

电源系列

# 燃料电池基础

Fuel Cell Fundamentals

[美] Ryan O'Hayre

[韩] 车硕源

[美] Whitney Colella

[美] Fritz B. Prinz

著

王晓红 黄 宏 等译

⑧ 24 1397/687228

2008.1.28 购于图书城

电子工业出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

## 内 容 简 介

燃料电池是 21 世纪最有希望的新一代绿色能源动力系统,有助于解决能源危机和环境污染等问题。本书是一本浅显易懂的教材和专业入门书籍,涵盖了关于燃料电池的基础科学与工程学。本书侧重于基本原理,简单明了地描述了燃料电池是如何工作的、为什么它可以产生如此高效的潜能以及如何最佳地利用其独特的优势等。本书分成两部分:第一部分集中阐述燃料电池物理学,第二部分对燃料电池实际应用进行简单讨论。为便于教学使用,本书提供了大量的例题与习题。

本书重点强调控制燃料电池工作的科学原理,对于燃料电池的初学者,如高年级本科生或低年级研究生,无需具备燃料电池或电化学知识背景,只要具有微积分基础、基础物理和基本热动力学背景均适合阅读,也可供从事燃料电池方面工作的工程技术人员参考。

Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz: **Fuel Cell Fundamentals**.

ISBN 978-471-74148-5, Copyright © 2006, John Wiley & Sons, Ltd. All Rights Reserved.

Authorized translation from the English language edition published by John Wiley & Sons, Ltd.

No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of John Wiley & Sons, Ltd.

Copies of this book sold without a Wiley sticker on the cover are unauthorized and illegal.

Simplified Chinese translation edition Copyright © 2007 by John Wiley & Sons, Ltd. and Publishing House of Electronics Industry.

本书中文简体字翻译版由 John Wiley & Sons Ltd. 授权电子工业出版社。未经出版者预先书面许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

版权贸易合同登记号 图字:01-2006-7347

图书在版编目(CIP)数据

燃料电池基础/(美)奥海尔(O'Hayre, R.)等著;王晓红等译.

北京:电子工业出版社,2007.10

(电源系列)

书名原文:Fuel Cell Fundamentals

ISBN 978-7-121-04762-6

I. 燃… II. ①奥…②王…③黄… III. 燃料电池 IV. TM911.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 112627 号

责任编辑:谭海平 段丹辉

印 刷:北京市天竺颖华印刷厂

装 订:三河市金马印装有限公司

出版发行:电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编 100036

开 本:787×980 1/16 印张:21.75 字数:447.9 千字

印 次:2007 年 10 月第 1 次印刷

定 价:38.00 元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题,请向购买书店调换。若书店售缺,请与本社发行部联系,联系及邮购电话:(010)88254888。

质量投诉请发邮件至 zlts@phei.com.cn,盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

服务热线:(010)88258888。

## 译者序

燃料电池是将燃料的化学能直接转换成电能的装置。燃料电池由于具有效率高、无污染、重量轻等优点,可作为便携式电子产品的小型电池,也可应用于小型集中供电或分散式供电系统,被称为 21 世纪的绿色环保能源,极具发展潜力和应用前景,目前受到世界各国的重视,被列入未来世界十大科技之首。

我们在诸多有关燃料电池的专著中选择了《燃料电池基础》这本书,希望把此书介绍给中国的高等院校以及研究机构,与更多的读者分享。这是一本易于理解、基础性很强的书,也是一本理论知识与实际应用相结合的书。本书前半部分涵盖了燃料电池技术所需要的基础科学,从燃料电池的基本物理学入手,生动地阐述了燃料电池的基本工作原理、模型建立及电化学特性等内容。通过这些理论和原理的学习,读者可以从根本上理解燃料电池如何工作及为什么会如此高效等问题。本书后半部分讨论了燃料电池技术的实际应用,包括对于特定的应用如何选择最合适的燃料电池,以及如何设计一套完整的系统,等等。这是致力于燃料电池方面的第一本教科书,书中提供了大量的图示、参考文本、例题、习题与思考题以供教学使用。本书非常适合作为相关专业高年级本科生和研究生教材,也可供从事燃料电池方面工作的工程技术人员参考。本书不仅有助于高等院校通过教学培养出具有燃料电池专业知识的研究技术人才,也有助于提高和丰富相关研究人员和工程师的理论背景和研究水平。

原书作者之一 Fritz B. Prinz 博士,现任美国斯坦福大学(Stanford University)工程学院教授(Rodney H. Adams Professor),兼任机械工程系系主任。Prinz 教授在燃料电池方面具有丰富的知识,他所领导的 RPL(Rapid Prototyping Laboratory)实验室在燃料电池,尤其是超薄微型固体氧化物燃料电池的研究成果居国际领先地位。2005 年底,正值 *Fuel Cell Fundamentals* 出版之际,清华大学微电子所副教授王晓红博士在 RPL 实验室做访问研究,在此期间斯坦福大学高级研究员黄宏博士在 RPL 实验室从事并协调超薄微型固体氧化物燃料电池项目的研究。在 Prinz 教授的鼓励和支持下,我们欣然开始了此书的翻译工作。

本书由王晓红博士组织翻译,并翻译了前言、第 1 章、第 2 章和部分附录等内容,还完成了全书的最后校订。黄宏博士对各章节的翻译做了专业方面的指导和订正,以及全书译稿的初校。本书的翻译出版是集体智慧与贡献的结晶,清华大学的几位研究生为此做了大量的初译工作,付出了许多宝贵的时间,对此,我们致以诚挚的感谢。其中,姜英琪翻译了

第3章、第4章和附录D;钟凌燕翻译了第5章、第6章、第10章和附录E;王温静翻译了第7章、第8章、第9章和第11章;张谦和鲍华也参与了部分翻译工作。

电子工业出版社的编辑们为本书的出版做了大量艰苦、细致、耐心的工作,使得本书得以顺利出版,在此我们表示衷心感谢。

在本书的翻译出版过程中,我们还得到了许多朋友、同事多方面的帮助以及家人对我们辛勤工作的理解、支持和关怀,谢谢!

由于译者水平有限,书中涉及的概念和名词较多,难免有翻译不妥之处,恳请广大读者批评指正。



## 作者简介

Ryan O'Hayre: 博士, 现任美国科罗拉多矿业学院(Colorado School of Mines)金属材料工程系助理教授。他曾受聘为美国科学基金会的国际研究员在荷兰代尔夫特工业大学(Technical University of Delft)工作, 并曾任美国斯坦福大学(Stanford University)机械工程系代理助教。

车硕源: 博士, 现任韩国首尔国立大学(Seoul National University)机械与航空工程学院助理教授。

Whitney Colella: 博士, 现为美国斯坦福大学(Stanford University)土木与环境工程系博士后研究员。

Fritz B. Prinz: 博士, 现为美国斯坦福大学(Stanford University)工程学院教授(Rodney H. Adams Professor), 兼任机械工程系系主任。

## 译者简介

王晓红: 博士, 现任清华大学微电子学研究所副研究员, 曾在美国斯坦福大学(Stanford University)机械工程系做访问研究员。

黄宏: 博士, 现任美国斯坦福大学(Stanford University)机械工程系高级研究员, 之前曾为荷兰代尔夫特工业大学(Technical University of Delft)化学工程系副研究员。

# 前 言

设想开着一辆燃料电池小汽车回家,一路上排气管只有纯净水滴下;设想便携式电脑一次充电即可运行 30 小时;设想你在小汽车里就可以开启你房屋内的电源,而电力线已成为遥远的回忆。正是这些梦想驱使着今天对燃料电池的研究。一些梦想(比如通过燃料电池汽车给房屋提供电力)可能很遥远,但有些梦想(像可运行 30 小时的便携式电脑)可能已经接近你的想象。

本书将通过聚焦“如何”和“为什么”等问题来讲解燃料电池技术背后的科学,把燃料电池从梦想世界带回到现实世界。对于燃料电池是如何工作的,为什么它可以产生如此高效的潜能,以及如何最佳地利用其独特的优势等问题,读者都可以在本书中找到浅显易懂的描述。它重点强调控制燃料电池运行的基本科学原理,因为这些原理是不变而且普遍适用的,无论燃料电池的类型或技术如何。

遵循这样的原则,本书第一部分——燃料电池原理,致力于讲解燃料电池的基本物理学。我们设计了图解、例题、文字框和课后练习题等,以便读者对燃料电池有一个统一直观的理解。当然,如果不对燃料电池技术的实际情形做简要的介绍,就不能称为全面的燃料电池知识。这就是本书第二部分的目的——燃料电池技术。我们通过相关的信息图、表和实例综述了主要的燃料电池技术。在本书的这后半部分,读者将可以学会如何为特定的应用选择适宜的燃料电池,以及如何设计一套完整的燃料电池系统。最后,读者将学会如何评估燃料电池技术对环境的潜在影响。

如果读者有任何疑问、意见和完善本书的建议,那么可以通过电子邮件方式发送到我们的邮箱 [fcf3@yahoo.com](mailto:fcf3@yahoo.com),我们将在下一版的编写中郑重地考虑读者的意见和建议。我们也会在网站 <http://groups.yahoo.com/group/fcf3/> 上公布这些讨论和额外的教育资料<sup>①</sup>。

---

① 有关教学资料的索取见本书后所附的“教学支持说明”——编者注。

## 致 谢

作者们特别感谢斯坦福大学及其快速成型实验室(RPL, Rapid Prototyping Laboratory)的朋友和同事们的支持、批评、建议及热情。没有你们,这本书的编写就无法完成。

我们衷心地感谢工学院院长 Jim Plummer 和 Channing Robertson, 以及副院长 John Bravman, 他们的支持使本书的出版成为可能。同时我们也感谢 Honda 研发中心及其代表 J. Araki, T. Kawanabe, Y. Fujisawa, Y. Kawaguchi, Y. Higuchi, T. Kubota, N. Kuriyama, Y. Saito, J. Sasahara 和 H. Tsuru。感谢 Lynn Orr 和 Chris Edwards 领导下的 GCEP 委员会所创造的新能源技术的学习与研究环境。感谢 RPL 所有成员的有益讨论, 尤其感谢 Tim Holme 在本书的仔细检查与综合和术语、公式与附录的汇总方面所做的大量工作。同时感谢 Rojana Pornprasertsuk 提供了第 3 章和附录 D 的优质的量子计算模拟图。感谢 Juliet Risner 的编辑工作和黄宏对于电解质部分内容的贡献。同样也要感谢 Jeremy Cheng, Kevin Crabb, Turgut Gur, Shannon Miller, Massafumi Nakamura 和 A. J. Simon 在编辑方面的建设性意见。我们还要对 Steven Schneider, Mark Jacobson, Mark Delucchi (University of California at Davis), Michael Mastrandrea 和 Gerard Ketafani 表示感谢, 感谢他们在燃料电池的环境影响方面的深刻见解。另外, 对 Richard Stone (Oxford University), Colin Snowdon (Oxford University), Ali Mani 和 Lee Shunn 在燃料电池系统设计和集成方面的有益建议表示感谢。

Fritz B. Prinz 要感谢他的妻子 Gertrud, 女儿 Marie-Helene 和儿子 Benedikt, 谢谢他们的爱、支持和耐心。

Whitney Colella 要感谢她的家人, Caterina Qualtieri, Eulalia Pandolfi, Tom Judge 和 Emily Zedler。

车硕源(Suk-Won Cha)要感谢朋友和家人们给予他的鼓励 and 热情, 尤其是 Unjung 的支持。

Ryan O'Hayre 要感谢 Lisa 给予他的友谊、鼓励、信心、支持和爱。同时感谢 Kendra, Arthur 和 Morgan。Ryan 一直想写一本书——可能是关于龙和历险的故事。结果却是以一种可笑的方式实现, 他首先完成了一本关于燃料电池的书, 而只好把龙的故事置于别处……

# 术 语

符号	意义	常用单位
$A$	面积, Area	$\text{cm}^2$
$A_c$	催化面积系数, Catalyst area coefficient	无量纲
$a$	活性, Activity	无量纲
ASR	面积比电阻, Area specific resistance	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$C$	电容, Capacitance	F
$C_{dl}$	双层电容, Double-layer capacitance	F
$c^*$	反应表面的浓度, Concentration at reaction surface	$\text{mol}/\text{cm}^2$
$c$	浓度, Concentration	$\text{mol}/\text{m}^3$
$c$	描述质量传输影响浓度损耗的常数, Constant describing how mass transport affects concentration losses	V
$c_p$	热容, Heat capacity	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
$D$	扩散率, Diffusivity	$\text{cm}^2/\text{s}$
$E$	电场, Electric field	$\text{V}/\text{cm}$
$E$	热力学理想电压, Thermodynamic ideal voltage	V
$E_{\text{thermo}}$	热力学理想电压, Thermodynamic ideal voltage	V
$E_T$	参考浓度下温度相关的热力学电压, Temperature-dependent thermodynamic voltage at reference concentration	V
$F$	亥姆霍兹自由能, Helmholtz free energy	J, J/mol
$F$	法拉第常数, Faraday constant	96 485 C/mol
$F_k$	一般力, Generalized force	N
$f$	反应率常数, Reaction rate constant	$\text{Hz}, \text{s}^{-1}$
$F$	摩擦因素, Friction factor	无量纲
$G, g$	吉布斯自由能, Gibbs free energy	J/mol, J
$g$	重力加速度, Acceleration due to gravity	$\text{m}/\text{s}^2$
$\Delta G^\ddagger$	活化能垒, Activation energy barrier	J/mol, J
$\Delta G_{\text{act}}$	活化能垒, Activation energy barrier	J/mol, J
$H$	热度, Heat	J

(续)

符号	意义	常用单位
$H, h$	焓, Enthalpy	J/mol, J
$H_c$	气体沟道厚度, Gas channel thickness	cm
$H_E$	扩散层厚度, Diffusion layer thickness	cm
$h$	普朗克常数, Planck's constant	$6.63 \times 10^{-34}$ J/s
$\hbar$	简化的普朗克常数, Reduced Planck constant, $h/2\pi$	$1.05 \times 10^{-34}$ J/s
$h_m$	质量传输对流系数, Mass transfer convection coefficient	m/s
$i$	电流, Current	A
$J$	摩尔流量, Molar flux	mol/(cm <sup>2</sup> ·s)
$\hat{J}$	质量流量, Mass flux	g/(cm <sup>2</sup> ·s), kg/(m <sup>2</sup> ·s)
$J_c$	对流质量流量, Convective mass flux	kg/(cm <sup>2</sup> ·s)
$j$	电流密度, Current density	A/cm <sup>2</sup>
$j_0$	交换电流密度, Exchange current density	A/cm <sup>2</sup>
$j_0^0$	参考浓度下交换电流密度, Exchange current density at reference concentration	A/cm <sup>2</sup>
$j_L$	极限电流密度, Limiting current density	A/cm <sup>2</sup>
$j_{\text{leak}}$	燃料泄漏电流密度, Fuel leakage current density	A/cm <sup>2</sup>
$k$	玻耳兹曼常数, Boltzmann's constant	$1.38 \times 10^{-23}$ J/K
$L$	长度, Length	cm
$M$	摩尔质量, Molar mass	g/mol, kg/mol
$\dot{M}$	质量流率, Mass flow rate	kg/s
$M_{ik}$	力和流量之间的广义耦合系数, Generalized coupling coefficient between force and flux	多样的
$m$	质量, Mass	kg
$\dot{m}c_p$	热容流率, Heat capacity flow rate	kW/(kg·K)
$N$	摩尔数, Number of moles	无量纲
$N_A$	阿伏加德罗数, Avogadro's number	$6.02 \times 10^{23}$ mol <sup>-1</sup>
$n$	反应中传输的电子数, Number of electrons transferred in the reaction	无量纲
$n_g$	气体的摩尔数, Number of moles of gas	无量纲
$P$	功率或功率密度, Power or Power density	W 或 W/cm <sup>2</sup>
$p$	压强, Pressure	bar, atm, Pa

(续)

符号	意义	常用单位
$Q$	热量, Heat	J, J/mol
$Q$	电荷, Charge	C
$Q_h$	吸收电荷, Adsorption charge	C/cm <sup>2</sup>
$Q_m$	光滑的催化剂表面的吸收电荷, Adsorption charge for smooth catalyst surface	C/cm <sup>2</sup>
$q$	基本电荷, Fundamental charge	$1.60 \times 10^{-19}$ C
$R$	理想气体常数, Ideal gas constant	8.314 J/(mol·K)
$R$	电阻, Resistance	$\Omega$
$R_f$	感应电阻, Faradic resistance	$\Omega$
$Re$	雷诺数, Reynolds number	无量纲
$S, s$	熵, Entropy	J/K, J/(mol·K)
$S/C$	水-碳比, Steam-to-carbon ratio	无量纲
$Sh$	Sherwood 数, Sherwood number	无量纲
$T$	温度, Temperature	K, °C
$t$	厚度, Thickness	cm
$U$	内能, Internal Energy	J, J/mol
$u$	迁移率, Mobility	cm <sup>2</sup> /(V·s)
$\bar{u}$	平均流速, Mean flow velocity	cm/s, m/s
$V$	电压, Voltage	V
$V$	体积, Volume	L, cm <sup>3</sup>
$v$	单位面积的反应速率, Reaction rate per unit area	mol/(cm <sup>2</sup> ·s)
$v$	速度, Velocity	cm/s
$v$	跳跃速率, Hopping rate	s <sup>-1</sup> , Hz
$W$	功, Work	J, J/mol
$X$	寄生功率负载, Parasitic Power Load	W
$x$	摩尔分数, mole fraction	无量纲
$x_v$	空位分数, Vacancy fraction	mol, V/mol
$y_x$	元件 $x$ 的场, Yield of element $x$	无量纲
$Z$	阻抗, Impedance	$\Omega$
$z$	高度, Height	m

## 希腊符号

符号	意义	常用单位
$\alpha$	电荷传输系数, Charge transfer coefficient	无量纲
$\alpha$	CO <sub>2</sub> 等价量的系数, Coefficient for CO <sub>2</sub> equivalent	无量纲
$\alpha^*$	沟道深宽比, Channel aspect ratio	无量纲
$\beta$	CO <sub>2</sub> 等价量的系数, Coefficient for CO <sub>2</sub> equivalent	无量纲
$\gamma$	活性系数, Activity coefficient	无量纲
$\Delta$	表示量的变化, Denotes change in quantity	无量纲
$\delta$	扩散层厚度, Diffusion layer thickness	m, cm
$\varepsilon$	效率, Efficiency	无量纲
$\varepsilon_{\text{FP}}$	燃料处理器效率, Efficiency of fuel processor	无量纲
$\varepsilon_{\text{FR}}$	燃料重整器效率, Efficiency of fuel reformer	无量纲
$\varepsilon_{\text{H}}$	热回收效率, Efficiency of heat recovery	无量纲
$\varepsilon_{\text{O}}$	总效率, Efficiency overall	无量纲
$\varepsilon_{\text{R}}$	电效率, Efficiency, electrical	无量纲
$\varepsilon$	多孔性, Porosity	无量纲
$\dot{\varepsilon}$	应变率, Strain rate	s <sup>-1</sup>
$\eta$	过电压, Overvoltage	V
$\eta_{\text{act}}$	活化过电压, Activation overvoltage	V
$\eta_{\text{conc}}$	浓度过电压, Concentration overvoltage	V
$\eta_{\text{ohmic}}$	欧姆过电压, Ohmic overvoltage	V
$\lambda$	化学当量系数, Stoichiometric coefficient	无量纲
$\lambda$	水含量, Water content	无量纲
$\mu$	黏度, Viscosity	kg·m/s
$\mu$	化学势, Chemical potential	J, J/mol
$\tilde{\mu}$	电化学势, Electrochemical potential	J, J/mol
$\rho$	电阻率, Resistivity	$\Omega \cdot \text{cm}$
$\rho$	密度, Density	kg/cm <sup>3</sup> , kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	传导率, Conductivity	S/cm, ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
$\sigma$	Warburg 系数, Warburg coefficient	$\Omega/\text{s}^{0.5}$
$\tau$	平均自由时间, Mean free time	s
$\tau$	剪切力, Shear stress	Pa
$\phi$	电势, Electrical potential	V
$\phi$	相位因素, Phase factor	无量纲
$\omega$	角频率, Angular frequency ( $\omega = 2\pi f$ )	rad/s

## 上标

符号	意义
0	表示标准或参考状态, Denotes standard or reference state
eff	有效特性, Effective property

## 下标

符号	意义
diff	扩散, Diffusion
$E, e, \text{elec}$	电的(如 $P_e, W_{\text{elec}}$ ) Electrical (e.g. $P_e, W_{\text{elec}}$ )
$f$	生成的量(如 $\Delta_{Hf}$ ), Quantity of formation (e.g. $\Delta_{Hf}$ )
(HHV)	高热值, Higher Heating Value
$i$	表示种类 $i$ , Denotes species $i$
$P$	生成物, Product
$P$	寄生的, Parasitic
R	反应物, Reactant
rxn	反应中的变化(如 $\Delta H_{\text{rxn}}$ ) Denotes change in a reaction (e.g. $\Delta H_{\text{rxn}}$ )
SK	堆, Stack
SYS	系统, System

Nafion: 杜邦公司的注册商标

PureCell: UTC 燃料电池公司的注册商标

Honda FCX: 本田汽车有限公司的注册商标

Home Energy System: 本田汽车有限公司的注册商标

Gaussian: Gaussian 公司的注册商标



# 目 录

## 第一部分 燃料电池原理

第 1 章 燃料电池简介 .....	2
1.1 什么是燃料电池 .....	2
1.2 一个简单的燃料电池 .....	4
1.3 燃料电池的优点 .....	6
1.4 燃料电池的不足 .....	6
1.5 燃料电池的类型 .....	8
1.6 燃料电池的基本工作过程 .....	9
1.7 燃料电池性能 .....	12
1.8 特性与建模 .....	14
1.9 燃料电池技术 .....	15
1.10 燃料电池与环境 .....	15
1.11 本章摘要 .....	16
习题 .....	17
第 2 章 燃料电池热力学 .....	19
2.1 热力学回顾 .....	19
2.2 燃料的热潜能:反应焓 .....	26
2.3 燃料的做功潜能:吉布斯自由能 .....	28
2.4 非标准状态条件下燃料电池可逆电压的预测 .....	35
2.5 燃料电池效率 .....	43
2.6 本章摘要 .....	47
习题 .....	48
第 3 章 燃料电池反应动力学 .....	50
3.1 电极动力学的介绍 .....	50
3.2 为何电荷传输过程会有一个活化能 .....	54
3.3 活化能决定反应速率 .....	56
3.4 反应净速率的计算 .....	57

3.5	平衡态下的反应速率:交换电流密度 .....	58
3.6	平衡条件下的反应电势:伽伐尼电势 .....	58
3.7	电势和速率:Butler-Volmer 方程 .....	60
3.8	交换电流和电催化:如何改善动力学性能 .....	65
3.9	简化的活化动力学:泰菲尔等式 .....	67
3.10	不同燃料电池反应产生不同动力学 .....	69
3.11	催化剂 - 电极设计 .....	72
3.12	量子力学:理解燃料电池催化剂的体系 .....	73
3.13	本章摘要 .....	76
	习题 .....	77
<b>第 4 章</b>	<b>燃料电池电荷传输 .....</b>	<b>80</b>
4.1	响应力的电荷移动 .....	80
4.2	电荷传输导致电压损失 .....	83
4.3	燃料电池电荷传输电阻的特性 .....	85
4.4	电导率的物理意义 .....	89
4.5	燃料电池电解质种类综述 .....	92
4.6	关于扩散率和电导率的更多内容(选读) .....	107
4.7	为何电驱动力决定电荷传输(选读) .....	112
4.8	本章摘要 .....	113
	习题 .....	114
<b>第 5 章</b>	<b>燃料电池质量传输 .....</b>	<b>117</b>
5.1	电极与流场结构中的传输 .....	117
5.2	电极内的传输:扩散传输 .....	120
5.3	流场结构中的传输:对流传输 .....	128
5.4	本章摘要 .....	143
	习题 .....	144
<b>第 6 章</b>	<b>燃料电池模型 .....</b>	<b>146</b>
6.1	把它们组合起来:一个基本的燃料电池模型 .....	146
6.2	一维燃料电池模型 .....	150
6.3	基于计算流体动力学的燃料电池模型(选读) .....	166
6.4	本章摘要 .....	168
	习题 .....	169

第 7 章 燃料电池表征 .....	173
7.1 我们关注哪些特性 .....	173
7.2 表征技术总论 .....	174
7.3 现场电化学表征技术 .....	176
7.4 非现场表征技术 .....	196
7.5 本章摘要 .....	198
习题 .....	199

## 第二部分 燃料电池技术

第 8 章 燃料电池类型概述 .....	202
8.1 引言 .....	202
8.2 磷酸燃料电池 .....	202
8.3 聚合物电解质膜燃料电池 .....	204
8.4 碱性燃料电池 .....	206
8.5 熔融碳酸盐燃料电池 .....	208
8.6 固态氧化物燃料电池 .....	210
8.7 比较总结 .....	212
8.8 本章摘要 .....	212
习题 .....	213
第 9 章 燃料电池系统概述 .....	215
9.1 燃料电池堆(燃料电池子系统) .....	216
9.2 热管理子系统 .....	219
9.3 燃料传输/处理子系统 .....	221
9.4 电力电子子系统 .....	227
9.5 燃料电池系统设计个案研究:便携式燃料电池的尺寸设计 .....	231
9.6 本章摘要 .....	234
习题 .....	235
第 10 章 燃料电池系统集成和子系统设计 .....	237
10.1 四个主要子系统的总述 .....	237
10.2 外部重整:燃料处理子系统 .....	248
10.3 热管理子系统 .....	260
10.4 本章摘要 .....	272
习题 .....	273

第 11 章 燃料电池的环境效应 .....	275
11.1 寿命周期评价 .....	275
11.2 LCA 的重要排放物 .....	282
11.3 有关全球变暖的排放物 .....	282
11.4 有关空气污染的排放物 .....	290
11.5 利用 LCA 的整体分析 .....	293
11.6 本章摘要 .....	295
习题 .....	296

### 第三部分 附 录

附录 A 常数与换算 .....	300
附录 B 热动力学数据 .....	302
附录 C 25℃时的标准电极电势 .....	309
附录 D 量子力学 .....	310
附录 E CFD 燃料电池模型的控制方程 .....	318
附录 F 元素周期表 .....	321
附录 G 补充阅读材料 .....	322
参考文献 .....	323
重要公式 .....	328

# 第一部分 燃料电池原理

- 第 1 章 燃料电池简介
- 第 2 章 燃料电池热力学
- 第 3 章 燃料电池反应动力学
- 第 4 章 燃料电池电荷传输
- 第 5 章 燃料电池质量传输
- 第 6 章 燃料电池模型
- 第 7 章 燃料电池表征

# 第 1 章 燃料电池简介

我们即将踏上通往燃料电池和电化学领域的旅程。本章将作为一个路标,引导读者进入本书的学习。从广泛的意义上,它将使我们认识燃料电池:了解燃料电池是什么,它们如何工作,它们有哪些显著的优缺点等。由此起点,后续的章节将带领读者逐步前进,从而获得燃料电池的基本原理。

## 1.1 什么是燃料电池

我们可以认为燃料电池是一个“工厂”,它将燃料输送进来,同时将产生的电输出(参见图 1.1)。正如一个工厂,只要原材料(燃料)源源不断地供给,燃料电池就会不断生产产品(电)。这是燃料电池与传统电池的关键性区别。虽然它们二者都依赖于电化学原理而工作,但是燃料电池在产生电时并不被消耗。它就像个工厂的厂房,将存储在燃料中的化学能转化成电能。



图 1.1 氢-氧燃料电池的基本概念

以此思路,内燃机也是“化学工厂”。它们也是将存储在燃料中的化学能转化成有用的机械能或电能。那么,内燃机和燃料电池有何不同呢?

在传统的内燃机中,燃料被燃烧而释放出热。让我们来观察一个最简单的例子,氢气的燃烧:



在分子量级上,氢气分子和氧气分子相互碰撞而引起反应,氢气分子被氧化而生成水并释放出热量。更明确地讲,在原子量级上,氢-氢原子键和氧-氧原子键在皮秒级之内被破坏,同时形成氢-氧原子键。这些原子键的破坏和形成是通过分子之间电子的传输实现的。生成物水结构的键合能低于初始的氢气和氧气的键合能,这一能量差以热量释放出来。虽

然初始状态和最终状态的能量差的产生是由于电子从一种键合状态转移到另一种键合状态而引起的重新组合,但是由于该键合重构仅在极小的亚原子量级并且在几皮秒之内发生,所以该能量只能以热能形式重新获得(参见图 1.2)。为了产生电,该热能必须转换成机械能,然后再将此机械能转换成电能。执行所有的这些步骤是潜在复杂的和低效率的。

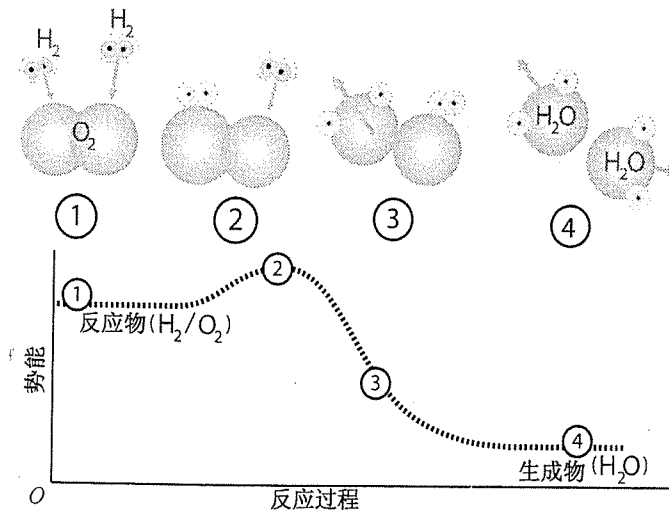


图 1.2 氢气-氧气燃烧反应过程图(箭头指示参加反应的分子的相对运动方向)。①从反应物氢气和氧气开始,②氢-氢键和氧-氧键必须首先被破坏,这一过程需要能量输入,③④然后氢-氧键形成,致使能量输出

考虑另一种方案:通过某种方式利用电子从高能量的反应物结合键转向低能量的生成物结合键来直接从化学反应中产生电能。事实上,这正是燃料电池所能完成的。但问题是我们怎么使电子重构在亚原子量级并且在几皮秒之内发生呢?答案是空间上分离氢气和氧气反应物,以至于为了完成键合重构所必需的电子转移能在更广泛的长度量级下发生。那么,当电子从燃料物质转移到氧化物物质时,它们就形成了电流。

### 结合键与能量

原子是非常活跃的,它们几乎总是倾向于与其他原子在一起而不是独处。当原子聚在一起的时候,它们之间就形成键合,以降低它们的总能量。图 1.3 是一条典型的 H-H 键的能量-距离曲线。①当氢原子之间彼此远离的时候,没有键存在且系统具有较高能量;②当氢原子相互靠近时,系统能量变低,直到最稳定的键合结构形成;③原子间的进一步交叠在能量学上是不利的,因为原子核间的排斥力开始占优势。请记住:

- 当结合键形成时,将释放能量;

- 当结合键被破坏时,将吸收能量。

对于一个净释放能量的反应,生成物键形成时释放的能量必然大于反应物键被破坏时吸收的能量。

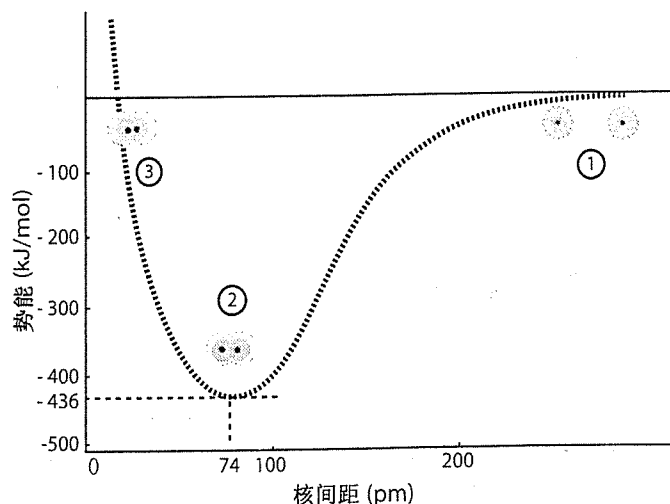
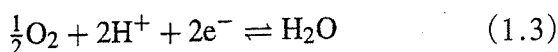


图 1.3 氢-氢键合过程中键合能与氢-氢核间距的关系:①没有键合存在;②最稳定的键合结构;③由于原子核间的排斥力不利于进一步的交叠

## 1.2 一个简单的燃料电池

在燃料电池中,氢气的燃烧反应可以分解成两个半电化学反应:



将这两个反应从空间上分隔开来,由燃料转换而来的电子在上述反应完成之前通过外电路流出(构成电流)并用以做功。

这个空间隔离是由电解质来实现的。电解质是一种只允许离子(带电的原子)流过而不允许电子流过的材料。一个燃料电池至少应该有两个电极,它们是两个半电化学反应之处,电解质把它们隔开。

图 1.4 是一个最简单的氢-氧燃料电池的例子。该燃料电池由两个浸在硫酸(一种含水的酸性电解质)中的铂

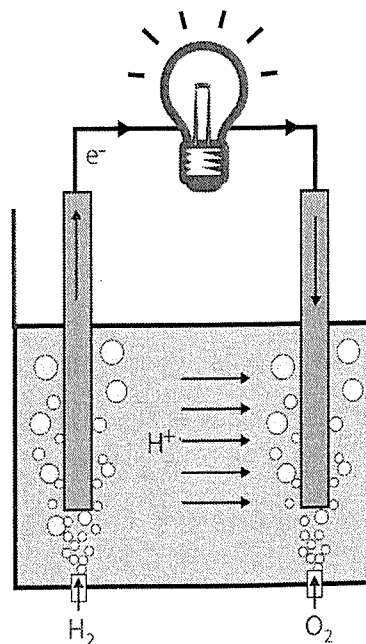


图 1.4 一个简单的燃料电池



电极组成。左边电极通入的氢气按式(1.2)分离出质子( $H^+$ )和电子。质子可以通过电解质流动(硫酸就像氢离子的海洋),而电子则通过一段连接两个铂电极的导线从左边流向右边。注意,正如传统定义的那样,电流的方向是相反的。当电子到达右边电极时,它们就和质子以及通入的氧气相结合而生成水[参见式(1.3)]。如果在电子的路径上加一个负载(如一个灯泡),那么这些流动的电子将为负载提供功率,使灯泡亮起来。我们的这个燃料电池正在发电!第一个燃料电池是由 William Grove 于 1839 年发明的,它和我们这里讨论的这个电池非常类似。

### 能量、功率、能量密度和功率密度

为了理解燃料电池如何与内燃机或电池相比较,需要引入几个定量指标或性能指数(figures of merit)。最常用的用于比较能量转化系统的性能指数是**功率密度**和**能量密度**。

为了理解能量密度和功率密度,我们首先需要理解能量和功率的不同:

- **能量**被定义成做功的能力。能量通常以焦耳(J)或卡路里(cal)为单位。
- **功率**被定义为能量消耗或产生的速率。换句话说,功率表示能量消耗或产生的强度。功率是一个速率。功率的典型单位是瓦特(W),表示每秒钟消耗或产生的能量( $1\text{ W} = 1\text{ J/s}$ )。

由此可知,能量是功率与时间的乘积:

$$\text{能量} = \text{功率} \times \text{时间} \quad (1.4)$$

虽然国际单位制(SI)是以焦耳作为能量的单位的,但是我们会经常看到能量用瓦特-小时(Wh)或千瓦-小时(kWh)来表示。例如在式(1.4)中,当功率的单位(如瓦特)乘以时间(如小时)时,就会产生这些单位。显然,瓦特-小时利用简单的换算能够转换成焦耳,反之亦然:

$$1\text{ Wh} \times 3600\text{ s/h} \times 1(\text{J/s})/\text{W} = 3600\text{ J} \quad (1.5)$$

附录 A 列出一些更常用的能量与功率单位换算。对于便携式燃料电池和其他移动型能量转换器件,功率密度和能量密度比功率和能量更重要,因为它们提供这样的信息,即为了输送一定量的能量或功率,需要多么大的系统。功率密度指单位质量或单位体积器件能够产生的功率数。能量密度指每单位质量或单位体积系统可提供的总能量。

- **体积功率密度**是指每单位体积的器件提供的功率量,其典型单位是  $\text{W/cm}^3$  或  $\text{kW/m}^3$ 。
- **质量功率密度**或**比功率**是指每单位质量的器件提供的功率量,其典型单位是  $\text{W/g}$  或  $\text{kW/kg}$ 。

- 体积能量密度是指每单位体积的器件可利用的能量,其典型单位是 Wh/cm<sup>3</sup> 或 kWh/m<sup>3</sup>。
- 质量能量密度或比能量是指每单位质量的器件可利用的能量,其典型单位是 Wh/g 或 kWh/kg。

### 1.3 燃料电池的优点

燃料电池就是一个“工厂”。只要有燃料提供它就会发电,所以它与内燃机有一些共同的特性。另外,燃料电池是依靠电化学原理而工作的电化学能量转化装置,所以它又与原电池有一些共同的特性。事实上,燃料电池结合了内燃机和电池的许多优点。

由于燃料电池直接把化学能转换成电能的,因而其效率通常远远高于内燃机。燃料电池可以是理想的全固态机械结构,即没有可移动的部件。这样的系统将潜在地具有高可靠性和长寿命。由于没有移动部件,也意味着燃料电池非常安静。而且不良的生成物如 NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub> 和微粒排放实际上等于零。

不像普通电池,燃料电池允许在功率(由燃料电池尺寸决定)和容量(由燃料存储尺寸决定)之间随意地缩放,而普通电池中功率和容量的关系通常是相互关联的,因此很难做到大尺寸,而燃料电池可以很容易地从 1 瓦级(手机)做到兆瓦级(动力工厂);相对于普通电池而言,燃料电池更具有提供较高能量密度的潜力,并且可以靠补充燃料而实现快速充电,而普通电池要么只能扔掉,要么靠插件耗时地去充电。

### 1.4 燃料电池的不足

虽然燃料电池呈现出许多吸引人的优势,但是它也存在一些严重的不足。燃料电池应用中的瓶颈主要是成本高。由于成本的限制,目前燃料电池技术只是在几个特殊的应用领域(如航天飞行器上)具有经济竞争力。功率密度是另一个重要的限制。功率密度表示一个燃料电池单位体积(体积功率密度)或单位质量(质量功率密度)所产生的功率。虽然在过去的几十年来,燃料电池的功率密度已经得到显著提高,但是若希望其在便携式电子领域和汽车领域具有竞争力,功率密度还需要进一步提高。内燃机和普通电池在体积功率密度上通常胜过燃料电池,而在质量功率密度上它们非常接近(参见图 1.5)。

燃料的可用性和存储带来了更深的难题。燃料电池以氢气为燃料时工作性能最佳,但氢气并非随处可得,氢气又具有较低的体积能量密度,并且难以存储(参见图 1.6)。其他替代燃料(如汽油、甲醇和甲酸)很难直接利用,而通常需要重整。这些问题均会降低燃料电池

的性能以及增加对辅助设备的要求。由此看来,尽管从能量密度的角度看,汽油是很具吸引力的燃料,但它并不适合燃料电池利用。

燃料电池的其他局限性包括工作温度的兼容性、对环境毒性的敏感性及启/停循环中的耐久性。这些明显的不足将不易克服,除非从技术上解决这些瓶颈问题,否则燃料电池的应用将很受限制。

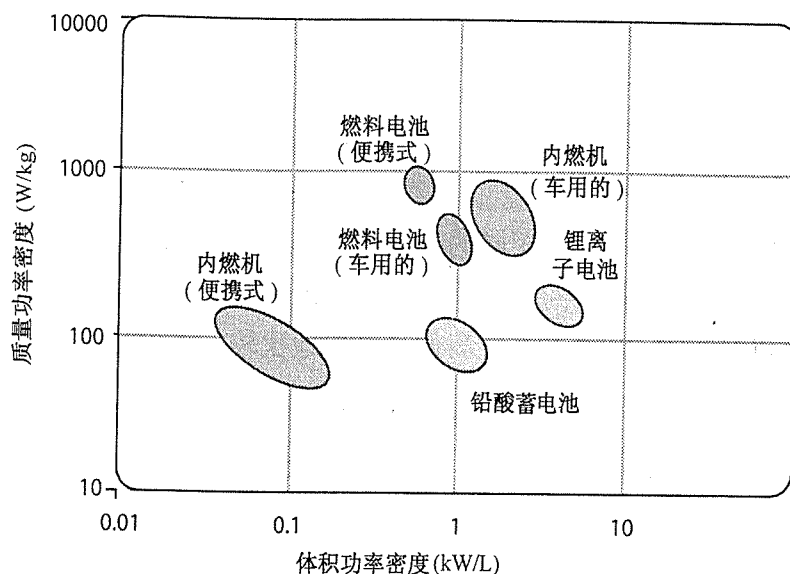


图 1.5 几种技术的功率密度比较(比较接近的范围)

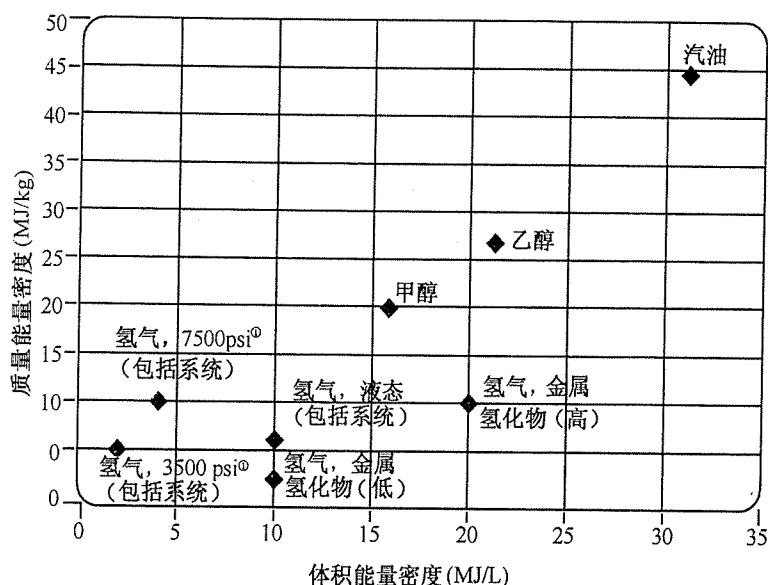


图 1.6 几种燃料的能量密度比较(较低加热温度值)

① psi 即为磅力/英寸<sup>2</sup>, 1 psi = 6.894 76kPa——编者注。

## 1.5 燃料电池的类型

根据其电解质的不同,燃料电池可分为 5 大类型:

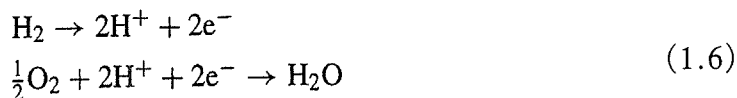
1. 磷酸盐燃料电池(PAFC);
2. 聚合物电解质膜燃料电池(PEMFC);
3. 碱性燃料电池(AFC);
4. 熔融碳酸盐燃料电池(MCFC);
5. 固体氧化物燃料电池(SOFC)。

虽然这 5 类燃料电池都是基于相同的电化学基本原理,但它们却工作在不同的温度区域,使用不同的材料,而且对燃料的抗毒性以及性能特性也不同,参见表 1.1。本书中大多数的例子都是针对 PEMFC 和 SOFC 的。让我们来简单地比较一下这两类燃料电池。

表 1.1 主要的燃料电池种类描述

	PEMFC	PAFC	AFC	MCFC	SOFC
电解质	聚合物膜	液态 $\text{H}_3\text{PO}_4$ (固定不动的)	液态 $\text{KOH}$ (固定不动的)	熔融碳酸盐	陶瓷
电荷载体	$\text{H}^+$	$\text{H}^+$	$\text{OH}^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{O}^{2-}$
工作温度	80℃	200℃	60℃ ~ 220℃	650℃	600℃ ~ 1000℃
催化剂	铂	铂	铂	镍	钙钛矿(陶瓷)
电池组件	碳基	碳基	碳基	不锈钢基	陶瓷基
燃料兼容性	$\text{H}_2$ , 甲醇	$\text{H}_2$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2$ , $\text{CH}_4$	$\text{H}_2$ , $\text{CH}_4$ , $\text{CO}$

- PEMFC 使用一种薄的聚合物膜作为电解质(此膜看上去和摸上去都像塑料薄膜)。在 PEMFC 的膜中,质子是离子态的电荷携带者。就像我们已经看到的,在一个氢气-氧气的 PEMFC 中,半电化学反应是



由于 PEMFC 可在低温工作,而且具有较高的功率密度,所以在应用上很具吸引力。

- SOFC 利用一种薄的陶瓷膜作为电解质。在 SOFC 膜中氧离子( $\text{O}^{2-}$ )是离子态的电荷携带者。在一个氢气-氧气的 SOFC 中,半电化学反应是



为了能良好地运行,SOFC 必须工作在高温环境( $>600^{\circ}\text{C}$ )。由于高效率及燃料的灵活多样,这种燃料电池在固定式应用上比较有吸引力。

注意,可移动的电荷载体的变化是如何戏剧性地改变了燃料电池的化学反应的。在 PEMFC 中,半反应依靠氢质子( $\text{H}^+$ )的运动为媒介,在阴极生成水;在 SOFC 中,半反应靠氧离子( $\text{O}^{2-}$ )的运动为媒介,在阳极生成水。注意在表 1.1 中,其他类型的燃料电池是如何利用  $\text{OH}^-$  或  $\text{CO}_3^{2-}$  作为离子电荷载体的,这些类型的燃料电池也呈现不同的化学反应特性,从而有其独特的优缺点。

本书的第一部分介绍了控制所有燃料电池器件的最基本的工作原理。由此学到的基本知识将适用于 PEMFC,SOFC 或任何其他类型的燃料电池。本书的第二部分讨论了 5 种主要的燃料电池类型的技术细节,同时也讲述了燃料电池系统的一系列问题,如电池堆、燃料的处理、控制以及对环境的影响等。

## 1.6 燃料电池的基本工作过程

燃料电池电流的大小与反应物、电极和电解质的接触面的面积是成比例的。换句话说,如果燃料电池的面积增加一倍,产生的电流也会大约增加一倍。

尽管这个概念似乎来自于直觉,但其解释来源于对相关的电化学生成电的基本原理较深入的理解。正如我们已经讨论过的,燃料电池通过将其初始的能量(燃料)转化成电子流而产生电能。这一转化必须包括一个能量转移的过程,即燃料的能量传递给电子从而构成电流。(这一能量转移具有有限的速度,并且必须发生在反应表面或界面,因此,产生的电量就和用于能量转换的反应表面或界面的有效面积成比例,较大的表面积对应转化较大的电流。)成流原理及电流-面积关系。

为了提供大的反应表面,使表面与体积之比最大化,通常把燃料电池设计成薄的平板结构,如图 1.7 所示。电极是高度多孔的,以便进一步提高反应表面积,并保证气体很好地进入。平板结构的一边提供燃料(阳极电极),而另一边提供氧化物(阴极电极),一个薄的电解质层将燃料和氧化物从空间上隔开,以保证两个独立的半反应发生时相互隔离。将这个平板燃料电池结构和前面我们讨论的那个简单的燃料电池(参见图 1.4)进行比较,虽然两个器件看起来完全不同,但它们之间却存在显而易见的相似性。

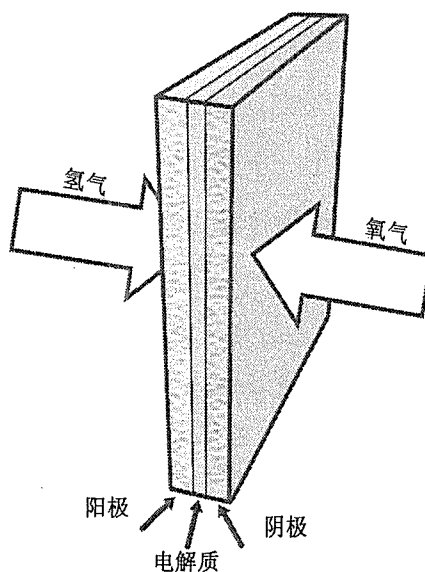


图 1.7 燃料电池中简化的阳极-电解质-阴极平板结构

### 阳极 = 氧化; 阴极 = 还原

为了理解电化学的论述,对氧化、还原、阳极和阴极这些术语有一个清楚的概念是必要的。

### 氧化和还原

- 氧化是指电子从一种物质被分离出来,即反应释放电子。
- 还原是指电子被加到一种物质上,即反应消耗电子。

例如,考虑发生在一个氢-氧燃料电池中的半电化学反应:



氢气反应是一个氧化反应,因为电子在反应中被释放。氧气反应是一个还原反应,因为电子在反应中被消耗。上述的半电化学反应就是众所周知的氢气氧化反应(HOR)或氧气还原反应(ORR)。

### 阳极和阴极

- 阳极(anode)是指发生氧化反应的电极。更概括一些,任何两端口的器件,如二极管或电阻,其阳极是指电子流出的电极。
- 阴极(cathode)是指发生还原反应的电极。更概括一些,阴极是指电子流入的电极。

对于一个氢-氧燃料电池:

- 阳极是氢气氧化反应发生的电极。
- 阴极是氧气还原反应发生的电极。

注意,以上的定义与哪个电极是正电极或哪个电极是负电极无关。请小心! 阳极和阴极都有可能是正极或负极。对于一个自发电池(像燃料电池一样产生电的电池),阳极是负电极,而阴极是正电极。对于一个电解电池(electrolytic cell)(消耗电的电池),阳极是正电极,而阴极是负电极。

只要记住:阳极 = 氧化,阴极 = 还原,那么你就总是对的!

图 1.8 是一个详细的平板燃料电池的截面图。以此图为指南,我们将通过深入到燃料电池产生电的主要步骤开始一段简短的旅行。按照顺序,如图 1.8 中的数字指示,这些步骤如下:

1. 反应物输入(输送到)燃料电池;
2. 电化学反应;

3. 离子通过电解质传导,电子通过外电路传导;
4. 反应产物从燃料电池中排出。

到本书结束的时候,你将会理解这每一步细节的物理概念。而现在我们只是快速地浏览一遍。

**第一步:反应物传输。**燃料电池为了产生电,必须为其连续不断地提供燃料和氧化物。这个看起来非常简单的任务可能是相当复杂的。当燃料电池工作在高电流时,它对反应物的需求很强,如果反应物的供应不够快,那么电池就会“挨饿”。利用流场板结合多孔电极结构可以最有效地实现反应物的高效率的输运。流场板包括许多精细的沟道或沟槽,使得气体流动并分布于燃料电池表面。流场沟道的形状、尺寸和模式对燃料电池的性能有显著的影响。理解流场结构和多孔电极表面形貌如何影响燃料电池的性能是关于质量传输、扩散和流体力学的一个训练。流场极板和电极的材料方面的问题也同样重要,材料成分对材料的特性限制非常严格,其中包括特有的电的、热的、机械的特性和腐蚀要求。反应物传输的细节和流场设计详见第5章。

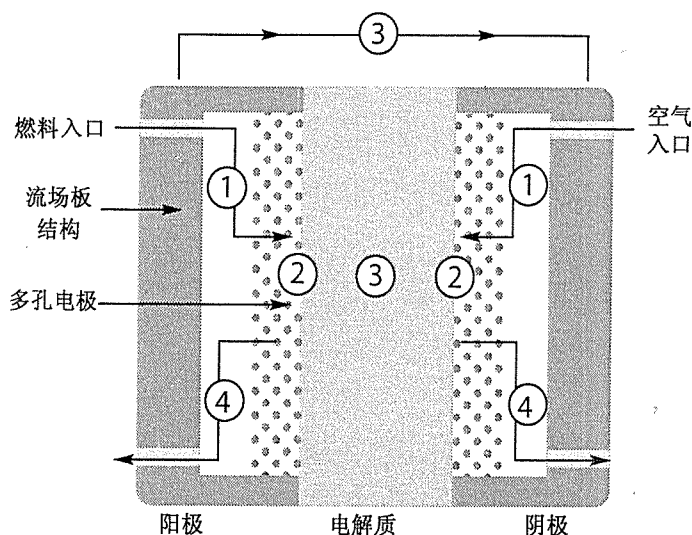


图 1.8 燃料电池的截面图以示意电化学产生电流的主要步骤:①反应物传输;②电化学反应;③离子和电子传导;④反应生成物排出

**第二步:电化学反应。**一旦反应物被输送到电极,它们一定会进行电化学反应。燃料电池产生的电流与电化学反应进行的速度直接相关。(电化学反应速度越快,燃料电池产生的电流越大,迟钝的电化学反应则导致较低的电流输出。)显然,我们渴望高电流输出。因此,催化剂通常用来提高电化学反应的速度和效率。燃料电池的性能非常依赖于合适的催化剂的选择以及精细的反应区域的设计。通常,电化学反应动力学表示对燃料电池性能的单一的<sup>real</sup>最大限制。关于电化学反应动力学的细节详见第3章。

**第三步:离子(和电子)传导。**第二步中发生的电化学反应将产生或消耗离子和电子。一边电极产生的离子必将在另一边的电极消耗,电子也一样。为了保持电荷平衡,这些离子或电子必须从它们产生的区域传输到它们消耗的区域。对电子而言,这种传输过程相当容易,一旦有一个导电路径存在,电子就会从一个电极流向另一个电极。如在图 1.4 所示的简单燃料电池中,两个电极间的一段导线就给电子提供了一个路径。然而对离子而言,传输要相对困难一些。主要是由于离子比电子大许多而且重许多。必须要有电解质为离子的流动提供路径。在许多电解质中,离子是通过“跳跃”机理而运动的。与电子传输相比较,这一过程效率很低。所以,离子传输可能出现显著的电阻损耗,从而降低燃料电池的性能。为了减弱这种影响,技术上而言,燃料电池中的电解质应尽可能薄,以缩短离子传导的路径。关于离子传导的内容详见第 4 章。

**第四步:生成物排出。**除了电,所有的燃料电池的反应至少还会产生一种生成物。氢-氧燃料电池会生成水,碳氢燃料电池会生成水和碳氧化合物( $\text{CO}_2$ )。如果这些生成物不从燃料电池中排出,它们就会在电池中随着时间逐渐积累,阻止新的燃料和氧化物反应,最终使电池“窒息”而死。幸运的是,输送反应物进入燃料电池的行为通常也会有助于将生成物排出燃料电池。在优化的反应物传输中(上面第一步中),重要的质量传输、扩散和流体力学机理问题等同样应用于生成物的排出过程。反应物的排出通常不是很严重的问题而经常被忽略。但是对于某些燃料电池(如 PEMFC),由于生成物水而引起的“溢流”则是一个主要问题。因为生成物的排出和控制反应物传输依赖于相同的物理原理和过程,内容详见第 5 章。

## 1.7 燃料电池性能

燃料电池的性能可以用它的电流-电压特性图来概述。该图叫做电流-电压( $i-V$ )曲线图,显示在一个给定电流输出时燃料电池的电压输出。图 1.9 就是一个 PEMFC 的典型的  $i-V$  曲线。注意这里的电流已经按燃料电池的有效面积标准化,给出的是电流密度( $\text{A}/\text{cm}^2$ )。因为大的燃料电池比小的燃料电池会产生更多的电量, $i-V$  曲线被燃料电池面积标准化可使结果具有可比性。

当维持一个由热力学决定的恒定电压时,一个理想的燃料电池将输出任何量的电流(只要有充分的燃料补充)。然而在实际应用中,一个真正的燃料电池的实际电压输出比理想的热力学预计的电压要小。此外,实际燃料电池的电流输出越多,电池的电压输出就越低,从而限制了可以释放的总功率。一个燃料电池释放的功率( $P$ )由电流和电压的乘积给出:

$$P = iV \quad (1.10)$$

反映燃料电池的功率密度和电流密度的函数关系的功率密度曲线可以由燃料电池  $i-V$  曲线中的信息构造。在  $i-V$  曲线中,每一点的电压值乘以相对应的电流密度值就可得到功



率密度曲线。图 1.10 就是一个燃料电池  $i-V$  曲线和功率密度曲线组合的例子。左边纵坐标给出了燃料电池的电压,而右边纵坐标给出的是功率密度。

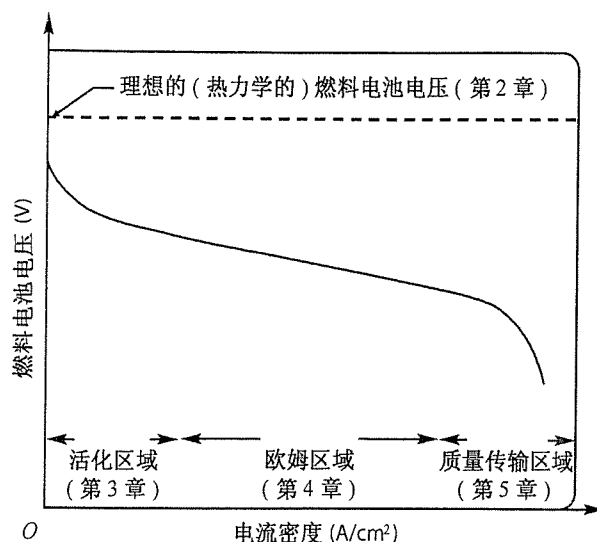


图 1.9 燃料电池的  $i-V$  曲线示意图。与理想的由热力学决定的燃料电池电压 (虚线) 相比,燃料电池的实际电压 (实线) 由于不可避免的损耗要小一些。影响  $i-V$  曲线形状的 3 种主要损耗将在第 3 章至第 5 章中描述

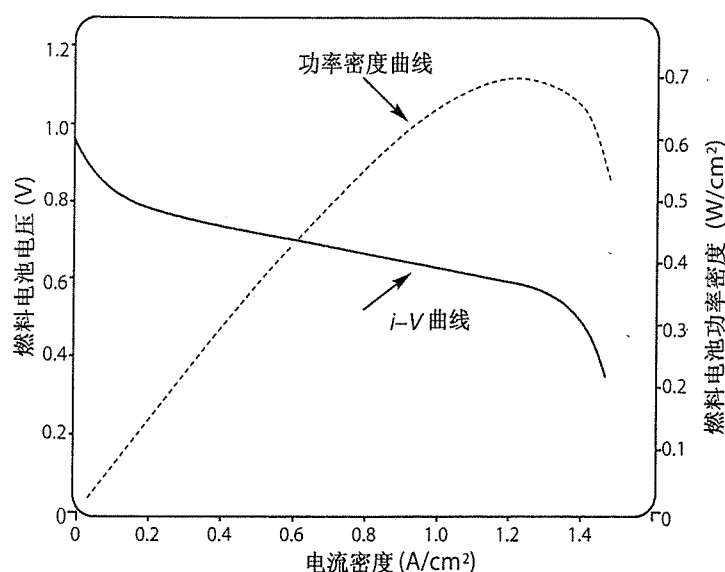


图 1.10  $i-V$  曲线和功率密度曲线组合图。 $i-V$  曲线中,每一点的电压值乘以相对应的电流密度值就可得到功率密度曲线。燃料电池的功率密度随电流密度的增加而增加,达到一个最大值,然后在较高电流密度区下降。燃料电池一般设计成工作在功率密度的最大值或低一些的值。在低于功率密度最大值处的电流密度处,电压效率提高,而功率密度降低。在高于功率密度最大值处的电流密度处,电压效率和功率密度都降低

燃料电池输出的电流直接和燃料的消耗量成正比(每摩尔的燃料提供  $n$  摩尔的电子)。因此,当燃料电池电压下降时,单位燃料产生的电功率也下降。由此可见,燃料电池电压可以用来衡量燃料电池的效率。换句话说,你可以将燃料电池电压轴看做是一个“效率轴”。因此在技术上成功地实现高电流负载下维持燃料电池的高电压是非常关键的。

遗憾的是,在电流负载下保持燃料电池的高电压是很困难的。由于不可避免的损耗,一个实际的燃料电池的电压输出总是低于热力学理论预计的电压输出。从燃料电池输出的电流越多,其损耗就越大。一般来说,存在三种主要的燃料电池损耗,它们决定了一个燃料电池  $i-V$  曲线的特征形状。每一种损耗都和我们之前讨论的燃料电池的工作步骤有关:

1. 活化损耗(由于电化学反应而引起的损耗);
2. 欧姆损耗(由于离子和电子传导而引起的损耗);
3. 浓度损耗(由于质量传输而引起的损耗)。

燃料电池的实际电压输出因此可以写成热力学预计的电压输出减去由于各种损耗而引起的电压下降值:

$$V = E_{\text{thermo}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohmic}} - \eta_{\text{conc}} \quad (1.11)$$

式中,

$V$  表示燃料电池的实际输出电压;

$E_{\text{thermo}}$  表示热力学预测的燃料电池电压输出,这是第 2 章的主题;

$\eta_{\text{act}}$  表示由反应动力学引起的活化损耗,这是第 3 章的主题;

$\eta_{\text{ohmic}}$  表示由离子和电子传导而引起的欧姆损耗,这是第 4 章的主题;

$\eta_{\text{conc}}$  表示由质量传输引起的浓度损耗,这是第 5 章的主题。

这三种主要的损耗影响了燃料电池  $i-V$  曲线的特征形状。如图 1.9 所示,活化损耗主要影响曲线的初始部分,欧姆损耗主要体现在曲线的中间部分,而浓度损耗在曲线尾部体现最显著。

对于本书接下来的 6 个章节,式(1.11)建立了一个平台。随着这几章的学习进程,读者将掌握用于理解燃料电池器件中的主要损耗的工具。利用式(1.11)作为起始点,读者将最终能够对真正的燃料电池器件的性能进行表征和建模。

## 1.8 特性与建模

在燃料电池技术的发展和进步中,性能表征和建模是非常关键的。通过理论和实验的比较,特性表征和建模的认真研究可以帮助我们更好地理解燃料电池如何工作,为进一步提高性能铺平道路。

因为这两个主题可以帮助我们深入理解燃料电池,所以每一部分都将用1个章节来阐述。燃料电池的建模将在第6章中论述,燃料电池的特性表征技术详见第7章。通过这两章的学习,我们期望在燃料电池如何测试、如何诊断其性能以及如何建立一个简单的数学模型来预测燃料电池的行为这几方面有更深入的理解。

## 1.9 燃料电池技术

本书的主要部分致力于对燃料电池基本原理的理解,但是如果不涉及燃料电池技术的实际应用将是不完整的。这是本书第二部分的目标。我们将用一系列的章节来介绍燃料电池堆和系统设计的主要考虑,以及与5大类燃料电池相关的具体技术细节。读者将会对目前燃料电池设计和有关实用燃料电池技术的发展历史与前景有所了解。

## 1.10 燃料电池与环境

如果使用合理,燃料电池对环境是非常友好的。事实上,相较于其他能量转换技术而言,这可能是其独一无二的最大优势。然而,燃料电池对环境的影响非常依赖于它们的应用背景。如果配置不合理,燃料电池就可能还不如现存的能量转换系统好!在本书的最后一章,读者将会学习评估燃料电池可能的设置模式,利用我们知道的过程链分析技术,从而确认燃料电池的潜在未来。

图1.11示意了一个未来的“氢能经济系统”。图中氢气燃料电池和电解器及再生能源技术(如风能和太阳能)相结合组成了一个完整的闭环无污染能源经济体系。在此系统中,燃料电池的作用在整个系统的分工中非常突出。当有阳光或风时,由太阳能电池和风力发电装置产生的电将被直接用于城市供电,而在另一方面通过电解器产生额外的氢。当刮风停止或夜幕降临的时候,燃料电池将被调动起来,其通过将存储的氢转化为电能以提供所需的能量。在此系统中完全排除了矿物燃料。

当前,氢能经济体系何时实现还是个未知数。氢能经济系统实现过程中的各类技术和经济的障碍方面已经有各种研究与分析。虽然这些研究在细节上各不相同,但是很清楚,过渡到这样一个氢能经济系统将是困难的、高成本的,并且道路是漫长的,不要指望它会在短期内实现。在此期间,我们还是处于一个矿物燃料的世界。然而,即使在矿物燃料的世界里,认识燃料电池相对传统能源技术的种种优点,例如燃料电池的高效性、较大的尺寸缩放灵活性、大大降低的污染性等也是非常重要的。人们已经发现并且将继续开发燃料电池合适的应用,这些应用将在未来几十年里不断向前推进,无论氢能经济系统的梦想能否实现。

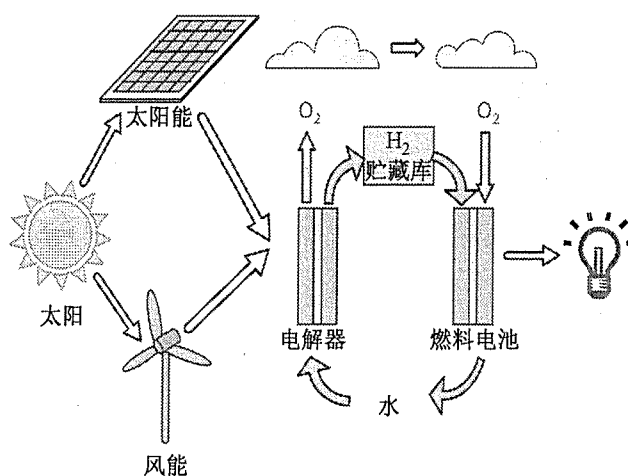


图 1.11 一个理想的氢能经济系统示意图

## 1.11 本章摘要

本章的目的是为燃料电池的学习搭建一个平台,并对燃料电池技术做一个大致的介绍。其要点包括:

- 燃料电池是一种直接的电化学能量转换装置。它通过电化学反应直接把能量从一种形式(化学能)转换成另一种形式(电能)。
- 燃料电池不像一般的电池,它不会耗尽。它更像一个“工厂”,只要有燃料供给就会持续产生电。
- 燃料电池至少包括两个电极(阳极和阴极),并由电解质隔开。
- 燃料电池的功率取决于它的尺寸,能量取决于它的燃料存储量。
- 根据电解质的不同,燃料电池主要分为 5 种类型。
- 电化学系统必须包含两个成对的半反应:氧化反应和还原反应。氧化反应释放电子,还原反应消耗电子。
- 氧化反应发生在阳极电极,还原反应发生在阴极电极。
- 燃料电池中电产生的 4 个主要步骤为:(1)反应物输送、(2)电化学反应、(3)离子(和电子)传导和(4)生成物去除。
- 燃料电池的性能由电流-电压曲线来评估,它表示在一个给定的电流负载下燃料电池的输出电压。
- 理想的燃料电池性能由热动力学控制。
- 由于损耗,实际的燃料电池性能总是比理想的燃料电池性能差。主要的损耗类型是(1)活化损耗、(2)欧姆损耗和(3)浓度损耗。

## 习题

## 综述题

- 1.1 与其他能量转换装置比较,分别列出燃料电池的3个主要优缺点。讨论燃料电池至少两个潜在的应用,以显现燃料电池的独特之处。
- 1.2 通常情况下,你认为便携式燃料电池在哪种应用中更好,低功率高容量(长的运行时间)还是高功率小容量(短的运行时间)?请解释。
- 1.3 标出下面的反应属氧化反应或还原反应:
  - (a)  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
  - (b)  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
  - (c)  $\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$
  - (d)  $\text{CH}_4 + 4\text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^-$
  - (e)  $\text{O}^{2-} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$
  - (f)  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{OH})^-$
  - (g)  $\text{H}_2 + 2(\text{OH})^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
- 1.4 从习题1.3所列的反应(或它们的逆反应)中,写出3个完整且平衡的半电化学反应对,并指出哪个反应是阴极反应,哪个反应是阳极反应。
- 1.5 对于7500 psi<sup>②</sup>的压缩氢气和液氢,考虑其相对体积能量密度和质量能量密度,哪一种更适合燃料电池客车?提示:客车的效率强烈地依赖于其总质量。
- 1.6 描述燃料电池中电生成的4个主要步骤,并且描述每一个步骤对燃料电池性能影响的潜在原因。

## 计算题

- 1.7 当氢氧反应生成水时释放能量,这个能量是由于相对于最初的氢-氢键和氧-氧键,最终的氢-氧键呈现一个较低的总能态。请计算下列反应释放的能量(以kJ/mol生成物表示):



在常压下,标准键焓如下。标准键焓是指标准温度和压力(298 K和1 atm<sup>③</sup>)下键被破坏时所吸收的焓。

② psi即为磅力/英寸<sup>2</sup>,1 psi = 6.894 76 kPa——编者注。

③ 1 atm = 101.325 kPa——编者注。

## 标准键焓

$$\text{H}-\text{H} = 432 \text{ (kJ/mol)}$$

$$\text{O}-\text{O} = 494 \text{ (kJ/mol)}$$

$$\text{H}-\text{O} = 460 \text{ (kJ/mol)}$$

**1.8** 考虑一辆燃料电池汽车,当速度为 60 英里/小时时需要 30 kW 功率,额定功率的效率为 40% (即氢燃料中的能量的 40% 转化成电能)。请你计算燃料电池系统的大小该大小要使得驾驶者再次加燃料之前以 60 英里/小时的速度至少走 300 英里。依照下面给出的信息,说明对燃料电池系统(燃料电池和燃料罐)的最小体积和质量的要求:

- 燃料电池功率密度: 1 kW/L, 500 W/kg。
- 燃料罐能量密度(压缩的氢): 4 MJ/L, 8 MJ/kg。

**1.9** 参考图 1.9 所示的  $i-V$  曲线,大致画出相应的电流密度-功率的曲线。

## 第2章 燃料电池热力学

热力学是研究能量和能量转换的科学。燃料电池是能量转换装置,所以燃料电池热力学是理解化学能到电能转化的关键。

对于燃料电池,热力学可以预言一个燃料电池的化学反应是否能够自发地发生。热力学也可以告诉我们一个反应所能产生的电压的上限。因此,热力学可以给出燃料电池的各个参数的理论边界值。

任何真正的燃料电池的各项参数只能在热力学极限值之内。要真正理解燃料电池的原理,除了需要热力学知识之外,还需要一定的动力学知识。本章主要讨论了燃料电池热力学,后面的几章将讲到燃料电池性能的动力学极限,以便定义实际的性能。

### 2.1 热力学回顾

这一章简单地回顾热力学的主要原则。这些基本原理通常应该在热力学导引课程中讲解。之后,这些概念会被扩展并引进一些参量,这些参量可以用来理解燃料电池的行为。读者如果觉得有必要复习的话,可以参考相关的热力学教材。

#### 2.1.1 什么是热力学

其实,没有人真正理解常用的热力学量的含义。诺贝尔奖得主、物理学家费曼在他的《物理学讲义》中写道:“我们应该意识到在今天的物理学中,我们还不理解什么是能量——这一点很重要。”<sup>[1]</sup>我们甚至对于焓和自由能这些术语没有丝毫直觉上的理解。热力学的基本假设是建立在人类的经验上的,这些假设是我们能够做得最好的。我们假设能量不会产生或湮灭(热力学第一定律)只是因为它符合人类的经验。但是,没人知道为什么会这样。

如果接受其中的一些基本假设,我们就可以发展一套自治的能量、温度、压强和体积等热力学重要参量的数学描述。这是热力学的本质所在,即热力学实际上是建立在一些基本假设或“定律”上的精致方案,该方案用一套自治的方法允许我们研究系统的各种性质。

#### 2.1.2 内能

燃料电池把燃料中的能量转化为其他更容易利用的能量形式。燃料(或其他任何一种物质)的总能量用内能( $U$ )表示。内能是与微观的运动以及原子和分子量级上微粒的相互

作用有关的能量。它和表征物体宏观运动的能量有尺度上的不同。例如,一罐静止的氢气没有外在的能量,但是这些氢气却有非常大的内能(参见图 2.1);在微观尺度上它是一阵分子漩涡风,分子的速度达到每秒几百米。内能也和氢原子之间的化学键有关。燃料电池可以把氢气的一部分内能转化为电能。利用热力学第一定律和热力学第二定律可以确定理想情况下最多有多少内能可以转化为电能。

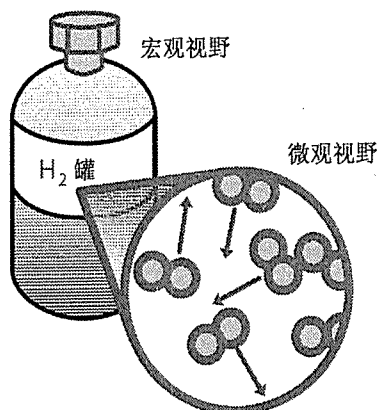


图 2.1 尽管一罐氢气没有明显的宏观能量,它却有很大的内能。内能和原子尺度上的微观运动(动能)及粒子间的相互作用(化学能/势能)有关

### 2.1.3 热力学第一定律

热力学第一定律即能量守恒定律——能量不可能产生与湮灭——可用如下等式表示:

$$d(\text{Energy})_{\text{univ}} = d(\text{Energy})_{\text{system}} + d(\text{Energy})_{\text{surroundings}} = 0 \quad (2.1)$$

换一个角度看,这一公式表明系统能量的任何变化必然会引起周围环境能量的等量变化:

$$d(\text{Energy})_{\text{system}} = -d(\text{Energy})_{\text{surroundings}} \quad (2.2)$$

封闭系统与其环境之间的能量传递有两种方式:传热( $Q$ )或做功( $W$ )。这样就可以把热力学第一定律写成我们熟悉的形式:

$$dU = dQ - dW \quad (2.3)$$

这个式子表明,一个封闭系统内能的变化( $dU$ )必等于系统吸收的热量( $dQ$ )减去系统所做的功( $dW$ )。为了从式(2.2)导出这个式子,我们用  $dU$  代替了  $d(\text{Energy})_{\text{system}}$ ;如果我们选择合适的参照系,那么系统所有的能量变化都可以用内能的变化来表示。注意,我们把系统对环境所做的功定义为正功。

现在我们假设系统只做机械功。机械功和系统在一定压强下的体积变化有关,可以表示为

$$(dW)_{\text{mech}} = p dV \quad (2.4)$$



式中,  $p$  是压强,  $dV$  是体积变化。后面当我们讨论燃料电池热力学时, 我们要考虑系统做的电功。现在我们暂时不考虑电功, 如果只考虑机械功, 可以把式(2.3)改写为

$$dU = dQ - p dV \quad (2.5)$$

#### 2.1.4 热力学第二定律

热力学第二定律引入了熵的概念。熵由系统可能的微观状态数(或者称为系统的可能构造组合方式)决定。随着熵的增加, 系统的微观状态数增加, 因此可以认为熵是系统混乱程度的量度。对于一个独立的系统(最简单的情况), 有

$$S = k \lg \Omega \quad (2.6)$$

式中,  $S$  是系统的总熵;  $k$  是玻耳兹曼常数;  $\Omega$  是系统的微观状态数。

##### 功和热

和内能不同, 功和热不是物质或某一特定体系的属性。它们表示传递过程中的能量, 换句话说, 就是在物质或物体之间传递的能量。

对于功, 这种能量的传递伴随着在一种力的作用下物体移动一定的距离。热量则在热能不同(表现为不同温度)的物体之间传递。

根据热力学第二定律(我们马上要讲到), 功是最“高贵”的能量形式, 它是万能的供体。能量如果以功的形式存在, 理论上就可以 100% 地转化为别的能量。相比之下, 热是最“低贱”的能量形式, 它是万能的受体。任何形式的能量最终将 100% 地以热的形式散发到环境中, 但是热从不会 100% 地转化为功。

功和热的“高贵程度”可以用来说明燃料电池和内燃机的一个主要区别。内燃机消耗燃料产生热量, 然后把其中一部分热量转化为功。因为内燃机的第一步能量转化为热的形式, 它实际上把燃料的一部分潜在的做功能力浪费了。这种做功能力的浪费被称为“热瓶颈”。燃料电池不需要通过热转化步骤, 因此也就避免了这个热瓶颈问题。

通过下面一个例子我们很容易理解微观状态的概念。考虑图 2.2(a) 中所示的一个“完美”的由 100 个完全相同的原子组成的系统, 整个系统只有一种可能的微观状态或构造, 这是因为 100 个原子完全相同并且不可区分。如果我们把第一个原子和第二个原子交换位置, 这个系统看起来与交换之前完全一样。因此, 由 100 个完全相同的原子组成的完美晶体的熵是零 ( $S = k \lg 1 = 0$ )。现在考虑图 2.2(b) 的情况, 其中 3 个原子从它们原来的位置移开, 然后被放在晶体的表面。任何 3 个原子都可以从它们原来的位置移开, 从而使系统最终的构造有所不同。在这种情况下, 系统的微观状态就很多了[图 2.2(b) 只显示了一种构造]。我们从总共  $Z$  个原子中取出  $N$  个原子来估算可能的排列组合方式, 以此计算出系统的微观

状态数,即

$$\Omega = \frac{Z(Z-1)(Z-2)\cdots(Z-N+1)}{N!} = \frac{Z!}{(Z-N)!(N!)} \quad (2.7)$$

在图 2.2(b)中共有 100 个原子,从 100 个原子中取出 3 个原子的取法为

$$\Omega = \frac{9.3 \times 10^{157}}{(9.6 \times 10^{151})(6)} = 1.7 \times 10^5 \quad (2.8)$$

因此,  $S = 7.22 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。

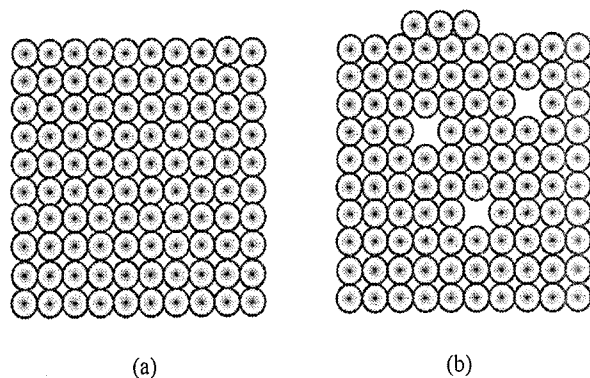


图 2.2 (a) 100 个原子组成的完美晶体的熵是零,因为它们只能有一种排列方式;(b) 当 3 个原子被移到晶体表面之后,晶体的熵增加了,因为系统有多种可能的排列方式

除非像这种极其简单的系统,否则我们一般无法精确地算出系统的熵。一个系统的熵通常只能通过传热对系统熵变的影响得出。对于压强恒定的可逆热传递过程,系统的熵变是

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad (2.9)$$

式中,  $dS$  是在恒定温度 ( $T$ ) 时由可逆热传递 ( $dQ_{\text{rev}}$ ) 引起的熵变。换句话说,向系统传入能量 (包括热) 导致系统的熵增加。根本上说,通过向系统提供额外的能量,系统的微观状态数增加,从而导致熵增加。对于不可逆的热传递过程,系统的熵的增量将大于式 (2.9) 中的值。这是热力学第二定律的关键论述。

我们最熟悉的热力学第二定律的公式形式是,系统和其周围环境的总的熵在任何过程中不会减小:

$$dS_{\text{univ}} \geq 0 \quad (2.10)$$

将这个不等式和热力学第一定律结合起来,我们就可以判断一个热力学过程是“自发”过程还是“非自发”过程。

### 2.1.5 热力学势

基于热力学第一定律和热力学第二定律,我们可写出一些“标准”,这些标准将明确能量

在物体之间是如何传递的。这些标准被称为热力学势。我们已经知道其中的一个热力学势:系统的内能。结合热力学第一定律和热力学第二定律的结果[参见式(2.3)和式(2.9)]可以把系统内能用熵  $S$  和体积  $V$  这两个自变量表示出来:

$$dU = T dS - p dV \quad (2.11)$$

式中,  $TdS$  代表可逆过程中的热传递,  $p dV$  是机械功。由此式我们可以得出系统的内能  $U$  是熵和体积的函数:

$$U = U(S, V) \quad (2.12)$$

我们也可以推导出下面一组有用的关系式,使得两个因变量( $T$  和  $p$ )与两个自变量( $S$  和  $V$ )相互关联:

$$\left(\frac{dU}{dS}\right)_V = T \quad (2.13)$$

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_S = -p \quad (2.14)$$

但是,多数实验无法测量  $S$  和  $V$ (没有“测熵计”这样的装置)。因此需要一个新的热力学势和内能等价,但是取决于其他比  $S$  和  $V$  更容易测量的量。温度  $T$  和压强  $p$  就是这样一种可观测量。很幸运,我们可以通过勒让德变换这种简单的数学方法实现这种转换。通过如下对  $U$  的逐步变换,我们可以定义一种新的热力学势  $G(T, p)$ :

$$G = U - \left(\frac{dU}{dS}\right)_V S - \left(\frac{dU}{dV}\right)_S V \quad (2.15)$$

由  $(dU/dS)_V = T$  和  $(dU/dV)_S = -p$  可以得到

$$G = U - TS + pV \quad (2.16)$$

这个函数称为吉布斯自由能。我们将证明  $G$  确实是温度和压强的函数。 $G$  的变化( $dG$ )可以表示为

$$dG = dU - T dS - S dT + p dV + V dp \quad (2.17)$$

我们已经知道  $dU = TdS - pdV$ , 于是可以得到

$$dG = -S dT + V dp \quad (2.18)$$

因此,吉布斯自由能是系统的一种热力学描述,  $G$  是由  $T$  和  $p$  而不是由  $S$  和  $V$  决定的。

如果我们需要一个热力学势由  $S$  和  $p$  决定呢? 没问题!  $U$  是  $S$  和  $V$  的函数。为了得到一个可以由  $S$  和  $p$  表示的热力学势,我们只需要对  $U$  进行变换。类似于式(2.15),我们定义一个新的热力学势  $H$  如下:

$$H = U - \left(\frac{dU}{dV}\right)_S V \quad (2.19)$$

另外,由 $(dU/dV)_S = -p$ 可知

$$H = U + pV \quad (2.20)$$

式中,  $H$  是焓。通过微分,我们可以看到  $H$  是  $S$  和  $p$  的函数:

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (2.21)$$

又由  $dU = T dS - p dV$  有

$$dH = T dS + V dp \quad (2.22)$$

到目前为止,我们定义了3个热力学势: $U(S, V)$ ,  $H(S, p)$ 和  $G(T, p)$ 。再定义第4个热力学势,这个热力学势  $F(T, V)$ 是关于温度和体积的函数:

$$F = U - TS \quad (2.23)$$

式中,  $F$  是亥姆霍兹自由能。  $F$  满足以下关系,这个关系式读者可以自己证明:

$$dF = -S dT - p dV \quad (2.24)$$

图 2.3 是对4种热力学势的一个总结,这个帮助记忆的图表最初是由 Schroeder<sup>[2]</sup> 提议的,它可以帮助读者理解这些热力学势之间的关系。这4种热力学势的含义总结如下:

- 内能( $U$ ): 温度体积不变的情况下建立一个系统所需的能量。
- 焓( $H$ ): 建立一个系统所需的能量加上为系统创建相应的空间的功。

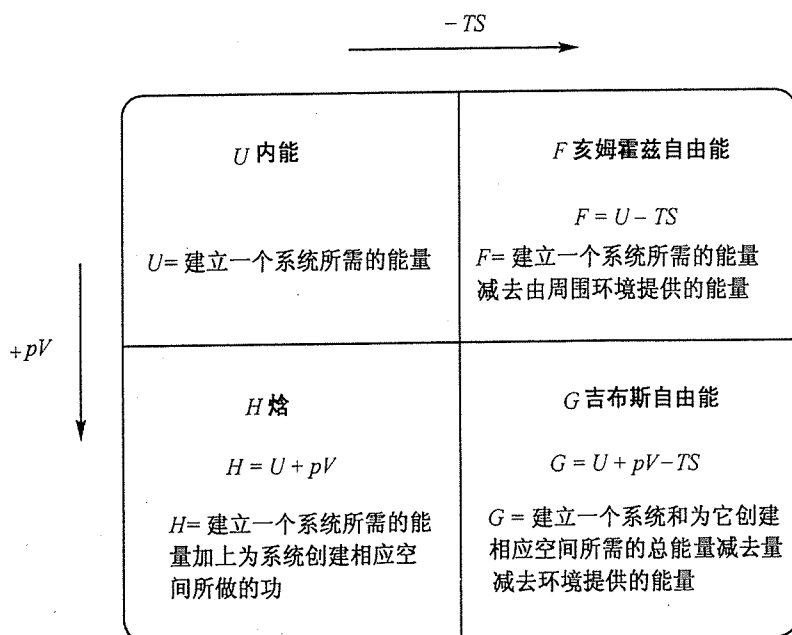


图 2.3 4种热力学势的图示总结。它们通过“环境中来的能量”项  $TS$  和“膨胀做功”项  $pV$  相联系。这个图表可以用来记忆它们之间的联系

- 亥姆霍兹自由能( $F$ ):在温度不变时,建立一个系统的所需能量减去系统可以从周围环境中自发传热而获取的能量。
- 吉布斯自由能( $G$ ):建立一个系统所需的能量加上为系统创建相应空间的功,再减去系统可以从周围环境中自发传热而获取的能量。换句话说, $G$ 表示从体积可以忽略时开始,在恒定温度下建立一个系统的能量,减去该过程中环境自动提供的能量。

### 2.1.6 摩尔量

通常变量分为本征变量和非本征变量。本征变量和系统的尺度无关,如温度和压强;非本征变量和系统的尺度有关,如内能和熵。例如,一瓶气体的体积如果加倍了,其分子数也会加倍,相应的内能和熵也会加倍,而温度和压强都会保持不变。按惯例,一般用小写字母表示本征变量(如  $p$ ),而用大写字母表示非本征量(如  $U$ )。

摩尔量如  $\hat{u}$ (每摩尔气体的内能,以  $\text{kJ/mol}$  为单位)是本征量。它通常被用来计算 1 摩尔化学反应的能量变化:

$$\Delta \hat{g}_{\text{rxn}}, \Delta \hat{s}_{\text{rxn}}, \Delta \hat{v}_{\text{rxn}}$$

式中, $\Delta$ 符号表示热力学过程(如化学反应)的变化,即末态减去初态。因此在一个过程中,负的能量变化表示能量释放;负的体积变化表示体积减小。例如,氢-氧燃料电池的总反应方程:



在室温和一个标准大气压下,有  $\Delta \hat{g}_{\text{rxn}} = -237 \text{ kJ/mol H}_2$ 。对于每消耗 1 摩尔氢气(或 1/2 摩尔氧气,或生成 1 摩尔水),吉布斯自由能的变化是  $-237 \text{ kJ}$ 。如果消耗了 5 摩尔的氧气,则非本征的吉布斯自由能的变化  $\Delta G_{\text{rxn}}$  是

$$5 \text{ mol O}_2 \times \left( \frac{1 \text{ mol H}_2}{1/(2 \text{ mol O}_2)} \right) \times \left( \frac{-237 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2} \right) = -2370 \text{ kJ} \quad (2.26)$$

当然,每摩尔的吉布斯自由能变化仍然是  $\Delta \hat{g}_{\text{rxn}} = -237 \text{ kJ/mol H}_2$ 。

### 2.1.7 标准态

因为绝大多数热力学量取决于温度和压强,定义一系列标准的条件作为参考要方便许多。这些标准的条件称为标准态。标准态的条件是指室温( $298.15 \text{ K}$ )和大气压(标准的压强一般定义为  $1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$ 。大气压是  $1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$ 。这些微小的差别通常可以忽略)。标准态也称为标准温度和标准压强,或  $\text{STP}$ 。标准态条件进一步指所有的反应物和生成物以单位活性出现(活性在 2.4.3 节中会讲到)。标准态一般用上标<sup>0</sup>标出。例如  $\Delta \hat{h}^0$  表示在标准状态下的焓变。

### 2.1.8 可逆性

当我们讨论燃料电池的热力学时经常会用到“可逆”的概念。可逆意味着平衡。可逆的燃料电池的电压是指燃料电池处于热力学平衡时的电压。热力学可逆过程是指,当该过程驱动力有一个无穷小的反转时,过程的进行方向会反向;这样的系统也因此总是处于平衡状态。

与可逆燃料电池电压相关的方程只能在平衡条件下使用。一旦燃料电池开始产生电流,平衡就被打破了,可逆燃料电池的电压方程就不再适用了。为了区别本书中的可逆燃料电池的电压和不可逆燃料电池的电压,我们分别使用符号  $E$  和  $V$ ,  $E$  表示可逆的燃料电池的电压,  $V$  表示不可逆燃料电池的电压。

## 2.2 燃料的热潜能:反应焓

前面回顾了热力学的内容,现在我们把热力学知识运用到燃料电池中。燃料电池的目标是提取燃料中的内能使之转化为更容易利用的能量形式。那么我们能从燃料中提取的最大能量是多少呢?这个最大值取决于我们通过什么方式(功或热)来提取燃料中的能量。这一节我们将要证明,从燃料中提取的最大热能取决于反应焓(对于常压过程)。

回忆焓的微分表达式[参见式(2.22)]:

$$dH = T dS + V dp \quad (2.27)$$

压强不变的情况下( $dp = 0$ ),式(2.27)简化为

$$dH = T dS \quad (2.28)$$

其中,  $dH$  和可逆过程中的传热( $dQ$ )相同。因此,我们可以认为焓是在常压条件下系统的热潜能。换句话说,对于常压反应,焓变表示反应中释放(或吸收)的热量。那么热量是从哪里来的呢?把  $dH$  用  $dU$  来表示,考虑常压条件,有

$$dH = T dS = dU + dW \quad (2.29)$$

从这个表达式中我们可以看出反应中释放(或吸收)的热量取决于系统对外界做功后的内能变化。系统的内能变化很大程度上是由于化学键的重新构造。例如,在上一章里讨论过的氢气燃烧放热实际上是分子键的重新组合,与初始的反应物氢气和氧气相比,生成物水处于一种更低能量的状态。除去做功消耗的能量,其余的内能差都转化为反应中的热量。这种情况可以与皮球滚下山的情况相类比,球的势能转变为动能,球也相应地从高势能状态转化变低势能状态。

与燃烧反应相关的焓变称为燃烧热。燃烧热的名词暗示在常压化学反应中焓和热潜能的紧密联系。更普遍地说,与任何化学反应相关的焓变通常称为反应焓或反应热。本书中我们将使用更为通用的术语反应焓( $\Delta H_{\text{rxn}}$ 或 $\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}$ )。

### 2.2.1 反应焓的计算

反应焓主要和化学反应中化学键的重构有关,因此可以通过反应物和生成物的键焓差来计算。例如,在习题 1.7 中,我们通过比较反应物的 O-O 键和 H-H 键以及生成物的 H-O 键,估算了氢气燃烧时释放的热量。

键焓计算相对比较粗略,只能给出一些近似的结果。因此反应焓的正常计算一般是通过比较反应物和生成物之间的生成焓的差别来实现的。标准态生成焓  $\Delta \hat{h}_f^0(i)$  告诉我们标准状态下由参考物质生成 1 摩尔化学物质  $i$  所需要的焓。对于一个一般的化学反应:



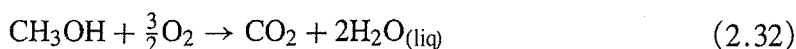
式中, A 和 B 为反应物; M 和 N 为生成物;  $a, b, m, n$  分别对应 A, B, M, N 的摩尔数。 $\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0$  可计算为

$$\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0 = [m \Delta \hat{h}_f^0(M) + n \Delta \hat{h}_f^0(N)] - [a \Delta \hat{h}_f^0(A) + b \Delta \hat{h}_f^0(B)] \quad (2.31)$$

因此,反应焓就可以通过摩尔加权的反应物和生成物的生成焓之间的差来计算。注意,焓变(和别的能量变化一样)通过末态减初态(生成物减反应物)来计算。

与式(2.31)类似地,我们可以用参加反应的物质的标准熵值  $s^0$  写出标准态下化学反应的熵变  $\Delta s_{\text{rxn}}^0$ ,具体算法参见例 2.1。

**例 2.1** 直接甲醇燃料电池利用甲醇代替氢气作为燃料,请计算甲醇燃烧反应的  $\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0$  和  $\Delta s_{\text{rxn}}^0$ :



**解:**由附录 B 可知,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\Delta \hat{h}_f^0$  和  $s^0$  的值如下:

化合物	$\Delta \hat{h}_f^0$ (kJ/mol)	$s^0$ [J/(mol·K)]
$\text{CH}_3\text{OH}$	-238.4	127.19
$\text{O}_2$	0	205.14
$\text{CO}_2$	-393.51	213.80
$\text{H}_2\text{O}(\text{液})$	-285.83	69.95

根据式(2.31), 甲醇燃烧的  $\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0$  计算如下:

$$\begin{aligned}
\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0 &= \left[ 2\Delta \hat{h}_f^0(\text{H}_2\text{O}) + \Delta \hat{h}_f^0(\text{CO}_2) \right] - \left[ \frac{3}{2}\Delta \hat{h}_f^0(\text{O}_2) + \Delta \hat{h}_f^0(\text{CH}_3\text{OH}) \right] \\
&= [2(-285.83) + (-393.51)] - \left[ \frac{3}{2} \times 0 + (-238.4) \right] \\
&= -726.77 \text{ kJ/mol}
\end{aligned} \tag{2.33}$$

同样地,  $\Delta \hat{s}_{\text{rxn}}^0$  的计算如下:

$$\begin{aligned}
\Delta \hat{s}_{\text{rxn}}^0 &= \left[ 2\hat{s}^0(\text{H}_2\text{O}) + \hat{s}^0(\text{CO}_2) \right] - \left[ \frac{3}{2}\hat{s}^0(\text{O}_2) + \hat{s}^0(\text{CH}_3\text{OH}) \right] \\
&= [2 \times 69.95 + 213.8] - \left[ \frac{3}{2} \times 205.14 + 127.19 \right] \\
&= -81.2 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}
\end{aligned} \tag{2.34}$$

### 2.2.2 焓的温度相关性

物质的吸热量随着温度的变化而变化。因此,一种物质的生成焓也会随着温度的变化而变化。焓随温度的变化也可以利用物质的热容表示为

$$\Delta \hat{h}_f = \Delta \hat{h}_f^0 + \int_{T_0}^T c_p(T) dT \tag{2.35}$$

式中,  $\Delta \hat{h}_f$  是物质在任意温度  $T$  下的生成焓;  $\Delta \hat{h}_f^0$  是物质在温度  $T_0 = 298.15 \text{ K}$  下的生成焓;  $c_p(T)$  是物质的常压热容(它也可以是温度的函数)。如果温度  $T_0$  到  $T$  的路径中伴有相变,还必须考虑相变导致的焓变。

类似地,物质的熵也随着温度的变化而变化。这种变化同样可以用热容表示为

$$\hat{s} = \hat{s}^0 + \int_{T_0}^T \frac{c_p(T)}{T} dT \tag{2.36}$$

从式(2.31)、式(2.35)和式(2.36),只要我们知道一些基本的热力学数据( $\Delta \hat{h}_f^0, \Delta \hat{s}^0, c_p$ ),就可以算出任意温度下任何反应的  $\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}$  和  $\Delta \hat{s}_{\text{rxn}}$ 。附录 B 提供了一些和燃料电池相关的常见物质的基本热力学数据。

因为热容变化通常比较小,一般认为  $\Delta \hat{h}_f^0$  和  $\hat{s}^0$  的值不随温度变化,这样可以简化热力学计算,参见例 2.2。

在理想世界里,我们可以利用一个化学反应的全部反应焓来做有用功。但是,热力学告诉我们这是不可能的,化学反应中产生的能量只有一部分是我们可以利用的。对电化学系统(如燃料电池),吉布斯自由能给出了可转化为电功的最大能量值。

## 2.3 燃料的做功潜能: 吉布斯自由能

在 2.1.5 节中我们提到,吉布斯自由能可以视为建立一个系统和创建相应空间所需的



能量减去系统由于自发传热可以从周围环境中获取的能量。因此,  $G$  表示创建一个系统所需的能量(环境也通过热传递一些能量,但是  $G$  把这一部分减去了)。如果  $G$  表示创建一个系统所需要的净能量,那么  $G$  也表示我们可以从这个系统中所能获取的最大能量。换句话说,吉布斯自由能表示了一个系统可以利用的潜能或系统做功的潜能。

### 2.3.1 吉布斯自由能计算

既然吉布斯自由能是一个化学反应的做功潜能的关键,我们有必要像计算  $\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}$  和  $\Delta \hat{s}_{\text{rxn}}$  那样计算  $\Delta \hat{g}_{\text{rxn}}$  的值。实际上,我们可以直接利用  $\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}$  和  $\Delta \hat{s}_{\text{rxn}}$  得出  $\Delta \hat{g}_{\text{rxn}}$ 。回忆  $G$  的定义,有  $G = U + pV - TS$  和  $H = U + pV$ ,很显然  $G$  中已包含了  $H$ 。吉布斯自由能因此可以写成

$$G = H - TS \quad (2.37)$$

对其进行微分得

$$dG = dH - T dS - S dT \quad (2.38)$$

保持温度不变(等温过程),然后用摩尔量表示这个关系可得

$$\Delta \hat{g} = \Delta \hat{h} - T \Delta \hat{s} \quad (2.39)$$

对于等温过程,我们可以通过  $\Delta \hat{h}$  和  $\Delta \hat{s}$  来计算  $\Delta \hat{g}$ 。等温反应假设反应过程中温度不变。但是必须注意,我们还是可以用式(2.39)来计算不同反应温度下的  $\Delta \hat{g}$ 。

例 2.2 计算大约在什么温度下如下反应不再自发地发生:



解:为了解答这个问题,我们需要知道这个反应的吉布斯自由能随温度的变化,然后算出在什么温度下这个反应的吉布斯自由能为零:

$$\Delta \hat{g}_{\text{rxn}}(T) = \Delta \hat{h}_{\text{rxn}}(T) - T \Delta \hat{s}_{\text{rxn}}(T) = 0 \quad (2.41)$$

为了得到一个近似解,我们假定  $\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}$  和  $\Delta \hat{s}_{\text{rxn}}$  和温度无关(忽略热容变化)。这样,可以把  $\Delta \hat{g}_{\text{rxn}}$  表示为温度的函数:

$$\Delta \hat{g}_{\text{rxn}}(T) = \Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0 - T \Delta \hat{s}_{\text{rxn}}^0 \quad (2.42)$$

$\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\Delta \hat{h}_f^0$  和  $\hat{s}^0$ , 可以从附录 B 查出:

化合物	$\Delta \hat{h}_f^0$ (kJ/mol)	$\hat{s}^0$ [J/(mol·K)]
CO	-110.54	197.65
CO <sub>2</sub>	-393.51	213.80
H <sub>2</sub>	0	130.67
H <sub>2</sub> O(气)	-241.84	188.82

根据式(2.31),  $\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0$  的计算如下:

$$\begin{aligned}\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0 &= [\Delta \hat{h}_f^0(\text{CO}_2) + \Delta \hat{h}_f^0(\text{H}_2)] - [\Delta \hat{h}_f^0(\text{CO}) + \Delta \hat{h}_f^0(\text{H}_2\text{O})] \\ &= [(-393.51) + 0] - [(-110.54) + (-241.84)] \\ &= -41.13 \text{ kJ/mol}\end{aligned}\quad (2.43)$$

同样地,  $\Delta \hat{s}_{\text{rxn}}^0$  的计算如下:

$$\begin{aligned}\Delta \hat{s}_{\text{rxn}}^0 &= [\hat{s}^0(\text{CO}_2) + \hat{s}^0(\text{H}_2)] - [\hat{s}^0(\text{CO}) + \hat{s}^0(\text{H}_2\text{O})] \\ &= [213.80 + 130.67] - [197.65 + 188.82] \\ &= -42.00 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}\end{aligned}\quad (2.44)$$

这样就给出

$$\Delta \hat{g}_{\text{rxn}}(T) = -41.13 \text{ kJ/mol} - T[-0.042 \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)}] \quad (2.45)$$

观察这个式子, 我们发现在温度较低时, 焓项比熵项大, 因此自由能是负的。但是随着温度升高, 熵最终会超过焓, 使得这个反应不再自发发生。令这个式子等于零, 我们可以算出这个反应由自发变成非自发的临界温度  $T$ :

$$-41.13 \text{ kJ/mol} + T[0.042 \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)}] = 0 \quad T \approx 979 \text{ K} \approx 706^\circ\text{C} \quad (2.46)$$

这个反应一般称为水气转换反应, 它对于直接碳氢化合物燃料电池的高温重整很重要。这类燃料电池除氢气之外可以使用简单的碳氢化合物燃料(如甲醇), 由于这些燃料中含碳, 因此反应中经常会产生一氧化碳, 这种水气转换反应利用 CO 流而产生额外的氢气。但是, 如果燃料电池工作在  $700^\circ\text{C}$  以上时, 从热力学角度而言, 水气转换反应则不适宜。因此对于操作高温直接碳氢化合物燃料电池, 我们需要非常慎重地平衡反应的热力学(更适宜低温)和反应的动力学(更适宜高温)。这部分内容将在第 10 章进行详细的讨论。

### 2.3.2 吉布斯自由能与电能的关系

知道如何计算  $\Delta g$  后, 我们就可以算出燃料电池的做功潜能。对于燃料电池, 回忆我们对电功最感兴趣。下面我们计算燃料电池反应中可提取的最大电功。

由式(2.17)可知, 吉布斯自由能的变化定义为

$$dG = dU - T dS - S dT + p dV + V dp \quad (2.47)$$

我们可以用热力学第一定律的结果[参见式(2.3)]替换上式中的  $dU$  项。但是, 这次我们的  $dU$  必须同时考虑机械功和电功:

$$\begin{aligned}dU &= T dS - dW \\ &= T dS - (p dV + dW_{\text{elec}})\end{aligned}\quad (2.48)$$

因此,  $dG$  可以表示为

$$dG = -S dT + V dp - dW_{\text{elec}} \quad (2.49)$$

对于一个恒温恒压过程( $dT, dp = 0$ ),  $dG$  可以简化为

$$dG = -dW_{\text{elec}} \quad (2.50)$$

因此, 恒温恒压下, 一个系统能输出的最大电功为该过程中吉布斯自由能变化的负值。对于摩尔量表示的一个化学反应, 该等式可以写成

$$W_{\text{elec}} = -\Delta G_{\text{rxn}} \quad (2.51)$$

恒温恒压的假设并不是一个很苛刻的条件, 其限制仅仅是温度和压强在反应的过程中不发生变化。燃料电池通常工作在恒温恒压下, 因此这个假设是合理的。必须记住的是, 即使温度和压强取其他值, 只要它们在反应中不变, 上面这个等式就是成立的。我们可以把这个等式运用到  $T = 200 \text{ K}$  和  $p = 1 \text{ atm}$ , 或正如有效地运用到  $T = 400 \text{ K}$  和  $p = 5 \text{ atm}$  一样。我们将看到这些步骤在温度和压强下(可以认为工作条件下从一个固定状态到一个新的固定状态)如何影响燃料电池的可用的最大电功。

### 2.3.3 吉布斯自由能与反应自发性的关系

除了可以决定一个化学反应中可以提取的最大电功, 吉布斯自由能也可以用来决定一个化学反应的自发性。显然, 如果  $\Delta G$  是零, 那么从这个化学反应中就无法提取电功。然而更糟的是, 如果  $\Delta G$  大于零, 那么就必須输入电功才能使这个反应发生。因此,  $\Delta G$  的符号表示一个反应是否是自发的:

- $\Delta G > 0$  非自发(能量学上不利的)。
- $\Delta G = 0$  平衡。
- $\Delta G < 0$  自发(能量学上有利的)。

一个自发反应是能量学上有利的, 它是一个“下坡”过程。尽管自发反应是能量学上有利的, 但是自发性并不能确保一个反应会发生, 也不会指明反应会多快地进行。很多自发反应不能发生是由于动力学障碍阻碍的。例如, 在标准状态下, 钻石到石墨的转变是在能量学上有利的( $\Delta G < 0$ )。幸运的是, 对于钻石爱好者来说, 动力学障碍阻碍了这种转变的发生。燃料电池也被动力学束缚, 其产生电的速率被若干个动力学现象限制, 这些现象将在本书的第3章至第5章涉及。但是在我们开始动力学之前, 我们需要理解如何把燃料电池的电功能力转化为电池电压。

### 2.3.4 吉布斯自由能与电压的关系

一个系统做电功的潜能是用电压(也称为电势)度量的。通过在电势差  $E$ (以伏特为单

位)下移动电荷  $Q$  (以库仑为单位)来实现电功:

$$W_{\text{elec}} = EQ \quad (2.52)$$

如果电荷是由电子携带的,则有

$$Q = nF \quad (2.53)$$

式中,  $n$  是迁移电子的摩尔数;  $F$  是法拉第常数。联合式(2.51)、式(2.52)和式(2.53)可知

$$\Delta \hat{g} = -nFE \quad (2.54)$$

因此,吉布斯自由能决定了电化学反应的可逆电压。例如,在一个氢-氧燃料电池中,该反应:



在标准状态下,对于液态水生成物有  $-237 \text{ kJ/mol}$  吉布斯自由能变化。因此,氢-氧燃料电池在标准状态下的可逆电压为

$$\begin{aligned} E^0 &= -\frac{\Delta \hat{g}_{\text{rxn}}^0}{nF} \\ &= -\frac{-237\,000 \text{ J/mol}}{(2 \text{ mol e}^-/\text{mol reactant}) \times (96\,400 \text{ C/mol})} \\ &= 1.23 \text{ V} \end{aligned} \quad (2.56)$$

式中,  $E^0$  是标准态下的可逆电压;  $\Delta \hat{g}_{\text{rxn}}^0$  是标准态下的自由能变化。

在标态下,热力学认为氢-氧燃料电池可获得的最高电压为  $1.23 \text{ V}$ 。如果我们需要  $10 \text{ V}$  电压,电压那是不可能的。换句话说,燃料电池的化学反应确定了一个电池可逆电压。通过挑选不同的燃料电池化学反应,我们可以得到不同的电池可逆电压。但是,最可行的燃料电池反应的可逆电压范围是  $0.8 \text{ V} \sim 1.5 \text{ V}$ 。为了得到  $10 \text{ V}$  的电压,我们通常把若干个电池串联起来。

### 2.3.5 标准电极电势:可逆电压的计算

虽然我们学会了如何用式(2.54)计算电池电压,但是很多反应的电池电势已经计算并列入标准电极电势表中。一般用这些电极电势表可以很容易地确定可逆电压。标准电极电势表比较相对于氢还原反应的各种半电化学反应的标准态可逆电压。在这些表中,氢还原反应的标准态电势定义为零,以便容易与其他反应进行比较。

为了说明电极电势的概念,表 2.1 列举了一个简单的目录。附录 C 中提供了更加完整的电极电势。

为了找到由一个完整的电化学系统产生的标准态电压,我们可以把电路中所有的电势简单地相加:

$$E_{\text{cell}}^0 = \sum E_{\text{half reactions}}^0 \quad (2.57)$$

表 2.1 标准电极电选择性列表

电极反应	$E^0(\text{V})$
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.440
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CHOOH}_{(\text{aq})}$	-0.196
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0.03
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.229

物理量  $nF$ 

当研究燃料电池或其他的电化学系统时,我们会经常遇到包含物理量  $nF$  的表达式。该物理量是联系热力学世界(这里我们谈论化学物质的摩尔数)和电化学世界(这里我们谈论电流和电压)的桥梁。实际上,物理量  $nF$  表示电化学最基本的一个方面:电子在反应的化学物质之间以电流的形式量子化传输。在任何电化学反应中,反应物的摩尔数和传输的电子的摩尔数之间存在整数倍的对应。例如,在氢-氧燃料电池中,每1摩尔氢气发生反应,就有2摩尔的电子传输。在这种情况下  $n=2$ 。为了把该电子的摩尔量转化为电荷量,我们必须用  $n$  乘以阿伏加德罗常数( $N_A = 6.022 \times 10^{23}$  电子/摩尔)来得到电子的数目,然后再乘以每个电子的电荷( $q = 1.68 \times 10^{-19}$  库仑/电子)来得出总电荷量。因此我们有

$$Q = nN_A q = nF \quad (2.58)$$

我们称的法拉第常数实际上是物理量  $N_A q$  [ $F = (6.022 \times 10^{23} \text{ 电子/摩尔}) \times (1.68 \times 10^{-19} \text{ 库仑/电子}) \approx 96400 \text{ 库仑/摩尔}$ ]。有趣的是,法拉第常数是一个较大的数,这个事实在技术上有很重要的意义。因为  $F$  很大,很少的化学反应就可以产生许多电。该关系是使燃料电池技术上可行的原因之一。

学生们经常困惑的是在一个反应中,电子转移的摩尔数( $n$ )以每摩尔反应物为基准,还是以每摩尔生成物为基准,等等。答案是只要你一致就没关系。例如,考虑如下反应:

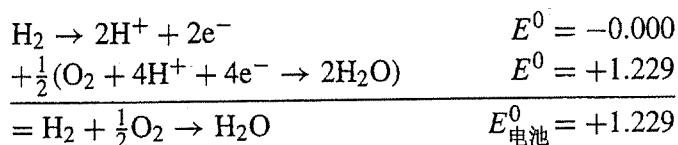


在该反应中,以每摩尔反应物  $\text{A}$ 、每摩尔生成物  $\text{C}$  或每2摩尔反应物  $\text{B}$  为基准,  $n=2$ 。如果  $n$  要求以每摩尔反应物  $\text{B}$  为基准,那么该反应方程式必须调整为



现在,以每摩尔反应物  $\text{B}$  为基准,  $n=1$ 。以每  $1/2$  摩尔反应物  $\text{A}$  或  $1/2$  摩尔生成物  $\text{C}$  为基准,  $n$  也同样等于1。但是记住,对于反应式(2.60),  $\Delta G$  现在是原反应的  $\Delta G$  的  $1/2$ 。只要  $n$  和  $\Delta G$  与反应方程式保持一致,那么你将不会有任何困惑。

例如,氢-氧燃料电池的标准态电势可以由以下确定:

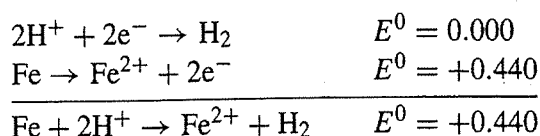


注意,我们把氧气反应乘以因子 1/2 以得到正确的方程式。但是不把  $E^0$  乘以 1/2。 $E^0$  值和反应的量无关。同样注意,在该计算中我们把氢气反应(在氢-氧燃料电池中,氢是被氧化而不是被还原)的方向反向了。当我们把反应的方向反向时,即反应电势的符号反向了。对于氢气的反应,没有什么区别,因为  $+0.000 \text{ V} = -0.000 \text{ V}$ 。但是,例如铁氧化反应的标准态电势:



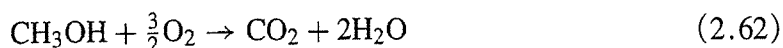
将是  $+0.440 \text{ V}$ 。

一个完整的电化学反应通常包含两个半反应:一个还原反应和一个氧化反应。但是电极电势表列举的所有反应都是还原反应。对于成对的半反应的集,我们怎样知道哪一个反应将作为还原反应自发地进行,哪一个反应将作为氧化反应自发地进行呢?答案是要通过比较化学反应中电极电势的大小来得出。因为电极电势实际上代表着自由能,增加电势意味着“反应强度”的增加。对于一对半电化学反应,电极电势比较大的反应将会发生,电极电势小的反应将会反向发生。例如,考虑上述列 3 表中的  $\text{Fe}^{2+} - \text{H}^+$  的反应对。因为氢还原反应相比较铁还原反应有较大的电极电势( $0 \text{ V} > -0.440 \text{ V}$ ),所以氢还原反应会发生。铁的反应将沿相反的方向发生:



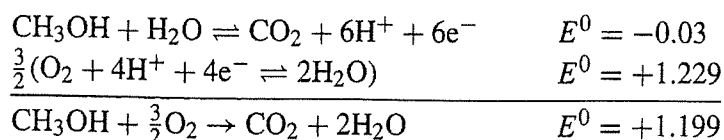
因此,热力学预言在该体系中铁将被自发地氧化成  $\text{Fe}^{2+}$ , 得到  $+0.440 \text{ V}$  的净电池电压,同时产生氢气。这是标准态下热力学自发的反应方向。任何热力学自发的电化学反应都将有一个正的电池电压。当然,如果有一个大于  $0.440 \text{ V}$  的额外的电压施加到该电池,那么该反应将会向相反的方向发生。这种情况下,电源供给对电池做功以克服系统的热力学问题。

例 2.3 一个直接甲醇燃料电池用甲醇代替氢气作为燃料:



计算直接甲醇燃料直流电池的标准态可逆电压。

解:我们把这个总反应分解为两个半电化学反应:



这样,甲醇燃料电池的净电池电压是 1.199 V——几乎和氢-氧燃料电池的净电池电压相同。注意,尽管为了得到一个平衡的反应,我们把氧气还原反应前面乘以 3/2 因子,但我们并没有把  $E^0$  值乘以 3/2。 $E^0$  值和反应的质量无关。

## 2.4 非标准状态条件下燃料电池可逆电压的预测

标准态的燃料电池可逆电压( $E^0$  值)只在标准状态条件下(室温、大气压、所有物质的单位活度)使用。而燃料电池通常工作在远不同于标准状态的条件下。例如,高温电池工作在 700°C ~ 1000°C 下,汽车用的燃料电池经常工作在 3 ~ 5 个大气压下,而几乎所有的燃料电池都克服着反应物浓度(和活度)的变化。

在下一节中,我们将系统地解释燃料电池的可逆电压如何受偏离标准状态程度的影响。首先探索温度对燃料电池的可逆电压上的影响,其次是压强的影响;其次,将描述物质活度(浓度)的贡献,该贡献将导致能斯特方程式;最后,我们将利用热力学的工具来预测在任何条件的任意组合下燃料电池的可逆电压。

### 2.4.1 可逆电压随温度的变化

为了理解可逆电压如何随温度变化,我们需要回到对于吉布斯自由能的原始的微分方程:

$$dG = -S dT + V dp \quad (2.63)$$

由上式我们可以写出

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -S \quad (2.64)$$

对于摩尔反应量,该式为

$$\left[\frac{d(\Delta\hat{g})}{dT}\right]_p = -\Delta\hat{s} \quad (2.65)$$

我们知道吉布斯自由能和电池可逆电压有关:

$$\Delta\hat{g} = -nFE \quad (2.66)$$

联合式(2.65)和式(2.66),我们可以得到电池可逆电压随温度的变化函数:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = \frac{\Delta\hat{s}}{nF} \quad (2.67)$$

定义  $E_T$  为任意温度  $T$  下的电池可逆电压。在常压下,  $E_T$  可以由下式计算:

$$E_T = E^0 + \frac{\Delta\hat{s}}{nF}(T - T_0) \quad (2.68)$$

一般地,我们假定  $\Delta\hat{s}$  和温度无关。如果需要更精确的  $E_T$  值,可以通过积分与温度相关的依赖于  $\Delta\hat{s}$  的热容来计算。

正如式(2.68)表明,如果一个化学反应的  $\Delta\hat{s}$  是正的,则  $E_T$  将随温度的升高而增加。如果  $\Delta\hat{s}$  为负,  $E_T$  将随温度的升高而减小。对于大多数燃料电池反应,  $\Delta\hat{s}$  是负的,因此随温度的升高燃料电池可逆电压将会下降。

例如,考虑我们熟悉的氢-氧燃料电池。根据附录 B 中的数据,计算得到  $\Delta\hat{s}_{\text{m}} = -44.43 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  (对于生成物  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ )。电池电压随温度的变化大致是

$$\begin{aligned} E_T &= E^0 + \frac{-44.43 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})}{2 \times 96400} (T - T_0) \\ &= E^0 - (2.304 \times 10^{-4} \text{ V/K}) (T - T_0) \end{aligned} \quad (2.69)$$

因此,电池温度每升高  $100^\circ\text{C}$ , 电池电压大约下降  $23 \text{ mV}$ 。工作在  $1000 \text{ K}$  的氢-氧 SOFC 的可逆电压大致为  $1.07 \text{ V}$ 。对于许多不同燃料的电化学氧化, 电池电压随温度的变化在图 2.4 中 (Broers<sup>[3]</sup>) 给出。

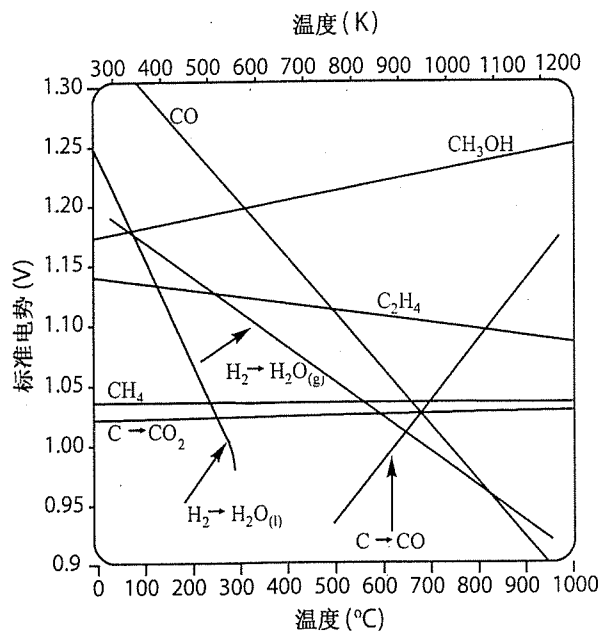


图 2.4 各种燃料电化学氧化反应中可逆电压( $E_T$ )与温度的关系<sup>[3]</sup>

既然大多数燃料电池的可逆电压随温度的升高而下降,那么我们是不是应该让燃料电池在尽可能低的温度下工作呢? 答案是否定的! 正如你将在第 3 章和第 4 章中了解到的,



动力学损耗会随着温度的升高而倾向于降低。因此,尽管随着温度的升高热力学可逆电压会降低,但是实际的燃料电池的性能随着温度的升高将明显地提高。

### 2.4.2 可逆电压随压强的变化

和温度影响一样,压强对电池电压的影响也要从吉布斯自由能的微分方程开始计算:

$$dG = -S dT + V dp \quad (2.70)$$

这次,我们写出

$$\left(\frac{dG}{dp}\right)_T = V \quad (2.71)$$

写成摩尔反应量的形式为

$$\left(\frac{d(\Delta\hat{g})}{dT}\right)_T = \Delta\hat{v} \quad (2.72)$$

我们已经知道吉布斯自由能和电池可逆电压的关系:

$$\Delta\hat{g} = -nFE \quad (2.73)$$

把这个等式代入式(2.72),则电池可逆电压用压强的函数表示为

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_T = -\frac{\Delta\hat{v}}{nF} \quad (2.74)$$

换言之,电池可逆电压随压强的变化与反应的体积变化有关。如果反应的体积变化为负(例如,如果反应生成的气体摩尔数比反应消耗的气体摩尔数小),则电池电压将会随着压强的增大而增大。这是勒沙特列原理的一个例子,增加系统的压强有助于反应向系统的压力减小的方向发生。

通常,只有气体物质产生一个可测的体积变化。假设理想的气体定律适用,我们可以把式(2.74)写成

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_T = -\frac{\Delta n_g RT}{nFp} \quad (2.75)$$

式中, $\Delta n_g$  表示反应中气体总的摩尔数的变化。如果 $n_p$ 表示生成物气体的摩尔数, $n_r$ 是反应物气体的摩尔数,则 $\Delta n_g = n_p - n_r$ 。

与温度一样可以证明,压强对可逆电压的影响很小。正如你将在后续的例子中看到的一样,对于一个氢-氧燃料电池,将氢气增压 3 atm,氧气增压 5 atm,可逆电压只增加 15 mV。

### 2.4.3 可逆电压随浓度的变化: 能斯特方程

为了理解可逆电压随浓度的变化,我们需要引进化学势的概念。化学势度量了系统的

吉布斯自由能如何随着系统的化学性质的变化而变化。系统中每种化学物质都赋有一个化学势。定义为

$$\mu_i^\alpha = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.76)$$

其中,  $\mu_i^\alpha$  是物质  $i$  在  $\alpha$  相的化学势;  $(\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_{j \neq i}}$  表示物质  $i$  的量有一个无穷小的增加时 (当温度、压强和系统中其他物质的数量保持不变时), 系统的吉布斯自由能如何变化。当我们改变燃料电池中化学物质的量 (浓度) 时, 我们正在改变系统的自由能, 该自由能的变化反过来改变燃料电池的电池可逆电压。要理解浓度对电池可逆电压的影响, 关键是要理解化学势。

化学势和浓度通过活度  $a$  相联系:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.77)$$

式中,  $\mu_i^0$  是物质  $i$  在标准状态条件下的参考化学势;  $a_i$  是物质  $i$  的活度。物质的活度取决于它的化学性质:

- 对于理想气体,  $a_i = p_i / p^0$ , 其中  $p_i$  是气体的分压,  $p^0$  是标准态的压强 (1 atm<sup>①</sup>)。例如, 在 1 个大气压下, 空气中氧气的活度大约是 0.21。在两个大气压下, 氧气的活度是 0.42。虽然我们接受  $p^0 = 1$  atm, 然而我们经常很懒, 写成  $a_i = p_i$ , 认为  $p_i$  是无量纲的压强。
- 对于非理想气体,  $a_i = \gamma_i (p_i / p^0)$ , 其中  $\gamma_i$  是活度系数, 描述与理想状态的偏离 ( $0 < \gamma_i < 1$ )。
- 对于理想溶液,  $a_i = c_i / c^0$ , 其中  $c_i$  是物质的摩尔浓度,  $c^0$  是标准态浓度 (1 M = 1 mol/L)。例如, 在 0.1 M 的 NaCl 溶液中  $\text{Na}^+$  离子的活度是 0.10。
- 对于非理想溶液,  $a_i = \gamma_i (c_i / c^0)$ 。我们再次用  $\gamma_i$  来描述与理想状态的偏离 ( $0 < \gamma_i < 1$ )。
- 对于纯组分物质,  $a_i = 1$ 。例如, 一块纯金中金的活度是 1。铂电极中铂的活度是 1。液态水的活度通常被认为是 1。

综合式 (2.76) 和式 (2.77), 对于包含  $i$  种化学物质的系统, 吉布斯自由能的变化可以由下式计算:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) dn_i \quad (2.78)$$

考虑任意的一个化学反应, 在该反应物质  $A$  以 1 摩尔为基准:



① 1 atm = 101.325 kPa——编者注。

式中,  $A$  和  $B$  是反应物;  $M$  和  $N$  是生成物;  $1, b, m, n$  分别是  $A, B, M, N$  的摩尔数。物质  $A$  以 1 摩尔为基准, 对于该反应,  $\Delta\hat{g}$  可以通过反应物和生成物的化学势来计算(假定没有相变):

$$\Delta\hat{g} = (m\mu_M^0 + n\mu_N^0) - (\mu_A^0 + b\mu_B^0) + RT \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^1 a_B^b} \quad (2.80)$$

注意到上式中, 集总标准态化学势项表示反应中标准态的摩尔自由能变化  $\Delta\hat{g}^0$ , 该等式可以简化为一个最终的形式:

$$\Delta\hat{g} = \Delta\hat{g}^0 + RT \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^1 a_B^b} \quad (2.81)$$

这个等式称为范德霍夫等温方程, 它告诉我们系统的吉布斯自由能作为反应物和生成物活性(浓度或气体压强)的函数是如何变化的。

由前面的热力学探索(2.3.4 节)可知, 吉布斯自由能和电池可逆电压的关系为

$$\Delta\hat{g} = -nFE \quad (2.82)$$

联立式(2.81)和式(2.82), 我们可以把电池可逆电压表示为化学活性的函数:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^1 a_B^b} \quad (2.83)$$

对于一个由任意多个生成物和反应物构成的系统, 该等式可以写成一个通用的形式:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{products}}^{v_i}}{\prod a_{\text{reactants}}^{v_i}} \quad (2.84)$$

注意依靠物质相应的化学当量系数去提升它的活度。例如, 在一个包含  $2\text{Na}^+$  的反应中,  $\text{Na}^+$  的活度必将提升为二次方(即  $a_{\text{Na}^+}^2$ )。

这个重要的结果就是人们熟知的能斯特方程。能斯特方程勾画出了可逆的电化学电池电压和物质浓度、气体压强等之间的关系。该方程是燃料电池热力学的核心。

为了说明能斯特方程的意义, 我们把它运用到我们熟悉的氢-氧燃料电池反应中:



该反应的能斯特方程为

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (2.86)$$

根据活度的原则, 我们把氢气和氧气的活度换成它们的无量纲分压 ( $a_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2}$ ,  $a_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}$ )。如果燃料电池工作在  $100^\circ\text{C}$  以下, 则生成液态的水, 我们把水的活度设为单位 1 ( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ )。这样就有

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (2.87)$$

### 压强、温度和能斯特方程

能斯特方程同样可以解释 2.4.2 节中已经讨论的关于压强的影响。式(2.84)或式(2.74)都可以用来确定可逆电压随压强的变化,如果你使用其中一个,就不需要用另一个。能斯特方程可以依据反应物和生成物的压强直接计算电压效应,而式(2.74)则需要考虑反应体积的变化(这样就必须使用理想气体状态方程,用反应物气体压强来表示体积)。通常能斯特方程更方便些。

尽管温度在能斯特方程里是一个变量,但能斯特方程没有完全解释可逆电压随温度的变化关系。在任意温度  $T \neq T_0$  下,能斯特方程必须加以修正:

$$E = E_T - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{products}}^{v_i}}{\prod a_{\text{reactants}}^{v_i}} \quad (2.88)$$

其中  $E_T$  由式(2.68)给出:

$$E_T = E^0 + \frac{\Delta \hat{g}}{nF} (T - T_0) \quad (2.89)$$

总而言之,为了完全解释温度和压强的变化,我们需要使用式(2.88)或同时使用式(2.68)和式(2.74)。

由此可知,为了增强反应物气体的分压而给燃料电池加压将会提高可逆电压。但是,因为该压强项出现在自然对数里,因此提高电压很微小。例如,一个室温下的氢-氧燃料电池,纯氢气的压强为 3 atm,而空气的压强为 5 atm,热力学预测的电池电压为 1.244 V:

$$\begin{aligned} E &= 1.229 - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96\,400} \ln \frac{1}{3 \times (5 \times 0.21)^{1/2}} \\ &= 1.244 \text{ V} \end{aligned} \quad (2.90)$$

给燃料电池堆加压而做功,以提高电池电压是不值得的!从热力学的角度来看确实不值得,但是在第 3 章和第 5 章中我们将会学习到,出于动力学的原因,我们有可能对燃料电池加压。

相反地,能斯特方程对于低压操作能给我们什么启示呢?也许我们会担心几乎所有的燃料电池都在空气中而不是纯氧中工作,空气中只有 21% 的氧气,因此在 1 个大气压下,氧气在空气中的分压仅是 0.21。它对于室温下氢-氧燃料电池的可逆电压有什么影响呢?

$$E = 1.229 - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96400} \ln \frac{1}{1 \times 0.21^{1/2}} \quad (2.91)$$

$$= 1.219 \text{ V}$$

在空气中工作的燃料电池的可逆电压只下降了 10 mV。同样,动力学因素可以给在空气中工作的燃料电池引入更多的惩罚。但是,就热力学而言,在空气中工作不是什么问题。

#### 2.4.4 浓差电池

浓差电池的一些奇妙现象突出了能斯特方程的魅力所在。在浓差电池中,两个电极处都使用相同的化学物质,但是其浓度不同。令人惊奇的是,这种电池可以产生电压,因为两个电极处电化学物质的浓度(活度)各不相同。例如,一个盐水电池的一个电极处是盐水,另一个电极处是清水。因为两个电极处盐的浓度不同,所以该盐水电池可以产生电压。

作为第2个例子,考虑如图 2.5 所示的氢浓差电池。这个电池被铂-电解质-铂结构分隔成两部分,其中一边是压缩的氢燃料箱,另一边是超低压的真空箱。这种“氢燃料电池”不需要氧气和氢气反应,但是它仍然可以产生相当大的电压。因此,这种“燃料电池”甚至可以在无氧的太空中使用。这种电池产生的热力学电压与相对于真空箱的氢燃料箱中氢气浓度的有关。例如,如果氢燃料箱的  $\text{H}_2$  压强是 100 atm,而真空箱的压强是  $10^{-8}$  atm(假设剩下的大部分是氢气),则该装置可以产生一个由能斯特方程确定的电压:

$$E = 0 - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96400} \ln \frac{10^{-8}}{100} \quad (2.92)$$

$$= 0.296 \text{ V}$$

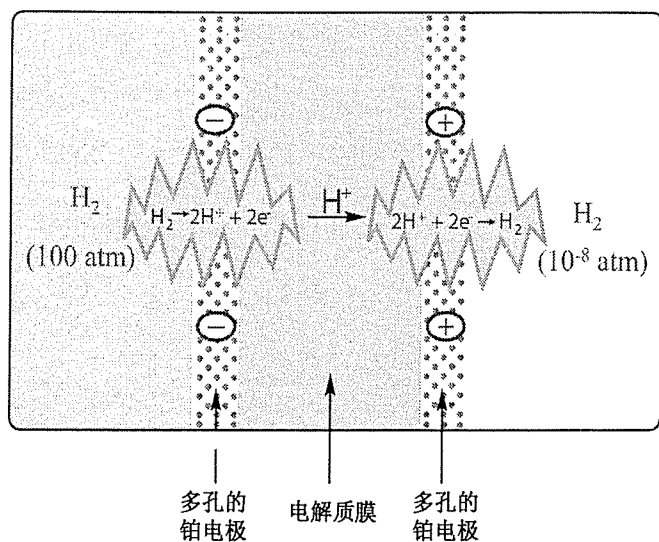


图 2.5 氢浓差电池。一个高压氢燃料箱和一个低压真空箱被一个铂-电解质-铂结构隔开。该装置可以利用两侧的氢的化学势差产生电压

在室温下,我们可以利用氢浓度的差产生将近 0.3 V 的电压。这怎么可能呢? 电压的产生是因为膜结构两侧氢气的化学势差别很大。在化学势梯度的驱动下,氢燃料箱中的部分氢气在铂催化剂电极上分解成质子和电子,质子通过电解质到达真空箱,在这里它们又和第二个铂催化剂电极中的电子反应产生氢气。如果这两个铂电极之间不连接,那么很快地大量电子就会聚集在氢燃料箱一侧的电极上,而在真空箱一侧电子则会耗尽,产生电势梯度。这个电势梯度阻止将质子从燃料箱往真空箱的进一步运动。当电势逐渐积累至恰好足以平衡化学势梯度时,就达到了一种平衡状态(这就像半导体  $p-n$  结构中建立的“内部电压”一样)。这种由于两侧电极处的巨大的氢气浓度差建立的化学势差被逐渐积累的等量但反向的电势抵消。电势和化学势相互抵消以保持热力学平衡的概念可以用一个叫做电势化学势的量来概括:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi_i \quad (2.93)$$

式中,  $\tilde{\mu}_i$  是物质  $i$  的电化学势;  $\mu_i$  是物质  $i$  的化学势;  $z_i$  是物质  $i$  的电荷数(如  $z_{e^-} = -1$ ,  $z_{O^{2+}} = +2$ );  $F$  是法拉第常数;  $\phi_i$  是该物质产生的电势。在平衡时,系统中所有物质的电势化学势的净变化必须为零,换言之,电势和化学势相互抵消。对于一个反应:

$$\left( \sum_i \nu_i \mu_i \right)_{\text{products}} - \left( \sum_i \nu_i \mu_i \right)_{\text{reactants}} = -z_i F \Delta \phi_i \quad (\text{平衡状态}) \quad (2.94)$$

将该式和式(2.54)相比较,我们发现这两个式子实际上是表示同样一件事情吗? 下面的步骤类似式(2.77) ~ 式(2.81),我们可以根据电势化学势重新得出能斯特方程:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \phi_i = 0 \quad (2.95)$$

重新得到能斯特方程的诀窍是写出反应物转化为生成物时电势化学势的变化,同时包含了电子从阳极移到阴极时电势化学势的变化。解出电子在阴极和阳极的电势差  $\Delta \phi_{e^-}$  即是电池的电压  $E$ 。如果每摩尔化学反应有  $n$  摩尔电子从阳极移动到阴极,则

$$\Delta \phi_{e^-} = E = -\frac{\Delta \hat{g}^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{products}}^{\nu_i}}{\prod a_{\text{reactants}}^{\nu_i}} \quad (2.96)$$

即给出

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{products}}^{\nu_i}}{\prod a_{\text{reactants}}^{\nu_i}} \quad (2.97)$$

具体推导过程留作本章的课后习题。

根据浓差电池的讨论,我们发现可以把氢-氧电池简单地看做一个氢浓差电池。通入阴极的氧气只是用来方便地“束缚”氢气,氧气使得氢气在阴极的浓度保持在极低效的水平,从而产生显著的热力学电压。

### 2.4.5 小结

让我们来简单地总结一下非标准态条件对可逆电化学电池电压的影响。我们用经典的热力学预测了温度、压强和化学成分的变化对燃料电池可逆电压的影响(实际上,这些关系式同样可以用于任何其他电化学系统,不仅仅是燃料电池)。

- 电池可逆电压随温度的变化为

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = \frac{\Delta\hat{s}}{nF} \quad (2.98)$$

- 电池可逆电压随压强的变化为

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_T = -\frac{\Delta n_g RT}{nFp} = -\frac{\Delta\hat{v}}{nF} \quad (2.99)$$

- 电池可逆电压随化学活度(化学成分、浓度等)的变化由能斯特方程给出

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{products}}^{v_i}}{\prod a_{\text{reactants}}^{v_i}} \quad (2.100)$$

能斯特方程解释了压强对电池可逆电压的影响[取代式(2.99)],但是不能完全解释温度的影响。当  $T \neq T_0$  时,能斯特方程中的  $E^0$  应该改为  $E_T$ 。

利用这些方程,我们可以预测在任意条件下燃料电池的可逆电压。

## 2.5 燃料电池效率

对于任何能量转换装置,效率是非常重要的。效率讨论的中心问题是“理想的”(或可逆的)效率和“真实的”(或实际的)效率。尽管你可能认为燃料电池的理想效率是 100%,但事实并不是这样。热力学告诉我们,燃料电池中可利用的电功以  $\Delta G$  为限,燃料电池的理想效率也以  $\Delta G$  为限。燃料电池的实际效率就更低了。实际的燃料电池总是比理想的燃料电池效率低,因为实际的燃料电池在工作中存在非理想的不可逆的能量损耗。讨论实际的燃料电池效率是后面几章的动机,其中将会讨论这些非热力学的损耗。

### 2.5.1 理想的可逆燃料电池的效率

我们定义转换过程的效率  $\epsilon$  为能量转换过程中提取的有用能量和总能量的比:

$$\epsilon = \frac{\text{有用能量}}{\text{总能量}} \quad (2.101)$$

如果我们希望从一个化学反应中提取有用功,则效率为

$$\varepsilon = \frac{\text{有用功}}{\Delta \hat{h}} \quad (2.102)$$

对于燃料电池,用于做功的最大能量等于吉布斯自由能。因此,燃料电池的可逆效率可以写成

$$\varepsilon_{\text{thermo,fc}} = \frac{\Delta \hat{g}}{\Delta \hat{h}} \quad (2.103)$$

在室温和室压下,氢-氧燃料电池有  $\Delta \hat{g}^0 = -237.3 \text{ kJ/mol}$  和  $\Delta \hat{h}_{\text{HHV}}^0 = -286 \text{ kJ/mol}$ 。即标准态下氢-氧燃料电池的可逆 HHV 效率为 83%:

$$\varepsilon_{\text{thermo,fc}} = \frac{-237.3}{-286} = 0.83 \quad (2.104)$$

与燃料电池不同,传统热电机的最大理论效率由卡诺循环描述。该效率可以由经典热力学导出,我们在这里不重复推导,只给出一个结果:

$$\varepsilon_{\text{Carnot}} = \frac{T_H - T_L}{T_H} \quad (2.105)$$

式中,  $T_H$  是热电机的最高温度;  $T_L$  是热电机的最低温度。对于一个工作在最高温度  $400^\circ\text{C}$  (673 K)、最低温度  $50^\circ\text{C}$  (323 K) 的热电机,可逆效率为 52%。

### 高热值效率

把液态水转化为蒸气需要输入热能。需要的热能称为蒸发潜热。由于蒸发潜热,对于生成物是水蒸气或液态水,氢-氧燃料电池的  $\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}$  有很大的差别。如果产生液态水,  $\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0 = -286 \text{ kJ/mol}$ ; 如果产生水蒸气,则  $\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0 = -241 \text{ kJ/mol}$ 。这两个数的不同告诉我们,如果生成物水能凝结成液态形式,那么这个过程就可以释放更多的能量。这一部分能量的来源就是蒸发潜热。因为凝结成液态水导致更多的热量释放,生成液态水时  $\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0$  是高热值(HHV),而生成水蒸气时  $\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0$  是低热值(LHV)。

两个值中的哪一个将用于计算实际的燃料电池效率呢? 使用 HHV 可以最准确地计算燃料电池效率。因为 HHV 表示了理论上氢燃烧反应可能产生的真实的总热量。虽然用 LHV 可以得到更高的效率,但却有一定的误导性。

本书中所有的计算和例子都会用 HHV, 因此,我们把式(2.103)重新写成如下更清楚的形式:

$$\varepsilon_{\text{thermo,fc}} = \frac{\Delta \hat{g}}{\Delta \hat{h}_{\text{HHV}}} \quad (2.106)$$



在这些效率的计算中,重要的是注意  $\Delta\hat{g}$  仍然要适当地考虑相变过程。因此,对于 100℃ 以上的氢-氧燃料电池,  $\Delta\hat{g}$  的计算应该使用水蒸气的生成焓和生成熵;而对于在 100℃ 以下的燃料电池,  $\Delta\hat{g}$  的计算应该使用液态水的生成焓和生成熵。应该认识到,在 100℃ 以上计算  $\Delta\hat{g}$  时基于水蒸气,而计算效率时使用  $\Delta\hat{h}_{\text{HHV}}$  (基于液态水),这两者并不矛盾。这个计算说明,当燃料电池工作在 100℃ 以上时,我们无法把生成物水的蒸发潜热转化为有用功。

从卡诺方程我们知道,提高工作温度可以提高热机的可逆效率。而对于燃料电池,温度的增加则意味着可逆效率的降低。

例如,图 2.6 显示了氢-氧燃料电池的可逆 HHV 效率与热机的可逆效率随温度变化的函数关系。燃料电池在较低温度时有显著的热力学效率的优势,但是在较高温度时这种优势会消失。注意燃料电池效率曲线在 100℃ 处的弯曲。这一斜率的变化是由于液态水和水蒸气的熵差引起的。

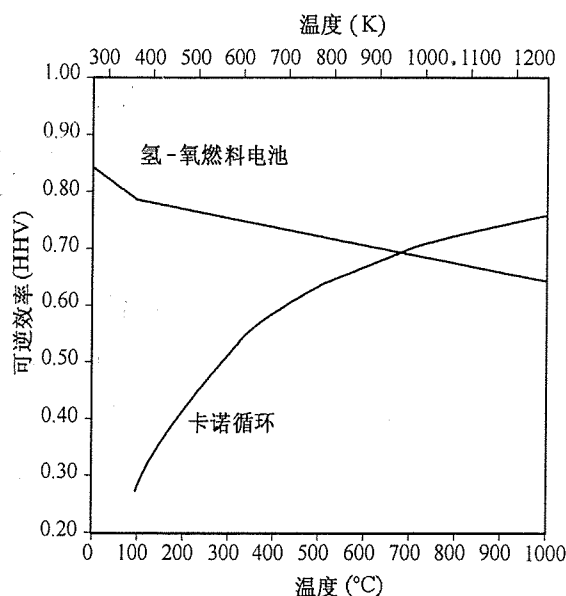


图 2.6 氢-氧燃料电池的可逆 HHV 效率和热机的可逆效率(卡诺循环,最低温度为 273.15 K)。

燃料电池在较低温度时有显著的热力学效率优势,而在较高温度时这种优势会失去。燃料电池效率曲线在 100℃ 处的弯曲是因为液态水和水蒸气的熵差引起的

### 2.5.2 实际的燃料电池效率

正如前面提到的,燃料电池的实际效率总是要比可逆热力学效率低。两个主要的原因如下:

1. 电压损耗;

## 2. 燃料利用损耗。

燃料电池的实际效率  $\epsilon_{\text{real}}$  可以这样计算：

$$\epsilon_{\text{real}} = (\epsilon_{\text{thermo}}) \times (\epsilon_{\text{voltage}}) \times (\epsilon_{\text{fuel}}) \quad (2.107)$$

式中,  $\epsilon_{\text{thermo}}$  是燃料电池的可逆热力学效率;  $\epsilon_{\text{voltage}}$  是燃料电池的电压效率;  $\epsilon_{\text{fuel}}$  是燃料电池的燃料利用率。其中各项简单讨论如下：

- 可逆热力学效率  $\epsilon_{\text{thermo}}$  在前一节中有所描述。即使在理想条件下也不可能把燃料中所有的焓都转化为有用功。
- 燃料电池的电压效率  $\epsilon_{\text{voltage}}$  具体表现为燃料电池的不可逆的动力学影响所引起的损耗。回忆 1.7 节中的内容, 燃料电池的工作  $i-V$  曲线中描绘了这些损耗。燃料电池的电压效率是燃料电池的实际工作电压 ( $V$ ) 和燃料电池的热力学可逆电压 ( $E$ ) 的比值：

$$\epsilon_{\text{voltage}} = \frac{V}{E} \quad (2.108)$$

注意, 燃料电池的工作电压依赖于燃料电池中产生的电流 ( $i$ ), 正如  $i-V$  曲线中给出的。因此,  $\epsilon_{\text{fuel}}$  会随着电流的变化而变化, 电流负载越高, 电压效率越低。所以, 燃料电池在低负载的情况下效率较高。这与内燃机截然相反, 内燃机通常是在最大负载时效率最高。

- 燃料利用率  $\epsilon_{\text{fuel}}$  是指并非供给燃料电池的所有燃料都会参与电化学反应。有些燃料可能参与了副反应而没有产生电功, 有些燃料可能从电池中简单地流经而完全没有参与化学反应。那么, 燃料的利用率就是用来产生电流的那部分燃料和提供给燃料电池的总燃料的比值。如果  $i$  是燃料电池产生的电流,  $v_{\text{fuel}}$  是为燃料电池提供燃料的速率 (mol/s), 则

$$\epsilon_{\text{fuel}} = \frac{i/nF}{v_{\text{fuel}}} \quad (2.109)$$

如果给燃料电池提供了多余的燃料, 就会产生浪费, 这会反映在  $\epsilon_{\text{fuel}}$  中。一般来说, 给燃料电池提供的燃料是根据电流而调整的, 燃料的供给量总比任意负载下所需要的量稍微多一点。燃料电池在这种方式下工作可以用化学当量因子来描述。例如, 如果燃料电池提供的燃料是利用率为 100% 时所需燃料的 1.5 倍, 则燃料电池是在 1.5 倍的化学当量下工作 (对于这个燃料电池, 化学当量因子  $\lambda$  是 1.5)。对于工作在一个化学当量条件下的燃料电池, 燃料利用率与电流无关, 我们可以把燃料利用率写成

$$\epsilon_{\text{fuel}} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.110)$$

综合热力学影响、不可逆动力学损耗和燃料利用率损耗,我们可以把实际燃料电池的实际效率写成

$$\varepsilon_{\text{real}} = \left( \frac{\Delta \hat{g}}{\Delta \hat{h}_{\text{HHV}}} \right) \left( \frac{V}{E} \right) \left( \frac{i/nF}{v_{\text{fuel}}} \right) \quad (2.111)$$

对于一个在固定化学当量条件下工作的燃料电池,这个公式简化为

$$\varepsilon_{\text{real}} = \left( \frac{\Delta \hat{g}}{\Delta \hat{h}_{\text{HHV}}} \right) \left( \frac{V}{E} \right) \left( \frac{1}{\lambda} \right) \quad (2.112)$$

在后面几章,我们将进一步讨论实际燃料电池中的动力学损耗的内在原因。换句话说,为什么  $V$  和  $E$  会有不同。这些损耗主要和发生在燃料电池内部的化学反应、电导性及质量传输有关,这三步将在本书接下来的3章中讨论。

## 2.6 本章摘要

本章的目的是通过热力学的基本原理的应用而了解燃料电池性能的理论极限。这一章的主要内容包括:

- 热力学提供了燃料电池性能的理论极限或理想情况。
- 燃料的热潜能由燃料的燃烧热或更普遍意义上的反应焓来给出。
- 不是所有的燃料的热潜能都可以转化为有用功,燃料做功的潜能由吉布斯自由能  $\Delta G$  给出。
- 只有自发(“下坡”)的化学反应能够提供电能。 $\Delta G$  的大小给出了可以用来做电功的能量数。因此, $\Delta G$  的符号表明这个反应能否做电功,以及  $\Delta G$  的大小表明能做多少电功。
- 燃料电池的可逆电压  $E$  和摩尔吉布斯自由能有关: $\Delta \hat{g} = -nFE$ 。
- $\Delta G$  和反应物的量成比例,但是  $\Delta \hat{g}$  和  $E$  与反应物的量不成比例。
- $E$  随温度的变化关系是: $dE/dT = \Delta \hat{s}/nF$ 。对于燃料电池, $\Delta \hat{s}$  一般为负值,因此可逆燃料电池电压趋于随着温度的上升而下降。 $E$  随压强的变化关系为: $dE/dP = -\Delta n_g RT/nFp = -\Delta \hat{v}/nF$ 。
- 能斯特方程描述了  $E$  随反应物/生成物的活度的变化关系为

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{products}}^{v_i}}{\prod a_{\text{reactants}}^{v_i}}$$

- 能斯特方程从本质上包含了压强对电池可逆电压的影响,但是不能完全解释温度的影响。
- 理想的燃料电池 HHV 效率  $\varepsilon_{\text{thermo}} = \Delta \hat{g}/\Delta \hat{h}_{\text{HHV}}$ 。
- 燃料电池的热力学效率通常随着温度的升高而下降。这与热机相反,热机的热力学效率随着温度的升高而升高。

- 实际的燃料电池效率总是低于理想燃料电池效率。主要的原因在于不可逆动力学损耗和燃料利用损耗。总的效率等于每个单项效率的乘积。

## 习题

### 综述题

- 2.1 如果恒温下一个含有气体的化学反应,反应后体积减小很多,那么这个反应的熵变将是正的还是负的?为什么?
- 2.2 (a)如果一个反应的  $\Delta\hat{h}$  为负,而  $\Delta\hat{s}$  为正,可否判定这个反应的自发性? (b) 如果  $\Delta\hat{h}$  和  $\Delta\hat{s}$  同时为负的情况呢? (c) 如果  $\Delta\hat{h}$  正,而  $\Delta\hat{s}$  负? (d) 如果  $\Delta\hat{h}$  和  $\Delta\hat{s}$  同时为正?
- 2.3 反应 A 有  $\Delta\hat{g}_{\text{m}} = -100 \text{ kJ/mol}$ ; 反应 B 有  $\Delta\hat{g}_{\text{m}} = -200 \text{ kJ/mol}$ 。能不能由此判断两个反应的相对速度(反应速率)?
- 2.4 为什么一个反应中  $\Delta G$  和反应的量成比例,而  $E$  不是呢? 例如,燃烧 1 mol 氢气的  $\Delta G_{\text{m}}^0$  是  $1 \text{ mol} \times (-237) \text{ kJ/mol} = -237 \text{ kJ}$ , 而燃烧 2 mol 氢气的  $\Delta G_{\text{m}}^0$  是  $2 \text{ mol} \times (-237) \text{ kJ/mol} = -474 \text{ kJ}$ 。但在两种情况下,反应产生的电池可逆电压  $E^0$  都是 1.23 V。
- 2.5 通常,反应物浓度(活度)的增加会增加还是会减小电化学系统的电池可逆电压?
- 2.6 对于如下形式的一般化学反应,根据式(2.95)推导能斯特方程:



- 2.7 燃料电池的热力学效率(定义为  $\epsilon = \Delta\hat{g}/\Delta\hat{h}$ )能否大于 1? 请解释原因。考虑所有的燃料电池,不仅是氢-氧燃料电池。

### 计算题

- 2.8 例 2.2 中,我们假定  $\Delta\hat{h}_{\text{m}}$  和  $\Delta\hat{s}_{\text{m}}$  与温度无关。我们现在感兴趣的是这个假设能给结果引进多大的偏差。重新计算例 2.2,假设所有物质的热容值在反应中不变。热容值由下表给出:

化学物质	$c_p (\text{J/mol} \cdot \text{K})$
CO	29.2
CO <sub>2</sub>	37.2
H <sub>2</sub>	28.8
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	33.6

注意,运用温度-热容方程可以得到一个更加准确的计算结果。这些方程通

常利用多项式序列来反映热容随温度的变化。这类计算很乏味,因而现在大多数是通过计算程序来完成。

- 2.9 (a)如果一个燃料电池在  $p = p_1$  和  $T = T_1$  时的可逆电压值为  $E_1$ ,如果调节电池压强为  $p_2$  并保持电池电压为  $E_1$ ,请写出对于温度  $T_2$  的一个表达式。(b)对于一个在室温和大气压(对纯氧气而言)下工作的氢-氧燃料电池,如果工作压强减少一个数量级,那么需要在什么温度下才可以保持原来的可逆电压?
- 2.10 在 2.4.4 节中,我们提到氢-氧燃料电池可以简化地看做一个氢浓差电池,其中氧气被用来在阴极处“束缚”氢气。氢-氧反应中氧气在化学上“束缚”氢气的能力是由吉布斯自由能度量的。标准态下(假设阴极处是空气),对于一个氢-氧(空气)燃料电池,氢气的压强是多少才能使阴极的氧气维持化学反应?
- 2.11 一个典型的氢-氧 PEMFC 在 0.75 V 的电压和  $\lambda = 1.10$  下工作。在标态下,这样的燃料电池的工作效率是多少(用 HHV 并且假设阴极处是纯氧)?

## 第3章 燃料电池反应动力学

在前一章学习了“理想条件下”燃料电池的可能情况,我们的旅行现在将进入现实的领域,从本章开始我们将讨论燃料电池反应动力学。燃料电池反应动力学讨论的是燃料电池反应如何发生的具体细节。

在最基本的层面上,燃料电池反应(或者任何电化学反应)包含在电极表面与临近电极表面的化学物质之间的电子传输。在燃料电池中,我们利用热力学有利的电子传输过程来从化学能中提取电能(以电子流的方式)。之前,我们学习了如何识别具有热力学促进作用的电化学反应。这里,我们学习电化学反应的动力学。换句话说,我们学习电子传输过程发生的机理。因为每一个电化学反应结果都会导致一个或多个电子的传输,所以燃料电池产生的电流(单位时间的电子数)取决于电化学反应的速率(单位时间内的反应数)。因而提高电化学反应的速率对于燃料电池性能的改善是至关重要的。本章将介绍催化作用、电极设计和其他提高电化学反应速率的方法。

### 3.1 电极动力学的介绍

本节将讨论一些关于电化学系统容易混淆的基本概念。一旦这些概念在你的头脑中明确,你就踏上了解电化学之路。

#### 3.1.1 电化学反应不同于化学反应

所有电化学反应都包含在电极和化学物质之间的电荷(电子)传输,这是电化学反应与化学反应的本质区别。在化学反应中,电荷的传输直接发生在两种化学物质之间,没有自由电子的释放。

#### 3.1.2 电化学过程是异相的

由于电化学涉及电极和化学物质之间的电荷传输,所以电化学过程必然是异相的。如氢气的氧化反应这一电化学过程:



只能发生在电极和电解质之间的界面上。图 3.1 显示,氢气和质子不能存在于金属电极中,而自由电子不能存在于电解质中。因此,在氢气、质子和电子之间的反应必须发生在电极和电解质的交界处。

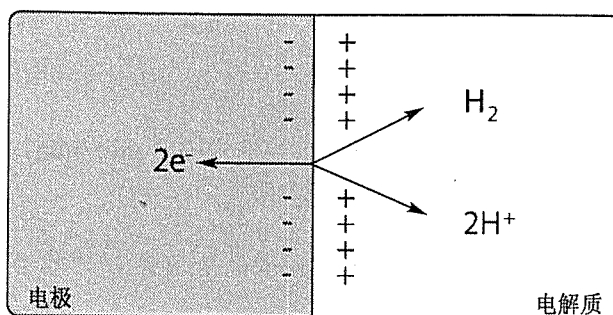


图 3.1 电化学反应是异相的。如图所示,氢气的氧化过程是一个局限于表面的反应。它只能发生在电极和电解质之间的界面上

### 3.1.3 电流是一种速率

由于电子是通过电化学反应产生或消耗的,电化学反应产生的电流  $i$  是一种电化学反应速率的直接度量。电流的单位是安培(A),1 安培等于 1 库仑/秒(C/s)。由法拉第定律

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (3.2)$$

式中, $Q$  代表电荷(C); $t$  代表时间。因而,电流表示电荷传输的速率。如果每个电化学反应结果导致  $n$  个电子的传输,则

$$i = nF \frac{dN}{dt} \quad (3.3)$$

式中, $dN/dt$  是电化学反应的速率(mol/s); $F$  是法拉第常数(法拉第常数是电子摩尔数转化为库仑电荷数所必需的)。

**例 3.1** 假设 100% 的燃料利用率,如果在标准状态下提供 5 sccm<sup>①</sup> 流速的氢气,燃料电池能产生多大的电流(1 sccm = 1 标准立方厘米每分钟)? 假设同时有足够的氧化物提供。

**解:**在这个问题中,我们得知氢气气体的体积流速。为了得到电流,我们需要将体积流速转化为摩尔流速,然后再将摩尔流速转化为电流。将氢气视为一种理想气体,摩尔流速就可能通过理想气体定律同体积流速联系在一起:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{P(dV/dt)}{RT} \quad (3.4)$$

式中, $dN/dt$  表示摩尔流速; $dV/dt$  表示体积流速。在标准态下,

$$\frac{dN}{dt} = \frac{(1 \text{ atm}) \times (0.005 \text{ L/min})}{[0.082 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K})] \times (298.15 \text{ K})} = 2.05 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \quad (3.5)$$

① 1 sccm =  $0.01667 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ——编者注。

由于每摩尔氢气反应对应两摩尔电子传输,所以  $n=2$ 。将  $n$  和  $dN/dt$  代入式(3.3),并将分钟转化为秒,那么

$$i = nF \frac{dN}{dt} = (2)(96\,400\text{ C/mol}) \times (2.05 \times 10^{-4}\text{ mol/min}) \times (1\text{ min}/60\text{ s}) \quad (3.6)$$

$$= 0.657\text{ A}$$

因而,假设 100% 的燃料利用率,流速为 5 sccm 的氢气足以产生 0.657 A 的电流。

### 3.1.4 电荷量是一个总量

如果对一个流速积分,我们得到一个总量。积分法拉第定律[式(3.2)]得到

$$\int_0^t i\,dt = Q = nFN \quad (3.7)$$

如果用以库仑计量的累计电荷量  $Q$  衡量,那么产生的全部电量将正比于电化学反应中反应的物质的摩尔数。

**例 3.2** 一个燃料电池在 2 A 电流负载下工作 1 小时,然后在 5 A 电流负载下再工作 2 小时。计算整个工作过程中被燃料电池消耗的氢气摩尔总数。这相当于多少质量的氢气? 假设燃料利用率为 100%。

**解:** 从所给的时间-电流变化来看,我们可以计算燃料电池产生的总电荷量(等于测量得到的电荷积累量)。然后利用式(3.7),即可计算反应过程中总的氢气摩尔数。

在整个工作时间内积分电流负载,可以计算得到总电荷量。对于本例,计算很简单:

$$Q_{\text{tot}} = i_1 t_1 + i_2 t_2 = (2\text{ A})(3600\text{ s}) + (5\text{ A})(7200\text{ s}) = 43\,200\text{ C} \quad (3.8)$$

由于 2 摩尔电子转移对应 1 摩尔氢气反应,所以  $n=2$ 。因此,燃料电池反应的总的氢气摩尔数为

$$N_{\text{H}_2} = \frac{Q_{\text{tot}}}{nF} = \frac{43\,200\text{ C}}{2 \times 96\,400\text{ C/mol}} = 0.224\text{ mol} \quad (3.9)$$

因为氢气的摩尔质量约为 2 g/mol,所以这大约相当于 0.448 g 的氢气。

### 3.1.5 电流密度比电流更基本

由于电化学反应仅发生在界面处,所以产生的电流通常直接同界面的面积成正比。将反应的有效界面面积翻倍将使反应速率翻倍。因而,电流密度(单位面积上的电流)比电流更基本;它使得不同界面发生的反应可以以单位面积为基础进行比较。电流密度  $j$  通常以  $\text{A/cm}^2$  为单位表示:

$$j = \frac{i}{A} \quad (3.10)$$



式中,  $A$  代表面积。同电流密度的方式相似, 电化学反应的速率也可以以单位面积为基础表示。我们设定单位面积反应速率的符号  $v$  为

$$v = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (3.11)$$

### 3.1.6 电势控制电子能量

电势(电压)是电子能量的一种计量方法。根据能带理论, 金属中电子的能量由费米能级来计量。通过控制电极电势, 我们可以控制电化学系统中电子能量(费米能级), 以此来影响反应的方向。例如, 考虑在一个电极上某化学物质的氧化物( $Ox$ )和还原物( $Re$ )之间发生的一般的电化学反应:



如果使电极电势比平衡电势相对更负, 反应将偏向  $Re$  的生成(考虑一个更负的电极使电极对电子很不“友好”, 迫使电子离开电极, 进入电活性物质)。在另一方面, 如果使电极电势比平衡电势更正, 反应将向  $Ox$  生成的方向偏转(一个更正的电极将吸引电子到达电极, 将它们“拉出”电活化物质)。图 3.2 示意性地描述了这一概念。

利用电势控制反应是电化学反应的关键。本章的后面, 我们将更全面地拓展这一原理, 以便理解速率(进而电化学反应产生的电流)是如何同电池电压的关系。

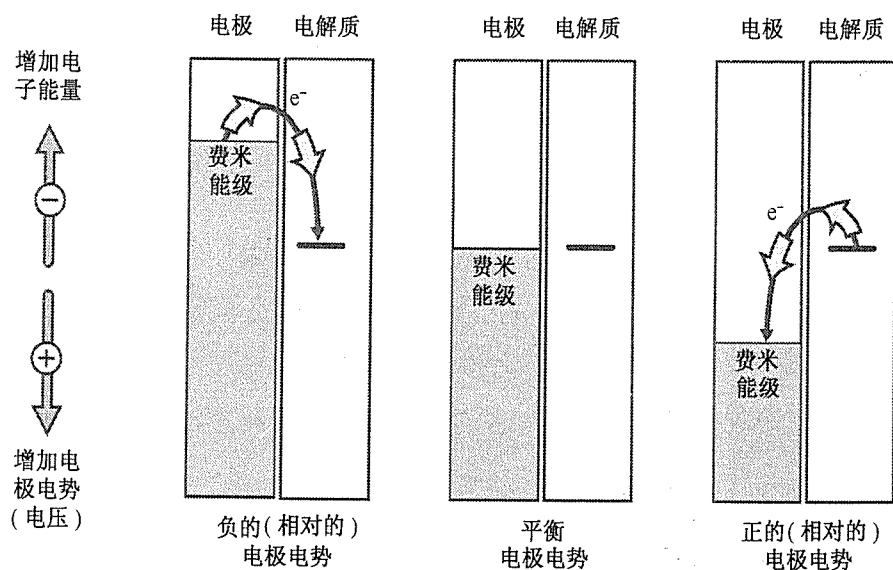


图 3.2 通过操纵电极电势, 可以触发还原反应(左)或氧化反应(右)。热力学平衡电极电势(中)对应氧化反应和还原反应的平衡状态

### 3.1.7 反应速率是有限的

很显然, 一个电化学反应, 或者其他类似反应的速率都是有限的。这意味着电化学反应

所产生的电流是有限的。即使从能量角度看,它们是“下坡的”,但由于能垒的存在(称为活化能)会阻碍反应物向生成物的转化,反应速率仍然是有限的。如图 3.3 所示,反应物要转化为生成物,它们必须先越过这个活化“山丘”。反应物能越过这一山丘的概率决定了这个反应发生的速率。在下一节,我们将讨论为什么电化学反应会存在活化能。

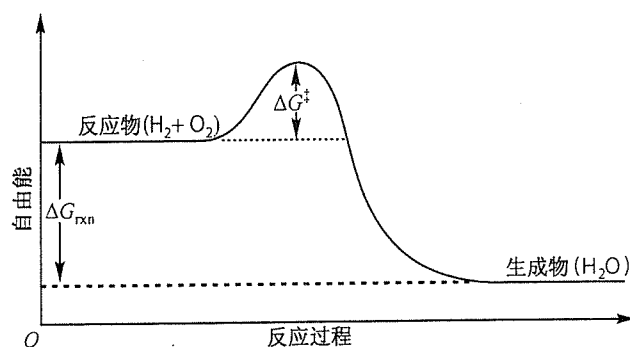
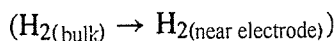


图 3.3 活化能垒( $\Delta G^\ddagger$ )阻碍反应物向生成物转化。由于这一障碍物,反应物到生成物的转化速率(反应速率)被限制了

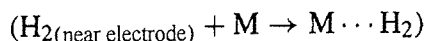
### 3.2 为何电荷传输过程会有一个活化能

即使像氢气氧化反应这样的基本反应,实际上都包含一系列更简单的基本步骤。例如,总反应  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  可能是按下面几个基本步骤顺序进行的:

1. 氢气到电极的质量传输:



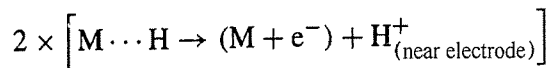
2. 氢气在电极表面的吸附:



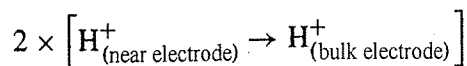
3. 氢分子分裂成两个独立束缚于电极表面的氢原子(化学吸附):



4. 电子从化学吸附的氢原子中传输到电极,同时释放  $\text{H}^+$  离子到电解质中:



5.  $\text{H}^+$  离子远离电极的质量传输:



如同一支部队只能按照他们中最慢成员的步调前进一样,总的反应速率将受到这个序列中最慢步骤限制。假设上面总的反应受限于化学吸附的氢和金属电极之间的电子传输步骤(上面的步骤 4)。这步骤可以表示成



在这个反应式中,  $\text{M}\cdots\text{H}$  代表一个化学吸附在金属表面的氢原子,  $(\text{M} + \text{e}^-)$  代表一个释放后的金属表面和金属中的一个自由电子, 这个反应的物理描述如图 3.4 所示。图 3.5 则演示了相应的能量学变化。首先考虑图 3.5 中的曲线 1, 这条曲线描述了吸附氢原子 H 的自由能随着与金属电极表面之间距离的增加而增加。我们知道氢原子不是很稳定的; 稳定性随着氢原子吸附到金属电极表面而提高。在金属表面化学吸附使氢部分满足它的键合要求, 降低了它的自由能。将氢原子从金属表面分隔开来破坏了这种束缚, 因而增加了自由能。

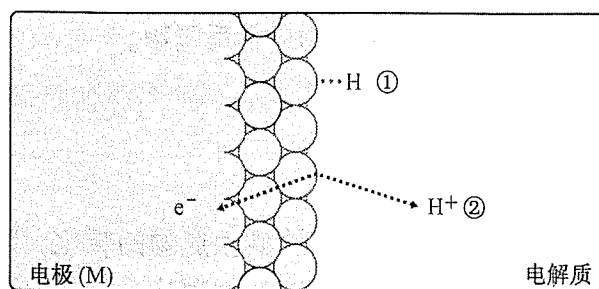


图 3.4 化学吸附的氢电荷传输反应示意图。反应物状态, 化学吸附的氢原子 ( $\text{M}\cdots\text{H}$ ), 如 ① 所示。电荷传输反应的完成如 ② 所示, 释放一个自由电子进入金属和一个质子进入电解质 [ $(\text{M} + \text{e}^-) + \text{H}^+$ ]

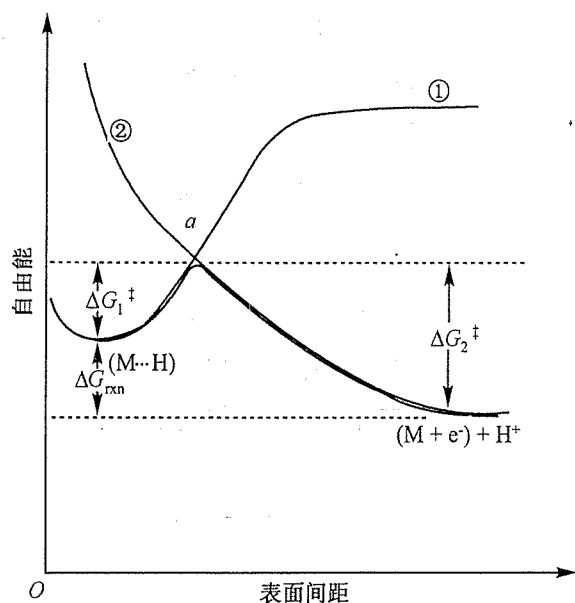


图 3.5 吸附氢电荷转移反应能量示意图。曲线 ① 显示了反应物状态 ( $[\text{M}\cdots\text{H}]$ ) 的自由能随氢原子与金属表面间距离的函数关系。曲线 ② 显示了产物状态 ( $[(\text{M} + \text{e}^-) + \text{H}^+]$ ) 的自由能随  $\text{H}^+$  与金属表面距离间的函数关系。黑色实线表示了从  $[\text{M}\cdots\text{H}]$  转化到  $[(\text{M} + \text{e}^-) + \text{H}^+]$  的“最容易”(最小值)能量路径。活化态表示为  $a$

现在考虑曲线 2, 它代表电解质中  $H^+$  离子的自由能。这条曲线显示, 将  $H^+$  离子带近金属表面需要能量, 以克服带电离子和金属表面间的排斥力。这种能量随着  $H^+$  越来越靠近金属表面而急剧增加, 因为就能量角度而言,  $H^+$  存在于金属内是不受欢迎的。当  $H^+$  深入电解质中, 远离金属表面时, 它的自由能最低。

图 3.5 中黑色实线表示从化学吸附的氢转化为  $H^+$  和  $(M + e^-)$  的“最容易”(最小)能量路径。请注意这条能量路径必然包含了一个需要克服的自由能最大值。这个最大值的发生是由于任何能量稳定的反应物与生成物状态之间的偏差都涉及了一个自由能的增加(如曲线 1 和曲线 2 具体所示)。图中标记为  $\alpha$  的点称为活化态。处于活化态的物质克服了自由能垒; 它们可以不受任何阻碍地转化为生成物或者反应物。

### 3.3 活化能决定反应速率

只有处于活化态的物质能够经历从反应物到生成物的转化。因而, 反应物到生成物的转化速率取决于反应物能处于活化态的概率。然而理论论述超出了本书的范围, 统计力学论点认为一物质处于活化态的概率指数依赖于活化能垒的大小:

$$P_{\text{act}} = e^{-\Delta G_1^\ddagger / (RT)} \quad (3.14)$$

式中,  $P_{\text{act}}$  表示发现反应物处于活化态的概率;  $\Delta G_1^\ddagger$  表示反应物和活化态之间能垒的大小;  $R$  代表气体常数;  $T$  代表绝对温度。从这一概率, 我们可以将反应速率描述成一个统计过程, 其中涉及可以参与反应的反应物数量(单位反应面积上), 发现处于活化态的那些反应物概率和那些活化物质衰变成生成物的频率:

$$\begin{aligned} v_1 &= c_R^* \times f_1 \times P_{\text{act}} \\ &= c_R^* f_1 e^{-\Delta G_1^\ddagger / (RT)} \end{aligned} \quad (3.15)$$

式中,  $v_1$  代表正方向(从反应物到生成物)的反应速率;  $c_R^*$  是反应物表面浓度;  $f_1$  是衰变到生成物的速率。此衰变速率决定于活化物质的寿命和它转化为生成物而非回退到反应物的可能性(一个处于活化态的物质可以向两个方向“衰变”)。更多关于衰变速率的细节在讨论框中展示。

#### 更多关于衰变速率(选读)

如上面提到, 衰变速率由活化物质的寿命和它转化为生成物而非回退到反应物的可能性决定:

$$f_1 = \frac{P_{\alpha \rightarrow P}}{\tau_a} \quad (3.16)$$

这里,  $P_{a \rightarrow p}$  表示活化态要衰变到生成物状态的速率,  $\tau_a$  表示活化态的寿命。衰变到生成物的速率( $f_1$ )和衰变到反应物的速率( $f_2$ )都可以计算。通常, 衰变速率由活化态附近自由能的曲率决定。

简化起见, 通常假设转化成反应物的可能性( $r$ )或生成物的可能性( $p$ )是相等的( $P_{a \rightarrow p} = P_{a \rightarrow r} = 1/2$ )。此外,  $\tau_a$  通常近似为  $h/(2kT)$ , 其中  $k$  为玻耳兹曼常数,  $h$  为普朗克常数。在这种情况下, 衰变到生成物和反应物的速率是相同的, 简化为

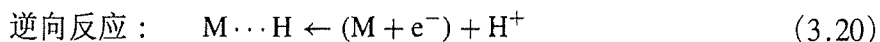
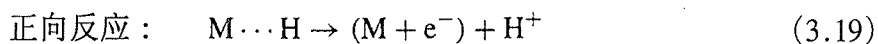
$$f_1 = f_2 = \frac{kT}{h} \quad (3.17)$$

将这一简化速率表达式同反应速率公式[式(3.15)]组合, 可以得到下面简化的反应速率表达式:

$$v_1 = c_R^* \frac{kT}{h} e^{-\Delta G_1^\ddagger/(RT)} \quad (3.18)$$

### 3.4 反应净速率的计算

当评估一个反应的总速率时, 我们必须同时考虑反应的正向速率和逆向速率。净速率定为正向反应和逆向反应之间的速率差。例如, 化学吸附的氢反应[式(3.13)]可以分解成正向反应和逆向反应:



正向反应的相应反应速率为  $v_1$ , 逆向反应的相应反应速率为  $v_2$ 。净反应速率  $v$  定义为

$$v = v_1 - v_2 \quad (3.21)$$

通常, 正向和逆向的反应速率可能不相等。在我们化学吸附氢反应的例子中, 图 3.5 的自由能图显示正向反应的活化能垒比逆向反应的活化能垒小得多( $\Delta G_1^\ddagger < \Delta G_2^\ddagger$ )。在这种情况下, 它意味着正向反应速率比逆向反应速率大得多。

用我们的反应速率公式[式(3.15)], 净反应速率  $v$  可以写成

$$v = c_R^* f_1 e^{-\Delta G_1^\ddagger/(RT)} - c_P^* f_2 e^{-\Delta G_2^\ddagger/(RT)} \quad (3.22)$$

式中,  $c_R^*$  表示反应物的表面浓度;  $c_P^*$  表示生成物的表面浓度;  $\Delta G_1^\ddagger$  表示正向反应的活化能垒;  $\Delta G_2^\ddagger$  表示逆向反应的活化能垒。从图中可以看出,  $\Delta G_2^\ddagger$  同  $\Delta G_1^\ddagger$  和  $\Delta G_{\text{fm}}^\ddagger$  是相关联的。在

计算这些活化能的关系时,切记要留意正负号: $\Delta G$  的数值计算总是为终态-初态。对于  $\Delta G_1^\ddagger$  和  $\Delta G_2^\ddagger$ , 终态是反应活化态,因而活化能垒总是正的。如果符号的考虑是合适的,则

$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta G_1^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger \quad (3.23)$$

式(3.22)可以用正向活化能垒  $\Delta G_1^\ddagger$  表达成

$$v = c_R^* f_1 e^{-\Delta G_1^\ddagger/(RT)} - c_P^* f_2 e^{-(\Delta G_1^\ddagger - \Delta G_{\text{rxn}})/(RT)} \quad (3.24)$$

因而,式(3.24)表明一个反应的净速率由正向反应速率和逆向反应速率的差值给定,而这两者都与活化能垒  $\Delta G_1^\ddagger$  指数相关。

### 3.5 平衡态下的反应速率:交换电流密度

对于燃料电池,我们对电化学反应产生的电流感兴趣。因而,我们希望从电流密度角度重写这些反应速率。回忆在 3.1.3 节中,电流密度  $j$  和反应速率  $v$  由式  $j = nFv$  相关。因而,正向电流密度可以表示成

$$j_1 = nF c_R^* f_1 e^{-\Delta G_1^\ddagger/(RT)} \quad (3.25)$$

逆向电流密度可以表示成

$$j_2 = nF c_P^* f_2 e^{-(\Delta G_1^\ddagger - \Delta G_{\text{rxn}})/(RT)} \quad (3.26)$$

在热力学平衡下,我们意识到这个正向电流密度和逆向电流密度必须是平衡的,以至于没有净电流密度( $j=0$ )。换句话说,

$$j_1 = j_2 = j_0 \quad (\text{平衡状态}) \quad (3.27)$$

我们称  $j_0$  为反应的交换电流密度。虽然在平衡条件下,净反应速率为零,但正向反应和逆向反应都在以  $j_0$  的速率发生着——动态平衡。

### 3.6 平衡条件下的反应电势:伽伐尼电势

另一种理解反应平衡态的方法如图 3.6 所示,我们再次回到化学吸附氢系统。图 3.6(a)是图 3.5 的简化版,显示了化学吸附氢反应的化学自由能路径。同反应物态( $M \cdots H$ )相比,生成物态 $[(M + e^-) + H^+]$ 具有更低的自由能,这将导致正向对逆向不平衡的活化能垒。因而,如我们之前讨论的,我们预料正向反应速率比逆向反应速率快。然而,这些不相等的速率迅速导致电荷的增加, $e^-$  在金属电极积聚, $H^+$  在电解质中积聚。电荷不断积聚直到产生的反应界面的电势差( $\Delta\phi$ )恰好抵消了反应物和生成物间化学自由能态的差别。这一平衡正

好表达了式(2.94)关于电化学平衡的热力学描述。化学能和电势的综合效果如图 3.6(c)所示,净能量平衡导致了正向反应速率和逆向反应速率相等。如我们之前看到的,平衡反应的速度与交换电流密度  $j_0$  相当。

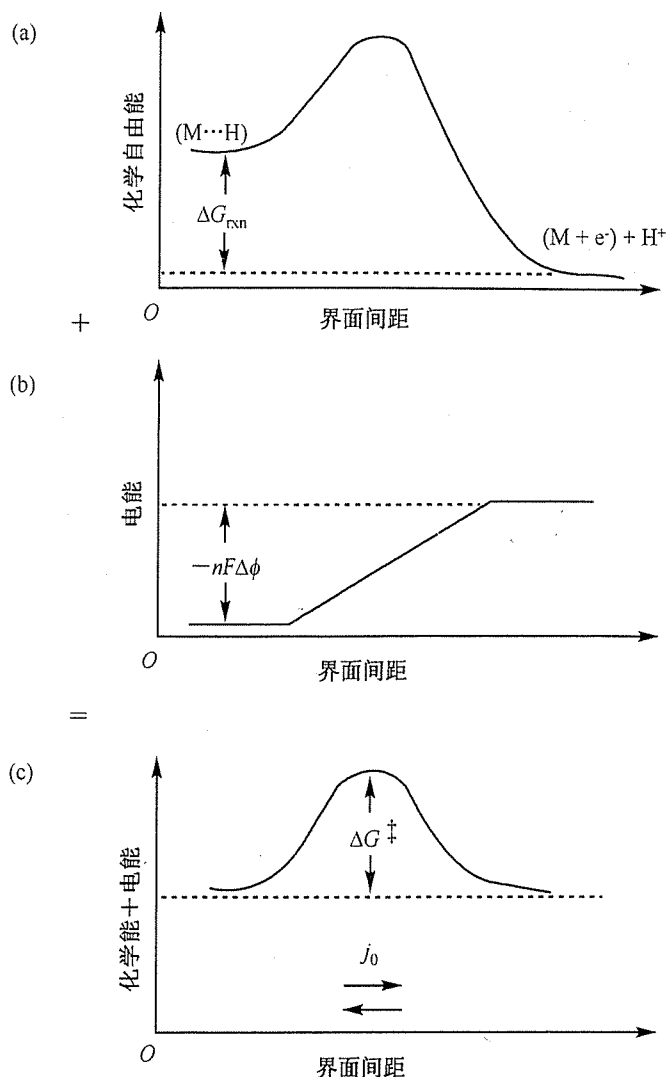


图 3.6 在平衡条件下, (a) 化学自由能的差异被 (b) 电势差所平衡, 导致 (c) 净反应速率为零

回忆在界面电势 ( $\Delta\phi$ ) 增大之前, 正向速率远大于逆向速率。通过将正向活化能垒  $\Delta G_1^\ddagger$  增加为  $\Delta G^\ddagger$ , 而将逆向活化能垒  $\Delta G_2^\ddagger$  降低为  $\Delta G^\ddagger$ , 界面电势的增大有效平衡了这一状况。我们可以写出平衡条件下正向电流密度和逆向电流密度为

$$j_1 = nFc_R^* f_1 e^{-\Delta G^\ddagger/(RT)} \quad (3.28)$$

$$j_2 = nFc_P^* f_2 e^{-(\Delta G^\ddagger - \Delta G_{\text{rxn}} + nF\Delta\phi)/(RT)} \quad (3.29)$$

我们从氢反应角度讨论了图 3.6,而在燃料电池阴极的氧气反应也可以一样简单描述。如同在氢气反应中,反应物与生成物状态间的化学自由能差将会导致一个电势差。在平衡时,两种能量贡献平衡,导致零净反应的动态平衡。

如图 3.7 所示,阳极和阴极的界面电势差之和产生了燃料电池总的热力学平衡电压。如图 3.7 所示,阳极( $\Delta\phi_{\text{阳极}}$ )和阴极( $\Delta\phi_{\text{阴极}}$ )界面电势称为伽伐尼电势。伽伐尼电势的确切数值至今还不清楚,我们这里不打算讨论相关的原因。尽管科学家们知道阳极和阴极的伽伐尼电势必须加起来以给出整体电池的净热力学电压( $E^0 = \Delta\phi_{\text{阳极}} + \Delta\phi_{\text{阴极}}$ ),但是他们还不能判断这一电势多大程度上归因于阳极界面或是阴极界面。因而,图 3.7 只是举例说明了一种关于电池电压轮廓的可能观点。作为一项家庭作业,你可以试着画出其他可能的电压轮廓。

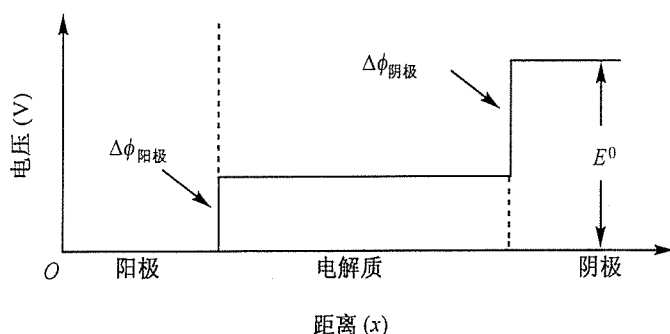


图 3.7 由于科学家们只能判断  $E^0$ , 而无法判断  $\Delta\phi_{\text{阳极}}$  和  $\Delta\phi_{\text{阴极}}$ , 本图只是展示了燃料电池电压的可能形状。阴、阳电极的伽伐尼电势必须加起来等于电池总的热力学电池电压  $E^0$

### 3.7 电势和速率: Butler-Volmer 方程

电化学反应的一个明显特征是能通过改变电池电压来操控活化能垒的大小。在所有电化学反应中,带电的物质要么包含在反应物中,要么在生成物中。带电物质的自由能对电压很敏感。因而,改变电池电压将改变参与反应的带电物质的自由能,从而影响活化能垒的大小。

图 3.8 形象地说明了这个概念。如果我们忽略反应界面的全部伽伐尼电势所带来的益处,我们可以偏转系统的能量以至于正向反应是有利的。通过牺牲部分热力学有用的电池电压,电池可以产生一个净电流。阳极和阴极的伽伐尼电势都会降低(虽然不必等量地)以便于从燃料电池中获得电流。图 3.9 显示了如何降低阴极和阳极伽伐尼电势从而产生一个较小的净燃料电池电压。

如图 3.8(c)所示,将伽伐尼电势降低  $\eta$  从而使正向活化能垒( $\Delta G_1^\ddagger < \Delta G^\ddagger$ )降低,同时提



高逆向活化能垒( $\Delta G_2^\ddagger > \Delta G^\ddagger$ )。仔细观察此图可以发现,正向活化能垒降低了  $\alpha nF\eta$ ,而逆向活化能垒增加了  $(1-\alpha)nF\eta$ 。

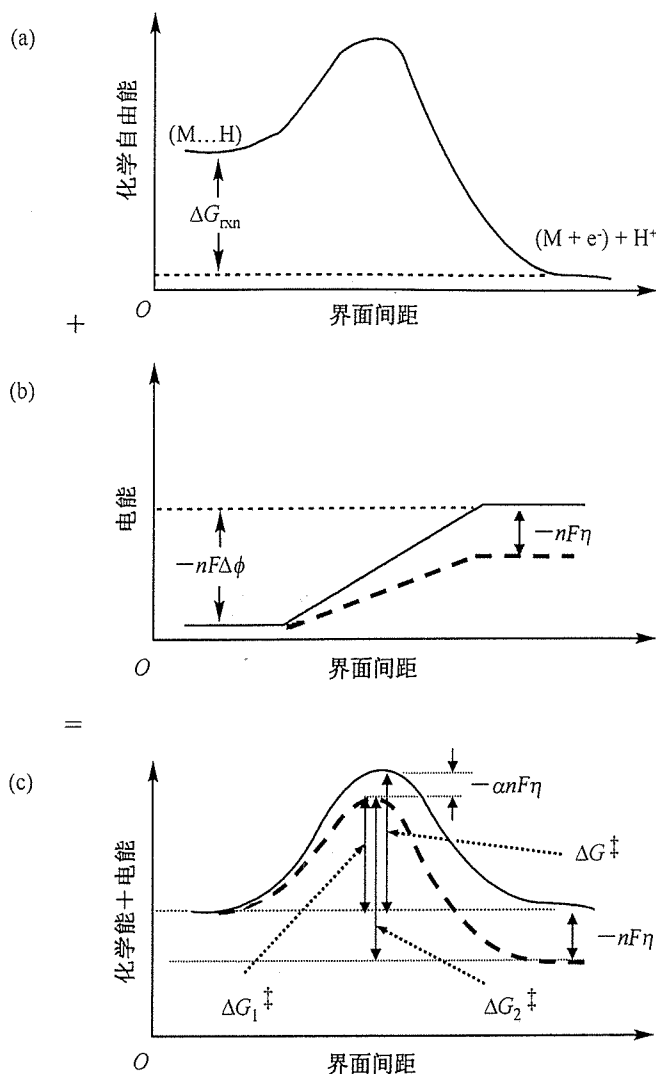


图 3.8 如果降低反应界面的伽伐尼电势,正向反应的自由能将比逆向反应有利。当反应系统的(a)化学能还是如前,改变(b)电势将打破(c)正向活化能垒和逆向活化能垒的平衡。在这幅图中伽伐尼电势降低  $\eta$  从而使正向反应活化能垒( $\Delta G_1^\ddagger < \Delta G^\ddagger$ )降低并提高逆向活化能垒( $\Delta G_2^\ddagger > \Delta G^\ddagger$ )

$\alpha$  的值取决于活化能垒的对称性。 $\alpha$  称为传输系数,它表示反应界面电势的改变如何改变正向和逆向的活化能垒的大小。 $\alpha$  的值总是介于 0~1 之间,对于“对称”的反应, $\alpha = 0.5$ ;对于大部分电化学反应, $\alpha$  的取值范围为 0.2~0.5。

在平衡条件下,正向反应的电流密度和逆向反应的电流密度都为  $j_0$ 。远离平衡态时,我们可以将新的正向电流密度或逆向电流密度写成由  $j_0$  开始并考虑正向活化能垒和逆向活化能垒的变化:

$$j_1 = j_0 e^{\alpha n F \eta / (RT)} \quad (3.30)$$

$$j_2 = j_0 e^{-(1-\alpha) n F \eta / (RT)} \quad (3.31)$$

净电流( $j_1 - j_2$ )则为

$$j = j_0 (e^{\alpha n F \eta / (RT)} - e^{-(1-\alpha) n F \eta / (RT)}) \quad (3.32)$$

虽然不是很明显,但是这一等式假设电极处反应物和生成物的浓度不受净反应速率影响的[记住  $j_0$  取决于  $c_R^*$  和  $c_P^*$ ; 参见式(3.25)和式(3.26)]。然而,实际上净反应速率可能会影响反应物和生成物的表面浓度。例如,当正向反应速率急剧地增加而逆向反应速率急剧地减少,反应物的表面浓度将趋于耗尽。在这种情况下,下面公式可以清晰地反映交换电流密度对浓度的依赖性:

$$j = j_0^0 \left( \frac{c_R^*}{c_R^{0*}} e^{\alpha n F \eta / (RT)} - \frac{c_P^*}{c_P^{0*}} e^{-(1-\alpha) n F \eta / (RT)} \right) \quad (3.33)$$

式中,  $\eta$  代表电压损失;  $n$  代表电化学反应中转移的电子数;  $c_R^*$  和  $c_P^*$  是反应中速率有限物质的实际表面浓度;  $j_0^0$  为参考点处的测量值, 此处反应物和生成物浓度分别为  $c_R^{0*}$  和  $c_P^{0*}$ 。实际上,  $j_0^0$  代表了“标准浓度”下的交换电流密度。

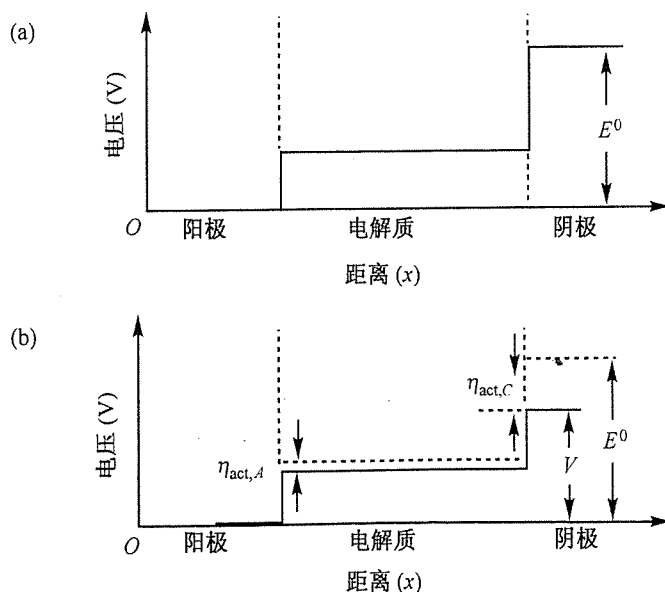


图 3.9 从电池中获取净电流要求牺牲部分阳极和阴极的伽伐尼电势。本图中, 阳极伽伐尼电势降低了  $\eta_{act,A}$ , 阴极伽伐尼电势减低了  $\eta_{act,C}$ 。如图中所示,  $\eta_{act,A}$  和  $\eta_{act,C}$  并不一定相等。对于典型的氢-燃料电池,  $\eta_{act,C}$  通常比  $\eta_{act,A}$  大得多

式(3.32)[或(3.33)]是众所周知的巴特勒-沃尔默(Butler-Volmer)方程, 它被认为是电化学动力学的基石。它是所有在电化学系统中尝试描述电流和电压的总起点。永远要记住

它。Butler-Volmer 方程基本阐述了电化学反应产生的电流随活化过电势指数增加。活化过电势是  $\eta$  的称谓,  $\eta$  代表了为了克服同电化学反应相关的活化能垒而牺牲(损失)的电压。因而, Butler-Volmer 方程告诉我们, 如果我们想从电池中获得更多电流, 我们必须以损失电压作为代价。图 3.10 显示了 Butler-Volmer 方程的函数曲线形状。图形被分成两个不同的区域, 这两个区域实际上是为了简述式(3.32)而分割的, 它可以使动力学处理更容易。这些简化将在 3.9 节讨论。

#### 活化过电势 $\eta_{\text{act}}$

为了清晰地表达  $\eta$  代表由于活化导致的电压损失, 通常我们加以下标“act”, 写作  $\eta_{\text{act}}$ , 使得它同其他您将在本书接下来的章节中读到的电压损失(它们也使用符号  $\eta$ )区分开来。从现在开始, 我们称 Butler-Volmer 方程中出现的活化损失  $\eta_{\text{act}}$  为活化过电势。

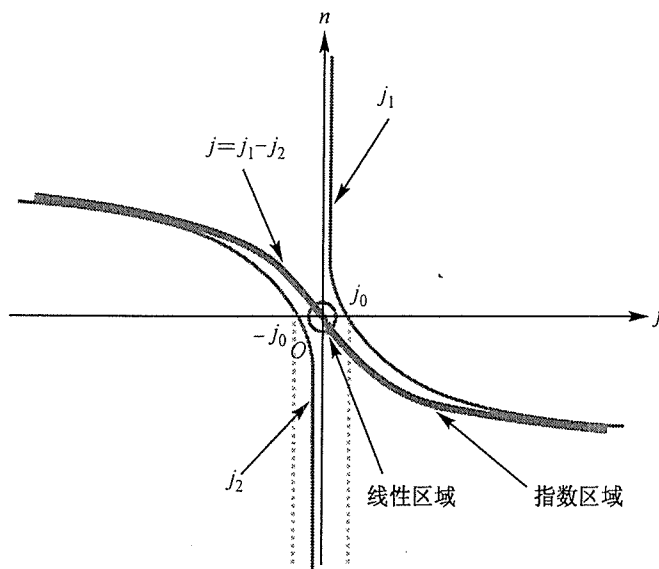


图 3.10 Butler-Volmer 方程给出的  $\eta$  和  $j$  的关系。细实线分别显示正向( $j_1$ )和逆向( $j_2$ )电流密度项所作的贡献, 而黑实线显示整个 Butler-Volmer 方程给出的净电流密度( $j$ )。需要注意, Butler-Volmer 曲线在低电流密度区呈线性, 在高电流密度区呈迥然不同的指数关系。在这些区域, 使用了 Butler-Volmer 方程的简化版(如 3.9 节得到的)

尽管我们用一个特殊的反应例子推导得到了 Butler-Volmer 方程, 但它可以应用在所有单步骤电化学反应中(或者应用于那些速率控制步骤明显比其他步骤慢许多的多步电化学反应)。对于多步电化学反应, 每步固有速率几乎相同, Butler-Volmer 公式需要一定的修正(虽然这很重要, 但其处理方法超出了本书的讨论范围)。尽管如此, 对于这类复杂的多步反应, 通常证明 Butler-Volmer 方程仍然是很好的一级近似。

对于简单的电化学系统,反应之间的变化可以视为 Butler-Volmer 方程中使用的动力学参数如  $\alpha$  和  $j_0$  等的变动。就燃料电池性能而言,反应动力学使燃料电池的  $i-V$  曲线出现特征的指数形状的损失,如图 3.11 所示。这条曲线从  $E_{\text{thermo}}$  开始计算,然后减去  $\eta_{\text{act}}$ 。 $\eta_{\text{act}}$  对于  $j$  的函数依赖关系由 Butler-Volmer 方程式(3.32)给出。活化损失的大小(即  $\eta_{\text{act}}$  的大小)取决于反应的动力学参数。如图 3.11 所示,这个损失特别依赖于  $j_0$  的大小。具有一个高  $j_0$  对于好的电池性能绝对至关重要。下面,我们即将讨论可以提高  $j_0$  的几种有效方法。

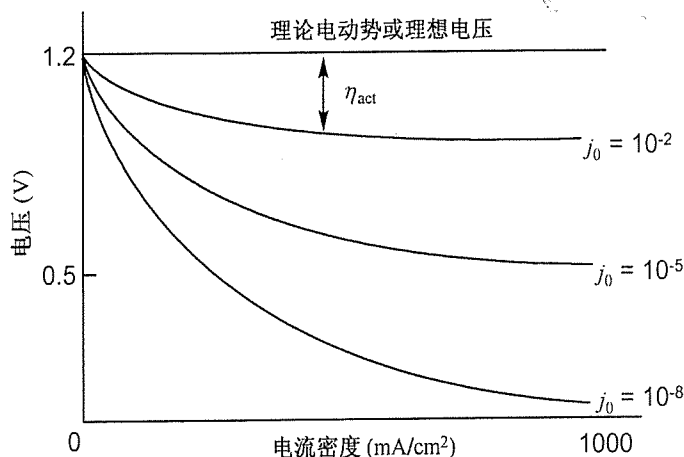


图 3.11 活化过电势对燃料电池性能的影响。根据 Butler-Volmer 方程,反应动力学通常造成电池  $i-V$  曲线的指数损失。这一损失值大小受  $j_0$  的大小影响(对于不同  $j_0$  计算得到的曲线,取  $\alpha = 0.5$ ,  $n = 2$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$ )

**例 3.3** 如果一个燃料电池反应室温下表现出  $\alpha = 0.5$  和  $n = 2$ ,为了将正向电流密度提高一个数量级并将逆向电流密度降低一个数量级,需要多大的活化过电势?

**解:** 由于  $\alpha = 0.5$ ,所以反应是对称的。根据 Butler-Volmer 方程,既有正向项也有逆向项来计算需要产生电流密度一个数量级改变的必要过电势:

$$\frac{10j_1}{j_1} = \frac{j_0 (e^{\alpha n F \eta_{\text{act}2}/(RT)})}{j_0 (e^{\alpha n F \eta_{\text{act}1}/(RT)})} \quad (3.34)$$

$$10 = e^{\alpha n F \Delta \eta_{\text{act}}/(RT)}$$

其中我们定义  $\Delta \eta_{\text{act}}$  为使正向电流密度翻 10 倍的活化过电势( $\eta_{\text{act}1} - \eta_{\text{act}2}$ )。求解  $\Delta \eta_{\text{act}}$  得到

$$\Delta \eta_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln 10 = \frac{(8.314)(298.15)}{(0.5)(2)(96400)} \ln 10 = 0.059 \text{ V} \quad (3.35)$$

因而要使正向电流密度增加一个数量级而逆向电流速率降低一个数量级,需要约 60 mV 的活化过电势。如果对于这个反应交换电流密度为  $10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ,将净电流密度提高到  $1 \text{ A/cm}^2$  (典型的燃料电池工作电流密度)需要  $6 \times 60 \text{ mV} = 0.36 \text{ V}$  的活化过电势。

### 3.8 交换电流和电催化:如何改善动力学性能

改善动力学性能根源于增加  $j_0$ 。为了理解如何提高  $j_0$ , 让我们先回忆一下  $j_0$  是如何定义的。记住,  $j_0$  代表平衡状态下反应物和生成物间“交换速率”。我们即可以从正向也可以从逆向定义  $j_0$ 。简单起见, 取正向反应并同时考虑浓度效应:

$$j_0 = nF c_R^* f_1 e^{-\Delta G_1^\ddagger / (RT)} \quad (3.36)$$

因为在  $j_0$  中包括了反应物浓度的影响, 我们必须使用式(3.32)来表示的 Butler-Volmer 方程。观察式(3.36), 显然我们不能改变  $n, F, f_1$  (不能显著地) 或  $R$ 。因而, 我们只有3种方法提高  $j_0$ 。实际上, 有4种主要方法可以提高  $j_0$ , 虽然第4种方法在式中并不易显现。它们是

1. 增加反应物的浓度  $c_R^*$ 。
2. 降低活化能垒  $\Delta G_1^\ddagger$ 。
3. 提高温度  $T$ 。
4. 增加可能反应场所的数目(如增加反应界面的粗糙度)。

下面分别讨论各项。

#### 3.8.1 增加反应物浓度

在上一章, 我们注意到增加反应物浓度带来的热力学好处很少, 主要是由于能斯特公式的对数形式。作为对比, 增加反应物浓度对于动力学意义是显著的, 这个影响呈线性关系而不是对数关系。使燃料电池工作在较高的压力下, 就可以提高气体反应物的浓度, 也就相应改善了动力学。遗憾的是, 降低反应物浓度带来的动力学损失也同样地显著。

在实际的燃料电池中, 由于某些原因, 动力学反应物浓度效果通常对我们不利。其中包括: 首先, 大部分燃料电池阴极使用空气而不是纯氧。同纯氧操作相比, 这将导致氧气还原动力学下降约5倍。其次, 如第5章将讨论的, 在高电流密度条件下工作的燃料电池, 反应物浓度在电极处趋于降低(由于质量传输的限制)。基本上说, 在电极处反应物的消耗快于被补充的速度, 这导致局部反应物浓度降低。这种损耗效应导致动力学进一步损失。这种动力学和质量传输的交互作用是第5章将要描述的浓度损失效应的核心。

#### 3.8.2 降低活化能垒

从式(3.36)可以显见, 降低活化能垒  $\Delta G_1^\ddagger$  的大小可以提高  $j_0$ 。 $\Delta G_1^\ddagger$  的降低代表电极表面的催化影响: 催化电极是指一种可以显著降低反应的活化能垒的电极。由于  $\Delta G_1^\ddagger$  出现在指数项, 即使很小的活化能垒的降低都可以引起很大的效果, 因而使用一种高效催化电极就意味着提供了一种急剧提高  $j_0$  的方法。

催化电极如何降低活化能垒呢？通过改变反应表面的自由能。如果您回忆一下图 3.5，氢电荷传输反应的活化能垒大小同  $[M \cdots H]$  和  $[(M + e^-) + H^+]$  自由能曲线的形状相关。因而，图 3.5 所示的自由能曲线依赖于电极金属  $M$  的性质。不同的自由能曲线和因此不同的活化能垒取决于  $M \cdots H$  键的化学性质。

对于氢电荷传输反应，一个强度适中的键可以提供最好的催化效果。为什么适中强度的键最有效呢？如果  $[M \cdots H]$  键过弱，则氢很难在初次接触电极表面就缚于其上，进而又难以将电荷从氢中传输到电极。另一方面，如果  $[M \cdots H]$  键过强，则氢缚在电极表面太牢固，难以释放自由质子 ( $H^+$ )，而且电极表面会布满不能反应的  $[M \cdots H]$  对。束缚和反应性之间最优的妥协方案是适中强度的  $[M \cdots H]$  键。这一催化活性的极值同铂系列金属和它们近邻金属 (如 Pt, Pd, Ir 和 Rh) 的催化特性相等。

#### 催化剂的选择也影响 $\alpha$

需要注意  $\alpha$  的值也受催化剂选择的影响。回忆  $\alpha$  是基于活化态附近自由能曲线的对称性。因而，电极自由能曲线的改变估计也会改变  $\alpha$ 。Butler-Volmer 方程预示增加  $\alpha$  会导致一个更高的净电流密度。因而，我们更需求一个具有高  $\alpha$  的催化剂，而不是一个具有低  $\alpha$  的催化剂。通常，催化剂选择的不同对  $\alpha$  只有轻微的改变，所以同其他催化效果相比，它通常是可以忽略的。

### 3.8.3 提高温度

式(3.36)显示提高反应温度也会增加  $j_0$ 。通过增加反应温度，我们可以增加系统中可用的热能；这时系统中所有粒子会四处移动，振动强度增加。这种高度的热活性增加了反应物获得足够能量以达到活化态所需的可能性，因而增加了反应速率。如同改变活化能垒一样，改变温度对  $j_0$  也有指数影响。

现实情况中，关于温度的完整描述较上述更复杂些。在高过电势阶段，提高温度实际上会降低电流密度。感兴趣的读者可在之后的参考对话框里找到对这一效应的进一步解释。

### 3.8.4 增加反应场合

虽然式(3.36)并不显见，第 4 种增加  $j_0$  的方法是增加单位面积上可能的反应场合数量。记住  $j_0$  表示电流密度或者单位面积上的反应电流是有帮助的。电流密度通常基于一个电极的平面或者投影的几何面积，如果一个电极表面极其粗糙，那么真实的电极表面面积将会是电极几何面积的几个数量级倍数。单就动力学而言，同一个光滑的电极表面相比，一个非常

粗糙的电极表面可以提供更多的反应场所。因而,一个粗糙电极表面的有效的  $j_0$  会比一个光滑电极表面的  $j_0$  大。这种关系可以概括为

$$j_0 = j'_0 \frac{A}{A'} \quad (3.37)$$

式中,  $j'_0$  代表一个完全光滑电极表面的本征交换电流密度。比率  $A/A'$  表示一个真实的电极(面积  $A$ )同理想光滑电极(面积  $A'$ )相比表面积的增大程度。该定义的好处是  $j'_0$  可以认为是对于某一明确的电化学反应电极的本征性质。如对于在硫酸条件下 Pt 表面的氢气氧化反应,标准态  $j'_0$  一般大约是  $10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 。但在具有有效表面积是光滑铂 1000 倍的铂催化电极,氢气氧化反应的有效  $j'_0$  可接近  $1 \text{ A/cm}^2$ 。

### 3.9 简化的活化动力学:泰菲尔等式

当处理燃料电池反应动力学时,Butler-Volmer 方程常认为过于复杂。本节中,我们用两个有用的近似来简化动力学。这些近似可以在 Butler-Volmer 方程中活化过电势( $\eta_{\text{act}}$ )非常小或非常大时应用:

- 当  $\eta_{\text{act}}$  非常小。对于小的  $\eta_{\text{act}}$  (室温下约小于 15 mV), 可以进行指数项的泰勒展开, 同时忽略次数高于 1 次的项(对于小的  $x$ ,  $e^x \approx 1 + x$ )。这种处理结果得到

$$j = j_0 \frac{nF\eta_{\text{act}}}{RT} \quad (3.38)$$

这说明电流和过电势在较小偏离平衡态时呈线性关系, 而且与  $\alpha$  无关。理论上说,  $j_0$  的值可以通过在低  $\eta_{\text{act}}$  (如低电流密度) 条件下测量  $j$  相对于  $\eta_{\text{act}}$  的变化而得到。如之前讲到的,  $j_0$  对燃料电池性能至关重要, 所以能测量它将会非常有用。遗憾的是, 实验误差源如杂质电流、欧姆损失和质量传输效应等都会给这种测量带来困难。取而代之,  $j_0$  值通常在过电势较高时测量得到(如下)。

- 当  $\eta_{\text{act}}$  很大。对于大的  $\eta_{\text{act}}$  (室温下大于 50 ~ 100 mV), Butler-Volmer 方程中第二指数项可以忽略。换句话说, 正向反应方向起决定性作用, 这相当于一个完全不可逆反应过程。Butler-Volmer 方程可以简化为

$$j = j_0 e^{\alpha n F \eta_{\text{act}} / (RT)} \quad (3.39)$$

解此方程得

$$\eta_{\text{act}} = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln j \quad (3.40)$$

$\eta_{\text{act}}$  对  $\ln j$  的曲线应该是一条直线。通过拟合  $\eta_{\text{act}}$  对  $\ln j$  或  $\lg j$  可以获得  $j_0$  和  $\alpha$ 。对于较好的结果,拟合效果应该使电流至少在一个数量级甚至更多的范围内保持一致。如果将等式概括为下面的形式:

$$\eta_{\text{act}} = a + b \lg j \quad (3.41)$$

此式称为泰菲尔公式,  $b$  称为泰菲尔斜率。如同 Butler-Volmer 方程的“亲戚”,这一方程对电化学动力学也是非常重要的。实际上,泰菲尔公式要比 Butler-Volmer 公式更早出现,它起初是基于电化学观察而产生的经验公式。很久以后,动力学理论才为泰菲尔公式提供了一个基本理论解释!

对于燃料电池,我们主要关心有大量净电流产生的情况。这种情况对应于一个正向反应占主要地位的不可逆的反应过程。因此,Butler-Volmer 方程的第二个近似(泰菲尔公式)在绝大部分讨论中被证明是非常有用的。泰菲尔曲线的一个实例如图 3.12 所示,显示了典型电化学反应中  $\eta$ - $\ln j$  的线性关系。在高过电势条件下,线性泰菲尔公式应用得很好。然而,在低过电势条件下,泰菲尔近似偏离了 Butler-Volmer 动力学。根据此图的线性拟合得到斜率和截距,你可以计算出  $j_0$  和  $\alpha$ (需要注意大部分泰菲尔图给出的是  $\eta_{\text{act}}$  对  $\lg j$ 。注意进行从  $\lg j$  到  $\ln j$  的必要转换)。

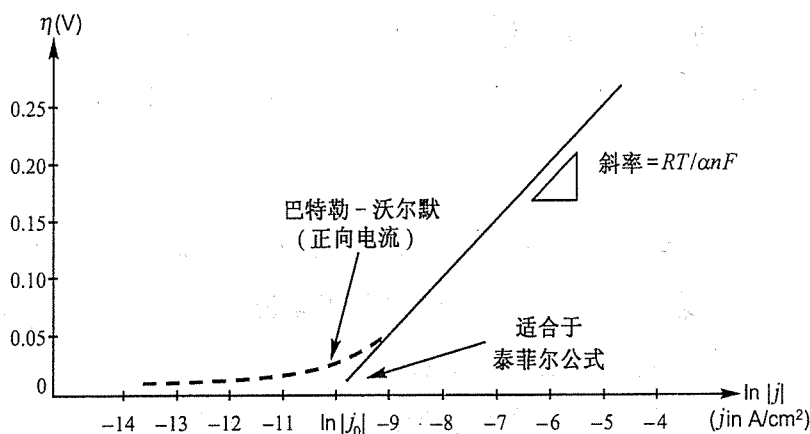


图 3.12 设想的电化学反应  $j$ - $\eta$  描述。在高过电势下,泰菲尔近似的动力学线性拟合允许得到  $j_0$  和  $\alpha$ 。在低过电势下,泰菲尔近似偏离了 Butler-Volmer 动力学

**例 3.4** 计算图 3.12 中设想反应的  $j_0$  和  $\alpha$ 。假设图中描述的动力学是对应一个  $n = 2$  的,在室温下工作的电化学反应。

**解:** 利用泰菲尔线形拟合图 3.12 中数据,我们得以提取到  $j_0$  和  $\alpha$ 。从图中,泰菲尔线的  $j$  轴截距给出  $\ln j_0 = -10$ 。因而

$$j_0 = e^{-10} = 4.54 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2 \quad (3.42)$$



估算本图的泰菲尔斜率(Slope)得到

$$\text{Slope} \approx \frac{0.25 - 0.10}{-5 - (-8)} = 0.05 \quad (3.43)$$

由泰菲尔公式,这一斜率等于  $RT/(anF)$ 。解  $\alpha$  得到

$$\alpha = \frac{RT}{\text{Slope} \times nF} = \frac{8.314 \times 298.15}{0.05 \times 2 \times 96\,400} = 0.257 \quad (3.44)$$

因此反应的  $\alpha$  相当小,为 0.257;  $j_0$  适中,为  $4.54 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。这些动力学参数意味着这是一个中等偏慢的电化学反应。

#### 关于温度效应的更多讨论(选读)

在高过电势下,增加温度实际降低电流密度。怎么会这样呢?当升高温度增加了  $j_0$ ,它对于活化过电势具有相反效果。在足够高的过电势下,这一“不良”的温度效应实际上超出了温度的“良性”效果。由于这种逆转只发生在高过电势条件下,我们可以利用 Butler-Volmer 方程的泰菲尔近似进一步讨论下面情况:

$$j = j_0 e^{anF\eta_{\text{act}}/(RT)} \quad (3.45)$$

如果我们合并  $j_0$  的温度效果,集成所有非温度依赖常数到常数  $A$  中,则

$$j = A e^{-\Delta G_1^\ddagger/(RT)} e^{anF\eta_{\text{act}}/(RT)} \quad (3.46)$$

由该等式可以看到,当  $anF\eta_{\text{act}} < \Delta G_1^\ddagger$  时,电流密度  $j$  会随着温度的升高而增大;但当  $anF\eta_{\text{act}} > \Delta G_1^\ddagger$  时,电流密度会随温度升高而下降。换句话说,对于活化过电势大于  $\Delta G_1^\ddagger/anF$ ,提高温度不再有帮助;相反它会导致电流密度下降。

这种微妙的温度效应很少在实验上观察到。其他提高温度的正面效应(如改进离子电导率和质量传输)通常会掩盖这种反应动力学效应。然而,这一现象为凸显电化学反应动力学的复杂性提供了一个很有趣的边注。

### 3.10 不同燃料电池反应产生不同动力学

如前面提到的,Butler-Volmer 方程适用于所有简单的电化学反应。反应间的变化可以做动力学参数  $\alpha, j_0$  等的变化。缓慢的反应动力学(低  $\alpha$  值和  $j_0$  值)导致严重的性能损失,而快速的反应动力学(高  $\alpha$  值和  $j_0$  值)导致较少的性能损失。

以基本的氢-氧燃料电池为例。在氢-氧燃料电池中,氢气的氧化反应(HOR)动力学极

其迅速,而氧气的还原反应(ORR)动力学极其缓慢。因而活化过电势损失主要发生在阴极,也就是 ORR 发生的地方。典型低温氢-氧燃料电池中阳极和阴极间活化损失的区别如图 3.13 所示。

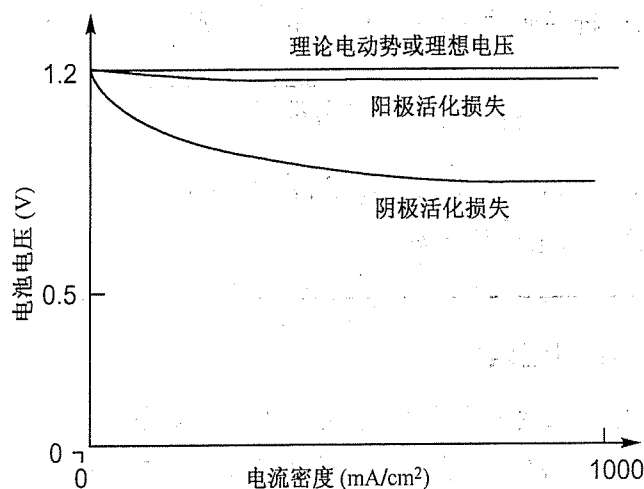


图 3.13 氢-氧燃料电池阳极与阴极在活化损失中的相对贡献大小。由于阴极的氧气还原动力学比较缓慢,主要的活化过电势损失发生在阴极

ORR 较慢是由于其过程比较复杂。ORR 的完成需要多个独立的步骤和显著的分子重构。与此对照, HOR 要相对简单。H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 动力学过程的对比参见表 3.1 和表 3.2, 表中列出了 HOR 和 ORR 在各种金属表面相应的  $j_0$  值。虽然铂表面对于这两个反应都是最有活性的, ORR 的  $j_0$  值还是比 HOR 的低至少 6 个数量级。况且, 大部分燃料电池是在空气而不是纯氧的条件下工作的。虽然我们前一章看到空气工作并不会导致明显的热力学损失, 但它确实会造成显著的动力学损失。由于氧气的浓度要么出现在 Butler-Volmer 方程中要么在  $j_0$  中(取决于你选择哪种形式的 Butler-Volmer 方程), 工作在空气条件下(约 1/5 氧气)同在纯氧中相比导致额外 5 倍的动力学损失。

表 3.1 在标准态下(  $T \approx 300$  K, 1 atm)各种金属表面的氢气氧化反应交换电流密度

表面	电解质	$j_0$ (A/cm <sup>2</sup> )
Pt	酸性的	$10^{-3}$
Pt	碱性的	$10^{-4}$
Pd	酸性的	$10^{-4}$
Rh	碱性的	$10^{-4}$
Ir	酸性的	$10^{-4}$
Ni	碱性的	$10^{-4}$
Ni	酸性的	$10^{-5}$
Ag	酸性的	$10^{-5}$

续表		
表面	电解质	$j'_0$ (A/cm <sup>2</sup> )
W	酸性的	$10^{-5}$
Au	酸性的	$10^{-6}$
Fe	酸性的	$10^{-6}$
Mo	酸性的	$10^{-7}$
Ta	酸性的	$10^{-7}$
Sn	酸性的	$10^{-8}$
Al	酸性的	$10^{-10}$
Cd	酸性的	$10^{-12}$
Hg	酸性的	$10^{-12}$

注:近似到最近的十位数。面积归一为金属的单位真实面积<sup>[4,5]</sup>。

表 3.2 标准态下 ( $T \approx 300$  K, 1 atm) 各种金属表面的氧气还原反应交换电流密度

表面	电解质	$j'_0$ (A/cm <sup>2</sup> )
酸性电解质中的金属表面		
Pt	酸性的	$10^{-9}$
Pd	酸性的	$10^{-10}$
Ir	酸性的	$10^{-11}$
Rh	酸性的	$10^{-11}$
Au	酸性的	$10^{-11}$
PEMFC 中的铂合金		
Pt - C	Nafion	$3 \times 10^{-9}$
PtMn - C	Nafion	$6 \times 10^{-9}$
PtCr - C	Nafion	$9 \times 10^{-9}$
PtFe - C	Nafion	$7 \times 10^{-9}$
PtCo - C	Nafion	$6 \times 10^{-9}$
PtNi - C	Nafion	$5 \times 10^{-9}$

注:面积归一为金属的真实单位表面积。尽管两个反应都在同一组金属上显示了最高的活性,ORR 的交换电流密度比 HOR 小几个数量级。对于质子交换膜燃料电池,铂合金可能比纯铂具有些许的性能增强<sup>[4,6]</sup>。

由于 HOR 直接且动力学反应快,使用氢气燃料具有很明显的动力学优势。当使用更多复杂的碳水化合物燃料时,阳极动力学过程即便不是更糟的话,也会像阴极动力学过程一样复杂缓慢。此外,含有碳的燃料容易产生不希望的中问产物而导致燃料电池“中毒”。对于低温燃料电池,最严重的是 CO。CO 会永久地吸附在铂表面,从而堵塞反应场所,这种被 CO 钝化的铂表面称为“中毒”了,因此我们希望的电化学反应不可能再发生。

高温燃料电池中,许多这类动力学问题会得到解决。对于固态氧化物燃料电池,CO 还

可以当做一种燃料而不是有“毒气”体。进一步说,高温可改善氧气动力学过程,急剧地降低氧气的活化损失。碳水化合物的反应性也得以提高。

燃料电池的反应动力学不仅随燃料的类型和工作温度变化,它们还随使用的电解质变化。例如,对于质子交换膜(酸性)燃料电池,  $H^+$  是电荷载体,反应为



与碱性燃料电池的 HOR 相比,  $OH^-$  是电荷载体:



进一步与固态氧化物燃料电池的 HOR 相比,  $O^{2-}$  是电荷载体:



对于这些燃料电池,反应化学和温度的不同意味着要使用不同的催化剂。对于低温酸性电池(质子交换膜燃料电池和磷酸燃料电池),使用的是基于铂的催化剂。对于碱性燃料电池,使用的是基于镍的催化剂。对于固态氧化物燃料电池,使用的则是基于镍或陶瓷的催化剂。有兴趣的读者,本书 8.2 节 ~ 8.6 节燃料电池技术部分,讲述了关于各种燃料电池催化剂材料的一些细节。

### 3.11 催化剂 - 电极设计

如我们看到的,通过使交换电流密度最大化可以尽可能地减小活化损失。由于交换电流密度同催化剂材料和总的反应表面积具有强烈的函数关系,因此催化剂-电极设计将聚焦于这两个参数上以期得到最优的性能。

为了使反应表面积尽可能最大化,我们可以制备多孔、纳米结构的电极来实现气相孔、导电电极和传导离子的电解质膜之间的密切接触。这样的纳米结构设计是试图使燃料电池中的总反应场所的数量最大化。在燃料电池文献中,这些反应场所被称为三相区或者三相界面(TPB)。这一名词涉及了这样一个事实:燃料电池反应只能发生在三种重要相—电解质、气体、导电的催化剂区—紧密接触的区域。TPB 就是所有反应过程发生的地方!图 3.14 示意了简化的 TPB 结构。

如前面所述,第 2 个理想催化剂材料的第 3 个参数是燃料电池化学性质和工作温度的函数。对于有效催化剂,主要要求如下:

- 较高的机械强度;
- 较高的电导性;
- 低腐蚀性;

- 高孔隙率;
- 容易制备;
- 高催化活性(高  $j_0$ )。

对于质子交换膜燃料电池,铂是目前最为熟知的催化剂。对于高温燃料电池,基于镍或陶瓷的催化剂较为常用。如之前提及的,关于催化剂选取的专门技术在8.2节~8.6节有详细的讨论。设计新的催化剂是一门很热门的研究领域。在下一节,将简要地讨论量子力学方法用于模拟和设计催化剂。

无论哪种催化剂,催化剂层厚度是需要仔细注意的又一个变量。在实际中,大多数催化剂的厚度约  $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 。较薄层有利于更好的气体扩散和催化剂利用,较厚层包含了更多的催化剂载量,提供了更多的 TPB 区域。因而,催化剂厚度的优化需要精细地平衡质量传输和催化活性。

通常,催化剂层是由一层较厚的多孔电极支撑层来加强。在质子交换膜燃料电池中,这个电极支撑层被称为气体扩散层(GDL)。GDL 层可以保护通常精细的催化剂结构,提供机械强度,允许气体自由地到达催化剂,改善导电性。电极的支撑层通常在  $100 \sim 400 \mu\text{m}$  范围内。由于同催化剂在一起,较薄的电极支撑通常可以提供较好的气体传输,但是同时可能导致电阻提高或机械强度下降。

随着燃料电池类型的不同,催化剂-电极的设计细节有所变化。第8章提供了各种主要燃料电池的详细情况。

### 3.12 量子力学:理解燃料电池催化剂的体系

理解催化剂在燃料电池中的地位对于设计下一代燃料电池系统至关重要。如上面一节讨论的,实际上,现在所有质子交换膜燃料电池都依赖于使用铂或者铂合金作为催化剂材料。遗憾的是,铂稀少而且昂贵。这是设计新的催化剂的源动力。

目前为止大部分催化剂都是通过反复试验的方法而发现的。然而,考虑到巨大的材料组合空间,更好的催化剂还有待发现。遗憾的是,利用反复试验法发现最优的催化剂是非常耗时间和昂贵的。幸运的是,一种成本低廉的系统方法——模拟然后经试验验证——近来成为可能。对于燃料电池,这种模拟方法可以很快用来帮助鉴别与铂相比具有同等或者可能更好催化性能的新型材料系统。在这一研究中,现代量子力学模拟工具扮演了很关键角

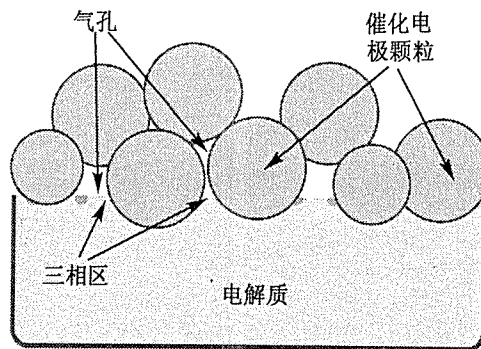


图 3.14 燃料电池中电极-电解质界面的简化示意图,说明了由催化活性的电极颗粒、电解质相和气孔相交形成三相界面反应区

色。初步理解它们的能力对于下一代燃料电池科学家和工程师们非常重要。在本节,我们简单了解一下量子力学如何为寻找新的催化剂做出贡献。

燃料电池的催化剂究竟是如何工作的呢?到目前为止,我们都是从一个整体的角度讨论催化剂。然而,基于量子力学的模拟可以提供给我们更深入的视野。例如,从量子观点考虑燃料电池阳极。氢气作为一种分子物质进入燃料电池阳极,如图 3.15(a)所示,氢气分子由两个氢原子组成,它们通过电子键合紧密连接在一起的。此图中围绕氢气分子的三维表面是分子中电子密度的物理表现。实际上,电子密度的分布定义了分子的空间的“扩展”和“形状”。图 3.15 是使用一种被称为密度函数理论(DFT)的量子力学技术计算得到的。具体而言,使用了一种称为 Gaussian<sup>②</sup> 的商业工具,它可以确定一个量子系统的电子密度和最低能量。近十年,像 Gaussian 这样的商业量子工具才广泛获得。它们依赖于量子力学的数学体系,有兴趣的同学可以参阅附录 D 以了解更详细的内容。

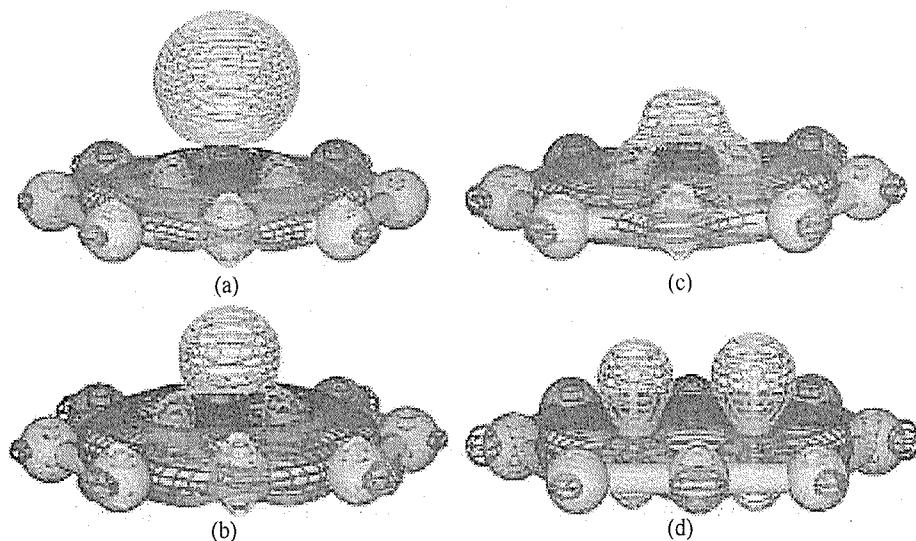


图 3.15 随着氢原子接近铂原子簇,电子轨道的演变。(a)铂和氢分子还没有相互作用,(b)和(c)原子轨道开始交叠,形成键,(d)几乎在达到最低能量结构的同时,氢原子发生完全的分离

在图 3.15(b)中,我们观察到氢气分子开始与铂催化剂簇相互作用。随着氢气分子越来越靠近[图 3.15(b)~图 3.15(d)],氢分子与铂原子之间的键形成。铂和氢之间新出现的键导致 H—H 键弱化,并最终完全分裂。因而,铂催化剂促进了氢分子分裂为氢原子的过程。在没有铂簇条件下,这一反应不会自动发生。相反地,需要很大的能量输入才足以导致其分裂。

图 3.15(d)中每个分裂的氢原子跟铂共享它的电子。在下一步反应中,氢原子必须从铂表面去除(以氢离子形式)而留下它们的电子。然后电子可以从电极中收集,产生有用的电

<sup>②</sup> Gaussian 是一种由 Gaussian 公司研究的计算工具,它可以预测分子系统的能量、分子结构和振动频率。

流。在大部分质子交换膜燃料电池环境中,氢离子是通过与水分子结合生成水合氢离子( $\text{H}_3\text{O}^+$ )方式离开铂表面。

一旦水合氢离子形成,它就可能离开铂表面。水合氢离子的形成和其后从催化剂表面分离可能都需要克服一定小能垒。这部分能量可以由周围水分子的随机运动提供或者铂表面的热学振动。一旦水合氢离子离开,铂表面可以进行下一次反应,一个新的氢分子可以被束缚在铂表面,进而发生上述一系列的反应。图 3.16 显示了这一反应的顺序。

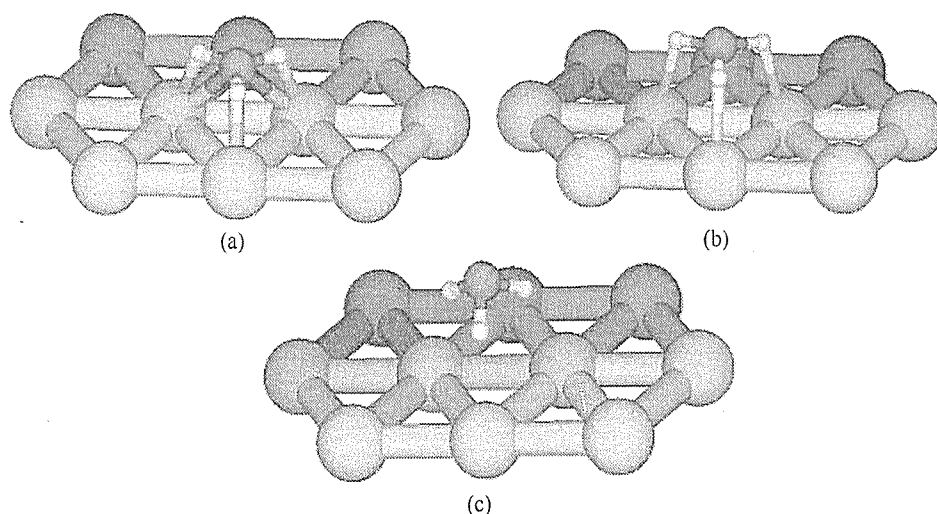


图 3.16 水合氢离子的形成。在铂表面水附加在带正电荷的氢离子上,形成水合离子。

水合离子之后从表面脱附。为简便起见,图中只显示了原子核(没有电子轨道)

图 3.17 显示了燃料电池阴极的情况。图 3.17(a)显示接近铂表面氧气分子的  $p$  电子。图 3.17(b)显示氧气在铂簇表面形成键。如图中所示,在铂衬底表面氧气的分裂并不像  $\text{H}_2$  那样容易。 $\text{O}-\text{O}$  键被削弱,但是和铂成键后并没有被破坏。残余的键强度还有 2.3 eV。作为对比,没有铂催化剂条件下, $\text{O}-\text{O}$  键的强度为 8.8 eV。因而,需要很大的能量来完成吸附的氧与质子(水合氢离子)间形成水的燃料电池反应。这一量子力学图片解释了为什么氧气反应比氢气反应慢得多。

需要意识到这些图中所绘制的图像都是经过了必要的简化。各种细节,包括电势的影响、铂表面结构和额外水分子的介入都被忽略了。例如,更复杂的阴极模拟显示在部分破裂的氧分子和质子之间形成  $\text{OH}^-$  团有利于进一步降低氧完全破裂所要求的能量<sup>③</sup>。这一机制在许多低温质子交换膜燃料电池中已被公认。

尽管有一些问题,但以上讨论的简单模型提供了很好的定性理解催化剂如何工作的方式。同时也显示了下一代量子工具可能提供探索催化材料和纳米结构的方法。

<sup>③</sup> 同样,铂中电子的自旋态影响分裂氧-氧键的能量。更多的解释详见附录 D。

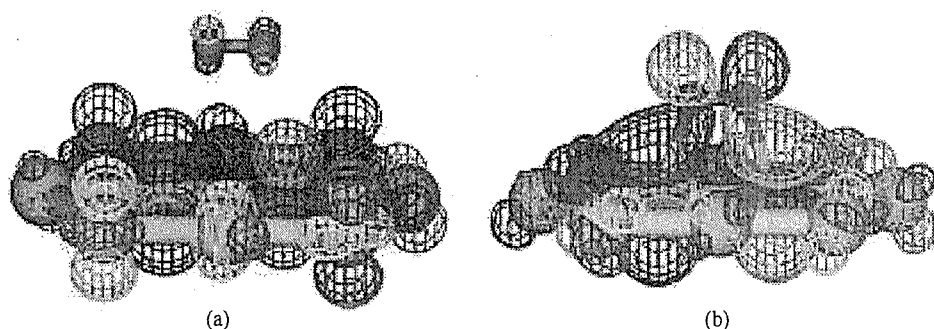


图 3.17 (a)氧分子接近铂催化剂表面,(b)即使通过形成混合轨道达到最低能量结构,氧分子也并不完全分裂成独立的氧原子

### 3.13 本章摘要

本章的目的是解释燃料电池的反应过程如何导致性能损失。对于反应过程的研究称为反应动力学,由于动力学限制产生的电压损失称为活化损耗。其要点包括:

- 电化学反应包含电子的传输,并发生在表面。
- 由于电化学反应包含电子传输,因而产生的电流是一种反应速度的量度。
- 由于电化学反应发生在表面,因而其速率(电流)同反应表面积成正比。
- 电流密度比电流更基本,我们用电流密度(单位面积的电流)来标准化系统大小的影响。
- 活化能垒阻碍反应物向生成物的转化(反之亦然)。
- 牺牲部分燃料电池电压可以降低活化能垒,从而增加了反应物转化为生成物的速率,进而增加了反应产生的电流密度。
- 牺牲(损失)的电压称为活化过电势  $\eta_{act}$ 。
- 电流密度输出同活化过电势之间成指数关系。它由 Butler-Volmer 方程描述为  $j = j_0 (e^{anF\eta_{act}/(RT)}) - e^{-(1-a)nF\eta_{act}/(RT)}$ 。
- 交换电流密度  $j_0$  表达了平衡速率,即反应物和生成物在无活化过电势条件下交换的速率。高  $j_0$  意味着一个容易的反应,低  $j_0$  意味着一个迟缓的反应。
- 最大化  $j_0$  可以使活化过电势损耗最小化。有 4 种主要方法提高  $j_0$ : (1) 增加反应物浓度, (2) 提高反应温度, (3) 降低活化能垒(通过使用一种催化剂)和 (4) 增加反应场所数(通过制备高表面积电极和三维结构的反应界面)。
- 燃料电池通常工作在相对高电流密度下(高活化过电势)。在高活化过电势下,燃料电池的动力学过程可以用简化的 Butler-Volmer 方程  $j = j_0 e^{anF\eta_{act}/(RT)}$  近似。对于一般化的对数形式,这一公式称为泰菲尔公式  $\eta_{act} = a + b \log j$ , 其中  $b$  是泰菲尔斜率。



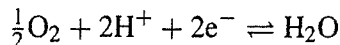
- 对于氢-氧燃料电池,氢气(阳极)动力学过程一般比较容易,只产生很小的活化损失。相比之下,氧气动力学过程很缓慢,导致较突出的活化损失(在低温下)。
- 具体的燃料电池反应动力学过程取决于燃料、电解质的化学性质和工作温度。对于低温燃料电池,通常选铂作为催化剂,高温燃料电池选用基于镍或陶瓷的催化剂。
- 有效的燃料电池催化剂主要应具备:(1)活性、(2)传导性和(3)稳定性(特别是燃料电池环境的热学、机械和化学稳定性)。
- 为了增大  $j_0$ ,燃料电池催化剂-电极的设计应是使得单位面积的反应场所数最大化。增大反应场所数意味着最大化“三相界面”区,即电解质、反应物和有催化剂活性的电极三相相交处。最佳的催化剂-电极是仔细优化的、多孔的、高表面积的结构。

## 习题

### 综述题

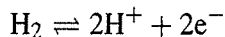
#### 3.1 本问题包括3个部分:

(a)对于下面反应:



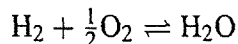
标准电极电势是 +1.23 V。在标准态下,如果电极电势减少到 1.0 V,这会使反应偏向正向还是逆向方向?

(b)对于下面反应:

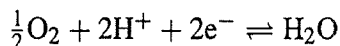
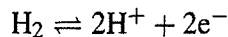


标准电极电势是 0.0 V。在标准态下,如果电极电势增加到 0.10 V,这会使反应偏向正向还是逆向方向?

(c)考虑你对于(a)和(b)的答案,在氢-氧燃料电池中,如果我们增加燃料电池总反应速率:



其由下面半反应组成:



反应的电势差(电压输出)会发生怎样情况?

- 3.2 图 3.7 展示了燃料电池电压形状的一种可能情况。画出其他两种可能的电压图形,要求具有相同的总电池电压,但是具有不同的伽伐尼电势。伽伐尼电势之一还是负的,而总的电池电压是正的,这是否可能?

- 3.3  $\alpha$  是什么? 假设伽伐尼电势沿反应界面线性变化, 画出对应  $\alpha > 0.5$ ,  $\alpha = 0.5$  和  $\alpha < 0.5$  的自由能曲线。
- 3.4 交换电流密度代表什么?
- 3.5 (a) 泰菲尔公式中, 泰菲尔斜率  $b$  同  $\alpha$  关系怎样?  
(b) 截距  $a$  同交换电流密度关系怎样? (注意泰菲尔公式是用  $\log$  而非  $\ln$  定义的)。
- 3.6 对于固态氧化物燃料电池(电解质中电荷载体是  $O^{2-}$ ), CO 被认为是一种燃料而非毒气。写出一个半电化学反应, 显示 CO 是如何在固态氧化物燃料电池中被用作燃料的。
- 3.7 列出对于燃料电池有效催化剂的主要要求。列出对于燃料电池有效电极结构的主要要求。

### 计算题

- 3.8 考虑两个电化学反应。反应 A 中每摩尔反应物对应 2 摩尔电子转移, 在  $2 \text{ cm}^2$  的电极面积上产生 5 A 的电流。反应 B 中每摩尔反应物对应 3 摩尔电子转移, 在  $5 \text{ cm}^2$  的电极面积上产生 15 A 的电流。反应 A 和反应 B 的净反应速率是多少 [以  $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$  表示]? 哪个反应具有较高的净反应速率?
- 3.9 任何成熟的电化学动力学理论都会在平衡条件下瓦解成热力学预言。证明 Butler-Volmer 动力学模型在平衡条件下瓦解成热力学预言(能斯特公式)。
- 3.10 本问题包含几个部分:  
(a) 如果一个便携式电子设备在 2.5 V 下需要 1 A 电流, 这个设备的功率要求是多少?  
(b) 你设计了一个燃料电池, 在 0.5 V 下产生 1 A 电流, 需要多少块这样的电池来提供给上面便携式设备以满足其电压和电流要求?  
(c) 你希望这个便携式电子设备具有 100 小时的工作寿命。假设燃料的利用率为 100%, 最少需要多少  $\text{H}_2$  (用克表示)?  
(d) 如果氢气燃料以压缩气体在 500 atm 下存储, 它会占据多大的体积(假设理想气体, 室温)? 如果存储成金属混合物形式, 氢气占质量的 5%, 它会占据多大体积? (假设金属混合物的密度为  $10 \text{ g}/\text{cm}^3$ )。
- 3.11 其他条件不变, 写出一个通用的表达式, 表示反应的交换电流密度如何随温度变化 [如写出任意温度  $T$  下的  $j_0(T)$  对参考温度  $T_0$  下  $j_0(T_0)$  的函数关系]。如果一个反应在 300 K 下  $j_0 = 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$ , 在 600 K 下  $j_0 = 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ , 反应的  $\Delta G_1^\ddagger$  是多少? 假设  $j_0$  的指数前部分与温度无关。

- 3.12 (a)其他条件不变,写出一个通用的表达式,显示反应的交换电流密度如何随反应浓度变化。
- (b)利用这个结果和习题 3.11 的答案回答下面问题:对于一个  $\Delta G^\ddagger = 20 \text{ KJ/mol}$  的反应,温度改变多少(从 300 K 开始)对  $j_0$  的影响会同反应物浓度增加一个数量级对  $j_0$  有相同的影响效果? 假设  $j_0$  的指数前部分与温度无关。
- 3.13 其他条件不变,在一给定的活化过电势下,哪一个影响会造成反应净电流密度更大增加:温度翻倍(单位 K)或者活化过电势减半? 用一个方程式证明你的答案。假设  $j_0$  的指数前部分与温度无关。
- 3.14 估算在有铂催化剂和无铂催化剂条件下分离氧分子所需热能。把这一热能转化为温度( $^\circ\text{C}$ )并评论铂作为质子交换膜燃料电池催化剂的作用。

## 第4章 燃料电池电荷传输

前一章关于反应动力学,我们详细论述了电化学产生电能中最关键步骤之一:通过半电化学反应产生和消耗电荷。在本章中,我们将论述电化学产生电能中另一个同等重要的步骤:电荷传输。在电化学系统中,电荷传输通过将电荷从产生它们的电极移动到消耗它们的电极“使电路完整了”。

在电化学反应中主要有两种带电物质:电子和离子。因为在电化学反应中电子和离子都有涉及,两种电荷都需要传输。电子与离子的传输有本质的不同,主要是因为两者质量的巨大差异。在大多数燃料电池中,离子电荷的传输远比电子电荷的传输难,因而我们主要关心离子导电性。

如我们将发现的,电荷传输的电阻将导致燃料电池的电压损耗。由于这一电压损耗遵循欧姆定律,它也称为欧姆损耗或  $IR$  损耗。通过使用尽可能薄的电解质膜和使用高电导材料,燃料电池的欧姆损耗可以最小化。在此我们将对离子电荷传输基本机制进行讨论,并且综述一些最重要的电解质材料类别,以便寻求高离子导电性材料。

### 4.1 响应力的电荷移动

电荷穿过一种材料的速率定量为**流通量**(flux)(用符号  $J$  表示)。流通量衡量流体在单位时间内流过一种材料单位面积上的多量。图 4.1 示意了流通量的概念:设想水以  $10\text{ L/s}$  的体流速流过这段管道。如果将这一流速除以管道的横截面积( $A$ ),我们就得到了水沿管道流动的体流通量  $J_A$ 。换句话说,  $J_A$  给出了通过管道单位面积的水的流速。注意!流通量和流速不是一回事。通过计算流通量,你用截面积将流速标准化。

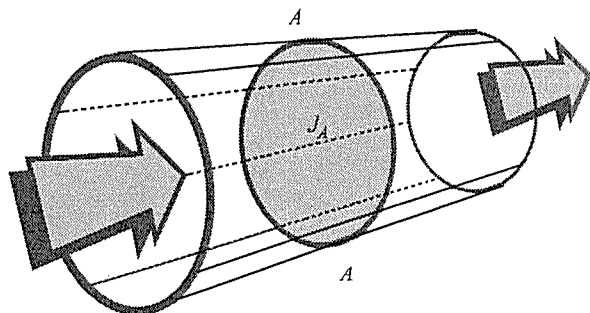


图 4.1 流通量的示意性插图。设想水以  $10\text{ L/s}$  的体流速流过这段管道。将这一流速除以管道的横截面积( $A$ )就得到了水沿管道流动的流通量  $J_A$ 。通常流通量单位是摩尔而非体积量,所以在本例中水的公升数应转化为摩尔

最常用的流通量类型是摩尔流通量[通常单位是  $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ]。电荷流通量是一种特殊的流通量类型,它衡量单位时间内流过单位面积的某种材料的电荷量。通常电荷通量的单位是  $\text{C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}) = \text{A}/\text{cm}^2$ 。从这些单位,你可能意识到电荷通量等同于电流密度。为了表示电荷通量代表一种电流密度,而单位不同于摩尔通量,我们给予它符号  $j$ 。 $z_i F$  量用来将摩尔通量  $J$  转化为电荷通量  $j$ ,其中  $z_i$  表示载体的电荷数(如对于  $\text{Na}^+$ ,  $z_i = +1$ ,对于  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $z_i = +2$ 等), $F$  为法拉第常量,

$$j = z_i F J \quad (4.1)$$

在所有材料中,必须有一个力作用在电荷载体(即材料中可移动的电子或离子)上以发生电荷传输。如果没有力作用在电荷载体上,它们就没理由移动!传输的控制方程(在一维方向中)可以概括为

$$J_i = \sum_k M_{ik} F_k \quad (4.2)$$

式中, $J_i$  代表物质  $i$  的流通量; $F_k$  代表作用在  $i$  物质上的  $k$  种不同的力; $M_{ik}$  代表力和流通量之间的耦合系数。这个耦合系数反映一种物质以运动方式响应某种力的相对能力,以及这种驱动力本身的有效强度。因而耦合系数既是移动物质的性质也是移动物质所要通过的材料性质。这个一般性的等式对于各种传输(电荷、热、质量等)都有效。燃料电池中有3种主要的驱动力会引起电荷传输。这些力是:电学驱动力(表现为电势的梯度  $dV/dx$ )、化学驱动力(表现为化学势的梯度  $d\mu/dx$ )和机械驱动力(表现为压强梯度  $dP/dx$ )。

我们以熟悉的氢气-氧气质子交换膜燃料电池为例,看看这些力如何引起燃料电池中电荷传输(图4.2)。当氢气在电池中反应时,质子和电子在阳极积累,它们同时在阴极消耗。在两个电极处电子的积累/消耗产生了电势梯度,驱动电子从阳极输运到阴极。在电解质中质子的积累/消耗即导致了电压梯度和浓度梯度,这两种耦合的梯度则驱动质子从阳极输运到阴极。

在金属电极中,只有电压梯度可以驱动电子电荷传输。然而,在电解质中,浓度(化学势)梯度和电压(电势)梯度都会驱动离子传输。我们如何知道这两种驱动力中哪种更重要呢?在大多数情况下,电学驱动力在燃料电池运动中起主要作用。换句话说,质子积累/消耗的电学效果在电荷传输方面远比质子积累/消耗的浓度效果更重要。对于有兴趣的读者,电学驱动力在燃料电池电荷传输中占优势的根本原因在本章结尾选读节部分有解释(4.7节)。

对于电学驱动力占优势的电荷传输情况,式(4.2)可以重写为

$$j = \sigma \frac{dV}{dx} \quad (4.3)$$

式中, $j$  代表电荷流通量(非摩尔流通量); $dV/dx$  是电荷传输提供驱动力的电场; $\sigma$  是电导率

—衡量一种材料在电场的作用下允许电荷流动的性质。式(4.2)的重要性在于其简化了燃料电池电荷传输的条件。在某些较少的场合下,浓度效果和电势效果可能都重要,这时电荷传输等式变得相当复杂。

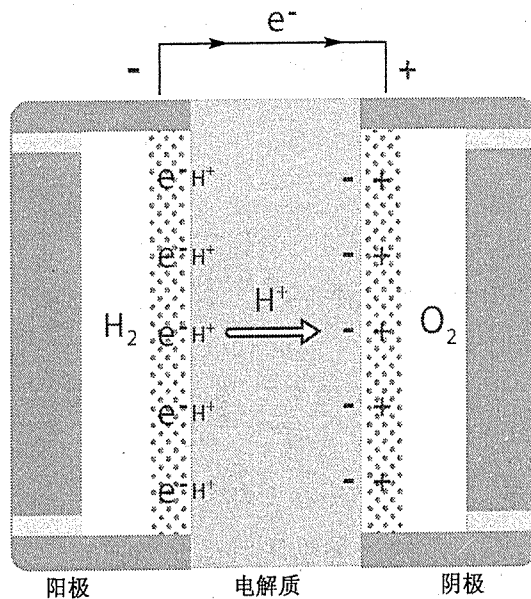


图 4.2 在氢-氧燃料电池中,质子/电子在阳极的积累以及在阴极的消耗导致电压梯度,驱动电荷传输。电子从负电的阳极电极移动到正电的阴极电极。质子从(相对)正电的阳极电解质移动到(相对)负电的阴极电解质。电解质中,阳极相对阴极的相对电荷产生是由于质子浓度的不同。这一浓度差也可以帮助质子在阳极和阴极间的传输

比较式(4.3)和式(4.2),显然电导率  $\sigma$  就是描述流通量和电学驱动力之间关系的耦合系数名词。描述化学势(浓度)梯度引起传输的耦合系数称为扩散率。对于压强梯度引起的传输,相应的耦合系数为黏度。这些电荷传输过程用摩尔流通量表示,概括于表 4.1 中。

表 4.1 电荷传输相关的传输过程概述

传输过程	驱动力	耦合系数	方程式
传导	电势梯度 $\frac{dV}{dx}$	电导率 $\sigma$	$J = \frac{\sigma}{ z_i  F} \frac{dV}{dx}$
扩散	浓度梯度 $\frac{dc}{dx}$	扩散率 $D$	$J = -D \frac{dc}{dx}$
对流	压强梯度 $\frac{dp}{dx}$	黏度 $\mu$	$J = \frac{Gc}{\mu} \frac{dp}{dx}$

注:表中对流传输等式基于 Poiseuille 定律,其中  $G$  是几何常数,  $c$  是传输物质的浓度。对流流通量通常简单计算为  $J = w_i$ , 其中  $v$  表示传输速度。

## 4.2 电荷传输导致电压损失

电荷传输不是一个无摩擦过程,它需要一定的代价。对于燃料电池,电荷传输的不利结果就是电池电压的损失。为什么电荷传输会导致电压损失呢?答案是燃料电池中的导体不是完美的一它们对于电荷流过会有本征的阻碍。

考虑如图 4.3 所示的均匀导体。该导体的截面积为  $A$ 、长度为  $L$ 。把这些几何参数代入电荷传输式(4.3),就有

$$j = \sigma \frac{V}{L} \quad (4.4)$$

解  $V$  得到

$$V = j \left( \frac{L}{\sigma} \right) \quad (4.5)$$

你可能意识到这一等式同欧姆定律:  $V = iR$  相似。实际上,由于电荷流通量(电流密度)和电流关系为  $i = jA$ ,我们可以将式(4.5)重写为

$$V = i \left( \frac{L}{A\sigma} \right) = iR \quad (4.6)$$

其中,我们定义  $L/A\sigma$  为导体的电阻  $R$ 。等式中电压  $V$  表示为了使电荷的传输速度为  $i$  所需要施加的电压。因而,该电压代表损失;它是为了实现电荷传输所消耗或牺牲的电压。这个电压损失的产生是由于导体对于电荷传输的本征电阻,表现为  $1/\sigma$ 。

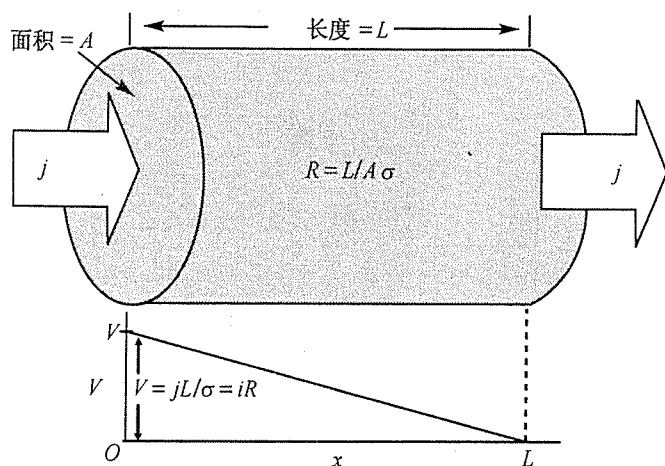


图 4.3 通过截面积为  $A$ 、长为  $L$ 、电导率为  $\sigma$  的均匀导体的电荷传输的示意图。电压梯度  $dv/dx$  驱动电荷在导体中传输。由电荷传输方程  $j = \sigma(dv/dx)$  和导体几何形状,我们得出欧姆定律:  $v = iR$ 。导体的电阻取决于导体的几何形状和电导率:  $R = L/\sigma A$

由于这个电压损失遵循欧姆定律,所以我们称其为“欧姆”损失。像前一章中介绍活化过电势( $\eta_{\text{act}}$ )一样,我们用符号  $\eta$  表示这种电压损失。为清楚起见,我们将其标记为  $\eta_{\text{ohmic}}$  与  $\eta_{\text{act}}$  区别。重写式(4.6)以反映我们的命名同时明确地包含燃料电池电阻中电子( $R_{\text{elec}}$ )和离子( $R_{\text{ionic}}$ )的贡献,得到

$$\eta_{\text{ohmic}} = iR_{\text{ohmic}} = i(R_{\text{elec}} + R_{\text{ionic}}) \quad (4.7)$$

由于离子电荷传输倾向于比电子电荷传输更难,那么离子对  $R_{\text{ohmic}}$  的贡献倾向于占主要作用。

工作状态的燃料电池电解质中,电压梯度的方向通常好像不直观。如图 4.4(c)所示,虽然燃料电池的总电压从阳极到阴极上升,但是电解质阳极一侧和阴极一侧之间的电池电压必须下降,以提供驱动电荷传输的驱动力。

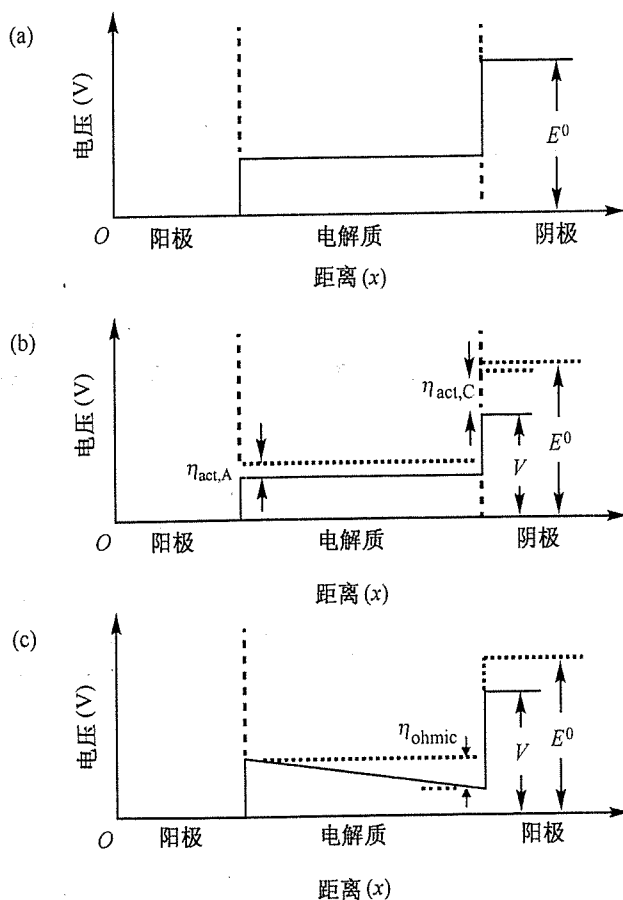


图 4.4 (a)热力学平衡下设想的燃料电池电压形状图(回忆图 3.7)。燃料电池的热力学电压给定为  $E^0$ 。(b)阳极活化损失和阴极活化损失对于电池电压形状的影响(回忆图 3.9)。(c)欧姆损失对于燃料电池电压形状的影响。虽然总的燃料电池电压从阳极到阴极升高,但是电解质阳极一侧和阴极一侧之间的电池电压必须降低,以为电荷传输提供驱动力



例 4.1 面积为  $10 \text{ cm}^2$  的质子交换膜燃料电池使用电导率为  $0.10 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  的电解质膜,燃料的  $R_{\text{elec}}$  测量为  $0.005 \text{ } \Omega$ 。假设其他只有电解质膜对电池电阻有影响,计算如下情况下燃料电池在  $1 \text{ A/cm}^2$  电流密度时的欧姆电压损失 ( $\eta_{\text{ohmic}}$ ): (a) 电解质膜厚为  $100 \text{ } \mu\text{m}$ ; (b) 电解质膜厚为  $50 \text{ } \mu\text{m}$ 。

解: 我们需要根据电解质的尺寸计算  $R_{\text{ionic}}$ , 然后利用式(4.7)计算  $\eta_{\text{ohmic}}$ 。由于燃料电池面积为  $10 \text{ cm}^2$ , 那么燃料电池的电流为  $10 \text{ A}$ :

$$i = jA = 1 \text{ A/cm}^2 \times 10 \text{ cm}^2 = 10 \text{ A} \quad (4.8)$$

由式(4.6)可以计算给定的两种条件(a)和(b)对应的  $R_{\text{ionic}}$ :

$$\begin{aligned} \text{条件(a): } R_{\text{ionic}} &= \frac{L}{\sigma A} = \frac{0.01 \text{ cm}}{(0.10 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})(10 \text{ cm}^2)} = 0.01 \text{ } \Omega \\ \text{条件(b): } R_{\text{ionic}} &= \frac{0.005 \text{ cm}}{(0.10 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})(10 \text{ cm}^2)} = 0.005 \text{ } \Omega \end{aligned} \quad (4.9)$$

将这些值代入式(4.7)并使用  $i = 10 \text{ A}$ , 得到下面  $\eta_{\text{ohmic}}$  的值:

$$\begin{aligned} \text{条件(a): } \eta_{\text{ohmic}} &= i(R_{\text{elec}} + R_{\text{ionic}}) = 10 \text{ A}(0.005 \text{ } \Omega + 0.01 \text{ } \Omega) = 0.15 \text{ V} \\ \text{条件(b): } \eta_{\text{ohmic}} &= 10 \text{ A}(0.005 \text{ } \Omega + 0.005 \text{ } \Omega) = 0.10 \text{ V} \end{aligned} \quad (4.10)$$

其他条件不变, 减薄电解质膜可以降低欧姆损失! 然而, 要注意这种收效并不直接随膜厚等比例变化。本例中, 虽然膜厚减半, 欧姆损失只是降低了  $1/3$ , 出现这一现象的原因在于燃料电池的电阻并非都来自于电解质。

### 4.3 燃料电池电荷传输电阻的特性

如式(4.7)所示, 电荷传输使得电池工作电压随电流增加而线性降低。图 4.5 形象地显示了这一效果。显然, 如果燃料电池电阻降低, 电池的性能将会改善。

燃料电池电阻展现了许多重要性质。首先, 如式(4.6)清楚表示的, 电阻依赖于几何形状。燃料电池电阻同面积成比例: 为了规范化以消除这一效应, 面积比电阻常被用来比较不同大小的燃料电池。燃料电池电阻也同厚度成比例变化, 由于这一原因燃料电池电解质通常做的尽可能薄。另外, 燃料电池电阻是可相加的, 在燃料电池内不同区域发生的电阻损失可以连续相加。对燃料电池电阻的各种成分的研究显示燃料电池电阻中离子(电解质)成分通常起主要作用。因而, 性能的改善可以通过研发更好的离子导体而获得。现在我们将逐一讲述这些要点。

#### 4.3.1 电阻随面积的比例变化

由于燃料电池通常以单位面积为基础, 并用电流密度而不是电流进行比较, 所以在讨论

欧姆损失时通常有必要使用面积标准化的燃料电池电阻。面积标准化的电阻也称为面积比电阻(ASR),单位是 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。通过使用面积比电阻,欧姆损失可以由电流密度计算为

$$\eta_{\text{ohmic}} = j(\text{ASR}_{\text{ohmic}}) \quad (4.11)$$

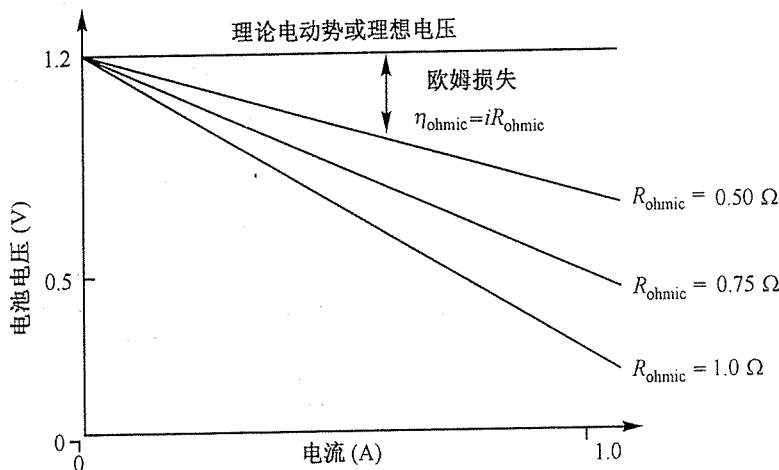


图 4.5 欧姆损失对燃料电池性能的影响。如欧姆定律[式(4.7)]决定的,电荷传输电阻导致燃料电池工作电压线性降低。损失的大小决定于 $R_{\text{ohmic}}$ 的大小(计算曲线分别对应 $R_{\text{ohmic}} = 0.50 \Omega, 0.75 \Omega$ 和 $1.0 \Omega$ )

式中, $\text{ASR}_{\text{ohmic}}$ 是燃料电池的面积比电阻。面积比电阻说明了这样的一个事实,就是燃料电池的电阻同面积等比例变化,因而允许不同面积的燃料电池进行比较。它的计算方法为燃料电池的欧姆电阻乘以面积:

$$\text{ASR}_{\text{ohmic}} = A_{\text{fuel cell}} R_{\text{ohmic}} \quad (4.12)$$

注意,你必须将面积乘以电阻得到面积比电阻,而不是除以电阻!这一计算开始看上去也许并不直观,因为大型燃料电池同小型燃料电池相比具有大得多的面积供电流流过,然而以单位面积为基础它们的电阻可能是相同的,因而大型燃料电池的电阻必然要乘以它的面积。如果回忆式(4.6)中电阻的原始定义,这一概念可能更好理解为

$$R = \frac{L}{A\sigma} \quad (4.13)$$

因为电阻同面积成反比,所以乘以面积才能得到独立于面积的电阻。这一点通过例 4.2 得到了进一步加强。

**例 4.2** 考虑如图 4.6 所示的两个燃料电池。在电流密度  $1 \text{ A/cm}^2$  下,计算两个电池的欧姆电压损失。哪一个电池会有更大的欧姆电压损失?

**解:**有两种方法可以解答本题。为了计算基于电流密度的电压损失,我们可以将电池电

阻转化为面积比电阻,然后使用式(4.11)(解1),或者将电流密度转化为电流,使用式(4.6)(解2)。

解1:计算两个燃料电池的面积比电阻,得到

$$\begin{aligned} ASR_1 &= R_1 A_1 = (0.1 \Omega)(1 \text{ cm}^2) = 0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2 \\ ASR_2 &= R_2 A_2 = (0.02 \Omega)(10 \text{ cm}^2) = 0.2 \Omega \cdot \text{cm}^2 \end{aligned} \quad (4.14)$$

然后,使用式(4.11)计算两个电池的欧姆电压损失:

$$\begin{aligned} \eta_{1,\text{ohmic}} &= j(ASR_1) = (1 \text{ A/cm}^2)(0.1 \Omega \text{ cm}^2) = 0.1 \text{ V} \\ \eta_{2,\text{ohmic}} &= j(ASR_2) = (1 \text{ A/cm}^2)(0.2 \Omega \text{ cm}^2) = 0.2 \text{ V} \end{aligned} \quad (4.15)$$

解2:将两个燃料电池的电流密度转化为电流得到

$$\begin{aligned} i_1 &= j A_1 = (1 \text{ A/cm}^2)(1 \text{ cm}^2) = 1 \text{ A} \\ i_2 &= j A_2 = (1 \text{ A/cm}^2)(10 \text{ cm}^2) = 10 \text{ A} \end{aligned} \quad (4.16)$$

然后,使用式(4.6)计算两个电池的欧姆电压损失:

$$\begin{aligned} \eta_{1,\text{ohmic}} &= i_1(R_1) = (1 \text{ A})(0.1 \Omega) = 0.1 \text{ V} \\ \eta_{2,\text{ohmic}} &= i_2(R_2) = (10 \text{ A})(0.02 \Omega) = 0.2 \text{ V} \end{aligned} \quad (4.17)$$

两种解法得到了相同的答案,电池2会有更大的电压损失。虽然电池2总电阻低于电池1(0.02  $\Omega$  对比 0.1  $\Omega$ ),但电池2的面积比电阻高于电池1的面积比电阻。因而,在面积标准化的基础上,电池2实际上比电池1更具有“阻性”,导致更差的电池性能。



<p>燃料电池 1</p> <p><math>A_1 = 1 \text{ cm}^2</math></p> <p><math>R_1 = 0.1 \Omega</math></p>  <p>燃料电池 1 的面积比电阻</p> <p><math>R_1 A_1 = 0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2</math></p>	<p>燃料电池 2</p> <p><math>A_2 = 10 \text{ cm}^2</math></p> <p><math>R_2 = 0.02 \Omega</math></p>  <p>燃料电池 2 的面积比电阻</p> <p><math>R_2 A_2 = 0.2 \Omega \cdot \text{cm}^2</math></p>
---	--

图 4.6 两块燃料电池演示面积比电阻的重要性。燃料电池 2 比燃料电池 1 的总电阻更低,然而在一定电流密度下产生更大的欧姆损耗。燃料电池电阻的比较最好用 ASR 而非  $R$

### 4.3.2 电阻随厚度的比例变化

根据式(4.6)可知,电阻不仅同导体的横截面积有关,还与导体的长度(厚度)有关。如

果我们用面积比电阻归一化,则

$$\text{ASR} = \frac{L}{\sigma} \quad (4.18)$$

导体长度  $L$  越短,电阻越低。较短的路径导致较低的电阻,这是很直观的。

离子电导率比金属中的电子电导率低几个数量级,所以将燃料电池电解质电阻最小化是至关重要的。因而,我们想要阳极和阴极间离子的路径尽可能地短,也就是燃料电池的电解质尽可能最薄。虽然降低电解质厚度会改善电池性能,但是有几个现实问题限制了电解质膜的厚度。最重要的限制是

- **机械完整性。**对于固体电解质,膜不宜做得很薄,因为太会使膜容易破裂或者导致针孔出现。膜的失效会导致燃料与氧化物灾难性地混合。
- **非均匀性。**即使机械强度足够,如果电池内膜厚有相当大的变化,即使无孔的电解质也可能失效,因为较薄的电解质区域可能成为容易迅速破损或失效的“热点”。
- **短路。**超薄的电解质(固态或液态)容易导致电学短路,特别是电解质厚度同电极粗糙度在同一数量级时。
- **燃料渗透。**随着电解质厚度降低,反应物的渗透可能上升,这将导致不希望的附加损失,这种损失最终会变得非常巨大以至于进一步降低厚度会适得其反。
- **接触电阻。**部分电解质电阻同电解质和电极之间的界面相关联,这种“接触”电阻独立于电解质厚度。
- **绝缘击穿。**固态电解质膜厚度的最终物理限制由电解质的绝缘击穿特性决定,当电解质薄得使穿过膜的电场超过了材料的绝缘击穿电场时,即达到这一极限。

对于大部分固态电解质材料,如绝缘击穿电场预测的最终厚度极限为几个纳米量级。然而根据电解制材料的不同,上面列出的其他现实的局限性,使得电解质目前可以达到的厚度为10~100  $\mu\text{m}$ 。

### 4.3.3 燃料电池的电阻可加性

如图 4.7 的概念性演示,燃料电池所表现出来的总的欧姆电阻实际上是来自于器件的不同部件电阻值的集合。根据所需的精度,我们可以将电阻独立地分配给电学互连、阳极电极、阴极电极、阳极催化层、阴极催化层、电解质等;也可以归因于电池内不同层间界面相关的接触电阻(如流体结构/电极接触电阻)。由于燃料电池产生的电流必须连续地流过所有这些区域,燃料电池的总电阻是所有独立电阻的简单求和。遗憾的是,实验上很难区分出所有这些各式各样的电阻损失。

也许你认为在组装成一个器件前——测量燃料电池内各组件(如电极、流体结构、互连和膜)的电阻是相对容易的实验工作,然而这些测量结果并不能完全地反映一个燃料电池真

实的总电阻。接触电阻、封装过程和工作条件的改变都会使燃料电池总电阻难以预测。如第7章讨论的,这些因素使表征燃料电池极具挑战性,并强调了现场测量电池特性的必要性。尽管实验上难以查明所有燃料电池电阻损失的源头,但是对于大部分燃料电池器件而言,电解质导致最大的电阻损失。

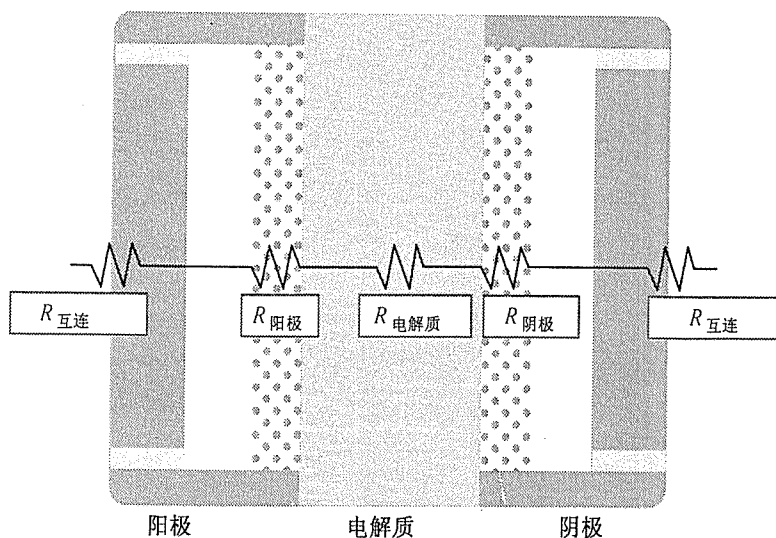


图 4.7 燃料电池所表现出的总欧姆电阻实际上是电阻的组合,每一部分电阻归结为不同电池组件。在本示意图中,燃料电池电阻分为互连、阳极、电解质和阴极各部分。由于电流连续流过所有的组件,总的燃料电池电阻由独立电阻串联相加给出

#### 4.3.4 离子(电解质)电阻通常起主要作用

燃料电池中最好的电解质的离子电导率通常约为  $0.10 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。即使厚度为  $50 \mu\text{m}$  (非常薄),这也将产生  $0.05 \Omega \cdot \text{cm}^2$  的 ASR。相比之下,  $50 \mu\text{m}$  厚的多孔碳布电极却只有小于  $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$  的 ASR。这一例子说明了电解质电阻通常在燃料电池中占主导作用。

精心设计的燃料电池总的 ASR 在  $0.05 \sim 0.10 \Omega \cdot \text{cm}^2$  范围,而电解质电阻占据了总值的大部分。如果电解质厚度不能缩小,降低欧姆损耗就依赖于找到高  $\sigma$  的离子导体。遗憾的是,开发令人满意的离子导体非常具有挑战性,如 4.5.1 节 ~ 4.5.3 节讨论的,目前使用最广泛的电解质为 3 种类型:水溶液、聚合物和陶瓷电解质,这 3 类电解质的导电原理和材料特性非常不同。在我们开始逐一讨论前,总体上勾勒出一幅清楚的物理图像是很有帮助的。

### 4.4 电导率的物理意义

电导率定量地表示在一个电场驱动下一种材料允许电荷流动的能力。换句话说,电导率是一种材料适宜电荷传输好坏的度量。材料的电导率受两个主要因素的影响:有多少载流

子可以传输电荷和那些载流子在材料中的迁移率。下面的公式从这些方面定义了  $\sigma$ ：

$$\sigma_i = (|z_i|F)c_i u_i \quad (4.19)$$

式中,  $c_i$  代表了电荷载流子的摩尔浓度(单位体积内有多少摩尔的载流子);  $u_i$  是这种电荷载子在这种材料中的迁移率;  $|z_i|F$  是将载流子浓度从摩尔单位转化为库仑单位必要的量, 这里  $z_i$  是载流子的电荷数(如对于  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $z_i = +2$ , 对于  $\text{e}^-$ ,  $z_i = -1$ , 等), 函数的绝对值确保了电导率总是一个正值;  $F$  是法拉第常数。

因而, 材料的电导率由其载流子浓度  $c_i$  和载流子迁移率  $u_i$  决定。这些特性反过来由材料的结构和导电机理设定。到目前为止, 我们学到的电荷传输方程对于电子和离子导电同等适用。然而, 现在需将它们的路径分开, 因为电子导电机理和离子导电机理非常不同, 所以电子电导率和离子电导率也很不相同。

#### 电导率和迁移率

电导率和迁移率的不同可以通过一个类比理解。假设我们研究一条州际高速公路上人(在车内)的传输情况。迁移率描述了汽车沿高速路行驶的速度; 而电导率则包含多少车在高速路上、每辆车上有多少人这样的信息。这一类比并不完美, 但是可以帮助直观理解这两个术语。

#### 4.4.1 电子导体与离子导体相对比

电子对比离子基本性质的不同导致了电子对比离子传导机制的不同。图 4.8 示意性对比了典型电子导体(金属)和典型离子导体(固态电解质)。

图 4.8(a)形象说明了金属电子导体的自由电子模型。在这一模型中, 同金属原子联系的价电子可以脱离原子晶格, 在金属中自由移动。同时, 金属离子保持不变且不能移动。自由价电子构成了一个可移动电荷“海”, 可以响应外加电场而移动。

与此对比, 图 4.8(b)举例说明了固态离子导体的跳跃模型。这一离子导体的晶体晶格由正离子和负离子组成, 它们都固定在特定的晶格位置。偶然情况下, 材料中会出现有如丢失原子(“晶格空位”)或者额外原子(“填隙原子”)这样的缺陷。电荷传输就是通过材料内这些缺陷的点对点地“跳跃”实现电荷传输。

两种导体结构上的不同导致载流子浓度巨大的差异。金属中自由电子为数众多, 固态晶体电解质中载流子则稀少。如图 4.8 所示的电荷传输机制的不同还导致了电荷迁移率的巨大不同。综合考虑, 载流子浓度和载流子迁移率的不同导致金属中电子电导率和固体电解质中离子电导率的非常不同的景象。让我们简略地看一下这两种情况。

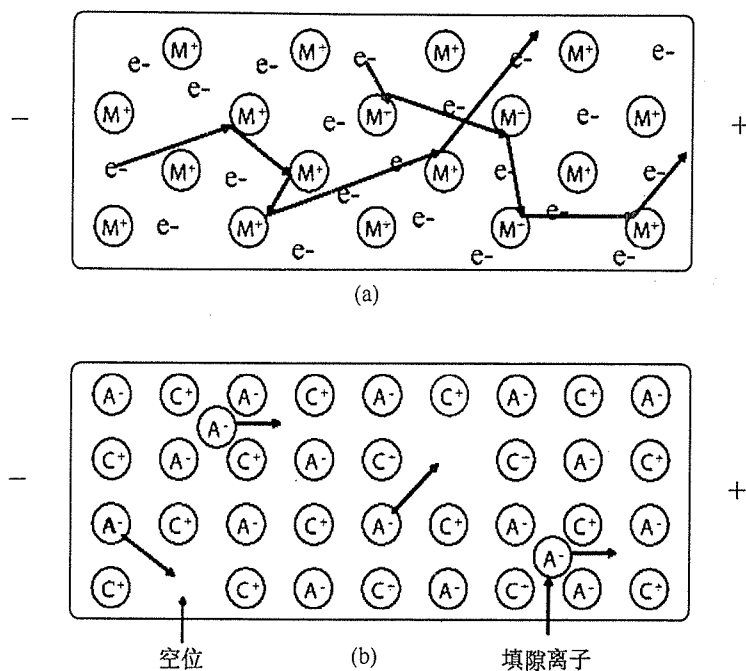


图 4.8 电荷传输机制的示意图。(a)自由电子金属中电子传输。价电子离开不可动的金属原子核,响应一给定场自由移动。它们的速度受到晶格散射的限制。(b)晶体的离子导体中电荷的传输是通过可移动阴离子在晶格内从一个位置“跳跃”到另一位置实现的。跳跃过程只发生在如空位和填隙离子这样的晶格缺陷存在的地方

#### 4.4.2 金属中电子电导率

对于简单的电子导体,例如金属,Drude 模型预言金属中自由电子的迁移率将受到(声子、晶格缺陷、杂质等)散射的限制:

$$u = \frac{q\tau}{m} \quad (4.20)$$

式中,  $\tau$  代表散射事件之间的平均自由时间;  $m$  表示电子的质量 ( $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ );  $q$  是库仑表示的单位电荷量 ( $q = 1.68 \times 10^{-19} \text{ C}$ )。

将电子迁移率的结果[式(4.20)]代入电导率的公式[式(4.19)]得到

$$\sigma = \frac{|z_e|c_e q \tau}{m} \quad (4.21)$$

金属中的载流子浓度可以由自由电子密度计算得到。一般来说,每个金属原子会贡献约一个自由电子,原子堆叠密度通常在  $10^{28} \text{ atoms/m}^3$  的数量级,这会产生数量级在  $10^4 \text{ mol/m}^3$  的摩尔载流子浓度。

将这些典型值代入式(4.21),我们就可以计算金属电子电导率的数值。当然,一个电子

上所带电荷数为1( $|z_e| = 1$ )。(相对纯金属中)典型的散射时间为 $10^{-12} \sim 10^{-14}$  s。设 $c_e \approx 10^4 \text{ mol/m}^3$ 得到金属典型的电子电导率为 $10^6 \sim 10^8 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  ( $10^4 \sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )。

#### 4.4.3 固态晶体电解质的离子电导率

如图4.8(b)所示,在固体离子导体中的跳跃导电过程导致了与金属电子导体相比非常不同的迁移率表达式。图4.8(b)所示材料的离子迁移率取决于晶格内离子从一个位置跳跃到另一位置的速率。像上一章研究的反应速率一样,这一跳跃速率是指数激发的。通常用材料的扩散率 $D$ 来描述跳跃过程的特性:

$$D = D_0 e^{-\Delta G_{\text{act}}/(RT)} \quad (4.22)$$

式中, $D_0$ 为反映跳跃过程尝试频率的常数; $\Delta G_{\text{act}}$ 为跳跃过程的活化能垒; $R$ 为气体常数; $T$ 为温度(K)。

那么固体电解质中离子总的迁移率为

$$u = \frac{|z_i|FD}{RT} \quad (4.23)$$

式中, $|z_i|$ 为离子上电荷数量; $F$ 为法拉第常数; $R$ 为气体常数; $T$ 为温度(K)。

将离子迁移率表达式[式(4.23)]代入电导率的表达式[式(4.19)]中得到

$$\sigma = \frac{c(z_i F)^2 D}{RT} \quad (4.24)$$

晶体电解质中载流子浓度受可移动的缺陷物质的密度控制。大多数晶体电解质通过空位机制导电,这些空位通过掺杂有意地引入到晶格中。最大有效空位掺杂水平为8%~10%,导致载流子浓度为 $10^2 \sim 10^3 \text{ mol/m}^3$ 。

典型的离子扩散率,对于液态电解质为 $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ,对于聚合物电解质为 $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ,对于 $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 的陶瓷为 $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 。典型的离子载流子浓度,对于液态电解质为 $10^3 \sim 10^4 \text{ mol/s}$ ,对于聚合物电解质为 $10^3 \sim 10^4 \text{ mol/s}$ ,对于 $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 的陶瓷为 $10^2 \sim 10^3 \text{ mol/s}$ 。将这些数值代入式(4.24),得到离子电导率为 $10^{-4} \sim 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  ( $10^{-6} \sim 10^{10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )。

注意固态电解质离子电导率比金属的电子电导率低得多。如前面说过的,离子电荷传输同电子电荷传输相比趋向于难得多,因而,燃料电池研究的很大一部分重心放在寻找更好的电解质。

### 4.5 燃料电池电解质种类综述

为寻求更好的电解质,燃料电池中得以发展的候选材料主要分为3大类:水溶液、聚合物和陶瓷电解质。无论哪一类型,燃料电池电解质都必须满足下面条件:



- 高离子电导率;
- 低电子电导率;
- 高稳定性(氧化和还原环境下);
- 低燃料渗透;
- 合理的机械强度(如果是固体);
- 容易制备。

除了高电导率的要求外,电解质的稳定性要求通常是最难实现的。要找到一种既能在阳极的高还原性环境又能在阴极的高氧化性环境下稳定的电解质不是轻而易举的。

#### 4.5.1 水溶液电解质/离子液体中的离子传导

本节我们将讨论水溶液电解质和离子液体中的离子传导。水溶液电解质是指水基溶液,其中含有能够传输电荷的溶解离子。离子液体是指自身同时是液体又是离子的材料。溶解于水中的 NaCl 是一种典型的水溶液电解质,NaCl 分解成可移动的  $\text{Na}^+$  离子和可移动的  $\text{Cl}^-$  离子,它们可以通过在水溶剂中移动而传输电荷。熔化的 NaCl(当加热到高温时)是一种离子液体的例子,50℃下纯  $\text{H}_3\text{PO}_4$  是另一种离子液体的例子。室温下, $\text{H}_3\text{PO}_4$  是有些呈蜡状的白色晶状固体,然而当加热到 42℃ 以上,它就变成一种含有  $\text{H}^+$  离子、 $\text{PO}_4^{3-}$  离子和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  分子的黏性离子液体。

燃料电池中几乎所有的水溶液/离子电解质都使用一种基质材料来支撑或固定电解质。这类基质材料通常完成 3 项任务:

1. 为电解质提供机械强度;
2. 在防止短路的同时最小化电极间的距离;
3. 防止反应气体穿过电解质的渗透。

上述列举的最后一项,反应物的渗透,对于水溶液/液体电解质是一个特有的问题(同固体电解质相比严重得多)。在没有支撑的液体电解质中,反应物气体的渗透可以很严重;在这些情况下,不平衡的压力或者高压操作是不可能的。使用基质材料提供了机械完整性并减少了气体渗透问题,同时依然允许薄的电解质(0.1 ~ 1.0 mm)。

碱性燃料电池使用浓缩的 KOH 水溶液电解质,而磷酸盐燃料电池可使用浓缩的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  水溶液电解质或纯  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (离子液体)。熔融碳酸盐燃料电池使用固定在支撑基质上的熔融  $(\text{K/Li})_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{K/Li})_2\text{CO}_3$  材料在约 450℃ 时变成一种液体(“熔融”)电解质(显然 MCFC 必须工作在 450℃ 以上)。

水溶液/液体环境下的离子导电性可以利用驱动力/摩擦阻力平衡模型来最好地近似。在液体中,离子会在电场力作用下加速,直到摩擦阻力恰好抵消了电场力的作用,电场力和摩擦阻力之间的平衡决定了离子最终的速度。

电场力( $F_E$ )由下式给出:

$$F_E = n_i q \frac{dV}{dx} \quad (4.25)$$

式中,  $n_i$  为离子电荷数;  $q$  为基本电荷( $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ )。虽然这里我们没有给出出处,但是摩擦阻力( $F_D$ )可以由斯托克斯定律近似为

$$F_D = 6\pi\mu r v \quad (4.26)$$

式中,  $\mu$  为流体黏度;  $r$  为离子半径;  $v$  为离子速度。让两力相等,我们就能够确定迁移率  $u_i$ 。迁移率定义为施加的电场和引起的离子速度之间的比值:

$$u_i = \frac{v}{dV/dx} = \frac{n_i q}{6\pi\mu r} \quad (4.27)$$

因而,迁移率是由离子尺寸和液体黏度决定的。直观上看来,这一表达式也是合乎常理的:大体积的离子或高黏度的液体会导致低迁移率,而非粘稠的液体和小离子会产生高迁移率。表 4.2 给出了水溶液中各种离子的迁移率。注意到在水溶液中,  $\text{H}^+$  倾向于同一个或多个水分子水合,这种离子物质因而被认为是  $\text{H}_3\text{O}^+$  或者  $\text{H} \cdot (\text{H}_2\text{O})_x^+$ ,  $x$  代表同质子“水合”的水分子数目。

表 4.2 25 °C 下水溶液中无限稀释时几种离子的迁移率

阳离子	迁移率 $u(\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$	阴离子	迁移率 $u(\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$
$\text{H}^+ (\text{H}_3\text{O}^+)$	$3.63 \times 10^{-3}$	$\text{OH}^-$	$2.05 \times 10^{-3}$
$\text{K}^+$	$7.62 \times 10^{-4}$	$\text{Br}^-$	$8.13 \times 10^{-4}$
$\text{Ag}^+$	$6.40 \times 10^{-4}$	$\text{I}^-$	$7.96 \times 10^{-4}$
$\text{Na}^+$	$5.19 \times 10^{-4}$	$\text{Cl}^-$	$7.91 \times 10^{-4}$
$\text{Li}^+$	$4.01 \times 10^{-4}$	$\text{HCO}_3^-$	$4.61 \times 10^{-4}$

注:来源于参考文献[8]。

回忆电导率的表达式[式(4.19)],为清楚起见这里重写:

$$\sigma_i = (|z_i| F) c_i u_i \quad (4.28)$$

如果将表 4.2 的离子迁移率的值代入这一表达式,就可以计算各种水溶液电解质的离子电导率。遗憾的是,这些计算只是对于稀释的水溶液,即离子浓度低时准确。在高离子浓度(或者对于离子液体)时,离子间强烈的电交互作用会使电导率的计算困难很多。通常,高浓度水溶液电解质或者纯离子液体的电导率会比式(4.28)所预言的值低很多。例如,实验中测量纯  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的电导率为  $0.1 \sim 1.0 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (取决于温度),而式(4.28)预言的纯  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的电导率近似为  $18 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

表 4.2 还提供了其他有用的信息。例如,它解释了为什么 KOH 是碱性燃料电池中电解质的选择,除了极其便宜外, KOH 在所有氢氧化物中表现了最高的离子电导率(比较  $\text{K}^+$  同其他可选的氢氧化物阳离子如  $\text{Na}^+$  或  $\text{Li}^+$  的  $u$  值)。在碱性燃料电池中,使用的是相当高浓度

(30% ~ 65%)的 KOH 溶液,使得电导率在  $0.1 \sim 0.5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  量级。如果使用一个非常稀的电解质,电导率会降低多少呢? 为了得到答案,参看例 4.3,其中使用式(4.28)计算了 0.1 M 的 KOH 电解质溶液的近似电导率。

例 4.3 计算 0.1 M 的 KOH 水溶液的近似电导率。

解: 我们使用式(4.28)作为指导。假设 0.1 M 的 KOH 完全分解成  $\text{K}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子(事实也如此),  $\text{K}^+$  和  $\text{OH}^-$  的浓度也将是 0.1 M。将这些浓度转换为  $\text{mol}/\text{cm}^3$  单位得到

$$\begin{aligned} c_{\text{K}^+} &= (0.1 \text{ mol/L})(1 \text{ L}/1000 \text{ cm}^3) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{cm}^3 \\ c_{\text{OH}^-} &= (0.1 \text{ mol/L})(1 \text{ L}/1000 \text{ cm}^3) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{cm}^3 \end{aligned} \quad (4.29)$$

$\text{K}^+$  和  $\text{OH}^-$  的迁移率由表 4.2 给出,将这些值代入式(4.28)得到

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{K}^+} &= (1)(96\,400)(1 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{cm}^3)(7.62 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}) \\ &= 0.0073 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ \sigma_{\text{OH}^-} &= (1)(96\,400)(1 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{cm}^3)(2.05 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}) \\ &= 0.0198 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \end{aligned} \quad (4.30)$$

则电解质的总离子电导率由阴、阳离子的电导率之和给出:

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{K}^+} + \sigma_{\text{OH}^-} = 0.0073 + 0.0198 = 0.0271 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (4.31)$$

实际上,0.1 M 的 KOH 溶液的电导率可能要比这个预期值低一些。请留意,大部分电导率是由  $\text{OH}^-$  离子而不是  $\text{K}^+$  离子提供的,这是由于  $\text{OH}^-$  离子的迁移率较高。

#### 4.5.2 聚合物电解质中的离子传导

一般来说,聚合物电解质中的离子传输服从式(4.22)和式(4.24)描述的指数关系。将两式合并,我们得到(参见习题 4.11)

$$\sigma T = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (4.32)$$

式中,  $\sigma_0$  代表参考状态下的电导率;  $E_a$  代表从  $\text{eV}/\text{mole}$  为单位的活化能 ( $E_a = \Delta G_{\text{act}}/F$ , 其中  $F$  为法拉第常数)。正如本式所表明的,电导率随温度升高指数地增长。大部分聚合物和晶体离子导体都符合这一模型。

对于要成为优秀的离子导体的聚合物,它至少应该拥有下面的结构特性:

1. 存在固定电荷结点;
2. 存在自由体积(“开放空间”)。

同移动离子相比,固定电荷结点应该具有相反的电荷,以确保贯穿聚合物的净电荷平衡。固定电荷结点提供了可以容纳或释放自由离子的临时中心。在聚合物结构中,使这种

带电结点的浓度最大化对于高电导率至关重要。然而,聚合物侧链上存在过多的离子带电结点会显著降低聚合物的机械稳定性,使其不适合于燃料电池的应用。

自由体积同聚合物的空间组织相关联。总体来说,典型的聚合物结构不是完全致密的,小孔结构(或自由体积)几乎总是存在。自由体积改善了离子穿过聚合物的能力。增加聚合物的自由体积会增加聚合物内小规模结构振动和移动范围,这些运动会引起离子在聚合物中从一个结点到另一个结点的物理转移(参见图 4.9)。

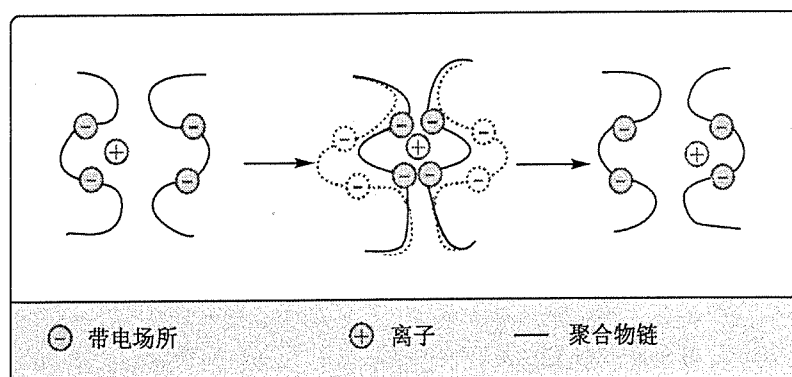


图 4.9 聚合物链间离子传输示意图。聚合物链段可以在自由体积中移动或振动,因而导致离子从一个带电结点到另一个结点的物理传输

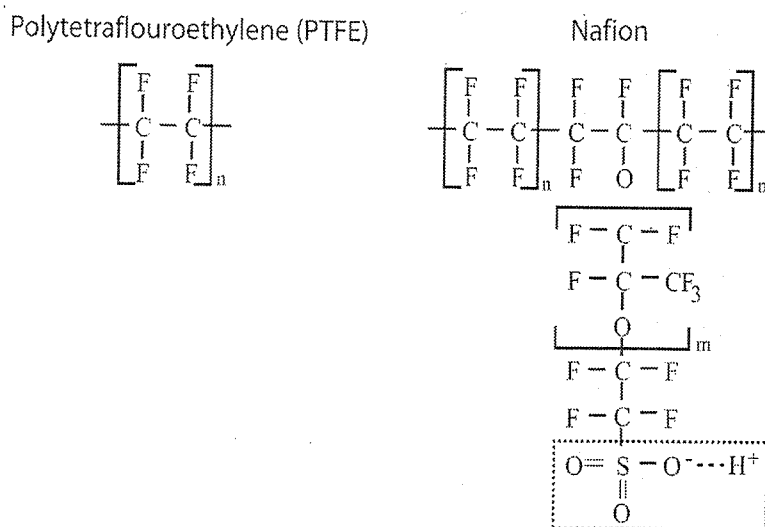
由于自由体积的效应,同其他固态离子导电材料(如陶瓷)相比,聚合物膜表现出相对高离子电导率。

聚合物自由体积也导致另一个为人熟知的传输机制,被称为车载机制。在车载机制中,离子在某种自由物质(“车辆”)经过时搭载上这些车辆,通过自由体积空间实现传输。水是一种常见的载体物质,当水分子穿越聚合物中的自由体积时,离子可以随同搭载。在这种情况下,离子在聚合物中的导电行为同水溶液电解质的情况非常相似。过硫酸盐聚四氟乙烯(PTFE)——更熟知的名字是 Nafion——基于车载机制表现出了极高的质子电导率。由于 Nafion 是质子交换膜燃料电池应用最普遍最重要的电解质,所以我们在下节中来回顾它的特性。

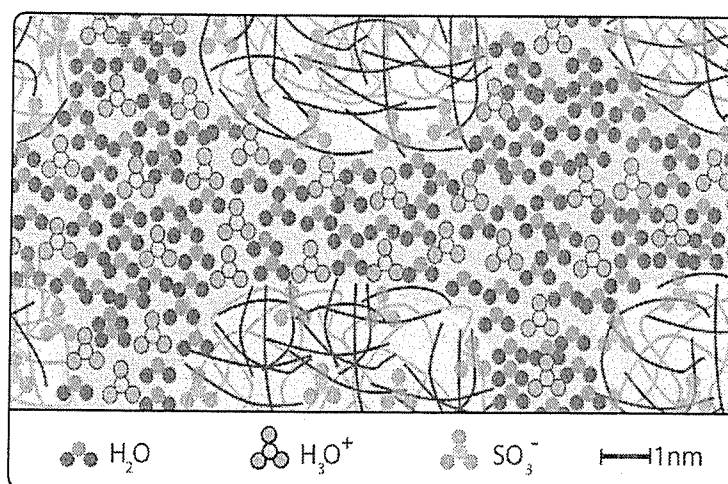
**Nafion 中的离子传输。**Nafion 具有同聚四氟乙烯(Teflon)相似的支撑骨架结构。然而与 Teflon 不同的是,Nafion 包含磺酸基( $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ )功能团。Teflon 的骨架提供了机械强度,而磺酸基( $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ )链提供了质子传输的电荷场所。图 4.10 形象地说明了 Nafion 的结构。

众所周知,Nafion 的自由体积聚集成相互交连的纳米尺度的孔隙,其壁上排列有磺酸基( $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ )基团。在水存在的条件下,孔隙中的质子( $\text{H}^+$ )形成水合氢离子( $\text{H}_3\text{O}^+$ )并从磺酸基侧链脱离开来。当孔隙中存在有足够水时,水合氢离子就可以在水相中传输。在此情形下,Nafion 中的离子传导类似于液态电解质中的传导(4.5.1 节)。作为一个额外的奖励,Teflon 的厌水性进一步加速了膜内的水传输,这是因为厌水孔表面倾向于排斥水。由于这些因素,Nafion

表现出与液态电解质相比拟的质子电导率。为了维持这一非凡的电导率, Nafion 必须与水充分水合。通常, 水合是通过将通进电池的燃料和氧化气体加湿得到。在下面几段中, 我们将更细致地讨论 Nafion 的关键特性<sup>①</sup>。



(a)



(b)

图 4.10 (a) Nafion 的化学结构。Nafion 具有 PTFE 的骨架以增强机械稳定性, 同时有磺酸基来促进质子传导。(b) Nafion 中的质子传导的微观示意图。当水合后, 纳米级孔隙膨胀, 变成大量交互相连。质子同水分子结合形成水合氢离子复合物。靠近孔壁的磺酸基团能使水合氢离子导电

Nafion 吸收相当量的水。Nafion 的孔状结构可以容纳相当量的水。事实上, Nafion 可以存

<sup>①</sup> 我们讨论的 Nafion 模型由 Springer 等<sup>[8]</sup>提出。

留许多水分,以至于当充分水合时其体积可以增长 22%(强极性液体,如乙醇可以使 Nafion 膨胀 88%! )。由于电导率与水含量密切相关,测量水含量是测量膜电导率的关键。Nafion 中的水含量  $\lambda$  定义为水分子的数目与带电结点( $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ )数目的比。实验结果表明, $\lambda$  可以从几乎为 0(对于完全失水的 Nafion)到 22(在一定条件下完全饱和)。对于燃料电池,试验测量发现,Nafion 中的水含量同燃料电池的湿度条件有关,如图 4.11 所示。因而,如果燃料电池的湿度条件已知,就可以估算膜中的水含量。图 4.11 定量地显示了湿度与水蒸气活度  $a_w$  (本质为相对湿度)的关系:

$$a_w = \frac{p_w}{p_{\text{SAT}}} \quad (4.33)$$

式中, $p_w$  代表系统中水蒸气的实际分压; $p_{\text{SAT}}$ 代表系统在工作温度下的饱和水蒸气气压。

图 4.11 的数据可以用数学式表示为

$$\lambda = \begin{cases} 0.0043 + 17.81a_w - 39.85a_w^2 + 36.0a_w^3 & \text{对于 } 0 < a_w \leq 1 \\ 14 + 1.4(a_w - 1) & \text{对于 } 1 < a_w \leq 3 \end{cases} \quad (4.34)$$

式(4.34)没有考虑温度的影响,然而对于工作在 80℃的质子交换膜燃料电池来说,它还是比较精确的。

### 水蒸气饱和压

在一给定温度下,当气流中的水蒸气偏压( $p_w$ )达到水蒸气饱和压  $p_{\text{SAT}}$  时,水蒸气会开始凝结,产生小水滴。换句话说,当  $p_w = p_{\text{SAT}}$  时,相对湿度为 100%,这里  $p_{\text{SAT}}$  是与温度强烈相关的函数:

$$\lg p_{\text{SAT}} = -2.1794 + 0.029\,53\,T - 9.1837 \times 10^{-5} T^2 + 1.4454 \times 10^{-7} T^3 \quad (4.35)$$

式中, $p_{\text{SAT}}$  的单位为 bar(1 bar = 100 000 Pa);  $T$  表示摄氏温度。例如,如果把 80℃和 3 atm 的完全湿化的空气供给燃料电池,水蒸气气压则为<sup>[9]</sup>

$$p_{\text{SAT}} = 10^{-2.1794 + 0.029\,53 \times 80 - 9.1837 \times 10^{-5} \times 80^2 + 1.4454 \times 10^{-7} \times 80^3} = 0.4669 \text{ bar} \quad (4.36)$$

假设在理想气体条件下,这个等式给出了完全湿化的空气中水的摩尔分数为 0.4669 bar/3 atm = 0.4669 bar/(3 × 1.013 250 1 bar) = 0.154。

在同样条件下,如果空气只是部分湿化,使得水的摩尔分数为 0.1,则水蒸气活度(或相对湿度)将为(同样假设为理想气体)

$$a = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{SAT}}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{total}}}{x_{\text{H}_2\text{O},\text{SAT}} \cdot p_{\text{total}}} = \frac{0.1}{0.154} = 0.65 \quad (4.37)$$

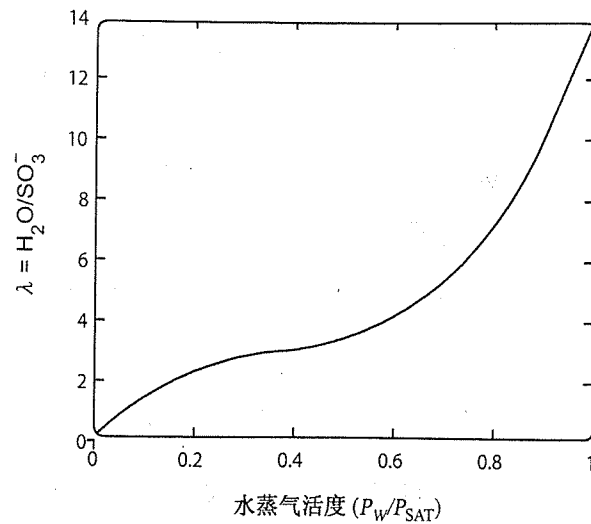


图 4.11 根据式(4.34)算得的 303 K(30℃)下 Nafion 117 的水含量与水活度的关系曲线。水蒸气活度定义为在感兴趣的温度下系统中水蒸气的实际压强( $p_w$ )与饱和水蒸气压强( $p_{SAT}$ )的比值(重印得到了以下刊物<sup>[8]</sup>的允许: *J. Electrochem. Society.*, 138:2334, 1991. Copyright 1991 by The electrochemical Society)

Nafion 的电导率高度依赖于水含量。如上面提到的, Nafion 中电导率与水含量密切相关, 电导率与温度也密切相关。总体来说, 如图 4.12 和图 4.13 中实验数据显示的, Nafion 的质子电导率随水含量线性上升, 而随温度指数上升。用公式形式表示, 这些实验测得的关系可以概括为

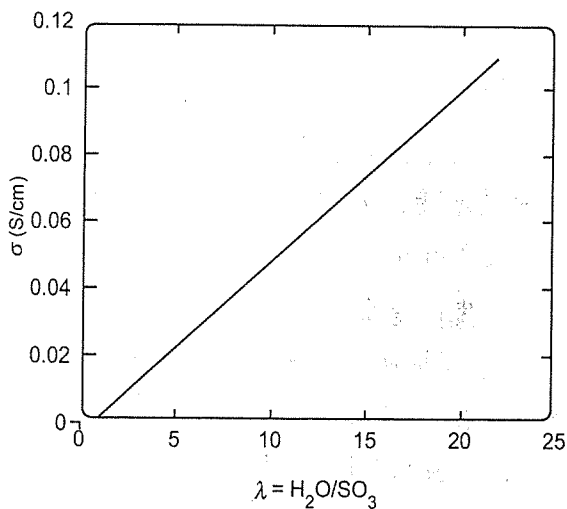


图 4.12 根据式(4.38)和式(4.39)在 303 K 下 Nafion 的离子电导率与水含量  $\lambda$  的关系

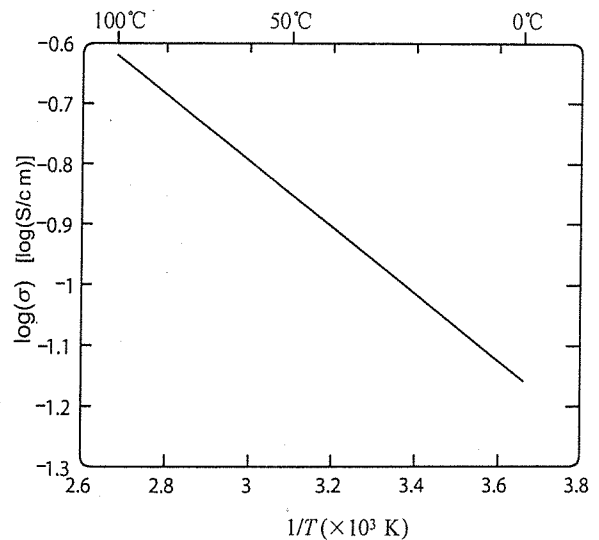


图 4.13 根据式(4.38), 当  $\lambda = 22$  时 Nafion 的质子电导率与温度的关系

$$\sigma(T, \lambda) = \sigma_{303\text{ K}}(\lambda) \exp \left[ 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (4.38)$$

其中,

$$\sigma_{303\text{ K}}(\lambda) = 0.005\,193\lambda - 0.003\,26 \quad (4.39)$$

式中,  $\sigma$  是膜的电导率(S/cm);  $T$  是温度(K)。

由于 Nafion 的电导率可以根据水含量局部改变, 获得膜的总电阻需要在膜厚范围内对局部电阻积分:

$$R_m = \int_0^{l_m} \rho(z) dz = \int_0^{l_m} \frac{dz}{\sigma[\lambda(z)]} \quad (4.40)$$

**质子拖曳水。**由于 Nafion 中的电导率依赖水含量, 所以知道 Nafion 膜内水含量如何变化很关键。Nafion 膜内水含量的变化由于以下几个因素。也许其中最重要的是穿过 Nafion 孔隙的质子会拖曳一个或多个水分子<sup>②</sup>。这个众所周知的现象被称为电渗拖曳。质子移动影响水移动的程度利用电渗拖曳系数( $n_{\text{drag}}$ )来衡量, 它定义为伴随每个质子而移动的水分子的数目( $n_{\text{drag}} = n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{H}^+}$ )。显然, 每个质子拖曳多少水首先取决于 Nafion 膜中存在有多少水。实验测量得到在完全水合的 Nafion 中(当  $\lambda = 22$ )  $n_{\text{drag}}$  为  $2.5 \pm 0.2$  (在 30℃ 和 50℃ 之间)。当  $\lambda = 11$  时,  $n_{\text{drag}} \approx 0.9$ 。通常假设  $n_{\text{drag}}$  随  $\lambda$  线性变化

$$n_{\text{drag}} = n_{\text{drag}}^{\text{SAT}} \frac{\lambda}{22} \quad 0 \leq \lambda \leq 22 \quad (4.41)$$

式中,  $n_{\text{drag}}^{\text{SAT}} \approx 2.5$ 。了解电渗拖曳系数使得我们可以估算当净电流  $j$  流过质子交换膜燃料电池时, 从阳极到阴极拖曳导致的水流量

$$J_{\text{H}_2\text{O}, \text{drag}} = 2n_{\text{drag}} \frac{j}{2F} \quad (4.42)$$

式中,  $J$  为电渗拖曳导致的摩尔水流量[ $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$ ];  $j$  为燃料电池的工作电流密度( $\text{A}/\text{cm}^2$ ); 系数  $2F$  将电流密度转化为氢流量, 系数 2 将氢流量转化为质子流量。如我们将在第 6 章看到的, 拖曳系数在为质子交换膜燃料电池中对 Nafion 膜行为建模时非常重要。

**水的反向扩散。**在质子交换膜燃料电池中, 电渗拖曳使得水从阳极移动到阴极。然而, 当这些水在阴极积聚时, 就会发生反向扩散, 导致水又会从阴极传输到阳极。这种反向扩散现象的发生是由于通常阴极的水浓度远高于阳极的水浓度(实际是因为阴极的电化学反应使水剧增)。反向扩散抵消了电渗拖曳的效果。在阴、阳极水浓度梯度驱动下, 水的反向扩散流量可以由下式决定:

② 实际上, 如文中解释的, 质子以水合氢离子复合物的形式传输。然而为了简单起见, 在这些讨论中我们使用术语“质子”。同时, 这也使得定义电渗拖曳系数为每个质子对应的水分子数(而不是每个已经含有一个水分子的水合氢离子)更加直观。



$$J_{\text{H}_2\text{O, back diffusion}} = -\frac{\rho_{\text{dry}}}{M_n} D_\lambda \frac{d\lambda}{dz} \quad (4.43)$$

式中,  $\rho_{\text{dry}}$  为 Nafion 的干态密度 ( $\text{kg/m}^3$ );  $M_n$  为 Nafion 等效质量 ( $\text{kg/mol}$ );  $z$  为膜的厚度方向。

等式中的关键因素是 Nafion 膜中的水的扩散率 ( $D_\lambda$ )。遗憾的是,  $D_\lambda$  不是一个常数, 而是水含量  $\lambda$  的函数。由于 Nafion 中水的总流通量是电渗拖曳和反向扩散的加和, 我们有

$$J_{\text{H}_2\text{O}} = 2n_{\text{drag}}^{\text{SAT}} \frac{j}{2F} \frac{\lambda}{22} - \frac{\rho_{\text{dry}}}{M_n} D_\lambda(\lambda) \frac{d\lambda}{dz} \quad (4.44)$$

这一组合表达式清楚地表达了 Nafion 中水流通量与  $\lambda$  的复杂函数关系 [公式中我们将水扩散率描述为  $D_\lambda(\lambda)$  就是为了强调其对水含量的依赖性]。

小结。总而言之, 基于燃料电池的工作条件 (湿度和电流密度), 我们可以利用式 (4.34) 和式 (4.44) 估算膜中的水含量。从估算的水含量, 我们进而可以利用式 (4.38) 计算膜的离子电导率。这样, 质子交换膜燃料电池中的欧姆损失就可以定量化。例 4.4 演示了这一过程。在第 6 章, 我们将这些等式与其他燃料电池损失项合并来创造一个完整地质子交换膜燃料电池模型。

### 等效质量

一种物质的等效质量定义为它的原子质量或者分子质量除以它的化合价:

$$\text{等效质量} = \frac{\text{原子质量(或分子质量)}}{\text{化合价}} \quad (4.45)$$

化合价定义为某种物质能够接受或者给予的电子数目。如氢的化合价为 1 ( $\text{H}^+$ ), 氧的化合价为 2 ( $\text{O}^{2-}$ )。因而, 氢具有等效质量  $1.008 \text{ g/mol}$ , 氧具有等效质量  $7.9997 \text{ g/mol}$ 。对于硫酸根 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 的情况, 分子量为  $1 \times 32.06 + 4 \times 15.9994 = 106.062 \text{ g/mol}$ , 因而其等效质量为  $53.031 \text{ g/mol}$ 。

Nafion 中的磺酸基 ( $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ ) 化合价为 1, 因为它只能接受一个质子。因而, Nafion 的等效质量等于能接受一个质子的聚合物链结构的平均质量。这一数字很有用, 因为它可便于计算 Nafion 中磺酸基 ( $\text{SO}_3^-$ ) 电荷浓度:

$$C_{\text{SO}_3^-} (\text{mol/m}^3) = \frac{\rho_{\text{dry}} (\text{kg/m}^3)}{M_n (\text{kg/mol})} \quad (4.46)$$

式中,  $\rho_{\text{dry}}$  为 Nafion 的干态密度 ( $\text{kg/m}^3$ );  $M_n$  为 Nafion 等效质量 ( $\text{kg/mol}$ )。

类似的方法, 水含量  $\lambda (\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-)$  可以转化为 Nafion 中的水浓度:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} (\text{mol/m}^3) = \lambda \frac{\rho_{\text{dry}} (\text{kg/m}^3)}{M_n (\text{kg/mol})} \quad (4.47)$$

典型的 Nafion 具有 1~1.1 kg/mol 的等效质量和 1970 kg/m<sup>3</sup> 的干态密度。因而, Nafion 的估算电荷密度为

$$C_{\text{SO}_3^-} (\text{mol/m}^3) = \frac{1970 \text{ kg/m}^3}{1 \text{ kg/mol}} = 1970 \text{ mol/m}^3 \quad (4.48)$$

#### Nafion 中的水扩散率

如上面强调的, Nafion 中水的扩散率 ( $D_\lambda$ ) 为水含量  $\lambda$  的函数。实验上(使用磁共振技术), 这一依赖性测定为

$$D_\lambda = \exp \left[ 2416 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \times (2.563 - 0.33\lambda + 0.0264\lambda^2 - 0.000671\lambda^3) \times 10^{-6} \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

当  $\lambda > 4$  (4.49)

指数部分描述了温度依赖性, 而多项式描述了在参考温度 303K 下对  $\lambda$  的依赖。该式只有当  $\lambda > 4$  时才成立; 对于  $\lambda < 4$ , 而应该使用由图 4.14(虚线)推断得到的值。

**例 4.4** 考虑在 0.7 A/cm<sup>2</sup> 下供电给一外接负载的氢气质子交换膜燃料电池。测量得到阳极和阴极水蒸气活度分别为 0.8 和 1.0。燃料电池的温度为 80℃。如果 Nafion 膜的厚度为 0.125 mm, 估算膜上的欧姆过电势损失。

**解:** 利用式(4.34), 我们可以将 Nafion 表面的水活度转化为水含量

$$\begin{aligned} \lambda^A &= 0.0043 + 17.81 \times 0.8 - 39.85 \times 0.8^2 + 36.0 \times 0.8^3 = 7.2 \\ \lambda^C &= 0.0043 + 17.81 \times 1.0 - 39.85 \times 1.0^2 + 36.0 \times 1.0^3 = 14.0 \end{aligned} \quad (4.50)$$

以这些值作为边界条件, 我们可以解式(4.44)。此等式中, 我们有两个未知数,  $J_{\text{H}_2\text{O}}$  和  $\lambda$ 。方便起见, 我们设  $J_{\text{H}_2\text{O}} = \alpha N_{\text{H}_2} = \alpha(j/2F)$ , 其中  $\alpha$  是表示水流通量与氢气流通量比例的一个未知数。经过整理后, 式(4.44)变成

$$\frac{d\lambda}{dz} = \left( 2n_{\text{drag}}^{\text{SAT}} \frac{\lambda}{22} - \alpha \right) \frac{jM_n}{2F\rho_{\text{dry}}D_\lambda} \quad (4.51)$$

尽管这是一个对于  $\lambda$  的常规微分方程, 我们也不能得到解析解, 因为  $D_\lambda$  是  $\lambda$  的函数。然而, 如果我们根据边界条件假设膜中的  $\lambda$  从 7.22 变到 14.0, 而从图 4.14 可以看到水扩散率在这一范围相当稳定。如果我们假设  $\lambda$  的平均值等于 10, 由式(4.49)我们可以估算  $D_\lambda$  为

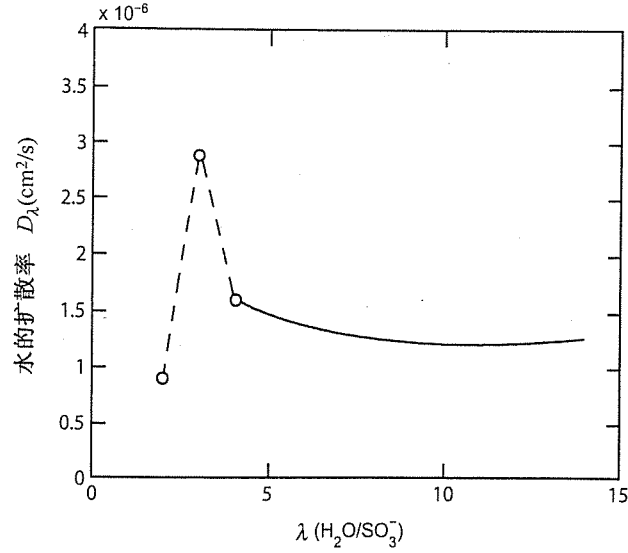


图 4.14 在 303 K 下 Nafion 中水的扩散率( $D_\lambda$ )对比水含量( $\lambda$ )(重印得到了以下刊物<sup>[8]</sup>的允许: *J. Electrochem. Society*, 138:2334, 1991. Copyright 1991 by The Electrochemical Society)

$$D_\lambda = 10^{-6} \exp \left[ 2416 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{353} \right) \right] \times (2.563 - 0.33 \times 10 + 0.0264 \times 10^2 - 0.000671 \times 10^3) \quad (4.52)$$

$$= 3.81 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

现在我们可以求解式(4.51), 得到解析解:

$$\lambda(z) = \frac{11\alpha}{n_{\text{drag}}^{\text{SAT}}} + C \exp \left[ \frac{j M_n n_{\text{drag}}^{\text{SAT}}}{22 F \rho_{\text{dry}} D_\lambda} z \right] = \frac{11\alpha}{2.5} + C \exp \left[ \frac{(0.7 \text{ A/cm}^2) \times (1.0 \text{ kg/mol}) \times 2.5}{(22 \times 96500 \text{ C/mol}) \times (0.00197 \text{ kg/cm}^3) \times (3.81 \text{ cm}^2/\text{s})} z \right] \quad (4.53)$$

$$= 4.4\alpha + C \exp(109.8z)$$

式中,  $z$  的单位是厘米;  $C$  是将由边界条件决定的常数。如果我们设阳极一侧为  $z = 0$ , 根据式(4.50)我们有  $\lambda(0) = 7.22$  和  $\lambda(0.0125) = 14$ 。相应地, 式(4.53)变成

$$\lambda(z) = 4.4\alpha + 2.30 \exp(109.8z) \quad \alpha = 1.12 \quad (4.54)$$

现在我们知道每个氢气(或质子)拖曳约 1.12(或 0.56)个水分子。图 4.15(a)显示了本例中  $\lambda$  如何沿膜变化的结果。本问题开始时, 我们假设了  $\lambda$  在 7.2 ~ 14 的范围内  $D_\lambda$  为常数, 由图 4.15 的结果我们可以肯定这一假设是合理的。

从式(4.38)和式(4.54), 我们可以得到膜的电导率轮廓:

$$\begin{aligned}\sigma(z) &= \{0.005\,193[4.4\alpha + 2.30 \exp(109.8z)] - 0.003\,26\} \times \\ &\quad \exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{353}\right)\right] \\ &= 0.0404 + 0.0216 \exp(109.8z)\end{aligned}\quad (4.55)$$

图 4.15(b)显示了这一结果。最后,我们利用式(4.40)得到膜的电阻为

$$\begin{aligned}R_m &= \int_0^{t_m} \frac{dz}{\sigma[\lambda(z)]} = \int_0^{0.0125} \frac{dz}{0.0404 + 0.0216 \exp(109.8z)} \\ &= 0.150 \, \Omega \cdot \text{cm}^2\end{aligned}\quad (4.56)$$

因而,在该质子交换膜燃料电池中,由于膜电阻导致的欧姆过电势约为

$$V_{\text{ohm}} = j \times R_m = (0.7 \, \text{A}/\text{cm}^2) \times (0.15 \, \Omega \cdot \text{cm}^2) = 0.105 \, \text{V} \quad (4.57)$$

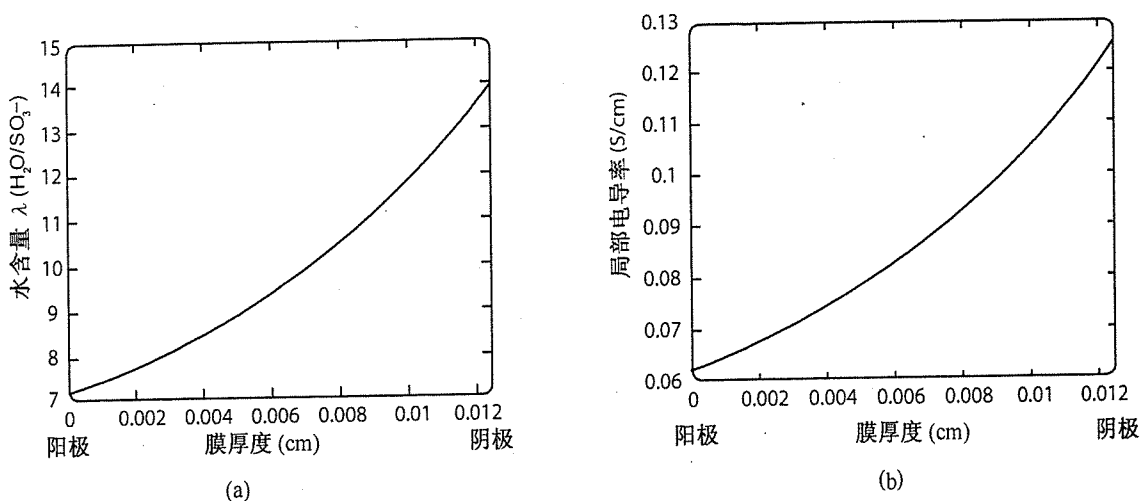


图 4.15 例 4.4 中 Nafion 膜的计算得到的特性。(a)Nafion 膜内的水含量分布;(b)Nafion膜内的局部电导率分布

### 4.5.3 陶瓷电解质中的离子传导

这一节将解释固体氧化物燃料电池电解质中的离子传输的基本物理学。正如其名,固态氧化物燃料电池的电解质是固态的,是可以传导离子的晶体氧化物材料。最普遍的固体氧化物燃料电池电解质材料是氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)。典型的 YSZ 电解质是含有 8% 的氧化钇的氧化锆。氧化钇和氧化锆是什么意思呢?氧化锆同金属锆相关,氧化钇来源于另一种金属钇。氧化锆的化学组成是  $\text{ZrO}_2$ ,它是锆的氧化物。同样,氧化钇或者  $\text{Y}_2\text{O}_3$  是钇的氧化物。氧化锆和氧化钇的混合物就称为氧化钇稳定的氧化锆,因为氧化钇稳定了氧化锆的立方相晶体结构(这种情况下它最导电)。然而更重要的是,氧化钇向氧化锆晶体结构中引入高浓度的氧空位,这高浓度的氧空位使得 YSZ 展现出高离子电导率。

向氧化锆中添加氧化钇引入氧空位是由于电荷补偿效应。如图 4.16(a)所示,纯  $\text{ZrO}_2$  形成含有  $\text{Zr}^{4+}$  离子和  $\text{O}^{2-}$  离子的离子晶格,向这种晶格中添加  $\text{Y}^{3+}$  会打破电荷平衡。如图 4.16(b)所示,每两个  $\text{Y}^{3+}$  离子取代了  $\text{Zr}^{4+}$  离子位置,就会创建一个氧空位以便维持整体电中性,8%(摩尔)的氧化钇添加到氧化锆中会导致约 4%氧所在处成为空缺。在较高的温度下,这些氧空位加速了晶格中氧离子的传输,如图 4.8 所示。

如在 4.4 节讨论的,一种材料的电导率由载流子浓度  $c$  和载流子迁移率  $u$  的组合决定:

$$\sigma = (|z|F)cu \quad (4.58)$$

对于 YSZ,载流子浓度决定于氧化钇掺杂程度。由于 YSZ 晶格内发生离子运动需要空位,氧空位可以视为离子电荷的“载体”。增加氧化钇的含量将导致氧空位浓度增加,从而改善电导率。然而遗憾的是,掺杂存在着上限。当高于某一掺杂或者空位浓度时,缺陷开始相互作用,使得它们的移动能力降低。在这个浓度之上,电导率将降低。电导率对掺杂浓度曲线显示出的最大值就在缺陷相互作用或者“缔合”开始的点。对于 YSZ,这一最大值发生在 8%摩尔氧化钇浓度(参见图 4.17)。

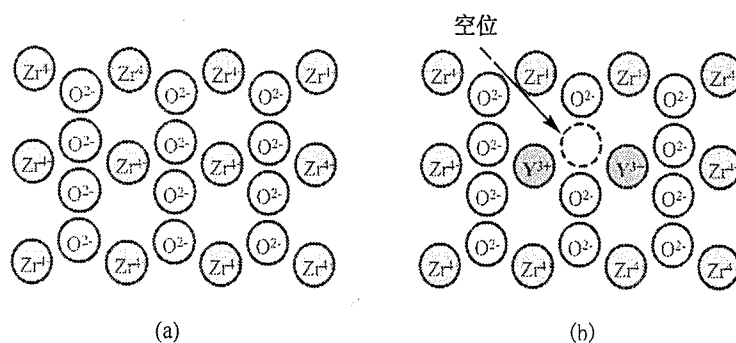


图 4.16 (a)纯  $\text{ZrO}_2$  和(b)YSZ 的(110)面视图。YSZ 中电荷补偿效应导致氧空位的产生。两个氧化钇原子掺入晶格对应产生一个氧空位

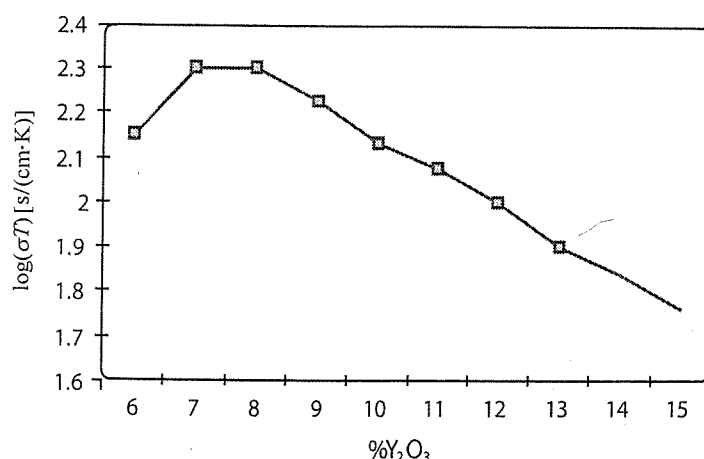


图 4.17 YSZ 电导率对比  $\% \text{Y}_2\text{O}_3$  (摩尔成分)<sup>[10]</sup>。YSZ 电导率表现为  $\sigma (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$  乘以  $T (\text{K})$ 。在下一节中,图 4.18 会解释为何  $\sigma$  乘以  $T$  更方便

如 4.4.3 节描述的,完整的电导率表达式包括了载流子浓度和载流子迁移率:

$$\sigma = \frac{c(zF)^2 D}{RT} \quad (4.59)$$

其中,载流子的迁移率由晶格内载流子的扩散率  $D$  描述。扩散率表述载流子在晶格中从一个位置移动或扩散到另一个位置的能力。高扩散率可演绎为高电导率,因为载流子能够迅速地在晶体中移动。隐藏在扩散率背后的原子级的起源和物理解释将会在下一节中详细描述。现在,我们充分认为 SOFC 电解质中载流子扩散率同温度量指数关系为

#### 本征载流子与非本征载流子

在 YSZ 和其他大部分 SOFC 电解质中,掺杂都被用来有意地创造高空位(或其他电荷载流子)浓度,这些载流子被称为非本征载流子,因为它们的存在是通过有意地掺杂从外部创造出来的。然而,任何晶体,即使未掺杂的,也至少会有一定的自然载流子群。这些自然的电荷载流子被称为本征载流子,因为它们是由于晶体自然动力学本征地发生。本征载流子的存在是由于任何晶体都不是完美地(除非它处在绝对零度)。所有的晶体都含有如空位这样的“失误”,这些失误会作为导电时的电荷载流子。从能量学角度这些失误实际上是受欢迎的,因为它们增加了晶体的熵(回忆 2.1.4 节)。对于空位的情况,考虑创造空位的热焓消耗对比它们带来的熵的好处,会形成一个能量平衡。解这个平衡可以得到下面关于本征空位浓度与离子晶体温度之间的函数关系的表达式:

$$x_v \approx e^{-\Delta h_v / (2kT)} \quad (4.60)$$

式中,  $x_v$  代表空位浓度分数(表示为我们感兴趣物质中处于空位的晶格点分数);  $\Delta h_v$  为空位形成焓(eV)(换句话说,创造一个空位所需的焓);  $k$  为玻耳兹曼常数;  $T$  为温度(K)。这一表达式说明晶体内本征空位浓度随温度指数增长。然而,由于典型  $\Delta h_v$  的量级为 1 eV 或者更大,所以即使在高温下本征载流子浓度通常很低。在 800℃ 时,纯  $ZrO_2$  中本征空位浓度约为 0.001,或者说每 1000 个原子中有 1 个空位。将此值同外部掺杂的晶体结构比较,后者空位浓度可达 0.1,或者说每 10 个原子中有 1 个空位。

$$D = D_0 e^{-\Delta G_{act} / (RT)} \quad (4.61)$$

式中,  $D_0$  为常数( $\text{cm}^2/\text{s}$ );  $\Delta G_{act}$  是扩散过程的活化能垒(J/mol);  $R$  为气体常数;  $T$  为温度(K)。将式(4.60)和式(4.61)结合,我们得到了 SOFC 电解质中电导率的完整表达式为

$$\sigma = \frac{c(zF)^2 D_0 e^{-\Delta G_{act} / (RT)}}{RT} \quad (4.62)$$

这一等式可以根据电荷载流子是非本征的或本征的而进一步细化。

- 对于非本征载流子,  $c$  由电解质的掺杂化学性质决定。在这种情况下,  $c$  为常数, 式(4.62)可以照原样使用。
- 对于本征载流子,  $c$  同温度指数相关, 式(4.62)必须修改为

$$\sigma = \frac{c_{\text{sites}} (zF)^2 D_0 e^{-\Delta h_v/(2kT)} e^{-\Delta G_{\text{act}}/(RT)}}{RT} \quad (4.63)$$

式中,  $c_{\text{sites}}$  代表材料中相应物质的晶格点浓度(moles of sites/cm<sup>3</sup>)。

实验观察肯定了式(4.62)描述的关系。图 4.18 显示了对于 YSZ 和氧化钪掺杂的二氧化铈(GDC, 另一种可用于 SOFC 的电解质)的  $\log(\sigma T)$  对应  $1/T$  的实验曲线。 $\sigma$  乘以  $T$  确保了这些曲线的斜率可以表示离子迁移的活化能  $\Delta G_{\text{act}}$ 。 $\Delta G_{\text{act}}$  的大小常常对于决定 SOFC 电解质的电导率至关重要。典型的值在 50 000 ~ 120 000 J/mol(0.5 ~ 1.2 eV)之间。

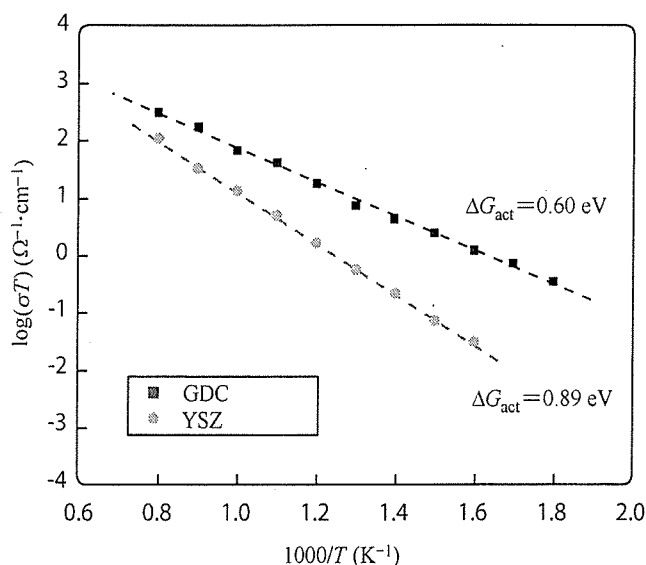


图 4.18 YSZ 和 GDC 电解质的电导率与温度的关系

## 4.6 关于扩散率和电导率的更多内容(选读)

在本选读内容中,我们将逐步展开一幅原子图像来更详细地探索电导率和扩散率。我们发现对于电荷传输中包含“跳跃”机制的导体,电导率和扩散率密切相关。扩散率描述这种跳跃过程的本征速率,电导率则兼顾了电场力的存在下如何修饰这种跳跃过程。因而,扩散率实际上是更基本的参数。

扩散率是原子运动更基本的参数,这是由于即使没有任何驱动力存在的条件下,晶格内离子点到点的跳跃依然会按照扩散率描述的速率发生。当然,没有驱动力,离子净移动为

零,但它们还是彼此交换晶格位置。比较我们在第3章学习的交换电流密度现象,这是另一个动态平衡的例子。

#### 4.6.1 扩散率的原子级起源

利用图4.19(b)描绘的示意图,我们可以推导出扩散率的原子图像。图中的原子安排成一系列平行的原子平面。我们要计算灰色原子从左到右穿过图4.19中标记为A的设想平面(介于材料中两个实际原子平面之间)的净流量(净移动)。分析图中原子面1,我们假设正向(因而穿过面A)跳跃的灰色原子流量仅仅由可能跳跃的灰色原子数量(浓度)乘以跳跃速率来决定:

$$J_{A+} = \frac{1}{2} v c_1 \Delta x \quad (4.64)$$

式中,  $J_{A+}$  是穿过面A的正向流量;  $v$  为跳跃速率;  $c_1$  为平面1内灰色原子的体浓度( $\text{mol}/\text{cm}^3$ );  $\Delta x$  是原子间距,用来将原子浓度转化为面浓度( $\text{mol}/\text{cm}^2$ );  $1/2$  是考虑到平均只有一半的跳跃会是“正向”的事实(平均而言,有一半的跳跃向左,一半的跳跃向右)。

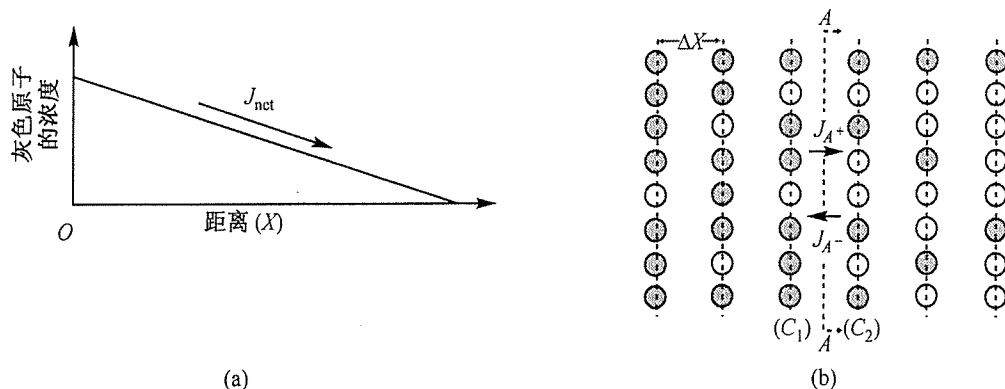


图4.19 (a)扩散的宏观图像。(b)扩散的原子级视图。灰色原子穿越想象平面A的净流量相当于从面1跳跃到面2的灰色原子流量减去从面2跳跃到面1的灰色原子流量。由于面1内具有比面2更多的灰色原子,所以存在一个从面1到面2的净流量。这一净流量同灰色原子在这两个面间的浓度差成正比相似地,从平面2向后跳跃穿过平面A的灰色原子流量可以给出为

$$J_{A-} = \frac{1}{2} v c_2 \Delta x \quad (4.65)$$

式中,  $J_{A-}$  是穿过面A的反向流量;  $c_2$  为平面2内灰色原子的体浓度( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )。灰色原子穿过平面A的净流量则由穿过平面A的正反两方向流量的差给出:

$$J_{\text{net}} = \frac{1}{2} v \Delta x (c_1 - c_2) \quad (4.66)$$

我们希望能使这个表达式与我们熟悉的扩散公式  $J = -D(dc/dx)$  相似。我们可以将式(4.66)用浓度梯度表达为



$$\begin{aligned}
 J_{\text{net}} &= -\frac{1}{2}v(\Delta x)^2 \frac{(c_2 - c_1)}{\Delta x} \\
 &= -\frac{1}{2}v(\Delta x)^2 \frac{\Delta c}{\Delta x} \\
 &= -\frac{1}{2}v(\Delta x)^2 \frac{dc}{dx} \quad (\text{对于小的 } x)
 \end{aligned} \tag{4.67}$$

同传统扩散公式  $J = -D(dc/dx)$  比较可以让我们识别什么是所谓的扩散率:

$$D = \frac{1}{2}v(\Delta x)^2 \tag{4.68}$$

因而,我们意识到扩散率体现的是材料中原子本征跳跃速率( $v$ )和跟材料相关的原子级长度尺寸(跳跃距离)的信息。

如前面提到的,跳跃速率  $v$  可以以活化的指数形式表达。图 4.20(b)表示了一个原子要从一个晶格位置跳跃到一个近邻的晶格位置时面对的自由能曲线。由于两个晶格位置本质是相同的,在没有驱动力条件下,一个跳跃的原子在其始末位置会有相同的自由能。然而,在原子位置间跳跃时,活化能垒阻碍原子的运动。我们可以将这种能垒同原子要挤过晶格位置之间的晶格实现换位相关联[图 4.20(a)显示了跳跃过程的物理图像]。

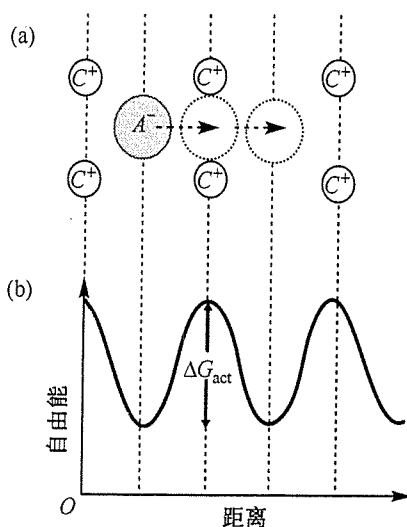


图 4.20 跳跃过程的原子级视图。(a)跳跃过程的物理图像。当阴离子( $A^-$ )从它的原始晶格位置跳跃到一个临位,空出的晶格位时,它必须挤过晶格中一个比较窄的位置。(b)跳跃过程的自由能图像。晶格中的位置紧密的点代表跳跃过程中的一个能垒

利用同前一章反应速率理论类似的处理方法,我们可以写出跳跃速率为

$$v = v_0 e^{-\Delta G_{\text{act}}/(RT)} \tag{4.69}$$

式中,  $\Delta G_{\text{act}}$  是跳跃过程的活化能垒;  $v_0$  是试图跳跃的频率。

基于这种扩散的活化模型,我们则可以写出扩散率完整的表达式为

$$D = \frac{1}{2}(\Delta x)^2 \nu_0 e^{-\Delta G_{\text{act}}/(RT)} \quad (4.70)$$

或者,将所有指数前常数归总为  $D_0$  项:

$$D = D_0 e^{-\Delta G_{\text{act}}/(RT)} \quad (4.71)$$

#### 4.6.2 电导率和扩散率的关系(1)

为了理解电导率如何与扩散率相关联,我们看一下施加电场会如何影响扩散过程的跳跃概率。考虑图 4.21,它显示了线性电压梯度对跳跃活化能垒的影响。此图中,显然“正向”跳跃的活化能垒减少了  $\frac{1}{2} zF \Delta x (dV/dx)$ ,而反向跳跃的活化能垒增加了  $\frac{1}{2} zF \Delta x (dV/dx)$ (我们假设活化状态恰好处于两个晶格位置正中间,或换句话说  $\alpha = 1/2$ )。正向和反向跳跃速率表达式因而为

$$\begin{aligned} v_+ &= \nu_0 \exp \frac{-[\Delta G_{\text{act}} - \frac{1}{2} zF \Delta x (dV/dx)]}{RT} \\ v_- &= \nu_0 \exp \frac{-[\Delta G_{\text{act}} + \frac{1}{2} zF \Delta x (dV/dx)]}{RT} \end{aligned} \quad (4.72)$$

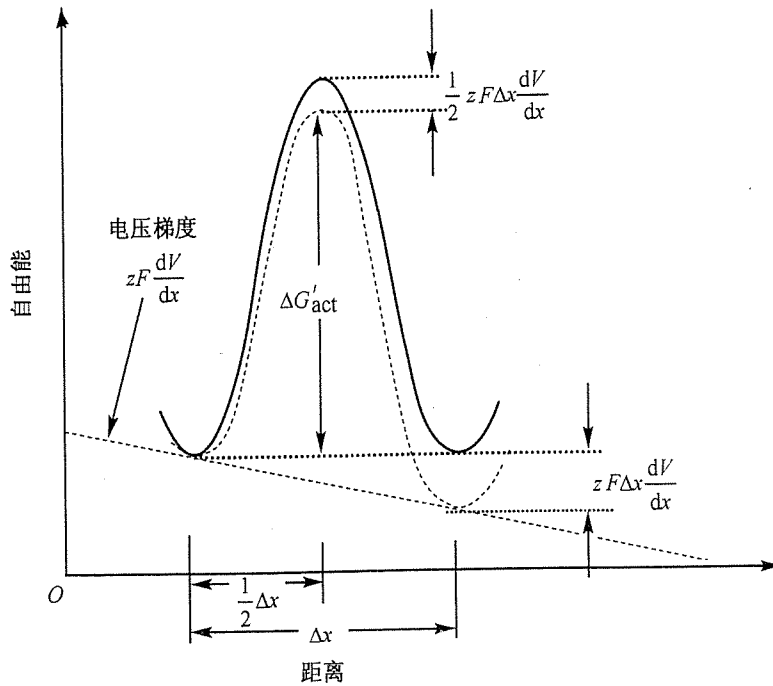


图 4.21 线性电压梯度对跳跃活化能垒的影响。电压随距离的线性改变会导致自由能随距离的线性降低,从而降低了正向活化能垒( $\Delta G'_{\text{act}} < \Delta G_{\text{act}}$ )。两个相邻晶格位置分割距离为  $\Delta x$ ,因而它们间总的自由能降为  $zF \Delta x (dV/dx)$ 。如果活化能垒发生在两个晶格位置中间, $\Delta G_{\text{act}}$  会减少  $1/2 zF \Delta x (dV/dx)$  [换句话说,  $\Delta G'_{\text{act}} = \Delta G_{\text{act}} - 1/2 zF \Delta x (dV/dx)$ ]

这种电压梯度对活化能垒的修正被证明是很小的。实际上,

$$\frac{1}{2} \frac{zF}{RT} \Delta x \frac{dV}{dx} \ll 1$$

所以我们对指数的第二项可以使用近似关系  $e^x \approx 1 + x$ 。重写跳跃速率表达式为

$$\begin{aligned} v_+ &\approx v_0 e^{-\Delta G_{\text{act}}/(RT)} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{zF}{RT} \Delta x \frac{dV}{dx} \right) \\ v_- &\approx v_0 e^{-\Delta G_{\text{act}}/(RT)} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{zF}{RT} \Delta x \frac{dV}{dx} \right) \end{aligned} \quad (4.73)$$

像前面一样处理,则可写出穿过材料中一个设想的平面 A 的净流量为

$$J_{\text{net}} = J_{A^+} - J_{A^-} = \frac{1}{2} \Delta x (c_1 v_+ - c_2 v_-) \quad (4.74)$$

因为这次我们对传导率感兴趣,我们打算考虑仅仅由电势梯度驱动的流通量。换句话说,我们通过  $c_1 = c_2 = c$  来排除浓度梯度的影响。采用这一修正并代入式(4.73)得到

$$\begin{aligned} J_{\text{net}} &= \frac{1}{2} \Delta x v_0 e^{-\Delta G_{\text{act}}/(RT)} \left( \frac{czF}{RT} \Delta x \frac{dV}{dx} \right) \\ &= \frac{1}{2} \Delta x v_0 e^{-\Delta G_{\text{act}}/(RT)} \left( \frac{czF}{RT} \frac{dV}{dx} \right) \end{aligned} \quad (4.75)$$

项中第一组即为扩散系数  $D$ , 因而有

$$J_{\text{net}} = \frac{czFD}{RT} \frac{dV}{dx} \quad (4.76)$$

对比电导公式:

$$J = \frac{\sigma}{zF} \frac{dV}{dx},$$

我们看到  $\sigma$  与  $D$  相关:

$$\sigma = \frac{c(zF)^2 D}{RT} \quad (4.77)$$

对于依赖以扩散跳跃为基础而传输电荷的导体,这一重要结果把实验观察到的材料电导率同原子级电荷载流子扩散率相联系。这一等式是我们在原子量级理解晶体材料中离子电导率的关键。

### 4.6.3 扩散率和电导率的关系(2)

回忆 2.4.4 节,电化学势的引入给了我们另外一种理解能斯特公式的方法。类似地,从电化学电势的观点考虑电荷传输,给我们提供了另一种研究电导率和扩散率关系的方法。

回忆电化学势的定义[式(2.95)]:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \phi_i$$

如果我们假设活度仅仅与浓度有关( $a_i = c_i/c^0$ ),则电化学势可以写为

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{c_i}{c^0} + z_i F \phi_i \quad (4.78)$$

由于电化学势梯度产生的电荷传输流通量将既包括浓度梯度的贡献也包括电势梯度的贡献:

$$J_i = -M_{i\mu} \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial x} = M_{i\mu} \left( RT \frac{d[\ln(c_i/c^0)]}{dx} + z_i F \frac{dV}{dx} \right) \quad (4.79)$$

通过微分法的链式法则,自然对数中的浓度项可以处理为

$$\frac{d[\ln(c_i/c^0)]}{dx} = \frac{c^0}{c_i} \frac{dc_i}{dx} = \frac{1}{c_i} \frac{dc_i}{dx} \quad (4.80)$$

因而,由于电化学电势梯度产生的总的电荷传输量实际包括两部分:一部分是浓度梯度驱动,另一部分是电压梯度驱动:

$$J_i = -\frac{M_{i\mu} RT}{c_i} \frac{dc_i}{dx} - M_{i\mu} z_i F \frac{dV}{dx} \quad (4.81)$$

将这一等式的浓度梯度项与之前的扩散表达式比较,我们可以从扩散率角度认识  $M_{i\mu}$ :

$$\frac{M_{i\mu} RT}{c_i} = D \quad M_{i\mu} = \frac{D c_i}{RT} \quad (4.82)$$

将这一等式的电压梯度项与之前的电导表达式比较,我们可以从扩散率角度认识  $\sigma$ :

$$M_{i\mu} z F = \frac{\sigma}{|z| F} \quad \sigma = \frac{c_i (z F)^2 D}{RT} \quad (4.83)$$

通过使用电化学势,我们得到了如前的同样结果。有趣的是,这次我们不必使用任何关于传输过程机制的假设。因而,我们看到扩散率和电导率之间的关系是完全一般性的(换句话说,它并不仅适用于跳跃机理)。材料的电导率和扩散率相关是由于扩散和传导的基本驱动力通过电化学势相关的。

## 4.7 为何电驱动力决定电荷传输(选读)

电导率和扩散率之间的关系使我们能够解释为何电驱动力在电荷传输中占主导地位。在金属电子导体中,极高的自由电子背景浓度意味着电子浓度在导体中基本上不变化。

这意味着导体中没有电子化学势梯度。此外,由于金属导体是固态材料,压力梯度不存在。因而,我们发现金属中电子传导仅由电压梯度驱动。

离子导体是怎样的情形呢?像金属导体一样,大部分燃料电池用的离子导体也是固态,因而压力梯度不存在(即使在使用液态电解质的燃料电池中,通常电解质非常薄以至于对流贡献并不显著)。相似地,离子电荷载流子的背景浓度通常也很大,所以不会出现明显的浓度梯度。然而,即使形成了大的浓度梯度,我们也会发现电压梯度驱动力的“有效强度”要远大于浓度梯度驱动力产生的“有效强度”。为了说明这一点,让我们比较浓度梯度产生的电荷流通量与电压梯度产生的电荷流通量。浓度梯度产生的电荷流通量( $j_c$ )为

$$j_c = zFD \frac{dc}{dx} \quad (4.84)$$

电压梯度产生的电荷流通量( $j_v$ )为

$$j_v = \sigma \frac{dV}{dx} \quad (4.85)$$

注意,数值  $zF$  被用来将扩散等式中摩尔数转化为库仑表示的电荷数。如我们学过的,  $\sigma$  和  $D$  是相关的:

$$\sigma = \frac{c(zF)^2 D}{RT} \quad (4.86)$$

由于浓度梯度而可能维持的最大电荷流通量将为

$$j_c = zFD \frac{c_0}{L} \quad (4.87)$$

式中,  $L$  为材料厚度;  $c_0$  为电荷载流子体浓度。用来产生等效电荷流密度的电压  $V$  可以由下式计算:

$$j_v = j_c$$

$$\frac{c_0(zF)^2 D}{RT} \frac{V}{L} = zFD \frac{c_0}{L} \quad (4.88)$$

解  $V$  得到

$$V = \frac{RT}{zF} \quad (4.89)$$

室温下,对于  $z=1$ ,  $RT/zF = 0.0257$  V。因而,沿材料厚度方向 25.7 mV 的压降就可以实现由于浓度影响而最大可能的化学驱动力。电学驱动力的强度由  $RT/zF$  确定,相对化学(浓度)驱动力更有效。由于  $RT/zF$  比较小(对于我们感兴趣的燃料电池的温度范围),所以燃料电池电荷传输由电驱动力而不是化学驱动力决定。

## 4.8 本章摘要

- 燃料电池内的电荷传输主要由电压梯度驱动,这种电荷传输过程称为传导。

- 用于驱动导体的电荷传输所消耗电压表现为燃料电池性能的一种损失,称为欧姆过电势。这种损失通常服从传导的欧姆定律:  $V = iR$ , 其中  $R$  为燃料电池的欧姆电阻。
- 燃料电池欧姆电阻包括电极、电解质、互连线等所产生的电阻。然而,通常 ASR 主要由电解质电阻决定。
- 电阻随导体面积  $A$ 、厚度  $L$  和电导率  $\sigma$  成比例变化:  $R = L/\sigma A$ 。
- 由于电阻随面积比例变化,不同大小燃料电池的比较可以通过计算面积比电阻(ASR)来实现( $ASR = A \times R$ )。
- 由于电阻随厚度比例变化,所以燃料电池电解质应做得尽可能薄。
- 由于电阻随电导率比例变化,开发高电导率电极和电解质材料成为关键。
- 电导率由载流子浓度和载流子迁移率决定:  $\sigma_i = (z_i F) c_i u_i$ 。
- 金属和离子导体显示迥异的结构和导电机制,导致非常不同的电导率。
- 即使优秀电解质的离子电导率通常也比金属的电子电导率低 4~8 个数量级。
- 除了具有高离子电导率,电解质必须在高还原性和高氧化性环境中都保持稳定,这是一个很艰巨的挑战。
- 燃料电池用的 3 类主要电解质为(1)液态、(2)聚合物和(3)陶瓷电解质。
- 水溶液电解质中的迁移率(即电导率)决定于电场下离子加速与液体黏度导致的摩擦阻力间的平衡。通常,离子越小和电荷越大,则迁移率越大。
- Nafion(一种聚合物电解质)的电导率由水含量决定,高水含量导致高电导率。Nafion 的电导率可以通过对膜中水含量建模测得。
- 陶瓷电解质中的电导率由晶格中缺陷(“失误”)控制。自然(本征)缺陷浓度通常低,所以通常有意地通过掺杂向晶格中引入更高的(非本征的)缺陷浓度。
- (选读部分)在原子水平上,我们发现电导率由一个更基本的称为扩散率的参数决定。扩散率表示材料内原子移动的本征速率。
- (选读部分)通过分析扩散和电导的原子图像,我们可以清楚地将扩散率和电导率相关联:  $\sigma = c(zF)^2 D/RT$ 。
- (选读部分)利用扩散率和电导率之间的关系,我们可以理解为什么电压驱动力(传导)决定电荷传输。

## 习题

### 综述题

- 4.1 为何电荷传输导致燃料电池的电压损失?
- 4.2 如果一个燃料电池的面积增加 10 倍,其电阻降低 9 倍,则这个燃料电池的欧姆损失会上升还是下降(在一给定电流密度下,其他条件相同)?

- 4.3 决定材料电导率的两个主要因素是什么?
- 4.4 为什么金属的电子电导率比固体电解质的离子电导率要大很多?
- 4.5 作为一种候选的燃料电池电解质,请至少列出其应该具备的4种重要要求。哪种要求(除了电导率外)通常最难实现?

### 计算题

- 4.6 针对 SOFC,重画图 4.4(c),SOFC 中  $O^{2-}$  是电解质中可移动电荷载流子。
- 4.7 图 4.4 同时显示出了活化损失和欧姆损失的影响。类似图 4.4 显示的内容画出燃料电池的电压轮廓图。
- 4.8 已知燃料电池电压的典型值在 1 V 左右或偏小,如果电解质绝缘击穿强度为  $10^8$  V/m,对于固体氧化物燃料电池,最小的可能发挥作用的电解质厚度为多少?
- 4.9 在 4.3.2 节,我们讨论了燃料电池电解质电阻如何随厚度(通常以  $L/\sigma$  形式)比例变化,列出了几个限制电解质厚度可用范围的实际因素。燃料渗透被认为会导致一个不希望的附加损失,它可以最终变得非常大以至于继续降低膜厚度会起到反效果!换句话说,在一给定的电流密度下,存在最佳的电解质厚度,将电解质厚度降低到此最优值以下实际上会导致增加总的燃料电池损失。我们打算对这一现象建模。假设穿过电解质的泄漏电流  $j_{\text{leak}}$  会以下面形式产生额外的燃料电池损失:  $\eta_{\text{leak}} = A \ln j_{\text{leak}}$ 。此外,假设  $j_{\text{leak}}$  同电解质厚度  $L$  成反比变化:  $j_{\text{leak}} = B/L$ 。对于一给定的电流密度  $j$ ,确定使  $\eta_{\text{ohmic}} + \eta_{\text{leak}}$  最小化的最佳厚度。
- 4.10 一个  $5 \text{ cm}^2$  的燃料电池  $R_{\text{elec}} = 0.01 \Omega$  和  $\sigma_{\text{电解质}} = 0.10 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。如果电解质厚度为  $100 \mu\text{m}$ ,预测这一电池在  $j = 500 \text{ mA/cm}^2$  下的欧姆电压损失。
- 4.11 根据式(4.22)和式(4.24)推导式(4.32)。
- 4.12 考虑工作在  $0.8 \text{ A/cm}^2$  和  $70^\circ\text{C}$  的质子交换膜燃料电池。把  $90^\circ\text{C}$  和 80% 相对湿度的氢气以  $8 \text{ A}$  的速率提供给燃料电池。燃料电池面积为  $8 \text{ cm}^2$ ,水分子到氢气的拖曳比例  $\alpha$  为 0.8。找出氢气耗尽时的水活度。假设  $P = 1 \text{ atm}$  且氢气耗尽发生在电池温度为  $70^\circ\text{C}$ 。
- 4.13 考虑两个以  $1 \text{ A/cm}^2$  驱动外部负载的氢-氧质子交换膜燃料电池。燃料电池工作在不同加湿的气体下工作:(a)  $a_{\text{H}_2, \text{阳极}} = 1.0$ ,  $a_{\text{H}_2, \text{阴极}} = 0.5$ ; (b)  $a_{\text{H}_2, \text{阳极}} = 0.5$ ,  $a_{\text{H}_2, \text{阴极}} = 1.0$ 。如果两个电池都工作在  $80^\circ\text{C}$ ,估算它们的欧姆过电势。假设它们都使用  $125 \mu\text{m}$  厚的 Nafion 电解质膜。基于你的结果,讨论湿度对阳极和阴极的相对影响。
- 4.14 (a) 计算氧离子在纯  $\text{ZrO}_2$  电解质中,温度为  $1000^\circ\text{C}$  时的扩散系数,已知  $\Delta G_{\text{act}} = 100 \text{ kJ/mol}$ ,  $\nu_0 = 10^{13} \text{ Hz}$ 。 $\text{ZrO}_2$  是一个晶格常数  $a = 5 \text{ \AA}$  的一个立方单胞,其中含

有 4 个 Zr 原子和 8 个 O 原子。假设氧-氧“跳跃”距离  $\Delta x = 1/2 a$ 。

(b) 计算电解质中本征载流子浓度, 已知  $\Delta h_v = 1 \text{ eV}$  (假设空位是主要载流子)。

(c) 由(a)和(b)的答案, 计算这种电解质在  $1000^\circ\text{C}$  时的本征电导率。

- 4.15** 你已测定一厚  $100 \mu\text{m}$ 、面积为  $1.0 \text{ cm}^2$  的 YSZ 电解质样品的电阻在  $700 \text{ K}$  时为  $47.7 \Omega$ , 在  $1000 \text{ K}$  时为  $0.68 \Omega$ 。计算这种电解质材料的  $D_0$  和  $\Delta G_{\text{act}}$ , 已知这种材料掺杂有 8% 摩尔  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。回顾习题 4.14,  $\text{ZrO}_2$  是一个晶格常数  $a = 5 \text{ \AA}^{\text{③}}$  的一个立方单胞, 其中含有 4 个 Zr 原子和 8 个 O 原子。假设掺杂不影响晶格常数。

③  $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$ ——编者注。



## 第5章 燃料电池质量传输

正如第1章简介中我们论述的,为了产生电流,必须不断地为燃料电池提供燃料和氧化物,同时,必须不断地排出生成物以防止燃料电池“窒息而亡”。供给反应物和生成物的过程称为燃料电池的质量传输。正如你将学习到的,这项看起来很简单的工作其实是相当复杂的。

在前几章中,我们已经学习了电化学反应过程(第3章)和电荷传输过程(第4章)。质量传输是本书将要讨论的最后一项燃料电池主要工作环节。学完本章之后,你将具有了理解燃料电池运转过程的所有基本工具。

在本章中,我们将集中学习燃料电池内部的反应物和生成物的运动。前一章(关于电荷传输)已经介绍了控制物质从某一特定区域到另一特定区域传输的很多基本方程。确实,离子电荷的传输实际上仅仅是质量传输的一种特殊情况——由带电离子组成的质量传输。本章和前一章的区别在于,本章处理的是不带电物质的传输。不带电的物质不受电压梯度的影响,所以我们必须依赖运动的扩散力和对流力。此外,我们将主要讨论气相传输(偶尔也涉及液相传输),这一点和前一章中论述的大多数固相状态的离子传输形成鲜明的对照。

为什么我们对燃料电池的质量传输这么感兴趣?原因在于,恶劣的质量传输将导致严重的燃料电池性能损耗。要理解为什么恶劣的质量传输会导致性能损耗,请记住是在催化层内部而不是在燃料电池入口的反应物和生成物的浓度决定了燃料电池的性能。因此,在催化层内反应物的耗尽(或生成物的聚积)对性能有极为不利的影响,这种性能损耗被称为燃料电池的“浓度”损耗或质量传输损耗。通过对燃料电池电极和燃料电池流场结构中的质量传输的精心优化可以将浓度损耗降至最低。

### 5.1 电极与流场结构中的传输

本章分为两个主要部分:一部分阐述燃料电池电极上的质量传输,另一部分阐述燃料电池流场结构中的质量传输。为什么我们这样分类?二者之间有何区别?

这两个区域之间的主要区别在于长度的量级。然而更重要的是,这一长度量级上的区别导致了传输机制的不同。对于燃料电池的流场结构,其尺寸一般为毫米或厘米量级。流场图形常常是由几何上轮廓分明的沟道阵列组成,很适用于流体力学定律。这些沟道里的气体传输受到流体流动和对流的控制。相反,燃料电池电极的结构和孔隙呈现为微米和纳

米尺度量级。这些电极弯弯曲曲且躲躲藏藏的几何形状使得气体分子免受流场沟道中出现的对流力的影响。由于不受对流流动的影响,电极内部的气体传输主要受扩散作用控制。

### 对流与扩散

理解对流与扩散之间的区别是非常重要的:

- 对流是指(在某种机械力的作用下)由于流体的运动形成的物质传输。
- 扩散是指由于浓度梯度形成的物质传输。

图 5.1 形象地说明了两种传输模式之间的区别。有趣的是(对于燃料电池,重要的是),就传输物质而言,对流显得比扩散有效得多。例如在标准状态下,穿过  $500\text{ }\mu\text{m}$  厚的多孔电极允许的最大  $\text{O}_2$  扩散流通量约为  $4 \times 10^{-5}\text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。该流通量相当于由  $0.01\text{ m/s}$ (甚至更少)的  $\text{O}_2$  对流所提供的流通量。

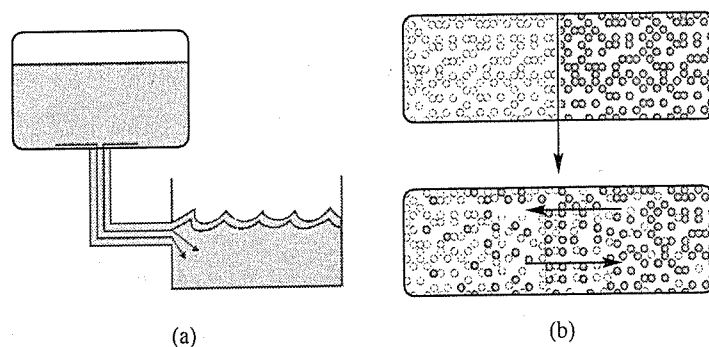


图 5.1 对流和扩散。(a) 该系统中的对流流体传输使原料从高处容器流到低处的容器。(b) 白色粒子和灰色粒子的浓度梯度使得灰色粒子净扩散传输方向向左而白色粒子净扩散传输方向向右

流场沟道中控制传输的对流从何而来?它是使用者(我们)迫使燃料或氧化物以给定速率穿过燃料电池而施加的。推动燃料或氧化物以给定速率穿过燃料电池所需要的压力(驱动力)可以用流体动力学计算。高流速能够确保燃料电池内部各点反应物的良好分布(和生成物的有效排放),但这可能需要无法接受的高驱动压强或者导致其他问题。

电极中控制扩散传输的浓度梯度从何而来呢?它是由于在催化层内部的物质消耗(或产生)演变而来的。正如图 5.2 所示,工作在高电流密度下的燃料电池阳极高速率地消耗着  $\text{H}_2$  分子,这导致催化层附近乃至电极中  $\text{H}_2$  的耗尽。由此引起的浓度梯度提供了  $\text{H}_2$  从电极向反应区域的扩散传输的驱动力。

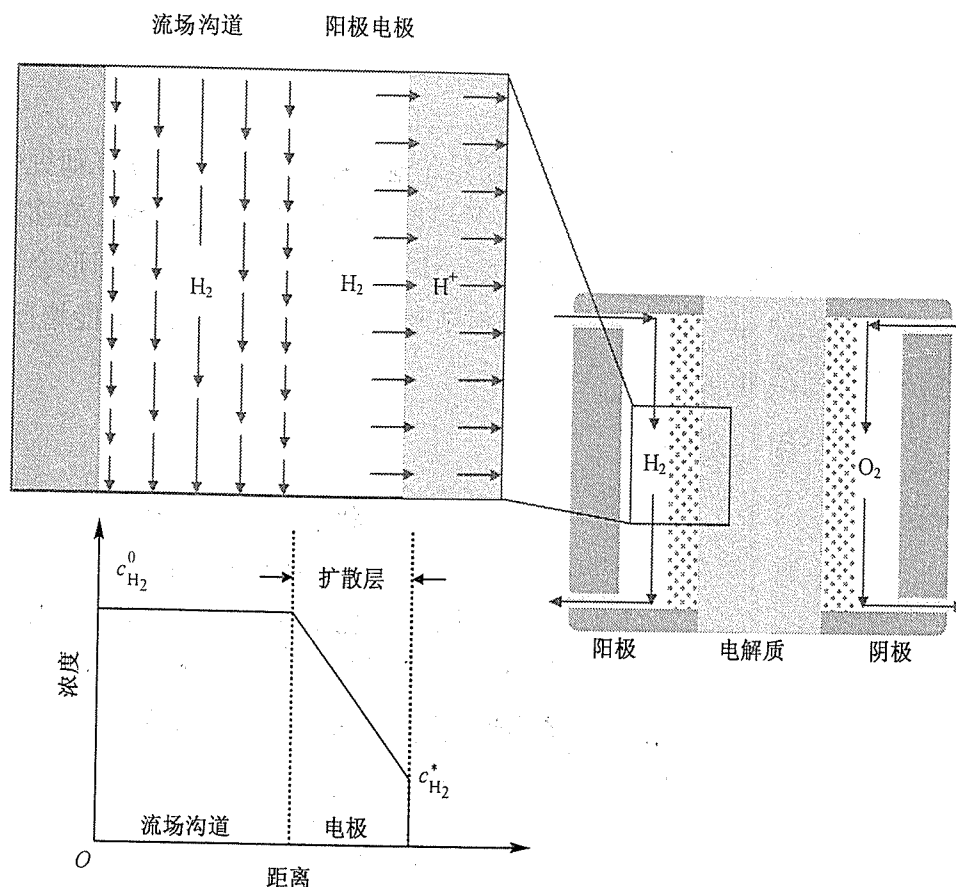


图 5.2 氢-氧燃料电池工作时在阳极处形成扩散层的示意图。在阳极-电解质界面的  $H_2$  气体的消耗导致了电极内部  $H_2$  的耗尽。 $H_2$  气体的浓度从流场沟道内的体浓度值 ( $c_{H_2}^0$ ) 下降到催化层中一个低得多的浓度值 ( $c_{H_2}^*$ )。图中, 流场沟道内  $H_2$  气体的速度大小通过流动箭头的大小表示。在沟道-电极界面,  $H_2$  气体的速度下降到 0, 这标志着扩散层的起始

以对流为主的流动和以扩散为主的流动的“分界线”或者说边界常常出现在燃料电池气体沟道和多孔电极接触的地方。在流场沟道内部对流使得气流充分混合, 因此没有出现浓度梯度。但是由于摩擦作用, 气流的运动速度在电极-沟道边界趋近于零 (如图 5.2 所示)。由于缺少了对流的混合作用, 电极中凝滞的气体内部能够形成浓度梯度。我们称上述凝滞的气体区域为扩散层, 因为在该区域内扩散占质量传输的主导地位。因为对流传输结束与扩散传输起始的分界线必然很模糊, 扩散层精确的厚度通常很难定义。况且, 该分界线还会随着流动条件、流场沟道的几何图形和尺寸以及电极结构而有所变化。例如, 在非常低的气体流速下, 扩散层可能延伸到流场沟道中间。反之, 在极高的气体流速下, 对流混合可能渗透到电极里, 导致扩散层的减薄。

在本章下面两个主要小节中, 我们将首先根据扩散理论阐述电极内的质量传输。然后, 我们将使用流体动力学技术探讨流场结构中的质量传输。

## 5.2 电极内的传输:扩散传输

在本节中,我们将研究燃料电池电极中的质量传输。技术上讲,我们是在研究探讨扩散层中的质量传输,但是在讨论中,我们假设电极的厚度与扩散层的厚度一致。在多数流动情况下,这是一个合理的假设。正如前面提到的,大流速或者不常见的流场图形会减薄扩散层,在这些情况下计算真实的扩散层厚度需要更精密的模型。同样,低流速能增厚扩散层,但这也需要精密模型加以处理。

### 5.2.1 驱动扩散的电化学反应

对于大多数流动情形,燃料电池电极内的质量传输状况和图 5.3 所示非常相似。正如该图所说明的,电极一侧的电化学反应和电极另一侧的对流混合建立了一个浓度梯度,从而导致整个电极内部的扩散传输。从该图中可以看出,电化学反应导致了催化层反应物的消耗(和生成物的聚积)。也就是说, $c_R^* < c_R^0$  和  $c_P^* > c_P^0$ ,其中  $c_R^*$ ,  $c_P^*$  分别表示催化层反应物和生成物的浓度,而  $c_R^0$ ,  $c_P^0$  分别表示(流场沟道)反应物和生成物的体浓度。反应物的消耗(和生成物的聚积)通过两种方式影响燃料电池的性能,简要说明如下:

1. 能斯特损耗。由于催化层中反应物的浓度比体浓度低,催化层中生成物浓度比体浓度高,根据能斯特方程可以推断,燃料电池的可逆电动势将会下降。
2. 反应损耗。因为催化层内反应物的浓度比体浓度低,催化层中生成物的浓度比体浓度高,反应速率(活性)损耗将会增加。

我们把上述两种损耗的复合效果归结为燃料电池的浓度损耗(质量传输损耗)。为了确定浓度损耗的大小,有必要精确确定催化层内反应物和生成物浓度与它们的体浓度的差值。那么如何确认呢?让我们来看看是否能够通过近距离观察燃料电池电极内发生的扩散过程找到答案。

考虑图 5.4 所描述的燃料电池电极。假定在某一时刻  $t = 0$ “启动”该电池,它开始以某一固定电流密度  $j$  发电。初始状态下,燃料电池内任意一点的反应物和生成物的浓度都相等(给定为  $c_R^0$  和  $c_P^0$ )。但是一旦电池开始产生电流,电化学反应将导致催化层内反应物的消耗(和生成物的聚积)。反应物开始从周围区域向催化层扩散,同时生成物开始从催化层向外扩散。随着时间的推移,反应物和生成物的浓度分布变化如图 5.4 所示。最终,将达到粗实线所指示的稳定状态。在稳定状态下,反应物和生成物的分布随着电极(扩散层)的厚度线性下降(至少是近似的),而且由这些浓度梯度产生的反应物和生成物的流通量将与催化层中反应物和生成物的消耗/耗散速率精确匹配(根据直观判断:在稳定状态下,消耗的速率必然等于供给的速率)。数学上表示为

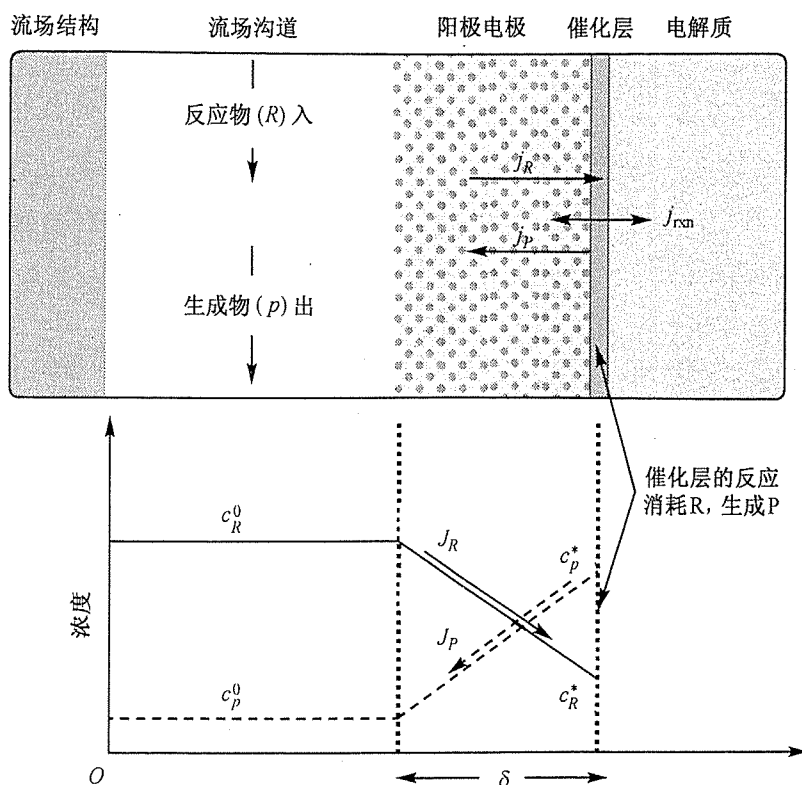


图 5.3 典型的燃料电池电极内的质量传输状况示意图。在流场沟道中,反应物和生成物的对流混合在扩散层之外形成恒定的物质体浓度( $c_R^0$ 和 $c_P^0$ )。在催化层内物质的消耗和产生(在给定的速率 $j_{rs}$ 下)导致反应物的损耗和生成物的聚积( $c_R^* < c_R^0$ 和 $c_P^* > c_P^0$ )。在整个扩散层内部,反应物的浓度梯度由 $c_R^0$ 和 $c_R^*$ 生成,而生成物的浓度梯度则由 $c_P^0$ 和 $c_P^*$ 生成

$$j = nF J_{\text{diff}} \quad (5.1)$$

式中, $j$ 表示燃料电池的工作电流密度(请记住,电流密度是反映电化学反应速率的一种度量); $J_{\text{diff}}$ 表示进入催化层的反应物的扩散流量(或者溢出催化层的生成物的扩散流量)。已经为我们所熟悉的量 $nF$ 自然是用来将摩尔扩散流量转换为电流密度的单位。

### 计算标称扩散率

气体 $i$ 的扩散不仅与 $i$ 的性质有关,也和 $i$ 扩散流经的物质 $j$ 的性质有关。由于这个原因,二元气体的扩散系数常常写作 $D_{ij}$ ,其中 $i$ 表示扩散物质, $j$ 表示扩散流经的物质。对于一个由两种气体构成的二元体系, $D_{ij}$ 是温度、压强和物质 $i$ 与物质 $j$ 的摩尔质量的函数。在低压下,标称扩散率可以根据气体动力学理论<sup>[11]</sup>的下列方程加以估算得到:

$$p \cdot D_{ij} = a \left( \frac{T}{\sqrt{T_i T_j}} \right)^b (p_i p_j)^{1/3} (T_i T_j)^{5/12} \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \quad (5.2)$$

式中,  $p$  表示总压强(atm);  $D_{ij}$  表示二元扩散系数( $\text{cm}^2/\text{s}$ );  $T$  表示温度(K);  $M_i$  和  $M_j$  指物质  $i$  和物质  $j$  的摩尔质量(g/mol);  $T_{ci}$ ,  $T_{cj}$ ,  $p_{ci}$  和  $p_{cj}$  指物质  $i$  和物质  $j$  的临界温度和压强。表 5.1 列出了一些常用气体的  $T_c$  和  $p_c$  值。式(5.2)里还包含两个参数  $a$  和  $b$ 。对于非极性气体对, 如  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , 通常取  $a = 2.745 \times 10^{-4}$ ,  $b = 1.823$ 。而当一种物质为  $\text{H}_2\text{O}$ (极性) 另一种物质为非极性气体时, 通常取  $a = 3.640 \times 10^{-4}$ ,  $b = 2.334$ 。参考文献中还列出了其他估算扩散率的方程。

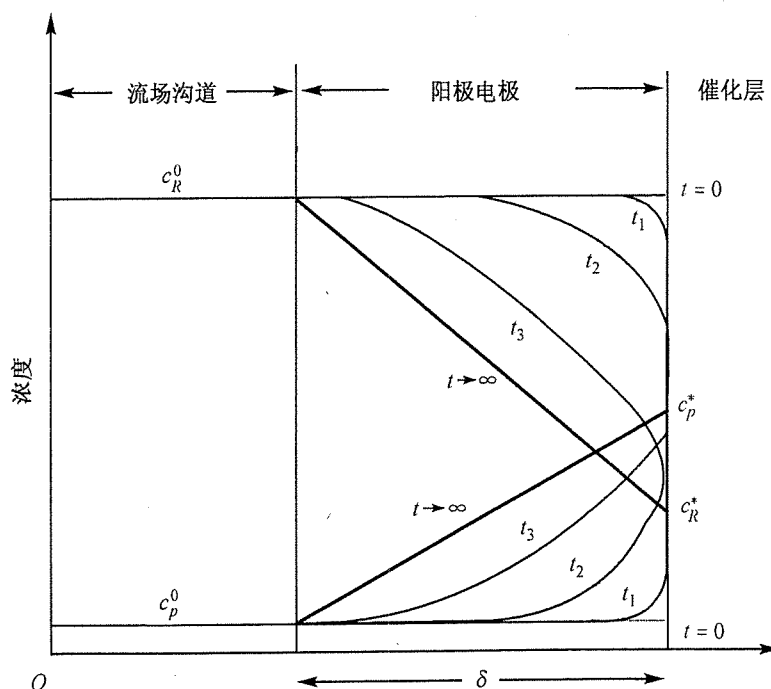


图 5.4 燃料电池电极内反应物和生成物的浓度分布随时间的变化关系图。燃料电池从  $t = 0$  时刻开始产生电流。反应物和生成物的浓度分布随着时间增加从初始常数值 ( $c_R^0$  和  $c_P^0$ ) 开始逐渐演变(图中  $t_1 < t_2 < t_3$ )。其分布最终达到一个稳定的平衡状态(由粗实线表示), 此时浓度随着扩散层的厚度近似线性变化。在稳定状态下, 由该线性浓度梯度导致的扩散流量与催化层中的反应流量达到精确的平衡

表 5.1 气体的临界性质

物质	摩尔质量 ( $M$ )	$T_c$ (K)	$p_c$ (atm)
$\text{H}_2$	2.016	33.3	12.80
空气	28.964	132.4	37.0
$\text{N}_2$	28.013	126.2	33.5
$\text{O}_2$	31.999	154.4	49.7
$\text{CO}$	28.010	132.9	34.5
$\text{CO}_2$	44.010	304.2	72.8
$\text{H}_2\text{O}$	18.015	647.3	217.5

注: 来源于参考文献[11]。

### 计算有效扩散率

在多孔结构中,气体的分子往往被毛细孔管壁所阻碍。为计入这些阻碍的影响,需要修正扩散流通量。通常是通过引入修正的或有效的扩散率而实现的。根据 Bruggemann 修正,在多孔结构中的有效扩散率可以表示为<sup>[12]</sup>

$$D_{ij}^{\text{eff}} = \epsilon^{1.5} D_{ij} \quad (5.3)$$

式中,  $\epsilon$  表示多孔结构的孔隙率,孔隙率即孔体积与总体积的比值。燃料电池电极的孔隙率通常大约为 0.4,表示电极总体积的 40% 被毛细孔所占据。在开放的空间,孔隙率为 1,  $D_{ij}^{\text{eff}} = D_{ij}$ 。考虑扭曲系数  $\tau$  的影响,式(5.3)常常表示为

$$D_{ij}^{\text{eff}} = \epsilon^{\tau} D_{ij} \quad (5.4)$$

扭曲系数描述了由于流动路径的曲折或盘旋所引起的附加阻抗。“像迷宫一样”曲曲折折的孔隙结构的扭曲系数值很高。研究得知,根据孔隙结构形状的不同,扭曲系数可从 1.5 变化到 10。但是在高温下,另一种有效扩散率的修正更为精确<sup>[13]</sup>:

$$D_{ij}^{\text{eff}} = D_{ij} \frac{\epsilon}{\tau} \quad (5.5)$$

扩散流量  $J_{\text{diff}}$  可以用扩散方程来计算。根据前一章(表 4.1),扩散传输可以表示为

$$J_{\text{diff}} = -D \frac{dc}{dx} \quad (5.6)$$

对于图 5.4 所示的稳定状态,上式表示为(以反应物流量为例)

$$J_{\text{diff}} = -D^{\text{eff}} \frac{c_R^* - c_R^0}{\delta} \quad (5.7)$$

式中,  $c_R^*$  表示催化层反应物浓度;  $c_R^0$  表示(流场沟道)反应物浓度;  $\delta$  表示电极(扩散层)厚度;  $D^{\text{eff}}$  表示催化层内反应物的有效扩散率(由于电极的复杂结构和曲折性,“有效”扩散率比“标称”扩散率低。想进一步了解标称扩散率和有效扩散率的计算,请参考文框内容)。联立式(5.1)和式(5.7),可以解出催化层内的反应物浓度:

$$j = -nFD^{\text{eff}} \frac{c_R^* - c_R^0}{\delta} \quad (5.8)$$

$$c_R^* = c_R^0 - \frac{j\delta}{nFD^{\text{eff}}} \quad (5.9)$$

这个等式表明,催化层内的反应物浓度  $c_R^*$  比体浓度  $c_R^0$  低,其差值与  $j$ ,  $\delta$  和  $D^{\text{eff}}$  有关。当  $j$

增加时,反应物的损耗效应增强。因此,电流密度越高,浓度损耗越大。但是,如果扩散层厚度  $\delta$  减小,或者有效扩散率  $D^{\text{eff}}$  增加,浓度损耗将减小。

### 5.2.2 极限电流密度

到达催化层的每条路径中的反应物浓度都下降到 0,这种情况研究起来很有趣,这表示质量传输的极限情况。燃料电池绝对无法维持比反应物浓度降至 0 情况下更高的电流密度。我们称该电流密度为燃料电池的极限电流密度。极限电流密度( $j_L$ )可以通过把  $c_R^* = 0$  代入式(5.8)计算得到

$$j_L = nF D^{\text{eff}} \frac{c_R^0}{\delta} \quad (5.10)$$

燃料电池的质量传输设计策略的焦点就在于提高极限电流密度。这些设计策略包括:

1. 通过设计使反应物均匀分布的良好流场结构,以确保高  $c_R^0$  值。
2. 通过认真优化燃料电池的工作条件、电极结构和扩散层厚度,以保证大的  $D^{\text{eff}}$  值和小  $\delta$  值。

$\delta$  的典型值为  $100 \sim 300 \mu\text{m}$ ,  $D^{\text{eff}}$  的典型值为  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 因此典型的极限电流密度为  $1 \sim 10 \text{ A/cm}^2$ 。这一质量传输结果代表了燃料电池的最终极限;燃料电池将不可能产生比其极限电流密度所限定的更高的电流密度(但注意,燃料电池的其他损耗,如欧姆损耗和活化损耗,常常使其电压在达到极限电流密度之前就降为零了)。

虽然极限电流密度决定了燃料电池质量传输的最终极限,但浓度损耗在低电流密度下也同样出现。回忆 5.2.1 节中所提到的,催化层中的浓度差异通过两种方式影响燃料电池的性能:第一种是减小了能斯特(热力学)电压,第二种是增加了活化(反应速度)损失。现在我们来详细研究这两种影响,我们会惊奇地发现它们都导致同样的结果,一般来说,这个结果就是我们将要提到的燃料电池的“浓度”过电势  $\eta_{\text{conc}}$ 。

#### 阳极和阴极的极限电流密度

总的来说,燃料电池中的每一种反应物都可以计算相应的极限电流密度。例如,在氢-氧燃料电池中,可以分别计算阳极(基于  $\text{H}_2$ )和阴极(基于  $\text{O}_2$ )的  $j_L$  值。在这两种情况下,对于不同的反应物种类,在式(5.10)中必须非常小心地选择相对应的正确的  $n$  值。对于  $\text{H}_2$ ,每摩尔  $\text{H}_2$  提供  $2e^-$ , 因此  $n=2$ 。但是对于  $\text{O}_2$ ,每摩尔  $\text{O}_2$  消耗  $4e^-$ , 因此  $n=4$ 。对大多数燃料电池,确定质量传输损耗时只考虑氧气的  $j_L$ , 因为氧气传输导致的质量传输极限通常比氢气严重得多,这是由于燃料电池中常常使用空气(而不是纯氧),而  $\text{O}_2$  的扩散比  $\text{H}_2$  慢得多。



为简明起见,在下面章节中推导浓度过电势表达式时我们只考虑反应物的损耗影响。当考虑反应产物聚集效应时,可以用类似的方法推导出同样的表达式。

### 5.2.3 浓度影响能斯特电压

浓度对燃料电池影响的第一种方式是通过能斯特方程,这是因为燃料电池的实际可逆热力学电压是由反应区域而不是燃料入口的反应物的浓度和生成物的浓度决定的。回忆第2章中能斯特方程的形式[参见式(2.84)]:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{products}}^{v_i}}{\prod a_{\text{reactants}}^{v_i}} \quad (5.11)$$

为了简单起见,我们将考虑单一反应物的燃料电池。正如前面提到的,将忽略生成物堆积在这一过程中的影响。我们保留前一节使用的符号:  $c_R^*$ ——催化层反应物的浓度,  $c_R^0$ ——反应物的体浓度。

我们想要计算的是由于催化层中反应物消耗引起的增加的电压损耗(称为  $\eta_{\text{conc}}$ )。换句话说,我们想用  $c_R^*$  代替  $c_R^0$  时求出能斯特电势的变化量:

$$\begin{aligned} \eta_{\text{conc}} &= E_{\text{Nernst}}^0 - E_{\text{Nernst}}^* \\ &= \left( E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{c_R^0} \right) - \left( E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{c_R^*} \right) \\ &= \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_R^0}{c_R^*} \end{aligned} \quad (5.12)$$

式中,  $E_{\text{Nernst}}^0$  表示代入  $c^0$  时的能斯特电压,而  $E_{\text{Nernst}}^*$  表示代入  $c^*$  时的能斯特电压。根据式(5.10),  $c_R^0$  可以用极限电流密度表示为

$$c_R^0 = \frac{j_L \delta}{n F D^{\text{eff}}} \quad (5.13)$$

而  $c_R^*$  可以用扩散方程[参见式(5.9)]的项表示为

$$\begin{aligned} c_R^* &= c_R^0 - \frac{j \delta}{n F D^{\text{eff}}} \\ &= \frac{j_L \delta}{n F D^{\text{eff}}} - \frac{j \delta}{n F D^{\text{eff}}} \end{aligned} \quad (5.14)$$

因此,  $c_R^*/c_R^0$  的比值可以写为

$$\begin{aligned} \frac{c_R^0}{c_R^*} &= \frac{j_L \delta / (n F D^{\text{eff}})}{j_L \delta / (n F D^{\text{eff}}) - j \delta / (n F D^{\text{eff}})} \\ &= \frac{j_L}{j_L - j} \end{aligned} \quad (5.15)$$

将这个结果代入  $\eta_{\text{conc}}$  的表达式得到最后的结果:

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{j_L}{j_L - j} \quad (5.16)$$

注意到这个表达式只有当  $j < j_L$  时才有效(无论如何  $j$  也不可能比  $j_L$  大)。这一表达式说明, 当  $j \ll j_L$  时, 浓度损耗  $\eta_{\text{conc}}$  非常小; 而当  $j \rightarrow j_L$  时, 浓度损耗  $\eta_{\text{conc}}$  急剧增加。

#### 5.2.4 浓度影响反应速率

浓度影响燃料电池的第二种形式是通过反应动力学, 这是因为反应动力学也依赖于反应区域的反应物浓度和生成物浓度。回忆第 3 章, 反应动力学可以通过 Butler-Volmer 方程 [式(3.33)] 描述为

$$j = j_0^0 \left( \frac{c_R^*}{c_R^{0*}} e^{\alpha n F \eta_{\text{act}} / (RT)} - \frac{c_P^*}{c_P^{0*}} e^{-(1-\alpha) n F \eta_{\text{act}} / (RT)} \right) \quad (5.17)$$

式中,  $c_R^*$  和  $c_P^*$  为任意浓度;  $j_0^0$  是在某一参考反应物浓度  $c_R^{0*}$  和生成物浓度  $c_P^{0*}$  值下测量得到的(注意,  $c_R^{0*}$  和  $c_P^{0*}$  是反应物和生成物的参考浓度值, 可能与燃料电池中反应物和生成物的体浓度  $c_R^0$  和  $c_P^0$  不同)。

我们首先来关注高电流密度区域, 因为这里浓度的影响非常显著。在高电流密度下, Butler-Volmer 方程中的第二项可以舍去, 方程简化为

$$j = j_0^0 \left( \frac{c_R^*}{c_R^{0*}} e^{\alpha n F \eta_{\text{act}} / (RT)} \right) \quad (5.18)$$

用活化过电势的形式表示, 上式为

$$\eta_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{j c_R^{0*}}{j_0^0 c_R^*} \quad (5.19)$$

在前一节里, 我们想要计算的是催化层中由于反应物损耗而引起的电压损失的增加(同样称为  $\eta_{\text{conc}}$ )。换句话说, 我们想要计算用  $c_R^*$  代替  $c_R^0$  引起的活化过电势的变化量(切记  $c_R^{0*}$  和  $c_R^0$  是不同的):

$$\begin{aligned} \eta_{\text{conc}} &= \eta_{\text{act}}^* - \eta_{\text{act}}^0 \\ &= \left( \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{j c_R^{0*}}{j_0^0 c_R^*} \right) - \left( \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{j c_R^{0*}}{j_0^0 c_R^0} \right) \\ &= \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{c_R^0}{c_R^*} \end{aligned} \quad (5.20)$$

式中,  $\eta_{\text{act}}^0$  是用  $c^0$  求出的活化损耗;  $\eta_{\text{act}}^*$  是用  $c^*$  求出的活化损耗。和前面一样, 我们可以把  $c_R^0/c_R^*$  的比值写为

$$\frac{c_R^0}{c_R^*} = \frac{j_L}{j_L - j} \quad (5.21)$$

将这一结果代入  $\eta_{\text{conc}}$  的表达式就得到了和前面几乎一样的结果:

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{j_L}{j_L - j} \quad (5.22)$$

这一结果和前面的浓度损耗表达式[式(5.16)]只差一个因数  $\alpha$ 。因为这两种影响事实上是一样的, 我们把总的浓度损耗归纳如下:

$$\begin{aligned} \eta_{\text{conc}} &= \frac{RT}{n F} \ln \frac{j_L}{j_L - j} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{j_L}{j_L - j} \\ &= \left( \frac{RT}{n F} \right) \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) \ln \frac{j_L}{j_L - j} \end{aligned} \quad (5.23)$$

写为最常见的形式就是

$$\eta_{\text{conc}} = c \ln \frac{j_L}{j_L - j} \quad (5.24)$$

式中,  $c$  为常数。

### 5.2.5 燃料电池浓度损耗小结

在前面几节里, 我们了解了催化层中物质的耗尽/聚积是如何导致燃料电池性能的损耗的。这种性能损耗称为燃料电池的浓度损耗(或质量传输损耗), 可以通过以下的一般形式加以描述:

$$\eta_{\text{conc}} = c \ln \frac{j_L}{j_L - j} \quad (5.25)$$

式中,  $c$  为常数。 $c$  可以表示为以下近似形式:

$$c = \frac{RT}{n F} \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) \quad (5.26)$$

有意思的是, 实际燃料电池的行为通常表现出一个比式(5.26)所预测的大得多的  $c$  值。因此在很多情况下,  $c$  都是通过经验方法测得。

图 5.5 显示了燃料电池  $j-V$  特性中浓度损耗的影响。该图中的曲线是通过使  $c$  保持常数而  $j_L$  取各种不同值( $j_L$  分别取  $1 \text{ A/cm}^2$ ,  $1.5 \text{ A/cm}^2$  和  $2 \text{ A/cm}^2$ )得到的(取  $T = 300 \text{ K}$ ,  $n = 2$ ,  $\alpha = 0.5$ , 得到  $c = 0.0388 \text{ V}$ )。正如曲线清楚显示的, 浓度损耗只在大电流密度(当  $j$  接近  $j_L$

时)情况下才显著影响燃料电池的性能。尽管浓度损耗主要出现在高电流密度下,但是它的影响是骤变且严重的。明显的浓度损耗的开始标志着燃料电池工作区域的实际限制。如图 5.5 所示,增加  $j_L$  可以大大提高燃料电池的潜在工作范围,因此质量传输的设计是当前燃料电池研究中的一个活跃领域。回忆  $j_L$  的定义:

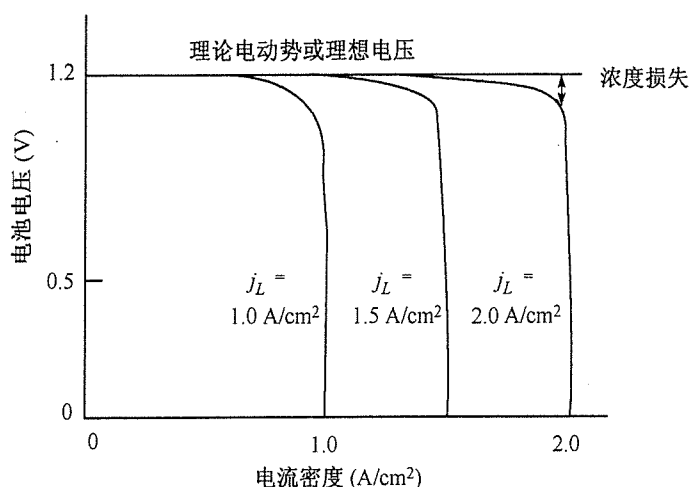


图 5.5 浓度损耗对燃料电池性能的影响。在催化层内的浓度效应导致燃料电池的工作电压产生特征压降,和式(5.25)所测定的一样。这种损耗的形状由  $c$  和  $j_L$  决定[曲线的计算条件为: $j_L$  分别取  $1 \text{ A/cm}^2$ ,  $1.5 \text{ A/cm}^2$  和  $2 \text{ A/cm}^2$ ,  $c$  保持为常数;当  $T = 300 \text{ K}$ ,  $n = 2$ ,  $\alpha = 0.5$  时,由式(5.26)计算得到  $c$  的值为  $0.0388 \text{ V}$ ]

$$j_L = nFD^{\text{eff}} \frac{c_R^0}{\delta} \quad (5.27)$$

正如我们前面所讨论的,式(5.27)表明极限电流密度依赖于  $D^{\text{eff}}$ ,  $c_R^0$  和  $\delta$ ,而  $D^{\text{eff}}$  和  $\delta$  主要由电极决定。电极设计中存在许多约束,因此为了质量传输特性仅仅优化电极设计常常是很困难的。相反,流场结构常常提供了质量传输优化的最佳机会。流场结构设计对极限电流密度有影响,因为它决定了流场沟道中反应物(或生成物)的体浓度  $c_R^0$ 。认识到在燃料电池流场沟道中  $c_R^0$  不是常数是很重要的(我们倒是很希望它是常数)!相反,因为反应物被不停消耗; $c_R^0$  沿着燃料电池流场沟道逐渐减小。最佳的流场结构设计使气体损耗的影响达到最小,从而使整个燃料电池器件中始终保持较高的  $c_R^0$ 。正如我们在下一节中所要学到的,保持一个不变的高  $c_R^0$  值,常常是使燃料电池中浓度损耗最小化的最佳途径。

### 5.3 流场结构中的传输:对流传输

设计燃料电池的流场结构是为了使反应物遍布于燃料电池中。也许你能想到的最简单

的“流场结构”就是一个单一腔体结构。为了制作一个单一腔体流场结构,我们要把整个燃料电池阳极压缩进一个单独的隔间,并把  $H_2$  气体从一个角落引入。遗憾的是,这种单一腔体的设计会导致很差的燃料电池性能,  $H_2$  往往会滞留在腔体内,导致很差的反应物分布和很高的质量传输损耗。

在实际的燃料电池中,通过使用错综复杂的含有许多小流场沟道的流场结构可以使质量传输损耗最小化。相对于单一腔体的设计,采用许多小流场沟道的图案设计可以使燃料在穿过燃料电池时保持持续的流动,促进均衡的对流、混合和均一的反应物分布。小流场沟道设计同样提供了更多和电极表面的接触点来收集燃料电池的电流。

为了形成燃料电池的流场结构,常常采用压印、刻蚀和机械加工等方法在流场极板上加工流场沟道设计图案。沟道(可能有几十个甚至数百个沟道)常常以迂回、盘旋或螺旋方式从一角的气体入口穿越流场极板到达另一角的气体出口。要分析这些复杂的实际使用的流场结构中的气体对流传输只能使用数值方法。常见的技术就是使用计算流体动力学(CFD)建模等计算机仿真工具,CFD 模型将在第6章中加以说明。除了使用 CFD,还有可能对简单的特定流动情况进行基本的模拟。这一类基本模拟是根据流体力学原理建立的,仍然可以获得对燃料电池质量传输和流场结构设计的更深入的了解。因此,本章的余下部分将集中讨论燃料电池流场沟道中的简单对流流体力学原理。首先将简要回顾一下流体力学。

### 5.3.1 流体力学回顾

在本书中讨论燃料电池质量传输的“流体”通常是指气体,这一点很重要。在流体力学中,流体不一定指液体,气体也是流体。我们用流体力学来建立一些规则来控制气体如何流过燃料电池流场沟道。

在狭窄沟道中的流体流动特性由一个重要的无量纲的量雷诺数  $Re$  来描述:

$$Re = \frac{\rho VL}{\mu} = \frac{VL}{\nu} \quad (5.28)$$

式中,  $V$  表示特征速度(m/s);  $L$  表示特征长度尺寸(m);  $\rho$  表示流体的密度( $kg/m^3$ );  $\mu$  表示流体的黏度 [ $kg/(m \cdot s)$  或  $N \cdot s/m^2$ ];  $\nu$  表示动力学黏度( $m^2/s$ )(动力学黏度是  $\rho$  和  $\mu$  的比值)。从物理意义上说,雷诺数表示流体流动中惯性力和黏性力的比值。不考虑流体的种类、流动速度和几何尺寸,具有相同雷诺数的流体表现了相同的黏滞特性。

所有的流体都有特征黏度。黏度表征流体流动阻力的大小。在微观量级上,黏度表示当受到剪切力作用时一个分子滑过另一个分子的容易程度,因此它可以看做是内部流体“摩擦力”的一个度量。从数学意义上看,黏度把剪切应力  $\tau_{xy}$  和应变率  $\dot{\epsilon}_{xy}$  联系起来。对于水和

气体这样简单的流体,剪切应力和应变率为线性关系<sup>①</sup>:

$$\tau_{xy} = 2\mu\dot{\epsilon}_{xy} = 2\mu \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \quad (5.29)$$

式中,  $u$  表示  $x$  方向上的流体速度(m/s);  $v$  表示  $y$  方向上的流体速度(m/s)。

### 极板之间的流动

假设流体被置于两个平行极板之间,其中下面的极板被固定住,而上面的极板以一个稳定的速度  $V$  向右移动,如图 5.6 所示。由于极板只在  $x$  方向移动,  $u = V, v = 0$ 。在这种情况下,式(5.29)化为

$$\tau_{xy} = 2\mu \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) = \mu \cdot \frac{du}{dy} = \text{const} \quad (5.30)$$

其中,由于系统处于稳定状态且没有任何加速度或压强的变化,  $\tau$  为常数。通过求解式(5.30),我们可以获得  $y$  方向的速度  $u(y)$  的分布图,这里假设  $u(0) = 0, u(H) = V$  (其中  $H$  表示极板间距):

$$u(y) = V \frac{y}{H} \quad \text{和} \quad \tau = \mu \cdot \frac{V}{H} \quad (5.31)$$

为了求解式(5.31),我们做了关键性的假设:  $u(0) = 0, u(H) = V$ 。换句话说,我们假设在流体/极板边界的流体速度和极板速度相同。这是流体流动中应用最广泛的边界假定条件,而且通常是一个非常好的假设。在普适形式下,该假设可以被描述为

$$V_{\text{fluid}} = V_{\text{solid}} \quad (5.32)$$

其中,  $V$  是一个矢量。该假设通常被称为无滑动条件。在某些情况下,必须改用滑动边界条件。必须采用滑动边界条件的情况包括微沟道中的气体流动或超低压下的气体流动。这些特定情况通常不会发生在燃料电池中。

考虑黏性的微观本质就不会奇怪为什么  $\mu$  强烈依赖于温度。对于气体,黏度随着温度的增加而增加,对于稀薄气体,黏度的温度依赖性可以近似表示为一个简单的幂函数:

$$\frac{\mu}{\mu_0} \approx \left( \frac{T}{T_0} \right)^n \quad (5.33)$$

① 符合这种关系的流体称为牛顿流体。

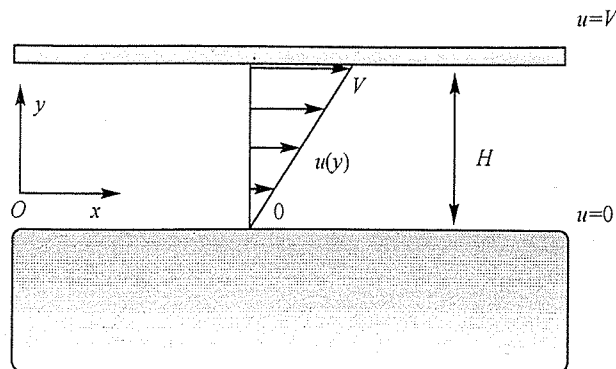


图 5.6 两个平行极板之间的流体流动

或者可以用气体动力学表示为 Sutherland 定律<sup>[14]</sup>：

$$\frac{\mu}{\mu_0} \approx \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1.5} \frac{T_0 + S}{T + S} \quad (5.34)$$

在这些方程中,  $\mu, \mu_0, T_0$  和  $S$  可以通过实验或者动力学理论获得。对于多数我们感兴趣的气体, 通过这些公式求出的黏度值在相当大的温度范围内 ( $0^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ ) 误差小于 3%。表 5.2 总结了和燃料电池有关的常见气体的相关值。

表 5.2 用于黏度计算的参数

气体	$\mu_0 [10^{-6} \text{ kg/(m}\cdot\text{s)}]$	$T_0 (\text{K})$	$n$	$S$
空气	17.16	273	0.666	111
$\text{CO}_2$	13.7	273	0.79	222
CO	16.57	273	0.71	136
$\text{N}_2$	16.63	273	0.67	107
$\text{O}_2$	19.19	273	0.69	139
$\text{H}_2$	8.411	273	0.68	97
$\text{H}_2\text{O}$ (水蒸气)	11.2	350	1.15	1064

注: 来源于参考文献[15]。

黏度也与压强有关, 随着压强的增加而缓慢增加。燃料电池的工作气压很少超过 5 atm。在这样低压条件下, 适合采用黏度的“低密度极限”, 完全可以忽略压强对黏度的影响。因此, 本书中不考虑压强对黏度的影响。

燃料电池气流很少仅有一种物质构成。相反, 我们必须常常处理气体混合物 (如  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$ )。下面的半经验表达式给出了气体混合物黏度的良好近似<sup>[16]</sup>：

$$\mu_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^N x_j \Phi_{ij}} \quad (5.35)$$

其中,  $\Phi_{ij}$  是一个无量纲数, 由下式求解获得:

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/2} \left[ 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left( \frac{M_i}{M_j} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (5.36)$$

式中,  $N$  表示混合物中物质的种类个数;  $x_i$  和  $x_j$  表示物质  $i$  和物质  $j$  的摩尔分数;  $M_i$  和  $M_j$  表示物质  $i$  和物质  $j$  的摩尔质量 (kg/mol)。

在大多数条件下, 燃料电池流场沟道中的气体流动非常平缓, 或称为层流。在极高的流速下, 气体流动将变为紊流。图 5.7 示意了层流和紊流的区别。紊流在燃料电池流场沟道中非常罕见。层流和紊流的分界线是由雷诺数  $Re$  确定的, 例如在圆形管道中, 当  $Re \leq 2000$  时出现层流; 当  $Re \geq 3000$  时出现紊流。

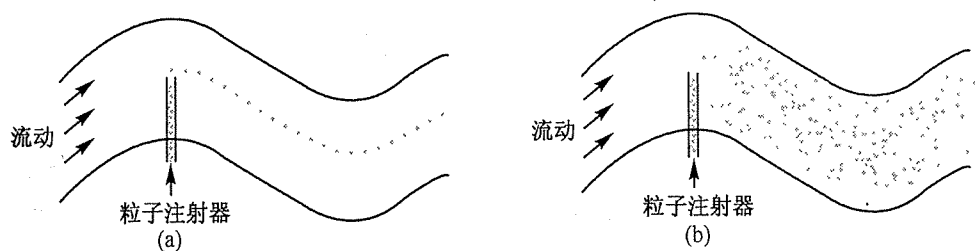


图 5.7 (a)层流和(b)紊流示意图

**例 5.1** 考虑一个工作在  $80^\circ\text{C}$  时的燃料电池。在阴极供给 1 atm 的加湿空气, 其水蒸气摩尔分数为 0.2。如果燃料电池采用直径为 1 mm 的圆形沟道, 找出确保层流条件所允许的最大空气速度。

**解:** 根据式(5.33)和表 5.2, 我们可以确定加湿空气中每一种气体组分的黏度。例如,  $\text{N}_2$  的黏度计算如下:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{N}_2}|_{80^\circ\text{C}} &= \mu_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^n = 16.63 \times 10^{-6} \times \left( \frac{353.15}{273} \right)^{0.67} \\ &= 19.76 \times 10^{-6} \text{ kg/(m}\cdot\text{s)} \end{aligned} \quad (5.37)$$

同样, 我们可以解得  $\mu_{\text{O}_2}|_{80^\circ\text{C}} = 22.92 \times 10^{-6} \text{ kg/(m}\cdot\text{s)}$ ,  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}|_{80^\circ\text{C}} = 11.32 \times 10^{-6} \text{ kg/(m}\cdot\text{s)}$ 。

为了利用式(5.36)求解混合物的总黏度, 我们首先假定如下参数:

物质	摩尔分数 $x_i$	摩尔质量 $M_i$	黏度 $\mu_i$ [ $10^{-6} \text{ kg/(m}\cdot\text{s)}$ ]
1. $\text{N}_2$	$0.8 \times 0.79 = 0.632$	28.02	19.76
2. $\text{O}_2$	$0.8 \times 0.21 = 0.168$	32.00	22.92
3. $\text{H}_2\text{O}$	0.200	18.02	11.32



然后,我们可以用式(5.36)求出下列参数:

物质 $i$	物质 $j$	$M_i/M_j$	$\mu_i/\mu_j$	$\Phi_{ij}$	$x_j\Phi_{ij}$	$\sum_{j=1}^3 x_j\Phi_{ij}$
1. $N_2$	1. $N_2$	1.000	1.000	1.000	0.632	1.059
	2. $O_2$	0.876	0.862	0.930	0.156	
	3. $H_2O$	1.555	1.746	1.356	0.271	
2. $O_2$	1. $N_2$	1.142	1.160	1.079	0.682	1.146
	2. $O_2$	1.000	1.000	1.000	0.168	
	3. $H_2O$	1.776	2.025	1.482	0.296	
3. $H_2O$	1. $N_2$	0.643	0.573	0.776	0.491	0.814
	2. $O_2$	0.563	0.494	0.732	0.123	
	3. $H_2O$	1.000	1.000	1.000	0.200	

最后,根据式(5.35)求出以下混合黏度:

$$\begin{aligned}\mu_{\text{mix}} &= \left( \frac{0.632 \times 19.76}{1.059} + \frac{0.168 \times 22.92}{1.146} + \frac{0.200 \times 11.32}{0.814} \right) \times 10^{-6} \\ &= 17.93 \times 10^{-6} \text{ kg/(m} \cdot \text{s)}\end{aligned}$$

混合气体的摩尔质量为

$$\begin{aligned}M_{\text{mix}} &= \sum_{i=1}^N x_i M_i = 0.632 \times 28.02 + 0.168 \times 32.00 + 0.200 \times 18.02 \\ &= 26.69 \text{ g/mol}\end{aligned}$$

然后,根据理想气体定律求解混合物的密度:

$$\rho = \frac{p}{RT/M_{\text{mix}}} = \frac{101\,325 \text{ Pa}}{\frac{8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}}{0.026\,69 \text{ kg/mol}} (273.15 + 80)} = 0.921 \text{ kg/m}^3 \quad (5.38)$$

保持层流的最大雷诺数大约为  $Re \leq 2000$ ; 因此

$$V_{\text{max}} = \frac{Re^{\text{max}} \mu_{\text{mix}}}{\rho L} = \frac{2000 \times (17.93 \times 10^{-6} \text{ kg/m} \cdot \text{s})}{(0.921 \text{ kg/m}^3) \times (0.001 \text{ m})} = 38.03 \text{ m/s} \quad (5.39)$$

考虑到沟道的直径仅为 1 mm, 这是非常快速的气流。

### 5.3.2 流场沟道中的质量传输

流场沟道中的压降 图 5.8(以二维方式)形象地表示了燃料电池流场沟道中典型的质量传输情况。此图中,有一种气体从左向右以平均速度  $\bar{u}$  穿过流场沟道。入口压强( $p_{\text{in}}$ )和

出口压强( $p_{\text{out}}$ )的差值驱动了流体的流动。增加入口和出口之间的压降会增加沟道中的平均气流速度,改善对流。

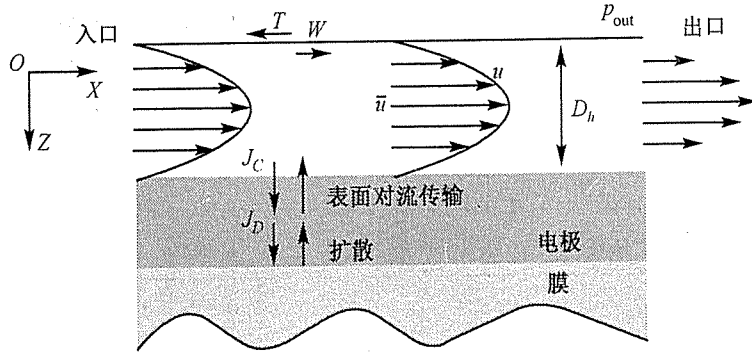


图 5.8 燃料电池流场沟道中的二维质量传输示意图

对圆形流场沟道,压强降和平均气体流速之间的关系可以由下式计算:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{4}{D} \bar{\tau}_w \quad (5.40)$$

式中, $dp/dx$  表示压强梯度; $D$  表示流场沟道的直径; $\bar{\tau}_w$  表示管壁的平均切应力,可以通过一个叫做摩擦系数的无量纲数  $f$  加以计算:

$$f = \frac{\bar{\tau}_w}{1/2 \rho \bar{u}^2} \quad (5.41)$$

式中, $\rho$  表示流体的密度( $\text{kg/m}^3$ ); $\bar{u}$  表示平均流速( $\text{m/s}$ )。研究发现,对圆形沟道, $f \cdot Re = 16$  与沟道尺寸和流动速度无关。从而,圆形沟道的  $Re$  为

$$Re = \frac{\rho \bar{u} D}{\mu} \quad (5.42)$$

这样,通过联立式(5.40)、式(5.41)和式(5.42),以及对于层流而言, $f \cdot Re = 16$ ,压降和平均气体速度的关系式为

$$\frac{dp}{dx} = \frac{32 \bar{u} \mu}{D^2} \quad (5.43)$$

遗憾的是,多数燃料电池的流场沟道是矩形而不是圆形的。对于矩形沟道,式(5.43)并不适用。对于矩形沟道,我们可以类比圆形沟道,用“水压直径”来计算有效的雷诺数:

$$Re_h = \frac{\rho \bar{u} D_h}{\mu} \quad (5.44)$$

其中,

$$D_h = \frac{4A}{P} = \frac{4 \times \text{横截面积}}{\text{周长}} \quad (5.45)$$

对于圆形沟道,  $D_h = D$ 。  $D_h$  可以被看做非圆形沟道的“等效”直径。

对于矩形沟道,  $Re_h$  和  $f$  之间的关系也比圆形沟道复杂。它可以近似表示为<sup>[17]</sup>

$$f Re_h = 24(1 - 1.3553\alpha^* + 1.9467\alpha^{*2} - 1.7012\alpha^{*3} + 0.9564\alpha^{*4} - 0.2537\alpha^{*5}) \quad (5.46)$$

式中,  $\alpha^*$  为沟道横截面的长宽比:  $\alpha^* = b/a$ , 这里  $2a$  和  $2b$  表示沟道的边长。把式(5.46)以  $\alpha^*$  的函数表示出来, 画成曲线如图 5.9 所示。

通过式(5.41)、式(5.44)和式(5.46)计算  $\bar{\tau}_w$ , 然后可以用式(5.40)求解压强梯度(注意用  $D_h$  替代  $D$ )。

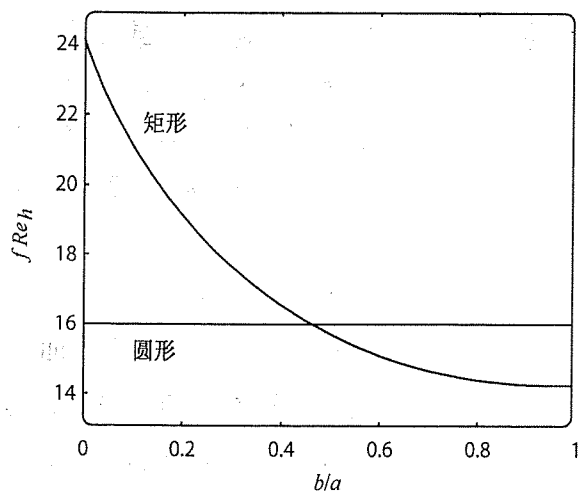


图 5.9 圆形和矩形沟道摩擦因数

例 5.2 流体以 1 m/s 的速度流过一个宽 1 mm、高 2 mm、长 20 cm 的矩形沟道。如果流体的黏度为  $17.9 \times 10^{-6} \text{ kg/(m}\cdot\text{s)}$ , 求出沟道内的压降。

解: 我们已经知道

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dx} &= \frac{4}{D_h} \bar{\tau}_w = \frac{4}{D_h} f \frac{1}{2} \rho \bar{u}^2 \\ &= \frac{4}{D_h} \frac{f Re_h}{Re_h} \frac{1}{2} \rho \bar{u}^2 = \frac{4}{D_h} \frac{f Re_h \mu}{\rho \bar{u} D_h} \frac{1}{2} \rho \bar{u}^2 \\ &= \frac{2}{D_h^2} f Re_h \mu \bar{u} \end{aligned} \quad (5.47)$$

假设  $\alpha^* = b/a = 1/2$ , 并且由式(5.46)可知

$$\begin{aligned} f Re_h &= 24(1 - 1.3553 \times 0.5 + 1.9467 \times 0.5^2 - 1.7012 \times 0.5^3 + \\ &\quad 0.9564 \times 0.5^4 - 0.2537 \times 0.5^5) = 15.56 \end{aligned} \quad (5.48)$$

利用

$$D_h = \frac{4 \times (1 \times 2)}{2 \times (1 + 2)} = 1.33 \text{ mm} = 0.00133 \text{ m}$$

代入式(5.47)得到

$$\frac{dp}{dx} = \frac{2}{(0.00133 \text{ m})^2} \times 15.56 \times 17.9 \times 10^{-6} \text{ kg/m} \cdot \text{s} \times 1 \text{ m/s} = 315 \text{ Pa/m} \quad (5.49)$$

因此,压降为

$$p_{\text{drop}} = L \times \frac{dp}{dx} = 0.2 \text{ m} \times 315 \text{ Pa/m} = 63 \text{ Pa} \quad (5.50)$$

**从流场沟道到电极的对流质量传输** 如图 5.8 所示,尽管气体沿流场沟道  $x$  方向从左到右流动,对流质量传输也可以出现在从流场沟道进入(或流出)电极的  $z$  方向。这种类型的对流质量传输出现在物质  $i$  在电极表面和流场沟道体内密度不同的情况下。例如,在燃料电池阴极,水在电极处产生,电极表面的水的局部密度比流场沟道体内的水的密度大,导致水流出电极表面的对流质量传输。数学上,由于这种形式的对流质量传输所形成的质量流量可以用下式估算:

$$J_{C,i} = h_m(\rho_{i,s} - \bar{\rho}_i) \quad (5.51)$$

式中,  $J_{C,i}$  表示对流质量流量( $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$ );  $\rho_{i,s}$  表示物质  $i$  在电极表面的密度( $\text{kg/m}^3$ );  $\bar{\rho}_i$  表示物质  $i$  在流体内部的平均密度( $\text{kg/m}^3$ );  $h_m$  表示对流质量传输系数( $\text{m/s}$ )。  $h_m$  的值依赖于沟道几何形状、物质  $i$  和物质  $j$  的物理性质和管壁状况。通常,  $h_m$  可以通过无量纲的 Sherwood 数(或 Nusselt 数<sup>②</sup>)计算:

$$h_m = Sh \frac{D_{ij}}{D_h} \quad (5.52)$$

式中,  $Sh$  即 Sherwood 数;  $D_h$  表示水压直径;  $D_{ij}$  表示物质  $i$  和物质  $j$  的两相扩散系数。Sherwood 数依赖于沟道的几何形状。表 5.3 总结了常见的燃料电池流场沟道的几何形状的  $Sh$  值。在大多数情况下,燃料电池矩形沟道中只有一个壁参与对流质量传输(表中列出的第三种情况)。表中区分了两种不同的 Sherwood 数,  $Sh_D$  用于沟道中密度  $\rho_i$  沿沟道均一的情况。  $Sh_F$  用于沟道中流量  $J_{C,i}$  沿沟道均一的情况。如果在沟道中密度和流量都不均一,那么式(5.51)和式(5.52)都不适用。




### 5.3.3 气体沿流场沟道耗尽

由于沿着流场沟道方向氢气或空气都被连续不断地消耗着,这些反应物都趋向于耗尽,

② Nusselt 数是来说明对流热传输问题的。由于热传输和质量传输的相似性,这两个数本质上是一样的。

尤其是在出口附近。耗尽对于燃料电池性能有不利的影响,因为浓度损耗随着反应物浓度的减小而增加。

表 5.3 圆形、矩形和三端封闭的矩形管中层流的 Sherwood 数

横截面	$\alpha=0.2$	$\alpha=0.4$	$\alpha=0.7$	$\alpha=1.0$	$\alpha=2.0$	$\alpha=2.5$	$\alpha=5.0$	$\alpha=10.0$
	$Sh_D$ 4.36							
	$Sh_F$ 3.66							
	$Sh_D$	4.80	3.67	3.08	2.97	3.38	3.67	4.80
	$Sh_F$	5.74	4.47	3.75	3.61	4.12	4.47	5.74
	$Sh_D$	0.83	1.42	2.02	2.44	3.19	3.39	3.91
	$Sh_F$	0.96	1.60	2.26	2.71	3.54	3.78	4.41

注:来源于参考文献[18]。

沟道的宽长比  $\alpha = b/a$ , 其中  $b$  和  $a$  表示沟道尺寸。

在本节中,我们将建立一个燃料电池阴极的二维质量传输简单模型。利用该模型来确定在宏观质量流量平衡下流场沟道中氧气密度(浓度)是如何减小的。

考虑如图 5.10 所示的简单的半氢气质子交换膜燃料电池的几何图形。纯氧沿着流场沟道从左边流到右边,即图中所示从燃料电池入口流向燃料电池出口。气体沿流场沟道从左向右迁移的同时被不停地消耗着。 $y$  轴的流量  $J_{O_2}|_{y=E}$  表示以对流质量传输形式离开流场沟道进入气体扩散层的氧气。氧气随之扩散进入催化层并在那里反应产生燃料电池电流。

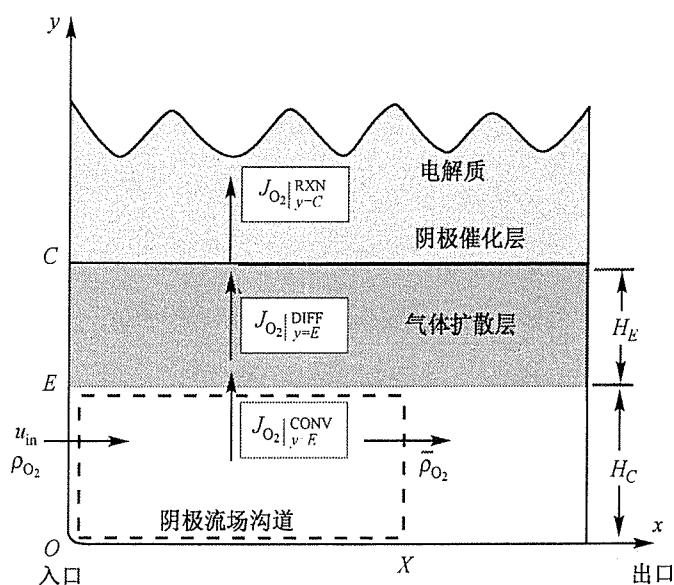


图 5.10 包含扩散和对流的二维燃料电池传输模型示意图

对于这个简单模型,我们假定流场沟道有一个方形横截面。另外再做一些简化假设:

1. 催化层无限薄<sup>③</sup>;
2. 水只以蒸气形式存在;
3. 在扩散层中扩散质量传输占主导地位,而且只考虑  $y$  轴方向的扩散;
4. 流体通道中对流占主导地位。

燃料电池产生的电流密度将沿着  $x$  方向变化,因为氧气浓度沿  $x$  方向变化。我们用  $j(X)$  来表示在位置  $X$  上燃料电池产生的局域电流密度。根据法拉第定律,如果燃料电池在  $X$  处产生的电流密度为  $j(X)$ ,则被消耗的氧气质量流量表示为

$$\hat{J}_{O_2}|_{x=X, y=C}^{\text{rxn}} = M_{O_2} \frac{j(X)}{4F} \quad (5.53)$$

式中,  $\hat{J}_{O_2}$  表示氧气的质量流量 [ $\text{kg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ];  $y = C$  表示催化层(产生电流的电化学反应发生的场所);  $M_{O_2}$  表示氧气的摩尔质量 ( $\text{kg}/\text{mol}$ )。

电化学反应消耗的氧气流量必须由气体扩散层中的扩散提供。正如我们前面所看到的,扩散质量传输由费克(Fick)定律描述:

$$\hat{J}_{O_2}|_{x=X, y=E}^{\text{diff}} = -D_{O_2}^{\text{eff}} \frac{\rho_{O_2}|_{x=X, y=C} - \rho_{O_2}|_{x=X, y=E}}{H_E} \quad (5.54)$$

式中,  $H_E$  表示扩散层的厚度。在该方程中,我们把在费克定律中通常采用的摩尔浓度改为质量浓度(密度  $\rho$  实际上就是表示“质量浓度”)。因此流量  $\hat{J}_{O_2}$  表示的是质量流量而不是摩尔流量。

扩散层中由扩散传输导致的氧气流量(在图中用  $\hat{J}_{O_2}|_{y=E}^{\text{diff}}$  表示)是由流场沟道和气体扩散层表面的对流质量传输提供的。回想该对流质量传输过程可以用式(5.51)表示:

$$\hat{J}_{O_2}|_{x=X, y=E}^{\text{conv}} = -h_m (\rho_{O_2}|_{x=X, y=E} - \bar{\rho}_{O_2}|_{x=X, y=\text{channel}}) \quad (5.55)$$

式中,  $h_m$  表示对流质量传输系数;  $\bar{\rho}_{O_2}$  表示流场沟道中的平均氧气密度。为维持流量平衡,式(5.53)、式(5.54)和式(5.55)中的氧气流量必须一致(稳态条件下)。换句话说,

$$\hat{J}_{O_2}|_{x=X, y=C}^{\text{rxn}} = \hat{J}_{O_2}|_{x=X, y=E}^{\text{diff}} = \hat{J}_{O_2}|_{x=X, y=E}^{\text{conv}} \quad (5.56)$$

因而,我们得到以下关系式:

$$\hat{J}_{O_2}|_{x=X, y=E}^{\text{conv}} = M_{O_2} \frac{j(X)}{4F} \quad (5.57)$$

③ 因为在氢气质子交换膜燃料电池中,与气体扩散层( $100 \sim 350 \mu\text{m}$ )相比,实际催化层非常薄(约  $10 \mu\text{m}$ ),这是一个很好的近似。

$$\rho_{O_2}|_{x=X, y=C} = \rho_{O_2}|_{x=X, y=E} - M_{O_2} \frac{j(X)}{4F} \frac{H_E}{D_{O_2}^{eff}} \quad (5.58)$$

$$\rho_{O_2}|_{x=X, y=E} = \bar{\rho}_{O_2}|_{x=X, y=channel} - M_{O_2} \frac{j(X)}{4F} \frac{1}{h_m} \quad (5.59)$$

现在,考虑图 5.10 控制体积(虚线框)中的总流量平衡,我们将流场沟道里  $y$  方向上的质量传输耦合到  $x$  方向上的质量传输中。氧气从左侧进入该控制体积并从右侧离开,左侧进入的氧气量和右侧离开的氧气量相减得到从顶部离开进入气体扩散层的氧气量。数学表达式为

$$\underbrace{u_{in} H_C \bar{\rho}_{O_2}|_{x=0, y=channel}}_{\text{从左侧进入的气体}} - \underbrace{u_{in} H_C \bar{\rho}_{O_2}|_{x=X, y=channel}}_{\text{从右侧离开的气体}} = \underbrace{\int_0^X \left( \hat{J}_{O_2}|_{y=E}^{conv} \right) dx}_{\text{从顶部离开的气体}} \quad (5.60)$$

式(5.57)把从控制体积顶部离开的气体与燃料电池产生的电流密度联系起来:

$$\int_0^X \left( \hat{J}_{O_2}|_{y=E}^{conv} \right) dx = \int_0^X \frac{M_{O_2} j(x)}{4F} dx \quad (5.61)$$

记住,我们正在寻找催化层  $x$  方向上的氧气分布表达式(换句话说,我们希望找到  $\rho_{O_2}|_{x=X, y=C}$ )。从式(5.58)开始,代入式(5.59)、式(5.60)、式(5.61)可以求解  $\rho_{O_2}|_{x=X, y=C}$

$$\rho_{O_2}|_{x=X, y=C} = \bar{\rho}_{O_2}|_{x=0, y=channel} - \frac{M_{O_2}}{4F} \left( \frac{j(X)}{h_m} + \frac{H_E j(X)}{D_{O_2}^{eff}} + \int_0^X \frac{j(x)}{u_{in} H_C} dx \right) \quad (5.62)$$

为了得到精确解,式(5.62)可以与 Tafel 方程联立求解。但是为了避免运算复杂,我们假设电流密度  $j$  在  $x$  方向是常数(该假设并不符合实际。 $x$  方向上的氧气浓度是变化的,因而局域电流密度也在变化,但是对于氧气浓度变化小的情况下,电流密度变化的影响是次要的)。根据恒定电流密度的假设,式(5.62)变成

$$\rho_{O_2}|_{x=X, y=C} = \bar{\rho}_{O_2}|_{x=0, y=channel} - M_{O_2} \frac{j}{4F} \left( \frac{1}{h_m} + \frac{H_E}{D_{O_2}^{eff}} + \frac{X}{u_{in} H_C} \right) \quad (5.63)$$

使用式(5.52),可以根据恒定流量 Sherwood 数  $Sh_F$  确定流场沟道中的  $h_m$  为

$$h_m = \frac{Sh_F D_{O_2}}{H_C} \quad (5.64)$$

把上述结果代入式(5.63)得到氧气分布的最终表达式为

$$\rho_{O_2}|_{x=X, y=C} = \bar{\rho}_{O_2}|_{x=0, y=channel} - M_{O_2} \frac{j}{4F} \left( \frac{H_C}{Sh_F D_{O_2}} + \frac{H_E}{D_{O_2}^{eff}} + \frac{X}{u_{in} H_C} \right) \quad (5.65)$$

式(5.65)告诉我们,氧气的密度随  $X$  的增大而线性减小<sup>④</sup>。换句话说,氧气浓度随着气体在沟道中的流动而线性耗尽。括号中的三项依次表示沟道尺寸  $H_c$ 、扩散层厚度  $H_E$  和入口流速  $u_{in}$  的影响。供应更多的氧气(增大  $u_{in}$ )可以改善质量传输,从而提高催化层的氧气密度。相似地,减小扩散层厚度  $H_E$  也可以增大催化层的氧气密度。沟道尺寸  $H_c$  的影响比较难以计算,因为  $H_c$  在括号中的第一项和第三项都出现了。但是,如果我们假设供应给燃料电池的气体总量(包括体积和质量)是常数,那么

$$N_{总} = u_{in} H_c = \text{常数} \quad (5.66)$$

因此,如果氧气的供给速度是常数,那么最后一项中的  $u_{in} H_c$  是固定的。在这种情况下,减小沟道尺寸  $H_c$  将增大氧气密度。根据式(5.65)测算的氧气分布的示例如图 5.11 所示。

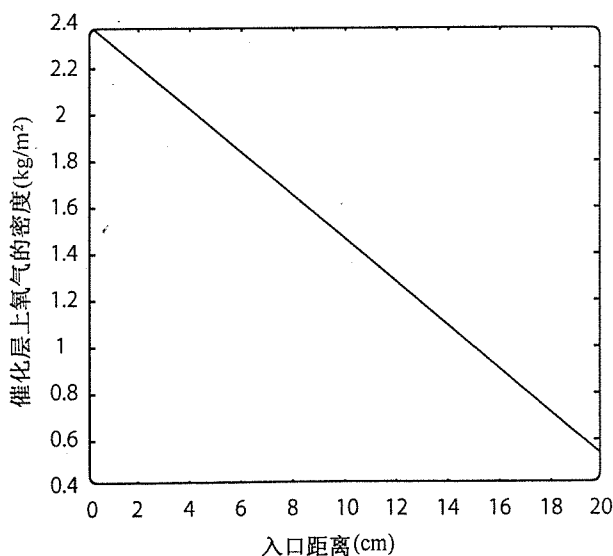


图 5.11 根据式(5.65)测算得到的氧气密度分布,条件如下:电极孔隙率  $\epsilon = 0.4$ ;进口气体压强  $p = 2 \text{ atm}$ ;模型温度  $T = 80^\circ\text{C}$ ;电流密度  $j = 1 \text{ A/cm}^2$ ;进口气体速度  $u_{in} = 10 \text{ cm/s}$ ;沟道高度  $H_c = 0.1 \text{ cm}$ ;电极厚度  $H_E = 0.035 \text{ cm}$ ;Sherwood数  $Sh_F = 2.71$

### 5.3.4 流场结构设计

**流场结构材料** 对于多数主要部件,流场结构是为两个主要目的服务的:(1) 提供反应气体并排出生成物,(2) 收集燃料电池产生的电流。除了这些看似简单的任务外,流场结构还需要服从于一套极具挑战性的材料选择标准:

- 高电导率;
- 高抗腐蚀性;

<sup>④</sup> 参见习题 5.8。



- 高化学相容性;
- 高热导率;
- 高气密性;
- 高机械强度;
- 低质量,小体积;
- 制备的简易性;
- 成本效率(性价比)。

低温燃料电池流场极板最常用的材料是石墨。石墨除了(1)制备简易性、(2)成本和(3)高机械强度之外,满足上面讨论的大多数标准。因为昂贵的加工条件和材料固有的易碎特性,使这些标准无法得到满足。令人吃惊的是,石墨的加工是如此之昂贵以至于石墨极板的成本占到整个燃料电池成本的一半<sup>[20]</sup>。石墨的替代品有不锈钢等耐腐蚀金属<sup>[21,22]</sup>。总的说来,金属极板和石墨极板相比制作成本较为低廉且机械强度较高。薄金属流场极板可以显著减小燃料电池系统的体积和质量。金属极板的一个关键问题是表面金属氧化层的形成,即使是一层很薄的金属氧化层也会增加流动极板和电极之间的接触电阻,从而导致燃料电池性能的退化<sup>[21~24]</sup>。这个问题可以通过表面涂覆耐腐蚀涂层而得以部分解决<sup>[23,24]</sup>,尽管这些涂层的长期稳定性还需要改善。

高温燃料电池的流场极板常常使用亚铬酸钼等陶瓷(高温)或不锈钢(中温)制作。在SOFC和MCFC中,流场极板的稳定性和耐用性最为关键,因为在高工作温度下降解效应大大增强。同样,在热循环过程中,极板材料和电极材料的任何热失配都会产生严重的机械应力。因此,流场极板的热特性应该和燃料电池系统的其他部分严格匹配。某些SOFC设计,如管状SOFC,并不需要流场极板,并且避免了高温密封问题。这些设计将在第9章中讨论。

**流场结构图案** 正如我们前面提到的,流场极板包括了数十乃至数百个精细沟道(或者“沟槽”)使气流分布于燃料电池的整个表面。流场沟道的形状、尺寸和图形都对燃料电池的性能有显著的影响。选择合适的流场图形对PEMFC尤其关键。在PEMFC中,流场设计的焦点在于阴极一侧的排水能力。不当的流场极板设计会使得某些区域泛滥着液态水,因此导致气体通道受到阻塞,单电池的输出电流减小。这些阻塞的区域不仅使性能下降,实际上也导致燃料电池的不可逆的破坏,这是因为在气体匮乏的区域电池极化可能局部翻转,导致腐蚀和材料的降解<sup>[25]</sup>。

尽管研究机构 and 研究人员所采用的流场图形多种多样,但其中大多数都属于以下3种基本图形类型(如图5.12所示):

1. 平行流场;

2. 蛇形流场;
3. 叉指形流场。

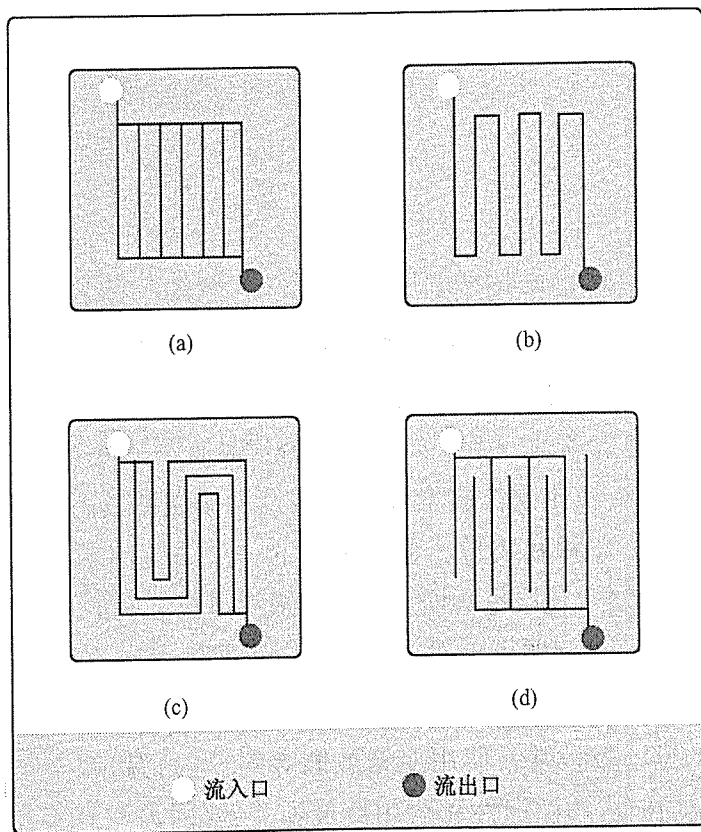


图 5.12 主要流场沟道的几何图形:(a) 平行;(b) 蛇形;(c) 平行蛇形;  
(d) 叉指形。流场沟道几何图形设计在于提供整个MEA表面的  
反应物的均匀分布,同时使压降损耗最小化,排水能力最大化

**平行流场** 在平行图案结构中,流体均匀地进入每一个直沟道并流出口(如图 5.13(a)所示)。平行图案的一个显著优点在于气体入口和出口之间的总压降较低。但是当流场的宽度相对较大时,每个沟道中的流体分布可能是不均一的。这就引起沟道某些区域的水的积累,从而导致质量传输损耗的增加(和相应的电流密度的减小)。有些燃料电池研究者(IFC, Energy Partners)在便携式燃料电池系统中应用了这种沟道类型。

**蛇形流场** 这是燃料电池基本结构中最常见的几何设计。蛇形图案的优点在于水的排除能力。图形中只存在一个流动路径,因此液态水被推动着离开沟道[参见图 5.13(b)]。遗憾的是,在大面积单元中,蛇形设计导致了很大的压降。人们研究了一些蛇形设计的变种,如平行蛇形结构。这个混合结构集合了蛇形图案和平行图案的优点,这一图案的应用以 Ballard 公司的 PEMFC 电池组最为著名。

**叉指形流场** 叉指形设计促进了反应物气体在气体扩散层中的强制对流[参见图 5.13(c)]。根据最近的关注结果,研究表明该设计的水管理效果远优于其他设计,从而改善了质量传输<sup>[26]</sup>。气体扩散层中的强制对流导致显著的压降损耗,但是,有证据表明使用非常小的沟脊间距有助于改进这一主要问题<sup>[27]</sup>。

除了沟道图形以外,沟道的形状和尺寸同样对性能有很大的影响<sup>[23,27~30]</sup>。这些参数最好通过计算机数值模拟来研究。在下一章里我们将讨论此类的模拟技术,计算流体动力学 CFD 建模技术。

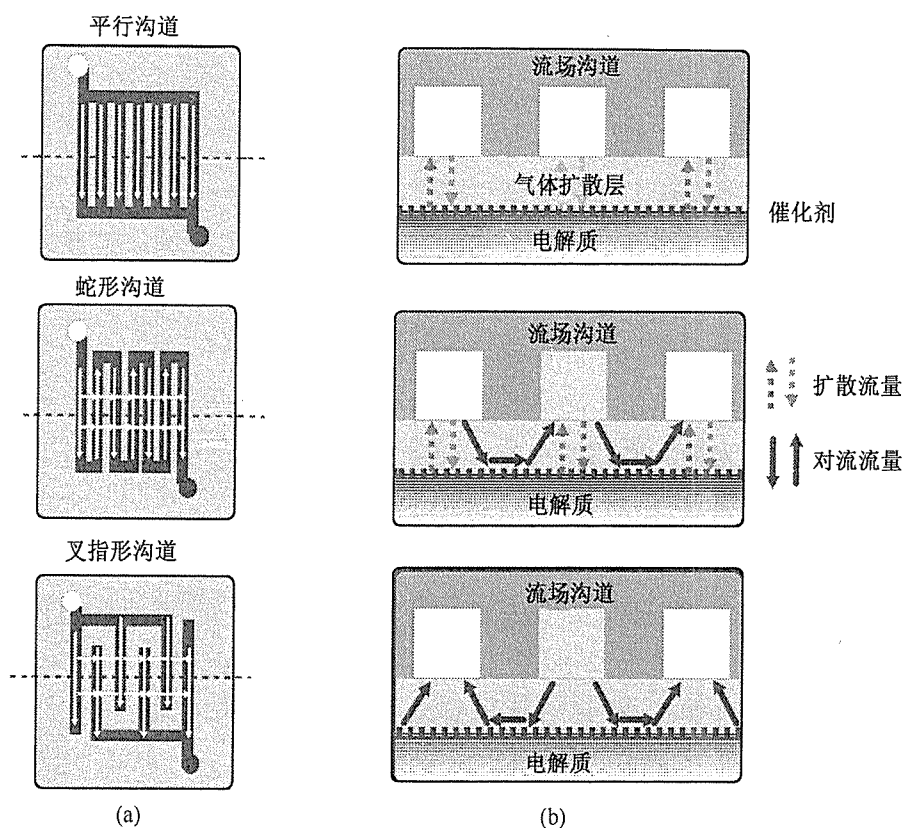


图 5.13 不同的流场沟道几何图形中的气体传输模式。每一种沟道类型导致电极中不同的对流传输方案

## 5.4 本章摘要

- 质量传输控制了燃料电池中反应物和生成物的供给和排除。
- 由于反应物的损耗(或生成物的淤塞)效应,不良的质量传输将导致燃料电池的性能损耗。
- 燃料电池电极中扩散占主导地位。燃料电池流场结构中,对流为质量传输的主要模式。
- 对流是指流体的体运动引起的某一物质的传输。扩散是指由浓度梯度引起的物质传输。

- 电极中扩散传输的限制导致极限电流密度  $j_L$ 。极限电流密度和燃料电池催化层中的反应物浓度降到 0 的点相互对应。燃料电池永远也不可能获得比  $j_L$  更高的电流密度。
- 反应物的耗尽同时影响了单电池能斯特电压和动力学反应速度。在这两种情况下,反应物的消耗导致了相似的损耗。该“浓度损耗”可以统一表示为  $\eta_{\text{conc}} = c[j_L/(j_L - j)]$ , 其中  $c$  表示由燃料电池的质量传输特性及其几何尺寸所确定的常数。
- 浓度损耗通常可以通过仔细考虑燃料电池流场沟道中的对流传输情况而有效地减小。
- 燃料电池流场沟道中的对流通通过雷诺数  $Re$  来描述。雷诺数是一个表示流体黏滞行为特性的无量纲参数。通常燃料电池中的气体流动为层流。
- 黏度  $\mu$  描述了流体为流动所受到的阻力。黏度可以被认为是流体中“内部摩擦”的度量。
- 混合气体的黏度依赖于温度和混合物的成分。
- 气体流过沟道需要有压力差来驱动。
- 流场沟道中的压力降主要是由流体和沟道壁的摩擦力引起的。该摩擦力由管壁的切应力  $\bar{\tau}_w$  决定其大小。压力降可以通过摩擦因数  $f$  确定,  $f$  依赖于雷诺数和沟道的几何尺寸。
- 尽管燃料电池流场沟道中的气体沿着流动沟道移动, 它们同样在流动沟道和电极之间传输。这就是人们所熟知的对流质量传输。对流质量传输是对流质量传输系数  $h_m$  描述的,  $h_m$  可以通过 Sherwood 数  $Sh$  加以计算。
- 可以建立一个简单的燃料电池质量传输二维模型来显示在流场沟道中反应物气体是如何从入口到出口逐渐消耗的。总的来说, 增加气体流速、减小沟道尺寸或减小扩散层厚度都将会改善沿流动沟道长度方向的质量传输情况。
- 流场图形的选择会极大影响质量传输损耗的大小。由于液态水会在阴极中形成, PEMFC 要求流场具有较高的排水能力。
- 蛇形或平行-蛇形流场是最常用的流场类型, 良好地折中了压降和排水能力。

## 习题

### 综述题

- 5.1 当其他条件相同时, 使用“合成空气”(21% 氧气, 79% 氮气) 的燃料电池的浓度损耗比使用空气(约 21% 氧气, 约 79% 氮气) 的燃料电池的浓度损耗高还是低? 论证你的答案。
- 5.2 讨论为什么在 SOFC 中阴极流场沟道设计不像 PEMFC 中那么重要。提示: 考虑 SOFC 的典型工作温度及其对  $j_L$  的影响。
- 5.3 讨论决定  $j_L$  的因素。列出至少 3 种增加  $j_L$  的方法。

## 计算题

- 5.4 利用式(5.10)计算标准条件下,给燃料电池阴极通入空气时的极限电流密度。假定只有  $O_2$  和  $N_2$ ,忽略水蒸气。假设扩散层的厚度为  $500\ \mu\text{m}$ ,孔隙率为 40%。
- 5.5 与图 5.5 所示曲线类似,保持  $j_L$  为  $2.0\ \text{A}/\text{cm}^2$ ,对于不同的  $c$  值生成一系列点。对  $c = 0.1, 0.05$  和  $0.01$  等情况分别求解。
- 5.6 考虑一个工作在  $800^\circ\text{C}$ ,  $1\ \text{atm}^{⑤}$  时的燃料电池,在阴极通入水蒸气摩尔分数为 0.1 的加湿空气。如果燃料电池使用直径为  $1\ \text{mm}$  的圆形流场沟道,求出保持层流时空气能达到的最大流速。把你的答案和例题 5.1 做比较。
- 5.7 在例题 5.1 的条件下估算工作在  $1\ \text{A}/\text{cm}^2$  下燃料电池所能达到的最大面积。假设化学当量数为 2,燃料电池两极都采用带沟脊的单直沟道,沟脊的厚度是沟道尺寸的一半。讨论为什么燃料电池沟道中的流动常常被认为是层流。
- 5.8 根据 5.3.3 节所示的燃料电池流场模型画出氧气沿沟道方向(催化层  $x$  方向)的分布图。假设  $u_{\text{in}} = 1\ \text{m/s}$ ,  $H_c = 1\ \text{mm}$ ,工作温度为  $80^\circ\text{C}$ 。利用式(5.6)和式(5.7)估算,当  $\epsilon = 0.4$ ,  $p = 1\ \text{atm}$  时的  $D_{O_2, H_2O}$  和  $D_{O_2, H_2O}^{\text{eff}}$  值。
- 5.9 按照与 5.3.3 节类似的建模步骤,推导沿燃料电池流体沟道方向(在催化层上)的水蒸气密度分布的表达式。
- 5.10 找出 5.3.3 节所示的燃料电池模型中沿沟道方向(在催化层上)的氧气密度分布,假定电压恒定,但电流不恒定。提示:用 Tafel 方程对  $j(X)$  建立一个初始微分方程。

⑤  $1\ \text{atm} = 101.325\ \text{kPa}$ ——编者注。

## 第6章 燃料电池模型

在前4章里,你已经学习了描述燃料电池基本工作的必要工具,现在是完成整幅图画的时候了。在本章中,你将把前面所学到的所有工具整合起来建立一个完整的燃料电池模型,模型将包括热力学(第2章)、反应动力学(第3章)、电荷传输(第4章)和质量传输(第5章)。把所有的这些知识放在一起似乎令人望而生畏,别担心,实际上却惊人的简单!哪怕只是一个并不复杂的燃料电池模型,其所具有的预测能力也能让你感到惊奇。此外,建模也是了解你在前4章里学到的材料如何结合成一个紧密单元的绝佳机会。

在论述简单的燃料电池模型这一整体图画之后,我们将研究一些较为精密复杂的建模方法的细节。其中之一为基于通量平衡的方法,它对建立 PEMFC 和 SOFC 模型都适用。更为复杂的是用于燃料电池建模的计算流体动力学(CFD)方法。CFD 模型能够运用数值方法模拟流场结构几何尺寸、流体力学、多相流和电化学反应之间的复杂的相互作用。这些更为精密复杂的建模技术具有一定的预测能力,将来燃料电池设计者就可以在燃料电池测试之前用电子手段较好地优化燃料电池。

### 6.1 把它们组合起来:一个基本的燃料电池模型

回忆这本书的第1章,我们注意到燃料电池的实际输出电压可以用热力学预测电压减去各种过电压损耗来表示:

$$V = E_{\text{thermo}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohmic}} - \eta_{\text{conc}} \quad (6.1)$$

式中,  $V$  表示燃料电池的工作电压;  $E_{\text{thermo}}$  表示燃料电池的热力学预测电压;  $\eta_{\text{act}}$  表示由反应动力学引起的活化损耗;  $\eta_{\text{ohmic}}$  表示由离子电阻和电子电阻引起的欧姆损耗;  $\eta_{\text{conc}}$  表示由质量传输引起的浓度损耗。

在前面4章里,我们确定了式(6.1)里每一个量的基本表达式。例如,在第3章里我们学到了活化损耗  $\eta_{\text{act}}$  可以用 Butler-Volmer 方程(或更简单的 Tafel 方程)来描述,我们甚至能够画出活化损耗对燃料电池性能影响的曲线图。在第4章和第5章中,我们能够画出描述电荷传输和质量传输对燃料电池性能影响的曲线图。正如式(6.1)所指出的,燃料电池的整体性能可以简单地由所有这些各种各样的损耗的组合的影响给出。上述概念的图例可由示意图 6.1 表示。从燃料电池热力学的预测电压开始,在图中逐一减去由于活化、欧姆电阻和浓

度影响引起的损耗,剩下的就是燃料电池的性能。燃料电池的净  $j-V$  特性(使用第3~5章中推导的  $\eta_{\text{act}}$ ,  $\eta_{\text{ohmic}}$  和  $\eta_{\text{conc}}$  的最简单的表达式)的数学表达式可写为

$$V = E_{\text{thermo}} - (a_A + b_A \ln j) - (a_C + b_C \ln j) - (j \text{ASR}_{\text{ohmic}}) - \left( c \ln \frac{j_L}{j_L - j} \right) \quad (6.2)$$

式中,  $\eta_{\text{act}} = (a_A + b_A \ln j) + (a_C + b_C \ln j)$ , 表示基于 Tafel 方程式(3.41)的自然对数形式的阳极(A)和阴极(C)的活化损耗;  $\eta_{\text{ohmic}} = j \text{ASR}_{\text{ohmic}}$ , 表示基于电流密度和 ASR 的欧姆电阻损耗[式(4.11)];  $\eta_{\text{conc}} = c \ln[j_L/(j_L - j)]$  表示基于式(5.25)的燃料电池浓度损耗, 其中  $c$  是一个经验常数。

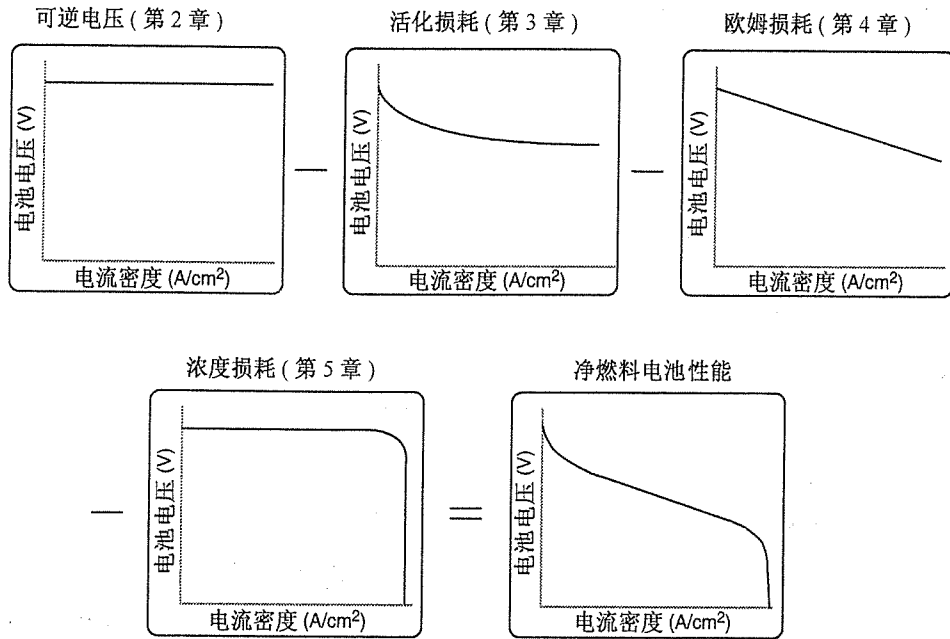


图 6.1 影响燃料电池性能的主要因素简述图。燃料电池的总体  $j-V$  性能可以由燃料电池的理想热力学电压减去由活化、传导和浓度所导致的损耗求出

因为我们在燃料电池动力学中采用了 Tafel 近似, 所以该模型只有在  $j \gg j_0$  时才有效。对于低电流密度区域的更为精细的建模, 需要采用 Butler-Volmer 方程的完整形式。最常用的形式中, 该简单模型有 7 个“拟合常数”:  $a_A$ ,  $a_C$ ,  $b_A$ ,  $b_C$ ,  $c$ ,  $\text{ASR}_{\text{ohmic}}$  和  $j_L$ 。但是对氢-氧燃料电池, 与阴极动力学损耗相比, 阳极动力学损耗常常可以忽略(消去  $a_A$  和  $b_A$ )。同样, 如果采用  $a, b, c$  的“第一法则”值, 我们知道它们实际上和两个更为基本的常数  $\alpha$  和  $j_0$  有关。在极其精简的情况下, 那么仅仅需要 4 个参数( $\alpha_A$ ,  $j_{0A}$ ,  $\text{ASR}_{\text{ohmic}}$  和  $j_L$ )即可。

在实际应用中, 我们发现通常需要一个附加项来反映大多数燃料电池系统的真实特性, 这个附加项  $j_{\text{leak}}$  是与由电流泄漏、气体渗透和不希望出现的副反应引起的寄生损耗相关联

的。在几乎所有的燃料电池系统中,由于这些寄生过程总会损耗一定量的电流,你可能会想到,我们在前面章节中已经略微提到过气体渗透。寄生电流损耗的净影响就是使燃料电池的工作电流偏移某一数值  $j_{\text{leak}}$ ,也就是说,燃料电池需要产生额外的电流来补偿由于寄生效应而损耗的电流。该损耗效应如图 6.2 所示,其数学表示为

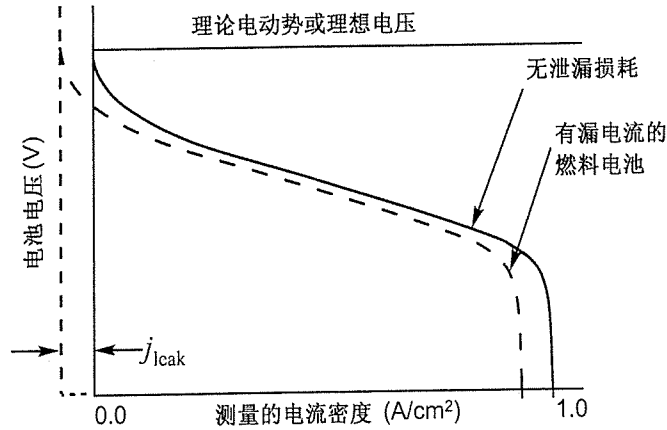


图 6.2 漏电流损耗对燃料电池整体性能的影响示意图。漏电流等效于使燃料电池的  $i - V$  曲线“水平偏移”,如图中虚线所示。它对燃料电池的开路电压( $y$ 轴截距)有显著的影响,使其减至热力学预测值之下

$$j_{\text{gross}} = j + j_{\text{leak}} \quad (6.3)$$

式中,  $j_{\text{gross}}$  表示燃料电池电极上产生的总电流;  $j_{\text{leak}}$  表示浪费的寄生电流;  $j$  表示我们能测量和使用的燃料电池的实际工作电流。在燃料电池模型中,  $\eta_{\text{act}}$  和  $\eta_{\text{conc}}$  应该根据  $j_{\text{gross}}$  确定,因为反应动力学和物质浓度受到了漏电流的影响。但是,  $\eta_{\text{ohmic}}$  应该根据  $j$  求解,因为只有燃料电池的工作电流才实际传导流经电池(由于电极上副反应或非电化学反应导致的漏电流会被白白浪费而不产生穿过电池的实际电流)。因此,我们可以重写燃料电池模型为下列的最终形式:

$$V = E_{\text{thermo}} - [a_A + b_A \ln(j + j_{\text{leak}})] - [a_C + b_C \ln(j + j_{\text{leak}})] - (jASR_{\text{ohmic}}) - \left( c \ln \frac{j_L}{j_L - (j + j_{\text{leak}})} \right) \quad (6.4)$$

最值得注意的是,漏电流的影响会使燃料电池的开路电压降到其热力学预测值之下。在高电流密度时,极限电流密度同样会因漏电流而减小。但是,在中等电流密度范围内,漏电流的影响显得次要或者可忽略。仔细观察图 6.2 中的两条曲线,它说明了这一效应的影响。

式(6.4)描述的燃料电池的简单模型实际上可以应用于无限种“假设”情形。例如,该模型可以用来比较一个典型的低温燃料电池(如质子交换膜燃料电池)和一个典型的高温燃料



电池(如固体氧化物燃料电池)的  $j-V$  特性。在典型的氢-氧 PEMFC 中,由于反应温度低,活化损耗很显著,但由于聚合物电解质的高电导率,欧姆损耗相对较小。相反地,欧姆损耗是氢-氧 SOFC 性能的主要影响因素,而由于反应温度高,活化损耗显得较为次要。

表 6.1 总结了氢-氧 PEMFC 和 SOFC 的典型参数。将这些参数代入我们的简单模型[参见式(6.4)]中得到如图 6.3 所示的  $j-V$  特性对比示意图。SOFC 模型中  $j_0$  值较大,要求对  $\eta_{\text{act}}$  套用完整的 Butler-Volmer 方程。另一个可选择的办法,因为 SOFC 中  $j_0$  的值非常大,Butler-Volmer 方程中的小  $\eta_{\text{act}}$  近似是完全适用的{回忆式(3.38),该近似表示为  $\eta_{\text{act}} \approx [RT/(nFj_0)]j$ }。

表 6.1 低温 PEMFC 和高温 SOFC 的典型参数总结

参数	PEMFC 的典型值	SOFC 的典型值
温度	350 K	1000 K
$E_{\text{thermo}}$	1.22 V	1.06 V
$j_0(\text{H}_2)$	0.10 A/cm <sup>2</sup>	10 A/cm <sup>2</sup>
$j_0(\text{O}_2)$	10 <sup>-4</sup> A/cm <sup>2</sup>	0.10 A/cm <sup>2</sup>
$\alpha(\text{H}_2)$	0.50	0.50
$\alpha(\text{O}_2)$	0.30	0.30
$\text{ASR}_{\text{ohmic}}$	0.01 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	0.04 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
$j_{\text{leak}}$	10 <sup>-2</sup> A/cm <sup>2</sup>	10 <sup>-2</sup> A/cm <sup>2</sup>
$j_L$	2 A/cm <sup>2</sup>	2 A/cm <sup>2</sup>
$c$	0.10 V	0.10 V

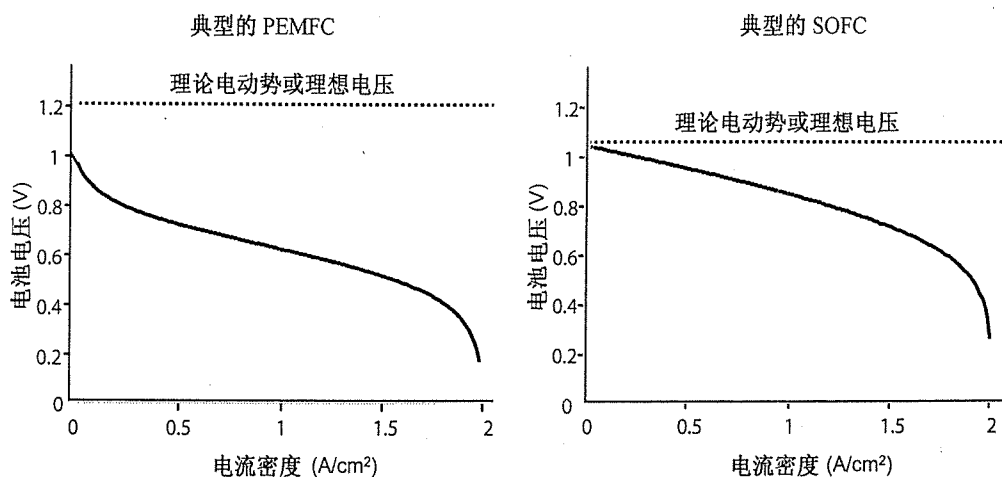


图 6.3 典型的 PEMFC 和 SOFC 的简单模型结果的对比。正如曲线形状所示,PEMFC 得益于较高的热力学电压,但受较大的动力学损耗的影响。SOFC 的性能主要受欧姆损耗和浓度损耗的影响。用于产生这些模型结果的输入参数见表 6.1

## 6.2 一维燃料电池模型

在前一节里我们讨论了一个简单的燃料电池模型,现在我们要来介绍 SOFC 和 PEMFC 的较为复杂的一维模型,该模型基于通量平衡的概念。通量平衡帮助我们追踪所有流入、流出和通过燃料电池的物质。基于通量平衡的模型在燃料电池文献中是很常见的。我们在本节中将要推导的模型实际上只是最近十年发展起来的常见于文献的模型的简化版本<sup>[8,31~36]</sup>。

基于通量平衡的模型对 PEMFC 和 SOFC 都适用。通常,PEMFC 较难建模,因为水能穿过质子交换膜传输,使流量平衡情况变得复杂;同样,在 PEMFC 中,水以液态形式存在,对液态水建模比水蒸气难得多。记住,在 SOFC 中,所有的反应物和生成物都是以气态形式存在(包括水),这使得建模相对简单;但是,SOFC 的建模可能由于其他因素而变得复杂,如不等温特性和热膨胀引起的机械应力。当把这些因素集成到结构化的 SOFC 模型中时,其复杂度将迅速变得令人望而生畏。因而,在现有模型中,我们将只集中讨论燃料电池的物质传输,通过追踪燃料电池模型内部的物质浓度分布情况,从而提取出电化学损耗和  $j-V$  曲线。

### 6.2.1 燃料电池中的通量平衡

一维通量平衡燃料电池模型开始于非常细致的簿记工作。为了生成一个精确的模型,所有流入、流出和穿过燃料电池的化学物质的通量都必须详细记录下来。图 6.4 所示为一维模型中所需的高阶通量的详细条目。在该图中,所有的通量都依次标出,每一个通量项的精确含义现在并不重要,该图使得我们能够追踪流入/流出阳极的  $H_2O$  和  $H_2$ 、流入/流出阴极的  $H_2O$ 、 $N_2$ 、 $O_2$  以及流动穿过电解质膜的  $H_2O$  和  $H^+$  (对于 PEMFC)或  $O^{2-}$  (对于 SOFC)的运动轨迹。

图 6.4 中的通量可以用通量平衡原理相互联系起来。通量平衡表达了这样一个理念,即流入必流出。在燃料电池中,所有通量都可以和一个特征通量——电流密度,或燃料电池的电荷通量联系起来。这里用一个例子说明电流密度[图 6.4(a)中的通量(flux)14]是如何与 PEMFC 中的其他通量相联系的。通过对图 6.4(a)中通量的仔细观测,我们可以得出

$$\text{flux } 14 = \text{flux } 5 = \text{flux } 1 - \text{flux } 4 = \text{flux } 8 - \text{flux } 13 \quad (6.5)$$

也就是说,燃料电池产生的电流密度必然等于穿过电解质的质子通量,而质子通量必然等于流入阳极催化层的氢气通量,而氢气通量又必然等于流入阴极催化层的氧气通量。数学表达式为

$$\frac{j}{2F} = \frac{J_{H^+}}{2} = J_{H_2}^A = 2J_{O_2}^C = S_{H_2O}^C \quad (6.6)$$

式中, $j$ ,  $F$ ,  $J$  分别代表电流密度( $A/cm^2$ )、法拉第常数( $96\,484\text{ C/mol}$ )和摩尔通量[ $\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$ ];

$J_{\text{H}_2}^A$  表示阳极中  $\text{H}_2$  的净通量(即流入氢气通量减去流出氢气通量),因为氢气净通量是流入氢气通量和流出氢气通量的差,它表示了燃料电池内部因为反应而消耗的氢气;同样地, $J_{\text{O}_2}^C$  表示阴极的氧气净通量。另外请注意,阴极中水的产生速率  $S_{\text{H}_2\text{O}}^C [\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)]$  等于氢气净通量(每消耗 1 摩尔氢气,将产生 1 摩尔水)。

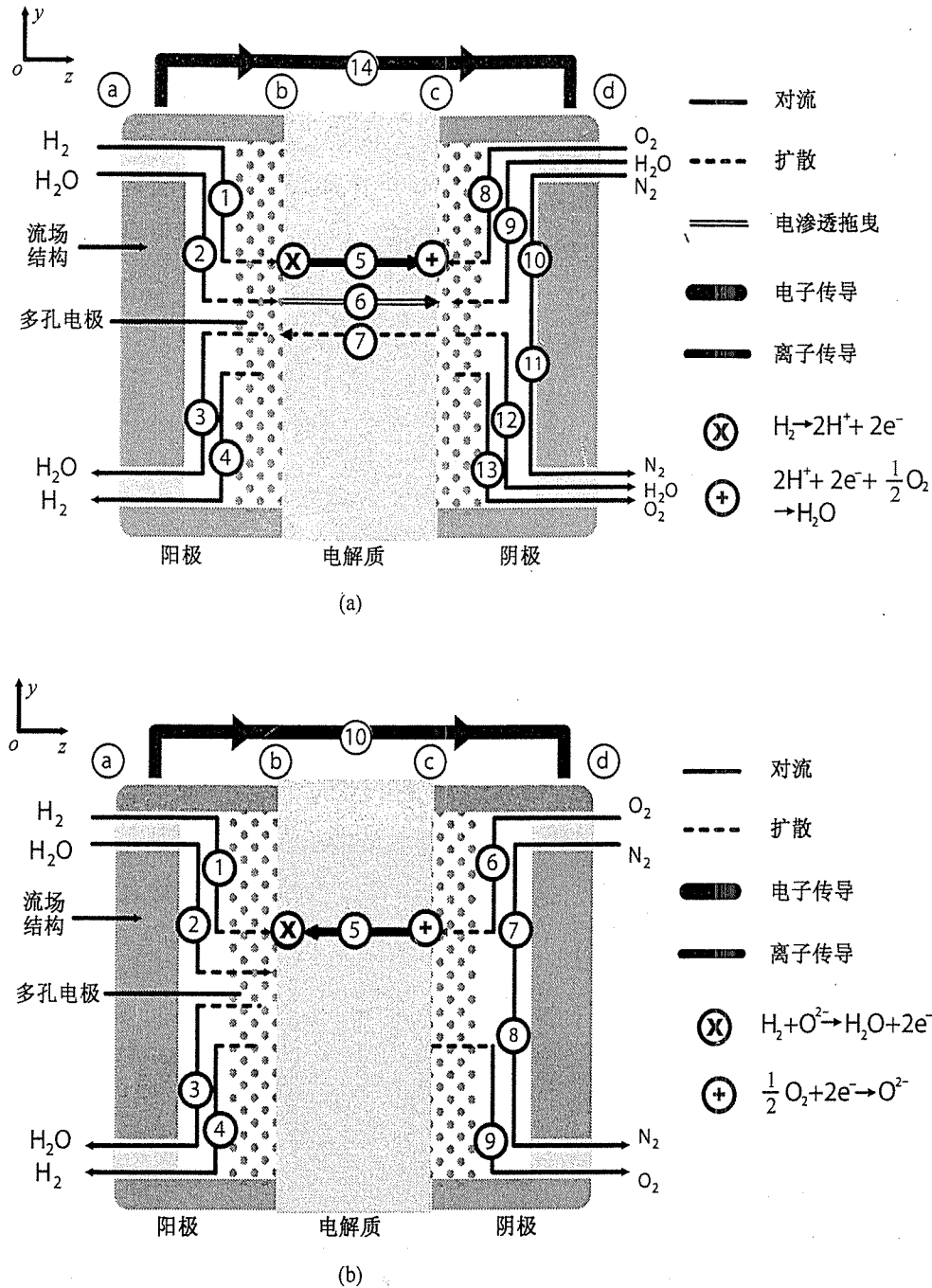


图 6.4 (a) 一维 PEMFC 和 (b) 一维 SOFC 模型的通量详述图。 (a) 在 PEMFC 中, 水( $\text{H}_2\text{O}$ ) 和质子( $\text{H}^+$ ) 传输穿过电解质; (b) 在 SOFC 中, 氧离子( $\text{O}^{2-}$ ) 传输穿过电解质

用类似的方法,下列水通量平衡也必然满足:

$$\begin{array}{ccccc} \text{flux 2} - \text{flux 3} & = & \text{flux 6} - \text{flux 7} & = & \text{flux 12} - \text{flux 9} - \text{flux 5} \\ \text{阳极} & & \text{膜} & & \text{阴极} \end{array} \quad (6.7)$$

也就是说,流入阳极催化层的水的净通量必然等于穿过电解质的水的净通量(由电渗透拖曳和反扩散水通量之间的平衡给定),这必然等于流出阴极催化层的水的净通量。注意,在阴极产生的水(通量 5)也必须包含在正确的通量平衡中。数学表达式为

$$J_{\text{H}_2\text{O}}^A = J_{\text{H}_2\text{O}}^M = J_{\text{H}_2\text{O}}^C - \frac{j}{2F} \quad (6.8)$$

式中,  $J_{\text{H}_2\text{O}}^A$ ,  $J_{\text{H}_2\text{O}}^M$ ,  $J_{\text{H}_2\text{O}}^C$  分别表示流入阳极催化层、穿过电解质、流出阴极催化层的净通量,  $j/2F$  表示由于电化学反应在阴极产生水的速率。

为了方便起见(参见例 4.4),我们引入了一个未知量  $\alpha$  来表示穿过膜的水通量和穿过膜的电荷通量的比值:

$$\alpha = \frac{J_{\text{H}_2\text{O}}^M}{j/(2F)} \quad (6.9)$$

根据式(6.6)和式(6.9),我们可以把式(6.8)用  $J$  和  $\alpha$  等项表示出来:

$$J_{\text{H}_2\text{O}}^C = \frac{j}{2F}(1 + \alpha) \quad (6.10)$$

现在通过联立式(6.6)、式(6.8)、式(6.9)和式(6.10),燃料电池中的所有通量可以用  $j$  和  $\alpha$  联系起来:

$$\frac{j}{2F} = \frac{J_{\text{H}^+}^M}{2} = J_{\text{H}_2}^A = 2J_{\text{O}_2}^C = \frac{J_{\text{H}_2\text{O}}^A}{\alpha} = \frac{J_{\text{H}_2\text{O}}^M}{\alpha} = \frac{J_{\text{H}_2\text{O}}^C}{1 + \alpha} \quad (6.11)$$

这是 PEMFC 模型中的主要通量平衡方程。该方程涉及的通量平衡原则与熟知的守恒定律相关,我们在推导式(6.11)的过程中使用了质量守恒定律、物质守恒定律和电荷守恒定律。

用相似的方法,我们可以建立如图 6.4(b)所示的 SOFC 的通量平衡方程:

$$\frac{j}{2F} = J_{\text{O}^{2-}}^M = J_{\text{H}_2}^A = 2J_{\text{O}_2}^C = -J_{\text{H}_2\text{O}}^A \quad (6.12)$$

SOFC 的总通量平衡比 PEMFC 的总通量平衡简单,因为只有氧离子( $\text{O}^{2-}$ )通过电解质传输。由于 SOFC 在阳极产生水,所以阳极的水通量等于电流密度。同样,阴极水通量必等于零。

当我们建立燃料电池的阳极、膜和阴极的控制方程时,它们必然全部都和式(6.11)(对于一个 PEMFC)或式(6.12)(对于一个 SOFC)相互关联。电流密度  $j$  常常是通量平衡中的已知量,用  $j$  的函数来求解模型方程组将能得到阴极催化层中氧气的浓度分布的详细信息,和电解质膜中水(或  $\text{O}^{2-}$ )的浓度分布的详细信息。从这些信息中,我们将计算出燃料电池的活化过电势和欧姆过电势,从而得以确定工作电压。

### 6.2.2 简化假设

有了燃料电池的物质通量平衡,就可以写出描述燃料电池内部物质如何移动和相互影响的方程,这些方程叫做控制方程。如果我们想要包含燃料电池内部发生的所有可能的过程,我们必须写出表 6.2 列出的所有项目的控制方程。为所有这些不同区域中的不同物质的每一种不同的现象建模实在烦琐,幸运的是,通过以下的简化假设,表 6.2 中的大多数项都可以在我们现有的模型中忽略:

1. 对流传输可以忽略。除了特殊情况外,求出对流的解析解是非常困难的。对流常常是燃料电池中主要的质量传输现象,但是,由于我们的模型是一维模型,所以我们可以忽略对流。如图 6.4 所示,对流传输主要是沿着  $Y$  轴方向,但在一维模型中,我们只考虑沿  $Z$  轴方向的传输。
2. 流场沟道中的扩散传输可忽略。在流场沟道中,扩散比对流弱得多,既然我们已经忽略了对流,流场沟道的扩散也能够被忽略(但是我们会忽略电极中的扩散)。
3. 假设所有的欧姆损耗都来自于电解质膜。对于大多数燃料电池,这是一个合理的假设,因为电解质中离子传导的欧姆损耗与其他欧姆损耗相比占主导地位(参见第 4 章)。该假设说明我们可以忽略发生在电极、催化层和流场沟道中的所有传导现象。
4. 忽略阳极反应动力学。在氢-氧燃料电池中,阳极活化损耗常常比阴极活化损耗小得多,因为氧气还原是最迟缓的过程(参见第 3 章)。我们假设燃料电池模型中动力损耗是由阴极催化层中的氧气浓度决定的(参见以下文本框)。
5. 假设催化层非常薄或表现为“界面”(没有厚度)。根据该假设,我们可以忽略催化层中的所有对流、扩散和传导过程,而专门关注反应动力学。对于大多数 PEMFC,该假设是合理的,因为催化层(约  $10\ \mu\text{m}$ )和电极( $100\sim350\ \mu\text{m}$ )相比非常薄。但是对于多数 SOFC,催化层和电极是一体的,离子传导和电化学反应可能发生于整个电极厚度中。然而,反应通常局限于与电解质相连的催化剂/电极的非常薄的区域内,在这种情况下,我们的假设仍然是合适的。
6. 最后一个而且相当大胆的假设就是水只以水蒸气的形式存在。对 SOFC,该假设是符合的,在典型的 SOFC 工作温度下只有水蒸气存在。然而在 PEMFC 中,我们可以预期水蒸气和液态水都是存在的,可是,遗憾的是,建立水气混合物的混合传输的模型是非常困难的(混合液-气传输模型被称为两相流模型,推导 PEMFC 的两相流模型是目前非常活跃的一个研究领域)。忽略两相流,我们的 PEMFC 阴极水分布结果将引入显著的误差,这会影响阴极过电势结果,使我们的模型有些不切实际。与实际情况的差别主要出现在高电流密度区域,这时阴极产生了大量的液态水,在实际燃料电池中,这会导致水漫溢,这是我们的模型无法涵括的现象。

表 6.2 完全 PEMFC(或 SOFC,用斜体表示)模型的描述

区域	对流	扩散	传导	电化学反应
<b>阳极</b>				
流场沟道	(1) $H_2, H_2O_{(g)}, H_2O_{(l)}$	(2) $H_2, H_2O_{(g)}, H_2O_{(l)}$	(3) $e^-$	—
	(1) $H_2, H_2O_{(g)}$	(2) $H_2, H_2O_{(g)}$	(3) $e^-$	—
电极	(1) $H_2, H_2O_{(g)}, H_2O_{(l)}$	(6) $H_2, H_2O_{(g)}, H_2O_{(l)}$	(3) $e^-$	—
	(1) $H_2, H_2O_{(g)}$	$H_2, H_2O_{(g)}$	(3,5) $e^-, O^{2-}$	(5) $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
催化剂	(1) $H_2, H_2O_{(g)}, H_2O_{(l)}$	(5) $H_2, H_2O_{(g)}, H_2O_{(l)}$	(3,5) $e^-, H^+$	(4) $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
	(1) $H_2, H_2O_{(g)}$	(5) $H_2, H_2O_{(g)}$	(3,5) $e^-, O^{2-}$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
电解质	—	(6) $H_2O_{(l)}$	(6) $H^+, H_2O_{(l)}$ <sup>a</sup>	—
	—	—	$O^{2-}$	—
<b>阴极</b>				
催化剂	(1) $N_2, O_2, H_2O_{(g)}, H_2O_{(l)}$	(5) $N_2, O_2, H_2O_{(g)}, H_2O_{(l)}$	(3,5) $e^-, H^+$	(6) $2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O_{(l)}$
	(1) $N_2, O_2$	(5) $N_2, O_2$	(3,5) $e^-, O^{2-}$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
电极	(1) $N_2, O_2, H_2O_{(g)}, H_2O_{(l)}$	(6) $N_2, O_2, H_2O_{(g)}, H_2O_{(l)}$	(3) $e^-$	—
	(1) $N_2, O_2$	$N_2, O_2$	(3,5) $e^-, O^{2-}$	(5) $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
流场沟道	(1) $N_2, O_2, H_2O_{(g)}$	(2) $N_2, O_2, H_2O_{(g)}, H_2O_{(l)}$	(3) $e^-$	—
	(1) $N_2, O_2$	(2) $N_2, O_2$	(3) $e^-$	—

注:6个关键假设,用括弧内的数字1~6表示,可以推出表6.3中的简化模型。

<sup>a</sup>精确地说,该水传输现象是由电渗透拖曳产生的(参见第4章)。为方便起见,由于它和质子传导的紧密联系而把它归入传导性一类。

上面所列出的简化假设明显地减少了我们建模的必要条件,如表6.3所示。

表 6.3 简化 PEMFC(或 SOFC,用斜体表示)模型的描述

区域	对流	扩散	传导	电化学反应
<b>阳极</b>				
流场沟道	—	—	—	—
电极	—	$H_2, H_2O_{(g)}$	—	—
	—	$H_2, H_2O_{(g)}$	—	—
催化剂	—	—	—	—
	—	—	—	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O_{(g)} + 2e^-$
电解质	—	$H_2O_{(g)}$	$H^+, H_2O_{(g)}$ $O^{2-}$	—
<b>阴极</b>				
催化剂	—	—	—	$2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O_{(g)}$
	—	—	—	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
电极	—	$N_2, O_2, H_2O_{(g)}$	—	—
	—	$N_2, O_2$	—	—
流场沟道	—	—	—	—

注:本表中建模的各项可用下一节中将要推导的控制方程来描述。

### SOFC 结构对建模假设的影响

在阳极支撑的 SOFC 结构中,上面所列出的一些模型假设被证明是有问题的。因为 SOFC 的组件非常脆,阳极电极、阴极电极和电解质都必须做得足够厚以起到支撑作用。因而,存在 3 种结构——阳极支撑的 SOFC、阴极支撑的 SOFC 和电解质支撑的 SOFC。对阳极支撑的 SOFC 结构建模时,上面所列出的建模假设不适用。例如,对于阳极支撑的 SOFC,我们可能没有忽略阳极反应损耗。这是因为在厚阳极结构中氢气的扩散极限可能导致严重的质量传输约束,因而无论多快的阳极反应动力学都存在高阳极反应损耗。所以,上文中所描述的假设只适用于阴极支撑和电解质支撑的 SOFC。

### 6.2.3 控制方程

现在我们必须列出表 6.3 中每个区域的合理的控制方程。实际上,在前面的章节里我们已经学过所有必需的控制方程。通过求解这些控制方程,可以确定燃料电池内部( $z$  方向) $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  和  $N_2$  的浓度是如何变化的。根据这些浓度曲线,就可以计算不同电流密度  $j$  下的质量传输过电势  $\eta_{conc}$ 、活化过电势  $\eta_{act}$  和欧姆过电势  $\eta_{ohmic}$ 。根据这些信息我们就能够构造一条  $j-V$  曲线。

**电极层** 我们先来写电极的控制方程。在电极中,我们需要为  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  和  $N_2$  的扩散过程建立模型。先来看式(5.7)里描述过的基本扩散模型的修正形式:

$$J_i = \frac{-pD_{ij}^{eff}}{RT} \frac{dx_i}{dz} \quad (6.13)$$

式中,  $x_i$  表示物质  $i$  的摩尔分数;  $p$  是电极上的总气压(Pa),它满足  $p_i = px_i$ 。该方程比式(5.7)方便得多,因为它是建立在气压而非浓度的基础上的,它可以用理想气体定律( $p_i = c_iRT$ )从式(5.7)直接推导出来。回忆第 5 章里如何基于电极结构的测量/假设孔隙率的方法利用式(5.6)~式(5.9)求出有效扩散率  $D_{ij}^{eff}$ 。

式(6.13)足以描述包含两种气体物质的扩散过程。但是在 PEMFC 阴极,常常存在 3 种气体物质( $N_2$ ,  $O_2$  和  $H_2O$ )。在这种情况下,我们需要采用如 Maxwell-Stefan 方程的多成分扩散模型。然而,因为在燃料电池里不存在  $N_2$  扩散通量(没有  $N_2$  的产生或消耗),所以我们可以简单地忽略氮气通量。这样,虽然牺牲了模型的精度,但能够采用只基于氧气和水的通量的简单二元扩散模型。对更为精确的多成分模型的使用感兴趣的学生可以直接看下面文本框的说明。

#### 燃料电池的扩散模型

##### 二元扩散模型

对于简单的情况,扩散的速率和浓度梯度直接成正比(参见第 5 章):

$$J_i = -D_{ij} \frac{dc_i}{dx} \quad (6.14)$$

该方程称为二元扩散的 Fick 定律,它适合于只有两种物质( $i$  和  $j$ )扩散的二元系统。二元系统的一个很好的例子就是加湿氢气流。在氢气和水蒸气的混合物里,唯一可能的扩散过程就是氢气(物质  $i$ )在水蒸气(物质  $j$ )中的扩散,反之亦然。二元扩散率  $D_{ij}$  可以用式(5.2)计算。二元扩散的 Fick 定律对于物质  $j$  在物质  $i$  中的扩散也同样起作用,这时,

$$J_j = -D_{ji} \frac{dc_j}{dz} \quad (6.15)$$

根据扩散通量的定义,  $J_i + J_j = 0$  的关系式始终成立,从而推出  $D_{ij} = D_{ji}$  (参见习题 6.6)

### Maxwell-Stefan 模型

当一个扩散过程里涉及三个或更多物质时,多成分扩散起作用。在低密度下,多成分气体扩散可以用 Maxwell-Stefan 方程<sup>[37]</sup>来近似:

$$\frac{dx_i}{dz} = RT \sum_{j \neq i} \frac{x_i J_j - x_j J_i}{p D_{ij}^{\text{eff}}} \quad (6.16)$$

该方程使得我们能够通过把构成混合物的其他所有物质  $j$  和物质  $i$  的相互作用的效果相加计算物质  $i$  在  $z$  方向上的分布。式中,  $x_i$  和  $x_j$  表示物质  $i$  和物质  $j$  的摩尔分数;  $J_i$  和  $J_j$  表示物质  $i$  和物质  $j$  的摩尔通量 [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ];  $R$  是气体常数 [ $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ];  $T$  是温度 (K);  $p$  是气体总压强 (atm);  $D_{ij}^{\text{eff}}$  是有效二元扩散率 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )。虽然在本书中由于数学复杂性我们不使用 Maxwell-Stefan 模型,但是在更为复杂的模型<sup>[8]</sup>中你可能发现它是有用的。

**电解质** 用扩散方程描述了电极中的气体传输后,现在我们来写电解质中的物质传输的控制方程。我们采用的控制方程取决于是为 SOFC 建模还是为 PEMFC 建模。

对于 SOFC,只需要考虑穿过电解质的  $\text{O}^{2-}$  通量。根据通量平衡方程式(6.12),我们可以用电流密度表示  $\text{O}^{2-}$  通量:

$$J_{\text{O}^{2-}}^M = \frac{j}{2F} \quad (6.17)$$

然后,根据式(4.11)确定欧姆电压损耗:

$$\eta_{\text{ohmic}} = j(\text{ASR}_{\text{ohmic}}) = j \left( \frac{t_M}{\sigma} \right) \quad (6.18)$$

式中,  $t_M$  表示电解质的厚度。为计算电解质的电导率  $\sigma$ ,我们采用式(4.62)的简化形式:

$$\sigma = \frac{A e^{-\Delta G_{\text{act}}/(RT)}}{T} \quad (6.19)$$

式中,  $A$  [ $\text{K}/(\Omega \cdot \text{cm})$ ] 和  $\Delta G_{\text{act}}$  ( $\text{J/mol}$ ) 常常用实验获得。



对于 PEMFC,由式(6.11)可知质子通量。但是,除了质子通量,我们还需要考虑电解质中水通量。水使得电解质电导率在很大范围内变化,因此,我们需要计算电解质中水的分布。在 Nafion 膜中,存在两种水通量:反扩散和电渗透拖曳。回顾式(4.44),我们可以计算这两种通量,从而得到膜中复合的水通量平衡如下:

$$J_{\text{H}_2\text{O}}^M = 2n_{\text{drag}} \frac{j}{2F} \frac{\lambda}{22} - \frac{\rho_{\text{dry}}}{M_m} D_\lambda \frac{d\lambda}{dz} \quad (6.20)$$

记住,式(6.20)中水含量  $\lambda$  不是常数,而是  $z$  的函数 [ $\lambda = \lambda(z)$ ]。通过求出水的分布  $\lambda(z)$ ,我们可以估算出电解质的电阻。该过程的例题和详细解释参见 4.5.2 节。

**催化剂** 催化层的控制方程非常简单。如之前讨论的,我们只考虑阴极反应动力学。因为阴极氧气分压强是决定阴极过电势的主要因素,所以我们可以采用 5.2.4 节 Butler-Volmer 方程的简化形式:

$$\eta_{\text{cathode}} = \frac{RT}{4\alpha F} \ln \frac{j c_{\text{O}_2}^0}{j_0 c_{\text{O}_2}} \quad (6.21)$$

式中,分母中的 4 代表每摩尔氧气分子的价电子数目。对于理想气体 ( $p = cRT$ ),上式变为

$$\eta_{\text{cathode}} = \frac{RT}{4\alpha F} \ln \frac{j}{j_0} p^C x_{\text{O}_2} \quad (6.22)$$

式中,  $p^C$  表示阴极总压强;  $x_{\text{O}_2}$  表示阴极催化层的氧气摩尔分数。注意,我们用 atm 作为压强  $p$  的单位,因而参考压强  $p_0$  即为 1 atm 大气压,不出现在上式中。

#### 6.2.4 范例

在前面的章节里我们建立了一维燃料电池模型的简化控制方程,现在我们可以引入几个范例来说明我们如何用上述模型求出 SOFC 和 PEMFC 的  $j-V$  预测曲线。

**一维 SOFC 模型范例** 对于一维 SOFC 范例,我们以图 6.4(b)为模型。根据式(6.13),阳极中  $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的传输可以描述为

$$\begin{aligned} J_{\text{H}_2}^A &= \frac{-p^A D_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}}{RT} \frac{dx_{\text{H}_2}}{dz} \\ J_{\text{H}_2\text{O}}^A &= \frac{-p^A D_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}}{RT} \frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} \end{aligned} \quad (6.23)$$

根据式(6.12),我们可以把  $J_{\text{H}_2}^A$  和  $J_{\text{H}_2\text{O}}^A$  与燃料电池的电流密度  $j$  联系起来。但是在与式(6.23)联立时还需要提供边界条件。幸运的是,我们知道(或可以强制)燃料电池入口处的  $x_{\text{H}_2}$  和  $x_{\text{H}_2\text{O}}$  值[图 6.4(b)中界面“a”],这些入口参数值可以作为我们的边界条件。求解式(6.23)可以得到阳极中氢气浓度和水浓度的线性分布:

$$\begin{aligned}
 x_{\text{H}_2}(z) &= x_{\text{H}_2}|_a - z \frac{jRT}{2Fp^A D_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}} \\
 x_{\text{H}_2\text{O}}(z) &= x_{\text{H}_2\text{O}}|_a + z \frac{jRT}{2Fp^A D_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}}
 \end{aligned} \tag{6.24}$$

求解阳极-膜界面[图 6.4(b)中界面“b”]处的氢气浓度和水浓度得到

$$\begin{aligned}
 x_{\text{H}_2}|_b &= x_{\text{H}_2}|_a - t^A \frac{jRT}{2Fp^A D_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}} \\
 x_{\text{H}_2\text{O}}|_b &= x_{\text{H}_2\text{O}}|_a + t^A \frac{jRT}{2Fp^A D_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}}
 \end{aligned} \tag{6.25}$$

式中,  $t^A$  表示阳极厚度。根据类似的过程, 我们也可以求出阴极的氧气分布:

$$x_{\text{O}_2}|_c = x_{\text{O}_2}|_d - t^C \frac{jRT}{4Fp^C D_{\text{O}_2, \text{N}_2}^{\text{eff}}} \tag{6.26}$$

注意, 我们忽略了氮气分布, 因为氮气的通量为 0 (燃料电池中既不产生也不消耗氮气)。确定阴极催化层内的氧气浓度之后, 我们可以联立式(6.26)和式(6.22)计算阴极过电势

$$\eta_{\text{cathode}} = \frac{RT}{4\alpha F} \ln \left\{ \frac{j}{j_0 p^C \left[ x_{\text{O}_2}|_d - t^C jRT / (4Fp^C D_{\text{O}_2, \text{N}_2}^{\text{eff}}) \right]} \right\} \tag{6.27}$$

因为在上式中解决了氧气浓度问题, 我们实际上还可以同时计算出活化损耗和浓度损耗。那么, 剩下的就只有计算欧姆损耗了。根据式(6.18)和式(6.19), 我们可以求解欧姆损耗如下:

$$\eta_{\text{ohmic}} = j(\text{ASR}_{\text{ohmic}}) = j \frac{t^M}{\sigma} = j \frac{t^M T}{A e^{-\Delta G_{\text{act}}/(RT)}} \tag{6.28}$$

最后, 求得燃料电池的电压为

$$\begin{aligned}
 V &= E_{\text{thermo}} - \eta_{\text{ohmic}} - \eta_{\text{cathode}} \\
 &= E_{\text{thermo}} - j \frac{t^M T}{A e^{-\Delta G_{\text{act}}/(RT)}} - \frac{RT}{4\alpha F} \ln \left[ \frac{j}{j_0 p^C \left\{ x_{\text{O}_2}|_d - t^C [jRT / (4Fp^C D_{\text{O}_2, \text{N}_2}^{\text{eff}})] \right\}} \right]
 \end{aligned} \tag{6.29}$$

式中,  $E_{\text{thermo}}$  表示燃料电池的热力学预测电压。

现在我们应用式(6.29)来预测一个实际 SOFC 的性能。以表 6.4 所列的参数值和条件为例, 计算电流密度为  $500 \text{ mA/cm}^2$  时该 SOFC 的输出电压:

$$\begin{aligned}
 \eta_{\text{ohmic}} &= 0.5 \text{ A/cm}^2 \times \frac{0.000 \text{ 02 m} \times 1073 \text{ K}}{(9 \times 10^7 \text{ s} \cdot \text{K/m}) \times e^{-(100 \text{ kJ/mol})/[8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \times 1073 \text{ K}]} \\
 &= (0.5 \text{ A/cm}^2) \times (0.176 \Omega \cdot \text{cm}^2) = 0.088 \text{ V}
 \end{aligned} \tag{6.30}$$

表 6.4 例题中所用 SOFC 的物理特性

物理特性	值
热力学电压, $E_{\text{thermo}}$ (V)	1.0
温度, $T$ (K)	1073
氢气入口摩尔分数, $x_{\text{H}_2} _a$	0.95
氧气入口摩尔分数, $x_{\text{O}_2} _d$	0.21
阴极压强, $p^c$ (atm)	1
阳极压强, $p^A$ (atm)	1
有效氢气(或水)扩散率, $D_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$1 \times 10^{-4}$
有效氧气扩散率, $D_{\text{O}_2, \text{N}_2}^{\text{eff}}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$2 \times 10^{-5}$
传输系数, $\alpha$	0.5
交换电流密度, $j_0$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	0.1
电解质常数, $A$ ( $\text{K}/\Omega \cdot \text{m}$ )	$9 \times 10^7$
电解质活化势能, $\Delta G_{\text{act}}$ (kJ/mol)	100
电解质厚度, $t^M$ ( $\mu\text{m}$ )	20
阳极厚度, $t^A$ ( $\mu\text{m}$ )	50
阴极厚度, $t^C$ ( $\mu\text{m}$ )	800
气体常数, $R$ [ $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ]	8.314
法拉第常数, $F$ (C/mol)	96 485

$$\eta_{\text{cathode}} = \frac{8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 1073 \text{ K}}{4 \times 0.5 \times 96\,485 \text{ C/mol}} \times \ln \left[ \frac{0.5 \text{ A/cm}^2}{0.1 \text{ A/cm}^2 \times 1 \text{ atm}} \times \frac{1}{0.210 - 0.0008 \text{ m} \times \frac{5000 \text{ A/m}^2 \times 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 1073 \text{ K}}{(4 \times 96\,485 \text{ C/mol}) \times 101\,325 \text{ Pa} \times 0.000\,02 \text{ m}^2/\text{s}}} \right] \quad (6.31)$$

$$= 0.158 \text{ V}$$

$$V = 1.0 \text{ V} - 0.088 \text{ V} - 0.158 \text{ V} = 0.754 \text{ V} \quad (6.32)$$

对于某一范围的电流密度重复上述过程,我们就可以轻易地构造整条  $j-V$  曲线。

**一维 PEMFC 模型范例** 现在我们来探究图 6.4(a)所示的 PEMFC 模型。就像 SOFC 阳极一样,我们必须考虑 PEMFC 阳极的氢气和水。由式(6.13)可以得到下列的模型方程组:

$$J_{\text{H}_2}^A = \frac{-p^A D_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}}{RT} \frac{dx_{\text{H}_2}}{dz} \quad (6.33)$$

$$J_{\text{H}_2\text{O}}^A = \frac{-p^A D_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}}{RT} \frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}}{dz}$$

该方程组看起来和 SOFC 阳极方程组(6.23)完全相同。但是,一个显著而重要的区别在于对于 PEMFC 模型来说  $J_{\text{H}_2\text{O}}^A$  是未知的,这是由于我们不知道通量平衡式(6.11)中的  $\alpha$ 。使用这一通量平衡信息,其中  $\alpha$  是一个未知数,上述方程组有下列的解:

$$x_{\text{H}_2}(z) = x_{\text{H}_2}|_a - z \frac{jRT}{2Fp^A D_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}} \quad (6.34)$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}}(z) = x_{\text{H}_2\text{O}}|_a - z \frac{\alpha^* jRT}{2Fp^A D_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}} \quad (6.35)$$

注意,在未知值  $\alpha$  加上 \*, 以免和传输系数(也用  $\alpha$  表示)相混淆。由以上方程组,我们可以计算阳极-膜界面的氢气和水的浓度[图 6.4(a)中界面“b”]:

$$x_{\text{H}_2}|_b = x_{\text{H}_2}|_a - t^A \frac{jRT}{2Fp^A D_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}} \quad (6.36)$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}}|_b = x_{\text{H}_2\text{O}}|_a - t^A \frac{\alpha^* jRT}{2Fp^A D_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}} \quad (6.37)$$

用类似的方法,我们可以得到阴极-膜界面“c”上氧气和水的浓度:

$$x_{\text{O}_2}|_c = x_{\text{O}_2}|_d - t^C \frac{jRT}{4Fp^C D_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}} \quad (6.38)$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}}|_c = x_{\text{H}_2\text{O}}|_d + t^C \frac{(1 + \alpha^*)jRT}{2Fp^C D_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}} \quad (6.39)$$

和前面一样,我们忽略了氮气通量以简化模型。与阳极解类似,阴极解一样包含未知数  $\alpha^*$ 。就像 SOFC 模型一样,一旦求出接触面“c”上的氧气浓度,我们就能通过式(6.27)计算阴极过电势。

PEMFC 模型的最大挑战在于找出欧姆过电势。关键的问题在于获得膜上水的分布,因为知道水的分布我们才能计算膜的电阻。我们可以通过求解膜中水的通量方程式(6.20)得到含有未知数  $\alpha^*$  的膜中水的分布。式(6.37)和式(6.39)作为边界条件。

式(6.20)的解已经在第 4 章解出[例 4.4 中的式(4.53)]:

$$\begin{aligned} \lambda(z) &= \frac{11\alpha^*}{n_{\text{drag}}^{\text{SAT}}} + C \exp\left(\frac{jM_n n_{\text{drag}}^{\text{SAT}}}{22F\rho_{\text{dry}} D_\lambda} z\right) = \frac{11\alpha^*}{2.5} + \\ &C \exp\left(\frac{j \text{ (A/cm}^2\text{)} \times 1.0 \text{ kg/mol} \times 2.5}{22 \times 96 \ 500 \text{ C/mol} \times 0.001 \ 97 \text{ kg/cm}^3 \times D_\lambda \text{ (cm}^2\text{/s)}} \cdot z \text{ (cm)}\right) \quad (6.40) \\ &= 4.4\alpha^* + C \exp\left(\frac{0.000 \ 598 \cdot j \text{ (A/cm}^2\text{)} \cdot z \text{ (cm)}}{D_\lambda \text{ (cm}^2\text{/s)}}\right) \end{aligned}$$

用式(6.40)我们可以求出阳极-膜界面“b”和阴极-膜界面“c”的水含量  $\lambda$  为

$$\lambda|_b = \lambda(0) = 4.4\alpha^* + C \quad (6.41)$$

$$\lambda|_c = \lambda(t^M) = 4.4\alpha^* + C \exp\left(\frac{0.000\,598 \cdot j \text{ (A/cm}^2\text{)} \cdot t^M \text{ (cm)}}{D_\lambda \text{ (cm}^2\text{/s)}}\right) \quad (6.42)$$

式中,  $t^M$  表示膜的厚度。到目前为止, 我们引用了两个未知量——式(6.42)中的  $C$  和式(6.37)和式(6.39)中的  $\alpha^*$ 。为了进一步求解, 我们需要将式(6.37)和式(6.39)中的水通量与式(6.41)和式(6.42)中的水含量联系起来。

正如在 4.5.2 节中所解释的, Nafion 的水含量是环境中水蒸气压强的非线性函数。因为这些非线性方程组求解起来非常复杂, 我们又引入了两个简化假设。

1. Nafion 膜中的水含量随着水的活度线性增加。因而, 我们采用式(4.34)的如下线性形式:

$$\lambda = 14a_w \quad (0 < a_w \leq 1) \quad (6.43)$$

$$\lambda = 12.6 + 1.4a_w \quad (1 < a_w \leq 3) \quad (6.44)$$

上述分段函数是图 4.11 中所示的实际水含量随水的活度变化的线性近似。

2. Nafion 中水的扩散率是常数。这是一个相当合理的假设, 因为水的扩散率在大多数水含量范围内变化不大。

因为  $a_w|_b = p^C x_{\text{H}_2\text{O}}|_b / p_{\text{SAT}}$ , 联立式(6.43)和式(6.37)可以得到

$$\lambda|_b = 14a_w|_b = 14 \frac{p^C}{p_{\text{SAT}}} \left( x_{\text{H}_2\text{O}}|_a - t^A \frac{\alpha^* j R T}{2F p^A D_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}} \right) \quad (6.45)$$

类似地, 对阴极联立式(6.39)和式(6.44)得到

$$\lambda|_c = 12.6 + 1.4a_w|_c = 12.6 + 1.4 \frac{p^C}{p_{\text{SAT}}} \left( x_{\text{H}_2\text{O}}|_d + t^C \frac{(1 + \alpha^*) j R T}{2F p^C D_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}} \right) \quad (6.46)$$

上面两个方程中, 我们假设对“b”有  $a_w < 1$ , 对“c”有  $a_w > 1$ 。在“b”, 水到 Nafion 的通量由水的消耗提供; 在“c”生成水。因为水在“b”损耗而在“c”生成, 水的活性假设是合理的。

根据我们建立的方程组体系, 现在来求解一个实际的例子。考虑表 6.5 所列的燃料电池的具体特性, 把这些特性值代入式(6.45)和式(6.46)得到

$$\begin{aligned} \lambda|_b &= 14 \frac{3 \text{ atm}}{0.307 \text{ atm}} \times \\ &\quad \left( 0.1 - 0.000\,35 \text{ m} \times \frac{\alpha^* \times 0.5 \text{ A} / 0.0001 \text{ m}^2 \times 8.314 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times 343 \text{ K}}{(2 \times 96\,485 \text{ C/mol})(3 \times 101\,325 \text{ Pa})(0.149 \times 0.0001 \text{ m}^2/\text{s})} \right) \quad (6.47) \\ &= 13.68 - 0.781\alpha^* \end{aligned}$$

表 6.5 例题中所用 PEMFC 的物理特性

物理特性	值
热力学电压, $E_{\text{thermo}}$ (V)	1.0
工作电流密度, $j$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	0.5
温度, $T$ (K)	343
蒸气饱和压强, $p_{\text{SAT}}$ (atm)	0.307
氢气摩尔分数, $x_{\text{H}_2}$	0.9
氧气摩尔分数, $x_{\text{O}_2}$	0.19
阴极水摩尔分数, $x_{\text{H}_2\text{O}}$	0.1
阴极压强, $p^C$ (atm)	3
阳极压强, $p^A$ (atm)	3
有效氢气(或水)扩散率, $D_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	0.149
有效氧气(或水)扩散率, $D_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	0.0295
Nafion 中水扩散率, $D_{\lambda}$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$3.81 \times 10^{-6}$
传输系数, $\alpha$	0.5
交换电流密度, $j_0$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	0.0001
电解质厚度, $t^M$ ( $\mu\text{m}$ )	125
阳极厚度, $t^A$ ( $\mu\text{m}$ )	350
阴极厚度, $t^C$ ( $\mu\text{m}$ )	350
气体常数, $R$ ( $\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$ )	8.314
法拉第常数, $F$ ( $\text{C}/\text{mol}$ )	96 485

$$\lambda|_c = 12.6 + 1.4 \frac{3 \text{ atm}}{0.307 \text{ atm}} \times \left( 0.1 + 0.00035 \text{ m} \times \frac{(1 + \alpha^*) \times 0.5 \text{ A} / 0.0001 \text{ m}^2 \times 8.314 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times 343 \text{ K}}{(2 \times 96485 \text{ C/mol})(3 \times 101325 \text{ Pa})(0.0295 \times 0.0001 \text{ m}^2/\text{s})} \right) \quad (6.48)$$

$$= 14.36 + 0.394\alpha^*$$

式(6.41)和式(6.42)则变成

$$\lambda|_b = \lambda(0) = 4.4\alpha^* + C$$

$$\lambda|_c = 4.4\alpha^* + C \exp\left(\frac{0.000598 \times 0.5 \text{ A}/\text{cm}^2 \times 0.0125 \text{ cm}}{3.81 \times 10^{-6}}\right) \quad (6.49)$$

$$= 4.4\alpha^* + 2.667C \quad (6.50)$$

现在把式(6.47)和式(6.49),及式(6.48)和式(6.50)等价起来,求出  $\alpha = 2.25$ ,  $C = 2.0$ 。

由式(4.38)和式(6.40),我们可以确定膜的电导率分布:

$$\sigma(z) = \left\{ 0.005193 \times \left[ 4.4\alpha + C \exp\left(\frac{0.000598 \times 0.5}{3.81 \times 10^{-6}} \cdot z\right) \right] - 0.00326 \right\} \times \exp\left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{343}\right)\right]$$

$$= 0.0784 + 0.0169 \exp(78.48z) \quad (6.51)$$

最后,我们可以用式(4.40)确定膜的电阻:

$$\begin{aligned} R_m &= \int_0^{t_m} \frac{dz}{\sigma(z)} = \int_0^{0.0125} \frac{dz}{0.0784 + 0.0169 \exp(78.48z)} \\ &= 0.117 \Omega \cdot \text{cm}^2 \end{aligned} \quad (6.52)$$

因而,该 PEMFC 中因为膜的电阻产生的欧姆过电势近似等于

$$\eta_{\text{ohmic}} = j \times \text{ASR}_m = 0.5 \text{ A/cm}^2 \times 0.117 \Omega \cdot \text{cm}^2 = 0.0585 \text{ V} \quad (6.53)$$

我们可以用式(6.27)求出阴极过电势如下:

$$\begin{aligned} \eta_{\text{cathode}} &= \frac{8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}(343 \text{ K})}{4 \times 0.5 \times 96485 \text{ C/mol}} \ln \left\{ \frac{0.5 \text{ A/cm}^2}{0.0001 \text{ A/cm}^2 \times 3 \text{ atm}} \times \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{\left[ 0.19 - 0.00035 \text{ m} \times \frac{5000 \text{ A/m}^2 \times 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \times 343 \text{ K}}{(4 \times 96485 \text{ C/mol})(3 \times 101325 \text{ Pa})(0.0295 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s})} \right]} \right\} \\ &= 0.135 \text{ V} \end{aligned} \quad (6.54)$$

最终,我们得到燃料电池电压为

$$V = 1.0 \text{ V} - 0.0585 \text{ V} - 0.135 \text{ V} = 0.806 \text{ V} \quad (6.55)$$

**气体消耗影响:一维 SOFC 模型的修正** 到目前为止,在所举例的模型中,我们假设燃料电池入口氢气和氧气是无限供给的。物理上,这表示图 6.4(b)的边界“a”和“d”的物质是保持其摩尔分数为某一常数的。但是,现在我们将考虑更实际一些的情况,即在边界上氧气可能由于氧气的供给和消耗的相对速度而呈耗尽状态。为了简单起见,我们用 SOFC 模型来说明这一修正,尽管相似的模型也可以在 PEMFC 模型中采用。我们也只考虑氧气耗尽效应。因为我们的模型一开始就忽略了阳极过电势损耗,故不考虑氢气耗尽。在阴极出口处(边界“d”),我们可以推导出如下表达式:

$$x_{\text{O}_2}|_d = \frac{J_{\text{O}_2, \text{outlet}}^C}{J_{\text{O}_2, \text{outlet}}^C + J_{\text{N}_2, \text{outlet}}^C} \quad (6.56)$$

式中,分母表示燃料电池阴极出口的总物质通量。上式简单地说明边界上氧气的摩尔分数是由出口氧气通量和出口总气体通量的比值决定。由于燃料电池消耗氧气,氧气的摩尔分数在“d”会减小。尽管我们在模型中固定了入口通量值,出口通量仍会随着氧气的利用(和工作电流密度相对应)而有所变化。

现在我们用已知值取代  $J_{\text{O}_2, \text{outlet}}^C$  和  $J_{\text{N}_2, \text{outlet}}^C$ 。由 SOFC 的通量平衡式(6.12),我们可以知道

$$J_{\text{O}_2, \text{outlet}}^C = J_{\text{O}_2, \text{inlet}}^C - J_{\text{O}_2}^C = J_{\text{O}_2, \text{inlet}}^C - \frac{j}{4F} \quad (6.57)$$

通常,在燃料电池工作中,氧气的入口通量  $J_{\text{O}_2, \text{outlet}}^C$  (和氢气的入口通量)是根据化学当量数加以调节的。化学当量数的概念在下面的文本框中有简要的介绍。根据化学当量数的定义

$$J_{\text{O}_2, \text{inlet}}^C = \lambda_{\text{O}_2} J_{\text{O}_2}^C \quad (6.58)$$

把上述等式代入式(6.57),我们就能够用化学当量数求解  $J_{\text{O}_2, \text{outlet}}^C$ :

$$J_{\text{O}_2, \text{outlet}}^C = (\lambda_{\text{O}_2} - 1) J_{\text{O}_2}^C = (\lambda_{\text{O}_2} - 1) \frac{j}{4F} \quad (6.59)$$

求解  $J_{\text{N}_2, \text{outlet}}^C$  就更容易了,因为没有氮气消耗,所以

$$J_{\text{N}_2, \text{outlet}}^C = J_{\text{N}_2, \text{inlet}}^C = \omega J_{\text{O}_2, \text{inlet}}^C = \omega \lambda_{\text{O}_2} J_{\text{O}_2}^C = \omega \lambda_{\text{O}_2} \frac{j}{4F} \quad (6.60)$$

式中,  $\omega$  表示空气中氮气对氧气的摩尔比值(一般情况下,  $\omega = 0.79/0.21 = 3.76$ )。

现在我们将式(6.59)和式(6.60)代入式(6.56),并求出  $x_{\text{O}_2}|_d$ :

$$\begin{aligned} x_{\text{O}_2}|_d &= \frac{(\lambda_{\text{O}_2} - 1)[j/(4F)]}{(\lambda_{\text{O}_2} - 1)[j/(4F)] + \omega \lambda_{\text{O}_2} [j/(4F)]} \\ &= \frac{\lambda_{\text{O}_2} - 1}{(1 + \omega)\lambda_{\text{O}_2} - 1} \end{aligned} \quad (6.61)$$

当  $\lambda_{\text{O}_2} = 1$  时,式(6.61)表明  $x_{\text{O}_2}|_d = 0$ , 因为所有的氧气都被燃料电池消耗了。

### 化学当量数

正如在 2.5.2 节中所描述的,为了使效率最大化,燃料电池常常工作在某个化学当量数下。化学当量数  $\lambda$  反映了燃料电池的反应物的供给速率和消耗速率之比,  $\lambda = 2$  表示对燃料电池提供了所需量的两倍的反应物。选择一个最优的  $\lambda$  是一个非常棘手的任务。大的  $\lambda$  是一种浪费,会导致额外的功率消耗和/或燃料损失;但是,随着  $\lambda$  减小趋近于 1, 反应物耗尽效应将变得越来越严重。显然,在燃料电池中,必须指定两个化学当量数——氢气当量数和氧气当量数。在 SOFC 模型中,我们根据进口通量和消耗通量的比值定义氢气和氧气的当量数:

$$\lambda_{\text{H}_2} = \frac{J_{\text{H}_2, \text{inlet}}}{J_{\text{H}_2}^A} \quad \lambda_{\text{O}_2} = \frac{J_{\text{O}_2, \text{inlet}}}{J_{\text{O}_2}^C} \quad (6.62)$$



直接把式(6.61)代入式(6.29),将气体耗尽效应加入 SOFC 模型,可以得到下列最终模型表达式:

$$\begin{aligned}
 V &= E_{\text{thermo}} - \eta_{\text{ohmic}} - \eta_{\text{cathode}} \\
 &= E_{\text{thermo}} - j \frac{t^M T}{A e^{-\Delta G_{\text{act}}/(RT)}} - \\
 &\quad \frac{RT}{4\alpha F} \ln \left[ \frac{j}{j_0 p^C \left( \frac{\lambda_{\text{O}_2} - 1}{(1 + \omega)\lambda_{\text{O}_2} - 1} - t^C \frac{j RT}{4F p^C D_{\text{O}_2, \text{N}_2}^{\text{eff}}} \right)} \right] \quad (6.63)
 \end{aligned}$$

采用和之前 SOFC 例题一样的燃料电池参数表,以及  $\lambda_{\text{O}_2} = 1.5$ ,  $j = 500 \text{ mA/cm}^2$ ,该修正模型为

$$\begin{aligned}
 \eta_{\text{cathode}} &= \frac{8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \times 1073 \text{ K}}{4 \times 0.5 \times 96485 \text{ C/mol}} \times \ln \left[ \frac{0.5 \text{ A/cm}^2}{0.1 \text{ A/cm}^2 \times 1 \text{ atm}} \times \right. \\
 &\quad \left. \frac{1}{\left( \frac{1.5-1}{(1+3.76) \times 1.5-1} - 0.0008 \text{ m} \times \frac{0.5 \text{ A/cm}^2 \times 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \times 1073 \text{ K}}{(4 \times 96485 \text{ C/mol}) \times (101325 \text{ Pa}) \times (0.00002 \text{ m}^2/\text{s})} \right)} \right] \quad (6.64) \\
 &= 0.228 \text{ V}
 \end{aligned}$$

$$V = 1.0 \text{ V} - 0.088 \text{ V} - 0.228 \text{ V} = 0.684 \text{ V} \quad (6.65)$$

注意,我们是怎样得到比第一个例子大得多的阴极过电势的。这是因为低  $\lambda_{\text{O}_2}$  值( $\lambda_{\text{O}_2} = 1.5$ )导致了显著的气体耗尽效应(在第一个例子中  $x_{\text{O}_2}|_d = 0.21$ ,在这个例子中  $x_{\text{O}_2}|_d = 0.0814$ )。

### 6.2.5 其他考虑因素

如果更深层次地考虑细节时,燃料电池模型很快变得更加困难。对于一维模型的情况,我们在 6.2.2 节如何做出一系列简化假设以使该体系便于处理。通过取消其中某些假设,可以建立一个更为精确的燃料电池模型。但是,这种精确是以极大增加复杂度为代价的。

涵括更广的燃料电池模型可以包括热效应或机械效应。燃料电池热学模型极其困难。需要考虑大量热流,包括经由燃料和空气流的对流式热传递、穿过燃料电池结构的传导式热传递、水的相变带来的热吸收/释放、电化学反应带来的熵损耗和由于各种各样的过电势引起的加热。同样,机械模型也非常具有挑战性。

大多数情况下,这些问题是通过基于数值方法采用复杂的计算机软件程序实现的。在下一节里,我们将介绍一种基于流体动力学(CFD)的燃料模型,该模型包含了我们在本章前部分忽略的大部分问题。

6.3 基于计算流体动力学的燃料电池模型(选读)

CFD 建模是一个广阔的研究领域。该领域错综复杂,完全超出了本书的范围。在这里,我们的目的仅仅是简要地介绍这一主题。在本节中,我们将采用 CFD 来模拟一个带有蛇形流场沟道的 PEMFC。我们引用这个蛇形流动沟道的例子是为了说明 CFD 的效用、优点和局限性,而不是讨论 CFD 背后详细的控制方程和理论。对 CFD 建模细节感兴趣的学生,可以在附录 E 里找到更多的讨论。

图 6.5 显示了蛇形沟道燃料电池的一个 CFD 模型。解析地模拟该燃料电池所包含的复杂的几何流场图形即使不是不可能也是非常困难的。幸运的是,基于计算机的数值建模是相当可行的。注意到图 6.5 所示的燃料电池的阳极和阴极的流场结构都采用了单蛇形沟道模式。阴极结构(空气一端)置于顶部,阳极结构(氢气一端)置于底部。空气入口和空气出口的位置都标在图上。表 6.6 概括了该燃料电池模型所使用的主要物理特性。

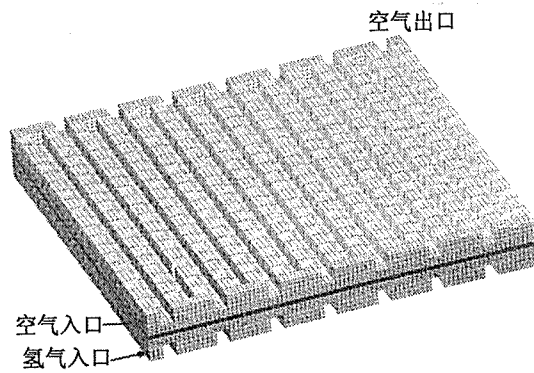


图 6.5 蛇形流场沟道燃料电池模型(沟道特征尺寸为 500  $\mu\text{m}$ )的视图。因为不存在任何重复单元,所以对整个物理区域建模

表 6.6 CFD 燃料电池模型中使用的物理特性

特性	值
燃料电池面积	14 mm $\times$ 14 mm
电极厚度, $t_g$	0.25 mm
催化层厚度, $t_c$	0.05 mm
膜厚度, $t_m$	0.125 mm
流场沟道宽度, $w_f$	0.5 mm
流场沟道高度, $t_f$	0.5 mm
脊宽度, $w_r$	0.5 mm
入口气体的相对温度	100%
温度, $T$	50 $^{\circ}\text{C}$
氢气入口流动速率	1.8 A/ $\text{cm}^2$
空气入口流动速率	1.9 A/ $\text{cm}^2$
出口压强	1 atm

注:气体流动速率是用等价电流密度项表示的。

图 6.6 表示根据 CFD 模型求出的  $j-V$  曲线。该  $j-V$  曲线实际上看起来和简单的燃料电池解析模型求出的曲线没有很大不同。不过,除了该  $j-V$  曲线之外,CFD 模型还可以研究和形象化几何尺寸的影响,这就是 CFD 的实力所在。例如,我们可以用 CFD 模型研究氧气在蛇形沟道图形中的分布,如图 6.7 和图 6.8 所示。图 6.7 显示了穿过蛇形图案中心的剖面图。阴极一侧在顶部,空气从左边的入口流入,传输到右边的出口,注意氧气的浓度是如何逐渐降低的。因此,燃料电池的性能是不均匀的,出口附近由于氧气流的耗尽产生的电流较少。图 6.8 显示了沟脊结构也会导致氧气耗尽。沟脊阻碍了扩散通量,导致局部“死区”。我们的 CFD 模型提供了性能改进的一些线索。例如,多重沟道设计和/或窄脊设计都有可能减轻氧气耗尽问题。

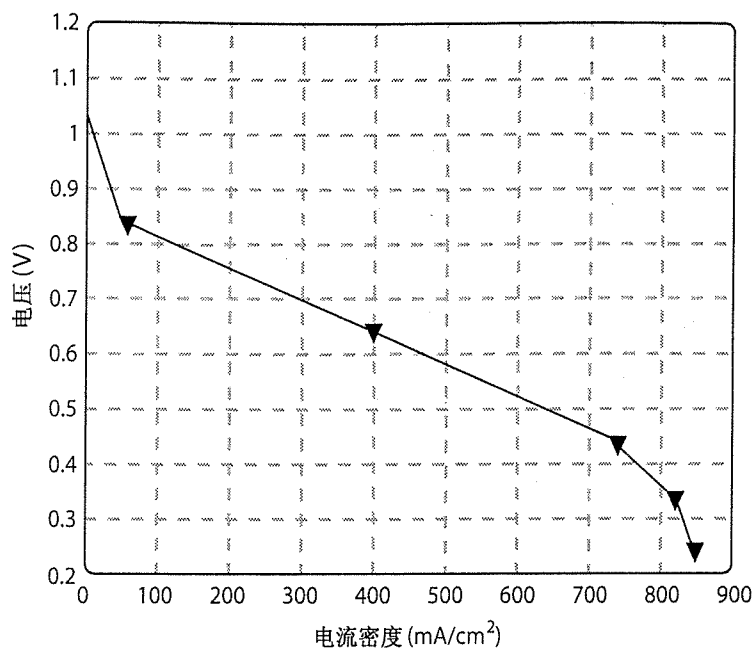


图 6.6 蛇形流场沟道模型的  $j-V$  曲线。活化损耗、欧姆损耗和浓度损耗可以很清晰地观察到

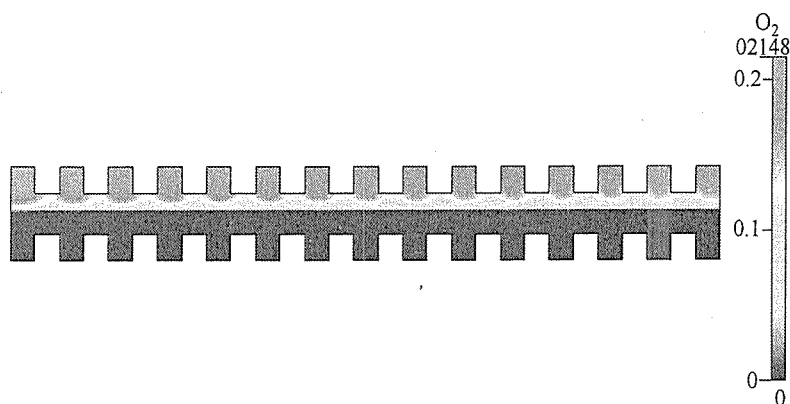


图 6.7 过电势为 0.8 V 时阴极的氧气浓度。穿过蛇形图案中心的剖面图显示流场沟道中的氧气浓度是如何从进口向出口缓慢减少的

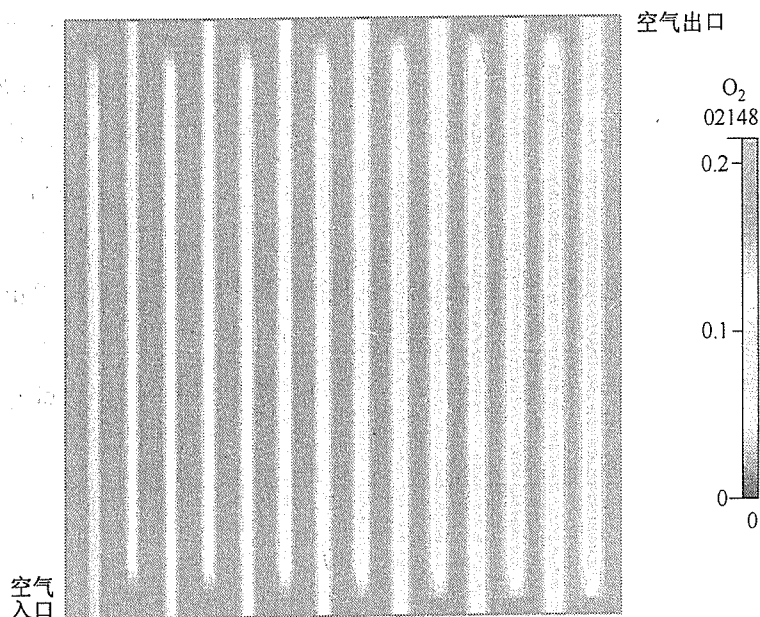


图 6.8 过电势为 0.8 V 时阴极的氧气浓度。该平面图说明沿阴极表面的氧气浓度分布。在沟脊下因为氧气流通受到阻碍可以观察到低氧气浓度

在一维或二维燃料电池模型中,这些几何效应很难观察到。CFD 建模提供的可视化工具成为一种非常直观地了解和探索燃料电池几何效应的方法。在实验研究很困难或不切合实际的情况下,CFD 显得尤其有用。所以,和实验结合起来使用,CFD 模型可以显著加快和增加燃料电池设计的过程。

## 6.4 本章摘要

燃料电池模型可用于理解和预测燃料电池行为。简单的模型可以用来理解基本的趋势(例如,当温度上升或压力下降时会发生什么)。复杂的模型可以用作设计指导(例如,当扩散层厚度从 500  $\mu\text{m}$  下降到 100  $\mu\text{m}$  时会发生什么)。所有的燃料电池模型都离不开假设,解释模型结果时,必须说明主要的假设和限制。

- 有 3 种主要的燃料电池损耗:活化损耗( $\eta_{\text{act}}$ )、欧姆损耗( $\eta_{\text{ohmic}}$ )和浓度损耗( $\eta_{\text{conc}}$ )。
- 建立简单的模型可以从燃料电池热力学电压减去 3 个主要的损耗项:  $V = E_{\text{thermo}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohmic}} - \eta_{\text{conc}}$ 。
- 为了精确反映大多数燃料电池的行为,必须引入一个附加损耗项,称为泄漏损耗  $j_{\text{leak}}$ 。
- 泄漏损耗  $j_{\text{leak}}$  与由于电流泄漏、气体渗透、多余的副反应等造成的寄生损耗有关。寄生电流损耗的净效应是使燃料电池的工作电流向左偏移某一给定量  $j_{\text{leak}}$ ,这相当于使燃料电池的开路电压下降到热力学预测值以下。

- 基本的燃料电池模型需要4个参数,两个参数( $\alpha$ 和 $j_0$ )用于描述动力学损耗,一个参数( $ASR_{ohmic}$ )用于描述欧姆损耗,还有一个参数( $j_L$ )用于描述浓度损耗。
- 通过改变几个基本参数就可以研究燃料电池众多方面的不同行为。
- 所有模型都包含假设,假设的数量和类型决定了模型的复杂度和精确度。
- 更为复杂的燃料电池模型使用守恒定律和控制方程组把燃料电池特性和基本物理原理联系起来。
- 燃料电池模型的控制方程组通过通量平衡和守恒定律相互联系。需要合适的边界条件进行求解。
- 在SOFC中,电极和电解质的几何尺寸对适当的模型假设的选择具有显著影响。
- 在PEMFC中,水分布的合理建模是最关键的。
- CFD燃料电池模型采用数值方法来模拟燃料电池行为。CFD建模能够对电化学和传输现象进行详细研究和直观显示。当实验研究很困难或不切合实际时,CFD尤为有用。作为燃料电池设计工具,CFD具有强大的应用前景和能力。

## 习题

### 综述题

- 6.1 把以下5种设定情况和图6.9中5条相应的假想的 $j-V$ 曲线一一对应。
- (a) 受限于极高的电解质阻抗的SOFC。
  - (b) 受到大漏电流损耗影响的PEMFC。
  - (c) 严重受限于低下的反应动力学的PEMFC。
  - (d) 欧姆电阻非常低的PEMFC。
  - (e) 受到反应物不足影响的SOFC。
- 6.2 从效率角度来看,图6.3中哪一种燃料电池更可取,PEMFC还是SOFC?
- 6.3 (a) SOFC电极中催化活化区域的厚度取决于以下几种因素的微妙平衡来决定:质子阻抗、电子阻抗、气体传输阻抗和电荷传输阻抗。请回答以下问题:
1. 当电极的气体传输阻抗增加时(如由于电极孔隙较小或者电极较厚等原因),催化活化区域变得(a)更厚、(b)更薄还是(c)没有影响?为什么?
  2. 当电极的离子阻抗增加时,催化活化区域(a)变厚、(b)变薄还是(c)没有影响?为什么?
  3. 当电极的电子阻抗增加时,催化活化区域(a)变厚、(b)变薄还是(c)没有影响?为什么?
  4. 当电极的电荷传输阻抗增加时,催化活化区域(a)变厚、(b)变薄还是(c)没有影响?为什么?

(b) 观察 SOFC 的典型  $j-V$  曲线, 讨论上面提到的哪一种阻抗通常起支配作用, 从而决定催化活化区域的厚度。

(c) 多数 PEMFC 的阴极一侧都采用较厚的催化层设计。为什么?

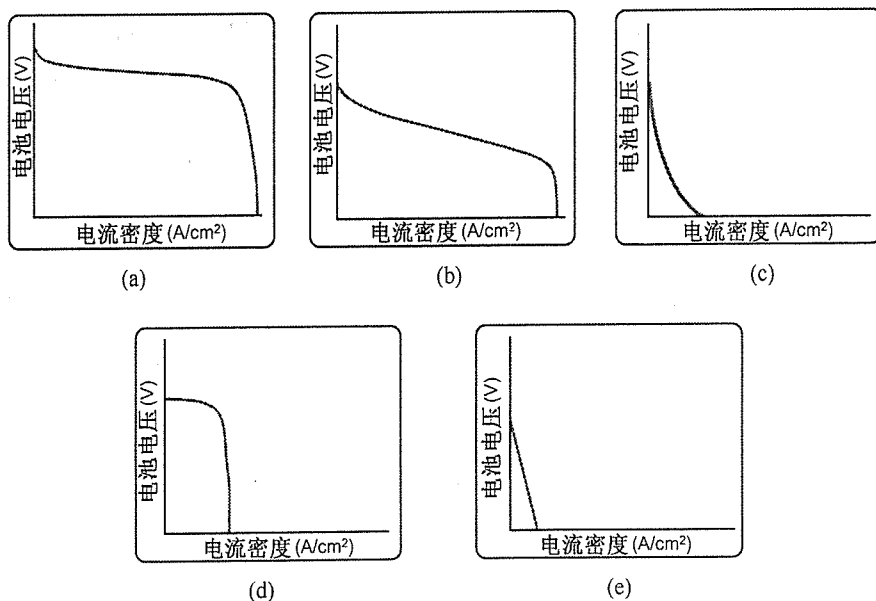


图 6.9 习题 6.1 相对应的曲线

### 计算题

- 6.4 估算  $j_{\text{leak}}$  对燃料电池开路电压的影响。假设一个只考虑阴极活化损耗的燃料电池简单模型 (即不考虑欧姆损耗或浓度损耗的影响)。对于典型的纯氢-氧的 PEMFC 阴极,  $j_0 \approx 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ,  $\alpha \approx 0.5$ 。用上述值求出当  $j_{\text{leak}} = 10 \text{ mA/cm}^2$  (标准温度与大气压下) 时由该漏电流导致的开路电压降的近似值。提示: 合理求解上述问题, 必须认真考虑应该使用 Butler-Volmer 方程的哪一种近似。用各种近似假设反复核对你的最终答案。
- 6.5 本题包括以下几个部分。依次完成每个部分, 你就能建立一个与书中讨论的模型相似的燃料电池的简单模型。
- 计算工作在 300 K 下通入常压的  $\text{H}_2$  和空气的 PEMFC 的  $E_{\text{thermo}}$ 。
  - 计算  $a_c$  和  $b_c$  (该 PEMFC 阴极 Tafel 方程的自然对数形式中的常数), 假设  $j_0 = 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ,  $n = 2$ ,  $\alpha = 0.5$ 。
  - 计算  $\text{ASR}_{\text{ohmic}}$ , 假定膜的电导率为  $0.1 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 厚度为  $100 \text{ } \mu\text{m}$ 。假设该电池没有其他形式的阻抗。
  - 计算阴极电极中空气中氧气的有效两相扩散系数。忽略水蒸气的影响 (只考虑  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$ ) 并假设阴极电极的孔隙率为 20%。

- (e) 给定  $\delta = 500 \mu\text{m}$ , 计算阴极的极限电流密度。
- (f) 假设  $c$  (浓度损耗方程中的几何常数) 的值为  $0.10 \text{ V}$ , 完成你的模型。假设  $j_{\text{leak}} = 5 \text{ mA/cm}^2$ , 忽略所有阳极效应。使用某种软件包, 画出你的模型的  $j-V$  和功率密度曲线。
- (g) 你所模拟的燃料电池的最大功率密度是多少? 功率密度的最大值出现在什么电流密度下?
- (h) 假设燃料的利用率为  $90\%$ , 你所模拟的燃料电池在最大功率密度点的总效率是多少?
- 6.6 根据  $J_i + J_j = 0$  和  $x_i + x_j = 1$ , 证明  $D_{ij} = D_{ji}$ 。提示: 使用式  $J_i = \rho D_{ij} (dx_i/dz)$ 。
- 6.7 证明 Maxwell-Stefan 方程式 (6.16) 满足  $x_1 + x_2 + \cdots + x_N = 1$ 。
- 6.8 (a) 画出本书中例题 (见 6.2.4) 一维 SOFC 模型 (不包含气体消耗修正) 的完整  $j-V$  曲线。
- (b) 画出欧姆过电势和阴极过电势随电流密度的变化曲线。并找出  $j-V$  曲线中的极限电流密度。
- 6.9 (a) 假定除了工作温度为  $873 \text{ K}$ , 其他特性与表 6.4 相同, 画出本书中例题一维 SOFC 模型的完整  $j-V$  曲线。
- (b) 画出欧姆过电势和阴极过电势随电流密度的变化曲线。与习题 6.8 的结果作比较, 哪一种过电势 (欧姆/阴极) 变化较大?
- 6.10 (a) 利用一维 SOFC 模型, 画出电解质支撑的 SOFC 的  $j-V$  曲线, 其中电解质厚为  $200 \mu\text{m}$ , 阴极厚为  $50 \mu\text{m}$ , 阳极厚为  $50 \mu\text{m}$ 。忽略阳极过电势, 使用表 6.4 提供的特性。
- (b) 假设燃料电池的工作温度为  $873 \text{ K}$ , 重复 (a) 中的步骤。解释为什么电解质支撑的 SOFC 不适合工作在低温下。
- 6.11 本书中的一维 SOFC 模型并未考虑阳极过电势。现在, 我们来考虑它。
- (a) 对阳极利用 Butler-Volmer 方程的线性近似:

$$j = j_0 \frac{p}{p_0} \frac{2\alpha F}{RT} \eta_{\text{act}} \quad (6.66)$$

显示阳极过电势可用下式模拟:

$$\eta_{\text{anode}} = \frac{RT}{2\alpha F} \frac{j}{j_0 p^A \left( x_{\text{H}_2} \Big|_a - T^A \frac{j RT}{2F p^A D_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}} \right)} \quad (6.67)$$

- (b) 根据表 6.1 和表 6.4 中的信息, 画出该 SOFC 模型的阳极过电势和阴极过电势。

- 6.12 (a) 画出阳极厚为  $1000\ \mu\text{m}$ , 阴极厚为  $50\ \mu\text{m}$  的阳极支撑的 SOFC 的  $j-V$  曲线。考虑由式(6.66)和式(6.67)得到的阳极过电势和阴极过电势。采用表 6.4 所提供的各项特性。
- (b) 画出该燃料电池的阳极过电势和阴极过电势。
- (c) 找出每种过电势曲线的极限电流密度。哪一个电极的损耗较大? 解释在阳极支撑的 SOFC 中忽略阳极过电势的结果。
- 6.13 (a) 画出本书中(6.2.4 节)一维 PEMFC 例题的完整  $j-V$  曲线图。
- (b) 画出欧姆过电势随电流密度的变化曲线。该曲线是否是线性? 如果不是, 请解释原因。
- 6.14 (a) 考虑氧气耗尽效应, 画出本书中一维 SOFC 例题的完整  $j-V$  曲线。假设氧气的化学当量数为 1.2。
- (b) 假设该燃料电池使用一个消耗燃料电池 10% 功率的空气泵来传送化学当量数为 1.2 的氧气。当化学当量数设为 2.0 时, 该泵消耗燃料电池 20% 的功率。忽略所有其他寄生负载。以上哪一种工作模式产生的功率更多? 认真计算两种工作模式下的功率密度曲线, 论述你的答案。



## 第7章 燃料电池表征

利用燃料电池的表征技术可以定量地比较燃料电池系统,区分电池设计的优劣。最有效的表征还能揭示燃料电池工作好坏的原因,要解释这些原因需要复杂的测试技术来查明电池工作性能的瓶颈。换言之,最好的表征技术能区分一个燃料电池内部损耗的各种来源:燃料渗漏、活化损耗、欧姆损耗以及浓度损耗。

正如前面几章中提到的,现场测试非常必要。通常,燃料电池系统的性能不能简单地通过求和其独立的内部组件的性能得到。除了各个组件自己的损耗之外,组件之间的界面常常对燃料电池系统的总损耗造成巨大的影响。所以,当燃料电池被集成并运行在实际工作条件下时,对燃料电池各方面的表征是重要的。

本章介绍和讨论了目前最常用、最有效的燃料电池表征技术。我们将重点介绍现场电学表征技术,因为这些技术提供了燃料电池工作时的各种有用信息。尽管我们着重于现场测试方法,但是很多非现场表征技术能有效地补充或强调现场测试技术提供的信息。所以我们也将讨论一些非现场技术。

### 7.1 我们关注哪些特性

首先,我们列出可能需要表征的各种燃料电池特性参数:

- 总体性能( $i-V$  曲线、功率密度);
- 动力学特性( $\eta_{\text{act}}, j_0, \alpha$ , 电化学活性表面积);
- 欧姆特性( $R_{\text{ohmic}}$ , 电解质电导率、接触电阻、电极电阻、内部接触电阻);
- 质量传输特性( $j_L, D^{\text{eff}}$ , 压强损耗、反应物/生成物均匀性);
- 寄生损耗( $j_{\text{leak}}$ , 副反应、燃料渗漏);
- 电极结构(孔隙率、弯曲率、电导率);
- 催化剂结构(厚度、孔隙率、催化剂负载、颗粒大小、电化学活性表面积、催化剂利用率、三相界面、离子传导率、电子传导率);
- 流场结构(压降、气体分布、电导率);
- 热产生/热平衡;
- 寿命问题(寿命测试、退化、循环、开启/关闭、失效、侵蚀、疲劳)。

这个列表当然不完整,然而它代表了一系列影响燃料电池整体性能和行为的特性、效应和问题,其中的一些特性影响甚微,而其他的一些特性对电池的性能有巨大的影响。我们怎样才能知道应该关注哪些特性?哪些特性对表征来说是最重要的?本质上来讲,这些问题的答案依赖于你的兴趣、你的目标和你希望了解的细节的程度。

在这一章中,我们将仅关注于一些最常用的表征技术。为了表征燃料电池,我们的目标主要依赖于以下两点原因:

1. 区分燃料电池的好坏;
2. 了解为何一个给定的燃料电池如此运作。

区分电池的好坏相当直接,这种区分通常由测量  $j-V$  性能得到;在感兴趣的电流密度下输出最高电压的燃料电池性能是赢家。当然,燃料电池  $j-V$  特性会随着如工作环境和测试步骤等因素而强烈变化。为了保证  $j-V$  特性比较的公正性,必须保证相同的工作环境、测试步骤和器件的历史等。另外, $j-V$  性能也是燃料电池创新的最终的“苛刻的测试”。例如,你研制了一种全新的极高导电性的电极或者一种不可思议的新型燃料电池催化剂。这非常好——但是只有当你把你的材料放入一个工作的燃料电池中并发现它能输出很高的性能时,才会受到科学界的认可。

要了解为何一个给定的燃料电池如此运作会更困难一些。通常,解决这个问题的最好方法是通过各种主要的损耗来评判燃料电池的性能:活化损耗、欧姆损耗、浓度损耗和泄漏损耗。如果我们能够在一定程度上决定各种损耗的相对大小,那么我们就接近于理解燃料电池的问题所在。例如,如果我们发现浓度损耗是致命因素,那么重新设计流场结构也许就能解决问题。在另一种情况中,测试有时能显示我们的燃料电池有一个很大的非正常的欧姆电阻,在这种情况下,我们可能应当检查电解质、电接触、导电层或者互联。

正如这些例子所显示的,诊断性的燃料电池测试应当能区分各种燃料电池损耗:  $\eta_{act}$ ,  $\eta_{ohmic}$  和  $\eta_{conc}$ 。在理想情况下,表征技术应当能决定燃料电池潜在的根本性质,如  $j_0$ ,  $\alpha$ ,  $\sigma_{electrolyte}$  和  $D^{eff}$ 。

在以下几节中,我们的目标就是特性表征。我们将从一些能描述燃料电池性能的整体量化信息的基本测试开始,然后讨论区分各种燃料电池损失的更复杂的表征技术。通过精心设计和仔细分析,其中一些测试可以用来测定如  $j_0$  或  $D^{eff}$  等基本特性。

## 7.2 表征技术总论

我们将燃料电池的表征技术分为两类:

1. 电化学表征技术(现场)。这些技术运用电化学变量如电压、电流、时间来表征燃料电池在工作条件下的性能。

2. 非现场表征技术。这类技术表征燃料电池中独立组件的结构或者性能的细节,但通常指测量那些脱离了电池运作环境的非组装且非工作状态的组件。

现场电化学表征方面,我们将讨论4种主要的方法:

1. 电流-电压( $j-V$ )测量法。最普遍使用的燃料电池表征技术, $j-V$ 法提供了对燃料电池性能和功率密度的整体的定量评估。
2. 电流干扰测量法。这种方法可以区分欧姆过程和非欧姆过程对燃料电池性能的影响。由于电流干扰法各式各样,并且直接快速,甚至可运用于高功率燃料电池系统,而且易于和 $j-V$ 法配合使用。
3. 电化学阻抗谱法(EIS)。这是一种能区分欧姆损失、活化损失和浓度损失的较为复杂的技术,但是,结果可能难以解释。另外,EIS相对费时,又难以应用到高功率燃料电池系统中。
4. 循环伏安法(CV)。这是另一种可以研究燃料电池反应动力学的复杂技术。像EIS一样,CV也是既耗费时间而且结果又难以解释。CV可能需要对测试中的燃料电池进行专门的修正,以及/或者需要使用额外的测试气体,如氩气或者氮气。

非现场表征方面,我们将讨论以下一些方法:

1. 孔隙率测定。高效的燃料电池电极和催化剂结构必须有高的孔隙率。有几种表征技术能测定样品结构的孔隙率,尽管其中许多是破坏性的测试。更复杂的技术甚至能测出近似的孔径大小分布。
2. Brunauer-Emmett-Teller(BET)表面积测量。燃料电池性能强烈依赖于极高催化剂表面积的利用率。有一些电化学技术能测出近似的表面积值,但是BET法能非现场高精度地测出几乎任何类型样品的表面积。
3. 透气性。如果孔隙不是遍布所有的区域,那么即使是高空隙率的燃料电池电极也可能不很透气。燃料电池电极中的质量传输需要我们除了测定孔隙率还要测定透气性。燃料电池的电极和催化剂层需要高的透气性,而电解质必须气密性很好。电解质的气密性检测对于超薄膜的开发至关重要,因为膜上的气体泄漏能引发灾难性问题。
4. 结构测定。检测燃料电池材料结构可以使用各种显微和衍射技术。说到结构,我们指的是颗粒大小、晶体结构、取向和形貌等。在开发新型的催化剂、电极或者电解质,或者运用新型的制备方法时,这种测定特别关键。
5. 化学测定。除了物理结构之外,表征燃料电池材料的化学成分也是非常重要的。幸运的是,有很多技术能用来进行化学成分和分析。最困难的常常是决定哪种技术最适合当前情形。

## 7.3 现场电化学表征技术

在以下的章节里,我们将详细讨论最常用的现场电化学表征技术。所有的燃料电池现场电化学表征技术依赖于对电流和电压的测量。当然,这些测量经常涉及包括电流和电压以外的其他变量。例如,我们也许想改变温度、气压、气流速率或者湿度。在所有这些情况中,我们试图回答这样的问题:一个给定的变量如何影响燃料电池的电流和电压? 电流和电压是燃料电池性能的“最终指示计”。

### 7.3.1 基本的电化学变量:电压、电流和时间

在一个电化学实验中,三个最基本的变量是电压( $V$ )、电流( $i$ )和时间( $t$ )。我们可以测量或控制系统的电压,可以测量或控制系统的电流,此外也可以测量或控制二者之一随时间的变化,就是这样。从电学测量的立场来看,我们无需做其他的事情。更进一步讲,由于电流和电压在燃料电池中关系紧密,我们不能同时独立地变化这两者。如果我们选择控制电压,那么系统的电化学特性就决定了电流;相反地,如果我们选择控制电流,那么系统的电化学特性就决定了电压。因为电流和电压之间的这种互相依赖性,所以实际上只有两类基本的电化学表征技术:恒电势技术和恒电流技术。

1. 恒电势技术。使用者控制系统的电压并测量产生的电流响应。“恒定”这种说法是一个历史差错。恒电势技术既可以是稳态的(控制电压在测量时间内恒定)也可以是动态的(控制电压随时间变化)。
2. 恒电流技术。使用者控制系统的电流并测量产生的电压响应。恒电流技术也可以是稳态的(控制电压在测量时间内恒定)或动态的(控制电流随时间变化)。

恒电势技术和恒电流技术都适用于燃料电池。例如,燃料电池  $j-V$  曲线通常可以使用稳态的恒电势测量或者恒电流测量得到。事实上,在稳态时,用恒电势技术或者恒电流技术来记录一个燃料电池的  $j-V$  曲线都无所谓——这两种测量方法就如同同一硬币的两面。在稳定状态下,一个系统在同一点的恒电势和恒电流的测量会得到相同的结果。换言之,如果一个燃料电池的稳态的恒电流测量为在外加电流为 1.0 A 的时候输出 0.5 V 电压,那么相同燃料电池的稳态的恒电势测量应该在外加电压为 0.5 V 的时候输出 1.0 A 电流。

对于短时间或者在非稳态情况下,恒电势测量和恒电流测量可能彼此有些偏差。这种偏差常常是因为一个系统没有足够的时间驰豫以达到稳态。事实上,由于缓慢的驰豫过程引起的相对于稳态的偏差有助于探索燃料电池的行为,这正是更复杂的动态技术所在。反映燃料电池动态行为的技术就是所谓的电流中断测量。我们将简要对比一下真正的稳态  $j-V$  测量技术和电流中断测量技术的不同:

- **稳态  $j-V$  测量。**保持燃料电池的电流,经过长时间的平衡,记录燃料电池电压的稳态数值。或者保持燃料电池的电压,经过长时间的平衡,记录燃料电池电流的稳态数值。
- **电流中断测量。**在时间  $t=0$  的时候突然施加(或者切断)电流,记录系统电压达到稳定状态的随时间的变化过程。

虽然时间不变技术能提供关于燃料电池的稳态性能的有用信息,但是动态(时间变化)技术更能真实有力地提供有关影响电池性能的各种损耗的深入理解。除了电流中断技术,另外两种强有力的动态技术,循环伏安法和电化学阻抗谱法,也将在本章详细介绍。让我们先简要比较一下这两种动态技术:

- **循环伏安法。**在这种动态技术中,施加在系统的电压随时间在感兴趣的电压窗口范围进行往返线性扫描。然后测量产生的循环电流随时间的响应,不过其将对循环电压扫描作图。
- **电化学阻抗谱法。**在这种动态测量技术中,将一种正弦微扰(常常是电压扰动)施加于系统,然后测量产生的电流响应的振幅和相移,该测量可以在相当宽的频率范围内进行,从而得到阻抗谱图。

上述所有这些技术都要求一个基本的燃料电池测试平台和一些标准电化学测量设备。因此,在进一步深入到这些技术细节之前,我们对燃料电池测试平台的基本要求做一个简要的了解。

### 7.3.2 基本的燃料电池测试平台要求

图 7.1 展示了一个用于燃料电池性能现场测量的基本测试平台。此图虽然是针对 PEMFC,但类似的结构也可应用于任何类型的燃料电池。由于燃料电池的性能很大程度上取决于其工作的环境条件,因此一个好的测试平台应当对工作压强、温度、湿度水平以及反应气体的流速提供灵活的控制。

质量流控制器、压力计和温度传感器可以不断地监控测试过程中燃料电池的工作条件。电化学测量仪器通常包括恒电势仪/恒电流仪和一个阻抗分析仪,与燃料电池连接在一起。这些测量装置至少有两个引出端:一个与燃料电池阴极相接,一个与燃料电池阳极相接。通常还会有第三个引出端作为参考电极。大多数商业化的恒电势仪可以进行一系列的恒电势/恒电流实验,包括  $j-V$  曲线测量、电流中断法和循环伏安法。电化学阻抗谱法通常需要一个专用的阻抗分析仪或者一个除了恒电势仪之外的附加单元。

图 7.1 显示的是一套完整的燃料电池测试平台,由此可以进行数十种可能的测量实验,而你首先希望进行的一个实验可能就是  $j-V$  曲线测试。

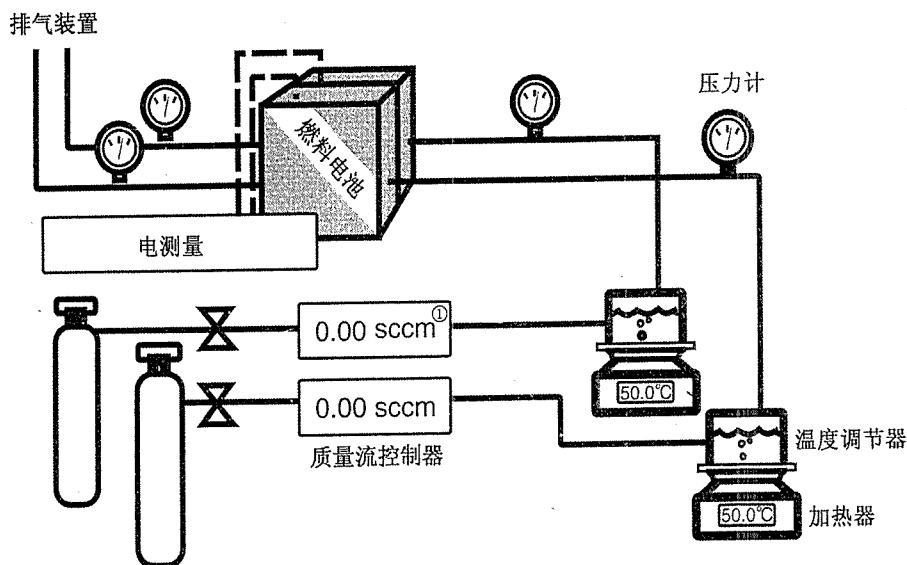


图 7.1 典型的燃料电池测试平台。压强、温度、湿度水平以及气体的流速均可以控制<sup>①</sup>

### 7.3.3 电流-电压测量

如前面介绍的,燃料电池的电流-电压响应,即  $j-V$  曲线(回忆图 1.9)最能反映燃料电池的性能。 $j-V$  曲线显示了燃料电池在给定电流密度情况下的电压输出。高性能的燃料电池损耗较小,因此在给定电流情况下会输出一个较高的电压。燃料电池  $j-V$  曲线通常由恒电势仪/恒电流仪系统测量,该系统从燃料电池提取一恒定电流同时测量相应的输出电压,通过渐渐提高所需电流就能测定燃料电池的整个  $j-V$  响应。

在测量燃料电池的  $j-V$  曲线时,需要注意以下要点:

- 必须保证稳态;
- 必须记录测试条件。

我们现在将详细说明这两点。

**稳态。**可靠的  $j-V$  曲线测量需要在处于稳定状态的系统中进行。稳态意味着电压和电流读数不随着时间改变。当我们需要燃料电池的电流时,电池的电压会下降以反映输出电流时的高损耗。但是,这种压降不是瞬时的,通常需要几秒钟、几分钟甚至几个小时使电压达到稳定的数值。这种延迟是由于一些微弱的变化产生的,例如温度的变化和反应物浓度的变化,这些都需要时间传至整个燃料电池。通常,燃料电池越大,达到稳态的过程越慢。对于一个大的汽车或者居住用燃料电池堆,遇到突发的电流或电压变化后常常需要 30 分钟来达到稳态。在燃料电池达到稳态之前,测量记录的电流或者电压要么特别高要么特别低。

<sup>①</sup> 体积流量单位的法定计量单位为立方米每秒;单位符号为  $\text{m}^3/\text{s}$ ;sccm 表示标况毫升每分钟。1 sccm =  $0.016\ 67 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ——编者著。

对于大型燃料电池系统, $j-V$ 曲线测量是一个乏味、耗时的过程。通常,测量在恒电流下进行,燃料电池连接到一个固定的电流源,监控电压响应直到它不再随时间显著地变化,记录下此时的电压。然后,电流源的电流被提升到一个新预设值,重复以上的过程。经常由于时间的限制,燃料电池 $j-V$ 曲线只有10到20个数据点,虽然数据较粗略,但是大致上足以勾勒出燃料电池的性能。

对于小型燃料电池,可以运用慢速扫描 $j-V$ 曲线的测量方法。在慢速恒电流扫描方法中,燃料电池需要的电流随时间从0 A到某一预设值逐渐扫描。随着电流上升,燃料电池的电压将持续下降。如果电流扫描得足够慢,那么得到的电流相对电压变化的图表代表了燃料电池 $j-V$ 曲线的一个假稳态版本。问题是,如何才能知道电流扫描得足够慢呢?我们可以在不同的扫描速度下进行一系列 $j-V$ 测量来得到答案。如果扫描速度太快,那么 $j-V$ 曲线就会过高;如果降低扫描速率不再影响 $j-V$ 曲线,那么说明扫描速率足够慢了。

**测试条件。**测试条件将显著地影响燃料电池的性能。因此,必须详细记录测试的运行条件、测试过程、装置的使用历史,等等。一个工作在 $80^{\circ}\text{C}$ 、5个大气压下及湿化氧气和湿化氢气中的“不良”PEMFC的性能可能好过一个工作在 $30^{\circ}\text{C}$ 、1个大气压下及干燥氧气和干燥氢气中的“良好”的PEMFC。但是,如果这两个电池在相同的条件下测试,那个真正“好”的燃料电池的性能会显而易见。

我们现在简要谈论以下需要记录的最重要的测试条件:

- **预热。**为了保证燃料电池系统处于一个很好的平衡状态,习惯上在电池表征之前会先进行一个标准的预热过程。典型的预热过程包括测试前让电池在固定电流下工作30~60分钟。不适当的预热燃料电池有可能导致电池具有较高的非稳态行为。
- **温度。**在测量过程中,记录并保持燃料电池内温度的恒定非常重要。不仅要测量燃料电池本身的温度,还要测量气体进出口的温度。复杂的技术甚至能实时监控燃料电池装置的温度分布情况。一般地,升高温度能提高动力过程和传导过程从而改善电池的性能(对于PEMFC,这只适用于 $80^{\circ}\text{C}$ 以下的情况,高于此温度就会出现膜干裂的情况)。
- **压强。**在燃料电池入口和出口都要监控气体压强。这样可以测定燃料电池的内部压强及其压降。增大电池压强能改进性能(但是,增加压强需要从压缩机或者鼓风机等获得额外的能量“输入”)。
- **流速。**通常用质量流控制器来设定流速。在 $j-V$ 测试过程中,主要有两种方法来处理反应物的流速。第一种方法,在整个测试过程中保持流速恒定但要足够高,以便即使是在最大的电流密度下也仍然有充足的供给,这种方法叫做**固定流速条件**。另一种方法,流速随着电流化学计量式地进行调整,使反应物供给和电流消耗的比值始终固定,这种方法叫做**固定化学计量条件**。应该使用同样的流速方法进行合理的 $j-V$

曲线比较。流速增加通常能改进性能(对于 PEMFC, 增加极端潮湿或者极端干燥的气体会扰乱燃料电池中的水平衡反而降低电池性能)。

- **压缩力。**对于大多数燃料电池装置, 有一优化的燃料电池压缩力使得其性能最佳, 因此我们应该关注并监控电池的压缩力。较低压缩力的电池会产生较高的欧姆损失, 而较高压缩力的电池会遭遇较高的压强或者浓度损失。

**$j-V$  曲线测量说明。**通常,  $j-V$  曲线测量被用来定量地描述燃料电池系统的整体性能。乍一看来, 似乎不可能从  $j-V$  曲线中独立分离出各种损耗部分(如活化损耗、欧姆损耗、浓度损耗)。然而使用 Tafel 等式和精细的数据分析能大致将活化损失分离出来。

在低的电流密度下, 欧姆损失相对于活化损失而言较小。所以我们可以忽略欧姆损失, 从数据中直接计算出近似的活化损失。在对数坐标中, 低电流密度的  $j-V$  曲线会显现线性形态, 如同 Tafel 等式(3.41)预计的。传输系数和交换电流密度能通过将数据拟合线得到。这条线能延伸至整个  $j-V$  曲线, 可以确定在每个电流密度下大致的活化损耗。图 7.2 简要解释了这个过程。

### 7.3.4 电化学阻抗谱法

虽然  $j-V$  曲线大体上定量地反应了燃料电池的性能, 而我们需要一种更成熟的测试技术来精确地区分一个燃料电池中所有的主要损耗源。电化学阻抗谱法是区分不同损耗的最常用的技术。

**EIS 基础。**像电阻一样, 阻抗是一种量度系统阻碍电流流动能力的量。和电阻不同, 阻抗可以是时间或者频率的变量。回忆我们如何用欧姆定律定义电阻  $R$  为电压和电流的比值:

$$R = \frac{V}{i} \quad (7.1)$$

依此类推, 阻抗  $Z$  是随时间变化的电压和随时间变化的电流的比值:

$$Z = \frac{V(t)}{i(t)} \quad (7.2)$$

阻抗测量通常是通过施加一个小的正弦电压微扰,  $V(t) = V_0 \cos(\omega t)$ , 然后监控系统的电流响应,  $i(t) = i_0 \cos(\omega t - \phi)$ 。在以上的表达式中,  $V(t)$  和  $i(t)$  表示时间  $t$  时的电势和电流,  $V_0$  和  $i_0$  是电压信号和电流信号的振幅,  $\omega$  是角频率。角频率  $\omega$  (单位是 rad/s) 和频率  $f$  (单位是 Hz) 的关系是

$$\omega = 2\pi f \quad (7.3)$$

一般来说, 系统的电流响应相对于电压微扰会产生相位变化。这种相移效应由  $\phi$  来描述。正弦电压扰动和有相移的电流响应之间的关系如图 7.3 所示(适用于线性系统)。



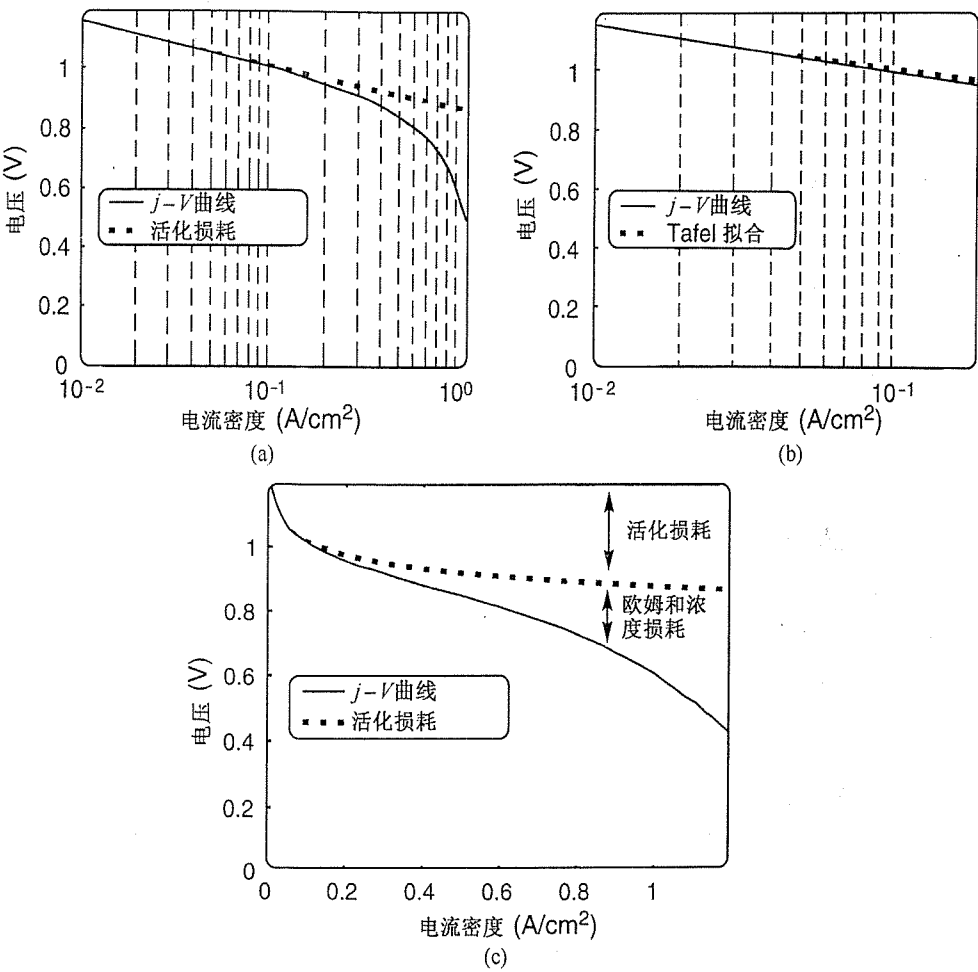


图 7.2 (a) 典型的对数坐标的  $j$ - $V$  曲线。活化损耗由虚线画出。(b)  $j$ - $V$  曲线的低电流密度区域在对数坐标中显示线性行为。用 Tafel 方程拟合这条直线可以给出传输系数和交换电流密度。(c) 整个  $j$ - $V$  曲线范围内的活化损耗。 $j$ - $V$  曲线和活化损耗的差代表欧姆损耗和浓度损耗

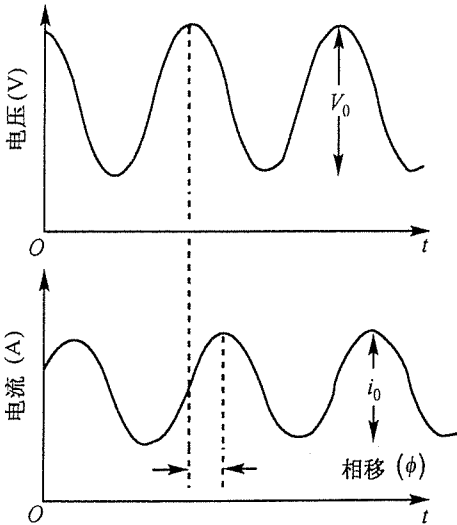


图 7.3 正弦电压微扰和产生的正弦电流响应。电流响应与电压微扰有相同的周期(频率)但有一定的相位移 $\phi$

根据式(7.2),我们能写出一个系统的正弦阻抗响应:

$$Z = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{i_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (7.4)$$

另外,我们也可以用复数形式把系统的阻抗响应表述为实部和虚部:

$$Z = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{i_0 e^{(j\omega t - j\phi)}} = Z_0 e^{j\phi} = Z_0(\cos \phi + j \sin \phi) \quad (7.5)$$

因此,一个系统的阻抗可以用阻抗数  $Z_0$  和相移( $\phi$ )来表示,或者用一个实部( $Z_{\text{real}} = Z_0 \cos \phi$ )和一个虚部( $Z_{\text{imag}} = Z_0 j \sin \phi$ )来表示。注意到这里表达式中的  $j$  代表一个虚数( $j = \sqrt{-1}$ ),不是电流密度! 阻抗数据作图时一般都表达成阻抗的实部和虚部( $Z_{\text{real}}$  在横轴上,  $-Z_{\text{imag}}$  在纵轴上)。这样的阻抗数据图被称为 Nyquist 图。因为阻抗测量是在数十个甚至数百个不同的频率下完成的,所以 Nyquist 图大致涵盖了一个系统几个数量级频率的阻抗特性。

简化的阻抗分析需要系统的线性度。在线性系统中,加倍电流会加倍电压。显然,电化学系统不是线性的(考虑到 Butler-Volmer 动力学预言电压和电流的指数关系)。我们在阻抗测量中使用小信号电压扰动来克服这个问题。如图 7.4 所示,如果我们在电池的  $j-V$  曲线取一个足够小的样品,那么它看起来是线性的。在常规的 EIS 中,一个 1~20 mV 的交流信号被加载到电池上,这个信号通常足够小,使得电池的  $j-V$  曲线保持在假线性的范围内。

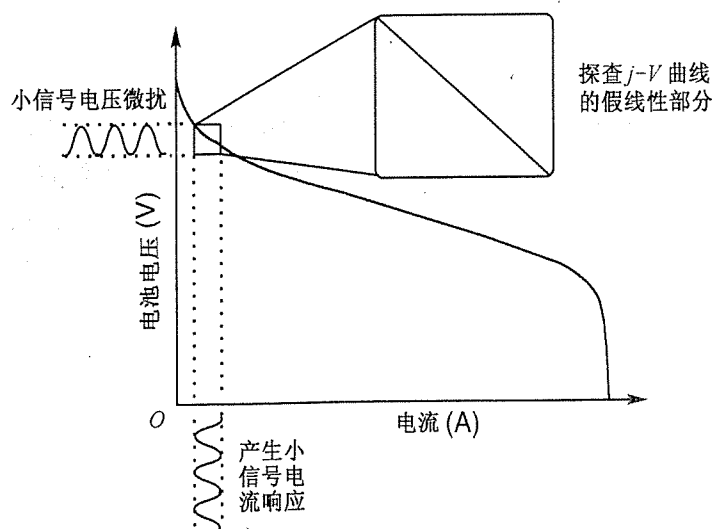


图 7.4 应用小信号的电压微扰可以使阻抗测量局限在燃料电池  $j-V$  曲线的假线性部分

EIS 和燃料电池。在我们深入阻抗理论的细节之前,让我们看一个简单的例子显示 EIS 表征燃料电池的功效。考虑一个假想的燃料电池有 3 种损耗:

#### 1. 阳极活化损耗;

2. 欧姆电解质损耗;
3. 阴极活化损耗。

图 7.5 显示了燃料电池的 EIS Nyquist 曲线可能的样子。先不必担心不理解这个频谱。最关键的是注意到图中有两个半圆形的峰端。在这个假想的燃料电池例子中,这两个半圆形的大小归因于阳极和阴极的活化损耗大小。再仔细地观察这一图谱,可以看到半圆形带来的横轴上的 3 个截点标记了 3 个阻抗区域,在图中标记为  $Z_{\Omega}$ ,  $Z_{fA}$  和  $Z_{fC}$ 。这 3 个阻抗的大小和燃料电池中  $\eta_{ohmic}$ ,  $\eta_{act; anode}$  和  $\eta_{act; cathode}$  的相对大小相对应。所以,在这个假想的 EIS 例子中,我们清楚地看到阴极的活化损耗决定了燃料电池的性能,而欧姆损耗和阳极活化损耗都很小。

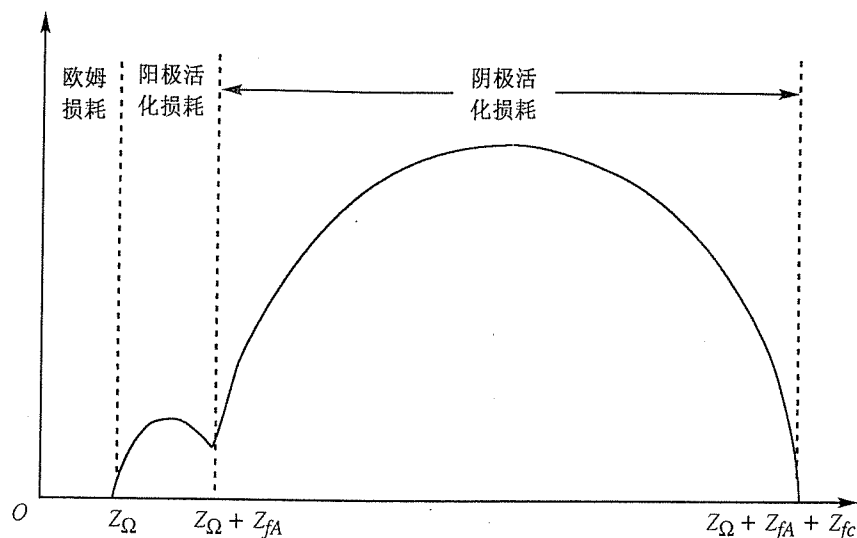


图 7.5 假想的燃料电池的 Nyquist 图。阻抗图中标出的 3 个区域归因于欧姆损耗、阳极活化损耗和阴极活化损耗。3 个区域的相对大小提供了该燃料电池的 3 个损耗的相对量级的信息

我们如何能通过 EIS 产生这种谱图,如何将频谱中截距值与燃料电池的各种损耗过程相对应? 这需要我们讨论阻抗理论和等效电路模型。

**EIS 和等效电路模型。** 燃料电池内部发生的过程能用电路元素模型化。例如,我们可以用成组的电阻和电容来描述电化学反应动力学行为、欧姆传导过程,甚至质量传输过程。这种基于电路的燃料电池行为的表示法被称为**等效电路模型**。如果我们测量一个燃料电池的阻抗频谱并且将它和一个较好的等效电路模型相比较,就可能提取出关于反应动力学、欧姆传导过程、质量传输以及其他特性的信息。

现在我们来介绍用于描述燃料电池行为的常规的电路元素。之后我们将利用这些电路元素建立一个燃料电池的等效电路模型的样板。我们从欧姆传导过程开始。

**欧姆电阻。** 欧姆传导过程的等效电路模型非常简单;它就是一个电阻!

$$Z_{\Omega} = R_{\Omega} \quad (7.6)$$

如前所述,阻抗数据可以大致表示成 Nyquist 图。回忆关于阻抗的复杂定义,一个系统的阻抗可以表示为实部( $Z_0 \cos \phi$ )和虚部( $Z_0 \sin \phi$ ):

$$Z = Z_0 \cos \phi + j Z_0 \sin \phi \quad (7.7)$$

一个 Nyquist 图画出了一系列频率下阻抗的实部和虚部(其实是阻抗的虚部的负数)的关系。对于一个简单的电阻,电阻的虚数部分是 0,  $\phi$  是 0, 所以阻抗不随着频率变化。因此,电阻的 Nyquist 图就是实轴( $x$  轴)上的一个值为  $R$  的点。简单的电阻的等效电路和相应的 Nyquist 图如图 7.6 所示。

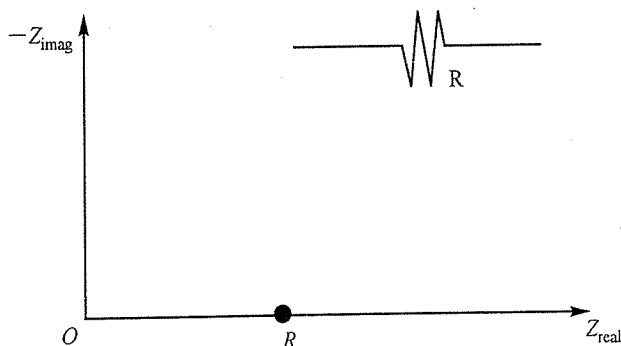


图 7.6 简单电阻的电路图和 Nyquist 图。电阻的阻抗是在实部阻抗轴( $x$  轴)上的一个数值为  $R$  的点,电阻的阻抗与频率无关

电化学反应。一个电化学反应的等效电路表达式更复杂一些。图 7.7 描述了典型的电化学反应界面。如图 7.7 所示,反应界面的阻抗特性用一个电阻和一个电容( $R_f$  和  $C_{dl}$ )的并联表示。这里,  $R_f$  称做法拉第电阻,反映了电化学反应的动力学特征,而  $C_{dl}$  称为双电层电容,反应了反应界面的电容特性。下面我们简单讨论  $C_{dl}$  和  $R_f$ 。

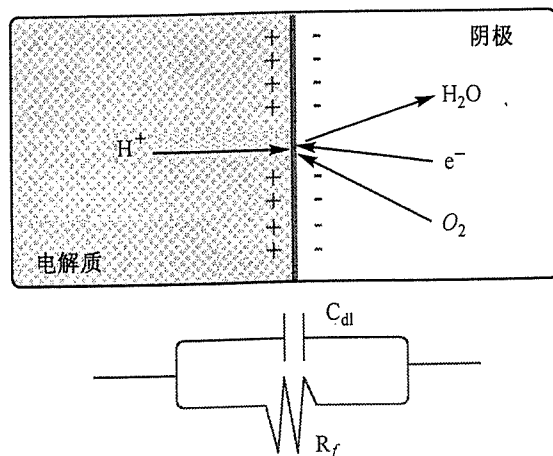


图 7.7 一个电化学反应界面的物理表示和等效电路模型。电化学反应界面的阻抗特性可以由一个电容和一个电阻的并联组合表示。电容  $C_{dl}$  描述穿过界面的离子和电子的电荷分离,电阻  $R_f$  描述电化学反应过程的动力学电阻

$C_{dl}$ 是最容易形象化的。如图 7.7 所示,在电化学反应中,反应界面上发生了显著的电荷分离,电子聚集在电极上,对应着离子聚集在电解质里。这种电荷的分离导致了界面像电容一样工作,其电容的强弱反映了  $C_{dl}$  的大小。对于一个完美的平滑的电极/电解质界面,典型的  $C_{dl}$  值为  $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  数量级。但是,对于高表面积的燃料电池电极,  $C_{dl}$  的数值会大几个数量级。

电容的阻抗效应是一个纯虚数,用电压和电流来表示电容:

$$i = C \frac{dV}{dt} \quad (7.8)$$

对于一个正弦电压扰动 ( $V = V_0 e^{j\omega t}$ ), 等式为

$$i(t) = C \frac{d(V_0 e^{j\omega t})}{dt} = C(j\omega) V_0 e^{j\omega t} \quad (7.9)$$

于是得到一个阻抗为

$$Z = \frac{V(t)}{i(t)} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{C(j\omega) V_0 e^{j\omega t}} = \frac{1}{j\omega C} \quad (7.10)$$

如果这个电容和一个电阻串联,总阻抗将是这两个阻抗之和。换言之,串联阻抗和串联电阻一样,是可加的:

$$Z_{\text{series}} = Z_1 + Z_2 \quad (7.11)$$

对于一个串联的电容和电阻,总阻抗应该是

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (7.12)$$

图 7.8 显示了这一电阻-电容串联组合的等效电路图和相应的 Nyquist 阻抗图。Nyquist 图的一个缺点是无法分辨记录每一个点的频率。在图 7.8 中,我们指示了总体频率趋势以缓解这个缺点。

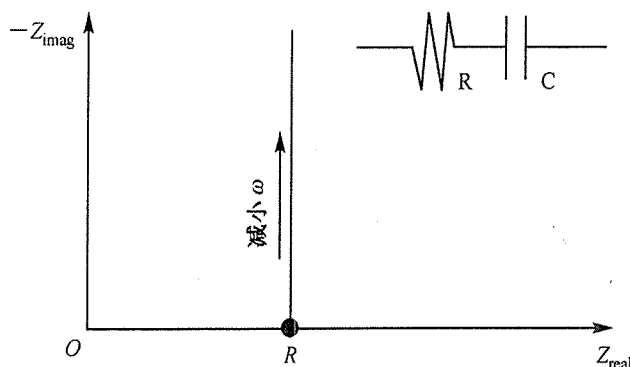


图 7.8 RC 串联组合的电路图和 Nyquist 图。阻抗为一条直线,随频率降低而增大。阻抗的实部由电阻值决定。当频率降低时,阻抗的虚部(由电容决定)在电路响应中占主导地位

对于图 7.7 中所示的反应界面,电容和电阻是并联而不是串联。在我们讨论并联阻抗之前,我们先详细地讨论法拉第电阻  $R_f$ 。

为了理解反应过程如何能用  $R_f$  模型化,回忆反应动力学的 Tafel 简化式[参见式(3.40)]:

$$\eta_{\text{act}} = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i \quad (7.13)$$

注意我们已经用电流  $i$  代替电流密度  $j$  以便于阻抗计算。对于一个小信号的正弦扰动,阻抗响应  $Z = V(t)/i(t)$  可以近似成  $Z = dV/di$  (换言之,阻抗是  $i-V$  响应上的瞬时斜率)。所以一个像 Tafel 的动力学过程的阻抗可以计算为

$$Z_f = \frac{d\eta}{di} = \frac{RT}{\alpha n F} \frac{1}{i} \quad (7.14)$$

将  $i = i_0 e^{\alpha n F \eta_{\text{act}} / (RT)}$  代入这个表达式,得到

$$Z_f = R_f = \left( \frac{RT}{\alpha n F} \right) \frac{1}{i_0 e^{\alpha n F \eta_{\text{act}} / (RT)}} \quad (7.15)$$

注意到  $Z_f$  没有虚部,所以可以表达成一个纯电阻 ( $Z_f = R_f$ )。  $R_f$  的大小依赖于电化学反应的动力学。高的  $R_f$  表明了一个高电阻的电化学反应。大的  $i_0$  或者大的活化过电势 ( $\eta_{\text{act}}$ ) 会减小  $R_f$ , 随即减小反应的动力学电阻。

如前所述,电化学界面模型的总阻抗是电容类的双电层阻抗和电阻类的法拉第阻抗并联而成。像合并并联电阻一样,这两个阻抗单元的并联阻抗为

$$\frac{1}{Z_{\text{parallel}}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (7.16)$$

在我们讨论的情况中,它可以转化为

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_f} + j\omega C_{\text{dl}} \quad (7.17)$$

所以,

$$Z = \frac{1}{1/R_f + j\omega C_{\text{dl}}} \quad (7.18)$$

这种反应界面模型的等效电路和相应的 Nyquist 图显示在图 7.9 中。注意到阻抗表现为特性化的半圆形响应。图中最左端的点对应最高的频率,随着点在图中从左边移到右边,频率稳定地下降。在大多数电化学系统里,阻抗的实部几乎总是随着频率的降低而增加(或保持不变)。

图 7.9 中半圆的高频率处的截距是 0, 而低频率处的截距是  $R_f$ 。所以,半圆的直径提供了燃料电池的活化电阻大小的信息。具有高度快捷的反应动力学的燃料电池会显现一个小

的阻抗回路。与此成鲜明对照的,一个阻塞电极(其中  $R_f \rightarrow \infty$ , 因为电极“阻滞”了电化学反应)的阻抗响应和图 7.8 中纯电容相似。观察式(7.18)中在  $\omega \rightarrow \infty$  和  $\omega \rightarrow 0$  时的极限情况证实这些现象。在中间的频率段,阻抗响应都包含实部和虚部。半圆顶点的频率由界面的  $RC$  时间常数决定:  $\omega = 1/(R_f C_{dl})$ , 由这个数值就能够确定  $C_{dl}$ 。

研究  $RC$  电路模型就能直观地了解图 7.9 中描述的阻抗特性。在极高的频率时,电容相当于短路;在极低的频率时,电容相当于开路。所以,在高频时,电流能全部从电容中通过,那么模型的有效阻抗就是 0;反之,在极低的频率下所有的电流都被迫流经电阻,该模型的有效阻抗就是电阻;在中间的频率段,其情形介于二者之间,模型的阻抗响应既有电阻成分又有电容成分。

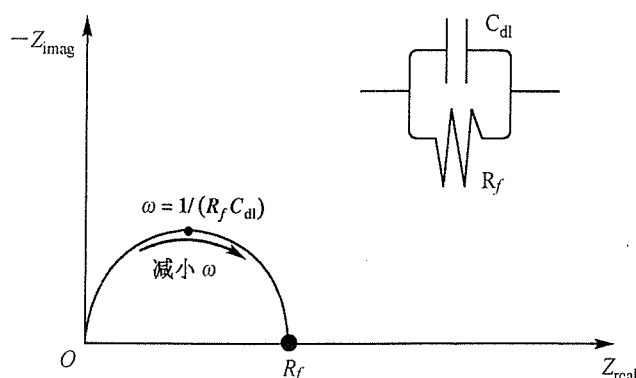


图 7.9  $RC$  并联的电路图和 Nyquist 图。这个半圆形的阻抗响应对应典型的电化学界面。半圆的高频截点为零,而阻抗半圆的低频截点为  $R_f$ 。半圆的直径  $R_f$  给出了电化学界面的反应动力学的信息。小回路表明快捷的反应动力学而大回路表明缓慢的反应动力学

质量传输。燃料电池的质量传输可以用 Warburg 电路单元模型化。因为时间关系,无法在这里推导 Warburg 单元。然而它们是基于扩散过程的,“无限”Warburg 单元的阻抗(用作无限厚扩散层)由如下等式推出

$$Z = \frac{\sigma_i}{\sqrt{\omega}}(1 - j) \quad (7.19)$$

式中,等式中的  $\sigma_i$  是物质  $i$  的 Warburg 系数(不是电导率),定义为

$$\sigma_i = \frac{RT}{(n_i F)^2 A \sqrt{2}} \left( \frac{1}{c_i^0 \sqrt{D_i}} \right) \quad (7.20)$$

式中,  $A$  是电极面积;  $c_i$  是物质  $i$  的总浓度;  $D_i$  是物质  $i$  的扩散系数。因此,  $\sigma_i$  表征了物质  $i$  传输到达或离开反应界面的有效度。如果物质  $i$  很多( $c_i^0$  很大)而且扩散很快( $D_i$  很高),那么  $\sigma_i$  将很小,并且物质  $i$  的质量传输引起的阻抗可以忽略。另一方面,如果物质的浓度很低且扩散很慢,那么  $\sigma_i$  将很大并且物质  $i$  的质量传输引起的阻抗就会很显著。注意到

式(7.19)中 Warburg 阻抗也依赖于电势扰动的频率。在高频段,由于扩散的反应物不必移动太远,所以 Warburg 阻抗很小;但是在低频段,反应物必须扩散到更远的地方,所以将增大 Warburg 阻抗。

图 7.10 显示了无限 Warburg 阻抗单元的等效电路和相应的 Nyquist 图。注意到无限 Warburg 阻抗随着  $\omega$  减小线性增大。无限 Warburg 阻抗看起来是一条斜率为 1 的直线。

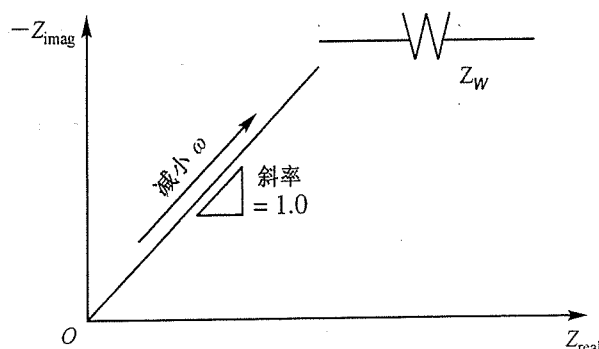


图 7.10 用于模拟扩散过程的 Warburg 单元的电路图和 Nyquist 图。阻抗响应为斜率为 1 的直线,阻抗从左往右随频率降低而增大

无限 Warburg 阻抗仅仅在扩散层无限厚的情况下才有效。在燃料电池中,这种情况很少见。正如我们在第 5 章里学到的,燃料电池流体结构中的对流混合常常将扩散层的厚度限制在电极的厚度内。在这种情况下,低频下的阻抗不再满足无限 Warburg 等式。这时,最好使用多孔有界的 Warburg 模型(也称为“O”扩散单元),由以下的形式表示:

$$Z = \frac{\sigma_i}{\sqrt{\omega}} (1 - j) \tanh \left( \delta \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}} \right) \quad (7.21)$$

式中,  $\delta$  表示扩散层厚度。如图 7.11 所示,在高频或者  $\delta$  很大的时候,多孔有界的 Warburg 阻抗会显现无限 Warburg 的特性。但是在低频或者薄扩散层时,多孔有界的 Warburg 阻抗会返回到实轴。

我们现在已经汇集了足够的工具,用等效电路单元来描述基本的燃料电池过程。我们讨论过的等效电路单元(也包括一些其他的)已汇总在表 7.1 中。

**简单的等效电路燃料电池模型。**现在我们用之前讨论的单元给一个完整的燃料电池建立一个简单的等效电路模型。假设燃料电池有以下的损耗过程:

1. 阳极活化;
2. 阴极活化;
3. 阴极质量传输;
4. 欧姆损失。



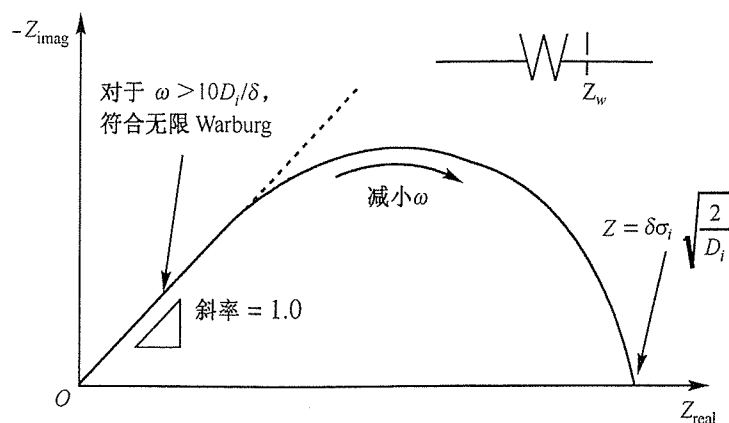


图 7.11 多孔有界的 Warburg 单元的电路图和 Nyquist 图,用来模拟有限的扩散过程(扩散发生在一个固定的扩散层厚度,反应物质不会被耗尽),这种情形是典型的燃料电池系统。高频时多孔有界的 Warburg 阻抗响应类似无限的 Warburg 行为;低频时阻抗响应回到实阻抗轴(这在直觉上也有道理:有限的扩散层厚度应该产生一个有限的实阻抗)。低频实轴阻抗截点提供扩散层厚度的信息

表 7.1 常见等效电路的阻抗汇总

电路单元	阻抗
电阻	$R$
电容	$1/(j\omega C)$
不变相元件	$1/[Q(j\omega)^\alpha]$
电感	$j\omega L$
无限 Warburg	$(\sigma_i/\sqrt{\omega})(1-j)$
有限(多孔有界的)Warburg	$(\sigma_i/\sqrt{\omega})(1-j)\tanh(\delta\sqrt{j\omega/D_i})$
串联阻抗单元	$Z_{\text{series}} = Z_1 + Z_2$
并联阻抗单元	$1/Z_{\text{parallel}} = 1/Z_1 + 1/Z_2$

为简单起见,我们假设阴极质量传输过程能用无限 Warburg 阻抗单元模拟。而且,阳极动力学比阴极活化动力学要快。图 7.12 显示了燃料电池的物理图、等效电路模型和相应的 Nyquist 图。Nyquist 图是根据表 7.2 中的等效电路数值得出的。注意燃料电池模型的阻抗响应是如何由电路中每个独立单元的阻抗组合而成的! Nyquist 图中出现了两个半圆并跟着一条斜线。高频、实轴的截点对应燃料电池模型的欧姆电阻。第一条弧对应阳极活化动力学的 RC 模型,而第二条弧线对应阴极活化动力学的 RC 模型。第一个半圆的直径给出了阳极的  $R_f$ ,而第二个半圆的直径给出了阴极的  $R_f$ 。注意阴极的半圆明显地比阳极大。这在视觉上反映了阴极的活化损耗比阳极的活化损耗明显大许多。从  $R_f$  的数值,我们可以利用式(7.15)提取出阳极反应和阴极反应的动力学信息。拟合  $C_{dl}$  的值就能得到燃料电池电极的有效表面积信息。低频段的斜线是用无限 Warburg 阻抗模拟的质量传输所产生的。通过计算这条线的频率-阻抗数据,就能提取出燃料电池的质量传输特性。如果换成运用多孔有界的 Warburg 阻抗,还能得到扩散层的厚度。

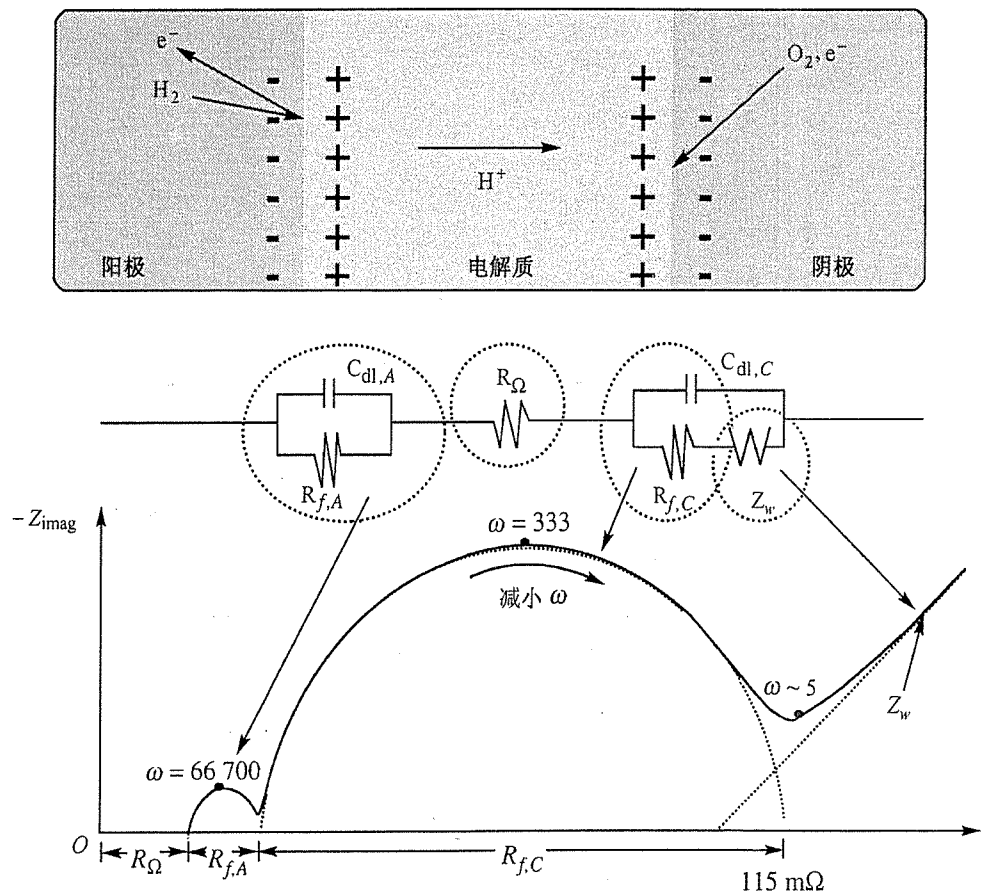


图 7.12 一个简单燃料电池阻抗模型的物理图、电路图及 Nyquist 图。此燃料电池的等效电路由两个并联RC单元、一个 Warburg 单元和一个欧姆电阻组成。两个并联RC单元模拟阳极和阴极的活化动力学,无限 Warburg 单元模拟阴极质量传输效应,欧姆电阻模拟欧姆损耗。虽然我们只示意了电解质区域,欧姆电阻实际上模拟了燃料电池所有部分(电解质、电极等)产生的欧姆损耗。Nyquist 图中的阻抗响应基于表 7.2 中给出的电路单元的数值。每一个电路单元都对 Nyquist 图的形状有贡献,如图中指示的。欧姆电阻决定高频阻抗截点。小半圆源于阳极 RC 单元,而大半圆源于阴极 RC 单元。低频的斜线源于无限 Warburg 单元

表 7.2 产生图 7.12 中所示的 Nyquist 图所用数值汇总

燃料电池过程	电路单元	值
欧姆阻抗	$R_{\Omega}$	10 mΩ
阳极法拉第阻抗	$R_{f,A}$	5 mΩ
阳极双电层电容	$C_{dl,A}$	3 mF
阴极法拉第阻抗	$R_{f,C}$	100 mΩ
阴极双电层电容	$C_{dl,C}$	30 mF
阴极 Warburg 系数	$\sigma$	0.015

为了清楚地说明这个例子,我们特意选择了阳极和阴极的 RC 数值,使得它们彼此区分开来。但是,在很多现实的燃料电池里,阴极的 RC 弧线掩盖了阳极的 RC 弧线,如图 7.13 所示。

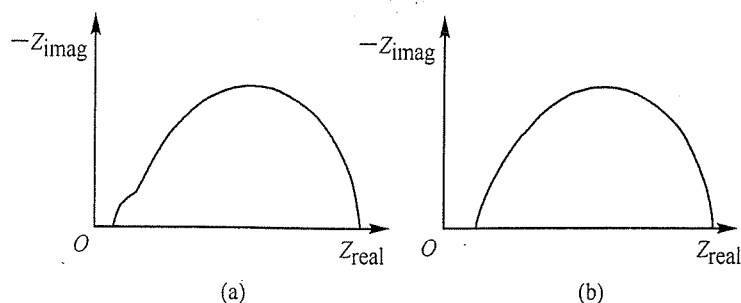


图 7.13 在氢-氧燃料电池中阴极阻抗常显著大于阳极阻抗。这时,阴极阻抗会掩盖住阳极阻抗,正如(a)和(b)中显示的变化程度。如果阳极反应和阴极反应的RC时间常数相互交叠,那么这种掩盖(或重合)也会发生。如果阳极的 $R_f$ 极其小,阳极的RC时间常数对应的频率可能会超出多数阻抗硬件的极限(EIS通常局限在 $f < 100$  kHz),阳极阻抗将无法测量

为了更全面地了解燃料电池的特性,有必要沿着燃料电池的  $i-V$  曲线在几个不同点测量阻抗响应。燃料电池的阻抗特性随着  $i-V$  曲线的变化,取决于哪一种损耗过程起主导作用。图 7.14 给出了几个示范性的例子。在低电流下,活化动力学为主要因素,并且  $R_f$  很大,而质量传输效应可以忽略。在此情况下,典型的阻抗响应类似图 7.14(a)所示。在较高电流下(高的活化过电势),因为活化动力学随着  $\eta_{act}$  的增加而改进[参见式(7.15)],所以  $R_f$  下降。因此,活化阻抗环路下降,如图 7.14(b)所示。随活化过电势升高而阻抗环路减小表明一个活跃的电化学反应。在高电流下,质量传输效应会发生,阻抗响应会看起来如图 7.14(c)所示。

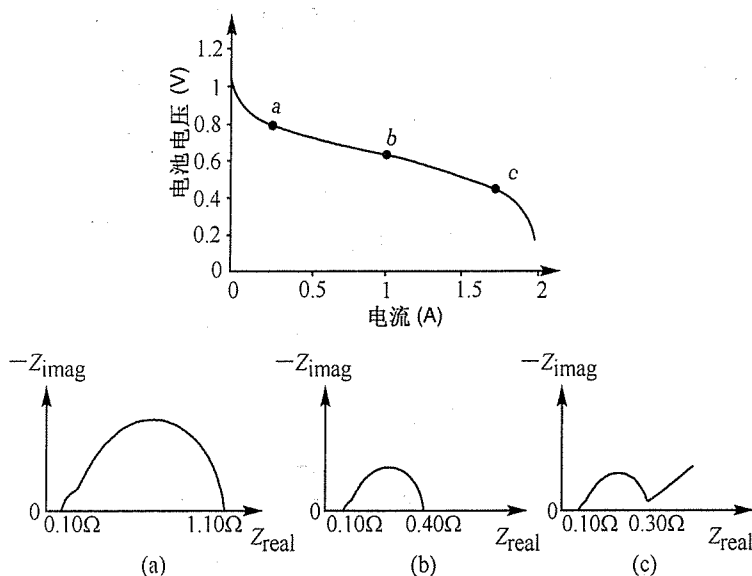


图 7.14 燃料电池的 EIS 表征需要沿着  $i-V$  曲线在几个不同点处测量阻抗。阻抗响应将依赖于工作电压而变化。(a)在低电流时,活化动力学占主导, $R_f$ 很大,但质量传输效应可以忽略。(b)在中等电流时(较高活化过电势),由于 $R_f$ 随 $\eta_{act}$ 增大而减小,活化的环路会减小[参见式(7.15)]。(c)在高电流时,活化的环路可能会继续减小,但质量传输效应开始显现,导致低频的“Warburg”响应

虽然 EIS 的功效很大,但是这种技术复杂而且充满陷阱。要格外警惕! 因为时间和空间的限制,这里总括的 EIS 并不全面。感兴趣的读者如果计划用 EIS 来进行燃料电池表征,建议参考 EIS 的扩展知识<sup>[38~40]</sup>。

例 7.1 假设图 7.14 的  $i-V$  曲线上的点  $a$  对应  $i=0.25\text{ A}$ ,  $V=0.77\text{ V}$ , 点  $b$  对应  $i=1.0\text{ A}$ ,  $V=0.65\text{ V}$ 。根据图 7.14 的 EIS 数据,计算出燃料电池  $i-V$  曲线上点  $a$  和点  $b$  的  $\eta_{\text{ohmic}}$  和  $\eta_{\text{act}}$ 。假设只有欧姆损耗和活化损耗对电池性能有影响。如果活化损耗全都来源于阴极,根据你的  $\eta_{\text{act}}$  值 ( $T=300\text{ K}$ ,  $n=2$ ,  $E_{\text{thermo}}=1.2\text{ V}$ ) 计算出阴极的  $i_0$  和  $\alpha$ 。

解:在点  $a$ ,  $i=0.25\text{ A}$ ,  $R_{\text{ohmic}}=0.10\ \Omega$ , 而且  $\eta_{\text{tot}}=1.2\text{ V}-0.77\text{ V}=0.43\text{ V}$ , 则

$$\begin{aligned}\eta_{\text{ohmic}} &= iR_{\text{ohmic}} = 0.25\text{ A} \times 0.10\ \Omega = 0.025\text{ V} \\ \eta_{\text{act}} &= \eta_{\text{tot}} - \eta_{\text{ohmic}} = 0.43\text{ V} - 0.025\text{ V} = 0.405\text{ V}\end{aligned}\quad (7.22)$$

注:写成  $\eta_{\text{act}} = iR_f$  是不妥当的,因为  $R_f$  是电流  $i$  的函数。因此,最好的办法是通过总损耗减去欧姆损耗推导出活化损耗。在点  $b$ ,  $i=1.0\text{ A}$ ,  $R_{\text{ohmic}}=0.10\ \Omega$ , 而且  $\eta_{\text{tot}}=1.2\text{ V}-0.65\text{ V}=0.55\text{ V}$ , 则

$$\begin{aligned}\eta_{\text{ohmic}} &= iR_{\text{ohmic}} = 1.0\text{ A} \times 0.10\ \Omega = 0.10\text{ V} \\ \eta_{\text{act}} &= \eta_{\text{tot}} - \eta_{\text{ohmic}} = 0.55\text{ V} - 0.1\text{ V} = 0.45\text{ V}\end{aligned}\quad (7.23)$$

注意,  $R_f$  在点  $b$  减小,但总的活化损耗还是有少量的增大(从  $0.405\text{ V}$  到  $0.45\text{ V}$ )。这是可以预料的,总的活化损耗随电流的增大而增大,但是活化过程的“有效电阻”却减小。

我们可以从点  $a$  和点  $b$  的 EIS 数据拟合式(7.13)以提取  $j_0$  和  $\alpha$ :

$$\begin{aligned}\text{对于点 } b: \quad \eta_{\text{act}} &= -\left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln i_0 + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln i \\ 0.45\text{ V} &= -\left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln i_0\end{aligned}\quad (7.24)$$

对于点  $a$ , 代入类似的等式, 我们可以解出  $\alpha$ :

$$\begin{aligned}\text{对于点 } a: \quad \eta_{\text{act}} &= -\left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln i_0 + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln i \\ 0.405\text{ V} &= 0.45\text{ V} + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln 0.25 \\ \alpha &= 0.398 \quad \text{对于 } T=300\text{ K}, n=2\end{aligned}\quad (7.25)$$

对于点  $b$ , 将  $\alpha$  代入等式中即可求出  $i_0$ :

$$0.45 \text{ V} = - \left( \frac{8.314 \times 300}{0.398 \times 2 \times 96\,500} \right) \ln i_0 \quad (7.26)$$

$$i_0 = 9.5 \times 10^{-7} \text{ A}$$

如果我们知道燃料电池的面积,我们还能由  $R_{\text{ohmic}}$  和  $i_0$  计算出更基本的特性  $\text{ASR}_{\text{ohmic}}$  和  $j_0$ 。

### 7.3.5 电流中断测量

电流中断法能提供一些跟 EIS 提供的相同的信息。虽然电流中断没有阻抗实验精确或详细,但是与阻抗相比,它有一些主要的优点:

- 电流中断通常测量非常快;
- 电流中断通常需要较简单的硬件测量设备;
- 电流中断能适用于高功率的燃料电池系统(EIS 一般不适用于此类系统);
- 电流中断能与  $j-V$  曲线测量并行进行。

由于以上原因,电流中断法在燃料电池研究中被广泛接受,特别是在表征大型燃料电池的时候(如家用或车用燃料电池堆)。

图 7.15 示意说明了电流中断技术背后的基本思想。当加在燃料电池系统的恒流负载被突然切断,得到的依赖于时间的电压响应将反映燃料电池各种组件的电容和电阻性质。利用相同的分析燃料电池阻抗行为的等效电路模型可以了解燃料电池的电流中断行为。

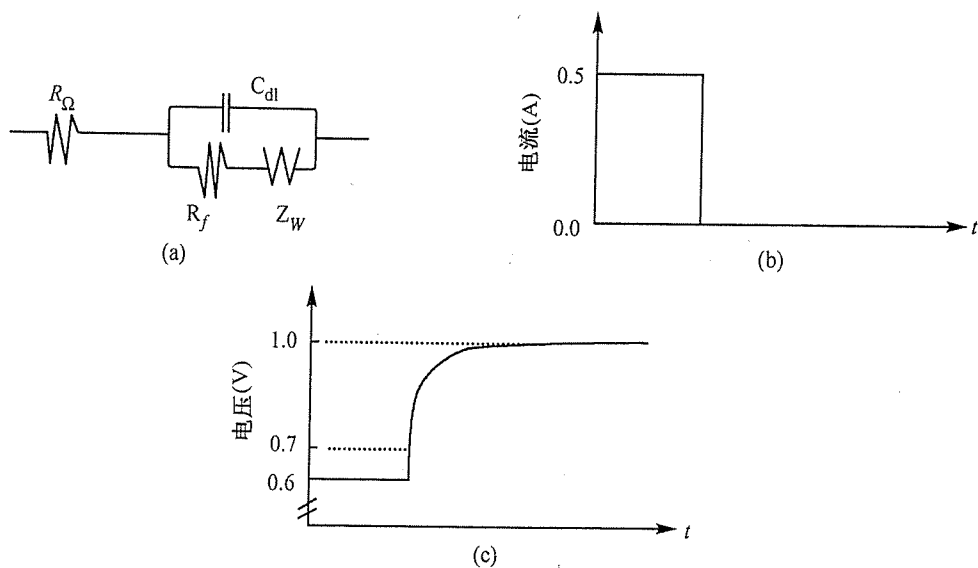


图 7.15 (a)燃料电池系统简化的等效电路。源于阳极和阴极的 RC 元件已经合并为一个分支。(b)假想的施加于电路(a)上的电流中断轮廓曲线。此例中,最初的500 mA的稳态电流负载突然中断至零。(c)当(b)中电流中断施加到系统时燃料电池电压的假想的时间响应。电压的瞬时回弹与系统中的纯欧姆损耗有关,依赖于时间的电压回弹与系统中的活化损耗和质量传输损耗有关

例如,考虑图 7.15(a)所示的简单的燃料电池等效电路模型。如果流经此电池的电流被突然中断,如图 7.15(b)所示,那么对应的电压-时间响应将如图 7.15(c)所示。电流的中断引起电压的瞬时回弹,之后跟随一个额外的依赖时间的电压回弹。这个瞬时的电压回弹与燃料电池的欧姆电阻有关,依赖于时间的回弹与较慢的反应过程和质量传输过程有关。

电压回弹过程可以通过图 7.15(a)的电路图理解。如图 7.15(a)中所示,反应过程和质量传输过程可以用依赖于时间的 RC 单元和 Warburg 单元来模拟。因为它们的电容性质,这些元件两侧的电压经过一段时间会恢复,RC 单元的恢复时间可以用它的 RC 时间常数近似。因为电阻两侧的电压回弹是瞬时的,而 RC/Warburg 单元两侧的电压回弹是依赖于时间的,所以电压-时间的响应能区分这两种情况,例 7.2 说明了这种技术。

例 7.2 根据图 7.15 的电流中断数据计算出  $\eta_{\text{ohmic}}$  和  $R_{\text{ohmic}}$ 。

解:在图 7.15 中,当燃料电池的负载电流为 500 mA 时,稳态电压为 0.60 V。当电流突然中断为零,电池电压瞬间升至 0.70 V。我们知道这一电池电压的瞬时回弹与燃料电池的欧姆过程相关联。因此,燃料电池在 500 mA 电流负载下必然经历了 100 mV 的欧姆损耗:

$$\eta_{\text{ohmic}} = 0.70 \text{ V} - 0.60 \text{ V} = 0.10 \text{ V} \quad (\text{当 } i = 500 \text{ mA}) \quad (7.27)$$

欧姆电阻可由  $\eta_{\text{ohmic}}$  和电流算出:

$$R_{\text{ohmic}} = \frac{\eta_{\text{ohmic}}}{i} = \frac{0.10 \text{ V}}{0.50 \text{ A}} = 0.02 \Omega \quad (7.28)$$

经过长时间的驰豫,燃料电池的电压恢复到大约 1.0 V 的终值。因此,该燃料电池在 500 mA 电流负载下的活化损耗和浓度损耗总共约为 0.3 V ( $1.0 \text{ V} - 0.7 \text{ V} = 0.3 \text{ V}$ )。

为了从电流中断技术中得到精确的结果,电流必须被快速彻底地切断(在微秒到毫秒量级内),并需要用一个快速的示波器来记录电压响应。电流中断常常和  $i-V$  曲线测量并行使用。它对确定燃料电池  $i-V$  曲线上每个测量点的燃料电池损耗的欧姆成分尤其有用。典型地,当一个燃料电池  $i-V$  数据点被记录下来之后,电流中断测量就用来确定那点的  $R_{\Omega}$ 。然后, $i-V$  测量过程进行到下一个电流水平,直到电压平衡达到稳态。通过这种方法,就能收集每一点的  $i-V$  曲线信息和详细的欧姆损耗信息。然后,移除  $i-V$  曲线数据的欧姆损失部分,这样的曲线叫做“无  $iR$ ”或“ $iR$  修正”的  $i-V$  曲线。当拟合 Tafel 等式时,这种“ $iR$  修正”曲线能分离活化损耗和浓度损耗。这个结果近似完整地量化了燃料电池中欧姆损耗、活化损耗和浓度损耗。

### 7.3.6 循环伏安法

循环伏安法(CV)典型地用于详细表征燃料电池催化剂的活性。在标准的 CV 测量中,系统的电势在两个电压区间来回扫描同时测量电流响应。电压扫描通常与时间呈线性关系,产生的电流对电压的曲线称之为循环伏安图。图 7.16 展示了典型的 CV 波形。

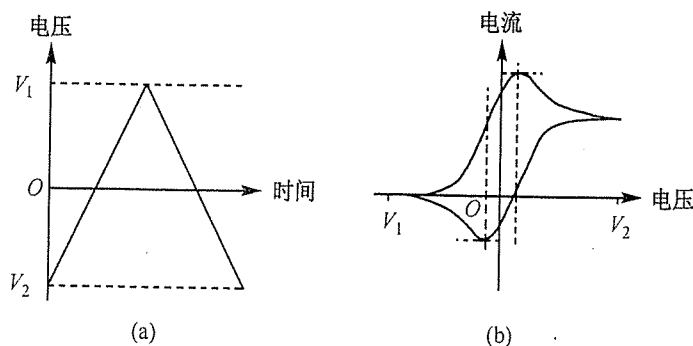


图 7.16 CV 波形与引起的典型的电流响应示意图。(a)在 CV 实验中,电压在两个电压区间(图中示意为  $V_1$  和  $V_2$ )往返线性扫描。(b)引起的电流作为电压的函数作图。当电压扫过对应于活化电化学反应的电压时,电流出现尖峰。在此尖峰之后,电流将保持在这一水平直到大部分易可利用的反应物耗尽。在反向电压扫描时,可以观察到反向的电化学反应(对应为相反的电电流方向)。峰的形状和大小将给出有关系统中反应和扩散的相对速率的信息

在燃料电池中, CV 测量可以通过一种特殊的“氢气泵模式”构造来确定现场的催化剂活性。在这种模式下,氩气而不是氧气从阴极穿过,而氢气从阳极进入。在 CV 测量中,系统电压将相对阳极在 0 V 和 1 V 之间反复扫描。图 7.17 示意了这种燃料电池中的“氢气泵模式”的循环伏安图的一个例子。当电压从 0 V 增大时,电流开始流过(参见图 7.17)。这一电流有两种成分,其中一种是恒定的——一种由于线性变化的电压引起的简单的电容性充电电流;第二种电流响应是非线性的,对应于电化学活性的阳极催化剂表面的氢气吸附反应。当电压继续增大时,这种反应电流就达到一个峰值,然后随着整个催化剂表面达到氢气饱和而下降。催化剂表面活性表面积能通过计量催化剂表面氢气吸附的总电荷( $Q_h$ )得到。当变换电势坐标为时间并且保证排除了电容性充电电流贡献之后,这个总电荷基本上对应于 CV 中氢气吸收反应峰值下的区域面积。

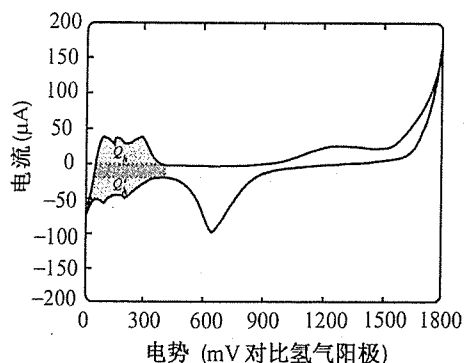


图 7.17 燃料电池的 CV 曲线。标有  $Q_h$  和  $Q_h$  的峰分别代表燃料电池催化剂铂表面的氢吸附的峰和脱附的峰。两个峰之间灰色的长方形面积近似代表电容性充电电流的贡献。催化剂的活性表面积可以通过  $Q_h$  或  $Q_h$  峰下的面积计算(如果实验的扫描速率已知,那么认为电压轴可由时间轴转换而得)

用测量的活性催化剂表面积除以同等大小的原子量级平滑的催化剂电极的活性表面积,就能计算出有效的催化剂面积系数( $A_c$ ):

$$A_c = \frac{\text{测量的活性催化剂表面积}}{\text{几何表面积}} = \frac{Q_h}{Q_m A_{\text{geometric}}} \quad (7.29)$$

式中,  $Q_m$  是原子量级平滑的催化剂电极表面的吸收电荷, 对于一个平整的铂表面,  $Q_m$  基本上是  $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

如前所述, 高度多孔的精细制备的燃料电池电极的有效的表面可能比它的几何面积要大好几个数量级, 这一效应通过  $A_c$  表现出来。

## 7.4 非现场表征技术

虽然直接的现场电学表征技术是最广泛使用的研究燃料电池特性的方法, 但是, 间接的非现场的表征技术能帮助我们更深入了解燃料电池的性能。大多数非现场技术着眼于评估燃料电池成分的物理或者化学结构, 以便识别出最显著影响燃料电池性能的因素。这其中需要评估的最重要的特征包括孔结构、催化剂表面积、电极/电解质微结构和电极/电解质化学性质。

### 7.4.1 孔隙率的测定

材料的孔隙率  $\phi$  被定义为材料的孔空间和总体积的比值。为了保证有效性, 燃料电池电极和催化层必须呈现足够高的孔隙率。而且, 这种孔的空间必须相互连接并敞开到材料表面。孔隙率的测定可通过几种方法实现。首先, 如果多孔样品的密度( $\rho_s$ )能通过测量它的质量和体积确定, 而且用来制备样品的这种材料体密度( $\rho_b$ )也知道, 那么孔隙率可以计算为

$$\phi = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_b} \quad (7.30)$$

然而, 对于燃料电池, 有效的孔隙率比总孔隙率更重要。有效的孔隙率只计算那些相互连接并敞开到材料表面的孔(即忽略无效的孔)。有效的孔隙率能用体积渗透技术来确定, 例如, 将样品浸入一种不渗透穿过孔的液体中来确定多孔样品的总体积, 例如, 在低压下, 因为表面张力效应, 水银不会渗透过孔。然后, 将样品插入一个装有惰性气体而且体积已知的容器内, 记录容器内的气压, 然后将系统连接到第二个已知体积的空腔, 记录新系统的气压。运用理想气体定律, 就能得到样品中开孔的体积, 然后便能得到有效的孔隙率。

孔径大小的分布也能通过水银孔隙率法来测定。用这种方法, 多孔样品被放在一个空



腔里而被抽真空。然后往多孔样品中注入水银,先在极低的压力下,然后稳定地升高压力。记录在每种压力下水银吸收的体积。只有当腔中的压力  $p$  满足下式时水银才能浸入半径为  $r$  的孔:

$$p \geq \frac{2\gamma}{r} \cos \theta \quad (7.31)$$

式中,  $\gamma$  是水银的表面张力;  $\theta$  是水银的接触角度。用这个等式拟合实验中水银的体积-压力的数据就能近似地计算出孔径大小分布曲线。

#### 7.4.2 BET 表面积的测定

如前面多次讨论的,最有效的燃料电池催化剂层有极高的实际表面积。所以表面积的测定是一种重要的表征工具。如同我们从 CV 中学到的,电化学活性表面积能通过特定的现场电化学测量来确定。另外,阻抗测量中的双电层电容  $C_d$  能用来粗略地估计表面积,这基于一个平整的反应面应该有大约  $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  的电容。然而,为了最精确的测定表面积,可以使用称为 Brunauer-Emmett-Teller 的非现场技术。

BET 方法利用这样一个事实,即像氮气、氩气或者氦气这样的惰性气体会在极低的温度下在样品表面形成良好的吸附层。在一个典型的实验中,将所有的气体从一干燥的样品中排出,然后冷却到 77 K,即液氮的温度。降低分析腔的压力惰性气体层将在样品表面物理吸附,从测量的吸收等温线就能计算出样品的表面积。

#### 7.4.3 气透性

如果燃料电池电极和催化剂结构的渗透性极低,那么高表面积和高孔隙率也没有什么价值。渗透性是度量气体通过一种物质的难易程度。如果大多数孔都是关闭的或者彼此互不连接,那么即使高孔隙率的材料也可能具有差的渗透性。燃料电池电极和催化剂层应该具有高渗透性。另一方面,燃料电池电解质不能是漏气的。渗透率  $K$  可以通过测量在一定压降下 ( $\Delta p = p_1 - p_2$ ) 在一定时间段 ( $\Delta t$ ) 通过样品的气体的体积 ( $\Delta V$ ) 来确定:

$$K = \frac{I}{\Delta p} - \frac{\Delta V}{\Delta t} \frac{2p_2}{(p_1 + p_2) \Delta p} \quad (7.32)$$

式中,  $I$  是一个常量。

#### 7.4.4 结构测定

有关微结构、孔隙率、孔径大小分布和互连性的重要信息都能通过显微镜方法获得。光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)都是

非常有价值的表征工具。特定的定量结构信息能通过 X 射线衍射(XRD)测量得到,XRD 提供了晶体结构、取向和化合物等信息。这种信息对于开发新电极、催化剂或者电解质材料非常重要。更进一步,XRD 峰宽的测量能提供有关颗粒大小(在催化剂粉末样品中)或者晶粒大小(在体晶化样品中)的信息。XRD 和 TEM 结合使用,能确定小到 10 Å 的催化剂颗粒的结构、化学和粉末大小分布等信息。

#### 7.4.5 化学测定

当开发新的催化剂、电极或者电解质材料时,知道自己得到的是什么很重要。因此对于成分、相、成键或者空间分布等化学测定与结构测定同样重要。对于化学测定,TEM 和 XRD 都是极具价值的。另外,其他的技术诸如俄歇电子光谱(AES)、X 射线光电子谱(XPS)和二次离子质谱法(SIMS)都能提供有用的信息。讨论这些技术的优劣已超出了本书的范围,有兴趣的读者可以参考相关课题的文献资料。

### 7.5 本章摘要

本章讨论了许多主要用于表征燃料电池的技术。我们知道表征燃料电池有两个主要目的:(1)定量区分优劣的燃料电池设计,(2)理解为何燃料电池设计是优或劣。

- 现场电学表征技术利用 3 个基本的电化学变量(电压、电流和时间)来探测燃料电池性能。
- 非现场表征技术着眼于将燃料电池各组件的结构(孔隙率、晶粒大小、形貌和表面积等)或者化学性能(组成成分、相、空间分布)与燃料电池整体性能相关联。
- 主要的现场电学表征技术有:(1) $j-V$  曲线测量、(2)电化学阻抗谱法(EIS)、(3)电流中断法和(4)循环伏安法(CV)。
- 详细的  $j-V$  曲线测量在良好记录条件下得到燃料电池稳态性能。燃料电池的  $j-V$  性能对于测量过程和测试环境特别敏感。燃料电池  $j-V$  曲线只有在相似的测量过程和测试环境下才能相互比较。
- 电流中断、EIS 和 CV 测量利用了燃料电池的非稳定状态(动态)来区分影响燃料电池性能的主要过程。
- 电流中断实验可以区分燃料电池的欧姆过程和非欧姆过程。在电流突然中断后电压瞬时升高和欧姆过程有关,而依赖于时间的电压升高与活化过程和质量传输过程有关。电流中断实验快速而且相对容易操作,它对于高功率系统尤其适合。

- 在 EIS 中,燃料电池系统的阻抗是在很多量级的频率下测定的。产生的阻抗数据的 Nyquist 曲线可用燃料电池的等效电路模型来拟合。从拟合结果,燃料电池中的欧姆损耗、活化损耗和质量传输损耗都能被独立地确定。EIS 比较慢速,而且需要复杂的硬件设施,很难用于高功率系统。
- 虽然阻抗情况很复杂,应该熟悉常用的燃料电池组件的等效电路模型及其对应的阻抗响应。
- 在标准的 CV 测量中,系统的电势在两个电压范围内来回扫描,同时测量电流响应。CV 测量常被用来确定现场催化剂活性,尽管它们也可能被用来进行详细的反应动力学分析。
- 一些更常用的非现场表征技术包括孔隙率分析、表面积测定、渗透性测量、显微镜观测方法(OM, SEM, TEM, AFM)和化学分析(XRD, AES, XPS, SIMS)。

## 习题

### 综述题

- 7.1 燃料电池表征的两个主要目的是什么?
- 7.2 列举至少三个影响燃料电池性能的工作变量。对于每一个变量,写出你认为最能描述燃料电池性能如何被该变量影响的最重要的公式。
- 7.3 讨论 EIS 相对于电流中断测量的优缺点。
- 7.4 在两个扫描速率分别为 1 mA/s 和 100 mA/s 下得到一个燃料电池的  $j-V$  曲线。
  - (a) 哪个扫描速率能得到更好的性能(假设扫描时电流从 0 开始稳定增长)。
  - (b) 扫描速率的变化对  $j-V$  曲线的哪个部分(低电流密度、中等电流密度、高电流密度)影响最大,为什么?
- 7.5
  - (a) 画一个燃料电池的 EIS 曲线的示意图,电池电极一边为阻塞电极(用串联 RC 表示),另一边为活化电极(用并联 RC 表示)。假设并联 RC 的值比串联 RC 的值小很多。
  - (b) 画一个燃料电池的 EIS 曲线的示意图,基本信息同上,不过假设并联 RC 的值比串联 RC 的值大很多。
  - (c) 画一个燃料电池的 EIS 曲线的示意图,其模型由以下三部分构成:两个并联的 RC 单元,一个欧姆电阻单元和一个多孔有界的 Warburg 单元。假设这两个并联的 RC 单元的时间常数相差至少两个数量级。
- 7.6 勾画一个有高孔隙率,但低渗透率的材料结构。

## 计算题

- 7.7 在例 7.1 中,我们根据图 7.14 中点  $a$  和点  $b$  的  $i-V$  和 EIS 数据计算  $\eta_{\text{ohmic}}$ ,  $\eta_{\text{act}}$ ,  $i_0$  和  $\alpha$ 。在此题中,请用点  $b$  和点  $c$  的  $i-V$  和 EIS 数据计算  $\eta_{\text{ohmic}}$ ,  $\eta_{\text{act}}$ ,  $i_0$  和  $\alpha$ 。假设在  $i-V$  曲线上点  $c$  对应  $i = 1.75 \text{ A}$ ,  $V = 0.45 \text{ V}$ 。假设活化损失全部源于阴极,且  $T = 300 \text{ K}$ ,  $n = 2$ 。
- 7.8 根据图 7.17 的 CV 曲线,计算近似的铂催化剂的有效面积系数,假设它是在扫描速率为  $10 \text{ mV/s}$  时,在面积为  $0.1 \text{ cm} \times 0.1 \text{ cm}$  的方形测试电极而得到的。

## 第二部分 燃料电池技术

第 8 章 燃料电池类型概述

第 9 章 燃料电池系统概述

第 10 章 燃料电池系统集成和子系统设计

第 11 章 燃料电池的环境效应

## 第8章 燃料电池类型概述

### 8.1 引言

正如本书第1章中提及的,燃料电池根据其电解质的不同而分为5种主要类型:

1. 磷酸燃料电池(PAFC);
2. 聚合物电解质膜燃料电池(PEMFC);
3. 碱性燃料电池(AFC);
4. 熔融碳酸盐燃料电池(MCFC);
5. 固态氧化物燃料电池(SOFC)。

本书第一部分中的很多讨论与范例主要针对 PEMFC 和 SOFC。因为在所有燃料电池的类型中,PEMFC 和 SOFC 在技术和应用方面更加有前景。当然,其他几种类型的电池仍然有其独特的优点、特性和历史,因而有必要对它们进行一些简明扼要的概述。在下面的章节中,我们将对这5种主要的燃料电池类型分别进行简要的讨论,并对每种类型的优劣作出总结。

### 8.2 磷酸燃料电池

在磷酸燃料电池中,碳化硅基体夹在两个涂有铂催化剂的多孔石墨电极中间,液态  $\text{H}_3\text{PO}_4$  电解液(纯的或高浓度的)被包含在这层很薄的碳化硅基体中。氢气作为燃料,而空气或者氧气则充当氧化剂。阳极和阴极所发生的化学反应分别为

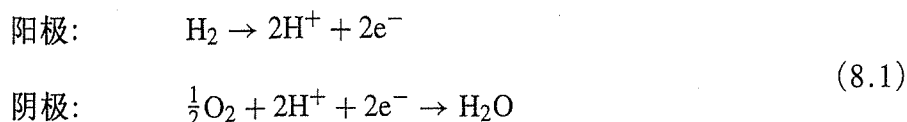


图 8.1 为 PAFC 的示意图。图 8.2 则展示了一个 200 kW 固定式动力商用 PAFC 系统。纯磷酸在  $42^\circ\text{C}$  时凝固,因此 PAFC 必须工作于此温度以上。由于冻结-解冻循环会引起严重的应力问题,待命的 PAFC 通常要保持在在工作温度状况。在  $180^\circ\text{C} \sim 210^\circ\text{C}$  的温度范围内,电池性能最佳。当温度高于  $210^\circ\text{C}$  时,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  会发生不利的相变,使之不再合适作为电解液。碳化

硅基体为电解质提供足够的机械强度,保证两个电极彼此分离,同时最大限度地减小反应物气体的渗透。由于  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液会不断挥发(尤其当电池工作于高温状态时),因此在工作时必须不断对其加以补充。PAFC 的电气效率约为 40%,如果考虑其产生的热量,功率单元时可达到约 70%。

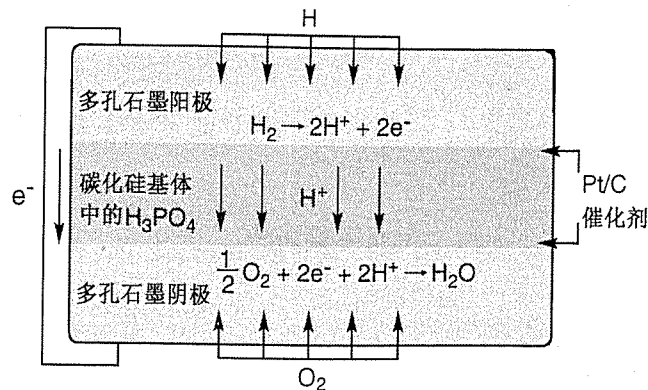


图 8.1 氢-氧 PAFC 的示意图。磷酸电解液浸在多孔碳化硅基体中。涂有铂催化剂混合物的多孔石墨电极用于阳极和阴极。水在阴极处产生

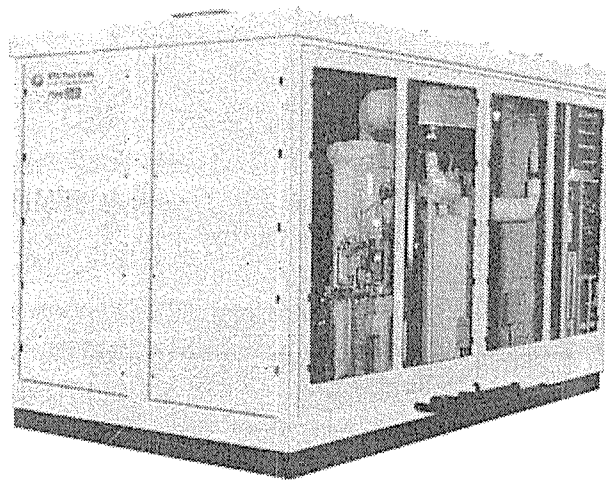


图 8.2 PureCell™ 200 动力系统,一种商业化 200 kW PAFC 图片。这一部件包括将天然气加工成氢气燃料的重整器。这一系统在许多地区用于提供清洁可靠的动力,例如纽约市警察局、阿拉斯加的主要邮政设施、内布拉斯卡信用卡处理系统设施以及日本的科学中心。它也可用于建筑供暖(UTC燃料电池有限公司提供照片)

由于 PAFC 电池使用了铂催化剂,所以它们很容易受到一氧化碳和硫的影响在阳极发生中毒。当电池的燃料为纯氢气的时候,这并不构成什么问题,但当使用重整的或非纯净的原料时,问题就可能非常严重。这种敏感性随温度而变化,由于 PAFC 相对于 PEMFC 要工作在较高的温度下,它可以呈现出较好的容忍度。阳极对于一氧化碳的容忍度依具体条件可以高达 0.5% ~ 1.5%,但阳极对于硫的容忍度——其典型表现为  $\text{H}_2\text{S}$ ——大约为  $50 \times 10^{-6}$ 。

PAFC 的优点:

- 技术成熟;
- 极佳的可靠性/长效性;
- 电解质成本相对较低。

PAFC 的缺点:

- 昂贵的铂催化剂;
- 对一氧化碳和硫容易中毒;
- 电解质为挥发性液体,必须在工作时不断补充。

### 8.3 聚合物电解质膜燃料电池

聚合物电解质膜燃料电池由一种质子导体聚合电解膜(通常是一种氟化磺酸基聚合物)构成。因为聚合物膜是质子导体,PEMFC(像 PAFC 一样)中阳极和阴极的反应式分别为

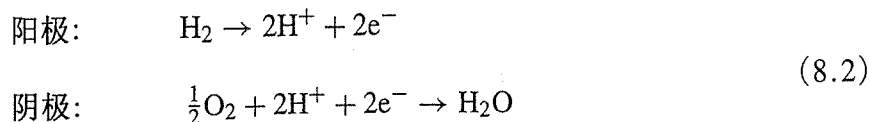


图 8.3 给出了一个 PEMFC 的示意图。图 8.4 则展示了一张由 PEMFC 驱动的本田 FCX 燃料电池汽车的传动系布局的图片。

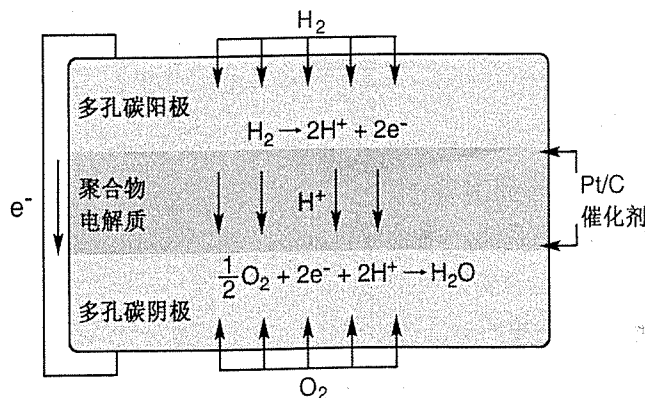


图 8.3 氢-氧 PEMFC 的示意图。多孔碳电极(通常由碳纸或碳布制成)用于阳极和阴极。电极上涂有铂催化剂混合物。水在阴极处产生

PEMFC 中的聚合物膜非常薄(20~200  $\mu\text{m}$ )、柔韧而且透明,它两边各自淀积了一层薄的铂催化剂和多孔的碳电极支撑材料。这种电极-催化剂-膜-催化剂-电极的三明治结构被称



为膜电极组件(MEA),整个 MEA 的厚度小于 1 mm。因为聚合物薄膜必须水合以保持足够的电导率(参见第 4 章),所以 PEMFC 的工作温度必须限制在 90℃ 或者更低。因为工作温度低,铂基材料是目前唯一可用的实用催化剂。虽然氢气是选用的燃料,但是对于低功率(<1 kW)便携式应用,液体燃料如甲醇和甲酸也在考虑之列。其中一种使用液态燃料的电池,直接甲醇燃料电池(DMFC)是直接通过氧化甲醇以提供电力的 PEMFC。DMFC 是现在广泛研究的重点(2005)。有些研究者把这种替代燃料的 PEMFC 仍然归为 PEMFC 类型。我们在参考文本框中提供了关于 DMFC 额外的信息。

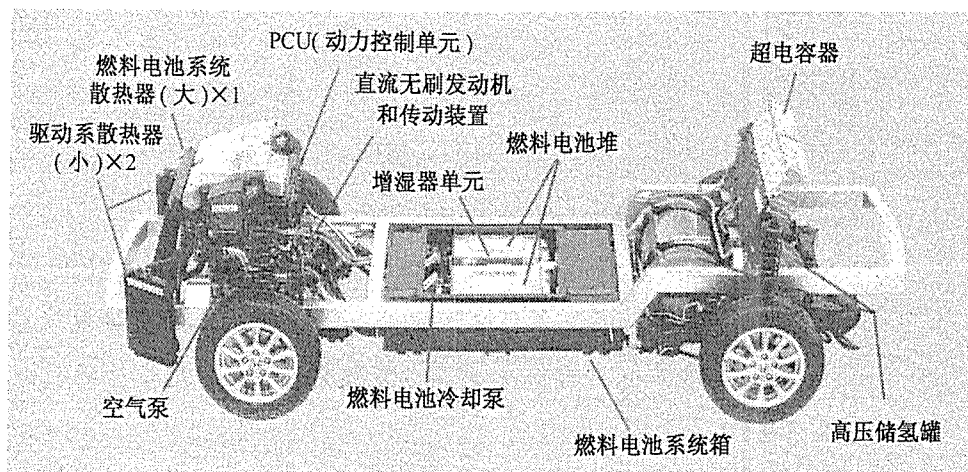


图 8.4 本田 FCX 燃料电池汽车的传动系图片。两个 PEMFC 堆产生 86 kW 的电力。电容器在启动和加速过程给发动机提供高速电能,并在刹闸时存储电力。驱动车体由发动机、变速器、驱动轴组成,发动机最大功率为 80 kW,最大扭矩为 272 N·m。两个高压储氢罐的存储能力为 350 atm<sup>①</sup> 下 156.6 L 氢气。动力控制单元(PCU)管理电池堆、电容器和发动机的电力输出。增湿器单元使电池堆产生的水循环并将输入到电池堆的反应空气加湿。冷却系统利用三个散热器以冷却系统和电池堆(图片由本田汽车公司提供)

PEMFC 最近在所有燃料电池类型中表现出最高的功率密度(300 ~ 1000 mW/cm<sup>2</sup>),它具有最快速启动和开关循环特性。因为这些原因,它很适用于便携式电源和运输工具。大多数汽车公司开发的燃料电池也大都着重于 PEMFC。

#### PEMFC 的优点:

- 在所有燃料电池类型中功率密度最高;
- 好的开关能力;
- 低温度工作环境使之适合便携式应用。

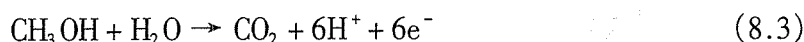
① 1 atm = 101.325 kPa——编者注。

### PEMFC 的缺点:

- 使用昂贵的铂催化剂;
- 使用昂贵的聚合物薄膜和其他附件;
- 需要良好的动态水管理;
- 对 CO 和 S 的容忍度很差。

### 直接甲醇燃料电池

甲醇是一种液体燃料,由于其高能量密度而成为便携式燃料电池应用中极具吸引力的候选。甲醇在酸性电解质中发生的电化学氧化反应为



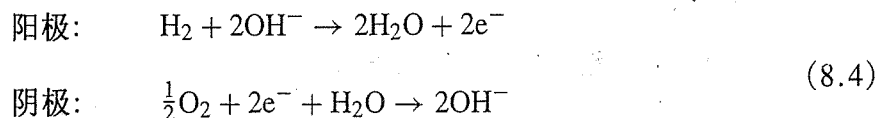
甲醇燃料电池的阳极需要水作为另外一种反应物,同时产生废产物  $\text{CO}_2$ 。

如同氢-氧 PEMFC,低温甲醇燃料电池最好的催化剂是基于铂的。遗憾的是,甲醇反应的  $j_0$  值非常低,导致阳极和阴极都有很大的活化过电势损耗。低的交换电流密度反映了甲醇氧化反应的复杂性。这一反应可能分为许多步骤发生,其中几步会导致我们并不希望的中间态的形成,包括具有毒性的 CO。

铂催化剂对一氧化碳的容忍度可通过与第二种组分如 Ru, Sn, W 或 Re 等合金而提升。Ru 被认为是最有效的,它创造了一种吸附位置利于 OHads 物质的形成。这些 OHads 与键合的 CO 反应生成  $\text{CO}_2$ , 以此排除了毒素。目前的 DMFC 功率密度大约为  $30 \sim 100 \text{ mW/cm}^2$  ( $\text{H}_2$  PEMFC 的功率密度  $300 \sim 1000 \text{ mW/cm}^2$ )。除了在阳极相当大的活化过电势损耗外,DMFC 还经受着甲醇渗透过电解质的问题。

## 8.4 碱性燃料电池

碱性燃料电池使用氢氧化钾水溶液电解质。相对于酸性燃料电池中  $\text{H}^+$  离子从阳极传输到阴极,在碱性燃料电池中  $\text{OH}^-$  从阴极传导至阳极。因此阳极和阴极的反应式为



因此 AFC 的阴极消耗水的同时在阳极产生(以两倍的速度)水。如果多余的水不从系统中排除的话,它就会稀释 KOH 电解液,导致其性能下降。图 8.5 为一个 AFC 的示意图。图 8.6 给出了 NASA 阿波罗任务中使用的 AFC 燃料电池单元的图片。

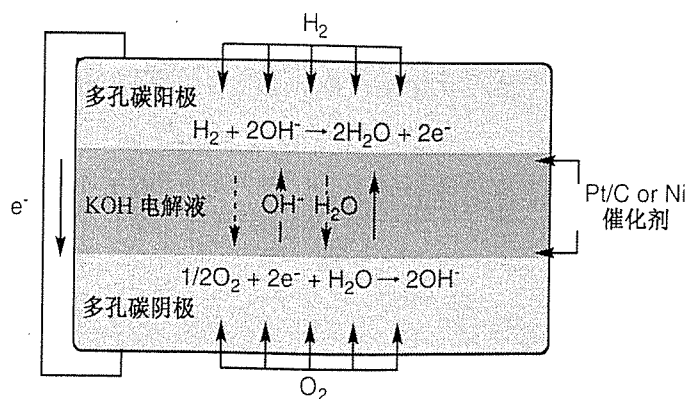


图 8.5 氢-氧 AFC 的示意图。多孔碳电极或镍电极用于阳极和阴极。用铂或非贵金属催化剂替代品可使用,水在阳极产生并且在阴极处消耗;因此水必须从阳极的废流中提取出来或利用电解液循环重新利用

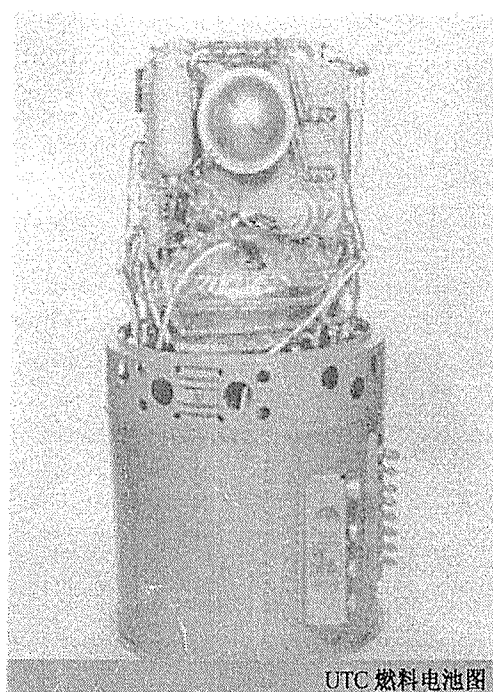


图 8.6 UTC 公司 AFC 的图片。这种燃料电池单体在阿波罗太空任务中用于提供基本电力。这种单体的功率为1.5 kW,最大功率2.2 kW,重250 lb<sup>②</sup>,燃料为低温氢气和氧气。其性能以在阿波罗太空任务为例,在18项使命中累计工作10 000 h无事故(图片由UTC燃料电池有限公司提供)

AFC 中的阴极活化过电势比相似温度下的一个酸性燃料电池要小很多,其中原因至今还不是很清楚。在某些条件下,阴极甚至使用镍(而不是铂)催化剂。因为 ORR 动力学过程

② 1 lb = 0.453 592 37 kg——编者注。

在碱性环境下比在酸性环境下要进行得快得多, AFC 的工作电压可以高达 0.875 V。记住高工作电压带来高效率——当燃料很珍贵时这一点很重要。

根据电解液中 KOH 的浓度不同, 碱性燃料电池能工作在 60℃ ~ 250℃ 的温度下。碱性燃料电池需要纯氢气和纯氧气作为燃料和氧化剂, 因为它们甚至不能忍受大气中的二氧化碳浓度。AFC 中 CO<sub>2</sub> 的存在对 KOH 电解液的损害过程如下:



电解液中 OH<sup>-</sup> 的浓度会随着时间不断下降。另外, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 会不断从电解液中析出(因为它的低溶解度), 从而导致严重的问题。利用 CO<sub>2</sub> 清洗器和新鲜 KOH 电解液的持续供应会在某种程度上缓解这个问题。但是, 这两种方法都必然导致额外的费用和装置。

因为这些局限, AFC 对于大多数陆地上供电系统不是很经济适用。但是, AFC 显示了惊人的高效率和高功率密度, 在航空工业领域应用显著, AFC 曾成功用于阿波罗任务和宇宙飞船轨道号。

AFC 的优点:

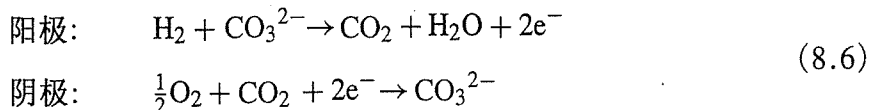
- 改善的阴极性能;
- 非贵金属催化剂的潜力;
- 低的材料成本, 极其廉价的电解质。

AFC 的缺点:

- 必须使用纯氢气-氧气;
- KOH 电解液可能需要不经常的补充;
- 必须从阳极排除水。

## 8.5 熔融碳酸盐燃料电池

熔融碳酸盐燃料电池中的电解质是一种固定在 LiAlO<sub>2</sub> 基体中的碱性碳酸盐, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的熔融混合物。碳酸根离子 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 在 MCFC 中扮演可移动的电荷载体, 因此阳极和阴极的反应为



在 MCFC 中, CO<sub>2</sub> 在阳极产生, 在阴极消耗。所以 MCFC 系统必须从阳极排除 CO<sub>2</sub>, 循环至阴极使用(这种情况和 AFC 正好相反, 这里 CO<sub>2</sub> 必须从阴极移除)。这种 CO<sub>2</sub> 的循环过程其实比想象中要简单。典型地, 阳极的废气被送入燃烧器, 在这里燃烧掉多余的燃料, 产生的水气和 CO<sub>2</sub> 的混合物将和新鲜空气混合, 供给到阴极。燃烧器释放的热量预热了反应空气, 提

高了效率,也保持了 MCFC 的工作温度。图 8.7 提供了一个 MCFC 的示意图。图 8.8 给出了一个 25 kW 加压的 MCFC 系统的图片。

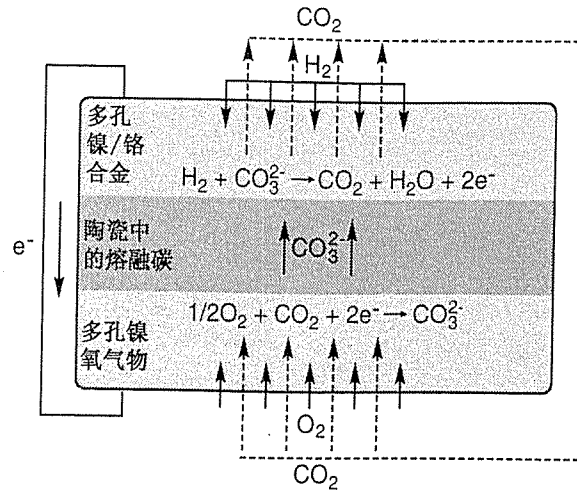
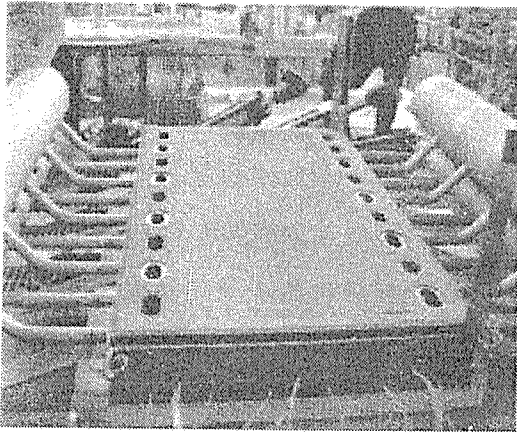
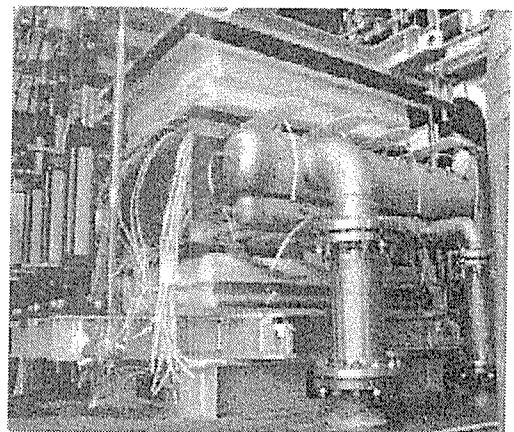


图 8.7 氢-氧 MCFC 的示意图。熔融碳酸盐电解质固定在陶瓷基体中。镍基电极提供抗腐蚀性,电导率和催化活性。 $\text{CO}_2$  必须从阳极到阴极循环利用以保证 MCFC 的正常运作,否则  $\text{CO}_3^{2-}$  碳酸根离子会被消耗。水在阳极处产生

典型的 MCFC 的电极是镍基的;阳极通常是由一种镍/铬合金构成,而阴极是由一种经过锂化的镍氧化物组成。两个电极中,镍提供了催化活性和导电性,在阳极,添加的铬保持了高孔隙率和大的电极结构表面积;在阴极,锂化的镍氧化物将镍溶解降低到最小,以降低对燃料电池性能的影响。



(a)



(b)

图 8.8 一个 25 kW 加压的 MCFC 系统图片。(a)每一个电池尺寸为  $120\text{ cm} \times 81.4\text{ cm} \times 0.65\text{ cm}$  ( $6000\text{ cm}^2$  有效电池面积),产生 625 W 的电能。(b)电池堆系统由 40 个单体电池组成,共产生 25 kW 的电能。在工作过程中,整个系统封闭在压力为 3 atm 的加压容器中以提高性能(图片为韩国科技研究所/韩国电力研究所提供)

MCFC 的相对高的工作温度(650℃)提供了燃料选择的灵活性。MCFC 可以使用氢气、普通的碳氢化合物(像甲烷)和普通的酒精。CO 容忍性不是 MCFC 所需要考虑的,相反,CO 可作为燃料使用,而不是毒物!

由于启动/关闭循环中电解液的冻结-解冻循环会产生应力,MCFC 最适合作为固定的持续供电装置。典型的 MCFC 单元的电效率将近 50%。如果结合热力装置和动力装置,效率可以达到近 90%。

MCFC 的优点:

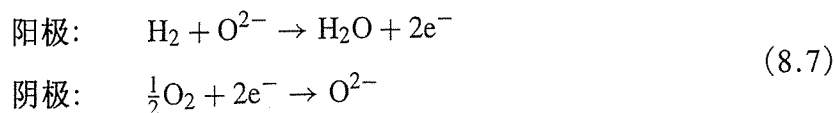
- 燃料的选择性多;
- 非贵金属作为催化剂;
- 高质量的废热供热电联供。

MCFC 的缺点:

- 必须提供 CO<sub>2</sub> 循环;
- 电解液是腐蚀性的、熔融的;
- 需要考虑退化/寿命等问题;
- 相对昂贵的材料。

## 8.6 固态氧化物燃料电池

固态氧化物燃料电池使用固体陶瓷电解质。最流行的电解质材料是氧化钇稳定的氧化锆(YSZ),它是氧离子(氧空位)导体。由于这种情况下氧离子是可移动的,阳极反应和阴极反应为



在 SOFC 中,水在阳极产生,而不是像 PEMFC 在阴极产生。图 8.9 为 SOFC 的示意图。图 8.10 是一幅 SOFC 原型的图片。

SOFC 的阳极材料和阴极材料是不同的。阳极必须能承受高温环境的高度还原,阴极必须能承受高温环境的高度氧化。SOFC 中阳极电极最常用的材料是镍-YSZ 金属陶瓷(一种陶瓷和金属的混合物)。镍提供了导电性和催化剂活性。YSZ 则增添了离子传导性、热膨胀兼容性、机械稳定性,还保持了阳极结构的高孔隙性和大的表面积。阴极电极通常是一种能传导离子和电子的陶瓷性混合导体。典型的阴极材料包括掺杂锶的亚锰酸镧盐(LSM)、锶镧铁酸盐(LSF)、锶镧钴酸盐(LSC)、锶镧铁钴酸盐(LSCF)。这些材料在阴极环境下都具有高的抗氧化性和高的催化活性。

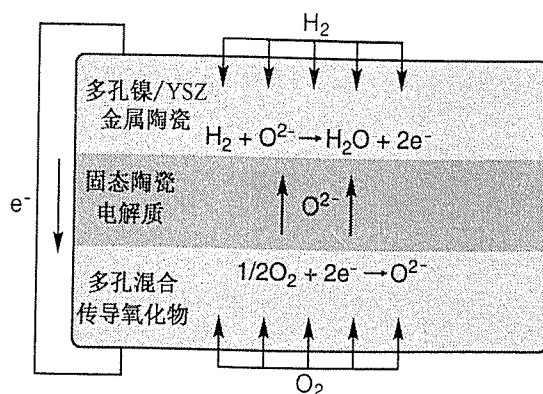


图 8.9 氢-氧 SOFC 的示意图。陶瓷电解质是固态的。镍-YSZ 金属陶瓷阳极和陶瓷混合导体阴极保证高温工作时的热学性质、机械性质及催化性质。水在阳极产生

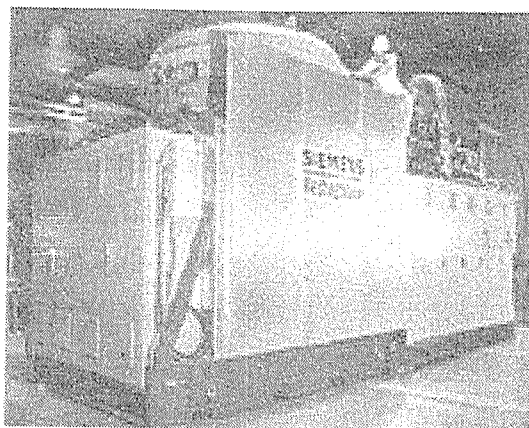


图 8.10 西门子-西屋 200 kW SOFC/微型气轮机混合系统图。该系统于 2000年5月发送到Southern California Edison(图片由西门子-西屋提供)

目前,SOFC 的工作温度大约是  $600^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。高的工作温度既有优势也带来挑战。挑战包括电池堆硬件、封装和电池互连等问题。高温环境使得对材料、机械强度、可靠性,以及热膨胀匹配的要求都变得更加严格。优势包括燃料选择的灵活性、高效性,还有可能利用其产生的高质量的废热来构建热电联合生产装置。SOFC 的电效率是  $50\%\sim 60\%$ ;若将热设备和电力设备联合,效率可高达  $90\%$ 。

中温 SOFC( $400^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ )的设计可去除大多因为因高温运行而带来的劣势,而同时保持 SOFC 的显著优势。这种 SOFC 可以使用更低廉的封装技术、坚固且廉价的金属(而不是陶瓷)电池堆组件。同时,这种 SOFC 仍然能提供高效率 and 燃料选择的灵活性。当然,在较低温度的 SOFC 的常规运行能实现之前,还有很多根本性的问题有待解决。

SOFC 的优点:

- 燃料选择的灵活性;

- 非贵金属催化剂;
- 高质量的废热可供热电联供;
- 固体电解质;
- 相对高的功率密度。

SOFC 的缺点:

- 显著的高温材料问题;
- 封装问题;
- 相对昂贵的组件。

## 8.7 比较总结

目前,没有任何一种燃料电池为商业化应用作好准备。除非成本、功率密度、可靠性,以及耐久度都有显著改进,否则燃料电池还只能是一种适当的技术。在我们讨论的 5 种燃料电池类型中,PEMFC 和 SOFC 具有持续发展继而达到应用的最佳前景。虽然 PAFC 和 AFC 受益于早期历史发展,但是其他的燃料电池类型的性能逐渐赶上,并显现出具有长远发展的新优势。PEMFC 和 DMFC 因为其高能量密度/功率密度和低工作温度,非常适用于便携式能量装置。PEMFC 和 SOFC 能应用于住宅用电和其他小型的固定电力装置。SOFC 和组合循环技术(SOFC/涡轮)最适用于高功率应用(大约 250 kW)。高温燃料电池提供了诱人的高效率和燃料灵活性的优势。它们产生高质量的废热,还能运用于热电联合装置。虽然所有的燃料电池在氢气燃料下运行得最好,但是那些工作在更高温度条件下的燃料电池提高了对不纯净燃料的容忍度,并且有可能实现碳氢化合物燃料内部重整而产生氢气。表 8.1 总结了本章讨论的 5 种燃料电池类型的主要优点和特点。

表 8.1 5 种主要燃料电池类型比较概要

燃料电池类型	电效率 (%)	功率密度 (mW/cm <sup>2</sup> )	功率范围 (kW)	内部重整	CO 容忍性	设备的平衡
PAFC	40	150 ~ 300	50 ~ 1000	否	毒物 (< 1%)	适中
PEMFC	40 ~ 50	300 ~ 1000	0.001 ~ 1000	否	毒物 (< 50 × 10 <sup>-6</sup> )	次中等
AFC	50	150 ~ 400	1 ~ 100	否	毒物 (< 50 × 10 <sup>-6</sup> )	适中
MCFC	45 ~ 55	100 ~ 300	100 ~ 100 000	是	燃料	复杂
SOFC	50 ~ 60	250 ~ 350	10 ~ 100 000	是	燃料	适中

## 8.8 本章摘要

本章简要介绍了 5 种主要的燃料电池类型。不同的电解质导致了化学反应、工作温度、电池材料以及电池设计的不同。这些不同进一步导致了这 5 种燃料电池类型的相对优势、劣势和特性的重要差异。



- 5种主要的燃料电池类型是磷酸型燃料电池(PAFC)、聚合物电解质膜燃料电池(PEMFC)、碱性燃料电池(AFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)及固态氧化物燃料电池(SOFC)。基于电解质的不同,它们彼此都有很大差异。
- 你应当能鉴别和讨论这5种主要的燃料电池类型在化学反应、工作温度、电池设计、催化剂和电极材料的重要差异。
- 你应当能写出这5种燃料电池类型中每种的气体的阳极和阴极的半反应。
- PAFC 优点包括技术成熟度、可靠性和电解质成本低。缺点包括需要昂贵的铂催化剂、易中毒和腐蚀性液体电解质。
- PEMFC 的优点包括高功率密度、低工作温度和良好的开关循环持久性。缺点包括需要使用昂贵的铂催化剂、膜和电池组件的高成本、低的毒性容忍度和水管理等问题。
- AFC 的优点包括改进的阴极性能、非贵金属催化剂和低成本的电解质/电池材料。缺点包括由于需要去除阴极水而引起的系统复杂性、KOH 电解质的定时补充,以及需要使用纯氢气和纯氧气(AFC 甚至不能忍受大气级别的  $\text{CO}_2$  浓度)。
- MCFC 的优点包括燃料灵活性、非贵金属催化剂、高质量废热可供热电联合应用。缺点包括因  $\text{CO}_2$  回收利用引起的系统复杂性、腐蚀性的熔融电解液和相对昂贵的电池材料。
- SOFC 优点包括燃料选择的灵活性、非贵金属催化剂、完全的固体电解质,以及产生的高质量废热可供热电联合应用。缺点包括高温工作环境引起的系统复杂度、高温工作电池的封装问题(尤其是在热循环下),以及相对昂贵的组件。
- 虽然所有的燃料电池都在氢气环境下运行得最好,但是高温燃料电池通过直接的电化学氧化或者内部重整而能用普通的碳氢燃料或者 CO 工作。
- 从历史的角度看,PAFC 和 AFC 受益于广泛的研究。可是今天,PEMFC 和 SOFC 最具有发展潜力,PEMFC 尤其适合便携式和小型固定装置,而 SOFC 适合于分布式动力和公共事业级别的动力装置。

## 习题

### 综述题

- 8.1 (a)为什么镍能使用于很多高温燃料电池中?(b)在 SOFC 阳极,为什么 YSZ 和镍混合使用?(c)在 MCFC 阳极,为什么要在镍中加入铬?
- 8.2 你认为相比低温燃料电池,什么是高温燃料电池最重要的优点?论述你的观点。
- 8.3 类似图 8.9,画一张使用 CO 燃料的 SOFC 示意图。写出阳极和阴极的半反应,以及反应物、生成物和离子。

## 计算题

- 8.4 (a) 根据图 8.8 说明所给的信息, 计算 MCFC 系统单体电池的单位面积的功率密度。
- (b) 根据此图信息, 估算 MCFC 电池堆系统的体积功率密度。
- 8.5 图 8.4 所示的燃料电池汽车在氢罐装满氢气时可以以 100 km/h 的速度行驶 430 km。根据图 8.4 说明所给的信息, 估算在行驶过程中燃料电池的功率输出。假设氢气是理想气体, 燃料电池效率是 55%。
- 8.6 考虑一个电效率为 55% 的 SOFC 系统, 假设 SOFC 在 800℃ 释放热量。
- (a) 如果一个热引擎从燃料电池中吸热, 然后在 100℃ 释放, 这个热引擎的卡诺效率是多少?
- (b) 假设热引擎的实际效率是卡诺效率的 60%。在这种情况下, 如果将热引擎和燃料电池联合起来, 这个联合系统的总电效率将是多少?

## 第9章 燃料电池系统概述

在这一章里,我们将由单一燃料电池单元过渡到完整的燃料电池系统。任何一个燃料电池系统的最终目标就是在合适的时间为合适的场合提供适量的动力。为了达到这个目标,一个燃料电池系统通常包括带有一套附属配件的燃料电池组。需要燃料电池组是因为单个燃料电池在正常电流水平只能提供  $0.6 \sim 0.7 \text{ V}$  的电压,除此之外的其他配件是用于维持电池的正常运行。这些配件包括提供燃料供应、冷却、功率调节、系统监控等装置。通常这些附属装置所占用的空间(和花费)比燃料电池单元本身要多。这些从燃料电池系统中提取电能的装置被称为附加能量装置或寄生能量装置。

应用目标严格地决定了燃料电池的设计。在需要可移动式 and 能量密度的便携式燃料电池系统中,我们急需减化附属部件。在需要可靠性和能量效率的公共事业型固定动力发生装置中,我们需要经济的系统配件。图 9.1 所示的两个燃料电池系统设计的例子组成了相反的设计。

本章涵盖了典型燃料电池系统设计所包含的主要的子系统。这些子系统的其中一部分已经在图 9.1 中看到,包括:

- (1) 燃料电池堆(认为是燃料电池子系统);
- (2) 热管理子系统;
- (3) 燃料传输/处理子系统;
- (4) 电力电子子系统。

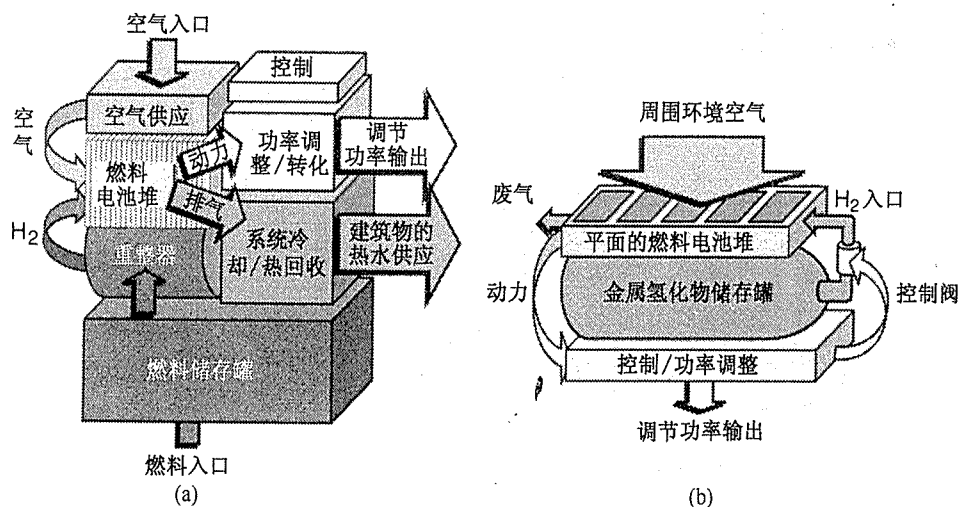


图 9.1 两个燃料电池系统示意图。(a)固定式住宅级燃料电池系统;(b)便携式燃料电池系统

除了细述这些子系统外,本章还将讨论其他相关系统设计的问题,如系统增压、增湿和便携式电池的尺寸等。

## 9.1 燃料电池堆(燃料电池子系统)

正如我们已经学过的,单个燃料电池的电压局限在大约 1 V,此外,我们了解到在一定负载下单个氢燃料电池的输出电压通常应为 0.6~0.7 V。这个范围相对应于一个“优化点”,在此点燃料电池的电效率基本合适(大约 45%),同时燃料电池的输出功率密度接近它的最大值。但是,绝大部分现实的应用需要的电压由几伏特到几百伏特。我们怎样才能用 0.6 V 的燃料电池来满足实际应用所需要的高电压呢?一种方式是将多个燃料电池串联起来,串联连接,电压就为多个电池电压的总和。这项称为燃料电池“堆叠”的技术实现了燃料电池系统对任何电压的需要。

除了增加电压,这种堆积的设计还需要满足以下要求:

- (1) 简单且低成本的制造;
- (2) 电池间的低电能损失连接;
- (3) 有效的气体流通方案(以提供反应气体的均匀分布);
- (4) 有效的冷却设计(针对高功率的电池堆);
- (5) 可靠的电池间密封方案。

图 9.2 举例说明了最常用的燃料电池互连形式,称为立式或双极板式堆积。在这种结构中,一个单独的导电流场极板与一个电池的燃料电极和另一燃料电池的氧化电极相连,从而使电池串联在一起。这个极板既是其中一个电池的阴极也是另一个电池的阳极,因此被称为**双极板**。双极堆叠结构类似于手电筒里两节电池的首尾堆叠。这种双极堆叠电池具有直接实现电池间电学连接的优点,同时由于电池间较大的电接触面积而使电阻损失很小,另外此双极板设计使得燃料电池堆叠非常坚固。绝大部分传统的 PEMFC 电池堆都采用这种结构。

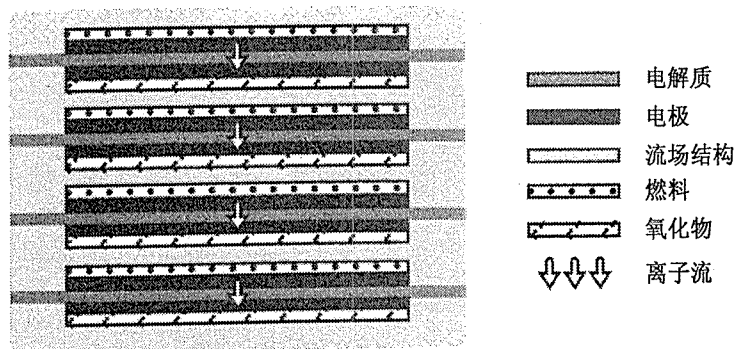


图 9.2 立式电池堆连接。燃料电池通过双极板串联连接。双极板同时扮演一个燃料电池的阳极和邻近燃料电池的阴极。图中导电的流场结构为两极板

双极结构很难密封。图 9.3 为燃料电池的一种装配考虑,通过三维效果图可以很明显地看出,除非对电池堆中的每个电池的边缘进行密封,否则气体可由多孔透气的电极边缘泄漏出来。一种常用的边缘密封的方法是使电解质略大于多孔电极,并在其两边加入一种密封垫圈,图 9.4 示意说明了这项技术。在一定压力下,这些边缘密封垫圈能在每个电池的周围实现紧密的密封。

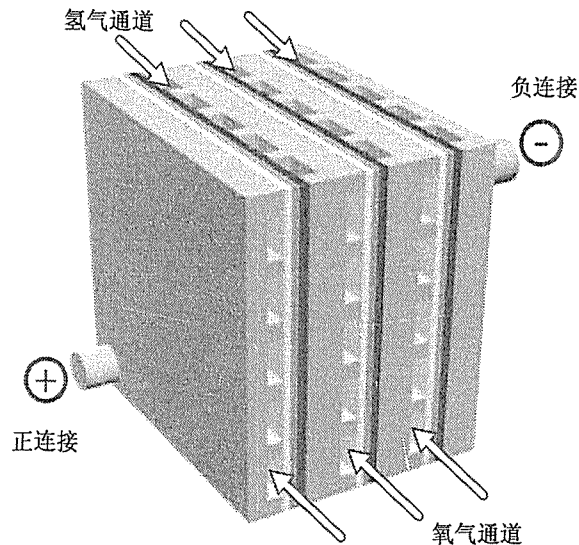


图 9.3 燃料电池双极板堆设计的三维视图。除非对每个电池的边缘进行密封,否则这个电池堆边缘是漏气的

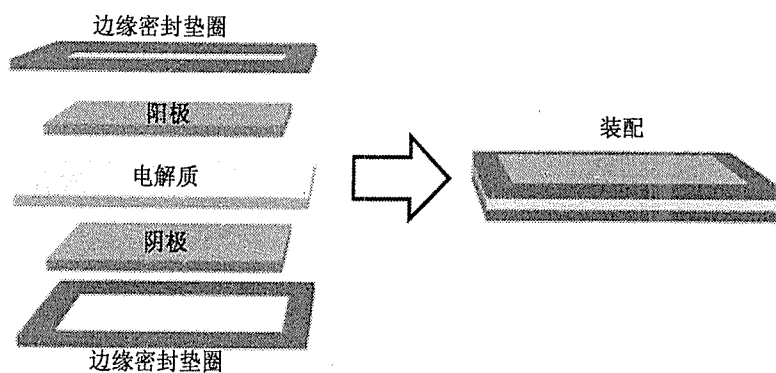


图 9.4 一种利用每个电池的边缘加一个密封圈的密封方法

平面互连设计近来可作为立式堆叠结构的一种替代方式。在平面结构中,电池采用平行相接而不是立式相接。由于这种结构的电阻损失的增大使得其不大适合于大规模动力系统,但这种形式针对如膝上计算机或个人数据助手这类便携式装置却具有优势。图 9.5 显示了两种可能的平面连接的结构。上图是一种所谓带状隔膜的设计,在这种设计中一个电池的阴极通过(或环绕着)隔膜与另外一个电池的阳极相连接。这种结构在低功率应用方面比传统的立式堆结构更易包装。但是,这种设计的最大缺点就是相互间的连接基本上都是

由隔膜的这一边贯穿到另外一边。这种贯穿隔膜的连接是通过沿着电池的外周由“边缘接片”或是穿过隔膜的中间区域特定开口而实现的。但沿着边缘外周的相互连接限制了设计的灵活性,同时也需要更大的连接长度,因而也增加了电阻损耗。穿过隔膜的开口连接设计对于电池局部的密封是一种极大的挑战,这个问题对于聚合物电解质尤其是很严峻的,因为聚合物电解质会随着湿度水平而严重变形。为克服带状隔膜设计而带来的挑战,平面翻转式设计近来已经被提出,图 9.5 中的下图就显示了这样一种配置设计。翻转式设计最突出的特点就是两个不同电池电极之间的相互连接是在隔膜的同一边。

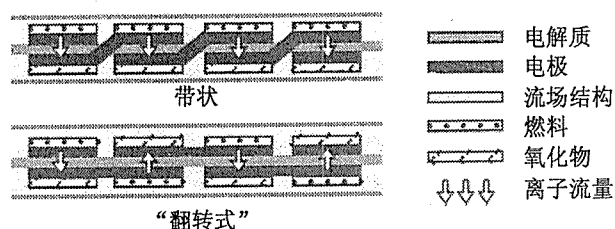


图 9.5 平板串联连接。所示为两种平板连接方案,带状设计和翻转设计。与带状结构不同,翻转设计方案只有同一面的连接,不必穿过隔膜面

对于固体氧化物燃料电池,如图 9.2 和图 9.5 所示的平面和立式堆叠结构就会由于密封的问题不再那么合适了。尽管这些设计已经成功地应用于 SOFC 上,但我们还是会选择可以减少密封件数量的堆叠方式。图 9.6 显示了一种最为成功的通过采用管状几何结构而减少密封件的方法。管状几何结构对于需要承受大范围温度变化的高温燃料电池十分有效。大范围的温度梯度使得不同材料的热膨胀系数很难匹配,对于密封来说是更大的挑战。西门子-西屋制造的 SOFC 系统采用了该技术,图 9.7 为一张西门子-西屋制造的管状燃料电池堆的图片。

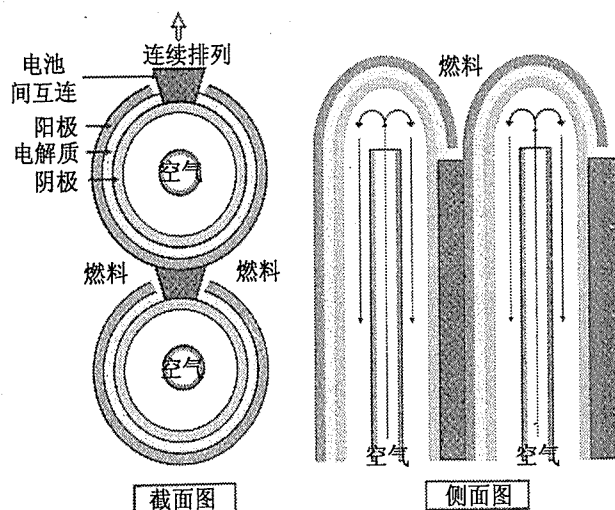


图 9.6 西门子-西屋采用的管状燃料电池设计的截面图和侧面图。空气通过管道内部注入,而燃料气流则沿着管道外送入。串联堆通过在垂直方向的多个电池连接来实现,而并联堆则通过在水平方向添加电池来实现

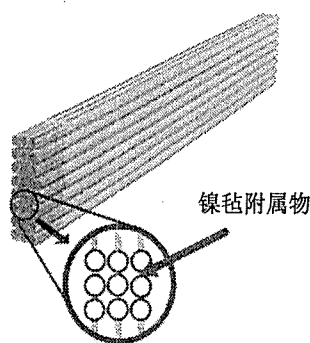


图 9.7 西门子-西屋研制的管状 SOFC 堆(24 个单体电池)图片及末端细节。每个管子长为 150 cm, 直径为 2.2 cm(西门子-西屋图片)

## 9.2 热管理子系统

我们知道燃料电池通常在正常功率密度条件下运行时只能达到 30% ~ 60% 的电效率。没有转化为电能能量以热量的形式散发了。如果热量产生率太高, 燃料电池堆就会出现过热。如果对电池堆的冷却不充分, 那么它将会超过理想的运行温度的上限, 或者堆内的温度梯度就会上升。堆内的温度梯度将导致各个电池在不同电压下运行从而对其性能有着负面的影响。在这种情况下燃料电池需要充分有效的冷却以保持优化的运行温度, 同时也避免堆内温度梯度的产生。燃料电池的类型和尺寸主要决定了对冷却的要求。小型低温燃料电池(如 PEMFC)通常使用“被动”的冷却(通过自然对流而冷却), 而高温燃料电池(如 SOFC 和 MCFC)和大型低温燃料电池(如 PEMFC 和 PAFC)则需要“主动”的冷却(通过强制对流冷却)。高功率密度的车用电池堆需要主动的液体冷却。

如上面所述, 低功率便携式 PEMFC 系统(<100 W)通常不需要冷却设备而是利用周围环境自然冷却。随着燃料电池尺寸的减小, 表面积-体积比增大。利用流动的反应物和生成物的自然冷却, 以及由堆壁和周围空气通过自然对流而实现的热量传输, 对于实现燃料电池内部的热量平衡是足够的。事实上, 自加热效应对于小型的 PEMFC 系统十分有益, 因为 PEMFC 系统最适合在 60℃ ~ 80℃ 温度下工作, 针对电功率输出水平范围, 通过精心设计热量传输, 可使小型 PEMFC 系统能够自身加热到这个温度范围。

较大型便携式系统(>100 W)通常需要液体强制对流冷却。图 9.8 显示了一种包含附带空气冷却管道的双极板设计样例。一个有效冷却的电池堆也需要一些辅助设备如风扇、鼓风机或泵机来使液体经过冷却管道达到循环。遗憾的是, 这些辅助设备将要消耗一部分燃料电池所产生的功率, 称为寄生功率。风扇、鼓风机或泵的选择依赖于要求的冷却速率和产生的压降, 这必须在冷却剂通道中克服。风扇、鼓风机一般消耗较少的功率, 但在低压条件工作最佳。当要求更高的空气流动速率(和必然的更大的压力降)时就需要使用泵机。一个冷却系统的效率由其完成的热量排放与自身消耗的电能比值来计算:

$$\text{效率} = \frac{\text{热量排放速率}}{\text{由风扇、鼓风机或泵消耗的电能}} \quad (9.1)$$

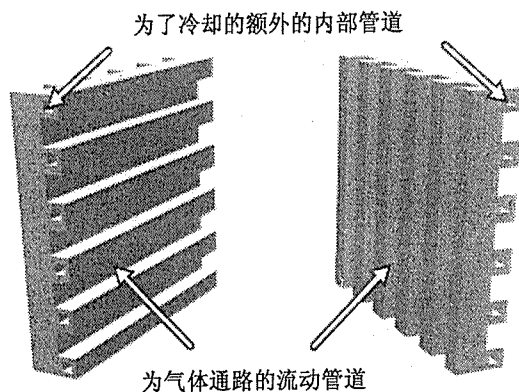


图 9.8 燃料电池两极板及额外内部管道以便集成冷却系统的示例

设计良好的冷却系统的效率比值通常可达到 20 ~ 40。

高功率密度的电池堆通常采用主动的液体冷却来代替主动的气体冷却(如空气)。当一个燃料电池堆的体积受到限制时(如在汽车上的应用),我们使用主动的液体冷却。因为液体的热容量要远远大于气体的热容量,小型的液体冷却管道能排出比等量气体多许多的热量。在一个以液体冷却为基础系统中,冷却的液体是需要循环利用的,因为车载的供给空间有限(不像空气冷却),这就可能会增加系统的复杂性。如果冷却液体是水,那它必须是去离子的,以至它不能导电。绝大部分汽车用燃料电池堆(50 ~ 90 kW)是液体冷却的,有一部分使用水和乙二醇的混合物。

与此对照,高温燃料电池如 MCFC 和 SOFC 需要较高的运行温度,因此冷却问题不是很重要,电池组对过热也不是很敏感。事实上产生的热量通常会被有效地利用。在高温燃料电池中利用电化学氧化作用释放出来的热量可用来:(1)提供电池自己内部高温电化学反应所需要的热量;(2)预热进来的气体;(3)为必要的上游化学反应,即分解碳氢化合物(称为内部重整,将在下一节讨论)提供热量。在正常的运行过程中,额外的空气流就足以冷却这些电池堆了。

上述部分着重于燃料电池堆冷却的重要性,是为了避免(1)电池堆过热和(2)较大的堆内温度梯度。从其他的角度来看,燃料电池堆的冷却也是十分重要的:电池堆释放出来的热量是有实用价值的。电池堆所释放出来的热量被回收可用于(1)内部系统加热和(2)外部加热。内部加热的例子包括:(1)预热将要进入电池堆的气体;(2)蒸发水用来加湿进入电池堆的气体。外部加热的例子包括:(1)利用车用燃料电池系统为车内的乘客供暖;(2)利用固定燃料电池系统为建筑供暖和供应热水。内部系统供热和外部系统供热的热量回收利用问题将在第 10 章详细讨论,热量不仅仅可以由电池堆本身回收利用,还可以由系统其他配件回收利用,这些将在第 10 章中讨论。



例9.1 图9.1左边所示的燃料电池系统是 MCFC 系统,基于天然气燃料消耗的热量值,其产生的电功率是 200 kW,电效率是 52%。(1)计算这个燃料电池所放出的热量。假定燃料电池所产生的能量中未转化为电功的部分都转化为热量。(2)我们想利用燃料电池所释放的热量为建筑物供暖。假定我们能利用其中的 70%,另外 30%的热量散失掉了,计算被回收利用的热量和损失掉的热量。

解法:1. 基于第2章,燃料电池堆的实际电效率可表述为

$$\varepsilon_R = \frac{P_e}{\Delta \dot{H}_{(\text{HHV}), \text{fuel}}} \quad (9.2)$$

式中,  $P_e$  是燃料电池堆的输出功率。我们假定燃料电池所产生的没有转化为电功的能量全部转化为了热量。这即是假定泵、压缩机和其他配件的寄生消耗忽略不计。这时燃料电池所释放出的热量就是最大可回收热量( $d\dot{H}_{\text{MAX}}$ )。最大热回收效率为

$$\varepsilon_{H, \text{MAX}} = 1 - \varepsilon_R = 1 - 0.52 = 0.48 = 48\% \quad (9.3)$$

燃料电池释放的最大热量为

$$d\dot{H}_{\text{MAX}} = \frac{(1 - \varepsilon_R)P_e}{\varepsilon_R} = \frac{(1 - 0.52) \times 200 \text{ kW}}{0.52} = 185 \text{ kW} \quad (9.4)$$

2. 回收热量为  $0.70 \times 185 \text{ kW} = 130 \text{ kW}$ , 散失到环境中的热量为  $0.30 \times 185 \text{ kW} = 55 \text{ kW}$ 。

### 9.3 燃料传输/处理子系统

为燃料电池提供燃料常常是系统设计工程师面对的最艰巨的任务。现今几乎所有实际应用的燃料电池都采用氢气或是含有氢气的混合物来作为燃料。结果,有两种有效的主要方式给燃料电池提供燃料:

- (1) 直接使用氢气;
- (2) 使用氢载体。

氢载体是一种十分方便的能够为燃料电池输送氢的化学物质。例如,甲烷  $\text{CH}_4$  就是一种方便的氢载体,而且比氢气更容易获得。如果直接使用氢气,就必须先通过我们将在第10章中学习到的其中一种方式制备出氢气,在使用前还必须先把它存储起来。

对于固定燃料电池系统,燃料的选择上最为重要的评定因素之一就是燃料的易获得性。而对于便携式燃料电池,燃料的存储效率是关键。存储效率可以用(1)质量能量密度和(2)体积能量密度来度量:

$$\text{质量能量密度} = \frac{\text{燃料的存储焓}}{\text{系统的总质量}} \quad (9.5)$$

$$\text{体积能量密度} = \frac{\text{燃料的存储焓}}{\text{系统的总体积}} \quad (9.6)$$

这两个公式反映了一个燃料电池系统存储能量的多少与系统的尺寸有关。这两个公式既适用于直接氢气存储的系统也适用于使用氢载体的系统。

现在我们将更为详细地讨论几种主要的燃料供给方式。

### 9.3.1 氢气的存储

在氢气存储系统中,氢气是直接供给燃料电池的。直接提供氢气的主要优势如下:

- 绝大多数燃料电池使用纯氢气效果最好;
- 不用考虑氢气纯度或者被污染的情况;
- 燃料电池系统简易;
- 氢气具有长的保存期限(液态氢除外)。

#### 氢气存储效率

直接氢气存储系统的效率可利用(1)氢气质量存储效率和(2)氢气体积存储密度来度量。这两个参数描述了与存储系统大小有关的直接存储系统所能够存储氢气的量:

$$\text{质量存储效率} = \frac{\text{存储氢气的质量}}{\text{系统的总质量}} \times 100\% \quad (9.7)$$

$$\text{体积存储密度} = \frac{\text{存储氢气的质量}}{\text{系统的总体积}} \quad (9.8)$$

遗憾的是,氢气不是一种容易获得的燃料。而且,目前高效高密度的氢气存储系统还不存在。最为常用的3种储氢方式是

- 压缩氢气;
- 液化氢气;
- 金属氢化物。

下面将简单讨论每一种储氢方式。表9.1总结了这3种储氢方法的典型特征。

- **压缩氢气。**这是一种最直接的储氢方法。氢气在很高的压力下压缩并放在特殊设计的气瓶中。存储效率相当一般,不过会随着气瓶的尺寸和压力的增大而增加。目前的气瓶技术允许存储时的压力高达700 bar<sup>①</sup>。但是过高的压力也可能带来很多重大的安全隐患。此外,压缩氢气非常消耗能量,大约相当于氢气自身能量的10%被用来

① 1 bar = 10<sup>5</sup> Pa——编者注。

将其压缩到 300 bar。幸好这种消耗并非按相同的比率随着存储压力的增大而增大,进一步压缩氢气所消耗的额外能量所带来的结果会使更多氢气被存储起来。

表 9.1 不同的直接储氢系统的比较

存储系统	质量存储效率 (% H <sub>2</sub> /kg)	体积存储密度 (kg H <sub>2</sub> /L)	质量存储能量密度 (kWh/kg)	体积存储能量密度 (kWh/L)
压缩氢气, 300 bar	3.1	0.014	1.2	0.55
压缩氢气, 700 bar	4.8	0.033	1.9	1.30
低温液态氢气	14.2	0.043	5.57	1.68
金属氢化物(保守的)	0.65	0.028	0.26	1.12
金属氢化物(乐观的)	2.0	0.085	0.80	3.40

注:整个存储系统(存储罐、阀、调整器、管道)的质量和体积都在这些数据中考虑了。

- **液态氢气。**如果氢气被冷却到 22 K 时,它就会完全液化。液化氢气可以允许其在低压下存储。液氢的存储方法在这几种直接储氢方式中具有最高的能量存储密度,约为 0.071 g/cm<sup>3</sup>。存储容器必须是厚实而且是双层加强的真空绝缘容器以保持极低的温度。所以,尽管体积存储效率还是一般,但是质量存储效率却相当可观(由于这个原因,液态氢气被用在特别强调质量能量密度的空间飞船上)。液化氢气最大的问题可能就是十分耗能;液化一定量的氢气需要消耗的能量约相当于氢气自身所释放的能量的 30%。
- **金属氢化物。**常见的金属氢化物包括铁、钛、锰、镍和铬等合金。将这些合金研磨成极细的粉末并装入容器内,它们能通过把氢气解离成氢原子再吸进合金中而像“海绵”一样吸收大量的氢气。稍微加热,这些氢化物又能将存储起来的氢气释放出来。金属氢化物能够吸收大量的氢气。事实上,氢气原子可以进入到某些氢化物结构内部,以至于能达到比液态氢还要大的体积能量密度!可惜这些氢化物材料本身很重,所以质量能量密度就很一般,而且这些材料也十分昂贵。不过金属氢化物存储方式对于便携式电池应用还是最有吸引力的。

### 9.3.2 使用一种氢载体

使用氢载体来代替氢气能得到更高的质量能量密度和体积能量密度。这些氢载体对于便携装置的应用特别具有吸引力。典型的氢载体包括甲烷(CH<sub>4</sub>)、甲醇(CH<sub>3</sub>OH)、硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>)、甲酸(HCO<sub>2</sub>H)和汽油(C<sub>n</sub>H<sub>1.87n</sub>)。

氢载体对固定装置的应用也有着同样的吸引力。因为氢气不能自然生成,它必须由其他的含氢化合物中分离出来。不像天然气或是石油,我们不能在自然界中“开采”到现成的氢气。因此,绝大部分固定式燃料电池运行使用的是更易广泛获得的如甲烷气体或生物气

体。使用这些氢载体燃料,相对于现存的电力电厂,燃料电池依旧能达到高效率、模块化及低排放。

遗憾的是,大多数氢载体不能直接使用于燃料电池,而必须通过一定的化学反应过程产生氢气,然后供给燃料电池。极少数的氢载体可以直接被燃料电池使用,其中包括用于 SOFC 和 MCFC 的甲烷和用于 DMFC 的甲醇。

为了对比各种氢载体供应燃料的“效率”,我们需要着重考虑的是有多少存储在氢载体中的能量被电池有效利用了,例如,甲醇的能量密度就比压缩氢气更大,但是燃料电池一般只能将其蕴涵的 20% 的能量转化为电能,而同样的情况却能将压缩氢气中所蕴涵能量的 50% 转化为电能。在这种情况下,甲醇对比氢气的效率值只有 0.40。一个氢载体系统的效率可以定义为燃料电池中氢载体所蕴涵能量转化为电能的百分率与氢气所蕴涵能量转化为电能的百分率的比值:

$$\text{载体系统的效率} = \frac{\% \text{载体向电的转化}}{\% \text{氢气向电的转化}} \quad (9.9)$$

依照这个效率公式来评估,对于便携式燃料电池就能对直接使用氢气的系统的存储能量密度与氢载体系统的存储能量密度有个客观的比较。

回到甲醇的例子,甲醇重整需要与水按 1:1 混合,依照化学反应



如果一个假想的甲醇燃料系统由体积为 1 L 各含 50% 的甲醇和水的混合燃料的存储器与一个体积为 1 L 的重整器组成,该燃料系统的净体积能量密度为 1.71 kWh/L。如果我们假定这种燃料-水混合物所携带能量效率的比值为 0.7,那么这个甲醇燃料系统就和一个具有 1.2 kWh/L 体积存储能量密度的直接氢气系统等价。考虑质量比率,这种甲醇燃料系统可能和一个具有 1.4 kWh/kg 的质量能量密度的直接氢气系统等价。几种载体燃料存储系统的存储量和效率在表 9.2 中有详述。

表 9.2 几种氢载体存储系统的比较

存储系统	质量存储能量密度 (kWh/kg)	体积存储能量密度 (kWh/L)	载体效率
直接甲醇(50%摩尔与水混合)	4	3.4	0.40
重整甲醇(50%摩尔与水混合)	2	1.7	0.70
重整 NaBH <sub>4</sub> (30%摩尔与水混合)	1.5	1.5	0.90

注:整个存储系统(存储罐、阀、重整器、管道)的质量和体积都在这些数据中考虑了。

如这一节前面部分所提到的,主要有两种利用氢载体的方式。它们可以经过燃料电池中的直接电化学氧化过程产生电能(只有当它们是相对简单且易于反应的物质)或是转化成氢气(化学过程),然后再供应给燃料电池使用产生电能。转化过程可根据是否(1)是在燃料

电池外部的一个反应器中发生的(外部转化)或(2)是在燃料电池内部的催化剂表面发生的(内部转化)来进一步划分。现在将简单讨论这3种方式。

● **直接电氧化。**直接电氧化过程由于其简单而很有吸引力。相比一般的氢-氧燃料电池,它不需要额外的外部化学反应器或其他配件,虽然可能需要用到不同的催化剂、电解质和电极材料等。能直接在燃料电池中发生电化学氧化过程的例子包括甲醇、甲烷和甲酸。在直接电氧化过程中,电子从燃料分子中被直接剥离,因此可以省略燃料转化为氢气的额外步骤。作为范例,在第8章我们展示了直接甲醇燃料电池的反应化学。遗憾的是,直接使用非氢燃料的燃料电池由于动力学的复杂性导致显著的功率密度和电能效率的损失,由于这些复杂性,如果要提供同等功率,则使用非氢燃料的燃料电池要比氢燃料电池大许多,通常体积要大上10倍。这样的要求大大削弱了直接使用氢载体以获得高能量密度的优选地位。我们需要对燃料存储器尺寸、燃料电池尺寸和燃料效率这些因素之间的平衡进行仔细研究来决定直接电氧化法是否具有实际意义。

● **外部重整。**燃料处理器利用热量,并通常结合催化剂和水蒸气将氢载体燃料分解为氢气。在燃料重整过程中也会额外产生如CO和CO<sub>2</sub>这样的物质。最好的情况是,这些副产物稀释进入燃料电池的氢气,同时稍微降低电池的性能。最坏的情况是,它们成为有害的物质从而严重降低电池的性能。在这种情况下,我们需要额外的步骤来增加气体中氢气的含量并在重整气体(已经重整的氢气混合物)进入到燃料电池之前去除掉这些有害的物质,这个过程对于低温燃料电池是十分重要的。这样的化学过程中有些是放热的,而另外一些是需要吸热的。对于高温燃料电池,反应所需要的热量由它自身提供;对于低温燃料电池,可能需要燃烧一定的燃料来提供需要的热量。外部燃料处理器的尺寸和复杂程度由其需要转化的燃料类型、是否需要去除杂质和有害物质,和需要生成多少转化物来共同决定。图9.9展示了几个外部燃料处理器的例子。第10章将详细讨论关于燃料处理器子系统的设计。

● **内部重整。**在内部重整过程中,重整过程发生在燃料电池内部,具体是在阳极催化剂的表面。内部重整只能在使用特定燃料的高温燃料电池中发生,在这些电池中,高温催化剂不仅能催化反应产生电能,还可以促进燃料转化反应的发生。在典型的内部转化流程中,氢载体气体在接触到燃料电池阳极之前会与水蒸气混合。这种气体和水蒸气在阳极催化剂的表面发生反应产生H<sub>2</sub>,CO和CO<sub>2</sub>。产生的CO对于这种高温燃料电池不是问题,而且它还能被直接作为燃料使用。此外,CO能和更多的水蒸气反应生成氢气。与外部重整过程相比,内部重整过程显示了一些主要的优势,这些优势包括降低系统的复杂性(可以省去外部化学反应器)、降低系统的造价、更高的系统效率和更高的转换效率、吸热转化反应和放热电化学反应之间的直接热传输。

直接电氧化过程最适于系统简单、配件体积小、低功率和长运行时间的便携式装置。

燃料重整最适合于固定式应用,因为它强调燃料选择的灵活性以及多余的热量能够被系统或系统外部需要所利用。目前燃料重整技术要应用到便携式和运输装置似乎还不大可能。2004年,美国能源部决定终止针对燃料电池汽车的车上燃料处理器的研究与开发,主要是基于以下理由:

- 目前的燃料处理技术不能满足技术指标和经济目标;
- 没有明确的技术路线以满足燃料电池汽车实际/集成的标准;
- 在效率和排放量方面,重整汽油的燃料电池汽车与汽油-电力混合动力汽车之间相比,预期只有很微小的提高。

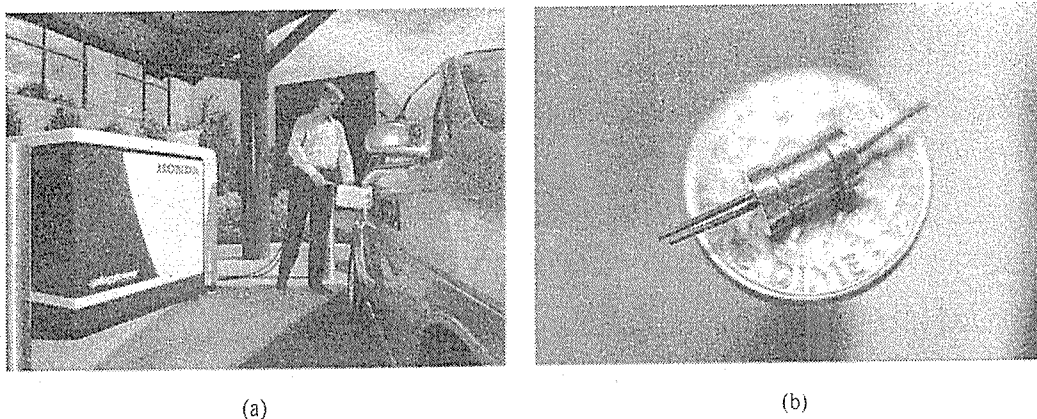


图 9.9 两个外部重整器实例。(a) 本田家用能源站由天然气制备氢气供燃料电池汽车使用,同时,产生的电能和热水通过燃料电池联供功能供给住户。这一单元坐落在纽约,是第二代原型(与Plug Power公司合作开发),为减小体积,它将天然气重整器和加压装置整合为一体,每小时产生两标准立方米的氢气(本田汽车有限公司提供)。(b) 太平洋西北国家实验室的微型燃料处理器,它将甲醇转化为氢气和二氧化碳。该系统包括催化燃烧器、气体转化器、两个蒸发器和一个同流换热器,这些都包含在不到十美分大的器件中!这是世界上最小的集成催化燃料处理器(太平洋西北国家实验室提供)

### 9.3.3 燃料传输/处理子系统总结

在一定情况下,燃料电池类型和应用最终决定了最佳的燃料供应子系统。针对分布式供电的固定装置,利用当地易获得的燃料如甲醇或生物气体的燃料处理子系统是不错的选择。针对运输系统来说,存储压缩氢气的方式将是优先考虑的选择。针对小型便携式燃料电池来说,金属氢化物存储和直接采用液体燃料(尤其是甲醇)电氧化将是优先考虑的选择。氢气燃料传输子系统相对简单,而基于载体-气体的燃料处理子系统则十分复杂。由于其复杂性,我们将在第 10 章再来仔细讨论。

表 9.3 总结归纳了主要燃料传输/处理子系统相关的存储能量密度、优势、缺点和应用。

注意,表中特性均来自实际子系统。系统设计、尺寸和相关应用的细节将极大地决定其存储密度。

表 9.3 对于移动式和固定式燃料电池装置,各种燃料/燃料系统选择的定性总结

燃料系统	质量存储 能量密度	体积存储 能量密度	燃料可用性	燃料电池的 燃料适宜性	说明
移动式应用的燃料系统					
压缩的氢气	中	中	低	高	对于运输
低温的氢气	中~高	中	低	高	液化是能量增强的
金属氢化物	低	高	低	高	昂贵的、重的
直接甲醇	高	高	中	低~中	对于便携式装置
重整的甲醇	中~高	中~高	中	中	对于运输装置
重整的汽油	低	低	高	低	昂贵的、难以转化
固定式应用的燃料					
纯氢气	低	低	低	高	必须有氢气源!
甲烷	中	中	高	中	最适合于高温燃料 电池
生物气体	低	低	低	中	最适合于高温燃料 电池

## 9.4 电力电子子系统

电力电子子系统由(1)电力调节、(2)电力转化、(3)监视和控制以及(4)电力供应管理等部分组成。电力电子子系统的这4个任务步骤将在接下来的4小节中详细讨论。

燃料电池的电力调控通常包括两个任务:(1)电力调节和(2)电力转化。调节意味着提供一个确切的电压并且保持这个电压长时间稳定,即使电流载荷发生变化。转化意味着将燃料电池提供的直流电力转化为大多数电子设备消耗的交流电力。对几乎所有的燃料电池应用,电力调节是必要的,对大多数固定和汽车用燃料电池系统,转换也是必要的。固定系统需要给周围的交流电网和楼房中的交流设备提供电力。汽车系统经常需要将直流电力转化为交流电力以供给比直流电机效率更高的交流电机。对一些便携式燃料电池的应用可以不需要转化过程,如一个燃料电池型膝上计算机可以直接使用直流电力。遗憾的是,电力调节在经济和效率方面都要付出代价。电力调节将增加约相当于燃料电池系统造价的10%~15%的费用,而且电力调节会将燃料电池系统的效率减少5%~20%。所以针对一个实际的应用,我们必须仔细选择最适宜的电力调节方式。接下来讨论电力调节和电力转化。

### 9.4.1 电力调节

绝大多数实际应用需要一个长时间稳定的特定电压水平对应的动力。遗憾的是,由燃料电池提供的电力并不是十分稳定;燃料电池的电压很大程度上取决于温度、压力、湿度以

及反应气体流速。另外,电池的电压也会随着电流负载的变化而显著变化。例如,观察图 1.9 所示的单个电池的极化曲线,我们可以看出电压随着电流的增大明显降低。此外,即使将多个燃料电池仔细地堆叠串联起来,这个电池系统的电压通常也不能达到特定应用的准确要求。基于这些原因,燃料电池动力通常使用 DC/DC 变换器调节。DC/DC 变换器将燃料电池直流电压作为输入,然后将它转化为固定、稳定、特定的直流电压输出。

目前主要有两种类型的 DC/DC 变换器:升压变换器和降压变换器。在升压变换器中,由燃料电池提供的输入电压被提升为更高的输出电压;在降压变换器中,由燃料电池提供的输入电压被减小为更低的输出电压。任何一种情况,不管输入电压大小(甚至它还随时间变化),它都会在一定范围内转化为变换器设定的输出电压。降压变换器听起来还合理,而升压变换器则似乎不可能。我们不是在无中生有吗?回答是否定的!在任何一种情况下,总动力必须是守恒的,除去一些损失。例如,一个典型的升压变换器能够将燃料电池堆输入从 10 V 和 20 A 转化为 20 V 和 9 A 的输出。尽管电压增大了两倍,但是电流却减小到比原来的一半还少。通过输出功率与输入功率的比值可以计算出变换器的效率:

$$\text{效率} = \frac{\text{输出功率}}{\text{输入功率}} = \frac{20 \text{ V} \times 9 \text{ A}}{10 \text{ V} \times 20 \text{ A}} = 0.90 \quad (9.11)$$

这个升压变换器的效率是 90%。一般的 DC/DC 变换器的效率是 85% ~ 98%。降压变换器的效率更高,而且变换效率随着输入电压的增大而增大。由于这个原因,燃料电池的堆叠结构十分重要。虽然理论上有可能,但将单个燃料电池电压从 0.5 V 放大到 120 V 的效率是十分低的。图 9.10 举例说明了在升压变换器和降压变换器中电流与电压之间相互关系的几个例子。在燃料电池中,无论负载如何,升压变换器能够用来得到一个稳定的电压。这个想法见图 9.11。记住,如我们刚刚讨论过的,增大了电压会同时减小输出电流。因此,如图中箭头所示,燃料电池  $j-V$  曲线上的点  $X$  与升压变换曲线上的点  $X'$  相对应,而燃料电池  $j-V$  曲线上的点  $Y$  对应升压变换曲线上的点  $Y'$ 。

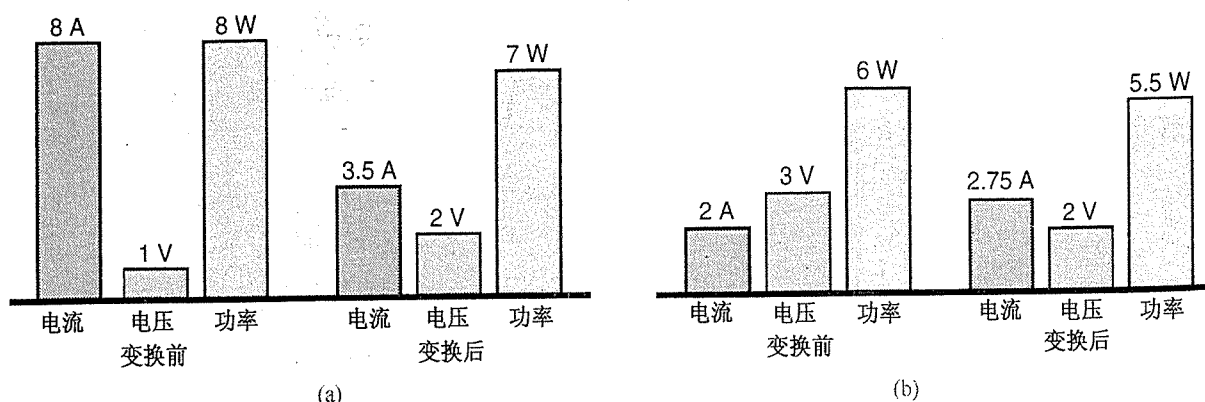


图 9.10 (a)升压变换器和(b)降压变换器中电流-电压-功率的关系



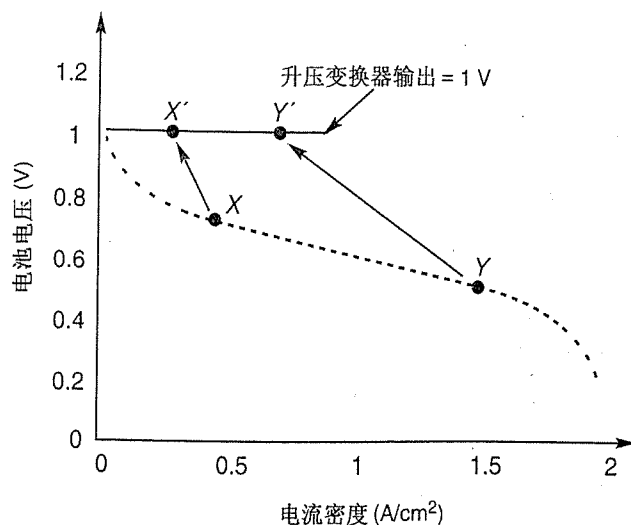


图 9.11 直流变换器可用于将燃料电池的可变化的  $j-V$  曲线行为转变为一恒定的电压输出。升压变换器转换为高恒定输出电压伴随着相当量电流的减小,如点  $X$  对应点  $X'$ ,点  $Y$  对应点  $Y'$

### 9.4.2 电力转化

在绝大多数固定式应用中,如公共事业或住宅用电力,燃料电池将会与周边的电网相连或是要满足一般家用电器的需要。这时,我们需要交流电而非直流电。依据特定应用会需要单相或三相交流电。公共事业和大型的工业消费者需要三相动力,而大多数民用和商用只需要单相交流动力。幸运的是,单相与三相的电力转化技术现在已经十分成熟和高效。与 DC/DC 变换器相似,DC/AC 变换器的效率通常可达到 85% ~ 97%。

图 9.12 介绍了一种典型的单相转换方式,名为脉冲-宽度调制。在脉冲-宽度调制中,一系列的开关通过一个调制电路触发周期性的直流电压脉冲,通过变化脉冲的宽度(开始是少量的短脉冲信号,接着增加脉冲的宽度,然后再减少),我们可以得到一个正弦波电流响应的合理近似。

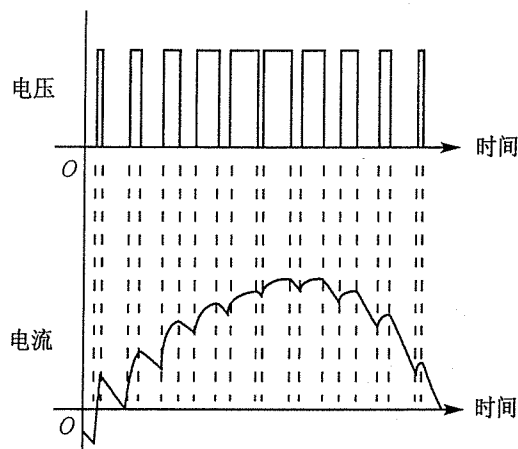


图 9.12 脉冲-宽度电压调制可以将直流转变为近似的正弦电流波

### 9.4.3 监控系统

一个大型的燃料电池系统本质上是一个复杂的电化学处理装置。在运行过程中,许多可变参数如堆内温度、气体流速、输出功率、冷却过程和转化过程都需要监测和控制。燃料电池的控制系统通常由3个独立的部分组成:一个是系统监测部分(计量器、感应器等监测燃料电池的运行条件);一个是系统驱动部分(阀门、泵、开关等用来调节并控制系统内部的变化);还有一个是中心控制单元,它能调节监测感应器与控制驱动器之间的相互作用。中心控制单元的意义是使燃料电池保持在一稳定的、特定的条件下运行,它被认为是燃料电池系统的“大脑”。大部分控制系统是采用反馈运算来维持燃料电池的稳定运行。例如,在燃料电池堆内温度感应器和热量管理子系统之间加一个反馈回路,在这样一个反馈回路中,如果中心控制单元探测到燃料电池堆的温度在上升,它可能会增大通过电池堆的冷却气体的流速。另一方面,如果燃料电池堆的温度下降,控制系统会减小冷却空气的流速。图9.13是一种燃料电池控制系统的示意图。

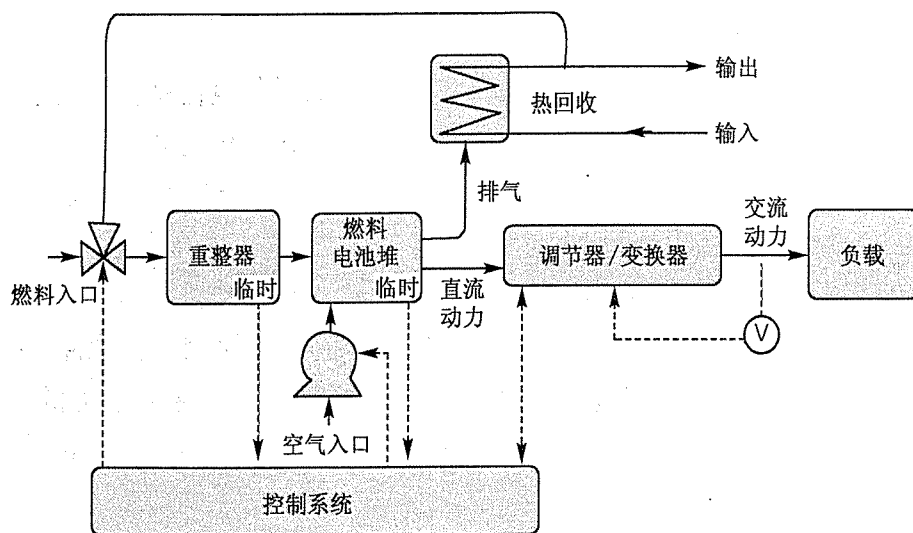


图 9.13 燃料电池控制系统示意图

### 9.4.4 电力供给管理

电力供给管理系统是电力电子子系统的一部分,用来使燃料电池的电力输出满足负载的要求。由于系统配件如泵、压缩机和燃料重整器上的延迟时间,燃料电池比其他电子设备,如电池和电容器具有更为缓慢的动态响应。燃料电池系统既可以在有能量缓冲装置(如电池)或无能量缓冲装置(如电容)的条件下运行,在没有能量缓冲装置的条件下,燃料电池系统的响应时间为几秒到几百秒量级;在有能量缓冲装置的条件下,系统的响应时间能减少到几毫秒。电力供给管理系统也涵盖了一种处理变化的电负载的目的。一个中型轿车平均

消耗25 kW 的电能,但最高时可达到 120 kW。一个燃料电池系统的电力供给需要设计成并能够控制在大负载波动下提供动力。在分布式供电应用中,电力供给管理也包含了针对燃料电池系统与本地电网间相互作用,以及满足建筑物对电力要求变化的等目标。例如,当出现供电中断的状况时,燃料电池必须关闭或者与电网完全断开,因为如果它继续给电网提供电力,就会使维修的工程师触电。

## 9.5 燃料电池系统设计个案研究:便携式燃料电池的尺寸设计

便携式燃料电池系统将面临固定燃料电池系统不会遭遇的几个重要限制。当我们设计便携式动力系统时,应用时的功率要求和能量要求是最关键的两个限制条件。例如一台膝上计算机可能需要 10 W 的功率(功率要求),同时需要运行 3 个小时(能量要求)。给定燃料电池功率密度信息,可相对直接地设计燃料电池系统的尺寸以获得 10 W 的功率;给定燃料电池能量密度信息,也可直接地设计燃料贮存器的尺寸以满足系统 3 小时的使用时间。但是,更为困难的任务就是确定燃料电池尺寸与燃料贮存器尺寸之间的优化比例,以至于在满足应用所需的功率要求和能量要求的同时,使得体积或者质量尽可能小。这种优化考虑既是针对燃料电池尺寸的设计练习,同时也说明燃料电池系统中能量密度与功率密度之间复杂的协调关系。

作为一个有关系统尺寸微妙设计的例子,考虑一个由体积为 99 L 的燃料贮存器和一个体积为 1 L 的燃料电池组成的假想燃料电池系统。假设这个燃料电池系统需要提供 100 W 的功率,因此体积为 1 L 的燃料电池要获得 100 W/L 的功率密度来提供所要求的功率。在功率密度为 100 W/L 条件下,我们假设燃料电池的效率是 40%,于是,当使用效率为 40%时,体积为 99 L 的燃料贮存器能有效提供 39.6 L 燃料所释放出的能量。

现在我们想重新设计这个系统的尺寸,使得燃料贮存器的体积为 98 L,同时燃料电池的体积为 2 L。为了输出 100 W 的功率,燃料电池现必须达到 50 W/L 的功率密度。若要减少功率密度,燃料电池的效率就要提高(这是因为燃料电池能在较低的电流密度和较高的电压下运行,同时仍可以满足减少功率密度的要求)。假设燃料电池在功率密度为 50 W/L 时的效率是 50%。这时,体积为 98 L 且使用效率为 50%的燃料贮存器能够有效转化 49 L 燃料所释放出的能量。通过改变燃料电池与燃料贮存器之间的尺寸,我们能够在不增大系统总体积的条件下极大地延长系统的寿命!实质上我们是牺牲了一小部分燃料贮存器的体积来增大燃料电池的空间,但我们将能更为高效地利用剩余燃料来补偿这里做出的牺牲(由于燃料电池要求的功率密度减小)。

继续上面的例子,如果我们牺牲更多燃料贮存器的体积来提高燃料电池效率,我们依旧能延长系统寿命,在某一点上我们将达到最优化。怎样才能确定这个优化点呢?基本上来说,给定一个固定的系统体积和一个固定的功率要求,我们希望系统的“使用”时间能够最大

化。接下来的文框描述了在给定燃料电池、燃料贮存器、系统体积和功率要求的相关参数条件下,怎样计算出这种优化状态。通过优化系统尺寸范围和功率要求的计算可以产生一种 Ragone 图。

Ragone 图很好地概述了能量密度和功率密度之间折中的关系,而且可以让设计师能够参考比较不同能量系统的最大设计极限。设计一种针对空间飞行器(质量最关键)的便携式动力源的 NASA 工程师将会关注图 9.15 所示的 Ragone 质量图。该图显示了各种便携式动力系统的质量功率密度和质量能量密度之间的相互关系。体积功率和能量密度的 Ragone 图也很相似。针对设计者利用某一专门技术,Ragone 图上的曲线代表了功率密度与能量密度比值的设计点的轨迹,比如,我们要设计一个 10 kg 的便携式燃料电池系统,它要输出 100 W 的电力(系统净功率密度为 10 W/kg)。由图 9.15 可知,这个系统提供的能量密度约为 250 Wh/kg,由此我们就可以预计它的寿命应为 25 h 左右。如果系统需要输出 200 W 的电力(将系统净功率密度增加为 20 W/kg),则系统的能量密度就会降为 150 Wh/kg 左右,预期寿命降为 8 h 左右。这种折中关系是因为要增加燃料电池系统的输出功率,只能增大电池系统本身的质量,这种调整将导致燃料可用量降低。极端情况下,我们可以想象设计一个燃料电池,其质量占系统总质量的 100%(燃料可用量为 0%)。这样的系统的功率密度只简单地与燃料电池本身的功率密度相关,系统的能量密度将为 0。这个设计点对应于燃料电池 Ragone 曲线在功率密度坐标轴上的截距。在另一个极端情况下,燃料电池系统有 100% 的可用燃料,功率密度为 0,能量密度就对应于燃料本身的能量密度。这个设计点对应于燃料电池 Ragone 曲线在能量密度坐标轴上的截距。

燃料电池系统和燃烧系统是完全可以升级的,它们的 Ragone 曲线完全可以在能量密度/功率密度的空间里延伸。在电池和电容器中,功率和容量的关系复杂,它们的 Ragone 曲线不能在整个能量密度/功率密度的空间延伸。

#### 一个便携式燃料电池系统的优化

优化一个便携式燃料电池系统基本上包括下述问题:对于一个给定系统体积和功率需求,燃料电池的体积与燃料贮存器的体积的最佳比是多少时才能使系统的寿命达到最大(这种优化训练也适于质量问题)? 图 9.14 列举了关键术语:

$p_{FC}$  表示燃料电池单元的功率密度;

$x$  表示燃料电池单元所占的体积分数;

$e_F$  表示燃料贮存器的能量密度;

$1-x$  表示燃料贮存器所占的体积分数;

$V$  表示系统的总体积;

$P$  表示所需的系统总功率;

$E$  表示燃料贮存器所能提取的总能量。

最大化系统的使用时间意味着最大化燃料贮存器所能提取的总能量  $E$ 。系统功率  $P$  和系统的总体积  $V$  是最大化的局限。已知燃料电池单元的功率密度( $p_{FC}$ )和燃料贮存器的能量密度( $e_F$ ),但燃料电池单元相对于燃料存储器所占的体积分数  $x$  未知。

这一问题可通过下述方法进行解答。首先,对于燃料贮存器所能提取的总能量  $E$  建立一个表达式,因为我们要试图使之最大化:

$$E = (1-x)V e_F \varepsilon \quad (9.12)$$

其中,  $\varepsilon$  给出燃料贮存器所含燃料供给燃料电池利用的效率,它将是燃料电池功率密度  $p_{FC}$  的函数,即  $\varepsilon = \varepsilon(p_{FC})$ 。在高功率密度时,燃料电池在利用燃料方面效率较低;在低功率密度时,燃料电池更高效。燃料电池功率密度和效率之间的函数关系必须猜想或确定(它可通过燃料电池  $i-V$  曲线及电池堆体积信息计算得到)。在清晰确认  $\varepsilon$  的函数关系后,式(9.12)变为

$$E = (1-x)V e_F \varepsilon(p_{FC}) \quad (9.13)$$

系统必须实现总共功率  $P$ 。这将  $p_{FC}$  限制为  $xVp_{FC} = P$ 。将这一限制引入我们的优化方程,得到

$$E = (1-x)V e_F \varepsilon\left(\frac{P}{xV}\right) \quad (9.14)$$

最大化  $E$  的体积分数  $x$ ,则可通过考虑  $x$  等于零时对这一表达式求导,并求解  $x$ 。将  $x$  代入式(9.14)即可确定  $E$  的最优化值。

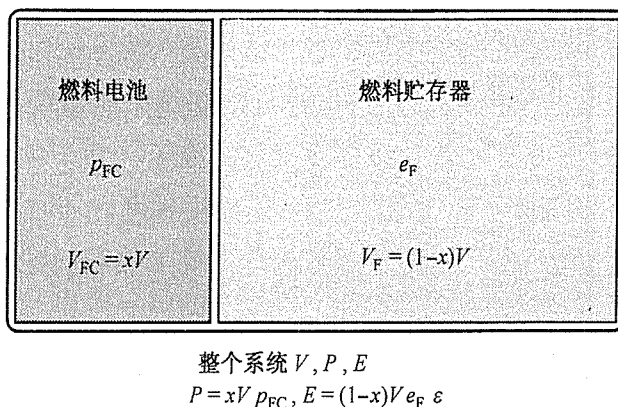


图 9.14 优化燃料电池系统包括找到燃料电池大小与燃料贮存器大小之间的最佳比值,以便系统能在尽可能长的时间内提供需要的功率

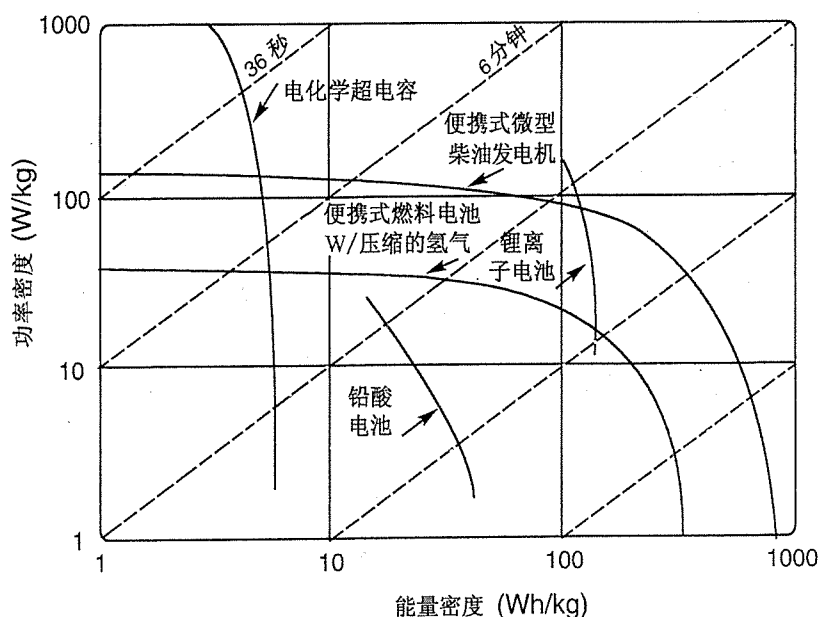


图 9.15 各种便携电源的 Ragone 图,显示了系统质量功率密度和质量能量密度的平衡关系。图中虚斜线表示对于各种功率密度/能量密度比值的相同时间寿命的轮廓线

## 9.6 本章摘要

- 一个燃料电池系统一般由一组燃料电池和一套其他系统部件构成。燃料电池组用于满足实际应用中对电压的要求;系统部件组一般包括冷却、燃料供应、监测、功率调节和燃料电池的控制等设备。
- 燃料电池系统的设计强烈依赖于实际的应用。例如,在便携式的应用中,可移动性和能量密度是主要考虑因素,必须尽可能减小系统辅助部件。
- 燃料电池堆是指串联若干燃料电池以提升电压。最常见的堆叠方式包括立式(双极)结构、平面带状结构、平面翻转结构和管状结构。
- 随着电池堆尺寸和功率密度的增加,电池堆冷却越来越重要。内部空气或水冷却管道与燃料电池堆的整体集成设计以提供有效的冷却。
- 电池堆冷却用以防止电池堆内(1)过热的(2)温度梯度。
- 电池堆释放的热量可以回收并用于:(1)内部系统加热和(2)所需热源(比如建筑物加热回路)的外部加热。
- 冷却系统的效率可以通过冷却速率与冷却系统消耗的功率相比计算出来。好的设计其效率比为 20 ~ 40。
- 作为固定供电用的候选燃料首先考虑它们的易获得性以便燃料电池使用;用做移动供电的候选燃料还要评价它们的质量存储能量密度和体积存储能量密度。

- 作为燃料电池的两大最根本的燃料是:直接氢气或者氢载体。
- 直接氢气的优点包括高性能、简单,并且无须考虑其纯度。遗憾的是,直接氢气不能广泛地得到,并且当前的储氢方法还不是太理想。
- 直接储氢方法包括压缩气体存储、低温液态存储和可逆金属氢化物存储。
- 氢载体比氢气燃料更易广泛获得,而且其存储非常便利。
- 氢载体可以在燃料电池里被直接电氧化而产生电流,也可以先重整生成氢气,氢气再被燃料电池电氧化后产生电流。
- 除了氢气,只有少量简单的燃料可以被直接电氧化。直接电氧化可以保证一个简单的燃料电池系统,但通常使燃料电池的性能大幅下降。
- 燃料重整过程从载体气流中产生氢气,但同时杂质和有害物质也可能产生出来。这些污染物可能需要在燃料使用前除去,这取决于燃料电池。在高温燃料电池中,重整过程可能在燃料电池内部发生(内重整),而无须单独的化学反应器中进行(外重整)。
- 对于便携式应用,直接或重整的甲醇燃料系统比直接储氢法能提供更高的能量密度。
- 对于固定式应用,重整的甲烷气体和生物气体燃料占主导,因为相对于氢气而言,它们更易获得而且成本低廉。
- 燃料电池输出的功率必须调整为稳定和可靠的电输出。
- 电力调节包括电力调节和电力转换。电力调节使用 DC/DC 变换器来升高或降低燃料电池堆的可变电压以达到预设的固定输出。电力转换用以将燃料电池提供的直流动力转变为交流动力(电力转换并不在所有情况下都必需)。
- 在电力调节和电力转换中,总的电力是守恒的(减去一些损失)。DC/DC 变换器和 DC/AC 变换器的效率一般为 85% ~ 98%。
- 燃料电池控制单元是燃料电池系统的“大脑”。控制单元利用系统监测单元(传感器)和系统驱动单元(阀、闸、风扇)之间的反馈回路以维持系统在所需范围内运转。
- 电力供给管理利用能量缓冲器和专用控制器使燃料电池系统电力输出与负载需求相匹配。
- 便携式燃料电池的尺寸设计包括燃料电池元件尺寸与燃料贮存元件尺寸之间的折中平衡。正确平衡它们之间的尺寸需要精细的优化设计。
- 这些折中可以通过 Ragone 图表达出来,它可以比较若干种便携式供电系统在功率密度/能量密度的局限。

## 习题

### 综述题

- 9.1 试想将立式结构和管状结构相结合,画出可能的电池堆排列,包括一系列堆叠的

环状电池,在环状电池中氢气由中心的管状核供给,而空气由其外围供给。不要忘记密封!

- 9.2 为什么美国政府认为车上汽油重整的燃料电池汽车是无法实现的?你是否同意?为什么?

### 计算题

- 9.3 (a) 假定在标准态条件下,一个 1000 W 的氢聚合物电解质膜燃料电池在 0.7 V 电压下产生热量的速率是多少?  
 (b) (a)中的燃料电池配备有冷却效率比为 25 的冷却系统。假定再无其他冷却设备,要保持一个稳定的运行温度,这个冷却系统将要消耗多少寄生功率?
- 9.4 在 9.3.2 节里指出由一个 1 L 的重整器和一个 1 L 的装有按 1:1 摩尔比混合的甲醇和水的燃料贮存器组成的一个燃料系统,其所具有的净能量密度是 1.71 kWh/L(按燃料的热值计算)。推导这个数值。假定为标准态条件,同时使用甲醇的 HHV 焓值。且假定水的密度为 1.0 g/cm<sup>3</sup>,甲醇的密度为 0.79 g/cm<sup>3</sup>。写清楚所有的推导步骤。
- 9.5 我们将计算一个使用重整天然气的燃料电池的载体系统的效率。由于这个重整过程的效率并不完美,在这个例子中我们假定供给燃料电池的氢气的热焓值大小只相当于原始天然气的 75%。另外,我们认为由重整器供给的氢气会被 CO<sub>2</sub>、其他惰性气体、甚至一些有害气体所稀释。假定对比使用纯氢气的条件下,这种稀释将燃料电池系统的效率减少 20%。这个天然气重整系统总的净效率是多少?
- 9.6 假定燃料电池单元的功率密度与燃料利用的电效率之间的函数关系可描述为

$$\varepsilon(p_{\text{FC}}) = A - Bp_{\text{FC}} \quad (9.15)$$

在等式中,随着燃料电池的体积功率密度  $p_{\text{FC}}$  增高,能量效率  $\varepsilon$  将会减低( $A$  和  $B$  均为正数)。利用关于优化的文框中所述的方法步骤,在给定系统体积  $V$  和功率要求为  $P$  的条件下,推导出优化值  $X$ (燃料电池单元的体积分数)的表达式。如果  $V = 100 \text{ L}$ ,  $P = 500 \text{ W}$ ,  $A = 0.7$  和  $B = 0.003 \text{ L/W}$ ,计算出  $X$ 。检查并确认解法中所要求的燃料电池功率密度是否合理。



## 第 10 章 燃料电池系统集成和子系统设计

第 9 章已经介绍了燃料电池系统的组件,现在我们来了解一下燃料电池外围子系统的主要细节,尤其是传输燃料和管理热能所需要的子系统。通过固定式燃料电池系统示例的背景,我们将探究子系统设计的细节。尤其将重点放在以下几个方面:

1. 广泛地了解固定式燃料电池示例中四个主要的燃料电池子系统的组合;
2. 详细地学习其中最重要的子系统——燃料处理子系统;
3. 详细地学习另一个至关重要的子系统——热管理子系统。

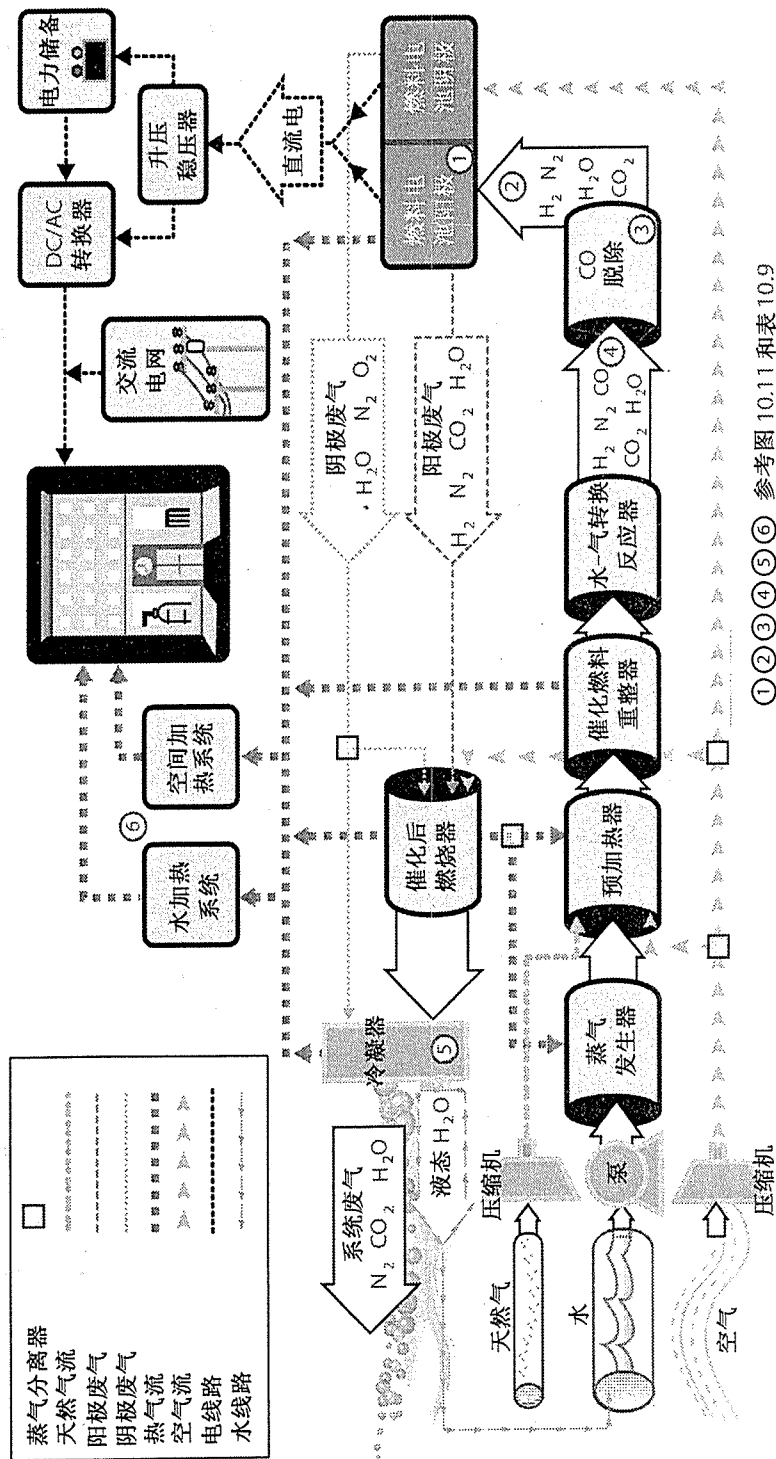
本章分为上述 3 个主要章节。

**燃料处理子系统**是一个小型化学工厂。它的主要用途是以化学方式把一种可利用的燃料(如碳氢化合物燃料或液态氢)转化为可在燃料电池阳极被氧化的富氢流体。它也可以把燃料电池的阳极和阴极上没有消耗的燃料或氧化剂转化为有用的能量。**热管理子系统**是一个包含加热或冷却系统组件的热交换器控制系统,用于将热量从一个系统组件传输到另一个系统组件,并且把多余的热量输送到外部热能接收器(如建筑物的加热系统)以便利用。本章中,我们将学习(1)燃料电池系统的四个主要子系统的集成,(2)燃料处理子系统的化学工程构建模块和(3)使能量效率最大化的系统内部的热管理方法学。

### 10.1 四个主要子系统的总述

一个设计良好的燃料电池系统可以把燃料中的化学能转化为电能和有用的热能。图 10.1 是一个固定式燃料电池系统的示意图,包括主要的化学反应器、质量流和热量流(一个流程图)。这种特定的燃料电池系统利用氢气燃料电池组并消耗天然气燃料,为建筑物同时供电和供热,此应用称为热电联供(CHP)。

如图 10.1 所示的燃料电池系统包括在第 9 章中已经介绍的四个主要子系统:(1)燃料处理子系统、(2)燃料电池子系统、(3)电力电子子系统和(4)热管理子系统。燃料处理子系统由流动的多股气流和一系列化学反应器组成(图中分别表示为箭头和圆柱形)。燃料电池子系统表示为燃料电池组、泵和压缩机,以及电池组的冷却剂回路。电力电子子系统由深虚线表示的电流线路和右上角互连的方框组成。热管理子系统表示为带箭头的热流虚线,包括由热交换器、流体和泵构成的网络。



①②③④⑤⑥ 参考图 10.11 和表 10.9

图 10.1 热电联供 (CHP) 燃料电池系统的流程图

### 热电联供

热电联供(CHP)或热电联产是指从同一能量来源同时产生的电和热。CHP 发电站既产生电能也产生热能,这种热能可被回收利用,如加热建筑物的内部空间、用水或者某个工业过程(像酿造啤酒!)。对于 CHP 发电站,定义总效率( $\epsilon_0$ )这一术语非常有用。总效率是发电站的电效率( $\epsilon_R$ )和热回收效率( $\epsilon_H$ )之和

$$\epsilon_0 = \epsilon_R + \epsilon_H < 100\% \quad (10.1)$$

式中, $\epsilon_0$  不可能超过 100%。热电联供燃料电池系统在  $\epsilon_0 = 70\%$  时可以达到  $\epsilon_R = 50\%$  和  $\epsilon_H = 20\%$ 。CHP 发电站的另一项重要术语是热-电比( $H/P$ ),  $H/P$  是可回收的热能( $d\dot{H}$ )与系统产生的净电能( $P_{e,SYS}$ )的比值

$$\frac{H}{P} = \frac{d\dot{H}}{P_{e,SYS}} \quad (10.2)$$

对于上述的 CHP 燃料电池系统,  $H/P = \epsilon_H/\epsilon_R = 0.20/0.50 = 0.40$ 。  $H/P$  值对于不同种类的发电站设计有所不同,通常取值为 0.25~2。再举个例子,你的大学可能使用 CHP 天然气发电站为你的校园提供电能和热能。对这样一个发电站,典型的值为  $\epsilon_R = 40\%$ ,  $\epsilon_H = 20\%$ ,  $\epsilon_0 = 60\%$  和  $H/P = 0.50$ 。

### 天然气燃料

天然气是建筑物供热和供给发电站的最常用的燃料之一,其主要成分是甲烷( $\text{CH}_4$ )。脱硫的天然气燃料的样品组分见表 10.1。由于气体的来源区域(开采气体的气田)不同及纯度要求的不同,实际天然气的组分会有所变化。实际天然气总会含有微量的硫化合物,硫化合物在气田中自然存在,但也是供气公司添加的气味剂。

表 10.1 脱硫的天然气燃料样品的组分

$\text{CH}_4$	0.9674	$\text{N}_2$	0.0045
$\text{C}_2\text{H}_6$	0.0164	$\text{H}_2\text{O}$	0
$\text{C}_3\text{H}_8$	0.0019	$\text{CO}$	0
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	0.0005	$\text{CO}_2$	0.0091
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	0.0002	$\text{H}_2$	0
$\text{O}_2$	0		

注:典型的天然气含有超过 90% 的甲烷( $\text{CH}_4$ ),但是组分会随着产地而变化。它常常包含较少百分比的更为复杂的碳氢化合物(HC),包括乙烷( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、丙烷( $\text{C}_3\text{H}_8$ )、丁烷( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )和戊烷( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ )。事实上天然气也可能含有微量硫化物。

如图 10.1 所示的 4 个子系统具有以下几项功能:

1. 燃料处理子系统以化学方式把碳氢化合物燃料(如天然气)转化为富氢( $\text{H}_2$ -)气体。

该子系统也具有净化气体以去除或减少毒物(如一氧化碳或硫化物)的功能。这种纯化的气体才适于燃料电池电极和燃料处理器中的化学反应器中的敏感催化剂(如铂)。如在图 10.1 中,标号为 3 的“CO 脱除”反应器就会净化 CO 气流。最后,该子系统带着所有未被燃料电池消耗的富余燃料和氧化剂,使之在系统内循环利用。

2. 燃料电池子系统主要包括把富氢气体和氧化剂转化为直流电和热量的燃料电池组(在图 10.1 中标号为 1),和与之相连的传输反应物和生成物的泵和压缩机,以及电池组和这些流体所需要的制热制冷循环装置。
3. 电力电子子系统(如图 10.1 中电流线路所示)把燃料电池的直流电转化为建筑物中使用的交流电。电力电子子系统还通过采用电池或电容等能源存储装置或依赖于周围交流电网,起到平衡建筑物的电能需求与燃料电池系统的电能供给的作用。
4. 热管理子系统(如图 10.1 中虚线热流所示)收集由燃料电池和燃料处理子系统释放的热能。该热能可用于加热其他系统组件(如蒸气发生器)或用于建筑物供热。过剩的热量散发到空气中。

以下几节将简要讨论固定式燃料电池系统的 4 个主要子系统,以便对其设计有更好的理解。

### 10.1.1 燃料处理子系统

燃料处理子系统详见图 10.2。该燃料处理器的主要目的是把碳氢化合物燃料(如  $\text{CH}_4$ ) 转化为富氢气体。该系统由一系列的催化化学反应器、热管理装置、反应物和生成物的输送流和萃取设备组成。第一,液态水在蒸气发生器(标号 1)中被加热并转化为蒸气。此蒸气将用于一些下游工艺,包括给燃料电池入口气体加湿和为燃料处理器提供一种反应物。第二,压缩的天然气燃料和压缩的空气和/或水蒸气混合,并在一个预加热器中(标号 2)加热。第三,燃料混合物进入燃料重整器(标号 3),在催化剂的参与下,燃料混合物在高温下( $> 600^\circ\text{C}$ )发生反应,产生富氢气流(称为重整气流)。第四,重整气流进入一个水-气转换器(标号 4),用来增加蒸气中氢气的含量,同时减小 CO 含量。第五,在一氧化碳脱除反应器中(标号 5),重整气流通过化学反应或物理分离把 CO 分离去除,从而使燃料电池不至于中毒。第六,在后燃烧单元(标号 6)中,从燃料电池阳极和阴极排放的废气通过催化燃烧以回收其他燃料处理过程所需要的热量,或用以提供燃料电池系统以外的热源所需要的热能。根据燃料电池的氢气利用率的不同,燃料电池废气排出口会有大量可利用的氢气,占输入燃料能量的 15% ~ 45%。另外,氢气在后燃烧器中燃烧还会产生水,这些水可供系统的其他单元重新使用。最后,如图 10.2 所示,在催化后燃烧器之后,还有一个冷凝器通过冷却蒸气把该蒸气重新变回液态水。冷凝器可用于捕获冷凝过程中的潜在放热。在一个燃料电池系统中,冷凝器对重获热能和达到系统中性水平衡同样重要。无论燃料的来源如何,几乎所有的燃料处理子系统设计都将包括(1)后燃烧器、(2)蒸气发生器、(3)用以达到更高的总效率的冷凝器。

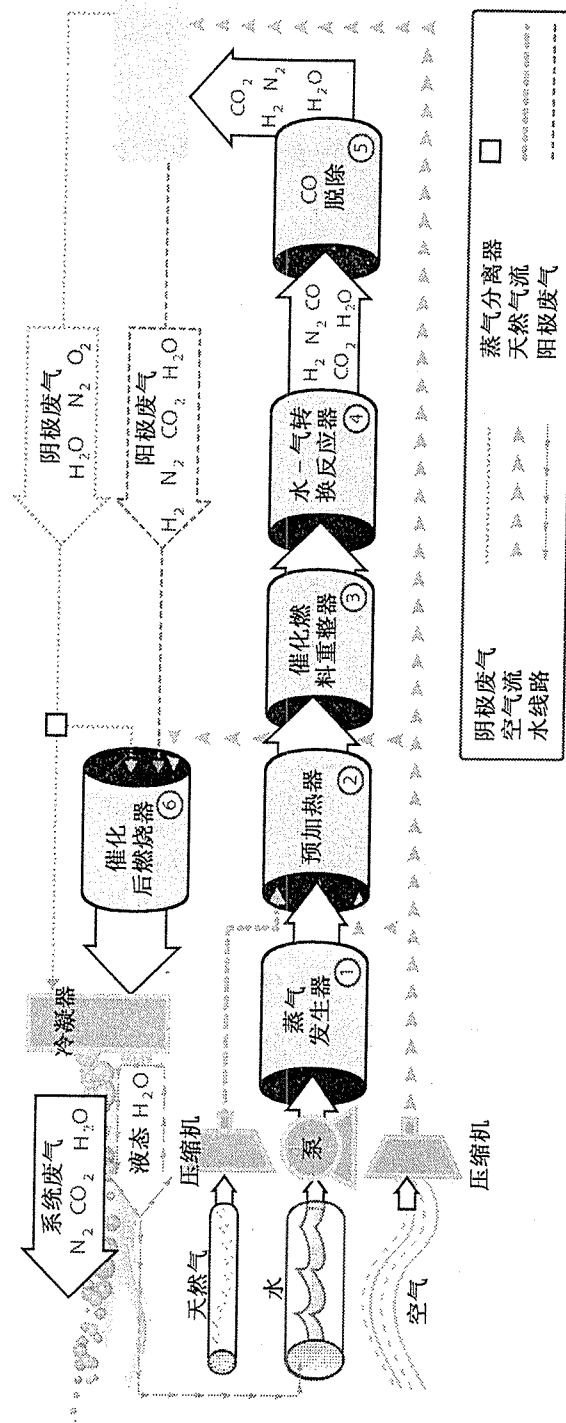


图10.2 燃料处理子系统

燃料重整器的效率( $\epsilon_{FR}$ )常常用即将送往燃料电池的重整气中氢气的高热值(HHV)( $\Delta H_{(HHV),H_2}$ )和包括为重整器自身提供能量所燃烧的所有燃料在内的输入燃料的 HHV( $\Delta H_{(HHV),fuel}$ )的比值来描述:

$$\epsilon_{FR} = \frac{\Delta H_{(HHV),H_2}}{\Delta H_{(HHV),fuel}} \quad (10.3)$$

### 系统中性水平衡

中性水平衡是指被系统组件消耗的所有的水都能由系统内部的其他组件提供,也就是说,不需要由外部提供额外的水。例如,燃料电池系统的某些部件可能消耗液态水(如燃料处理器),而系统的其他部件可能产生水(如燃料电池和冷凝器)。为了达到中性水平衡,燃料电池的废气流中的水蒸气应该被冷凝。一个燃料电池系统可能达到中性水平衡的条件为

$$\sum \dot{m}_p - \sum \dot{m}_c \geq 0 \quad (10.4)$$

式中, $\sum \dot{m}_p$ 表示产生的水的质量流速率之和; $\sum \dot{m}_c$ 表示消耗水的质量流速率之和。为了达到中性水平衡,系统需要冷凝水的质量流速率总和 $\sum \dot{m}_{CD}$ 等于 $\sum \dot{m}_c$ ,即

$$\sum \dot{m}_{CD} = \sum \dot{m}_c \quad (10.5)$$

其中,

$$\sum \dot{m}_p = \sum \dot{m}_{CD} + \sum \dot{m}_{NCD} \quad (10.6)$$

$\sum \dot{m}_{NCD}$ 是未冷凝的水的质量流速率之和,即以蒸气形式排出系统的水。未冷凝的水的量 $\dot{m}_{NCD}$ 主要依赖于冷凝器或气流的出口温度。某些情况下,输入口的空气流包含来自自然湿度的水蒸气,这些也应该考虑到系统水平衡中。

(对 HHV 的讨论,参见第 2 章)。燃料重整器的控制体积分析包含了图 10.2 中的化学反应器 3。燃料处理器的效率( $\epsilon_{FP}$ )可以通过类似的术语来描述,这里, $\epsilon_{FP}$ 是重整气中氢气的 HHV( $\Delta H_{(HHV),H_2}$ )和包含为燃料处理器本身提供能量所必须燃烧的所有燃料在内的输入燃料的 HHV( $\Delta H_{(HHV),fuel}$ )的比值:

$$\epsilon_{FP} = \frac{\Delta H_{(HHV),H_2}}{\Delta H_{(HHV),fuel}} \quad (10.7)$$

燃料处理器的控制体积分析需要包含图 10.2 中的所有化学反应器(1 号~6 号)。在这两种情况中,分母应该包含所有输入到燃料重整和/或燃料处理进程中的能量。天然气燃料处理器的实际的  $\epsilon_{FP}$  是 85%。

## 10.1.2 燃料电池子系统

燃料电池子系统把富氢燃料气流转化为直流电能。如图 10.3 所示,向燃料电池阳极供给富氢燃料气流和水。对于 PEMFC 系统,该气流通常被特意加湿以维持电解质的水合作用。同时,压缩的空气被通入燃料电池的阴极。正如前面章节所讨论的,在一个氢气燃料电池中, $H_2$  和  $O_2$  在电极处发生氧化-还原反应,并产生电流、热量和水<sup>[42]</sup>。

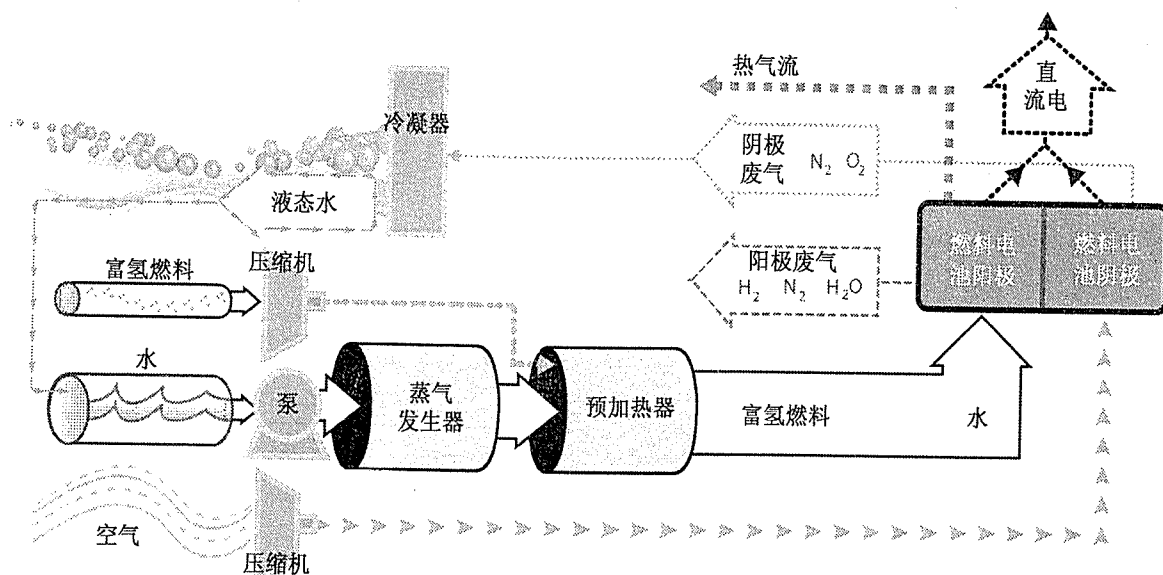


图 10.3 燃料电池子系统

图 10.4 显示燃料电池组的总电效率和燃料电池子系统的净电效率是有差别的。这两种效率之间的差别是由于泵、压缩机,以及其他系统装置的运转所需要的寄生功耗造成的。该寄生功耗来自于燃料电池组本身,从而减小了从系统中实际获得的净电功率。图 10.4 表明,对于一个燃料电池组,最大效率出现在最小功率处;相反,对于一个燃料电池子系统,最小效率出现在最小功率处。燃料电池子系统的净电效率( $\epsilon_{R,SUB}$ )是用燃料电池子系统的净电功率( $P_{e,SUB}$ )和入口气体中  $H_2$  的 HHV( $\Delta\dot{H}_{(HHV),H_2}$ )来描述的:

$$\epsilon_{R,SUB} = \frac{P_{e,SUB}}{\Delta\dot{H}_{(HHV),H_2}} \quad (10.8)$$

实际的  $\epsilon_{R,SUB}$  的值为 42%。

例 10.1 燃料电池子系统的净电功率( $P_{e,SUB}$ )可以表示为

$$P_{e,SUB} = P_e - P_{e,P} \quad (10.9)$$

式中, $P_e$  是电池组输出的总电功率; $P_{e,P}$  是寄生电功率。基于图 10.4,推算一个近似  $P_{e,P}$  的特性的方程式。

解:下式是一种可能的答案:  $P_{e,p} = \alpha + \beta P_e$ , 其中,  $\alpha$  表示一个固定的寄生功率负载(如 1 kW);  $\beta P_e$  表示与负载成某一百分比关系(如  $\beta = 0.10$ )的寄生功率。这里,  $\alpha$  表示操作系统的“前沿能量损耗”。 $\alpha$  项指开启泵和压缩机等部件所需要的最小功耗。

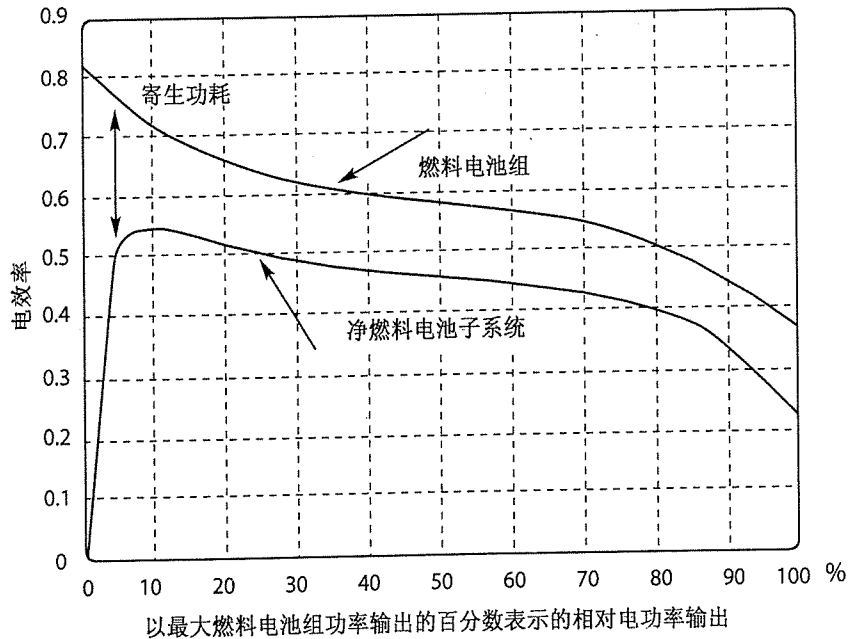


图 10.4 燃料电池子系统的总效率和净效率

### 10.1.3 电力电子子系统

电力电子子系统(详见图 10.5)包括(1)电力调节器(第 9 章中已经讨论)和(2)供给管理单元。

1. 电力调节器把燃料电池的低压直流电转化为高质量的直流或交流电(通常 120 V 和 60 Hz 单相交流电应用于美国家庭,而三相交流电应用于商业与工业)。燃料电池系统在一个随着输出功率水平变化的电压下产生直流电流。如我们在第 1 章中所学习到的,一个燃料电池单电池的电压在较高电流下衰减,下降指数可能高达 2。燃料电池组的电压与单电池趋势相同,而且可能随时间更加恶化。为了补偿燃料电池组电压的这些变化,我们采用了一个升压稳压器,如图 10.5 所示。升压稳压器通过补偿电压波动使燃料电池组的输出电压和转换器的输入电压相匹配。然后转换器把燃料电池组的直流电力转化为交流电力,并通过滤波改善其质量。
2. 供给管理通过电存储缓冲器和/或周围的公用电网(当今提供建筑物能量的供电线路网络)匹配电流的瞬态供给和需求。为了确保能够提供负载的电流需求,燃料电池系统可能依赖电池或电容等电存储装置来提供后备电力。当电力需求低的时候,燃料



电池系统可以给存储装置充电,如图 10.5 所示。另外,燃料电池系统还可以依赖于周围的交流电网来弥补任何额外的电力需求,如图 10.5 所示。同样,燃料电池系统也可以把额外的电力回供给周围的电网。

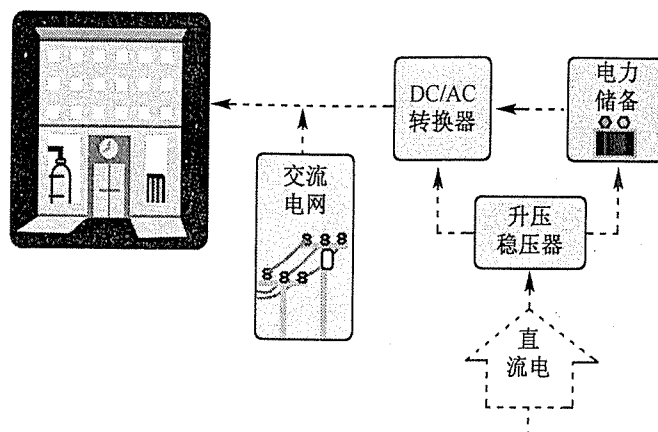


图 10.5 电力电子子系统

电力电子子系统的净电效率( $\epsilon_{R,PE}$ )是燃料电池子系统的净电功率( $P_{e,SUB}$ )和燃料电池系统的净电功率( $P_{e,SYS}$ )的比值

$$\epsilon_{R,PE} = \frac{P_{e,SYS}}{P_{e,SUB}} \quad (10.10)$$

如果电力电子子系统简化为只包括一个升压稳压器(DC-DC 转换器的一类)与一个 DC-AC 转换器串联, $\epsilon_{R,PE}$ 也可以表示为

$$\epsilon_{R,PE} = \epsilon_{R,DC-DC} \times \epsilon_{R,DC-AC} \quad (10.11)$$

式中, $\epsilon_{R,DC-DC}$ 表示 DC-DC 转换器的电效率; $\epsilon_{R,DC-AC}$ 表示 DC-AC 转换器的电效率。如果  $\epsilon_{R,DC-DC} = \epsilon_{R,DC-AC} = 96\%$ ,则实际的  $\epsilon_{R,PE}$  为 92%。

#### 10.1.4 热管理子系统

热管理子系统(如图 10.6 所示)从系统回收过剩的热能用于内部系统和外部系统,如为建筑物空间和水加热。热管理子系统管理来自燃料处理子系统和燃料电池子系统的热流。对于如图 10.6 所示的热管理子系统,热能的回收来自于(1)催化燃料重整器(如果它放热工作)、(2)燃料电池组、(3)催化后燃烧器和(4)冷凝器。热能被传送到(1)蒸气发生器、(2)预加热器、(3)建筑物的热水加热系统和(4)建筑物的空间加热系统,在图 10.6 中可以看到所有这些热流。热能可以通过直接和间接的热传导在系统中进行传输。例如,在某些燃料处理器设计中,上游放热过程直接为下游吸热过程提供热量;催化后燃烧器输出的热量被用于

加热蒸气发生器就是这种情况,如图 10.6 所示。热管理系统的热回收效率取决于热交换器的设计和控制。

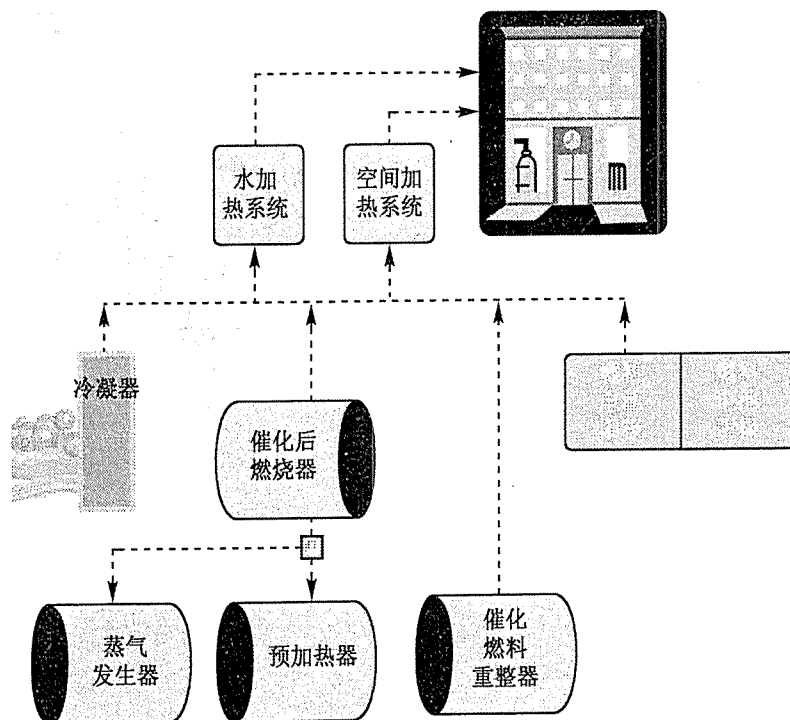


图 10.6 热管理子系统

热回收子系统的效率可以用燃料处理子系统的热回收效率( $\epsilon_{FP,H}$ )和燃料电池子系统的热回收效率( $\epsilon_{SUB,H}$ )表示,根据

$$\epsilon_{FP,H} = \epsilon_{TM}(1 - \epsilon_{FP}) \quad (10.12)$$

$$\epsilon_{SUB,H} = \epsilon_{TM}(1 - \epsilon_{R,SUB}) \quad (10.13)$$

式中, $\epsilon_{TM}$ 是热管理子系统的效率,即成功回收的有用热能与可利用的热能的百分比。设计优良的热交换器系统可以捕获可利用热能的 80% ( $\epsilon_{TM} = 80\%$ )。

### 放热反应器和吸热反应器

燃料电池系统中一些化学反应器会产生热量,它们的反应是放热的。而其他一些反应是吸热的,它们的反应需要加热。吸热反应器是热能接收器,要求把热能从放热反应器或其他热源传递到吸热反应中。

### 10.1.5 净电效率和热回收效率

CHP 燃料电池系统能够达到高的总效率( $\epsilon_0$ ),其中

$$\varepsilon_O = \varepsilon_R + \varepsilon_H \quad (10.14)$$

燃料电池系统的电效率( $\varepsilon_R$ )是系统的净电输出和输入燃料的 HHV 的比值

$$\varepsilon_R = \frac{P_{e,SYS}}{\Delta \dot{H}_{(HHV),fuel}} \quad (10.15)$$

式中,

$$\varepsilon_R = \varepsilon_{FP} \times \varepsilon_{R,SUB} \times \varepsilon_{R,PE} \quad (10.16)$$

$$= \frac{\Delta \dot{H}_{(HHV),H_2}}{\Delta \dot{H}_{(HHV),fuel}} \frac{P_{e,SUB}}{\Delta \dot{H}_{(HHV),H_2}} \frac{P_{e,SYS}}{P_{e,SUB}} \quad (10.17)$$

燃料电池系统的热回收效率  $\varepsilon_H$  是根据原始燃料输入的燃料电池系统的热回收效率( $\varepsilon_{SUB,H,fuel}$ )和燃料处理器的热回收效率  $\varepsilon_{FP,H}$  的总和。它可以表示为

$$\varepsilon_{SUB,H,fuel} = \varepsilon_{FP} \times \varepsilon_{TM} \times (1 - \varepsilon_{R,SUB}) \quad (10.18)$$

和

$$\varepsilon_H = \varepsilon_{SUB,H,fuel} + \varepsilon_{FP,H} \quad (10.19)$$

例 10.2 上文给出了如图 10.1 所示的燃料电池系统中不同子系统的实际效率值。基于这些效率,计算(1)燃料电池系统的电效率;(2)系统的热回收效率;(3)系统的总效率;(4)电热比(H/P)。

解:1. 对于上面所讨论的 4 个子系统,表 10.2 总结了 4 个独立子系统的效率及系统的净电效率( $\varepsilon_R$ ),计算如下

$$\varepsilon_R = \varepsilon_{FP} \times \varepsilon_{R,SUB} \times \varepsilon_{R,PE} = 0.85 \times 0.42 \times 0.92 = 0.328 \quad (10.20)$$

$$= 33\% \quad (10.21)$$

2. 表 10.2 还总结了子系统的热回收效率及系统的热回收效率( $\varepsilon_H$ )。具有 80% 效率的热管理系统能够从燃料处理子系统和燃料电池子系统回收 80% 的可利用热能,则

$$\varepsilon_{FP,H} = \varepsilon_{TM} \times (1 - \varepsilon_{FP}) = 0.80(1 - 0.85) = 0.12$$

$$\varepsilon_{SUB,H} = \varepsilon_{TM} \times (1 - \varepsilon_{R,SUB}) = 0.80(1 - 0.42) = 0.46$$

$$\varepsilon_{SUB,H,fuel} = \varepsilon_{FP} \times \varepsilon_{TM} \times (1 - \varepsilon_{R,SUB}) = 0.85[0.80(1 - 0.42)] = 0.39 \quad (10.22)$$

$$\varepsilon_H = \varepsilon_{SUB,H,fuel} + \varepsilon_{FP,H} = 0.12 + 0.39 = 0.51$$

$$= 51\%$$

$$3. \varepsilon_O = \varepsilon_R + \varepsilon_H = 0.33 + 0.51 = 84\%。$$

$$4. H/P = \varepsilon_H / \varepsilon_R = 0.51 / 0.33 = 1.55。$$

表 10.2 四个主要子系统的电效率和热回收效率

	燃料处理 子系统	燃料电池 子系统	电力电子 子系统	热管理 子系统	总系统
电效率	85%	42%	92%	NA	33%
热回收效率	12%	46%	NA	80%	51%

## 10.2 外部重整:燃料处理子系统

如第 9 章所讨论的,  $H_2$  气体可以由任何含有氢原子的物质生成, 如水、酸或碱、或碳氢 (HC) 燃料。一种产生氢气的方法是将碳氢 (HC) 燃料转化为富氢气体, 这种方法称为燃料处理。发达国家中的大多数建筑物都连接到天然气 (NG) 分布网络或者液态石油气 (LPG) 的管道。这两种碳氢燃料都能够用化学方法加工成一种可用于燃料电池的富氢气体。燃料处理子系统就像一个小型的化学工厂, 其复杂程度取决于所服务的燃料电池的种类和它所处理的燃料种类。燃料处理子系统包含一系列的把天然气 (或 LPG) 转化为低杂质、高氢含量的气体的催化化学反应器。PEMFC 和 PAFC 都对通入气体中的杂质很敏感, 这些杂质可能毒化 (阻塞) 催化剂的反应场所。因此, 它们需要完善的有多重步骤的燃料处理系统。相反地, 由于 MCFC 和 SOFC 通常工作在足够高的温度下, 可以进行内部燃料重整, 所以燃料和气体混合物通常直接进入燃料电池堆。由于低温燃料电池对燃料处理要求最为苛刻, 我们就来研究对于 PEMFC 或 PAFC 而言常见的燃料处理子系统, 这样一个子系统可能需要至少 3 个主要反应过程 (参见图 10.2):

- 燃料重整 (标号 3);
- 水 - 气转换反应 (标号 4);
- 一氧化碳去除 (标号 5)。

虽然不在我们的讨论范围内, 但是燃料中的硫磺也必须在上游处理流程中去除。下面我们将探究这 3 个主要燃料处理步骤。

### 10.2.1 燃料重整综述

燃料重整的总目标是把碳氢气体转化为富氢气体。主要的转化可能在使用或不使用催化剂的情况下通过下述三种主要燃料处理过程之一来完成:

- 蒸气重整 (SR);
- 部分氧化 (POX) 重整;
- 自热重整 (AR)。

为了比较各种燃料重整过程的效果, 我们引入了  $H_2$  产率 ( $y_{H_2}$ ) 的概念, 表示燃料重整器出口处重整气中  $H_2$  的摩尔百分比:

$$y_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n} \quad (10.23)$$

式中,  $n_{\text{H}_2}$  是燃料重整器产生的  $\text{H}_2$  的摩尔数;  $n$  是出口处所有气体的总摩尔数。类似地, 我们引入水 - 碳比 ( $S/C$ ) 的概念, 表示化学气流中水分子的摩尔数 ( $n_{\text{H}_2\text{O}}$ ) 与燃料 (如甲烷  $\text{CH}_4$ ) 中碳原子的摩尔数 ( $n_c$ ) 的比值:

$$\frac{S}{C} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_c} \quad (10.24)$$

三个主要的重整过程中的每一个过程都有不同的  $\text{H}_2$  产率, 需要不同的水 - 碳比, 且有各自独特的优缺点。表 10.3 和表 10.4 详细描述了上述 3 个重整过程的主要特性。在下面的章节中, 我们将详细讨论每一个重整过程。

表 10.3 3 个主要的燃料重整反应的化学反应特性的比较

类型	化学反应	温度范围 ( $^{\circ}\text{C}$ )	氢气输出气体组分 (有天然气燃料)					放热 或吸热
			$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$	其他	
蒸气重整	$\text{C}_x\text{H}_y + x\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow x\text{CO} + (\frac{1}{2}y + x)\text{H}_2$ $\Rightarrow \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$	700 ~ 1000	76%	9%	15%	0%	微量 $\text{NH}_3, \text{CH}_4,$ $\text{SO}_x$ 少许	吸热
部分氧化	$\text{C}_x\text{H}_y + \frac{1}{2}x\text{O}_2 \leftrightarrow x\text{CO} + \frac{1}{2}y\text{H}_2$	> 1000	41%	19%	1%	39%	$\text{NH}_3, \text{CH}_4,$ $\text{SO}_x, \text{HC}$	放热
自热重整	$\text{C}_x\text{H}_y + z\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + (x - \frac{1}{2}z)\text{O}_2$ $\leftrightarrow x\text{CO} + (z + \frac{1}{2}y)\text{H}_2$ $\Rightarrow \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$	600 ~ 900	47%	3%	15%	34%	微量 $\text{NH}_3, \text{CH}_4$ $\text{SO}_x, \text{HC}$	中性

注: 蒸气重整反应的  $\text{H}_2$  产率最高且排放的气体最洁净。对于部分氧化和自热重整反应, 由于需要空气, 空气中的  $\text{O}_2$  使燃料部分氧化, 但空气中的  $\text{N}_2$  稀释了出口气体中的  $\text{H}_2$  成分, 所以  $\text{H}_2$  产率比较低。所有这 3 个反应, 可以利用下游水 - 气转换反应来增加  $\text{H}_2$  的产率。在蒸气重整化学反应中, 第一行给出了以它们的恰当的摩尔比值表示典型的反应物和生成物, 第二行给出了实际反应器中的生成物, 它们不仅包含  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ , 还包含  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。自热重整的化学反应也以类似的方式给出。浓度是基于干燥基准 (即空气流中没有水蒸气) 记录的。

表 10.4 3 个主要的  $\text{H}_2$  生产方法的优点和缺点

类型	优点	缺点
蒸气重整	最高的 $\text{H}_2$ 产率	要求精细的热管理为反应提供热量, 特别是为 (a) 启动和 (b) 动态响应 只在特定的燃料下工作
部分氧化	由于反应是放热的, 因而启动快、响应快 动态响应快 没有精细的热管理要求 能在许多燃料下工作	最低的 $\text{H}_2$ 产率 最高的污染物排放 ( $\text{HC}_3, \text{CO}$ )

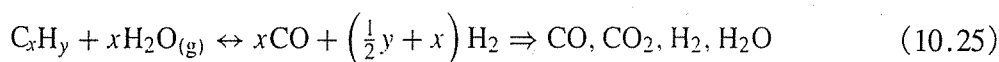
(续表)

类型	优点	缺点
自热重整	通过相同过程中的放热反应和吸热反应的结合来简化热管理 热交换中约简带来的简洁 启动快	低 H <sub>2</sub> 产率 要求精细的控制系统设计以平衡负载变化和启动期间的放热过程和吸热过程

注:自热重整结合了蒸气重整和部分氧化重整以获得二者的某些优势,包括简单的热管理和快速响应。部分氧化重整提供了最大的燃料种类灵活性。

### 10.2.2 蒸气重整

蒸气重整是一个在高温下通过催化剂使碳氢燃料和水蒸气化合的吸热反应,根据



基于干燥基准(即在空气流中没有水蒸气),天然气的蒸气重整的 H<sub>2</sub> 产率通常为 76%<sup>[43]</sup>。因为反应中没有包括空气中的氧气,出口气流并未被空气中的 N<sub>2</sub> 稀释,因此 H<sub>2</sub> 的产率是 3 种重整类型中最高的。为了提高 H<sub>2</sub> 的产率,Le Chatelier 原理告诉我们,反应在水蒸气过量条件下将有助于使反应平衡偏向产生 H<sub>2</sub>。为了进一步提高 H<sub>2</sub> 产率,蒸气重整器出口的 CO 可以通过另一个反应,即水-气转化(WGS)反应而“转化”出 H<sub>2</sub>:



WGS 反应能够提高约 5% 的 H<sub>2</sub> 产率。表 10.5 总结了甲烷的主要蒸气重整反应(在该表和整个章节中,反应焓都是标准温度和压力情况下的数值,我们利用这些标准态值来演示本章的简要计算过程)。

表 10.5 蒸气重整反应

反应数	反应类型	化学计算方程式	$\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0$ (kJ/mol)
1	蒸气重整	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	+ 165.2
2	水-气转换反应	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	- 41.2
3	蒸发	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	+ 44.1

注:主要的蒸气重整反应是吸热的,气态水(蒸气)是反应物。水-气转化反应增加了 H<sub>2</sub> 的产率。

蒸气重整器必须设计成能够获得热量以维持其吸热反应。常见的蒸气重整器设计是管状的,主要是一个包含很多填充催化剂的管子的熔炉,这些管子是蒸气重整反应物流经的通路。大多数蒸气重整催化剂会逐渐因硫化物而中毒,因此输入燃料必须进行清洁以降低硫水平 $[(10 \sim 15) \times 10^{-6}]$ 。吸热的蒸气重整反应在管子内部发生,通常,管子由部分输入燃料的燃烧加热。另外,在燃料电池系统中,吸热蒸气重整反应所需要的热能也可以通过如

图 10.2 中标号 6 的催化后燃烧器中燃烧阳极的残余气体(燃料电池阳极未被消耗的燃料)来提供。

**例 10.3** (1)对于一个理想的消耗甲烷( $\text{CH}_4$ )燃料的重整器,采用蒸气重整和水-气转化反应相结合的工作方式,最大的  $\text{H}_2$  产率是多少? (2)此联合反应的水-碳比是多少? (3)在一个实际的燃料重整器中,为什么希望反应器工作在较高的水-碳比下? (4)为简化起见,假设反应物和生成物在标准温度和压强下流入和流出反应器,反应消耗的热量是多少?

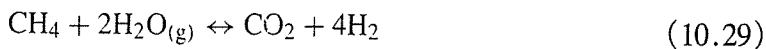
解:1. 对于  $\text{CH}_4$  的蒸气重整,有



对于水-气转换反应,有



对于二者的联合反应,有



即表 10.5 中所示的第一个反应(1)。该联合反应的氢气产率为

$$y_{\text{H}_2} = \frac{4 \text{ mol H}_2}{4 \text{ mol H}_2 + 1 \text{ mol CO}_2} = 0.80 \quad (10.30)$$

或 80%。

2. 水-碳比为

$$\frac{S}{C} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{C}}} = 2 \quad (10.31)$$

3. 根据 Le Chatelier 原理,我们希望重整器工作在较高的水-碳比下可以减少碳沉积并增加  $\text{H}_2$  产率。由表 10.6 中反应 3(热分解)可见,碳沉积会发生。典型地,水-碳比值在 3.5~4 之间可以防止碳的形成。

4. 根据表 10.5,如果水是以蒸气形式存在,每摩尔  $\text{CH}_4$  需要向吸热反应供给 165.2 kJ 的热量。如果水是以液态形式进入,每摩尔  $\text{H}_2\text{O}$  还需要额外的 44.1 kJ 的热量,或者每摩尔  $\text{CH}_4$  还需要额外的 88.2 kJ 的热量。因此,如果水是以液态形式进入,且吸热反应发生在标准温度和压强下,则每摩尔  $\text{CH}_4$  总共需要向反应供给 253.4 kJ 的热量。

### 10.2.3 部分氧化重整

部分氧化重整是一个碳氢燃料和氧气发生部分氧化(或部分燃烧)生成  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的混合物的放热反应,此反应常常发生在有催化剂存在的情况下。在完全燃烧的情况下,碳氢化合

物和充分的氧气化合以把所有生成物都完全氧化生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。在完全反应中,反应物不再含有  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  或燃料。例如,丙烷( $\text{C}_3\text{H}_8$ )的完全燃烧为



没有  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  或  $\text{C}_3\text{H}_8$  生成。根据质量守恒原理,反应方程式两边的 H, C 和 O 的摩尔数必须相等。于是,我们得到

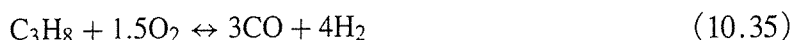


$\text{O}_2$  的最小需求量为  $5 \text{ mol O}_2/\text{mol C}_3\text{H}_8$ 。完全燃烧所需要的  $\text{O}_2$  的最少量称为  $\text{O}_2$  的化学当量。

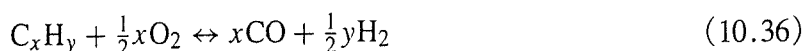
在部分氧化(或部分燃烧)中,碳氢燃料和少于化学当量的氧气( $\text{O}_2$ )化合,因此生成不完全燃烧的生成物  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ 。例如,丙烷( $\text{C}_3\text{H}_8$ )的不完全燃烧为



根据质量守恒原理,我们可得到



可见,氧气的需要量为  $1.5 \text{ mol O}_2/\text{mol C}_3\text{H}_8$ , 远远少于氧气的化学当量。用少于化学当量的  $\text{O}_2$  发生的操作也称为操作燃料富足或  $\text{O}_2$  不足。更为普遍地,对于任何 HC 燃料,部分氧化反应被定义为



就像利用蒸气重整一样,通过水-气转换反应可以把出口处的  $\text{CO}$  转化为  $\text{H}_2$  以进一步提高  $\text{H}_2$  的产率:



甲烷气体的部分氧化重整过程的主要反应列于表 10.6 中。

表 10.6 部分氧化反应

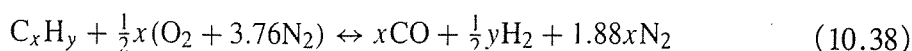
反应数	反应类型	化学计算方程式	$\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0$ (kJ/mol)
1	部分氧化	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-35.7
2	部分氧化	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	-319.1
3	热分解	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	+75.0
4	甲烷燃烧	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-880
5	一氧化碳燃烧	$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-283.4
6	氢气燃烧	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-284

注:自热重整反应包括上述反应和表 10.5 中的蒸气重整反应。

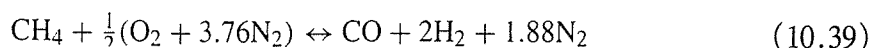


例 10.4 一个理想的消耗甲烷( $\text{CH}_4$ )和空气的部分氧化燃料重整器。(1)最大的  $\text{H}_2$  产率是多少?(2)如果反应发生在标准温度和压强下,其释放的热量是多少?(3)重整器的效率是多少?在标准温度和压强下,甲烷的 HHV 是  $55.5 \text{ MJ/kg}$ [或  $880 \text{ MJ}/(\text{k}\cdot\text{mol})$ ],而  $\text{H}_2$  的 HHV 是  $142 \text{ MJ/kg}$ [或  $286 \text{ MJ}/(\text{k}\cdot\text{mol})$ ]。

解:1. 在空气中反应,每摩尔  $\text{O}_2$  对应 3.76 摩尔  $\text{N}_2$ ,则



对于甲烷,有



则反应的氢气产率为

$$y_{\text{H}_2} = \frac{2 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol H}_2 + 1 \text{ mol CO} + 1.88 \text{ mol N}_2} = 0.41 \quad (10.40)$$

或 41%。由于反应涉及了空气中的  $\text{O}_2$ ,出口气体被空气中的  $\text{N}_2$  所稀释,因此, $\text{H}_2$  的产率是 3 种重整类型中最低的。

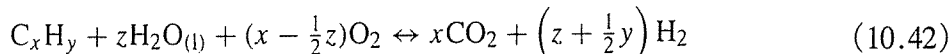
2. 查表 10.6 可知,在标准温度和压强下,放热反应中  $\text{CH}_4$  释放的热量为  $35.7 \text{ kJ/mol}$ 。

3. 燃料重整器的效率用 HHV 的形式表示为

$$\varepsilon_{\text{FR}} = \frac{\Delta H_{(\text{HHV}),\text{H}_2}}{\Delta H_{(\text{HHV}),\text{fuel}}} = \frac{2 \text{ kmol H}_2(286 \text{ MJ/kmol H}_2)}{1 \text{ kmol CH}_4(880 \text{ MJ/kmol CH}_4)} = 65\% \quad (10.41)$$

#### 10.2.4 自热重整(AR)

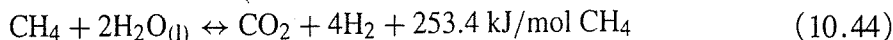
自热重整在单一过程里联合了(1)蒸气重整反应、(2)部分氧化反应和(3)水-气转换反应。自热重整联合了这些反应,从而(1)它们在同一个化学反应器中进行;并且(2)吸热的水蒸气重整反应和水-气转换反应所需要的热量恰好由放热的部分氧化反应提供。通过使用蒸气为反应物,自热重整实现与蒸气重整的一体化。类似地,通过使用低于化学当量的  $\text{O}_2$  作为反应物,又实现与部分氧化的一体化。AR 反应方程式为



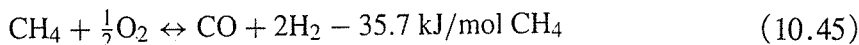
水-碳比的值(在这里表示为  $z/x$ )应该根据既不放热也不吸热的能量中性的反应来确定。

例 10.5 (1)对于甲烷( $\text{CH}_4$ )燃料,估算使自热重整反应实现能量中性的水-碳比。假设  $\text{H}_2\text{O}$  以液态形式通入,生成物只有  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ 。为了简化,假设反应物和生成物在标准温度和压强下流入和流出反应器。(2) $\text{H}_2$  的产率是多少?(3)重整器的效率是多少?

解:1. 对于吸热的蒸气重整反应,有



对于放热的部分氧化反应,有



上述联合反应的生成物只有  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ , 部分氧化反应中的  $\text{CO}$  必须通过 WGS 反应转变为  $\text{H}_2$ 。此问题的解见表 10.7, 其中列出了(1)SR 反应、(2)POX 反应和(3)WGS 反应, 以及每一个反应的热量。通过把反应 2(POX)和反应 3(WGS)相加, 我们可以得到反应 4, 其中  $\text{CO}$  被去除, 生成物中只有  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ 。另外, 每一个反应的反应焓也相加, 计算可得反应 4 必须发生 7.73 次, 其所释放的能量才能够与反应 1 所消耗的能量相等, 如反应 5 所示。把反应 5 和反应 1 相加得到反应焓为 0 的反应 6。通过除以  $\text{CH}_4$  的摩尔数归一化反应 6 得到反应 7。根据反应 7, 水-碳比 ( $S/C$ ) 为

$$\frac{S}{C} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{C}}} = 1.115 \quad (10.46)$$

和

$$z = 1.115 \quad (10.47)$$

2.  $\text{H}_2$  的产率是多少? 当工作在空气中时, 对于每摩尔  $\text{O}_2$ , 有 3.76 摩尔的  $\text{N}_2$ 。由于入口处有 0.44 摩尔  $\text{O}_2$ , 我们同样应该有 1.66 摩尔  $\text{N}_2$ 。所以, 该反应的  $\text{H}_2$  产率为

$$y_{\text{H}_2} = \frac{3.11 \text{ mol H}_2}{3.11 \text{ mol H}_2 + 1 \text{ mol CO}_2 + 1.66 \text{ mol N}_2} = 0.54 \quad (10.48)$$

由于反应只涉及空气中的氧气, 出口气流被空气中的  $\text{N}_2$  稀释, 由此降低了  $\text{H}_2$  的产率。但是, 作为反应物的水蒸气的存在又增加了  $\text{H}_2$  的产率。因此,  $\text{H}_2$  的产率比 SR 低, 但比 POX 高。

3. 用 HHV 表示的燃料重整器的效率为

$$\varepsilon_{\text{FR}} = \frac{\Delta H_{(\text{HHV}), \text{H}_2}}{\Delta H_{(\text{HHV}), \text{fuel}}} = \frac{3.11 \text{ kmol H}_2 (286 \text{ MJ/kmol H}_2)}{1 \text{ kmol CH}_4 (880 \text{ MJ/kmol CH}_4)} = 100\% \quad (10.49)$$

表 10.7 例 10.5 的解

反应数	反应类型	化学式				$\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0$
1	SR	1CH <sub>4</sub> +	2H <sub>2</sub> O 液态	→	1CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub>	+253.4
2	POX	1CH <sub>4</sub> +	0.5O <sub>2</sub>	→	2H <sub>2</sub> + 1CO	-35.7
3	WGS		1H <sub>2</sub> O 液态	+ 1CO →	1CO <sub>2</sub> + 1H <sub>2</sub>	+2.9

(续表)

反应数	反应类型	化学式	$\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0$
4	POX + WGS	$1\text{CH}_4 + 1\text{H}_2\text{O 液态} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow 1\text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	-32.8
5	$(\text{POX} + \text{WGS}) \times 7.73$	$7.73\text{CH}_4 + 7.73\text{H}_2\text{O 液态} + 3.86\text{O}_2 \rightarrow 7.73\text{CO}_2 + 23.2\text{H}_2$	-253.4
6	$(\text{POX} + \text{WGS}) \times 7.73 + \text{SR}$	$8.73\text{CH}_4 + 9.73\text{H}_2\text{O 液态} + 3.86\text{O}_2 \rightarrow 8.73\text{CO}_2 + 27.2\text{H}_2$	0.0
7	$[(\text{POX} + \text{WGS}) \times 7.73 + \text{SR}]/8.73$	$1\text{CH}_4 + 1.115\text{H}_2\text{O 液态} + 0.44\text{O}_2 \rightarrow 1\text{CO}_2 + 3.11\text{H}_2$	0.0

注:计算甲烷自热重整的近似水-碳比。自热重整联合了蒸气重整(SR)、部分氧化(POX)和水-气转换(WGS)反应,以获得能量中性平衡。

**例 10.6** 你正在设计一个为燃料电池车辆提供气态氢气的氢气发生器,想要使用来自附近管道的甲烷和公用设施的水作为输入。由于 SR 反应的高氢气产率,你希望它作为你的首选燃料重整方法。然而,吸热的 SR 反应需要热量。为了提供上述热量,你设计了蒸气重整器燃烧一些甲烷燃料。(1)通过对数据的初步计算,估算为了给蒸气重整器提供足够的热量所必须燃烧的甲烷燃料的最小量。假设甲烷燃烧器和蒸气重整器之间的热传输的效率是 100%。假设蒸气重整反应达到最大的  $\text{H}_2$  产率,参见例 10.3。假设  $\text{CH}_4$  与化学当量等量的  $\text{O}_2$  完全燃烧。为简化起见,我们假设反应发生在标准温度和压强下,因此甲烷的 HHV 为 55.5 MJ/kg [或 880 MJ/(k·mol)],  $\text{H}_2$  的 HHV 为 142 MJ/kg [或 286 MJ/(k·mol)]。(2)计算由 HHV 表示的重整器效率( $\epsilon_{\text{FR}}$ )。

**解:**1. 假设一个基于能量守恒的理想热转换器,放热反应释放的热能( $Q_{\text{out}}$ )和吸热反应吸收的热能( $Q_{\text{in}}$ )相等,即

$$Q_{\text{in}} = Q_{\text{out}} \quad (10.50)$$

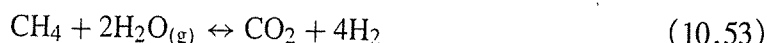
因此

$$n_{\text{CH}_4, \text{SR}}(\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0)_{\text{SR}} = n_{\text{CH}_4, \text{C}}(\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0)_{\text{C}} \quad (10.51)$$

式中,  $n_{\text{CH}_4, \text{SR}}$  是 SR 反应所消耗的  $\text{CH}_4$  的摩尔数;  $(\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0)_{\text{SR}}$  是 SR 反应的反应热;  $n_{\text{CH}_4, \text{C}}$  是燃烧反应所消耗的  $\text{CH}_4$  的摩尔数;  $(\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0)_{\text{C}}$  是  $\text{CH}_4$  燃烧的反应热。于是,  $n_{\text{CH}_4, \text{C}}$  与  $n_{\text{CH}_4, \text{SR}}$  的比值为

$$\frac{n_{\text{CH}_4, \text{C}}}{n_{\text{CH}_4, \text{SR}}} = \frac{(\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0)_{\text{SR}}}{(\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0)_{\text{C}}} \quad (10.52)$$

由此可见,质量比和反应热有关。根据表 10.5, SR 反应为



在标准温度和压强下,每摩尔  $\text{CH}_4$  需要 165.2 kJ 的能量。然而,该反应还假设  $\text{H}_2\text{O}$  以蒸气形式存在[式中(g)表示气体]。

因为我们获得的是液态  $\text{H}_2\text{O}$ , 所以需要把液态水转化成水蒸气, 根据相变反应



式中, 每摩尔液态水需要吸收 +44.1 kJ 能量。因此, 对于每摩尔重整的  $\text{CH}_4$ , 共需要为反应提供:

$$\begin{aligned} (\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0)_{\text{SR}} &= 165.2 \text{ kJ/mol CH}_4 + \\ &44.1 \text{ kJ/mol H}_2\text{O} \times 2 \text{ mol H}_2\text{O/mol CH}_4 \\ &= 253.4 \text{ kJ/mol CH}_4 \end{aligned} \quad (10.55)$$

根据表 10.6,  $\text{CH}_4$  的燃烧式为



式中, 如果水以气态生成, 那么每摩尔  $\text{CH}_4$  要释放 803.5 kJ 能量  $[(\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0)_c]$ , 因此

$$\frac{n_{\text{CH}_4, \text{C}}}{n_{\text{CH}_4, \text{SR}}} = \frac{253.4 \text{ kJ/mol CH}_4}{|-803.5 \text{ kJ/mol CH}_4|} = 0.315 \quad (10.57)$$

燃烧所需要的  $\text{CH}_4$  的摩尔数、质量或体积的最少量是蒸气重整器所消耗的  $\text{CH}_4$  的摩尔数、质量或体积的 31.5%。

2. 用 HHV 表示的燃料重整器的效率为

$$\varepsilon_{\text{FR}} = \frac{\Delta H_{(\text{HHV}), \text{H}_2}}{\Delta H_{(\text{HHV}), \text{fuel}}} = \frac{4 \text{ mol H}_2 \times 286 \text{ kJ/mol H}_2}{1.315 \text{ mol CH}_4 \times 880 \text{ kJ/mol CH}_4} = 98.9\% \quad (10.58)$$

### 10.2.5 水-气转换反应器

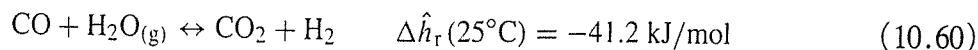
在燃料重整阶段, 大量  $\text{H}_2$  转换之后, 重整气通常被送到水-气转换反应器。例如, 如图 10.2 所示的燃料处理子系统设计, 在催化燃料重整器(标号 3)之后, 重整气进入水-气转换反应器(标号 4)。水-气转换反应器的总体目标是(1)增加重整气流中  $\text{H}_2$  的产率, (2)减少 CO 的产率(即使是很少量级的 CO 也可能催毁某种类型的燃料电池, 如 PEMFC 对 CO 的容限低于  $10 \times 10^{-6}$ )。我们已经了解了水-气转换是怎样增加  $\text{H}_2$  的产率。现在我们来更详细地研究水-气转换反应, 讨论它是如何降低重整气流中 CO 的产率的。

水-气转换反应降低重整气流中 CO 的产率与增加  $\text{H}_2$  的产率的百分比相同。CO 的产率( $y_{\text{CO}}$ )是重整气中 CO 的摩尔百分比:

$$y_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n} \quad (10.59)$$

式中,  $n_{\text{CO}}$  表示重整气中 CO 的摩尔数。在催化剂存在的情况下, 水-气转换反应通常可以把 CO 的产率降低到 0.2% ~ 1.0% 的范围内。

如果水以蒸气形式进入, 则水-气转换反应是略微放热的:



根据 Le Chatelier 原理, 由于水 - 气转换反应是放热的, 在高温下, 它会产生更多的反应物 ( $\text{CO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ); 在低温下, 它会产生更多的生成物 ( $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ )。因此, 在低温下, 该反应可增加其  $\text{H}_2$  的产率。但是, 在高温时, 其反应速率较高。为了同时兼顾平衡状态下高的  $\text{H}_2$  产率和快速动力学, 水 - 气转换过程常常经历两个阶段。第一, 水 - 气转换反应在一个反应器中在高温条件下工作以达到高反应速率。第二, 在下游的第二个反应器中, 水 - 气转换反应在低温下反应以增加  $\text{H}_2$  的产率。同样根据 Le Chatelier 原理, 进口处过量的水蒸气将有利于反应平衡偏向高的  $\text{H}_2$  产率。

### 催化剂失活

催化剂失活有两种原因: 烧结和中毒, 这两个问题在 WGS 反应器中是值得注意的。

1. 烧结是在高温影响下催化剂的表面积减少的过程。在高温下, 暴露的催化剂颗粒为达到较低能态会融合在一起, 从而减小其表面积。随着时间的推移, 反应器的催化剂将丧失活性。例如, WGS 反应器可能使用氧化铝支撑的铜和氧化锌催化剂, 氧化锌分子作为物理壁垒可以阻止铜分子融合在一起。但是, 如果温度太高, 铜分子无论如何也能融合在一起。因而, 即使一个高温过程也可能使反应器失活。例如, 当催化剂暴露在  $700^\circ\text{C}$  工作温度时, 其活性表面积可能在工作的前几天内降低 20 倍。由于铜分子的可移动性较弱, 低温工作将减少烧结。
2. 中毒本质上是催化剂表面的化学失活。例如, 硫磺等化学杂质可能聚集在催化剂颗粒上并通过占据反应场所致使其失活。中毒首先在反应器前端减小催化剂的活性。WGS 反应器对硫磺中毒尤其敏感。

### 10.2.6 一氧化碳的脱除

即使经过高温和低温水 - 气转换处理, 重整气中的  $\text{CO}$  量对于大多数低温燃料电池而言还是太高了。例如, 最先进的 PEMFC 催化剂能够接受的  $\text{CO}$  量仅为  $100 \times 10^{-6}$  或更少。因此, 在如图 10.2 所示的燃料处理子系统设计中, 重整气通常流过“ $\text{CO}$  脱除反应器”(标号 5), 该  $\text{CO}$  脱除过程的主要目的是把  $\text{CO}$  产率减小到极低的水平, 可以通过(1)化学反应或(2)物理分离来实现。在化学反应过程中, 另一种物质和  $\text{CO}$  反应以去除它, 这样的两个过程包括

1.  $\text{CO}$  的选择性甲烷化;
2.  $\text{CO}$  的选择性氧化。

在这两种情况中, 选择性意味着用催化剂促进去除  $\text{CO}$  的反应并且抑制其他消耗  $\text{H}_2$  的

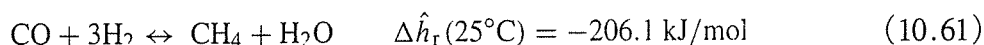
反应。在物理分离过程中,通过选择性吸附或选择性扩散从气流中去除 CO 或者 H<sub>2</sub>,这两个过程包括

1. 变压吸附;
2. 钯膜分离。

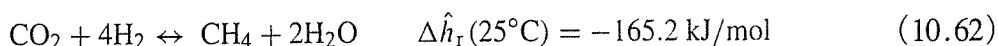
在接下来的 4 节中将进一步说明这 4 种 CO 脱除过程。

### 10.2.7 CO 生成甲烷的选择性甲烷化

在选择性甲烷化过程中,催化剂有选择地促进去除 CO 的反应,抑制其他消耗 H<sub>2</sub> 的反应。选择性促进 CO 甲烷化的反应为



CO<sub>2</sub> 的甲烷化反应为



第一个反应减少了 CO 和 H<sub>2</sub> 产生。第二个反应消耗甚至更多的 H<sub>2</sub>,同时并不减小 CO 产生。因此,需要一个有选择性的甲烷催化剂以促进第一个反应但同时抑制第二个反应。表 10.8 总结了这一关系。当重整气中 CO 的浓度较低的时候,选择性甲烷化是一种可选的方法,因为即使是被促进的反应也消耗 H<sub>2</sub>。

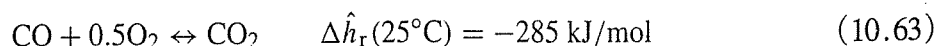
表 10.8 重整气流中 CO 的化学去除

反应类型	化学反应	$\Delta \hat{h}_{\text{rxn}}^0$ (kJ/mol)	催化剂促进(√)或者抑制(×)反应
1. 选择性甲烷化	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206.1	√
	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165.2	×
2. 选择性氧化	$\text{CO} + 0.5\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$	-285.2	√
	$\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	-286.0	×

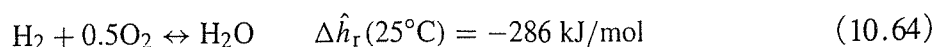
注:相对于 H<sub>2</sub> 的消耗催化剂选择性地提高 CO 的消耗量。

### 10.2.8 CO 生成 CO<sub>2</sub> 的选择性氧化

在选择性氧化过程中,催化剂有选择地促进去除 CO 的反应而抑制消耗 H<sub>2</sub> 的其他反应。选择性促进 CO 氧化的反应为



H<sub>2</sub> 氧化的反应为



第一个反应降低 CO 的产率,而第二个反应降低 H<sub>2</sub> 的产率。

对于 CO 反应, Gibbs 自由能的变化( $\Delta G_{\text{m}}$ )在较低温度下有较大的负增长, 表明低温对该反应有强驱动。因此, 在低温下, 较高百分比的 CO 吸附到催化剂表面, 这里, CO 阻碍  $\text{H}_2$  的吸附和氧化。根据 Le Chatelier 原理, 高浓度处的 CO 将对应更多的 CO 吸附。因此, 可以通过一系列连续的选择性氧化催化床来去除 CO, 每一个选择性氧化催化床工作在温度和 CO 浓度越来越低的环境下。由于后续催化反应器中更低的浓度, CO 吸附的减少将由低温运作中 CO 吸附的有效性的增加来抵消。

**例 10.7** 你需要从重整气流中去除 0.2% 的 CO。(1)你决定使用甲烷化处理, 此时你已经找到一种对 CO 的甲烷化反应的选择性为 100% 的催化剂, 那么将消耗多少  $\text{H}_2$ ? (2)为了去除相同的 CO 量, 你决定尝试选择性氧化处理, 并且使用一种对 CO 的氧化反应具有 100% 选择性的催化剂, 此时将消耗多少  $\text{H}_2$ ?

**解:** 1. 对于 CO 选择性为 100% 的催化剂, 每去除一个 CO 分子仍将消耗 3 个  $\text{H}_2$  分子, 这一处理过程浪费希望获得的氢气。为了从气流中去除 0.2% 的 CO, 同样会用掉占混合物总量 0.6% 的  $\text{H}_2$ 。

2. 对于 CO 选择性为 100% 的催化剂, 去除所有 0.2% 的 CO 的同时没有  $\text{H}_2$  被消耗。

### 10.2.9 变压吸附

一种 CO 的物理分离方法是变压吸附(PSA)。PSA 不仅去除 CO, 还去除除  $\text{H}_2$  以外的所有其他物质, 它可以产生纯度为 99.99% 的  $\text{H}_2$  气流。在 PSA 系统中, 重整气流中所有非氢气物质(如  $\text{HCs}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$ )被优先吸附到由沸石、碳素或硅石组成的吸附床上。吸附热取决于表面溶质相互作用的强度, 这主要与被吸附物质的分子质量有关。由于氢气的分子质量为 2.016 g/mol, 而其他分子的分子量都比氢气高, 因而只有氢气穿过吸附床而不被吸附。结果是吸附床吸附除  $\text{H}_2$  以外的大多数其他物质。吸附的次要决定因素包括分子的极性和形状。

一个 PSA 单元至少有两个这样的吸附床同时运转, 每个吸附过程都是分批处理过程。因此, 为了得到连续净化的重整气流, 至少需要有两个吸附床并行工作: 当一个吸附杂质时, 另一个则脱附。当一个吸附床对所有非氢气物质饱和以后, 该吸附床将关闭其进口阀, 与未处理的重整气隔离。未处理的重整气则被引入第二个未饱和的吸附床, 在那里发生相同的吸附过程。与此同时, 非氢气物质将通过 3 个再生步骤从饱和的吸附床去除: (1)减压、(2)净化和(3)再加压。第一个步骤(减压)将非氢气物质脱附, 因为在较低压力下吸附床吸附的物质较少; 第二个步骤(净化)将非氢气物质从吸附罐中移除; 第三个步骤(再加压)则确保吸附床为下一批重整气做好准备。这两个吸附床在吸附和脱附之间交替循环, 这样, 就可以连续不断地纯化重整气<sup>[44]</sup>。对吸附床的减压处理可以降低它的吸附能力, 然后再加压, 这

个过程称为变压过程<sup>[45]</sup>。PSA 工作所需要的寄生功耗可以忽略,其控制系统只消耗占燃料处理子系统的电负载很小部分的能量。

### 10.2.10 钯膜隔离

钯-银合金薄膜可用来过滤气体得到纯净  $H_2$ 。气体中的不同物质可以以不同的速度穿透薄膜。与其他物质(如  $CO$ ,  $N_2$  和  $CH_4$ )相比,  $H_2$  分子能够以更快的速度穿透钯膜,这是由于钯金属的晶格结构的缘故<sup>[46]</sup>。

从钯膜得到  $H_2$  的产率取决于钯膜的(1)压力差、(2)工作温度和(3)膜的厚度。

1. 穿过薄膜的氢气流量可以通过加大膜两侧的压力差增加,这样穿透膜的氢分子密度较高。高的压差将驱使氢气分子穿透薄膜并产生低压  $H_2$ 。
2. 通过提高工作温度也可以增加氢气流量。较高的温度增强渗透动力学,因为活性能控制过程的速度随温度是指数变化的。渗透动力学在低温下受到主体扩散控制,而在高温下受到表面化学吸收控制<sup>[47]</sup>。高温时,钯材料转变为  $\alpha$  相,具有充分高的氢气溶解性,从而允许更高百分比的氢分子渗透。
3. 除了压力差和工作温度以外,膜的厚度也影响它的性能。氢分子穿透较薄的膜需要做的功较少,尽管薄膜可能比较脆弱而且容易泄漏。根据描述在某一压力差下穿过某一厚度的物质的体扩散的 Sievert 定律,如果整个过程是由体扩散支配的,那么归一化流量(流量与厚度的乘积)应该与厚度无关。实际上, Sievert 定律并非总是有效。

高的  $H_2$  产率受到(1)净化和(2)泄漏的限制。 $H_2$  的产率受到所需净化气流的限制,这会释放一定量的  $H_2$ 。因为钯膜允许  $H_2$  穿过它,没有穿过薄膜的非  $H_2$  物质就在钯膜表面堆积起来,因此,其表面的  $H_2$  浓度会下降。在多数设计中,为了增加表面的  $H_2$  浓度,气流将在一段时间内被周期性净化,  $H_2$  和非  $H_2$  物质都会被特意从系统中释放。气流的周期性净化增加了钯膜表面的  $H_2$  浓度,因而  $H_2$  的分压和穿过钯膜的氢气流量也将增加。另外,薄膜上导致气体纯度下降的针孔泄漏也会影响  $H_2$  的产率。

## 10.3 热管理子系统

在学习了燃料处理子系统的重要组件之后,我们现在来详细地研究第二个主要子系统——热管理子系统。该子系统被用于管理燃料电池、燃料处理子系统中化学反应器和系统以外任何有热需求的热源中的热量。热管理子系统包含一套热交换器系统,用于加热或冷却系统组件,把放热反应器(如燃料电池和后燃烧器)中过剩的热能传送到吸热反应器(如蒸气发生器)和外部接收系统(如为建筑物提供热能的热电联供燃料电池系统)。一个带有优



化的热回收功能的 CHP 燃料电池系统的总效率  $\epsilon_o$  可以达到燃料能量的 80%。在本节中,我们将学习燃料电池系统中管理热能的方法学,以使热回收最大化。

我们将要学习使用狭点分析技术来管理燃料电池系统中的热量<sup>[48,49]</sup>。狭点分析的主要目标是通过最小化额外加热和/或制冷的需求,使一个设备内部的总热回收得以优化<sup>[50,51]</sup>。在理想的狭点分析方案中,热流被用来加热冷流,而使来自外部热源的额外热传输量最小。不必要的外部热传输会增加燃料消耗,从而降低总能量效率( $\epsilon_o$ )和收益率。最大化热回收和最小化能量补给的目标可以通过设计热交换器网络来实现,各种热交换器网络的不同排列可以利用燃料电池系统状况分析和化学工程模型来检测。

### 10.3.1 狭点分析步骤总述

狭点分析是一种热传输分析方法,它遵循以下几个步骤:

1. 确定系统中的热气流和冷气流;
2. 确定这些气流的热学参数;
3. 选择一个冷、热气流之间可接受的最小温度差( $dT_{\min, \text{set}}$ );
4. 建立温度 - 热焓图,并核对  $dT_{\min} > dT_{\min, \text{set}}$ ;
5. 如果  $dT_{\min} < dT_{\min, \text{set}}$ , 改变热交换器的方向;
6. 进行热交换器定向方案分析,直到  $dT_{\min} > dT_{\min, \text{set}}$ 。

以如图 10.1 所示的燃料电池系统设计为例,这些步骤可以解释如下。

1. 确定热气流和冷气流。热气流是需要冷却(或者可以被冷却)的流动的流体,冷气流是需要加热的流动的流体。参考图 10.1 中的系统设计,我们将研究 3 类重要的需要冷却的热气流:

- (a) 经水 - 气转换反应器排放并且最终流入燃料电池阳极的热重整气流(标号 4~2);
- (b) 燃料电池组的冷却回路(标号 1);
- (c) 经后燃烧器排放并流入冷凝器的燃料电池阳极和阴极的残余热气流(标号 5)。

上述每股热流的热管理都很重要。(a)热重整气流必须保持在某一温度范围内以免使 CO 脱除反应器和燃料电池阳极的催化剂烧结。(b)燃料电池组在某一温度范围内有最高的工作效率,同样很重要的是,电池组系统会产生大量可回收的热能。(c)冷凝器也可在很大的温度范围内释放出大量可回收的热能。我们也将研究需要加热的最冷的气流:建筑物加热回路(标号 6),该回路可加热建筑物内的空气和水。

### 热交换器如何工作

热交换器是一种机械装置,它将屏障一侧的热气流的热能或热量( $Q$ )传递到屏障另一侧的冷气流,而不是把流体直接混合。例如汽车的散热器就是一个热交换器,它通过对流把热量从引擎内的流体传递到周围空气。如图 10.7 所示为一类热交换器——逆流热交换器,其中的热流体沿水平方向流动,而冷流体沿相反的水平方向流动。当热流体流经薄板的顶部时,热量( $Q$ )通过导热薄板传导到下方的冷流体。因此,热流体的温度沿着薄板长度方向递减,从进口的温度( $T_{H,IN}$ )降到出口的温度( $T_{H,OUT}$ )。这种沿热交换器长度方向的温度递减显示为一种非线性的温度曲线。相对于相同的热交换器长度,冷流体的温度从其进口( $T_{C,IN}$ )向其出口( $T_{C,OUT}$ )递增,同样表示为温度的曲线。热气流和冷气流之间的温度差是  $dT$ ,热量只能从热气流流向冷气流。

### 为什么燃料电池的热回收很重要

我们现在将对燃料电池中两个热传递设计问题做个初步了解:

- **外部热传输。**假定你有一个  $70^{\circ}\text{C}$  的 PEMFC 组,能够产生  $6\text{ kW}$  的电能和  $9\text{ kW}$  的热能。给出一个大的热能释放百分比,你希望用这些热能为一个建筑物将水温加热到  $90^{\circ}\text{C}$ 。因为热只从热气流流向冷气流,所以,刚开始你可能假设燃料电池组的热能不能传输到建筑物。但事实上,它是可以的。你可以在我们的例题讨论中注意到这一点。

热流体的温度( $T_H$ )和冷流体的温度( $T_C$ )差越小,热流体的温度( $T_H$ )越低,那么有效的热回收越具挑战性。因为低温燃料电池系统(如 PEMFC 和 PAFC)在低的热流体温度( $T_H$ )情况下产生热量,所以认真设计它们的热交换器网络来捕获这一热能变得更为重要<sup>[52]</sup>。

- **内部热传输。**假设你正在操作一个如图 10.1 所示的燃料电池系统。你想要设计一个热交换器系统以获取工作在  $150^{\circ}\text{C}$  的燃料电池(如图 10.1 中标号 1 所示)和工作在  $600^{\circ}\text{C}$  的后燃烧器(如图 10.2 中标号 6 所示)所散发的热能。你希望把这一热能应用于工作在  $800^{\circ}\text{C}$  的上游吸热蒸气重整器(如图 10.2 中标号 3 所示)和工作在  $500^{\circ}\text{C}$  的入口气体预加热器(如图 10.2 中标号 2 所示)。什么是最优化的设计?

狭点分析会有所帮助。设计热交换器网络对于具有复杂燃料处理器的燃料电池系统尤其重要,该系统的不同部件都可能产生或消耗热能。

2. 确定这些气流的热学参数。对于所确定的每股热气流和冷气流,必须整理一下这些气流的热学参数。这些参数包括

- (a) 供给温度  $T_{in}$ , 即可用的气流进入热交换器之前的初始温度;
- (b) 目标温度  $T_{out}$ , 即气流流出热交换器时所希望的出口温度;
- (c) 热容流速  $\dot{m}c_p$ , 即气流的质量流速  $\dot{m}$  (单位为 kg/s) 和气流的流体比热容  $c_p$  [单位为 kJ/(kg·°C)] 的乘积, 假设气流的比热在温度范围内是常数;
- (d) 流经热交换器的气流的焓变  $d\dot{H}$ 。

沿热交换器的长度方向显示温度纵剖面

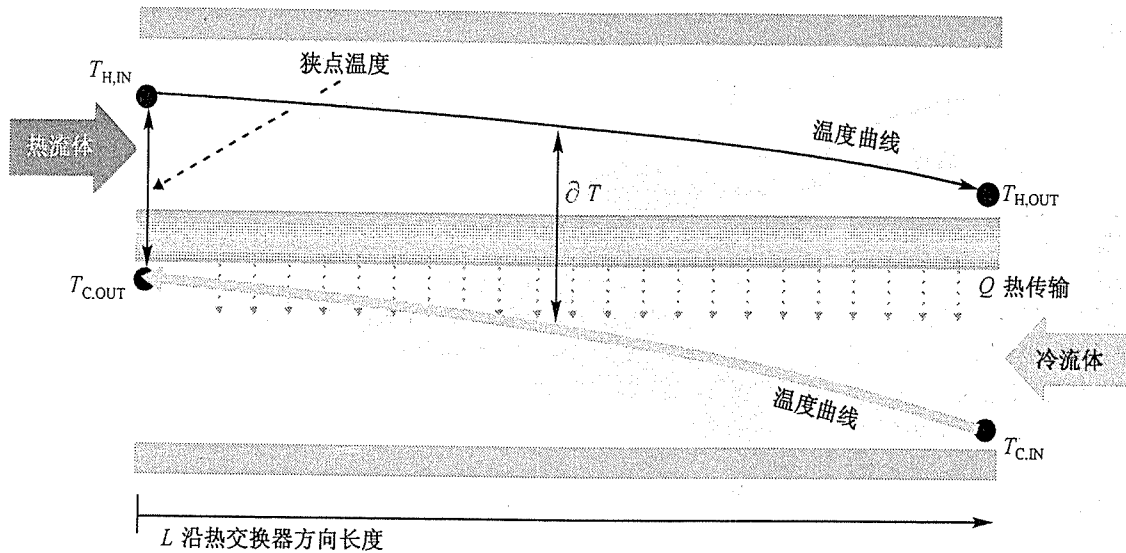


图 10.7 逆流热交换器中冷、热气流的温度曲线。缺点是热交换器长度 ( $L$ ) 方向上冷、热气流的最小温度差, 在本图中位于  $L = 0$

如第 2 章中讨论的, 根据热力学第一定律, 在常压下, 有

$$d\dot{H} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (10.65)$$

由于热交换器不做任何机械功 ( $\dot{W} = 0$ ), 则  $d\dot{H} = \dot{Q} = \dot{m}c_p (T_{in} - T_{out})$ , 其中  $\dot{Q}$  代表流入或流出气流的热流,  $d\dot{H}$  代表气流的焓变。供给温度数据可以由工作系统中测量或者通过反应器的化学工程模型计算, 目标温度 (预期出口温度) 可以通过这种方式确定或者基于其他系统约束的方法确定。对于步骤 1 确定的热气流和冷气流, 其参数列在表 10.9 中。

表 10.9 如图 10.1 所示的燃料电池系统设计中热气流和冷气流的热力学参数

气流数	放热源或冷却源	气流描述	热或冷	供给温度 $T_{in}$ (°C)	目标温度 $T_{out}$ (°C)	热流容量 $\dot{m}_{cp}$ (W/K)	热流 $\dot{Q}$ (W)
1	燃料电池组	从燃料电池组中提取的热量	热	70	60	276	2760
2	后冷却器	从选择性氧化反应器之后的重整气流中提取的热量	热	110	70	276/6	860

(续表)

气流数	放热源或冷却源	气流描述	热或冷	供给温度 $T_{in} (^\circ\text{C})$	目标温度 $T_{out} (^\circ\text{C})$	热流容量 $\dot{m}_{cp} (\text{W/K})$	热流 $\dot{Q} (\text{W})$
3	选择性氧化	从放热的选择性氧化反应的重整气流中提取的热量	热	120	110	6	60
4	后 WGS 反应器	从水 - 气转换反应器之后的重整气流中提取的热量	热	260	120	6	840
5	冷凝器	从阳极和阴极废气的冷凝水中提取的热量	热	219	65	200/9.5	3370
6	建筑物加热回路	燃料电池系统和建筑物之间的热量交换的内部水冷循环	冷	25	80	143	7890

注:气流数参见图 10.1 中的标记。数据用于建立  $T-H$  图。气流 1~5 表示燃料电池系统内的热气流。气流 1 是燃料电池组的冷却气流,气流 2 是进入燃料电池之前的重整气流,气流 3 是流经选择性氧化化学反应器的重整气流,气流 4 是流经水 - 气转换反应器的重整气流。气流 2~4 实际上是同一股连续气流流经不同的场所。气流 5 是流经冷凝器的,电池的阳极和阴极的残余气流,气流 6 表示建筑物的冷气流,该气流需要加热来为建筑物提供热水和热气。对于每一股气流都列出了它们的热力学参数,包括(1)入口温度、(2)出口温度、(3)热流容量及(4)气流的焓变或者热流。热流容量是气流的质量流量  $\dot{m}$  与其热容  $c_p$  的乘积。

**例 10.8** 如图 10.1 所示的燃料电池系统,基于系统消耗的原始天然气燃料的高热值 HHV,以 34% 的电效率产生 6 kW 的电。 (1)估算来自于系统,用于加热建筑物的最大可利用的热量。(2)只考虑热力学第一定律,如果有可能把该燃料电池系统的热气流中所有可获得能量通过水箱都传递到冷流中加热建筑物,估算该冷流中水的最大流率。假设上述建筑物中循环的冷水流供给温度为 25℃,目标温度为 80℃。(3)如果上述热量被用于为建筑物提供热水,它能提供多少次热淋浴?

**解:**1. 正如我们在第 2 章中已经学到的,燃料电池组的实际电效率可以描述为

$$\varepsilon_R = \frac{P_e}{\Delta \dot{H}_{(\text{HHV}), \text{fuel}}} \quad (10.66)$$

式中,  $P_e$  是燃料电池组的输出电功率。假设泵和压缩机消耗的寄生功率可以忽略,则最大热回收效率  $\varepsilon_H$  为

$$\varepsilon_H = 1 - \varepsilon_R \quad (10.67)$$

系统的最大可回收热能( $d\dot{H}_{\text{MAX}}$ )为

$$d\dot{H}_{\text{MAX}} = \frac{(1 - \varepsilon_R) P_e}{\varepsilon_R} \quad (10.68)$$

$$= \frac{(1 - 0.34) 6 \text{ kW}}{0.34} = 11.6 \text{ kW} \quad (10.69)$$

2. 假设为理想热交换, 水的质量流速是

$$\dot{m} = \frac{\dot{Q}}{c_p(T_{\text{in}} - T_{\text{out}})} \quad (10.70)$$

水的比热容为  $4.19 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$ <sup>①</sup>, 因此

$$\dot{m} = \frac{11.6 \text{ kW}}{4.19 [\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})] \times (80^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C})} = 0.05 \text{ kg/s} \quad (10.71)$$

3. 如果最大流量下淋浴的热水流速为  $0.20 \text{ kg/s}$ 。对于  $100 \text{ L}$  ( $100 \text{ kg}$ ) 的热水蓄水池, 该流速下足够每 30 分钟提供一次 8 分钟的淋浴。

3. 选择热气流和冷气流之间的最小温度差 ( $dT_{\text{min, set}}$ )。热力学第一定律描述了能量守恒方程式可用于计算焓的变化; 热力学第二定律描述了热流的方向, 热量只可能从热流流向冷流。因此, 在热交换器中, 热气流温度不可能降到冷气流温度以下, 冷气流不可能被加热到比热气流的供给温度更高的温度。在气流之间必然存在最小温度差  $dT_{\text{min}}$  以驱动热传输, 以至在沿着热交换器方向上任何长度的热气流温度  $T_{\text{H}}$  和冷气流温度  $T_{\text{C}}$  满足下式:

$$T_{\text{H}} - T_{\text{C}} \geq dT_{\text{min}} \quad (10.72)$$

对一系列气流, 在沿着热交换器方向上任意长度的气流之间的最小温度差被称为狭点温度。在如图 10.7 所示的热交换器中, 冷、热气流之间的温度差 ( $dT$ ) 沿热交换器长度方向发生改变, 表现为在其长度  $L$  上冷、热温度曲线的差异。在该热交换器中, 最小温度差  $dT_{\text{min}}$  出现在  $L = 0$  处, 即热气流的进口和冷气流的出口处。为了狭点分析,  $dT_{\text{min}}$  通常被设置为一个期望值, 根据热交换器的类型和应用的不同在  $3^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$  之间取值。例如, 管壳式热交换器要求  $dT_{\text{min, set}}$  为  $5^\circ\text{C}$  或更高, 而紧凑式热交换器由于其较大的有效表面积可达到更高的热传输速率, 可能只要求  $dT_{\text{min, set}}$  为  $3^\circ\text{C}$ 。

在对图 10.1 的热气流的分析中, 我们选择  $dT_{\text{min, set}} = 20^\circ\text{C}$ 。

4. 建立温度 - 焓图, 并核对  $dT_{\text{min}} > dT_{\text{min, set}}$ 。温度 - 焓图 ( $T - H$  图) 表示冷、热气流中焓随着温度的变化而变化。在  $T - H$  图中, 任何具有常数  $c_p$  的气流都可以由  $T_{\text{in}}$  到  $T_{\text{out}}$  的一条直线所表示。

使用表 10.9 中收集的热力学参数来建立  $T - H$  图。根据从冷凝器中可获得的大量能量 (表 10.9 中的气流 5), 我们把它的数画在  $T - H$  图中。图 10.8 中的数据点是基于冷凝器在  $T_{\text{in}} = 219^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{out}} = 65^\circ\text{C}$ ,  $\dot{Q} = 3370^\circ\text{C}$  的工作状态。同样, 我们把建筑物中冷气流回路 (表 10.9 中的气流 6) 的数据也画在图中, 其状态为  $T_{\text{in}} = 25^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{out}} = 80^\circ\text{C}$ 。假设该回路可以从冷凝器中吸收到  $3370 \text{ W}$  的能量, 这是它能从所有 5 股热气流中吸收到的  $7890 \text{ W}$  热能中的一部分。我们把这一数据画在一条  $T - H$  图中。

① 比热容的法定计量单位名称是焦每千克开, 单位符号为  $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ——编者注。

图 10.8 中的  $T-H$  图使得我们更好地理解冷凝器的热气流和建筑物中加热回路的冷气流,假设这些回路是相互隔离的,即不通过热交换器互相连接。注意到下部的示意图显示冷、热气流是如何通过不相互交叉的不同管道互相隔离的。如果两股气流是互相隔离的,那么每一股气流必须依赖于燃料电池以外的外部热交换源来冷却或加热它们本身。例如,建筑物的加热回路需要依赖于燃烧天然气来作为热源,而不是依靠来自冷凝器的热能。

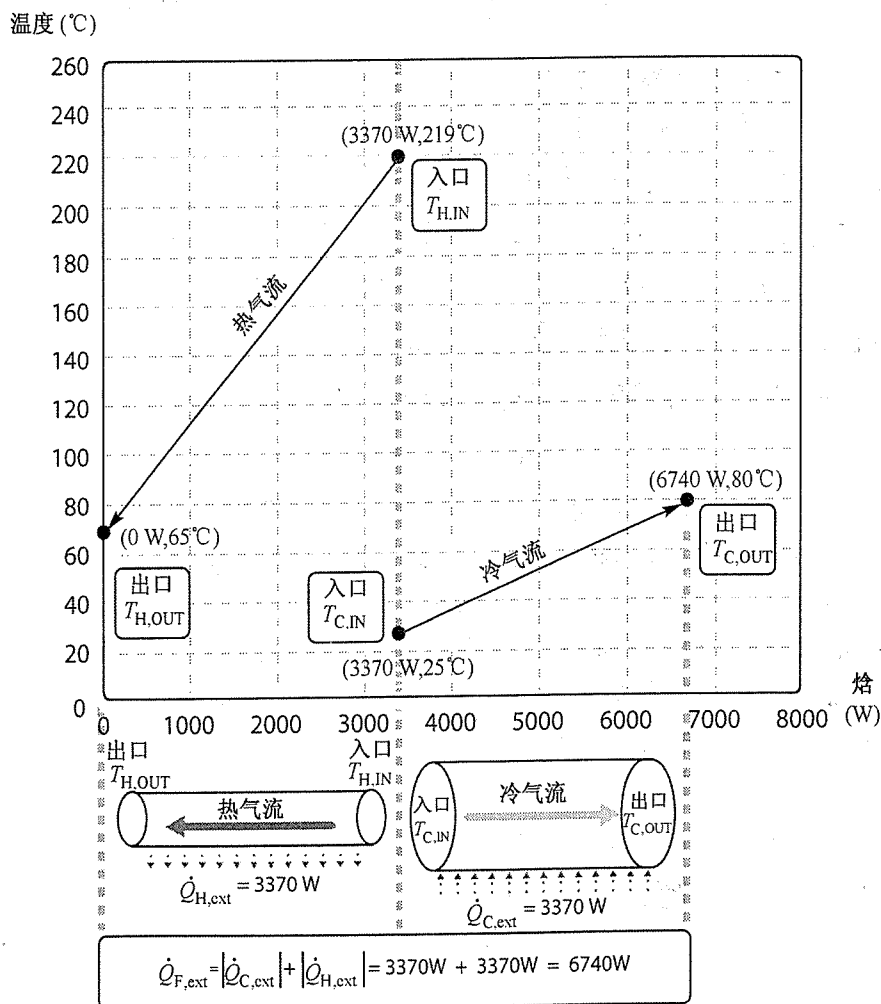


图 10.8 没有通过热交换器连接的热气流和冷气流的温度 - 焓图。外部热传输最大。热气流向外部环境排出  $3370 \text{ W}$  的能量,冷气流从外部热源吸收  $3370 \text{ W}$  的能量。 $T-H$  图上的箭头表示气流流动的方向。下部的示意图示意了承载流体的管道和穿过这些管道的热传输发生的过程。焓的改变与管道长度的变化是大致类似的

图 10.9 反映了在两股气流间有一个使之热连接的热交换器的影响。要使热气流和冷气流之间的热交换发生,热气流的  $T-H$  曲线必须在冷气流的  $T-H$  曲线之上。冷气流的  $T-H$  图平移到了左边,这样冷气流就会使热气流变冷,而热气流会使冷气流变热。外部的热交换就没有必要了。因此,系统的热回收效率  $\epsilon_{\text{H}}$  提高了,根据

$$\varepsilon_O = \varepsilon_R + \varepsilon_H \quad (10.73)$$

系统的总效率  $\varepsilon_O$  也将提高。

当一个热  $T-H$  图和一个冷  $T-H$  图在它们的顶部水平平移时,沿着  $x$  轴的焓变可以考虑为沿着热交换器方向的长度变化。对于一个沿热交换器方向的给定长度,离开热气流流入冷气流的热量(热气流中累积的焓的变化)必须等于冷气流从热气流中吸收的热量(冷气流中累积的焓的变化)。图 10.9 的底部表明,两个独立管道中的冷、热气流就像两个同心管道(热交换器)合并在一起。这样,沿着热交换器长度变化就与气流中焓的累积变化相类比。

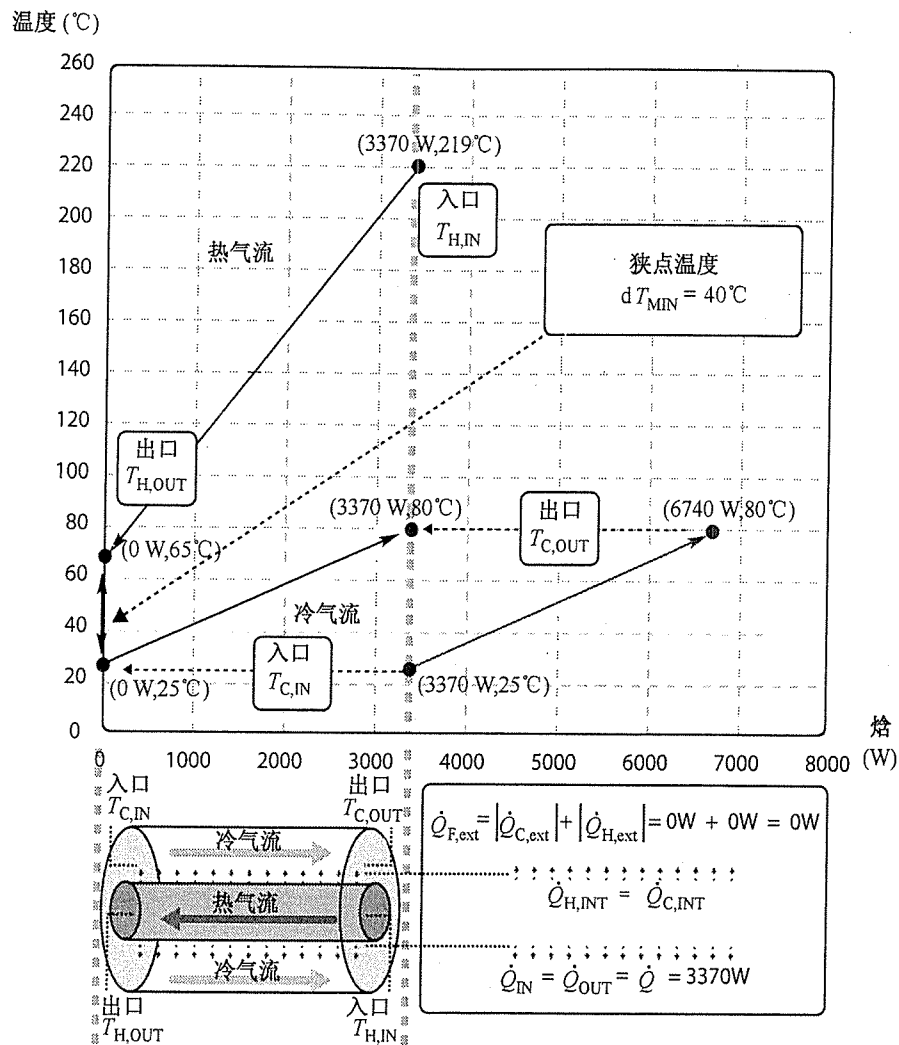


图 10.9 除了两气流间有一个热交换器相连接(如底部所示),与图 10.8 相同的热气流和冷气流的  $T-H$  图。外部热传输  $\dot{Q}_{ext}$  为 0。热气流向冷气流释放 3370 W 的能量。狭点(即冷、热气流之间的最小温度差)出现在冷气流的入口,基于我们所能得到的数据,其值为  $40^\circ\text{C}$ 。底部的示意图描述了交换器内的组合气流

例 10.9 我们希望利用冷凝器的热能(表 10.9 中的气流 6)将公共设施中的冷水从 25℃加热到 80℃,以实现对建筑物的加热。(1)将由该组件获得的热量用输入燃料能量 HHV 的百分比表示出来。(2)建立合适的  $T-H$  图,并核对狭点温度。确保  $T_{\min} > T_{\min, \text{set}} = 20^\circ\text{C}$ 。

解:1. 基于例 10.8 中的数据,有

$$\Delta \dot{H}_{(\text{HHV}), \text{fuel}} = \frac{P_e}{\varepsilon_R} = \frac{6 \text{ kW}}{0.34} = 17.6 \text{ kW} \quad (10.74)$$

来自热气流的最大可用热量为

$$\dot{dH}_{\text{MAX}} = 3370 \text{ W} \quad (10.75)$$

$$\frac{\dot{dH}_{\text{MAX}}}{\Delta \dot{H}_{(\text{HHV}), \text{fuel}}} = 19\% \quad (10.76)$$

由此单个组件中可回收的热能几乎占燃料能量的 20%。

2. 对于下面的假设,  $T-H$  图如图 10.8 和图 10.9 所示:

$$dT_{\min} = 40^\circ\text{C} > dT_{\min, \text{set}} = 20^\circ\text{C} \quad (10.77)$$

例 10.10 倘若考虑从冷凝器获得的大量热能,你会对此更加理解。我们意识到冷凝器的气流在热交换过程中会发生相变,如水蒸气冷却变成液态水。因为气态和液态之间气流的比热容  $c_p$  发生了改变,在经过热交换器时,  $\dot{m}c_p$  不是常数。我们将更仔细地测量气流的热力学性质。通过测量质量流速,并基于气流的组成物质的不同估算汽相和气相的比热容。对于液相,  $\dot{m}c_{p,1} = 200 \text{ W}/^\circ\text{C}$ ,而对于气相,  $\dot{m}c_{p,2} = 9.5 \text{ W}/^\circ\text{C}$ 。(1)计算气流相变的温度。(2)重构合适的  $T-H$  图,并核对狭点温度。

解:1. 利用

$$\dot{Q} = \dot{m}c_{p,1}(T_{\text{cond}} - T_{\text{out}}) + \dot{m}c_{p,2}(T_{\text{in}} - T_{\text{cond}}) \quad (10.78)$$

可以得到

$$3370 \text{ W} = (200 \text{ W}/^\circ\text{C})(T_{\text{cond}} - 65^\circ\text{C}) + (9.5 \text{ W}/^\circ\text{C})(219^\circ\text{C} - T_{\text{cond}}) \quad (10.79)$$

则

$$T_{\text{cond}} = 75^\circ\text{C} \quad (10.80)$$

2. 图 10.10 显示了合适的  $T-H$  图。该冷凝器示例中,狭点既不在热交换器的进口,也不在热交换器的出口,而是在热交换器内部。此狭点发生在从气相到液相的相变点,即  $17^\circ\text{C}$ 。因为  $dT_{\min} = 17^\circ\text{C}$  不大于  $dT_{\min, \text{set}} = 20^\circ\text{C}$ ,所以我们需要重新构建热交换器分布以满足狭点温度设置的要求。为此,例如在部分地加热公用冷水回路之后,我们可



以用冷凝器加热系统中一股较冷气流,并用较热气流继续加热的公用水回路中其余的部分。这个例子非常重要,因为所有的燃料电池系统的生成物流中都有水蒸气,而绝大多数燃料电池系统都会利用来自于其他组件的冷气流冷却该水蒸气而达到热回收和水平衡。

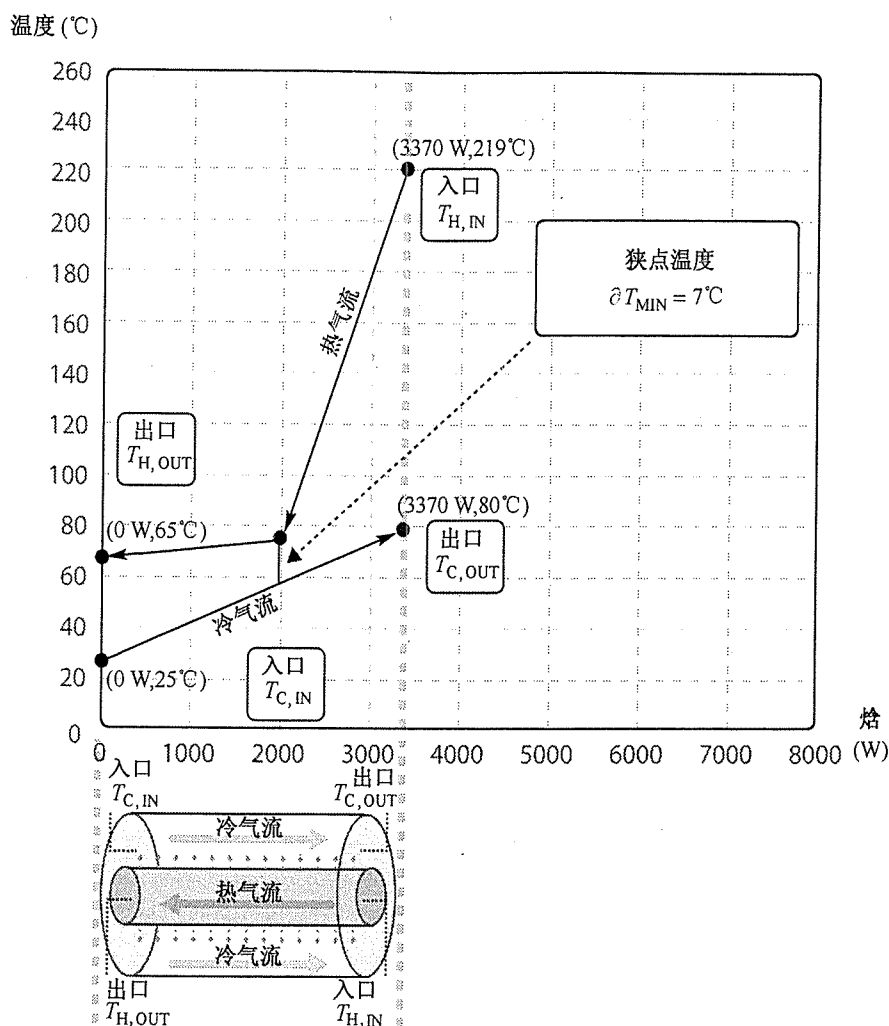


图 10.10 由热交换器连接的热气流和冷气流的  $T-H$  图,其中热气流从气态相变为液态。相变的标志是热气流斜率发生突变,其中斜率是热流容量  $\dot{m}c_p$  的倒数。相的改变会产生一个狭点。总的能量守恒计算无法发现狭点

- 如果  $dT_{\text{min}} < dT_{\text{min, set}}$ , 则改变热交换器的方向。如果实际的狭点温度小于设置的最小狭点温度,热气流和冷气流都必须重新定向。对于新的定向,需要建立一个新的  $T-H$  图,重新计算狭点温度和在加热网络中的位置。为了增加可选择的余地,分析时可包含一些额外的气流。

6. 进行热交换器定向方案分析,直到  $dT_{\min} > dT_{\min, \text{set}}$ 。气流和热交换器的不同定向可以用方案分析来评估。结合了化学工程过程描述和狭点温度分析能力的计算机软件可以极大地协助这类方案分析。尽管这些内容超出了本书对于狭点分析的简要介绍的范围,但是这些程序确实可以更好地用于研究热交换器网络设计。通过这些分析,人们可以确定需要的热交换器的数目,并且引入成本-收益分析来比较不同热交换器网络方案的成本,由此带来的高燃料效率和热回收的经济效益。

**例 10.11** 你正在为如图 10.1 所示的燃料电池系统设计热管理子系统,计划从燃料电池系统中回收热能来加热建筑物。表 10.9 提供了燃料电池内最重要的部分热气流(气流 1~5)的热学特性。图 10.1 显示了这 5 股热气流(气流 1~5)在系统中的布局,你计划利用来自这 5 股气流的热能(总量为 7890 W)来加热建筑物。表 10.9 也显示了想要加热的一股气流,即建筑物内的冷气流(气流 6)的热学特性。你希望把这股冷气流从 25℃加热到 80℃,如表 10.9 所示。你想要捕获来自这 5 股热气流中每 1 瓦特的热能来为建筑物加热,捕获此热量能够使燃料电池系统具有非常高的热回收效率,从而得到高的总效率。

采用狭点分析来设计一种可能的加热回路方案。假设建筑物的冷气流和热气流交换热量,按如下顺序先后进行:(1)燃料电池组;(2)后冷却器;(3)选择性氧化反应器;(4)后水-气转换反应器;(5)冷凝器。

1. 在  $T-H$  图中画出这些热气流和冷气流,并确定狭点的位置。
2. 计算狭点温度  $dT_{\min}$ 。
3. 如果  $dT_{\min} > dT_{\min, \text{set}} = 10^\circ\text{C}$ ,提出另一种加热回路设计来提高狭点。

对于后冷却器,气流中的液态部分的热流容量  $\dot{m}c_{p,1,\text{aft}}$  为 276 W/℃;气流中的气态部分的热流容量  $\dot{m}c_{p,2,\text{aft}}$  为 6 W/℃。

**解:**1. 我们知道冷凝器中气流的热容  $c_p$  不是常数,后冷却器中的气流也是如此。在这两股气流中,水从气态冷凝成液态。

利用

$$\dot{Q} = \dot{m}c_{p,1,\text{aft}}(T_{\text{cond,aft}} - T_{\text{out}}) + \dot{m}c_{p,2,\text{aft}}(T_{\text{in}} - T_{\text{cond,aft}}) \quad (10.81)$$

可以得到

$$860 \text{ W} = (276 \text{ W/}^\circ\text{C})(T_{\text{cond,aft}} - 70^\circ\text{C}) + (6 \text{ W/}^\circ\text{C})(110^\circ\text{C} - T_{\text{cond,aft}}) \quad (10.82)$$

这样,后冷却器的气流冷凝温度为

$$T_{\text{cond,aft}} = 72.3^\circ\text{C} \quad (10.83)$$

通过例 10.10, 我们知道冷凝器中的流体将在  $T_{\text{cond}} = 75^\circ\text{C}$  时冷凝。在热学特性表 10.9 中, 给出了这 5 股气流中每一股气流的焓的变化 ( $dH = \dot{Q}$ ) 和温度的变化 ( $dT$ )。对这 5 个阶段的每一个阶段, 我们从最冷到最热连续地画出  $dH - dT$  曲线, 从而得到了图 10.11 中的  $T - H$  曲线, 可以看到挟点出现在冷凝器中。

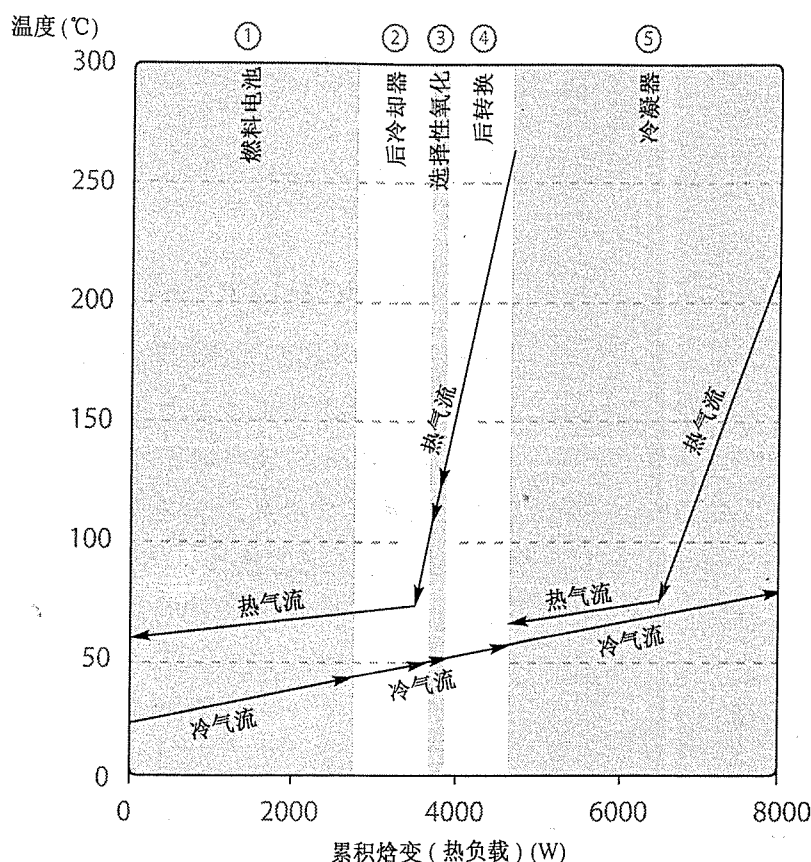


图 10.11 对应图 10.1 所示的燃料电池系统的热气流和冷气流的  $T - H$  图。两股分离的热流来自系统的两个不同部分, 陆续地加热冷气流。首先, 冷气流从 (1) 燃料电池组、(2) 后冷却器、(3) 选择性氧化反应器和 (4) 水 - 气转换器排放的重整气中吸收热量。然后, 冷气流从冷凝器中吸收热量。根据表 10.9 中数据绘出  $dT - dH$  曲线

2. 为了找出冷凝器中挟点温度的值  $dH_{\min}$ , 我们观察到挟点恰好出现在蒸气冷凝的时候, 即  $T_{\text{cond}} = 75^\circ\text{C}$ 。另外,  $dH_{\min} = T_{\text{cond}} - T_b$ , 其中,  $T_b$  为建筑物回路的温度。当  $T_{\text{cond}} = 75^\circ\text{C}$  时, 我们想要知道在  $x$  轴上累积的焓变  $dH_{\text{cum}}$ :

$$dH_{\text{cum}} = \dot{Q}_{\text{FC}} + \dot{Q}_{\text{AC}} + \dot{Q}_{\text{SO}} + \dot{Q}_{\text{PS}} + \dot{Q}_{\text{condl,A}} \quad (10.84)$$

式中,  $\dot{Q}_{\text{FC}}$  是燃料电池的热流;  $\dot{Q}_{\text{AC}}$  是后冷却器的热流;  $\dot{Q}_{\text{SO}}$  是选择性氧化反应器的热流;  $\dot{Q}_{\text{PS}}$  是后转换反应器的热流; 而  $\dot{Q}_{\text{condl,A}}$  是冷凝器中冷态 (液态) 中的热流。由例 10.11 可得

$$\dot{Q}_{\text{condl,A}} = \dot{m}c_{p,l}(T_{\text{cond}} - T_{\text{out}}) = (200 \text{ W/}^{\circ}\text{C})(75^{\circ}\text{C} - 65^{\circ}\text{C}) = 2000 \text{ W} \quad (10.85)$$

$$d\dot{H}_{\text{cum}} = 2760 \text{ W} + 860 \text{ W} + 60 \text{ W} + 840 \text{ W} + 2000 \text{ W} = 6520 \text{ W} \quad (10.86)$$

式中,  $d\dot{H}_{\text{cum}} = 6520 \text{ W}$  是当缺点出现时对应  $x$  轴的值。对于建筑物的加热回路,  $T_b$  和  $d\dot{H}$  之间的关系可以描述为

$$T_b = \left( \frac{80^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C}}{7890 \text{ W}} \right) d\dot{H} + 25^{\circ}\text{C} \quad (10.87)$$

$$= \left( \frac{80^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C}}{7890 \text{ W}} \right) \times 6520 \text{ W} + 25^{\circ}\text{C} \quad (10.88)$$

$$= 70.5^{\circ}\text{C} \quad (10.89)$$

$$dT_{\text{min}} = T_{\text{cond}} - T_b = 75^{\circ}\text{C} - 70.5^{\circ}\text{C} = 4.5^{\circ}\text{C} < dT_{\text{min,set}} = 10^{\circ}\text{C} \quad (10.90)$$

该缺点温度极低。我们需要设计另一个热交换器网络来提高缺点。

3. 一个选择是把建筑物的冷却气流拆分为两股独立而平行的气流。一股气流从前 4 个热源中相继获取热能: (1) 燃料电池组、(2) 后冷却器、(3) 选择性氧化反应器和 (4) 后水-气转换反应器。第二股气流从第 5 个热源, 即冷凝器中获取热能。建筑物回路的两股平行气流的流速比值可以被优化, 直至缺点最大化。如此详细的分析可以由计算机模拟完成, 达到在摩尔流速范围内缺点大于  $dT_{\text{min,set}} (10^{\circ}\text{C})$ 。

## 10.4 本章摘要

在本章中, 我们对燃料电池的 4 个主要子系统有了充分的理解, 学习了其中两个主要子系统的详细内容: (1) 燃料处理子系统和 (2) 热管理子系统。

- 燃料电池系统的总效率  $\epsilon_0$  是其系统的净电效率  $\epsilon_R$  和热回收效率  $\epsilon_H$  之和。
- 燃料处理器的效率  $\epsilon_{\text{FP}}$  是输出气体中  $\text{H}_2$  的 HHV ( $\Delta H_{(\text{HHV}), \text{H}_2}$ ) 和包括为燃料处理器本身提供能量所消耗的燃料在内的入口处燃料的 HHV ( $\Delta H_{(\text{HHV}), \text{fuel}}$ ) 的比值, 即

$$\epsilon_{\text{FP}} = \frac{\Delta H_{(\text{HHV}), \text{H}_2}}{\Delta H_{(\text{HHV}), \text{fuel}}} \quad (10.91)$$

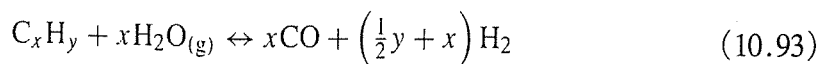
- 放热反应释放能量; 而吸热反应消耗能量。
- $\text{H}_2$  的产率  $y_{\text{H}_2}$  是  $\text{H}_2$  在化学气流中的摩尔百分比:

$$y_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n} \quad (10.92)$$

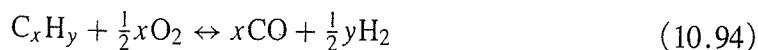
式中,  $n_{\text{H}_2}$  表示  $\text{H}_2$  的摩尔数;  $n$  表示气流中所有气体的总摩尔数。

- $H_2$  可以由碳氢化合物(HC)通过 3 个主要过程产生:(1)蒸气重整、(2)部分氧化和(3)自热重整。

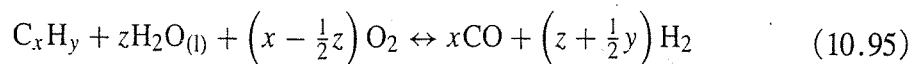
- 蒸气重整是一个碳氢燃料和水蒸气化合的吸热反应:



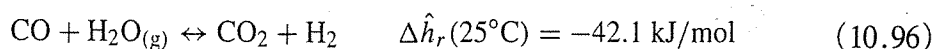
- 部分氧化是一个碳氢燃料和不足量的  $O_2$  化合的放热反应:



- 自热重整是能量中性的,碳氢燃料和水与  $O_2$  化合的反应:



- 水-气转换反应(1)提高了  $H_2$  的产率,同时(2)降低了 CO 的产率:



- 狭点分析就是通过使额外加热和/或制冷的需要最小化来优化热回收。人们通过构造  $T-H$  图来确定狭点温度  $dT_{\min}$ ,即冷热气流的最小温度差。并且可以重新排列热交换器以获得最大的(1)内部热能利用和(2) $dT_{\min}$ 。

## 习题

### 论述题

- 10.1 什么是燃料电池系统的 4 个主要子系统? 举例说明依赖于其他子系统组件工作的子系统组件。这些子系统组件是如何集成的?
- 10.2 解释变压吸附单元的目的和操作系统,以及其命名的原因。
- 10.3 把以下过程分类为吸热、放热或既不吸热也不放热:燃料电池中氢燃料的氧化、蒸气重整、部分氧化、自热重整、水-气转换反应、选择性甲烷化、选择性氧化、钌膜氢分离、变压吸附、燃料电池残余气体的燃烧、水蒸气的冷凝液化、天然气的压缩和氢气的膨胀。
- 10.4 为踏板车设计一个燃料电池系统,并画出其工作流程图。系统的基本组件包括 PEMFC 组、氢气存储器、用于缓冲负载的电池或电容等蓄电装置,以及安装在踏板车轮轴上的电动马达。画出系统的主要组件、气流和热流。标出 4 个子系统(解决这一问题的一种途径是参照图 10.1 所示的工作流程图,并判断哪些组件是不需要的)。
- 10.5 假设氢气以金属氢化物(如第 9 章所讨论的)的形式存储在踏板车内,则需要加

热或制冷使氢气存储和释放,重新画出习题 10.4 中的工作流程图和热管理的  $T-H$  图。并讨论金属氢化物重要的热力学特性。

### 计算题

- 10.6** 一个理想的部分氧化燃料重整器,其消耗异辛烷( $C_8H_{18(l)}$ )燃料(类似于汽油)和空气。 $H_2$  的最大产率是多少?
- 10.7** (a) 基于例 10.3 和例 10.6,假设热交换效率只有 72%,为了给蒸气重整器提供足够的热量,必须燃烧的甲烷燃料的最小量是多少?  
(b) 计算由 HHV 表示的燃料重整器效率  $\epsilon_{FR}$ 。假设反应物和生成物在 1000 K 温度时进入和离开重整器。
- 10.8** 想要使用像丙烷( $C_3H_8(g)$ )等应急备用燃料操作一台与例 10.6 所述类似的氢气发生器,并使用一个自热重整器(不是蒸气重整器)。对于一台效率为 100% 的重整器,说明合理的水-碳比( $S/C$ )和每消耗 1 单位的燃料时重整器所能产生的氢气的量。假设反应物和生成物进入和离开重整器的温度均为 1000 K。
- 10.9** 假设吸热蒸气重整器从甲烷的燃烧中获取热量,对于(1)蒸气重整器、(2)部分氧化重整器和(3)自热重整器,比较每消耗 1 单位甲烷产生氢气的比率。假设,在上述 3 种情况下,反应物被预加热并在 1000 K 时进入反应器,生成物在 1000 K 时离开反应器。
- 10.10** 如果例 10.8 所描述的燃料电池系统被用于空间加热,当冬天室外温度为  $0^\circ\text{C}$  时,希望室内温度为  $23^\circ\text{C}$ ,估算该燃料电池系统能够加热的空气区域。假设热辐射系统为封闭环路,本建筑物内有多少房间可以加热? 假设一个小木屋由 5 cm 厚的木板建成,其木板的热导率为  $0.17 \text{ W/}^\circ\text{C}$ ,小木屋没有窗户并且和外界没有空气对流。
- 10.11** 你正在为一个水资源匮乏的发展中国家设计 PEMFC 脚踏车。利用 PEMFC 电池组相对较低的工作温度的特点,你设计的燃料电池系统可以使出口处冷凝生成的水循环利用。画出从这样的冷凝器中获取热能的  $T-H$  图。确定脚踏车与空气的强制对流该如何为冷凝器提供足够制冷,从而不再需要任何附加的空气泵或送风机。电池组的最大输出功率为 1 kW,估算车载水箱的体积和质量。假设燃料电池的效率为 40%,通过燃料电池系统阴极废气会消耗一半热量,脚踏车存储的氢气的最小量可供其工作 2 个小时。
- 10.12** 继续例 10.11 的分析,考虑另一种使缺点增加的热交换网络设计。如果使用平行气流网络,在  $dT_{\min} \geq dT_{\min, \text{set}} = 10^\circ\text{C}$  的条件下,计算质量流速比值的范围。
- 10.13** 在例 10.11 中,考虑除冷凝器以外的所有热气流,确定缺点的位置和值。

## 第 11 章 燃料电池的环境效应

在这一章里,我们将学习如何量化燃料电池对环境的潜在影响,计算燃料电池使用过程中排放物的潜在变化及其如何影响全球变暖、大气污染和人类健康。我们将学习不仅在机动车辆或者动力设施层面来评估这些变化,而且将这些变化放到整个供应链中来考虑,即从原材料的开采到最终的使用。

首先,我们将学习一种叫做寿命周期评价(LCA)的工具,用它来评估一种新的能源技术(如燃料电池)如何影响能源使用、能源效率和排放。其次,为了更完全地运用 LCA,我们需要将最重要的全球变暖和大气污染的排放物量化。因此,我们将简要地讨论有关全球变暖的理论,并且详细地讨论来自传统机动车辆、动力设施和燃料电池系统中导致全球变暖的主要排放物。再次,我们将回顾化石燃料燃烧设备和燃料电池系统产生的主要大气污染物,以及它们对人类健康的影响。最后,运用 LCA 和有关排放物影响的知识,我们将提出一个完全的“假设”情形来研究燃料电池的应用如何改变全球环境。在学习这些工具和领会这些实例之后,你便能足够熟练地量化你自己设想的燃料电池的未来效应。

### 11.1 寿命周期评价

寿命周期评价(LCA)是一种系统地分析在与能源相关的技术的实现和运用过程中的变化效应的方法论<sup>①</sup>。随着能源技术的变化,LCA 帮助我们评估效率、排放物和其他环境问题的变化<sup>[53,54]</sup>,这些环境问题包括全球变暖的经济代价和大气污染对人类健康的影响。

#### 11.1.1 寿命周期评价工具

寿命周期评价包含 3 个主要步骤:

1. 分析与整个供应链中能源技术的转变相关联的能量与材料的投入和产出。供应链从原材料的提取开始,接着是处理,然后到生产和最终使用,最后是废物管理。在这条供应链中,重要的是集中在能量和排放物最密集的过程,即“过程瓶颈”<sup>[55]</sup>。
2. 量化与这些能量和材料变化相关的环境影响。
3. 评价能源技术相对其他情况的变化。

---

① 根据分析的重点是环境的还是经济的不同,寿命周期评价也可以称为连环分析、过程链分析或供应链分析。

图 11.1 是一个当今传统的汽油内燃机(ICE)机动车辆的供应链的例子。该图显示了在石油燃料提取、生产、运输、存储、供给和在机动车辆上使用的过程中的主要能量流和污染物流。其中,框图用于描述过程,框图顶部波浪式的箭头用于描述排放物,框图间的小箭头用于描述燃料流,框图底部的粗箭头用于描述能量流。这条供应链可以作为其他机动车辆供应链的比较基准。

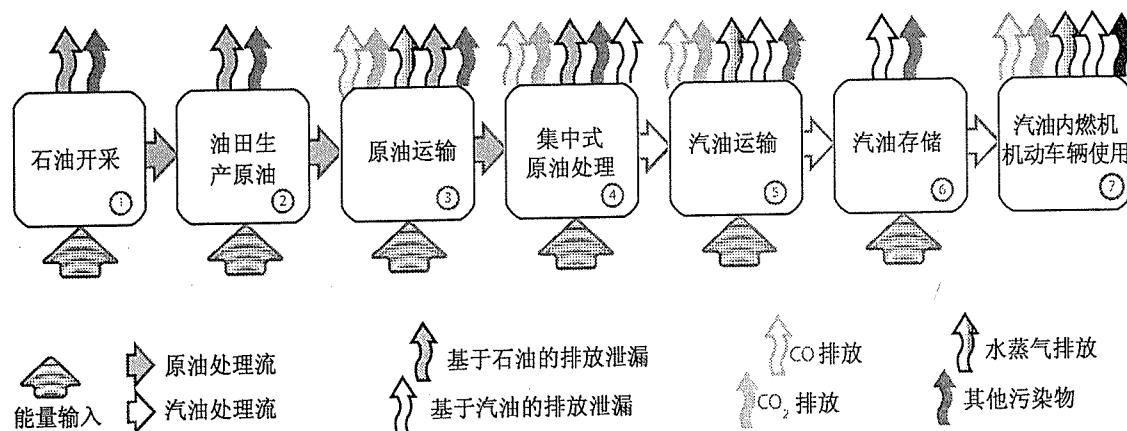


图 11.1 当今传统的汽油内燃机机动车辆的供应链。从石油燃料的开采到机动车辆上的使用的主要过程中(框图 1~框图 7),能量被消耗(如底部箭头所示),并产生排放物(如顶部箭头所示)

既然我们了解了供应链和过程瓶颈的概念,那么我们将更深入地研究详细的 LCA 方法论。有效的 LCA 方法论遵循以下几个步骤:

1. 研究并建立一条从原材料生产到最终使用的合理的供应链。
2. 草拟一条描绘重要的过程和主要的质量流和能量流的供应链。过程的例子包括化学和能量转换、燃料的产生和传输,以及燃料的贮存。质量流包括原材料、燃料、废物和排放物的流动。能量流包括电能的使用、过程中消耗的额外的化学能,以及过程中做的功。
3. 确定“瓶颈”过程,该过程消耗最大量的能量或者生产最大量的有害排放物(或两者皆有)。
4. 利用控制容积分析和质量与能量守恒原理分析供应链中的能量流和质量流。控制容积是质量流进和流出的空间体积,其边界由控制表面给出。在供应链中独立的过程周围画出控制表面,并着重标出瓶颈过程。分析进入和流出这些过程的质量流和能量流,使用如下质量平衡方程:

$$m_1 - m_2 = \Delta m \quad (11.1)$$

式中,  $m_1$  是进入控制容积的质量;  $m_2$  是离开控制容积的质量;  $\Delta m$  是控制容积中的质量增量。使用稳定流的能量守恒方程:



$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{m} \left[ h_2 - h_1 + g(z_2 - z_1) + \frac{1}{2}(V_2^2 - V_1^2) \right] \quad (11.2)$$

式中,  $\dot{Q}$  是进入本过程的热流;  $\dot{W}$  是本过程的做功速率;  $\dot{m}$  是质量流速率;  $h_2 - h_1$  是进入流与流出流之间的焓变;  $g$  是重力加速度;  $z_2 - z_1$  是高度变化;  $V_2^2 - V_1^2$  是速率平方的变化。最后 3 项分别代表流的内能的变化、势能的变化和动能的变化。

5. 分析供应链内部的独立过程后, 将整个供应链作为一个单独的控制容积来评估。将链中的净能量流和净排放物流进行合计。
6. 量化这些净流的环境影响, 如有关人类健康的影响、外部成本, 以及全球变暖的潜在影响。我们将在接下来的部分讨论这些术语的定义和运用这些分析的方法。
7. 比较该供应链和其他供应链的能量流、排放物和环境影响的净变化。
8. 评价每一条供应链相对于其他供应链的环境影响。
9. 重复供应链中扩展的、更多过程的分析。

在接下来的章节中, 我们将着眼于燃料电池技术, 对上述步骤中的每一步通过详细的例子和解释加以拓展, 并着重讨论量化环境影响的方法。

### 11.1.2 寿命周期评价应用于燃料电池

运用 LCA 方法论中的前 3 个步骤, 我们将为燃料电池车辆建立并分析一个潜在的供应链:

1. 研究并建立一条从原材料生产到最终使用的合理的供应链。利用第 10 章的知识, 我们知道可以利用化学方法将天然气转换成富氢气体。假设我们将从天然气重整气流中得到的氢气作为燃料电池车辆的燃料。这些蒸气重整装置可以安置在类似于传统的加油站的地方, 而消耗的天然气燃料来自且存放于原有的天然气管网中, 在这些过程中天然气中的一些甲烷( $\text{CH}_4$ )可能会泄漏到周围的环境中。燃料处理器产生的氢气可以被压缩至高压容器中, 存储在站内以备用, 最终给车辆中的高压容器重新加入燃料。在这些过程中, 一些氢气可能会泄漏到环境中。

2. 草拟一条描绘重要过程和主要的质量流和能量流的供应链。图 11.2 显示了一种燃料电池车辆的供应链草图。过程包括天然气勘探(框图 1)、气田开采(框图 2)、地下容器中贮存(框图 3)、化学处理成精炼气(包括添加硫磺作为加味剂, 框图 4), 以及通过管道的传输(框图 5)。到此为止, 供应链中的这一部分与原有的天然气供应住宅和建筑用暖, 以及汽轮机用燃料发电的供应链是一样的。其余的处理过程包括在燃料处理器中将天然气转换为氢气(框图 6)、压缩氢气(框图 7)、储藏氢气(框图 8), 以及在车辆中的使用(框图 9)。如图 11.2 所示, 大部分过程至少需要输入一些额外的能量或功。黑色箭头表示天然气燃料流, 浅色箭头表示氢气燃料流。排放物包括天然气气流中泄漏的甲烷( $\text{CH}_4$ )、氢气气流中泄

漏的氢气、在燃料处理和为氢气压缩机提供动力过程中排放的二氧化碳( $\text{CO}_2$ )、一氧化碳( $\text{CO}$ )和其他的排放物,以及在车辆中释放的水蒸气排放物( $\text{H}_2\text{O}$ )。

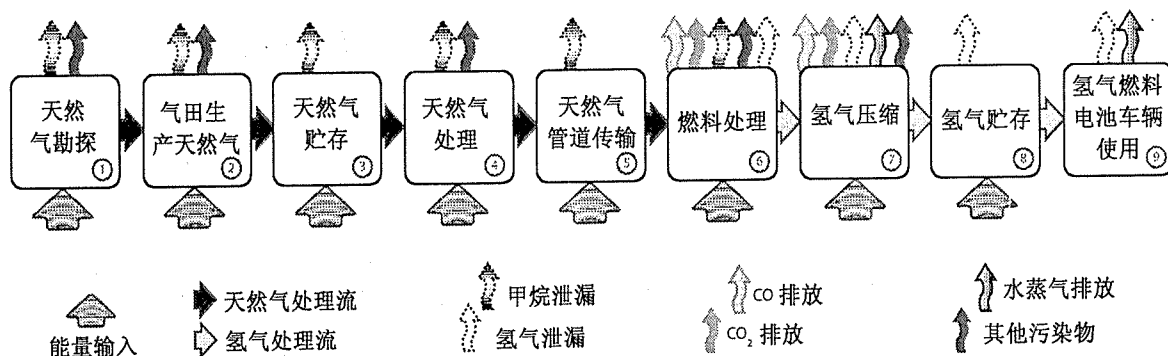


图 11.2 氢燃料电池车辆的供应链,其氢燃料来自于天然气的蒸气重整。大约 30% 的天然气的 HHV 用于蒸气重整器(框图 6)的运行,约 10% 的氢气 HHV 用于氢气的压缩(框图 7),这两部分是整个供应链中能量最集中的链环

3. 确定供应链中能量消耗最集中与污染最严重的部分,即“瓶颈”过程。让我们思考一下过程框图下面的能量输入箭头。大约 0.7% 的天然气的 HHV 用于天然气勘探(框图 1),大约 5.6% 用于天然气开发生产(框图 2),1.0% 用于存储和处理(框图 3 和框图 4),2.7% 用于运输(框图 5)。因此,需要向图 11.2 中的前 5 个框图提供大约天然气的 HHV 的 10% 的能量。如第 10 章所讲到的,大约 30% 的天然气的 HHV 需要用于燃料处理器的运行。正如我们在第 9 章中学到的,用于压缩氢气的能量大约是氢气的 HHV 的 10%,贮存能量只是它的一小部分。因此,供应链中两个能量最集中的过程是(1)天然气的燃料处理和(2)氢气的压缩。

能量最集中的过程有可能产生最大量的有害排放物,因此,应该最先检测能量最集中的过程。但是,这种关系并不总是成立,某些种类的排放物比其他种类的更有害。因此,能量最集中的过程对于确定排放量最高的过程是一个很好的起点,不过也应该同时研究其他过程。

让我们思考一下过程框图上部的排放箭头,从能量最密集的过程开始:(1)天然气的燃料处理和(2)氢气压缩。首先研究第一个过程瓶颈,即燃料处理。基于对与燃料电池系统相连的蒸气重整器的研究,表 11.1 给出一个商用天然气蒸气重整器的排放因素。作为参照,表 11.1 以蒸气重整器的排放物为基准,标定了来自其他类型设备的排放物,如氢气发生器、煤炭气化设备,以及使用天然气和煤炭作为燃料的电力电站。蒸气重整器的排放物很少,例如,蒸气重整器产生可忽略的  $\text{SO}_x$  和颗粒物。现在我们考虑第二个过程瓶颈,即氢气压缩。氢气压缩机消耗周围电网的电力。虽然压缩氢气所需能量是它本身的 HHV 的 10%,但是此能量是指压缩机消耗的电能,由于电力站的效率,还要消耗一些额外的能量。所有与电网相连的电力发电站的平均效率约为 32%,其燃料类型的分布如图 11.3 所示。美国电力站的

一半以上是燃煤电站,它是有害排放物最主要的来源。考虑到天然气蒸气重整器相对少的排放物和电力站的效率损失,电力站用于氢气压缩而排放的污染可能是最显著的。

表 11.1 两种氢气发生器和两种发电机的排放要素

排放物	氢气发生器排放要素		发电站排放要素			
	天然气蒸气重整器 (kg 排放物/kg 天然气燃料)	煤气化(kg 排放物/kg 煤燃料)	天然气燃烧 (组合循环燃气涡轮、低 NO <sub>x</sub> )		煤燃烧 (煤锅炉、蒸气轮机、低 NO <sub>x</sub> )	
			g 排放物/ kWh 电	kg 排放物/kg 天然气燃料	g 排放物/ kWh 电	kg 排放物/ kg 煤燃料
CO <sub>2</sub>	2.6	2.37	390	2.5	850	2.4
CH <sub>4</sub>	0.000 048	未知	1.5	0.010	3.0	0.008 4
微粒物	可忽略	0	0.074	0.000 47	0.20	0.000 56
SO <sub>2</sub>	可忽略	0.000 762	0.27	0.0017	1.0	0.002 8
NO <sub>x</sub> , NO <sub>2</sub>	0.000 46	0.000 108	0.70	0.004 5	2.0	0.005 6
CO	0.000 003 3	0.007 34	0.33	0.002 1	0.12	0.000 35
VOC	0.000 000 66	0	0.016	0.000 10	0.013	0.000 038

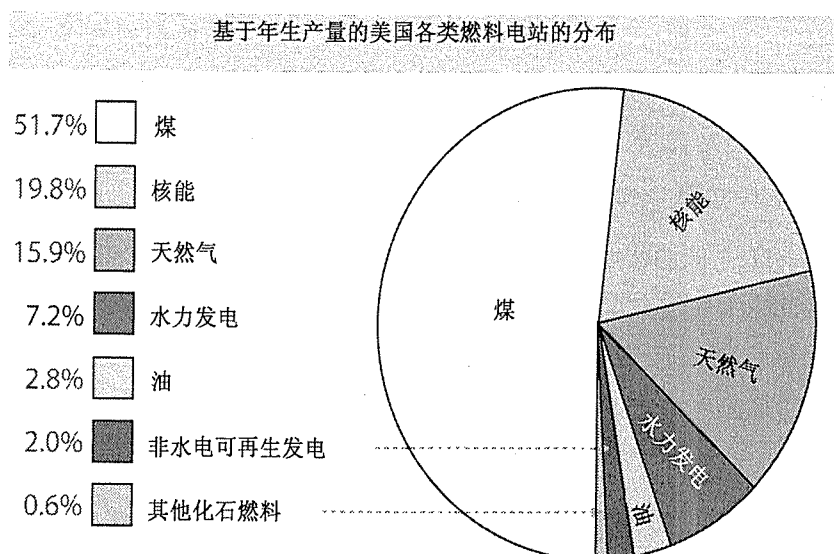


图 11.3 美国的电力主要来源于传统的煤燃烧发电站,锅炉里的煤燃烧而产生蒸气来带动蒸气轮机。

电力的第二大来源是核能发电站,通过核裂变反应得到的热量来产生炉内蒸气,从而带动蒸气涡轮机。第三种最普遍的电力来源是天然气发电站,主要靠天然气在涡轮机内的燃烧

例 11.1 (1)在燃气汽车供应链中确定瓶颈过程。(2)从油田的石油生产(图 11.1 中方框 2)到汽油被注入汽车(方框 6)的供应链中,估算为完成其中一些重要过程所需的能量。

解: 1. 瓶颈过程在供应链中消耗最大量的能量或者产生最大量的有害排放。基于如图 11.1 所示的石油工业和供应链的研究背景,一些瓶颈过程是:(1)原油生产(方框 2), (2)原油到汽油的集中化学处理过程(方框 4)和(3)发动机内的汽油燃烧(方框 7)。其他的能量密集过程可能包括原油和汽油的传输(方框 3 和方框 5),这取决于汽车与油田的相对位置。这些瓶颈过程将是使用 LCA 方法对供应链进一步研究的焦点。

2. 虽然估算是变化的,但是对于汽油燃料的生产、运输和处理(方框2~方框5),其大约12%的汽油燃料的高热值(HHV)是必要的<sup>[56]</sup>。因为汽油在室温下以液体存在,同时伴随着少许蒸发,所以其储藏(方框6)不需要大量能量(考虑石油工业的额外研究对这些评估的量化,并且由于地区到油田距离的差异和环境立法的不同,这些评估可能随着地域的不同而变化)。

**例 11.2** 已经完成LCA的步骤1~3,我们现在将通过这个例子来探索LCA的第4个步骤,利用控制容积分析、质量守恒原理和能量守恒原理来分析供应链中的能量流和质量流。设想用图11.2中的燃料电池车辆替换图11.1中的现有的路面车辆。燃料电池车辆的排放量基本上取决于它消耗 $H_2$ 燃料的量。假设燃料电池车辆要求和路面车辆相同的推进力——车的总质量、动力拖动、滚动阻力、最大截面和惯性都相同<sup>[57]</sup>。根据燃料税收记录,美国环保总署(EPA)估计1999年路面车辆行驶 $2.68 \times 10^{12}$ 英里<sup>②</sup>,而每加仑汽油的平均英里数是17.11。汽油燃料的HHV是47.3 MJ/kg,  $H_2$ 燃料的HHV是142.0 MJ/kg<sup>[58]</sup>,汽油的密度是750 kg/m<sup>3</sup>。回顾相关文献,我们对当前的路面车辆的效率做一个估计。汽油车辆的平均效率(推动汽车的运动能量/燃料的HHV)是16%。鉴于商业化前的燃料电池车辆原型的性能,估计燃料电池车辆的效率是41.5%<sup>[59,60]</sup>。根据能量守恒,估计此燃料电池汽车所需 $H_2$ 燃料的质量。

**解:** 我们在图11.1中的方框7和图11.2中的方框9周围画一个控制表面,用来比较流进和流出这些过程的质量流和能量流。根据能量守恒,我们假设当前路面车辆所做的功( $\dot{W}_c$ )等于燃料电池车辆所做的功( $\dot{W}_f$ ),  $\dot{W}_c = \dot{W}_f$ 。每种车辆所需的平均牵引功都是相同的。当前路面车辆的牵引功是

$$\dot{W}_c = \dot{m}_g \Delta H_{(HHV),g} \epsilon_g \quad (11.3)$$

式中,  $\dot{m}_g$  是每年车辆所消耗的汽油燃料质量(kg/year);  $\Delta H_{(HHV),g}$  是汽油燃料的HHV(MJ/kg);  $\epsilon_g$  是汽油车辆的效率。

每年所消耗的汽油质量也可表示为

$$\dot{m}_g = \frac{\rho_g V_{MT}}{\bar{M}_{gvf} V_c} \quad (11.4)$$

式中,  $\rho_g$  是汽油的密度(kg/m<sup>3</sup>);  $V_{MT}$  是车辆每年行驶的英里数( $10^6$  mile);  $\bar{M}_{gvf}$  是传统车辆的平均英里数(mile/USgal)<sup>③</sup>;  $V_c$  是单位体积的换算数(264.17 USgal/m<sup>3</sup>)。燃料电池车辆的牵引功是

$$\dot{W}_f = \dot{m}_h \Delta H_{(HHV),h} \epsilon_h \quad (11.5)$$

② 英里为非法定长度单位名称,其单位符号为 mile,其中 1 mile = 1 609.344 m —— 编者注。

③ 美加仑为非法定体积单位名称,其单位符号为 USgal,其中 1 USgal = 3.785 41 L —— 编者注。

式中,  $m_h$  是车辆每年所消耗的氢气质量(kg/year);  $\Delta H_{(\text{HHV}),h}$  是氢气燃料的 HHV(MJ/kg);  $\epsilon_h$  是燃料电池车辆的效率。使  $W_o = W_f$ , 结合最后 3 个公式, 车辆所消耗的氢气质量是

$$\dot{m}_{\text{H}_2,C} = \frac{V_{\text{MT}}}{F_h} \quad (11.6)$$

式中,

$$F_h = \frac{\bar{M}_{\text{gvf}} V_c \Delta H_{(\text{HHV}),h} \epsilon_h}{\rho_g \Delta H_{(\text{HHV}),g} \epsilon_g} \quad (11.7)$$

是氢气燃料电池车辆的英里数(mile/kg  $\text{H}_2$ )。根据本例中的信息, 有

$$F_h = \frac{(17.11 \text{ miles/gal})(264 \text{ gal/m}^3)(142 \text{ MJ/kg})(0.415)}{(750 \text{ kg/m}^3)(47.3 \text{ MJ/kg})(0.16)} \quad (11.8)$$

$$= 46.9 \text{ miles/kg H}_2$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2,C} = \frac{V_{\text{MT}}}{F_h} = \frac{2.68 \times 10^{13} \text{ miles/year}}{46.9 \text{ miles/kg H}_2} = 5.71 \times 10^{10} \text{ kg H}_2/\text{year} \quad (11.9)$$

基于这个推导, 燃料电池车辆每年需消耗 57 MT 的  $\text{H}_2$ ④。根据由 EPA 报告的各县汽油消耗数据<sup>[61]</sup>, 图 11.4 显示了各县这种燃料电池车辆所消耗氢气的空间分布。



图 11.4 美国各县燃料电池车辆每年的氢气消耗量都用点标记在该县的中心。假设传统车辆全部转化成燃料电池车辆

④ 吨为非法定质量单位, 其单位符号为 ton, 其中 1 ton = 907.18 kg——编者注。

## 11.2 LCA 的重要排放物

为了进行 LCA 中接下来的步骤(尤其是步骤 5 和步骤 6),我们首先要确定在供应链中哪些类型的排放物是重要的且需要评估。重要的排放物分为两类:(1)导致全球变暖的排放物和(2)导致大气污染的排放物。在接下来的两节中,我们将对这两种类型的排放物进行讨论。导致全球变暖的排放物包括  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$ ,导致大气污染的重要排放物包括臭氧( $\text{O}_3$ )<sup>⑤</sup>、CO、氮氧化物( $\text{NO}_x$ )、颗粒物、硫化物( $\text{SO}_x$ )和挥发性的有机化合物(VOC)。在接下来的章节中,我们将(a)讨论这些排放物的重要性和(b)描述量化它们对环境的影响的方法。

## 11.3 有关全球变暖的排放物

### 11.3.1 气候变化

地球的气候随时间流逝已经发生了变化。地球的近表面平均温度现在接近  $15^\circ\text{C}$ ,但是据地质学的事实表明,在过去的一百万年中,地球的近表面温度曾在  $8^\circ\text{C} \sim 17^\circ\text{C}$  的范围内波动。目前,气候学家所关注的是,这些自然发生的温度波动正在被人类行为所导致的温度变暖趋势所超越,尤其是化石类燃料燃烧时所释放的气体 and 粒子对大气具有暖化效应<sup>[62]</sup>。

### 11.3.2 自然温室效应

大气中通常含有如  $\text{CO}_2$  和水蒸气( $\text{H}_2\text{O}$ )等气体,它们以红外辐射的形式吸收一部分太阳能的过程,就称为自然温室效应。因而,地球的温度就可以高到维持生命。当太阳光照射到地球表面时,其中一部分能量被吸收而使地球变暖,而地球表面又将其中一部分能量以红外辐射(IR)或者热能的形式重新辐射到大气中。与其他分子不同,温室气体的特别之处在于,它们可以选择性地吸收 80% 的红外辐射,并将这种射线重新辐射到太空和地球表面。图 11.5 左侧的部分表示温室气体的升温机理。在一个与玻璃温室的吸热方式类似的过程中,温室气体吸收并再次辐射一部分红外辐射的同时可以使得 50% 的可见光和其他波长射线保留。因此,大气中的温室气体越多,近地表所吸收的热量也就越高。 $288\text{ K}$  的平均近地表大气温度中有  $33\text{ K}$  是自然温室效应的贡献。正如我们所知道的,如果没有自然温室效应,地球就会冷得难以维持生命。

### 11.3.3 全球变暖

大多数的气候学专家一致认为,日益增长的人为排放(如人造的)的温室气体严重激化

⑤ 在高层大气层中,臭氧通过吸收紫外线辐射而在地球周围产生一个保护层,否则会使地球变暖。但是,海平面散发的臭氧会导致烟雾和空气污染,损害人类的健康。

了温室效应。全球变暖是指由于人为排放的温室气体和某些粒子的增加导致地球温度高于由自然温室效应所导致的地球温度。人为排放的温室气体包括  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  和二氧化氮 ( $\text{N}_2\text{O}$ )。除了这些气体,某些颗粒对地球也有暖化效果,只不过是不同的机理。深色颗粒如煤烟会吸收阳光,并将这些能量以红外辐射的方式重新辐射出去,从而导致地球表面温度变暖。炭黑(BC)是一种引起全球变暖的主要粒子<sup>[63,64]</sup>。炭黑的暖化效应由于有机物的存在而加强,因为有机物可将额外的阳光聚集在炭黑上。图 11.5 的中心区域显示了深色颗粒的升温机理。图 11.5 显示这些气体和颗粒重新向地球表面辐射红外线,导致变暖,它们也向地球外重新辐射出红外线。相反,浅色颗粒反射阳光,有冷化效应。冷化地球的浅色颗粒包括硫酸盐(SULF)和硝酸盐(NIT),SULF 也吸收水分,同时反射阳光。有冷化效应的排放气体包括氧化硫( $\text{SO}_x$ ),氧化氮( $\text{NO}_x$ )和非甲烷的有机化合物或者挥发性的有机化合物(VOC)。这些气体在大气中相互作用,大部分转化成浅色颗粒,硫氧化物转化成 SULF, $\text{NO}_x$  转化成 NIT,VOC 转化成浅色有机物。图 11.5 的右边区域显示了浅色颗粒的冷化机理。

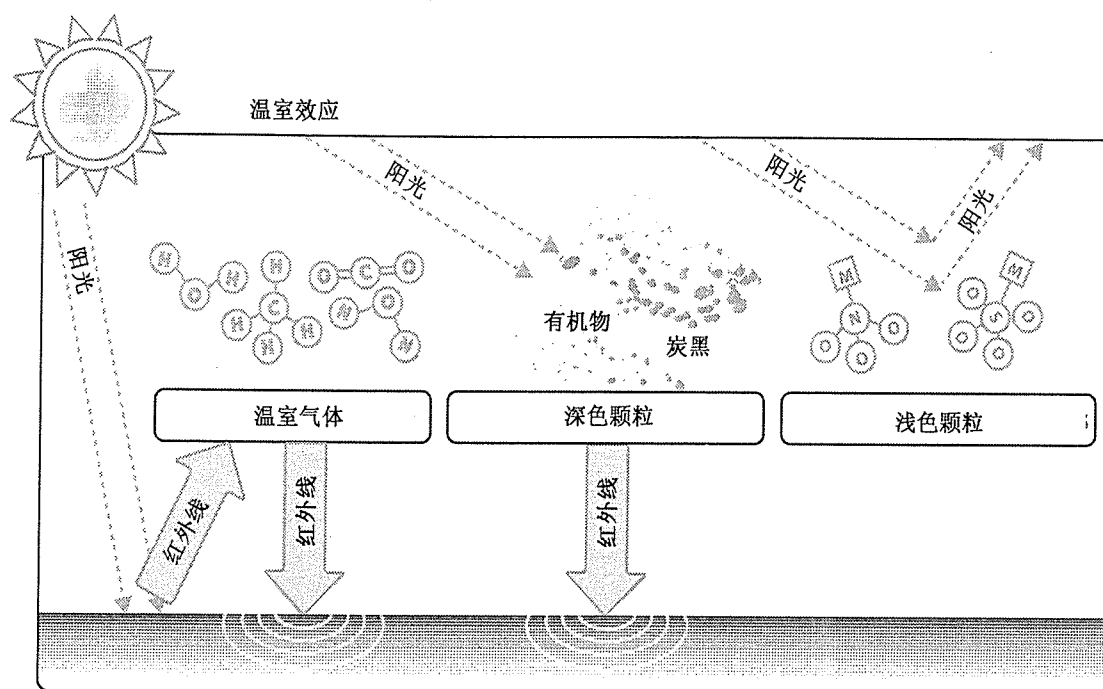


图 11.5 左侧:太阳光照射地表并且部分被吸收,地球以 IR 射线的形式(热能)反射一部分能量。温室气体包括  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$ , 选择性地吸收这种 IR 射线并重新辐射到太空和地表,从而提高地表的温度。中间:太阳光照射深色颗粒,如悬浮在地球大气层中的炭黑,这些深色颗粒吸收光,并以红外辐射方式重新辐射能量,其中一部分可能会到达地表而使其变暖。炭黑上的有机物质会聚焦光线,因而加强了炭黑的暖化效应。右侧:浅色颗粒包括硫酸盐和硝酸盐,反射阳光并且具有冷化效应

### 11.3.4 全球变暖的例证

自 1860 年以来,低层大气中主要的温室气体  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的浓度分别增加了 30%, 143% 和 14%。图 11.6 显示了上个世纪  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的增长。随着 200 年前工业革命的开始,人们开始燃烧化石燃料为工业过程提供能量,同时释放大量的  $\text{CO}_2$  进入大气。工业革命开始时, $\text{CO}_2$  的浓度大约是单位体积  $280 \times 10^{-6}$ ,现在,这个数值接近  $380 \times 10^{-6}$ ,并且正在以每年  $2 \times 10^{-6}$  的速度增长。图 11.7 显示了同一时期地球近地表温度的变化,它在过去的 100 年里增加了  $0.6^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ 。与历史纪录相比较,地表温度增长异常地快。全球变暖的更多例证包括:

1. 过去 40 年内大气低层 8 km 内的温度升高;
2. 积雪覆盖面积、冰层面积和冰河面积的减小;
3. 最近几十年内,夏天和秋天的北极冰面的厚度有 40% 的减少;
4. 由于海洋变暖造成的全球海平面平均升高 10 ~ 20 cm;
5. 海洋的热容量升高。

其他的人为造成气候变化的例证包括像植物开花提前、鸟类孵化提前,以及大气层中部的变冷。

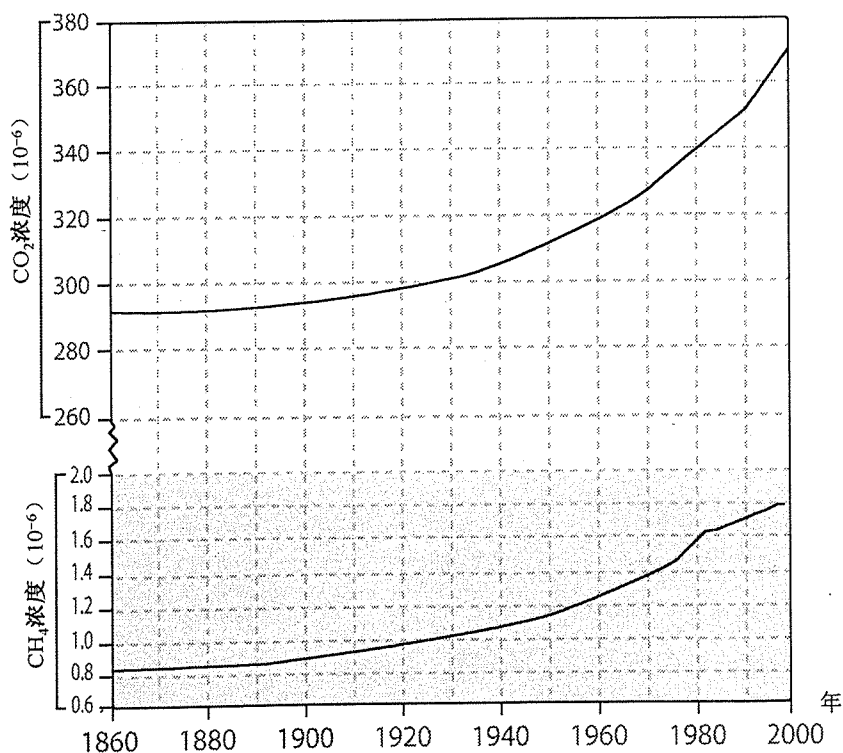


图 11.6 自 1860 年以来,低层大气中主要的温室气体  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的浓度分别增加了 30% 和 143%



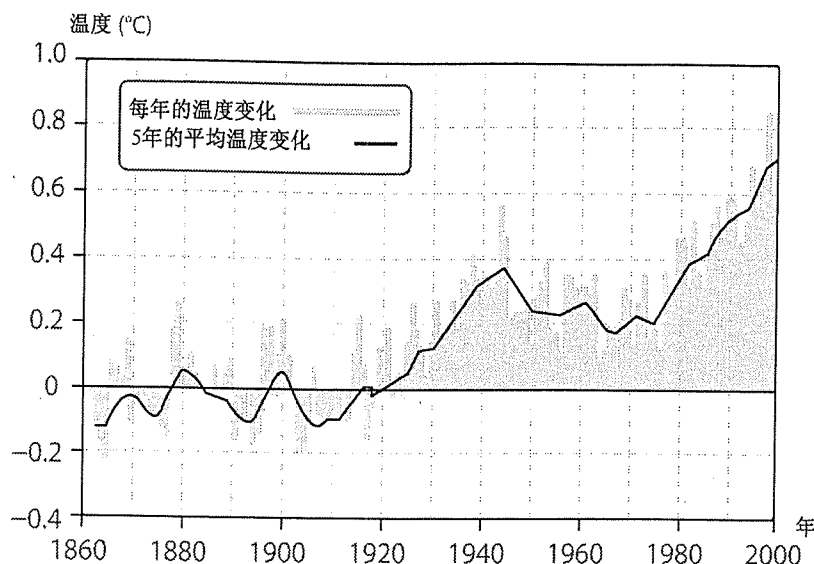


图 11.7 自 1860 年以来,地球地表温度平均升高了 0.6℃

### 11.3.5 氢气是全球变暖的潜在因素

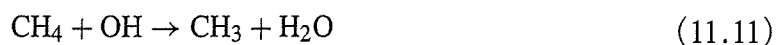
自工业革命以来,大气中氢气的浓度大约从  $200 \times 10^{-9}$ <sup>[65]</sup> 增长到  $530 \times 10^{-9}$ <sup>[66]</sup>。大部分的氢气排放源于碳氢化合物的氧化,特别是汽车中汽油和柴油的不完全燃烧和植物材料的燃烧。排放的氢气通常不会和空气中的氧气反应,因为它的浓度和温度太低。氢气的自燃温度是 858 K,在空气中的燃烧极限介于 4% ~ 75% 之间。氢气一旦被释放到大气中,大概会有 2 ~ 10 年的生命周期。

如果燃料电池被广泛应用,  $H_2$  的排放将会加速。正如我们在图 11.2 中看到的,氢气可能在生产、压缩、存储和使用(框图 6 ~ 框图 9)等环节中泄漏到环境中。此外,氢气在输运过程中可能会泄漏,特别是长距离的管道输运,同样,天然气就是这么泄漏的(框图 5)。因为氢气是分子质量最小的气体之一,所以它比其他燃料更易泄漏,例如,氢气的质量扩散系数是天然气的 4 倍。除了泄漏,氢气还可能有意地被释放到环境中,例如,有些燃料电池系统被设计成从电池组内定期净化阳极,排出气体(包括  $H_2$ ),以防止阳极反应场所被其他物质(如水)阻塞。另外,气态氢气容器也需要定期地释放氢气来避免压力累积。

所以,气候学专家正在努力解决排放的氢气对全球变暖的潜在影响。氢气导致全球变暖的途径之一,是通过间接地增加温室效应气体  $CH_4$  的浓度。在对流层中(低大气层),氢气和氢氧自由基(OH)会发生如下的反应:



如果在该反应中氢气不消耗 OH, OH 就会通过如下的反应消耗  $CH_4$ :



然而,也必须考虑众多的其他化学反应。氢气对全球变暖的净效应仍在进一步研究中。

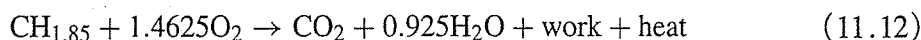
例 11.3 有一篇文章宣称燃料电池车辆可能会因为其产生额外的水蒸气而加重全球变暖。你决定利用 LCA 做出你自己的判断。你将比较两种不同的情况,一个是当前路面车辆(如图 11.1 所示),另一个是燃料电池车辆(如图 11.2 所示)。你需计算每一种情况排放的水蒸气而进行比较,从而了解两种车辆中水蒸气的排放是否有一个真正的增加。1999 年,路面车辆消耗的汽油( $C_nH_{1.87n}$ )和轻柴油( $C_nH_{1.8n}$ )混合燃料大约为 450 MT/年<sup>[67]</sup>。汽油燃料和轻柴油燃料分别占车辆中燃料消耗的 78%和 22%<sup>[68]</sup>。

1. 查找每一条供应链中水蒸气的来源。
2. 确定水排放的瓶颈过程。
3. 根据质量守恒方程,计算瓶颈过程中水蒸气的排放量。
4. 该文章的结论是否正确?

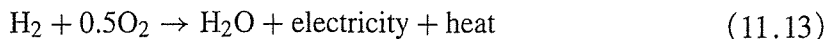
解: 1. 查找每一条供应链中水蒸气的来源。在当前车辆中,水蒸气的排放是燃烧的结果。如图 11.1 所示,石油燃料在车运、铁路运输或航运(方框 3 和方框 5)的过程,以及在内燃机车辆的使用过程中会排放水蒸气。如图 11.2 所示,至于燃料电池车辆的情况,水蒸气的排放是氢的电化学氧化的结果(方框 9)。由于氢气压缩机要从电站消耗电能(方框 7),一些这样的电站(煤和天然气)会由于燃烧的结果产生水。

2. 确定水排放的瓶颈过程。作为最初的近似,我们假设车辆使用期间大多数的水排放发生在每一个过程链的最后一步(如图 11.1 中的方框 7 和图 11.2 中的方框 9)。

3. 计算瓶颈过程中水蒸气的排放量。在内燃机内部,燃烧可以描述为



式中, $CH_{1.85}$ 是一个化学表达式,表示汽油( $C_nH_{1.87n}$ )和轻柴油( $C_nH_{1.8n}$ )燃料在车辆中的消耗量比例决定(分别是 78%和 22%)。 $CH_{1.85}$ 的分子量是 13.85 g/mol,水的分子量是 18 g/mol。这样,每消耗 1 kg 的  $CH_{1.85}$ ,则会产生 1.2 kg 的水( $18 \text{ kg/mol } H_2O \times 0.925 \text{ mol } H_2O / 13.85 \text{ g/mol}$ )。那么,一年消耗 450 MT 燃料,就可产生约 540 MT 的水。在燃料电池中,消耗 1 mol 的氢气则会产生 1 mol 的水,根据



氢气的分子量是 2 g/mol。这样,每消耗 1 kg 的  $H_2$  会产生 9 kg  $H_2O$ 。在例 11.2 中,我们曾计算出燃料电池车辆每年要消耗 57 MT 的氢气,那么,车辆每年会产生大约 510 MT 的水。根据这些估计,燃料电池车辆和当前车辆将产生大致相同量的水蒸气<sup>[69]</sup>(此计算可能高估了由燃料电池车辆产生的水蒸气量,因为这里假设所有的水都是以蒸气形式排放,而实际上它可能被冷凝成液态,特别是在低温下工作的氢燃料电池)。

4. 文章的结论是否正确? 无论是当前车辆还是燃料电池车辆,它产生的水蒸气量

要比来自天然源的水蒸气的排放速率—— $5 \times 10^8$  MT/年小  $10^6$  倍。基于这样的考虑,任何一种车辆排放的水蒸气在大气层中均可忽略。因此,文章的结论并不正确。

### 11.3.6 量化环境的影响——二氧化碳当量

量化与全球变暖相关的排放物对环境的影响的一个重要方法是,计算排放气体和颗粒混合物的二氧化碳当量( $\text{CO}_2$  equivalent)。为了估算气体与颗粒混合物对全球变暖的影响,可以计算这些气体的  $\text{CO}_2$  equivalent。 $\text{CO}_2$  equivalent 是指与这些不同气体混合物具有对地球同等暖化效果的二氧化碳气体的质量。 $\text{CO}_2$  equivalent 可以帮助我们量化和比较不同性质和类型的排放物所引起的暖化效果。一个以 100 年为周期的测量气体  $\text{CO}_2$  equivalent 的公式<sup>[69,70]</sup> 是

$$\text{CO}_{2\text{equivalent}} = m_{\text{CO}_2} + 23m_{\text{CH}_4} + 296m_{\text{N}_2\text{O}} + \alpha(m_{\text{OM},2.5} + m_{\text{BC},2.5}) - \beta(m_{\text{SULF},2.5} + m_{\text{NIT},2.5} + 0.40m_{\text{SO}_x} + 0.10m_{\text{NO}_x} + 0.05m_{\text{VOC}}) \quad (11.14)$$

式中,  $m$  代表每种排放物的质量,例如,  $m_{\text{OM},2.5}$  表示直径等于或小于  $2.5\mu\text{m}$  的有机物的质量; 系数  $\alpha$  的变化范围为 95 ~ 191; 系数  $\beta$  在 19 ~ 39 之间变化。此公式的逻辑遵循了我们对不同气体和颗粒对全球变暖或变冷影响的描述,如图 11.5 所示。公式中,具有暖化效应的气体和颗粒前有一个正号‘+’;而具有冷化效应的气体和颗粒前则有一个负号‘-’。各个质量  $m$  之前的系数(分别为 23, 296,  $\alpha$ ,  $\beta$ )代表每种排放物在 100 年中所造成的全球变暖潜力(GWP)。GWP 是一个指标,用于估算单位质量某种温室气体或者颗粒相比与等单位质量  $\text{CO}_2$  的排放对全球变暖的相对影响。例如,甲烷的 GWP 是 23,这表示甲烷在吸收辐射方面的能力是  $\text{CO}_2$  的 23 倍。氢气的 GWP 并未包含在上述公式中,这是因为气候学家们尚未确定该值。由于各种气体在大气中存在时间的长短不同,不同气体的 GWP 也是在不同时间尺度上计算得到的。正如在例 11.3 中了解的一样,  $\text{CO}_2$  equivalent 的计算中通常并不考虑人为排放的水蒸气,因为自然环境产生的水蒸气要比人为排放的水蒸气高出 5 个数量级。上述  $\text{CO}_2$  equivalent 计算公式仅仅是对于一些重要气体和颗粒对全球变暖潜在影响的估算,并且必须依据未来气候研究成果进行周期性更新。更加精确的结果可以利用大气的全球尺度计算机模型计算获得。

### 11.3.7 量化环境的影响——全球变暖的外部成本

量化与全球变暖相关的排放物对环境的影响的另一个重要方法是,计算全球变暖的外部成本。全球变暖的潜在影响因素包括:

1. 海平面上升,导致一些低洼地区被淹;
2. 水循环更加剧烈,由于急剧的降雨事件导致更多旱涝灾害的发生;
3. 耕地的迁移和农业区域发生变化;
4. 生态系统的破坏。

研究人员对全球变暖造成的外部成本进行了估算,每千克  $\text{CO}_2$  equivalent 的排放所耗费的成本在 0.026 ~ 0.067 美元之间(2004 年美元价格)<sup>[71,72]</sup>。这一外部成本是大气层中每额外增加单位质量  $\text{CO}_2$ (或者当量气体)所造成的损失<sup>⑥</sup>。当一件商品的所有成本都不包含在它的市场价格时,就形成了外部成本<sup>[73]</sup>。例如,全球变暖导致海平面上升从而淹没了一片地产,那么损毁的代价就是外部成本。按照这样的定义,与土地使用相关的全球变暖的外部成本并不包含在土地所有权的市场价格当中。学者们所估算的外部成本的经济价值通常有较大出入,因为这些成本实在很难进行精确地量化。但是,为了忽略它们而假设外部成本为零则绝对是错误的。

**例 11.4** (1)美国环保署(EPA)在国家排放目录(NEI)中报告了来自车辆、电站和其他所有来源的排放量。你可以在 NEI 中查出 1999 年路面化石燃料车辆的排放并制作表 11.2。在表 11.2 中,  $\text{PM}_{10}$  指直径小于和等于  $10\ \mu\text{m}$  的颗粒物;  $\text{PM}_{2.5}$  指直径小于和等于  $2.5\ \mu\text{m}$  的颗粒物。计算这些车辆排放的  $\text{CO}_2$  equivalent, 与这种车辆仅仅排放的  $\text{CO}_2$  量相比较。(2)设想我们现在将这种化石燃料车辆用氢燃料电池车辆替换,计算这些氢燃料电池车辆排放的  $\text{CO}_2$  equivalent。在美国,以总的人为排放的  $\text{CO}_2$  equivalent 表示,其减少的百分数是多少?(3)为了使这个比较更公平,你还要考虑什么?(4)外部成本减少多少(由全球变暖对社会带来损害成本,并不包含在市场价格内)?

**解:** 1. 根据  $\text{CO}_2$  equivalent 公式和表 11.2 中的数据,我们可以计算由当前车辆排放的  $\text{CO}_2$  当量气体和颗粒的最大值和最小值。

$$\begin{aligned} &\text{CO}_2 \text{ equivalent, LOW} \\ &= m_{\text{CO}_2} + 23m_{\text{CH}_4} + 296m_{\text{N}_2\text{O}} + 95(m_{\text{OM}_{2.5}} + m_{\text{BC}_{2.5}}) - \\ &\quad 39(m_{\text{SULF}_{2.5}} + m_{\text{NIT}_{2.5}} + 0.40m_{\text{SO}_x} + 0.10m_{\text{NO}_x} + 0.05m_{\text{VOC}}) \end{aligned} \quad (11.15)$$

$$\begin{aligned} &\text{CO}_2 \text{ equivalent, HIGH} \\ &= m_{\text{CO}_2} + 23m_{\text{CH}_4} + 296m_{\text{N}_2\text{O}} + 191(m_{\text{OM}_{2.5}} + m_{\text{BC}_{2.5}}) - \\ &\quad 19(m_{\text{SULF}_{2.5}} + m_{\text{NIT}_{2.5}} + 0.40m_{\text{SO}_x} + 0.10m_{\text{NO}_x} + 0.05m_{\text{VOC}}) \end{aligned} \quad (11.16)$$

因为 NEI 没有把  $\text{N}_2\text{O}$  列入表中,作为估计,仅考虑其他项。这个范围是在  $1.36 \times 10^9 \sim 1.39 \times 10^9$  吨/年之间。这些数值与这些车辆  $\text{CO}_2$  的总排放值不同,分别差 -0.87% 和 1.75%。因此,在这个例子中,  $\text{CO}_2$  equivalent 的主要贡献是  $\text{CO}_2$  本身。

2. 只考虑车辆的变化,不考虑上游燃料产生来源,氢燃料电池车辆将不产生  $\text{CO}_2$ 。它的  $\text{CO}_2$  equivalent 也将是零。

⑥ 根据成本的来源不同,外部成本也可认为是损害成本、社会成本和/或环境成本。

根据  $\text{CO}_2$  equivalent 公式和表 11.2 中的数据,我们可以计算出美国所有来源排放的气体和颗粒的  $\text{CO}_2$  equivalent 的最小值和最大值分别为  $5.33 \times 10^9$  吨/年和  $5.86 \times 10^9$  吨/年。这个变化表示  $\text{CO}_2$  equivalent 大约减少 23.21% ~ 26.17%。

表 11.2 美国所有人为排放,1999(立方吨/年)

物质	路面车辆 <sup>a</sup>	总的所有排放源 <sup>b</sup>
气体		
一氧化碳(CO)	$6.18 \times 10^7$	$1.12 \times 10^8$
氧化氮( $\text{NO}_x$ )如 $\text{NO}_2$	$7.57 \times 10^6$	$2.19 \times 10^7$
氧化硫( $\text{SO}_x$ )如 $\text{SO}_2$	$2.72 \times 10^5$	$1.81 \times 10^7$
氨( $\text{NH}_3$ )	$2.39 \times 10^5$	$4.53 \times 10^6$
氢气( $\text{H}_2$ )	$1.55 \times 10^5$	$2.79 \times 10^5$
二氧化碳( $\text{CO}_2$ )	$1.37 \times 10^9$	$5.30 \times 10^9$
水( $\text{H}_2\text{O}$ )	$5.19 \times 10^8$	$1.99 \times 10^9$
有机物		
石蜡(PAR)	$3.53 \times 10^6$	$1.40 \times 10^7$
烯烃(OLE)	$1.61 \times 10^5$	$5.21 \times 10^5$
乙烯( $\text{C}_2\text{H}_4$ )	$2.27 \times 10^5$	$9.12 \times 10^5$
甲醛(HCHO)	$4.43 \times 10^4$	$2.23 \times 10^5$
高级醛(ALD2)	$1.72 \times 10^5$	$3.39 \times 10^5$
甲苯(TOL)	$3.29 \times 10^5$	$2.60 \times 10^6$
二甲苯	$4.66 \times 10^5$	$2.25 \times 10^6$
橡胶基质(ISOP)	$4.86 \times 10^3$	$9.92 \times 10^3$
总的解甲烷系有机物	$4.93 \times 10^6$	$2.09 \times 10^7$
甲烷( $\text{CH}_4$ )	$7.91 \times 10^5$	$6.31 \times 10^6$
颗粒物		
有机物( $\text{BC}_{2.5}$ )	$5.04 \times 10^4$	$2.64 \times 10^6$
炭黑( $\text{BC}_{2.5}$ )	$9.07 \times 10^4$	$5.92 \times 10^5$
硫酸盐( $\text{SULF}_{2.5}$ )	$1.88 \times 10^3$	$3.10 \times 10^5$
硝酸盐( $\text{NIT}_{2.5}$ )	$2.47 \times 10^2$	$2.67 \times 10^4$
其他( $\text{OTH}_{2.5}$ )	$2.40 \times 10^4$	$8.26 \times 10^6$
总的 $\text{PM}_{2.5}$	$1.67 \times 10^5$	$1.18 \times 10^7$
有机物( $\text{OM}_{10}$ )	$7.19 \times 10^4$	$5.77 \times 10^6$
炭黑( $\text{BC}_{10}$ )	$1.07 \times 10^5$	$9.62 \times 10^5$
硫酸盐( $\text{SULF}_{10}$ )	$2.99 \times 10^3$	$4.91 \times 10^5$
硝酸盐( $\text{NIT}_{10}$ )	$3.15 \times 10^2$	$7.10 \times 10^4$
其他( $\text{OTH}_{10}$ )	$3.66 \times 10^4$	$3.75 \times 10^7$
总的 $\text{PM}_{10}$	$2.19 \times 10^5$	$4.48 \times 10^7$

a 传统路上化石燃料车辆的排放物。

b 所有人为的排放源,包括工业设施和发电站的排放物。

3. 为了使这一分析更公平,还应该考虑上游源的气体 and 颗粒的  $\text{CO}_2$  equivalent 的变化,包括供应链中化石燃料和氢燃料的生产。

4. 根据使全球变暖的每千克  $\text{CO}_2$  equivalent 在 0.026 ~ 0.067 美元之间的外部成本范围,  $1.36 \times 10^9 \sim 1.39 \times 10^9$  吨/年之间的  $\text{CO}_2$  equivalent 的减少将转换为全球变暖外部成本在 353.0 ~ 935.0 亿美元/年范围内的减少。

## 11.4 有关空气污染的排放物

为了进行与排放相关的 LCA 的后续步骤,除了那些影响全球变暖的排放物外,我们还必须确定供应链中的哪些排放物影响着空气污染。空气污染的主要来源是电站、熔炉和车辆内部的燃烧。这些污染在危害人类、动物和植物的健康的同时也能够破坏原材料。造成空气污染的 6 种主要的排放物是  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{PM}$ ,  $\text{SO}_x$  和  $\text{VOC}$ 。挥发性有机化合物( $\text{VOC}$ )是非甲烷有机化合物,如较重碳氢化合物( $\text{C}_x\text{H}_y$ )。其中的一些化合物本身就是空气污染物,其余的能够和其他化学物质反应生成空气污染物。空气污染对人类健康的影响包括呼吸疾病、肺部疾病、中枢神经系统的损害、癌症和递增的死亡率。

### 11.4.1 氢气是潜在的空气污染因素

随着燃料电池使用的增加,排放到大气中的  $\text{H}_2$  量也会增加,气候学专家正试图测定  $\text{H}_2$  的排放对空气污染的潜在影响。 $\text{H}_2$  对空气污染的影响通过一系列化学反应增加了  $\text{O}_3$  的浓度。在对流层中, $\text{H}_2$  通过增加氢原子( $\text{H}$ )的浓度使  $\text{O}_3$  的浓度增加。若干年后,大气中的氢气分子由于氢氧基( $\text{OH}$ )的存在通过如下反应衰变反应生成氢原子:



氢原子( $\text{H}$ )又在光能( $h\nu$ )的作用下与空气中的氧气( $\text{O}_2$ )经过下面一系列反应而增加  $\text{O}_3$ :



式中, $\text{M}$  代表空气中的任一分子,在反应中既不会生成,也不会消失,只是吸收反应释放的能量。当然,也必须考虑其他一些对空气污染有净效应的反应,这些效应可以通过大气(大气模型)化学反应的计算机模拟来确定。正如我们在 LCA 中学到的,为精确起见,这些模拟不仅要模拟单一化学成分的增加或减少,更要模拟不同情形下排放物的变化。

### 11.4.2 量化环境的影响——空气污染对健康的影响

表 11.3 总结了一些最重要的排放物,以及它们与其他化合物通过化学反应生成的环境空气污染物<sup>[74]</sup>。表格还列出了一些污染物对健康的重要影响,比如 CO 和 PM 的排放会增加人的死亡率。最后,表中还显示了单位质量环境污染物对各种健康影响的量化数值<sup>⑦</sup>。表中的估计值主要适用于车辆而不是发电厂,其车辆也主要指在人口聚集地使用的车辆。所以,这些单位质量排放物对人类健康的影响比发电厂更大,因为发电厂选址倾向于远离人口聚集地。表 11.3 列出了环境污染物水平对人体健康的影响。为了计算每吨排放物对健康的影响,可以估计每吨 VOC 或 NO<sub>x</sub> 通过化学反应而生成的 1 吨 O<sub>3</sub> 作为环境污染物:

$$m_{O_3,AMB} = m_{VOC} + m_{NO_x} \quad (11.22)$$

式中,  $m$  是每种排放物的质量,并且 PM<sub>10</sub> 的环境污染物可以通过下式计算:

$$m_{PM10,AMB} = m_{PM2.5} + 0.1(m_{PM10} - m_{PM2.5}) + 0.4m_{SO_2} + 0.1m_{NO_2} + 0.05m_{VOC} \quad (11.23)$$

式中,  $m$  前的系数是指污染物通过与其他物质发生化学反应生成 PM<sub>10</sub> 的质量百分数<sup>[69]</sup>。

表 11.3 空气污染对人体健康影响

排放物	环境污染物	健康影响	健康影响因素 (数千个案例/吨环境污染物)		随着传统车辆到燃料电池车辆的 飞速变化,对健康影响的变化 (数千个案例)	
			低	高	低	高
CO	CO	头痛	1.22	1.45	$-7.53 \times 10^4$	$-8.95 \times 10^4$
		住院治疗	0.000 572	0.000 164	-3.54	-10.2
		致命性	0.000 003 57	0.000 010 7	-0.221	-0.663
NO <sub>x</sub>	NO <sub>2</sub>	喉咙痛	11.5	11.6	$-8.68 \times 10^4$	$-8.81 \times 10^4$
		痰过多	5.26	5.34	$-3.98 \times 10^4$	$-4.04 \times 10^4$
		眼刺激	4.73	4.81	$-3.58 \times 10^4$	$-3.64 \times 10^4$
VOC + NO <sub>x</sub>	O <sub>3</sub>	哮喘	0.081 1	0.255	$-1.01 \times 10^3$	$-3.19 \times 10^3$
		眼刺激	0.752	0.830	$-9.40 \times 10^3$	$-1.04 \times 10^4$
		轻微的呼吸疾病	1.08	1.80	$-1.35 \times 10^4$	$-2.25 \times 10^4$
		较严重的呼吸疾病	0.328	0.548	$-4.10 \times 10^3$	$-6.85 \times 10^3$
		任何症状或状况	0	6.13	0	$-7.67 \times 10^4$
PM <sub>10</sub> , SO <sub>2</sub> NO <sub>x</sub> , VOC	PM <sub>10</sub>	哮喘	0.147	0.155	-188	-199
		活动期呼吸受限	4.33	5.87	-5566	-7540
		慢性病	0.001 90	0.004 54	-2	-6
		致命性	0.003 91	0.006 69	-5	-9

注:汽车排放的尾气(第 1 列)通过化学反应生成环境污染物(第 2 列),从而影响人们的健康(第 3 列)。这里,对健康的影响主要考虑汽车污染,利用具有低值(第 4 列)和高值(第 5 列)的单位质量的环境污染物对人体健康影响的数值估计。同时显示了一个例子,即用氢燃料电池车辆替代传统车辆对人体健康影响的变化(第 6 列和第 7 列)。

⑦ 统计来源于美国的汽车污染对人体健康影响的案例数据和美国每一种汽车排放物的数据(NEI)。

### 11.4.3 量化环境的影响——空气污染的外部成本

如果人们健康不佳,他们就需要更多的医疗服务,损失更多的工作日,附加的医疗服务和生产力的下降导致社会财政负担加重。因此,空气污染对健康的影响在财政方面是可以量化的。根据表 11.3 中的健康效应数据,表 11.4 估计了各种排放物对健康影响的财政成本<sup>[74]</sup>。有趣的是,表 11.4 中所列健康成本的大部分源于车辆排放物。据统计,因为发电厂与人们的距离远得多,每单位质量排放所引起的健康成本比发电厂低一个数量级。涉及人类健康的财政成本在空气污染的外部成本中占主导,与全球变暖的外部成本一样,空气污染的外部成本也不记入其市场价格,虽然这些成本难以量化,但是不能因为忽视它们而错误地假设它们的值为零。

表 11.4 大气污染的经济代价

排放物	环境污染物	空气污染的健康成本 (2004 美元/吨排放物)		随着从传统车辆到燃料电池车辆的 飞速变化,空气污染引起的健康 成本的变化(2004 美元)	
		低	高	低	高
CO	CO	12.7	114	$-7.87 \times 10^8$	$-7.08 \times 10^9$
NO <sub>x</sub>	硝酸盐 PM <sub>10</sub>	$1.30 \times 10^3$	$2.11 \times 10^4$	$-9.83 \times 10^9$	$-1.60 \times 10^{11}$
	NO <sub>2</sub>	191	929	$-1.45 \times 10^9$	$-7.03 \times 10^9$
PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>	$1.33 \times 10^4$	$2.03 \times 10^5$	$-2.22 \times 10^9$	$-3.39 \times 10^{10}$
PM <sub>2.5</sub> →PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub> →PM <sub>10</sub>	$8.52 \times 10^3$	$2.25 \times 10^4$	$-4.38 \times 10^8$	$-1.16 \times 10^9$
SO <sub>x</sub>	硫酸盐→PM <sub>10</sub>	$8.78 \times 10^3$	$8.33 \times 10^4$	$-2.39 \times 10^9$	$-2.27 \times 10^{10}$
VOC	有机物→PM <sub>10</sub>	127	$1.46 \times 10^3$	$-6.27 \times 10^8$	$-7.21 \times 10^9$
VOC + NO <sub>x</sub>	O <sub>3</sub>	12.7	140	$-1.59 \times 10^8$	$-1.75 \times 10^9$
总合				$-1.79 \times 10^{10}$	$-2.40 \times 10^{11}$

注:汽车排放的尾气(第 1 列)通过化学反应生成环境污染物(第 2 列),从而影响人们的健康和人类健康对社会的代价(第 3 列和第 4 列)。同时显示了一个例子,即用氢燃料电池车辆替代传统车辆对人体健康影响的变化(第 5 列和第 6 列)。

**例 11.5** (1)根据例 11.4 概述的采用燃料电池车辆的情况,对于用燃料电池车辆替换传统车辆的情况,计算其健康效应的变化。为了简化,在此 LCA 比较中,主要考虑车辆排放的变化,忽略上游排放带来的变化。(2)计算外部成本的变化(社会健康损害的财政成本)。(3)比较由于空气污染导致的外部成本的变化和由于全球变暖导致的外部成本的变化。

**解:** 1. 表 11.3 的最后一列显示了健康效应的变化。VOC 包括除甲烷以外的所有列于表 11.2 中的有机物。根据  $m_{O_3}$  能够计算来源于 VOC 和 NO<sub>x</sub> 排放的环境臭氧污染量,根据下面公式计算  $m_{O_3,AMB} = m_{VOC} + m_{NO_x}$  和来源于几种排放的 PM<sub>10</sub> 的环境污染物量:

$$m_{PM10,AMB} = m_{PM2.5} + 0.1(m_{PM10} - m_{PM2.5}) + 0.4m_{SO_2} + 0.1m_{NO_2} + 0.05m_{VOC} \quad (11.24)$$



表 11.3 中显示的对健康效应的减弱是一个上限的估算。更完善的分析应该是考虑了所有供应链排放的净变化。

2. 表 11.4 的最后一列显示了健康成本的变化。表 11.4 列出的外部成本是按照单位质量排放物来计量的(不是表 11.3 中以单位质量环境污染物来计量的)。由于车辆的转换,健康成本每年的减少量在 180~2400 亿美元之间。

3. 由于车辆的转换,全球变暖成本每年减少量在 353~935 亿美元之间。健康成本的减少量在一个相似的范围。

## 11.5 利用 LCA 的整体分析

我们已经学习了 LCA 中不同部分的几个例子。我们也学会了用于量化不同供应链的环境影响的一些重要工具。现在我们将结合这些工具,利用能量效率来分析电力生产的另外一些情形。

### 11.5.1 电力概要

当学习了足够多的燃料电池知识,你一定有兴趣探索是否可以在校园里建立一个燃料电池系统,并且希望这个系统能给邻近的建筑物提供电力。因为生活在一个煤矿资源丰富的地区,所以希望探索使用煤作为原始燃料的可能性。目前,大学通过附近的火力电厂获得大部分的电力。你决定比较这两种情况:(1)当前火力电厂发电;(2)由煤生成的氢气作为燃料的燃料电池系统的一种可能的过程链。你希望由此知道使用燃料电池系统是否更为高效,并且通过过程链中的总的电力效率的比较来决定哪种情况更为有效。

1. 研究并开发这种供应链。首先,我们来考虑当前电力的供应链。来自煤矿的煤块,通过碾碎机破碎成小块,并由火车或者船舶运输到毗邻的电厂。火力电厂产生的电能通过高压线传输很远的距离并利用变压器降压后输送给大学的建筑物。

其次,我们来考虑潜在的氢气供应链。基于我们第 10 章所学到的关于燃料处理的知识和一些补充阅读资料,我们知道如何利用化学过程将燃煤转变为富氢气体,该过程称为煤的气化。煤的气化是一个在高温和高压条件下将固体的煤和水蒸气转变为由  $H_2$  和  $CO$  组成的混合气体的化学转化过程。因为煤中含有少量的  $H_2$ ,因而绝大多数的  $H_2$  由加入的水蒸气产生。优化氢气生产的煤气化工厂的排放物如表 11.1 所示,这种工厂具有 60% 的 HHV 效率。

假定我们的煤气化工厂所处的地理位置与传统的火力电厂的基本相同。同传统的火力电厂一样,煤气化工厂依赖相同的上游过程,包括煤矿开采、处理和运输。氢气生成以后,通过巨大的输送管道传输到很远的地方,然后再通过小型的分布管线分配到局部地区。接下来, $H_2$  被贮存,并被大学校园内的燃料电池系统所消耗,每个燃料电池系统将为一个或者多个建筑物提供电力。

2. 绘制一条供应链。图 11.8 和图 11.9 描述了两条独立的供应链,它们之中的前 3 个框图是相同的。

3. 确定“瓶颈”过程。在图 11.8 中,让我们从效率的角度来考虑过程框图底部的能量输入箭头。前面 3 个过程(即采矿、处理和运输)的总 HHV 效率大约是 90%,燃煤中大约 10% 的原始能量用于联合开采(方框 1)、处理(方框 2)和运输(方框 3)。典型的传统火力电厂(方框 4)的 HHV 效率大约是 32%,也就是火力电厂所消耗的每 100 个单位的燃煤中,32 个单位转变为电能,同时 68 个单位生成了热量并散失在周围的环境中。电传输(方框 5)的效率是 97%,当电能由电厂通过高压线路向城区传输时,大约 3% 的电能以热量的形式散失。电能分配的效率大约是 93%,电能局域低压电网的传输中,大约 7% 的电能以热量的形式散失到周围环境。因此,针对图 11.8 中的情形,目前能量最密集的过程就是火力电厂中电力生成过程。

我们仍从效率的角度来考虑图 11.9 中框图底部的能量输入箭头。与图 11.8 所示的供应链相同,前面 3 个过程(方框 1、方框 2 和方框 3)的 HHV 效率大约是 90%。燃煤气化装置(方框 4)的 HHV 效率大约是 60%,即电厂每消耗 100 个单位能量的燃煤中,有 60 个单位转变为了生成氢气所需的能量。与天然气类似,氢气传输(方框 5)的效率和氢气分配(方框 5)的效率都是 97%。氢气在无压条件下贮存的 HHV 效率大约是 100%。燃料电池系统的 HHV 电效率是 50%。因此,针对图 11.9 中的情形,目前能量最密集的过程是燃料气化过程和燃料电池系统的电力生成过程。

4. 供应链中能量流和质量流的分析。注意力集中到瓶颈过程,火力电厂和燃料气化装置的排放物如表 11.1 所示,燃料电池的排放物只有水蒸气。

5. 汇总供应链的净能量流和净排放流。图 11.8 中的供应链的总体效率是 26%,图 11.9 中的供应链的总体效率是 25%。因此,在这种情况下就总效率而言换成燃料电池并没有多大的益处。

然而,表 11.1 中单位质量的燃料所生成的排放物的对比,显示了转换为图 11.9 所示的燃料电池供应链可以潜在地减少排放物。因此,你将继续考虑如何使一个燃料电池系统为校园服务。你意识到你所感兴趣的燃料电池系统还可以回收热量,燃料电池系统的 HHV 热回收效率是 20%。而整条供应链中,热回收效率( $\epsilon_{H,SC}$ )是 10%,即燃煤中 10% 的原有能量可以作为热量被用于大学校园。因此,整个供应链的总效率(电效率和热回收效率)为

$$\epsilon_{O,SC} = \epsilon_{R,SC} + \epsilon_{H,SC} = 25\% + 10\% = 35\% \quad (11.25)$$

为了公正地对比,你也可以研究图 11.8 所示的供应链的热回收。你会发现那些火力电厂大多建在煤矿附近,这是由于固体燃料的运输成本较高。因此,火力电厂一般不会建在电力和热量需求源头的人口密集地,为大学服务的电站也是一样,它会位于你们大学 20 英里以外,同时离最近的城市也有 50 英里以外。因此,从这个电站回收热量显然是不实际的,此供应

链的实际热回收效率为零。图 11.8 所示的供应链的总电热效率是

$$\varepsilon_{O,SC} = \varepsilon_{R,SC} + \varepsilon_{H,SC} = 26\% + 0\% = 26\% \quad (11.26)$$

所以,你决定深入地研究在大学校园里建立一个具有热回收功能的燃料电池系统的应用前景。

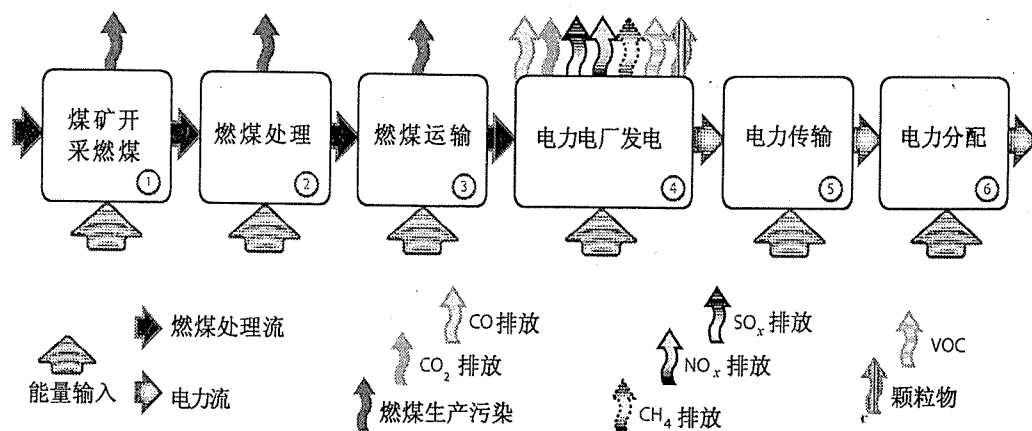


图 11.8 传统火力发电的供应链。链中能量和排放最密集的过程是电厂的发电过程(方框4)

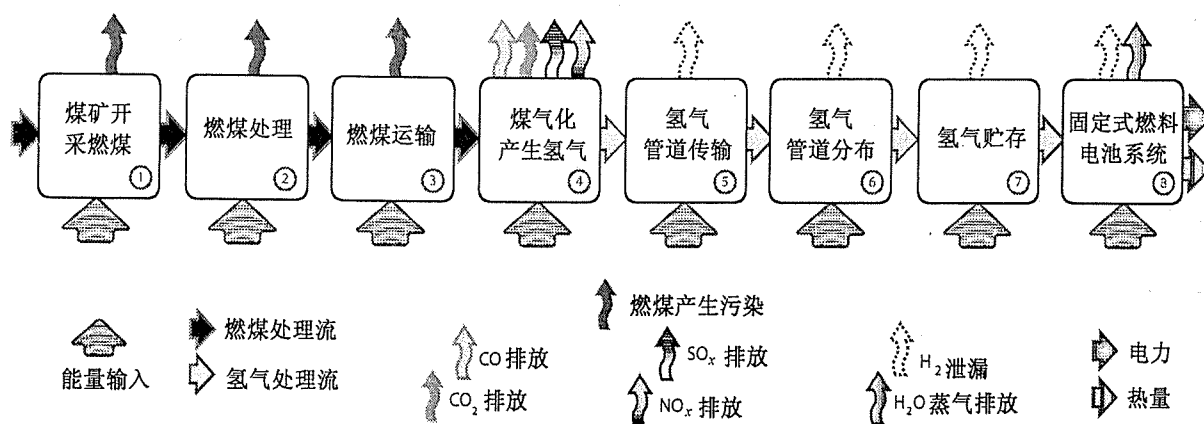


图 11.9 煤气化工厂的供应链。链中能量最密集的过程是煤气化过程(方框4)和燃料电池系统的发电过程(方框8)

## 11.6 本章摘要

本章的目的是利用定量的工具来帮助我们计算排放量、能量使用和使用效率的变化,从而理解燃料电池对环境的潜在影响。我们学习了一种叫做寿命周期评价(LCA)的工具。

- 为了比较能源技术之间的变化,我们要考虑与各项技术相关的整条供应链。
- 供应链从原料的开采开始,到材料的处理,然后是能量的产生和最终使用,最后是废弃物的管理。

- 在一条供应链中,我们最关注的是能量和排放物最密集的过程,即“过程瓶颈”。
- 基于质量守恒公式  $m_1 + m_2 = \Delta m$  和能量守恒公式:

$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{m} \left[ h_2 - h_1 + g(z_2 - z_1) + \frac{1}{2}(V_2^2 - V_1^2) \right] \quad (11.27)$$

通过分析沿着整条供应链相应的能量和物质的输入与输出来比较各种情形。

- 比较一条供应链与其他供应链之间总的排放物和总的能量消耗。
- 与全球变暖相关的排放物的环境效应可以通过如下两种方式量化:(1)计算排放气体的二氧化碳当量  $\text{CO}_2 \text{ equivalent}$ ; (2)计算排放物的外部成本。
- $\text{CO}_2 \text{ equivalent}$  是指与不同气体混合物具有对地球同等温室效应的二氧化碳气体的质量。一个以 100 年为周期的测量气体  $\text{CO}_2 \text{ equivalent}$  的公式为

$$\text{CO}_2 \text{ equivalent} = m_{\text{CO}_2} + 23m_{\text{CH}_4} + 296m_{\text{N}_2\text{O}} + \alpha(m_{\text{OM}_{2.5}} + m_{\text{BC}_{2.5}}) - \beta[m_{\text{SULF}_{2.5}} + m_{\text{NIT}_{2.5}} + 0.40m_{\text{SO}_x} + 0.10m_{\text{NO}_x} + 0.05m_{\text{VOC}}] \quad (11.28)$$

- 外部成本是指未包含在它的自由市场价格中的商品的成本。
- 与空气污染相关的排放物的环境效应可以通过如下两种方式量化:(1)计算对人类健康的影响;(2)计算这些排放量的外部成本。
- 通过比较这些量,各条供应链的环境效应就可以划分等级。
- 为了使供应链中各段的细节分析更具体而重复同样的分析。

## 习题

### 综述题

- 11.1 寿命周期分析(LCA)的主要步骤有哪些?
- 11.2 哪些气体和颗粒对地球有暖化影响? 如何发生作用? 哪些气体和颗粒对地球有冷化影响? 如何发生作用?
- 11.3 危害人类健康的最重要的大气污染物有哪些?
- 11.4 什么是美国国家排放物目录? 描述它包含的信息类别。
- 11.5 泄漏的氢气何时会与空气中的氧气燃烧?
- 11.6 氢气如何影响全球变暖和大气污染?
- 11.7 针对一个你认为重要的燃料电池的环境影响问题,拟一份研究建议的摘要。你将利用美国国家排放物名录中的数据并进行 LCA 分析。

### 计算题

- 11.8 估算以下气体和颗粒混合物的  $\text{CO}_2 \text{ equivalent}$ : 在 1999 年的 NEI 中列出的所有有机气体和颗粒物质。

- 11.9 根据例 11.2,估算为了给下游的蒸气重整器提供充足的燃料而生成的天然气的质量流速率。假设燃料电池车辆的效率和汽油车辆的效率的比值是 2,供应链中有 2% 的氢气泄漏,天然气中有 1% 的甲烷泄漏。此天然气的量如何与目前天然气年生产量比较(以百分比表示)? 计算泄漏的甲烷的  $\text{CO}_2$  equivalent 和外部成本。
- 11.10 根据表 11.2 和例 11.4 中列出的美国排放物,比较氢气车辆和汽油车辆的排放物的  $\text{CO}_2$  equivalent,考虑氢气和汽油生产过程中上游的排放物的变化。假设氢气通过一个高效率的蒸气重整器产生,美国全部 VOC 排放物的一半都和交通有关,并且都是在汽油和柴油生产的过程中释放。根据 1999 年的美国 NEI,有关排放物的其他数据可通过 EPA 的网站得到。
- 11.11 假设将当前的美国电力系统替换成固定式氢气燃料电池电力系统。运用 LCA 来评估供应链的效率和排放物的变化。
- 11.12 假设情况与例 11.11 相同,除了热量可以从燃料电池系统中回收。回收的热量将替代在炉内燃烧天然气和石油产生的热量。假设一年中天然气燃料的高热值(HHV)平均有 30% 作为有用的热量通过燃料电池系统回收,同时用于周围建筑物的供暖或者工业应用。假设表 11.1 中所示的蒸气重整器的排放物的描述与燃料电池系统中的相符。其数据源自美国 United Technologies Corporation PAFC 200 - kW<sub>e</sub> 系统。运用 LCA 来评估电力供应链和热量供应链中效率和排放物的变化。
- 11.13 根据例 11.4 和例 11.5,用同样的 LCA 方法重新计算由于考虑上游的大气污染排放物带来的健康影响和外部成本的变化。同时,对于整条供应链,计算由于全球变暖产生的  $\text{CO}_2$  equivalent 的变化和外部成本的变化。根据 1999 年的美国 NEI,有关排放物的其他数据可通过 EPA 的网站得到。
- 11.14 进行煤气化生产氢气的 LCA 分析。假设煤气化装置的排放物描述如表 11.1 所示。
- 11.15 根据例 11.2,估算由燃料电池车辆泄漏到环境中的氢气量。假设氢气的泄漏速率和天然气的相似(大约是产量的 1%)。这部分泄漏的氢气量和表 11.2 中所示的传统路面车辆泄漏的量相比,情况如何呢?

# 第三部分 附录

附录 A 常数与换算

附录 B 热力学数据

附录 C 25℃时的标准电极电势

附录 D 量子力学

附录 E CFD 燃料电池模型的控制方程

附录 F 元素周期表

附录 G 补充阅读材料

参考文献

重要公式

## 附录 A 常数与换算

### 物理常数

阿伏加德罗数	$N_A$	$6.02 \times 10^{23}$ atom/mol
通用气体常数	$R$	0.082 05 L·atm/(mol·K) 8.314 J/(mol·K) 0.083 14 bar·m <sup>3</sup> /(mol·K) 8.314 kPa·m <sup>3</sup> /(mol·K)
普朗克常数	$h$	$6.626 \times 10^{-34}$ J·s $4.136 \times 10^{-15}$ eV·s
玻耳兹曼常数	$k$	$1.38 \times 10^{-23}$ J/K $8.61 \times 10^{-5}$ eV/K
电子质量	$m_e$	$9.11 \times 10^{-31}$ kg
电子电荷	$q$	$1.60 \times 10^{-19}$ C
法拉第常数	$F$	96 485.34 C/mol

### 换算

质量	2.20 lb = 1 kg
距离	0.622 mile = 1 km $3.28 \times 10^{-2}$ ft = 1 cm
体积	1000 L = 1 m <sup>3</sup> 0.264 gal = 1 L $3.53 \times 10^{-2}$ ft <sup>3</sup> = 1 L
压强	$1.013\ 250 \times 10^5$ Pa = 1 atm 1.013 250 bar = 1 atm $10^5$ Pa = 1 bar 14.7 psi = 1 atm
能量	$6.241\ 506 \times 10^{18}$ eV = 1 J 4.186 800 calorie = 1 J

---

	$9.478\ 134 \times 10^{-4} \text{ Btu} = 1 \text{ J}$
	$2.777\ 778 \times 10^{-7} \text{ kWh} = 1 \text{ J}$
功率	$1 \text{ J/s} = 1 \text{ W}$
	$1.34 \times 10^{-3} \text{ horsepower} = 1 \text{ W}$
	$3.415 \text{ Btu/h} = 1 \text{ W}$



## 附录 B 热力学数据

该附录列出了对于  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$ , 在  $P = 1 \text{ bar}$  时作为温度的函数时的热力学数据。

表 B.1  $\text{H}_2$  热力学数据

$T \text{ (K)}$	$\hat{g}(T) \text{ (kJ/mol)}$	$\hat{h}(T) \text{ (kJ/mol)}$	$\hat{s}(T) \text{ [J/(mol} \cdot \text{K)]}$	$C_p(T) \text{ [J/(mol} \cdot \text{K)]}$
200	-26.66	-2.77	119.42	27.26
220	-29.07	-2.22	122.05	27.81
240	-31.54	-1.66	124.48	28.21
260	-34.05	-1.09	126.75	28.49
280	-36.61	-0.52	128.87	28.70
298.15	-38.96	0.00	130.68	28.84
300	-39.20	0.05	130.86	28.85
320	-41.84	0.63	132.72	28.96
340	-44.51	1.21	134.48	29.04
360	-47.22	1.79	136.14	29.10
380	-49.96	2.38	137.72	29.15
400	-52.73	2.96	139.22	29.18
420	-55.53	3.54	140.64	29.21
440	-58.35	4.13	142.00	29.22
460	-61.21	4.71	143.30	29.24
480	-64.08	5.30	144.54	29.25
500	-66.99	5.88	145.74	29.26
520	-69.91	6.47	146.89	29.27
540	-72.86	7.05	147.99	29.28
560	-75.83	7.64	149.06	29.30
580	-78.82	8.22	150.08	29.31
600	-81.84	8.81	151.08	29.32
620	-84.87	9.40	152.04	29.34
640	-87.92	9.98	152.97	29.36
660	-90.99	10.57	153.87	29.39
680	-94.07	11.16	154.75	29.41
700	-97.18	11.75	155.61	29.44
720	-100.30	12.34	156.44	29.47
740	-103.43	12.93	157.24	29.50
760	-106.59	13.52	158.03	29.54
780	-109.75	14.11	158.80	29.58
800	-112.94	14.70	159.55	29.62
820	-116.14	15.29	160.28	29.67
840	-119.35	15.89	161.00	29.72
860	-122.58	16.48	161.70	29.77
880	-125.82	17.08	162.38	29.83
900	-129.07	17.68	163.05	29.88
920	-132.34	18.27	163.71	29.94
940	-135.62	18.87	164.35	30.00
960	-138.91	19.47	164.99	30.07
980	-142.22	20.08	165.61	30.14
1000	-145.54	20.68	166.22	30.20

表 B.2 O<sub>2</sub> 热力学数据

$T$ (K)	$\hat{g}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{h}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{s}(T)$ [J/(mol·K)]	$C_p(T)$ [J/(mol·K)]
200	-41.54	-2.71	194.16	25.35
220	-45.45	-2.19	196.63	26.41
240	-49.41	-1.66	198.97	27.25
260	-53.41	-1.10	201.18	27.93
280	-57.45	-0.54	203.27	28.48
298.15	-61.12	0.00	205.00	28.91
300	-61.54	0.03	205.25	28.96
320	-65.66	0.62	207.13	29.36
340	-69.82	1.21	208.92	29.71
360	-74.02	1.81	210.63	30.02
380	-78.25	2.41	212.26	30.30
400	-82.51	3.02	213.82	30.56
420	-86.80	3.63	215.32	30.79
440	-91.12	4.25	216.75	31.00
460	-95.47	4.87	218.14	31.20
480	-99.85	5.50	219.47	31.39
500	-104.25	6.13	220.75	31.56
520	-108.68	6.76	221.99	31.73
540	-113.13	7.40	223.20	31.89
560	-117.61	8.04	224.36	32.04
580	-122.10	8.68	225.48	32.19
600	-126.62	9.32	226.58	32.32
620	-131.17	9.97	227.64	32.46
640	-135.73	10.62	228.67	32.59
660	-140.31	11.27	229.68	32.72
680	-144.92	11.93	230.66	32.84
700	-149.54	12.59	231.61	32.96
720	-154.18	13.25	232.54	33.07
740	-158.84	13.91	233.45	33.19
760	-163.52	14.58	234.33	33.30
780	-168.21	15.24	235.20	33.41
800	-172.93	15.91	236.05	33.52
820	-177.66	16.58	236.88	33.62
840	-182.40	17.26	237.69	33.72
860	-187.16	17.93	238.48	33.82
880	-191.94	18.61	239.26	33.92
900	-196.73	19.29	240.02	34.02
920	-201.54	19.97	240.77	34.12
940	-206.36	20.65	241.51	34.21
960	-211.20	21.34	242.23	34.30
980	-216.05	22.03	242.94	34.40
1000	-220.92	22.71	243.63	34.49

表 B.3 H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> 热力学数据

$T$ (K)	$\hat{g}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{h}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{s}(T)$ [J/(mol·K)]	$C_p(T)$ [J/(mol·K)]
273	-305.01	-287.73	63.28	76.10
280	-305.46	-287.20	65.21	75.81
298.15	-306.69	-285.83	69.95	75.37
300	-306.82	-285.69	70.42	75.35
320	-308.27	-284.18	75.28	75.27
340	-309.82	-282.68	79.85	75.41
360	-311.46	-281.17	84.16	75.72
373	-312.58	-280.18	86.85	75.99

表 B.4  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  热力学数据

$T$ (K)	$\hat{g}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{h}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{s}(T)$ [J/(mol·K)]	$C_p(T)$ [J/(mol·K)]
280	-294.72	-242.44	186.73	33.53
298.15	-298.13	-241.83	188.84	33.59
300	-298.48	-241.77	189.04	33.60
320	-302.28	-241.09	191.21	33.69
340	-306.13	-240.42	193.26	33.81
360	-310.01	-239.74	195.20	33.95
380	-313.94	-239.06	197.04	34.10
400	-317.89	-238.38	198.79	34.26
420	-321.89	-237.69	200.47	34.44
440	-325.91	-237.00	202.07	34.62
460	-329.97	-236.31	203.61	34.81
480	-334.06	-235.61	205.10	35.01
500	-338.17	-234.91	206.53	35.22
520	-342.32	-234.20	207.92	35.43
540	-346.49	-233.49	209.26	35.65
560	-350.69	-232.77	210.56	35.87
580	-354.91	-232.05	211.82	36.09
600	-359.16	-231.33	213.05	36.32
620	-363.43	-230.60	214.25	36.55
640	-367.73	-229.87	215.41	36.78
660	-372.05	-229.13	216.54	37.02
680	-376.39	-228.39	217.65	37.26
700	-380.76	-227.64	218.74	37.50
720	-385.14	-226.89	219.80	37.75
740	-389.55	-226.13	220.83	37.99
760	-393.97	-225.37	221.85	38.24
780	-398.42	-224.60	222.85	38.49
800	-402.89	-223.83	223.83	38.74
820	-407.37	-223.05	224.78	38.99
840	-411.88	-222.27	225.73	39.24
860	-416.40	-221.48	226.65	39.49
880	-420.94	-220.69	227.56	39.74
900	-425.51	-219.89	228.46	40.00
920	-430.08	-219.09	229.34	40.25
940	-434.68	-218.28	230.21	40.51
960	-439.29	-217.47	231.07	40.76
980	-443.92	-216.65	231.91	41.01
1000	-448.57	-215.83	232.74	41.27

表 B.5  $\text{CO}$  热力学数据

$T$ (K)	$\hat{g}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{h}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{s}(T)$ [J/(mol·K)]	$C_p(T)$ [J/(mol·K)]
200	-150.60	-113.42	185.87	30.20
220	-154.34	-112.82	188.73	29.78
240	-158.14	-112.23	191.31	29.50
260	-161.99	-111.64	193.66	29.32
280	-165.89	-111.06	195.83	29.20
298.15	-169.46	-110.53	197.66	29.15
300	-169.83	-110.47	197.84	29.15
320	-173.80	-109.89	199.72	29.13
340	-177.81	-109.31	201.49	29.14
360	-181.86	-108.72	203.16	29.17
380	-185.94	-108.14	204.73	29.23

(续表)

$T$ (K)	$\hat{g}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{h}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{s}(T)$ [J/(mol · K)]	$C_p(T)$ [J/(mol · K)]
400	-190.05	-107.56	206.24	29.30
420	-194.19	-106.97	207.67	29.39
440	-198.36	-106.38	209.04	29.48
460	-202.55	-105.79	210.35	29.59
480	-206.77	-105.20	211.61	29.70
500	-211.01	-104.60	212.83	29.82
520	-215.28	-104.00	214.00	29.94
540	-219.57	-103.40	215.13	30.07
560	-223.89	-102.80	216.23	30.20
580	-228.22	-102.19	217.29	30.34
600	-232.58	-101.59	218.32	30.47
620	-236.95	-100.98	219.32	30.61
640	-241.35	-100.36	220.29	30.75
660	-245.77	-99.75	221.24	30.89
680	-250.20	-99.13	222.17	31.03
700	-254.65	-98.50	223.07	31.17
720	-259.12	-97.88	223.95	31.31
740	-263.61	-97.25	224.81	31.46
760	-268.12	-96.62	225.65	31.60
780	-272.64	-95.99	226.47	31.74
800	-277.17	-95.35	227.28	31.88
820	-281.73	-94.71	228.07	32.01
840	-286.30	-94.07	228.84	32.15
860	-290.88	-93.43	229.60	32.29
880	-295.48	-92.78	230.34	32.42
900	-300.09	-92.13	231.07	32.55
920	-304.72	-91.48	231.79	32.68
940	-309.37	-90.82	232.49	32.81
960	-314.02	-90.17	233.18	32.94
980	-318.69	-89.51	233.86	33.06
1000	-323.38	-88.84	234.53	33.18

表 B.6 CO<sub>2</sub> 热力学数据

$T$ (K)	$\hat{g}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{h}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{s}(T)$ [J/(mol · K)]	$C_p(T)$ [J/(mol · K)]
200	-436.93	-396.90	200.10	31.33
220	-440.95	-396.25	203.16	32.77
240	-445.04	-395.59	206.07	34.04
260	-449.19	-394.89	208.84	35.19
280	-453.39	-394.18	211.48	36.24
300	-457.65	-393.44	214.02	37.22
320	-461.95	-392.69	216.45	38.13
340	-466.31	-391.92	218.79	39.00
360	-470.71	-391.13	221.04	39.81
380	-475.15	-390.33	223.21	40.59
400	-479.63	-389.51	225.31	41.34
420	-484.16	-388.67	227.35	42.05
440	-488.73	-387.83	229.32	42.73
460	-493.33	-386.96	231.23	43.38
480	-497.98	-386.09	233.09	44.01
500	-502.66	-385.20	234.90	44.61
520	-507.37	-384.31	236.66	45.20
540	-512.12	-383.40	238.38	45.76

(续表)

$T$ (K)	$\hat{g}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{h}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{s}(T)$ [J/(mol · K)]	$C_p(T)$ [J/(mol · K)]
560	-516.91	-382.48	240.05	46.30
580	-521.72	-381.54	241.69	46.82
600	-526.59	-380.60	243.28	47.32
620	-531.46	-379.65	244.84	47.80
640	-536.37	-378.69	246.37	48.27
660	-541.31	-377.72	247.86	48.72
680	-546.28	-376.74	249.32	49.15
700	-551.29	-375.76	250.75	49.57
720	-556.31	-374.76	252.15	49.97
740	-561.37	-373.76	253.53	50.36
760	-566.45	-372.75	254.88	50.73
780	-571.56	-371.73	256.20	51.09
800	-576.71	-370.70	257.50	51.44
820	-581.86	-369.67	258.77	51.78
840	-587.05	-368.63	260.02	52.10
860	-592.26	-367.59	261.25	52.41
880	-597.50	-366.54	262.46	52.71
900	-602.76	-365.48	263.65	53.00
920	-608.05	-364.42	264.82	53.28
940	-613.35	-363.35	265.97	53.55
960	-618.68	-362.27	267.10	53.81
980	-624.04	-361.19	268.21	54.06
1000	-629.41	-360.11	269.30	54.30

表 B.7 CH<sub>4</sub> 热力学数据

$T$ (K)	$\hat{g}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{h}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{s}(T)$ [J/(mol · K)]	$C_p(T)$ [J/(mol · K)]
200	-112.69	-78.25	172.23	36.30
220	-116.17	-77.53	175.63	35.19
240	-119.71	-76.83	178.67	34.74
260	-123.32	-76.14	181.45	34.77
280	-126.97	-75.44	184.03	35.12
298.15	-130.33	-74.80	186.25	35.65
300	-130.68	-74.73	186.48	35.71
320	-134.43	-74.01	188.80	36.47
340	-138.23	-73.27	191.04	37.36
360	-142.07	-72.52	193.20	38.35
380	-145.95	-71.74	195.31	39.40
400	-149.88	-70.94	197.35	40.50
420	-153.85	-70.12	199.36	41.64
440	-157.86	-69.27	201.32	42.80
460	-161.90	-68.41	203.25	43.98
480	-165.99	-67.51	205.15	45.16
500	-170.11	-66.60	207.01	46.35
520	-174.27	-65.66	208.86	47.54
540	-178.46	-64.70	210.67	48.73
560	-182.69	-63.71	212.47	49.90
580	-186.96	-62.70	214.24	51.07
600	-191.26	-61.67	215.99	52.23
620	-195.60	-60.61	217.72	53.37
640	-199.97	-59.53	219.43	54.50
660	-204.38	-58.43	221.13	55.61
680	-208.82	-57.31	222.80	56.71

(续表)

$T$ (K)	$\hat{g}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{h}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{s}(T)$ [J/(mol · K)]	$C_p(T)$ [J/(mol · K)]
700	-213.29	-56.16	224.46	57.79
720	-217.79	-55.00	226.10	58.85
740	-222.33	-53.81	227.73	59.90
760	-226.90	-52.60	229.34	60.93
780	-231.51	-51.37	230.94	61.94
800	-236.14	-50.13	232.52	62.93
820	-240.81	-48.86	234.08	63.90
840	-245.50	-47.57	235.64	64.85
860	-250.23	-46.26	237.17	65.79
880	-254.99	-44.94	238.70	66.70
900	-259.78	-43.60	240.20	67.60
920	-264.60	-42.23	241.70	68.47
940	-269.45	-40.86	243.18	69.33
960	-274.33	-39.46	244.65	70.17
980	-279.23	-38.05	246.11	70.99
1000	-284.17	-36.62	247.55	71.79

表 B.8  $N_2$  热力学数据

$T$ (K)	$\hat{g}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{h}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{s}(T)$ [J/(mol · K)]	$C_p(T)$ [J/(mol · K)]
200	-38.85	-2.83	180.08	28.77
220	-42.48	-2.26	182.82	28.72
240	-46.16	-1.68	185.31	28.72
260	-49.89	-1.11	187.61	28.76
280	-53.66	-0.53	189.75	28.81
298.15	-57.11	0.00	191.56	28.87
300	-57.48	0.04	191.74	28.88
320	-61.33	0.62	193.60	28.96
340	-65.22	1.20	195.36	29.05
360	-69.15	1.78	197.02	29.14
380	-73.10	2.37	198.60	29.25
400	-77.09	2.95	200.11	29.35
420	-81.11	3.54	201.54	29.46
440	-85.15	4.13	202.91	29.57
460	-89.22	4.72	204.23	29.68
480	-93.32	5.32	205.50	29.79
500	-97.44	5.92	206.71	29.91
520	-101.59	6.51	207.89	30.02
540	-105.76	7.12	209.02	30.13
560	-109.95	7.72	210.12	30.24
580	-114.16	8.33	211.19	30.36
600	-118.40	8.93	212.22	30.47
620	-122.65	9.54	213.22	30.58
640	-126.92	10.16	214.19	30.69
660	-131.22	10.77	215.14	30.80
680	-135.53	11.39	216.06	30.91
700	-139.86	12.01	216.96	31.02
720	-144.21	12.63	217.83	31.13
740	-148.57	13.25	218.69	31.24
760	-152.96	13.88	219.52	31.34
780	-157.35	14.51	220.34	31.45
800	-161.77	15.14	221.13	31.55
820	-166.20	15.77	221.91	31.66

(续表)

$T$ (K)	$\hat{g}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{h}(T)$ (kJ/mol)	$\hat{s}(T)$ [J/(mol · K)]	$C_p(T)$ [J/(mol · K)]
840	-170.64	16.40	222.68	31.76
860	-175.11	17.04	223.43	31.86
880	-179.58	17.68	224.16	31.96
900	-184.07	18.32	224.88	32.06
920	-188.58	18.96	225.58	32.16
940	-193.10	19.61	226.28	32.25
960	-197.63	20.25	226.96	32.35
980	-202.17	20.90	227.63	32.44
1000	-206.73	21.55	228.28	32.54

## 附录 C 25℃时的标准电极电势

电化学半反应	$E^0$
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.04
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CHOOH}_{(\text{aq})}$	-0.196
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	+0.00
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	+0.03
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	+0.40
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.78
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2.07
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2.87



## 附录 D 量子力学

20 世纪前期的一系列关键性发现导致了现代量子力学的建立。这里我们将着重这些发现中的几项,并用非常定性的术语描述几个基本假说。我们鼓励读者通过学习相关的量子力学和化学书籍<sup>[75~76]</sup>以拓展此方面的知识。

在现代量子力学出现以前,一位原子物理早期先驱——玻尔(Bohr)<sup>[77]</sup>于 1913 年提出了氢原子模型,在该模型中电子仅在一定数量的允许轨道中环绕原子核。他假设电子的能量是量子化的,电子能量的改变与其从一个轨道跃迁到另一个轨道相关,并伴随着离散光量子的吸收或放出。通过平衡原子核与具有电子离心力的电子之间的吸引力,玻尔模型能够相当准确地预言氢原子的半径为  $0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。然而,玻尔模型本质上基于牛顿力学,而后的能级量子化不可能自然地发生。

大约 10 年后,德布罗意(de Broglie)<sup>[78]</sup>首先提出了电子既具有粒子性也具有波动性。1928 年,Davisson 和 Germer<sup>[79]</sup>对原子晶体结构中的电子衍射实验进一步肯定了德布罗意的观点,即电子的确可以被赋予一定的波长。

薛定谔(Schrödinger)通过结合德布罗意的电子波动性以及玻尔的氢量子化能态,创造了现代量子力学体系。1926 年薛定谔<sup>[80]</sup>在期刊 *Annalen der Physik* 中写到<sup>①</sup>:

“量子化的通常规则可以由另一个假说替代,即不必提及整数,然而,引入整数的起因在本质上与振动的弦相同,如振动弦的节点数量是整数。这一新概念可以一般化,并且我相信它深深透视了量子定则的真正本质。”

在两端固定的振动弦中,节点的位置不随时间改变。更重要的是,两端固定的振动弦的节点数目只能以离散的步长即整数(1, 2, 3, ...,  $n$ )改变。换言之,对于一个具有给定长度且两端固定的振动弦,人们只能在其上增加整数倍的波节,而无法增加一个分数波节。类似于弦波,量子力学假设物质可以用振幅  $\Psi(t, x, y, z)$  的波函数来描述,它们是“物质”波而不是电磁波。对于目前的考虑,我们只对驻波感兴趣,在驻波中,节点并不作为时间函数而改变,驻波只与空间坐标有关。我们定义驻波的振幅为  $\psi(x, y, z)$ 。我们关注具有静止边界条件的电子,例如,一个盒子内的电子,或绕在一个带正电的原子核外的电子,或者像在任何晶体结构中那样,处于带正电荷的原子阵列中的电子。波函数  $\psi$  不能直接被观察或测量得到。

---

① 由德国人转译的出现在参考文献[81]中。

但是人们可以测量  $|\psi(x, y, z)|^2$ , 它对应于在  $(x, y, z)$  处发现粒子的概率, 即该位置处粒子的密度。

重要的是要意识到量子力学是基于一些假说的, 例如: 对于一个所研究的系统, 存在一个包含其所有可能信息的波函数(在本附录后面会给出这些假说更详细的描述)。假说或公理是基本的假设, 它无法被进一步解释而且不能被进一步质疑。对其正确性的判断根源于其结果的实践性。波函数不能测量, 但是其绝对值平方可以被测量。如果实验结果同理论的假设一致, 那么这一理论则被认为有效, 至少到它被证伪之前。

试问人们如何计算给定原子结构的  $\Psi(t, x, y, z)$ 。量子力学的假说之一是  $\Psi(t, x, y, z)$  可以通过求解薛定谔方程得到。薛定谔方程描述了粒子(波函数)随时间的演变。在经典力学中, 任何粒子系统随时间的演变可以由它的动能和势能描述。相似地, 薛定谔方程包含了所涉及粒子的动能和势能。实际上, 这是量子力学的一个进一步假说, 即薛定谔方程中的动能和势能同经典力学中粒子的动能和势能相似。

对于我们的目的, 我们将只关注驻波; 因而我们关心薛定谔方程中所谓的与时间无关的部分的解。像驻波中的节点一样, 所有与时间相关的项都为常数。如果我们得到了薛定谔方程的平稳的解或与时间无关的解, 我们就可以得到粒子(这里主要指电子)的位置和形状的图像, 以及在化学反应的不同阶段它们如何重新排列构造。

随着几十年来量子力学的研究和现代数值方法的应用, 各领域的科学家和工程师能够研究和形象化粒子密度, 量化化学键的形成、电荷传输反应以及扩散现象。例如, 第 3 章中量子模拟图像使用了一款称为 Gaussian<sup>②</sup> 的商业化软件工具, 它能够确定所研究的量子系统的电子密度和最小能量。Gaussian 基于密度泛函理论(DFT)。一位 DFT 算法的先驱 Kohn<sup>[82]</sup> 帮助发起了一场革命, 使得量子力学工具可以用于化学、电化学和物理的常规研究。

## D.1 原子轨道

考虑最简单的原子——氢原子, 我们可以通过使用 Gaussian 来演示电子的形状。图 D.1(a) 显示了玻尔观点的氢原子, 一个质子被一个电子环绕。图 D.1 (b) 描述了通过  $|\Psi|^2$  画出的同一个原子, 质子被一片静止的电子云围绕, 电子云为球形对称, 但电子密度沿半径  $r$  改变。通过计算时间独立的薛定谔方程, 得到的最大电子密度的位置恰好被证明与玻尔模型中的电子轨道半径相同。电子可能出现的空间被称为轨道。一个原子具有的电子越多, 存在的轨道就越多, 轨道的几何图形不容易形象化。由于偏差出现在一维中, 因此我们可以轻松地设想一根弦线的静止波。我们也可以设想在具有固定端点的弦线中, 波形的数目只能以整

<sup>②</sup> Gaussian 是由 Gaussian 公司开发的一种用于预测能量、分子结构和分子系统的振动频率的计算机工具。

数步长增加(同上面薛定谔的论述比较)。然而,我们很难想象三维波,尤其是和带电原子核相互作用的较高阶的三维波。

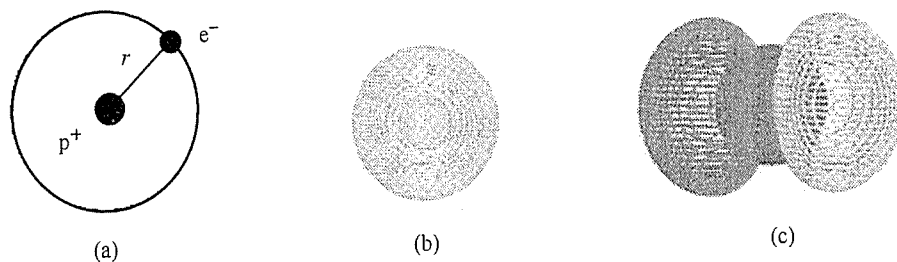


图 D.1 (a) 玻尔的电子环绕质子模型, (b) 围绕质子的静态电子密度 (1s)。 (c) 氧中的(2p)电子。注意(b)和(c)不是同样的标度

如 Gaussian 这样的计算机工具有助于形象化三维轨道的复杂性。与杆柱屈曲这样的力学情形类比,也有助于我们的直观认识。事实上,盒子中的一维粒子的一维薛定谔方程与计算欧拉屈曲负载的微分方程等价。工程师们知道存在一阶、二阶以及更高阶的屈曲负载。由于轨道的三维特性,不仅存在一个量子数  $n$  (如在曲率中) 来描述原子中一个电子的所有可能状态。相反地,存在几个量子数来描述薛定谔方程的可能解及其相对应的能级。在薛定谔方程求解中常用的量子数称为  $n$  (主量子数),  $l$  (角动量数) 和  $m$  (角动量的  $z$  分量的量子数)。整数  $l, m$  和  $n$  之间存在下面的关系:  $0 \leq l \leq n-1$ ,  $-l \leq m \leq l$ , 以及对于给定的  $n$ , 将有  $\Sigma(2l+1) = n^2$  种不同状态, 但它们恰好有相同能量。两个电子(一个自旋向上, 另一个自旋向下)可能拥有相同的量子数组  $(n, m, l)$ 。

同大多数周期系统中常用的电子标识  $s, p, d, f$  相联系很有帮助。这种标识历史上来自于光谱文献中, 意思是  $s$  (sharp),  $p$  (principal),  $d$  (diffuse) 和  $f$  (fundamental)。轨道  $s$  代表  $l=0$ ,  $p$  对应  $l=1$ ,  $d$  对应  $l=2$ ,  $f$  对应  $l=3$ 。光谱法使得人们首次观察到电子处于围绕原子核的离散轨道, 这对于前面提到的玻尔的氢原子模型也是决定性的。图 D.1(b) 显示氢中的 1s 电子, 图 D.1(c) 展示了氧中的 2p 电子。

不同原子之间的轨道交叠导致化学键的形成, 如氢气(H-H), 或氧气(O-O), 或催化剂与氢或氧之间的化学键的形成。不必说, “分子轨道”可能相当复杂, 只有数值工具才能提供关于化学键强度的定量的透彻理解。

## D.2 量子力学假说

量子力学的假说, 也称为公理, 是在薛定谔的最初论文之后经过几代物理学家的努力才得以明晰化。假说或者公理是无法被进一步解释的, 对它们就应该“既成事实”般接受, 因为它们是有用和实用的, 但听起来确实很抽象且不是很直观。然而, 它们可以推导出实验验证的结果, 在这种意义上, 假说或公理的真实性和实用性可以被间接地检验。

1. 量子力学中的第一个公理是对于所考虑的系统存在一个依赖时空的波函数  $\Psi$ , 它包含了该系统的所有可能信息。在本书中, 我们只考虑电子的波函数。
2. 波函数  $\Psi$  具有某些数学特性: 它是有限可微的、唯一且连续的。重要的是要意识到  $\Psi$  是复杂的, 而且它可以被分割成依赖于时间和空间的函数的乘积:

$$\Psi(t, x, y, z) = f(t)\psi(x, y, z) \quad (\text{D.1})$$

3. 波函数  $\Psi$  不能被测量。只有函数  $|\Psi|^2$  可以被观察, 它代表了粒子在时间  $t$  时位置  $(x, y, z)$  处的概率。对于电子, 表达式  $|\Psi|^2$  为可以在多种方式下观察的电子密度的度量。考虑电子存在于某处的事实, 那么假设在整个空间中发现它的概率等于 1 是合理的, 用公式表示为

$$\int |\Psi|^2 dV = 1 \quad (\text{D.2})$$

波函数的这一特性被称为可归一性。

4. 存在一个称为哈密顿函数的算子  $H$ , 当其作用于波函数时, 可以描述波函数随时间的变化:

$$H\Psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (\text{D.3})$$

这一方程被称为薛定谔方程, 其中  $\hbar = h/2\pi$  ( $h$  为普朗克常数)。对于稳态情况, 或者与时间无关的情况, 薛定谔方程可以简化为

$$H\psi_n = \epsilon_n \psi_n \quad (\text{D.4})$$

式中,  $\epsilon_n$  代表状态  $n$  下的系统能量;  $\psi_n$  是运算符  $H$  的特征函数,  $\epsilon_n$  为对应的特征值。

5. 哈密顿函数  $H$  等价于经典力学的能量, 即  $H = T + V$ , 动能加势能。更具体地, 动能为

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (\text{D.5})$$

式中,  $m$  为电子质量。与经典力学不同, 线性动量  $p$  现在为一个运算符。对于一维情况,

$$p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (\text{D.6})$$

而对于三维情况,

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (\text{D.7})$$

为了方便起见, 梯度矢量通常定义为

$$\nabla = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (\text{D.8})$$

势能是一个三维的函数  $V = V(x, y, z)$ 。

读者不需要理解这些公理,而应该熟悉或者较好地牢记它们。我们需要指出,上面叙述的公理不是很完整,但却是这一节中我们需要的精髓。

### D.3 一维电子气

我们将通过演示最简单的系统——长度为  $L$  的一维盒子中的一个“自由”电子——的行为来说明量子力学假说。自由是指没有势能作用在电子上。

由此,对于自由电子,薛定谔方程写为

$$H\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = \varepsilon_n \psi \quad (\text{D.9})$$

长度为  $L$  的“盒子”表示电子的波函数被局限于盒子的两端。换言之,

$$\psi_n(0) = 0 \quad \psi_n(L) = 0 \quad (\text{D.10})$$

这个方程的解在本质上显然是正弦形式的。我们猜测其解为

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (\text{D.11})$$

为了检验这一猜测,我们对式(D.11)中的  $x$  求导,得到

$$\frac{d\psi_n}{dx} = A \left(\frac{n\pi}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (\text{D.12})$$

$$\frac{d^2\psi_n}{dx^2} = -A \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (\text{D.13})$$

得到的能级为

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \quad (\text{D.14})$$

波函数  $\psi_n$  被称为轨道,电子可能处于  $n$  个轨道中的任意一个。我们从这个解中得到的重要启示就是存在着一系列离散的、与时间无关的“静止”态,而电子可以居于其中。这些能级是逐渐增加,且与  $n^2$  成正比。电子从一个轨道迁移到另一轨道时伴随着光量子的释放或吸收。显然,同一盒子中可能有多个电子,它们可能处于可占据的轨道中。根据泡利法则(这里我们不作进一步解释,暂且接受它),至多只有两个电子可以具有相同的轨道数  $n$ 。然而,这两个具有相同  $n$  的电子的自旋各不相同,一个自旋“向上”,另一个自旋“向下”。另外,

同一系统(盒子)内多个电子的存在将会修正薛定谔方程中的哈密顿函数,因为一个电子的存在将会以非零势能项的形式影响其他电子。这一问题的细节已经超出了本附录的介绍性质,建议感兴趣的读者参考其他书籍<sup>[83]</sup>。

## D.4 类比杆屈曲

由于本书主要面向工程方面的读者,所以我们希望通过一维电子气的薛定谔方程与杆屈曲力学的类比以引起更多关注。考虑长度为  $L$  的一段简单直杆(图 D.2),一端固定,另一端受力  $P$  的作用。描述直杆弯矩的微分方程在形式上同盒内电子的薛定谔方程相同:

$$EI \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = Py \quad (\text{D.15})$$

式中,  $E$  代表杨氏模量;  $I$  为横截面惯性矩;  $y$  表示杆中间位置发生的横向挠度。对于直杆的边界条件以及对  $y$  的解均与波函数的相同,所以解  $y_n(x)$  为

$$y_n(0) = 0 \quad y_n(L) = 0 \quad y_n = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (\text{D.16})$$

有趣的是,薛定谔方程产生的离散能级  $\epsilon_n$  现在可以通过杆屈曲的离散荷载,也称为欧拉屈曲荷载来解释:

$$P_n = EI \frac{n\pi^2}{L} \quad (\text{D.17})$$

我们知道欧拉屈曲只会在荷载高于某一临界阈值时发生,这类似于将一个电子从一个电子壳层移到另一个时的离散能级。两种情况的数学表达式都是一样的。

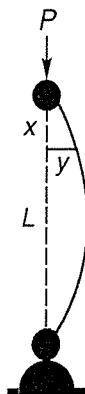


图 D.2 长度为  $L$  的固定直杆在力  $P$  作用下依照离散模式弯曲

## D.5 氢原子

氢原子是唯一有解析解的物理量子力学系统,它由原子核(即一个质子)和一个围绕原

子核的电子组成。前面讨论的一维自由电子气实际上是假想的,但它对下面应用于氢原子的方法论提供了一定的启迪。氢的薛定谔方程解具有非常大的历史意义,因为它体现了几代物理家的思想,它为理解更为复杂的、多电子系统的行为提供了定性的方法,尽管这些系统目前还没有解析解。

氢的薛定谔方程可以建立如下。我们只对相对于质子的电子的位置感兴趣。因此,整个原子的运动并不重要。建立哈密顿函数是至关重要的步骤,其余的就是数学和代数问题了。量子力学中的动能是动量的平方除以质量(假说 5),根据假说 5,我们还知道动量是作用在波函数上的微分运算。

盒子内的电子没有势能,而对于两个带电粒子(质子和电子)之间的相互作用,我们从经典静电学得知,它们之间存在相互作用的吸引力,这种力同距离的平方成反比。因此,势能同粒子间的距离成反比:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{D.18})$$

式中,  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}/(\text{V}\cdot\text{m})$ 。由于  $e^2/4\pi\epsilon_0$  的量纲相当于作用量乘以速度(作用量的单位为能量乘以时间),因此我们可以重写包括普朗克常数的这一项,它也具有作用量和光速  $c$  的量纲。换言之,  $e^2/4\pi\epsilon_0 = \alpha\hbar c$ , 其中  $\alpha \approx 1/137$ 。我们现在可以写出氢的薛定谔方程:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \hbar c \frac{\alpha}{r}\right)\psi = E\psi \quad (\text{D.19})$$

氢原子是完全球形的,不存在择优取向。因而在球坐标下表示所有的函数比较方便:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial}{r^2\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) - \hbar c \frac{\alpha}{r}\right]\psi = E\psi \quad (\text{D.20})$$

像这样的偏微分方程,通常采用“Ansatz”分离变量法来求解:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (\text{D.21})$$

这一分离导出三个微分方程,由此发现离散的能级  $E_n$  [ $R(r)$ 的特征值]为

$$E_n = -\frac{1}{2}Mc^2\frac{\alpha^2}{n^2} \quad (\text{D.22})$$

无须证明,我们给出这三个微分方程的解:

$$R_{nl}(r) = -\left[\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right]^{1/2} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (\text{D.23})$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta) \quad (\text{D.24})$$

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (\text{D.25})$$

通过求解这三个微分方程可以发现,类似于杆屈曲,存在离散的解或模式,我们可以指定一组指数( $l, m, n$ )。相应地,薛定谔方程的静态解的形式为

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi) \quad (\text{D.26})$$

使用下列多项式表达  $L$  和  $P$ 。薛定谔使用的所谓 Laguerre 多项式可以表示为

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!} \rho^k \quad (\text{D.27})$$

与 Legendre 相关的递归函数  $P$  定义为

$$P_l^{|m|}(\cos \theta) = (1 - \cos^2 \theta)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dz^{|m|}} P_l(\cos \theta) \quad (\text{D.28})$$

Legendre 多项式  $P_l$  为

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (\text{D.29})$$

此外,我们使用符号  $\rho = [2/(na)]r$  和更重要的

$$a = \frac{\hbar^2}{\alpha m e^2} = 0.5292 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (\text{D.30})$$

式中,  $a$  为氢中电子的最内部轨道的半径,它同玻尔计算出的氢原子大小一致。

我们这里提供了氢的薛定谔方程的解法,以此让读者了解这一相对简单的量子系统的数学复杂性。从其中纯粹的复杂性不难看出,对于比可以用数值方法求解的氢更复杂的系统,人们只能通过使用像 Gaussian 那样的计算机工具求解。遗憾的是,今天可利用的商业计算工具需要花费很长的时间求解量子力学问题。算法趋于处理阶数至少为  $n^3$  的复杂度,其中  $n$  为系统中电子的数。因此,系统大小翻一倍将要求八倍的计算资源。催化反应路径的研究需要包含数十个(如果不是数百个)原子。在 21 世纪初期,可用的计算机组将需要花费数天或数周来求解上百个原子的波函数。

进一步改善算法的效率和显著提高计算速度很可能会引导全新的物质组合的根本发现。催化剂引发的一些挑战可能被逐一解决,包括发现铂的替代物。



## 附录 E CFD 燃料电池模型的控制方程

由于 CFD 方法具有计算的灵活性,能够使用一套广泛的控制方程,这使得燃料电池建模具有更大的现实意义。我们在 6.3 节提出的 CFD 模型的控制方程总结在表 E.1 中。请注意这些方程考虑了三维情况。在此模型中,我们不必像在一维模型中需要做出一些假设,这里,我们仅仅假设单一相流体(无液态水),而且,这里给出的模型只是燃料电池研究人员采用的几种常用模型之一<sup>[84~89]</sup>。包含两相流和非等温特性的完整 CFD 模型仍是研究的热点领域。

表 E.1 CFD 燃料电池模型的控制方程<sup>a</sup>

类型	方程式
1. 质量守恒	$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon\rho) + \nabla \cdot (\epsilon\rho\mathbf{U}) = 0$
2. 动量守恒	$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon\rho\mathbf{U}) + \nabla \cdot (\epsilon\rho\mathbf{U}\mathbf{U}) = -\epsilon\nabla p + \nabla \cdot (\epsilon\boldsymbol{\zeta}) + \frac{\epsilon^2\mu\mathbf{U}}{\kappa}$
3. 物质守恒	$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon\rho X_i) + \nabla \cdot (\epsilon\rho\mathbf{U}X_i) = \nabla \cdot \mathbf{J}_i + S_i$
4. 电荷守恒	$\nabla \cdot \mathbf{i}_{\text{elec}} = -\nabla \cdot \mathbf{i}_{\text{ion}}$

如在 6.2 节中采用的一维模型一样,CFD 燃料电池模型是基于守恒定律的。在一维模型中,我们使用了简化的质量守恒定律和电荷守恒定律。CFD 模型可以包含一套更完整的守恒定律,其控制方程和通常的守恒方程(如 Navier-Stokes 方程)相似并且包含:

1. 质量守恒。质量守恒方程(或连续性方程)基本要求在特定时间内单位体积的质量变化必须等于进入(离开)该体积的所有物质的和。式(E.1)以数学方式表达了这一概念:

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon\rho)}_{\text{单位体积的质量变化的速率}} + \underbrace{\nabla \cdot (\epsilon\rho\mathbf{U})}_{\text{传输引起的单位体积的质量变化的净速率}} = 0 \quad (\text{E.1})$$

式中, $\rho$  和  $\mathbf{U}$  分别表示流体的密度和速度矢量。注意,式中引入孔隙率  $\epsilon$  来描述电极和催化层等多孔区域。通过设置每个区域的正确的孔隙率值,该方程即可适用于整

<sup>a</sup> 粗体符号表示向量。

个燃料电池的内部物理结构。例如,我们可以选择电极的孔隙率  $\epsilon = 0.4$ , 流动沟道的孔隙率  $\epsilon = 1$ , 电解质的孔隙率  $\epsilon = 0$ 。其余控制方程中类似地也可以包含孔隙率。

2. 动量守恒。与质量守恒类似,我们建立动量守恒方程式为

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon \rho \mathbf{U})}_{\text{单位体积的动量变化的速率}} + \underbrace{\nabla \cdot (\epsilon \rho \mathbf{U} \mathbf{U})}_{\text{对流}} = \underbrace{-\epsilon \nabla p}_{\text{压强}} + \underbrace{\nabla \cdot (\epsilon \boldsymbol{\zeta})}_{\text{黏性摩擦引起的单位体积的动量变化的净速率}} + \underbrace{\frac{\epsilon^2 \mu \mathbf{U}}{\kappa}}_{\text{孔隙构造}} \quad (\text{E.2})$$

式中,  $\boldsymbol{\zeta}$  和  $\mu$  分别表示流体的切应力张量和黏度。注意,等式右边的最后一项是我们熟知的 Darcy 定律,它量化了多孔介质中流体的黏滞拖曳力,如孔壁一流体间的相互作用。右边的倒数第二项仅表示流体与流体间的相互作用。渗透率  $\kappa [m^{-2}]$  是根据孔隙构造量化表述了这一相互作用的强度,低渗透率意味着较强的相互作用。显然,我们可以在流场沟道中使用非常大的  $\kappa$  值以忽略此项。

3. 物质守恒。

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon \rho X_i)}_{\text{单位体积的物质质量变化的速率}} + \underbrace{\nabla \cdot (\epsilon \rho \mathbf{U} X_i)}_{\text{对流}} = \underbrace{\nabla \cdot \mathbf{J}_i}_{\text{单位体积的物质质量变化的净速率}} + \underbrace{S_i}_{\text{扩散 电化学反应}} \quad (\text{E.3})$$

式中,  $X_i$  表示物质的质量分数;  $\mathbf{J}_i$  表示物质的扩散质量流量,它可由任何扩散方程,如 Fick 定律,Maxwell-Stefan 方程等表示;  $S_i$  表示物质的产生或耗散,在燃料电池中,电化学反应表现为物质的产生或消耗(如氢气和氧气的消耗或水的产生):

$$S_i = M_i \frac{j}{n_i F} \quad (\text{E.4})$$

式中,  $n_i$  表示与物质  $i$  有关的价电子数;  $M_i$  为物质  $i$  的分子质量。分子质量用于把摩尔流量速率转化为质量流量速率。

4. 电荷守恒。由导电材料中电流的连续性得到

$$\nabla \cdot \mathbf{i} = 0 \quad (\text{E.5})$$

式中,  $\mathbf{i}$  表示电流流量矢量。燃料电池系统中存在两种电荷——电子和离子。由于这两种电荷都源于电中性物质(氢气和/或氧气),总的电中性必然要保持:

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_{\text{elec}} + \nabla \cdot \mathbf{i}_{\text{ion}} = 0 \quad (\text{E.6})$$

式中,  $\mathbf{i}_{\text{ion}}$  表示流经催化层或电解膜等离子传导相的离子电流;  $\mathbf{i}_{\text{elec}}$  表示催化层或电极等电子传导相中的电子电流。与局域电流密度相联系,我们改写式(E.6)为

$$-\nabla \cdot \mathbf{i}_{\text{ion}} = \nabla \cdot \mathbf{i}_{\text{elec}} = j \quad (\text{E.7})$$

将欧姆定律代入(式 E.7), 我们得到

$$\nabla \cdot (\sigma_{\text{ion}} \nabla \Phi_{\text{ion}}) = -\nabla \cdot (\sigma_{\text{elec}} \nabla \Phi_{\text{elec}}) = j \quad (\text{E.8})$$

式中,  $\Phi_{\text{ion}}$  和  $\Phi_{\text{elec}}$  分别表示离子导体和电子导体内的电势;  $\sigma$  表示电导率。请注意, 只要对燃料电池的每个区域设置合适的  $\sigma$  值, 该方程在所有区域内都有效。例如, 我们可以在流场沟道内设置  $\sigma_{\text{elec}} = \sigma_{\text{ion}} = 0$ , 而在膜电解(非电子导体)内设置  $\sigma_{\text{elec}} = 0$ , 催化层既有离子传导性又有电子传导性, 因此需要同时考虑两种传导率。在阳极或阴极, 把该方程和简化的 Butler-Volmer 方程联合得到  $j$  为

$$j = j_0 \exp \left[ \frac{n_i \alpha F}{RT} (\Phi_{\text{ion}} - \Phi_{\text{elec}}) \right] \frac{c_i}{c_i^0} \quad (\text{E.9})$$

式中,  $c_i$  和  $c_i^0$  表示物质  $i$  的局域浓度及参考浓度。该方程和原始 Butler-Volmer 方程式(3.33)有细微的差别。这里, 用  $\Phi_{\text{ion}} - \Phi_{\text{elec}}$  代替过电势  $\eta$ , 以表示电子电势降和离子电势降的影响。通过这一途径, 我们可以计算电极中的电子欧姆电压降, 在之前的一维模型中, 我们曾经忽略了这一损耗。

# 附录 F 元素周期表

主族元素		键		主族元素	
20 Ca 元素 40.078 原子序数 符号 元素 原子质量		<input type="checkbox"/> 金属 (主族) <input type="checkbox"/> 金属 (过渡) <input type="checkbox"/> 金属 (内部过渡) <input type="checkbox"/> 非金属 <input type="checkbox"/> 准(非)金属			
IA(1)		过渡元素		IIIA(13)	VIII(18)
1	H				2 He
2	Li Be				
3	Na Mg				
4	K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr				
5	Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe				
6	Cs Ba La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu				
7	Fr Ra Ac Unq Unp Unh Uns Uno Une				
内过渡元素					
6 稀土元素					
7 钢类					

## 附录 G 补充阅读材料

以下参考书是关于燃料电池或电化学方面更深入的阅读材料(详细信息请参阅参考书目):

燃料电池:

- Fuel Cell Handbook [90]
- Fuel Cell Systems Explained [91]
- Handbook of Fuel Cell Technology [5]
- Springer Model of the PEMFC [8]

电化学:

- Electrochemical Methods [7]
- Electrochemistry [92]

其他:

- Basic Research Needs for the Hydrogen Economy [93]
- Transport Phenomena [11]
- Flow and Transport in Porous Formations [94]
- CFD Research Corporation User Manual [88]

## 参考文献

- [1] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Section 4-1, Addison-Wesley, Reading, MA, 1963.
- [2] D. V. Schroeder. *An Introduction to Thermal Physics*. Addison-Wesley, Reading, MA, 2000.
- [3] G. H. J. Broers and J. A. A. Ketelaar. In *Fuel Cells*, G. J. Young (Ed.). Reinhold, New York, 1960.
- [4] W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gasteiger. *Handbook of Fuel Cells*, Vol. 2. Wiley, New York, 2003.
- [5] C. Berger (Ed.). *Handbook of Fuel Cell Technology*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1968.
- [6] A. Damjanovic, V. Brusic, and J. O'M Bockris. Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes. *Electrochimica Acta*, 12:615, 1967.
- [7] A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods*, 2nd ed. Wiley, New York, 2001.
- [8] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(8):2334–2342, 1991.
- [9] *Handbook of Chemistry and Physics*, 62nd ed. CRC Press, Boca Raton, FL, 1981.
- [10] A. I. Ioffe, D. S. Rutman, and S. V. Karpachov. On the nature of the conductivity maximum in zirconia-based solid electrolyte. *Electrochimica Acta*, 23:141, 1978.
- [11] R. Bird, W. Stewart, and E. Lightfoot. *Transport Phenomena*, 2nd ed. Wiley, New York, 2002.
- [12] R. E. De La Rue and C. W. Tobias. *Journal of the Electrochemical Society*, 33(3):253–286, 1999.
- [13] E. L. Cussler. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [14] W. Sutherland. The viscosity of gases and molecular force. *Philosophical Magazine*, 5:507–531, 1893.
- [15] J. Hilsenrath et al. Tables of thermodynamic and transport properties. National Bureau of Standards (U.S.) Circular 564.
- [16] C. R. Wilke. *Journal of Chemical Physics*, 18:517–519, 1950.
- [17] R. K. Shah and A. L. London. Laminar flow forced convection. In *Supplement 1 to Advance in Heat Transfer*, T. F. Irvine and J. P. Hartnett (Eds.), Academic, New York, 1978.
- [18] W. M. Rohsenow, J. P. Hartnett, and Y. I. Cho (Eds.). *Handbook of Heat Transfer*, 3rd ed. McGraw-Hill, New York, 1998.
- [19] R. L. Borup and N. E. Vanderborgh. Design and testing criteria for bipolar plate materials for pem fuel cell applications. *Material Research Society Symposium Proceedings*, 393, p. 151–155, 1995.
- [20] P. Adcock. *Development of Cost Effective, High Performance PEM Fuel Cells for Automotive Applications*. IQPC, London, 1998.
- [21] D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin, and S. J. Rowen. Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells. *Journal of Power Source*, 86(1):237–242, 2000.
- [22] R. C. Makkus, A. H. H. Janssen, F. A. de Bruijn, and R. K. A. M. Mallant. Use of stainless

- steel for cost competitive bipolar plates in the spfc. *Journal of Power Source*, 86(1):274–282, 2000.
- [23] P. L. Hentall, J. B. Lakeman, G. O. Mepsted, P. L. Adcock, and J. M. Moore. New materials for polymer electrolyte membrane fuel cell current collectors. *Journal of Power Source*, 802:235–241, 1999.
- [24] D. R. Hodgson, B. May, P. L. Adcock, and D. P. Davies. New lightweight bipolar plate system for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Source*, 96(1):233–235, 2001.
- [25] H. Lee, C. Lee, T. Oh, S. Choi, I. Park, and K. Baek. Development of 1 kw class polymer electrolyte membrane fuel cell power generation system. *Journal of Power Sources*, 107(1):110–119, 2002.
- [26] D. L. Wood III, J. S. Yi, and T. V. Nguyen. Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 43(24):3795–3809, 1998.
- [27] J. S. Yi and T. V. Nguyen. Multicomponent transport in porous electrodes of proton exchange membrane fuel cells using the interdigitated gas distributors. *Journal of the Electrochemical Society*, 146(1):38–45, 1999.
- [28] A. Kumar and R. G. Reddy. Effect of channel dimensions and shape in the flow-field distributor on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 113:11–18, 2003.
- [29] E. Hontanon, M. J. Escudero, C. Bautista, P. L. Garcia-Ybarra, and L. Daza. Optimization of flow-field in polymer electrolyte membrane fuel cells using computational fluid dynamics techniques. *Journal of Power Sources*, 86:363–368, 2000.
- [30] H. Naseri-Neshat, S. Shimpalee, S. Dutta, W. K. Lee, and J. W. Van Zee. Predicting the effect of gas-flow channels spacing on current density in pem fuel cells. *Proceedings of the ASME Advanced Energy Systems Division*, 39:337–350, 1999.
- [31] D. M. Bernardi and M. W. Verbrugge. Mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 139:2477, 1992.
- [32] T. F. Fuller and J. Newman. Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 140:1218, 1993.
- [33] V. Gurau, F. Barbir, and H. Liu. An analytical solution of a half-cell model for pem fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 147:2468–2477, 2000.
- [34] T. V. Nguyen and R. E. White. Water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 140:2178, 1993.
- [35] J. W. Kim, A. V. Virkar, K. Z. Fung, K. Mehta, and S. C. Singhal. Polarization effects in intermediate temperature, anode-supported solid oxide fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 146(1):69–78, 1999.
- [36] S. H. Chan, K. A. Khor, and Z. T. Xia. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. *Journal of Power Sources*, 93:130–140, 2001.
- [37] C. F. Curtiss and J. O. Hirschfelder. *Journal of Chemical Physics*, 17:550–555, 1949.
- [38] S. Ahn and J. Tatarchuk. Air electrode: Identification of intraelectrode rate phenomena via ac impedance. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(12):4169–4175, 1995.
- [39] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld. Characterization of polymer electrolyte fuel cell using impedance spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(2):587–599, 1996.
- [40] J. R. MacDonald. *Impedance Spectroscopy; Emphasizing Solid Materials and Systems*. Wiley-

- Interscience, New York, 1987.
- [41] H. Ghezel-Ayagh, A. J. Leo, H. Maru, and M. Farooque. Overview of direct carbonate fuel cell technology and products development. Paper presented at the ASME First International Conference on Fuel Cell Science, Energy and Technology, Rochester, NY, Apr, 2003, p. 11.
- [42] J. O. Bockris and A. K. N. Reddy. *Modern Electrochemistry*. Plenum, New York, 2000.
- [43] M. V. Twigg. *Catalyst Handbook*. Manson, London, 1996.
- [44] A. I. LaCava and S. V. Krishnan. Thermal effect of compression and expansion of gas in a pressure swing adsorption process. In *Fundamentals of Adsorption*, Vol. 6, F. Meunier (Ed.). Elsevier, New York, 1998.
- [45] M. H. Chahbani and D. Tondeur. Compression, decompression and column equilibration in pressure swing-adsorption. In *Fundamentals of Adsorption*, Vol. 6, F. Meunier (Ed.). Elsevier, New York, 1998.
- [46] A. G. Knapton. Palladium alloys for hydrogen diffusion membranes. *Platinum Metals Review*, 22(2):44–50, 1977.
- [47] I. B. Elkina and J. H. Meldon. Hydrogen transport in palladium membranes. *Desalination*, 147:445–448, 2002.
- [48] B. Linnhoff and P. Senior. Energy targets clarify scope for better heat integration. *Process Engineering*, 118:29–33, 1983.
- [49] B. Linnhoff and J. Turner. Heat recovery networks: New insights yield big savings. *Chemical Engineering*, Nov. 1981, pp. 56–70.
- [50] C. B. Snowdon. Pinch technology: Heat exchanger Networks. In *Process Design and Economics C5A*. Department of Engineering Sciences, Oxford University, 2002, p. 21.
- [51] D. E. Winterbone. Pinch technology. In *Advanced Thermodynamics for Engineers*. Butterworth-Heinemann, New York, 1996, p. 47.
- [52] W. Colella. Modelling results for the thermal management sub-system of a combined heat and power (CHP) fuel cell system (FCS). *Journal of Power Sources*, 118:129–149, 2003.
- [53] *U.S. LCI Database Project—Phase I Final Report*, NREL/SR-550-33807. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, Aug. 2003; <http://www.nrel.gov/lci/pdfs/>.
- [54] G. Rebitzer, T. Ekvall, R. Frischnecht, D. Hunkeler, G. Norris, T. Rydberg, W.-P. Schmidt, S. Suh, B. P. Weidema, and D. W. Pennington. Life cycle assessment part 1: Framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications. *Environment International*, 30:701–720, 2004.
- [55] E. M. Goldratt and J. Cox. *The Goal*. North River Press, New York, 1992.
- [56] *Toyota FCHV—The First Step toward the Hydrogen Society of Tomorrow*, Toyota Special Report. [http://www.toyota.co.jp/en/special/fchv/fchv\\\_1.html](http://www.toyota.co.jp/en/special/fchv/fchv\_1.html).
- [57] G. Sovran and D. Blaser. A contribution to understanding automotive fuel economy and its limits. SAE Technical Paper Series, 2003-01-2070:24, 2003.
- [58] UTC Power, United Technology Corporation, 195 Governor's Highway, South Windsor, CT.
- [59] *Ballard Transportation Products Xcellsis HY-80 Light Duty Fuel Cell Engine*. Ballard Power Corporation, Vancouver, BC, 2004; [http://www.ballard.com/pdfs/XCS-HY-80\\_Trans.pdf](http://www.ballard.com/pdfs/XCS-HY-80_Trans.pdf).
- [60] *Ballard Transportation Products A 600V300 MS High Power Electric Drive System*. Ballard Power Corporation, Vancouver, BC, 2004. <http://www.ballard.com/pdfs/ballardedpc600v300ms.pdf>.
- [61] W. G. Colella, M. Z. Jacobson, and D. M. Golden. Switching to a hydrogen fuel cell vehicle



- fleet: The resultant change in emissions, energy use, and global warming gases. *Journal of Power Sources* (in review).
- [62] Intergovernmental Panel on Climate Change 2001. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
- [63] M. Z. Jacobson. A physically-based treatment of elemental carbon optic: Implications for global direct forcing of aerosols. *Geophysical Research Letters*, 27:217–220, 2000.
- [64] M. Z. Jacobson. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature*, 409:695–697, 2001.
- [65] M. A. K. Khalil and R. A. Rasmussen. Global increase of atmospheric molecular hydrogen. *Nature*, 347:743–745, 1990.
- [66] P. C. Novelli, P. M. Lang, K. A. Masarie, D. F. Hurst, R. Myers, and J. W. Elkins. Molecular hydrogen in the troposphere: Global distribution and budget. *Journal of Geophysical Research*, 104(30):427–430, 1999.
- [67] J. B. Heywood. *Internal Combustion Engine Fundamentals*. McGraw-Hill, New York, 1988.
- [68] <http://www.eia.doe.gov/cneaf/alternate/page/datatables/table10.html>.
- [69] M. Z. Jacobson, W. G. Colella, and D. M. Golden. Air pollution and health effects of switching to hydrogen fuel cell and hybrid vehicles. *Science*, 308:1901, 2005.
- [70] M. Z. Jacobson. The climate response of fossil-fuel and biofuel soot, accounting for soot's feedback to snow and sea ice albedo and emissivity. *Journal of Geophysical Research*, 109:D21201, 2004.
- [71] ExternE, Externalities of energy. *Methodology*, 7. 1998; <http://www.externe.info/reports.html>.
- [72] A. Rabl and J. Spadaro. Public health impact of air pollution and implications for the energy system. *Annual Review of Energy and the Environment*, 25:601–627, 2000.
- [73] W. J. Baumol and A. S. Blinder. *Microeconomics: Principles and Policy*. 9th ed. South-Western College Publishing, Mason, OH, 2003.
- [74] D. R. McCubbin and M. A. Delucchi. The health costs of motor-vehicle-related air pollution. *Journal of Transport Economics and Policy*, 33(3):253–286, 1999.
- [75] L. Pauling and E. B. Wilson. *Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry*. Dover, Mineola, NY, 1985.
- [76] S. Brandt and H. D. Dahmen. *The Picture Book of Quantum Mechanics*. Springer, 2001.
- [77] N. Bohr. On the constitution of atoms and molecules, *Philosophical Magazine*, 26:1, 1913.
- [78] L. de Broglie. Researches on the Quantum Theorey, Thesis, Sorbonne University, Paris, 1924.
- [79] C. J. Davisson. Are electrons waves? *Franklin Institute Journal*, 205:597, 1928.
- [80] E. Schrödinger. Quantization as an eigenvalue problem, *Annalen der Physik*, 79:361, 1926.
- [81] E. Schrödinger. *Collected Papers on Wave Mechanics*. Blackie and Son, London, 1928.
- [82] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*, 140:A1133, 1965.
- [83] I. Levine. *Quantum Chemistry*. Allyn and Bacon, Boston, MA, 1983.
- [84] S. Um, C. Y. Wang, and K. S. Chen. Computational fluid dynamics modeling of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 147:4485, 2000.
- [85] V. Gurau, S. Kakac, and H. Liu. Mathematical model for proton exchange membrane fuel cells. *American Society of Mechanical Engineers, Advanced Energy Systems Division (Publication) AES*, 38:205, 1998.

- 
- [86] W. He, J. S. Yi, and T. V. Nguyen. Two-phase flow model of the cathode of pem fuel cells using interdigitated flow fields. *AIChE Journal*, 46:2053, 2000.
  - [87] D. Natarajan and T. Nguyen. Three-dimensional effects of liquid water flooding in the cathode of a pem fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 148:A1324, 2001.
  - [88] CFD Research Corp. *CFD-ACE(U)TM User Manual version 2002*. CFD Research Corp., Huntsville, AL, 2002.
  - [89] Z. H. Wang, C. Y. Wang, and K. S. Chen. Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 94:40, 2001.
  - [90] J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer, R. R. Engleman, and M. G. Klett. *Fuel Cell Handbook*, 6th ed. U.S. Department of Energy, Morgantown, WV, 2003.
  - [91] J. Larminie and A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. Wiley, New York, 2000.
  - [92] C. H. Hamann, A. Hamnet, and W. Vielstich. *Electrochemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
  - [93] M. Dresselhaus (Chair). Basic research needs for the hydrogen economy: Report of the basic energy sciences workshop on hydrogen production, storage, and use. Technical report, Workshop on Hydrogen Production, Storage, and Use, Rockville, MD, 2003.
  - [94] G. Dagan. *Flow and Transport in Porous Formations*. Springer-Verlag, Berlin, 1989.

# 重要公式

## 热力学

$$dU = dQ - dW = dQ - p dV$$

$$dS = k \ln \Omega = \frac{dQ}{T}$$

$$H = U + pV$$

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \text{ (等温过程)}$$

$$\Delta G = -nFE$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a$$

$$E = E^0 + \frac{\Delta S}{nF}(T - T_0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{prod}}^{v_i}}{\prod a_{\text{react}}^{v_i}}$$

$$\varepsilon_{\text{real}} = \varepsilon_{\text{thermo}} \varepsilon_{\text{voltage}} \varepsilon_{\text{fuel}}$$

$$\varepsilon_{\text{thermo, fc}} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

$$\varepsilon_{\text{voltage}} = \frac{V}{E}$$

## 反应动力学

$$j_0 = nFC^* f e^{-\Delta G^\ddagger / (RT)}$$

$$j = j_0 \left( \frac{C_R^*}{C_R^{0*}} e^{\alpha n F \eta / (RT)} - \frac{C_P^*}{C_P^{0*}} e^{-(1-\alpha) n F \eta / (RT)} \right)$$

$$j = j_0 \frac{n F \eta_{\text{act}}}{RT} \quad (\text{小的过电势/电流})$$

$$\eta_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{j}{j_0} \quad (\text{大的过电势/电流})$$

## 电荷传输

$$\eta_{\text{ohmic}} = j(ASR_{\text{ohmic}}) = j \frac{L}{\sigma}$$

$$ASR_{\text{ohmic}} = A_{\text{fuel cell}} R_{\text{ohmic}} = \frac{L}{\sigma}$$

$$\sigma = zFcu$$

$$u = \frac{nFD}{RT}$$

$$D = D_0 e^{-\Delta G/(RT)}$$

### 质量传输

$$j_L = nFD^{\text{eff}} \frac{c_R^0}{\delta}$$

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{j_L}{j_L - j} = c \ln \frac{j_L}{j_L - j}$$

### 建模

$$V = E_{\text{thermo}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohmic}} - \eta_{\text{conc}}$$

$$V = E_{\text{thermo}} - [a_A + b_A \ln(j + j_{\text{leak}})] - [a_C + b_C \ln(j + j_{\text{leak}})] -$$

$$(jASR_{\text{ohmic}}) - \left( c \ln \frac{j_L}{j_L - (j + j_{\text{leak}})} \right)$$

### 表征

$$Z_{\Omega} = R_{\Omega}$$

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C}$$

$$Z_{\text{series}} = Z_1 + Z_2$$

$$Z_{\text{parallel}}^{-1} = Z_1^{-1} + Z_2^{-1}$$

$$Z_{\text{infinite Warburg}} = \frac{\sigma_1}{\sqrt{\omega}} (1 - j)$$

$$Z_{\text{finite Warburg}} = \frac{\sigma_1}{\sqrt{\omega}} (1 - j) \tanh \left( \delta \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}} \right)$$

$$A_c = \frac{Q_h}{Q_m \times A_{\text{geometric}}}$$

### 系统

$$\text{质量能量存储密度} = \frac{\text{燃料的存储焓}}{\text{系统质量}}$$

$$\text{体积能量存储密度} = \frac{\text{燃料的存储焓}}{\text{系统体积}}$$

$$\text{载体系统效率} = \frac{\% \text{载体向电的转化}}{\% \text{净 H}_2 \text{ 向电的转化}}$$

## 燃料电池系统

$$\varepsilon_O = \varepsilon_R + \varepsilon_H$$

$$\varepsilon_R = \varepsilon_{FP} \times \varepsilon_{R,SUB} \times \varepsilon_{R,PE} = \frac{\Delta \dot{H}_{(HHV),H_2}}{\Delta \dot{H}_{(HHV),fuel}} \times \frac{P_{e,SUB}}{\Delta \dot{H}_{(HHV),H_2}} \times \frac{P_{e,SYS}}{P_{e,SUB}}$$

$$\frac{H}{P} = \frac{d\dot{H}}{P_{e,SYS}}$$

$$y_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n}$$

$$\frac{S}{C} = \frac{n_{H_2O}}{n_c}$$

## 环境效应

$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{m} \left[ h_2 - h_1 + g(z_2 - z_1) + \frac{1}{2}(V_2^2 - V_1^2) \right]$$

$$CO_2 \text{ equivalent} = m_{CO_2} + 23m_{CH_4} + 296m_{N_2O} + \alpha(m_{OM_{2.5}} + m_{BC_{2.5}}) -$$

$$\beta[m_{SULF_{2.5}} + m_{NIT_{2.5}} + 0.40m_{SO_x} + 0.10m_{NO_x} + 0.05m_{VOC}]$$

# 教学支持说明

本书系我社获全球最大的独立出版商——John Wiley & Sons 独家授权之简体中文版。

John Wiley & Sons 高品质的电子计算机类出版物享誉全球教育界、工商界、技术界。为秉承 John Wiley & Sons 对于教材类产品的一贯教学支持，我社特获得 John Wiley & Sons 的许可，向采纳本书作为教材的教师免费提供网上教学资源。

希望获得相关资源的教师烦请填写如下情况调查表，以确保此网上资源仅为教师获得。

情况调查表如下所示（复印有效）：

## 证 明

兹证明\_\_\_\_\_大学\_\_\_\_\_系 / 院\_\_\_\_\_专业\_\_\_\_\_学年（学期）  
开设的\_\_\_\_\_课程，共\_\_\_\_\_学时，现采用电子工业出版社出版的英文原版 /  
简体中文版\_\_\_\_\_（书名 / 作者）作为主要教材。  
任课教师为\_\_\_\_\_，学生\_\_\_\_\_个班共\_\_\_\_\_人。

任课教师需要获得与本书配套的网上资源。

电 话：\_\_\_\_\_

传 真：\_\_\_\_\_

E-mail：\_\_\_\_\_

联系地址：\_\_\_\_\_

邮 编：\_\_\_\_\_

建议和要求：

系 / 院主任：\_\_\_\_\_（签字）

（系 / 院办公室章）

\_\_\_\_\_年\_\_\_\_月\_\_\_\_日

本书还配有其他教学辅导资料，相关事宜敬请访问 John Wiley & Sons 的相关网站：<http://www.wiley.com/college>。

## 请与我们联系

Publishing House of Electronics Industry  
电子工业出版社高等教育分社  
北京市万寿路 173 信箱  
邮编：100036  
电话：010-8825 4555  
传真：010-8825 4560  
E-mail: Te\_service@phei.com.cn

John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.  
约翰威立股份有限公司北京代表处  
北京市海淀区北太平庄路 18 号  
城建大厦 A 座 506-509 室  
邮编：100088  
电话：010-82255050  
传真：010-82255877  
E-mail: ksong@wiley.com.sg, yli@wiley.com.sg

## 反侵权盗版声明

电子工业出版社依法对本作品享有专有出版权。任何未经权利人书面许可，复制、销售或通过信息网络传播本作品的行为；歪曲、篡改、剽窃本作品的行为，均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人应承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。

为了维护市场秩序，保护权利人的合法权益，我社将依法查处和打击侵权盗版的单位和个人。欢迎社会各界人士积极举报侵权盗版行为，本社将奖励举报有功人员，并保证举报人的信息不被泄露。

举报电话：(010) 88254396；(010) 88258888

传 真：(010) 88254397

E-mail : dbqq@phei.com.cn

通信地址：北京市万寿路 173 信箱

电子工业出版社总编办公室

邮 编：100036