^[5]使用浸渍法在 Pt/C 电极中引入离子交联聚合物,并热压到质子交换膜上,从而大大提高了电极/电解质界面接触面积;Wilson 等人^[6-8]将 Pt/C 粉末催化剂与离聚体溶液混合,再制备涂层电极,发展了制备工艺。以上 LANL 的研究成果使质子交换膜燃料电池在过去的二十年里^[9]实现了跨越式的进步。

1.1.1 电池部件

在电堆中,一个典型的质子交换膜燃料电池(见图 1-1)单元包含以下组件:

- (1) 离子交换膜。
- (2) 导电多孔扩散层。
- (3) 在膜和扩散层之间的催化剂(电极)。

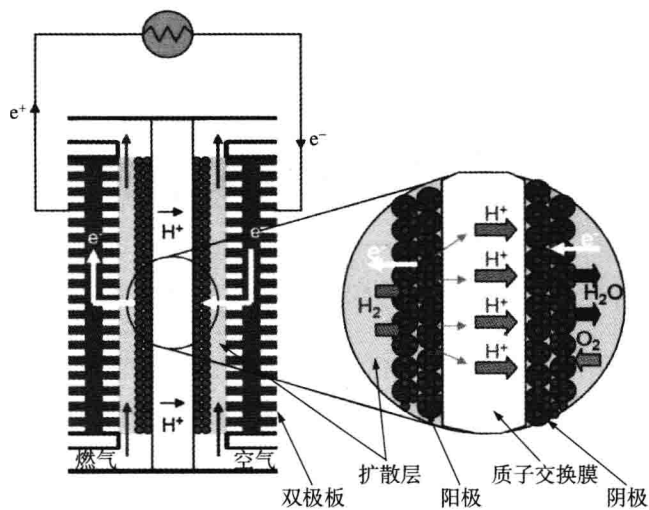
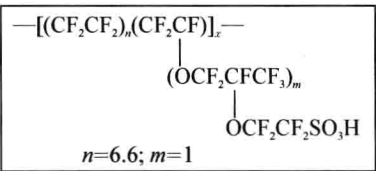


图 1-1 质子交换膜燃料电池示意图

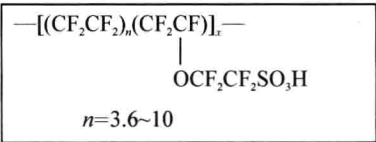
(4) 电池连接件和双极板。双极板是反应气体的流动通道并起到集流导电的作用。

1.1.2 电解质膜

有机阳离子交换膜是一种有机高聚物膜，最初被 William T. Grubb 于 1957 年应用于燃料电池。这些尝试最终实现了现代质子交换膜燃料电池系统的发展。质子交换膜将燃料和氧化剂分隔在两侧电极中。它是一种离子导体聚合物，其离子基团提供离子传导的活性位点，但不能传导电子。聚合物的导电性对水含量比较敏感(包括活性位点的结合水和自由水)。质子交换膜的研究重点在于成本和性能方面的改进。



杜邦化学公司的Nafion[®]质子交换膜



陶氏化学公司的XUS质子交换膜

图 1-2 两种商业质子交换膜 Nafion[®] 和 Dow[®] 的化学结构

根据目前移动电源和电站发展状况，质子交换膜已基本接近商业化的成本要求。标准的膜材料属于完全氟化的聚四氟乙烯类材料，由 E. I. DuPont de Nemours 在 20 世纪 60 年代生产，主要应用于航天领域。最常使用的质子交换膜是由杜邦公司制造和销售的 Nafion[®] 系列膜。

全氟磺酸膜具有优异的化学稳定性和热稳定性。在 125℃ 下，这些膜具有较高的机械强度，同时对强氧化性和强还原性酸、Cl₂、O₂ 和 H₂ 都有较好的抗性。电池测试证实，全氟磺酸膜电池的寿命能超过 50 000 h。图 1-2 给出了

两种类型膜的化学结构,包括聚四氟乙烯聚合物链的骨架、全氟乙烯基醚支链和实现阳离子交换的末端酸性基团。陶氏化学公司生产的电解质膜 XUS,侧链长度较短,当量较低,因此该材料的导电性比较强,但膜的导电性和稳定性经常是互为矛盾的两方面。

1.1.3 多孔扩散层

两片多孔气体扩散层将膜电极组合体夹在中间,主要起气体扩散和收集电流的作用。多孔扩散层的主要功能包括:①实现气体在催化层表面的扩散;②提供机械支撑;③导通电流;④排除反应生成水。扩散层的材质是经疏水材料处理的碳基材料(碳纸或碳布)。疏水材料(常用 PTFE)的作用是防止水在扩散层孔中积聚,影响气体扩散。

1.1.4 催化层

催化剂层(电极)位于膜和扩散层中间。电极由催化剂和黏合剂组成。阳极和阴极都使用铂基催化剂。为促进氢氧化反应(HOR),阳极使用碳载纯铂催化剂。考虑到阳极燃料存在 CO 杂质,易引起 Pt 中毒,也往往会使用铂钌合金催化剂。碳载纯铂催化剂也用于阴极氧还原反应(ORR)。为降低使用成本,人们努力减少铂催化剂在催化剂层的载量。由于氧在阴极还原的速度很慢^[10],阴极铂载量需要比阳极多 6~10 倍。因此,降低燃料电池铂载量的主要任务是降低阴极铂载量,目前的研究主要集中在提高 ORR 催化剂的活性以及降低氧气的传质阻力两方面。

1.1.5 水热管理

燃料电池在 100℃ 以下运行,水以液体形态存在。一个关键的技术要求就是保持电解质膜具有较高的湿度以确保膜的高导电性。特别在高电流密度时(约 1 A/cm²),保持高湿度尤为重要。同时水的形成和分布关系到电池内部反应气体的传质问题,进而影响电池的功率输出。当含水量达到饱和,电解质膜的离子导电性较高,能提升燃料电池的整体效率。但是含水量过高会导致催化层被水淹,不利于反应物向反应位点的运输。没有合理的水管理,电池中水的生产和排出将失去平衡。因此,电堆工程师的一个重要目标是确保电堆内部的所有部位充分润湿,同时不会出现水淹。电堆冷却可以通过冷却剂(如乙二醇)流体循环来实现,即将水或其他冷却剂泵入电堆内部的集成冷却器内,使电堆内部的温度升高不超过 10℃。

1.1.6 燃料电池化学热力学:Gibbs 自由能和 Nernst 公式

电化学反应中 Gibbs 自由能 G 的变化指的是燃料电池在恒温恒压力条件下的