



能源知识丛书

燃料电池

郭公毅 编著

能源出版社



能源知识丛书

燃 料 电 池

郭公毅 编著

能源出版社

1984

出版说明

当前能源的紧张成了制约我国经济发展的一个重要因素。对能源的开发和节约是急待解决的迫切问题，从中央到地方都十分重视。为向广大管理干部、能源生产单位、能源使用部门的职工以及其他各界广大读者提供这方面的知识，本社拟出版能源知识丛书。欢迎各方批评指正。

能源出版社

一九八三年九月一日

燃料电池

郭公毅 编著

能源出版社出版 能源出版社发行部发行

妙峰山印刷厂印制

787×1092 1/32 开本 3.38印张 72千字

1984年11月第一版 1984年11月第一次印刷

书号：15277·48 定价：0.49元

燃 料 电 池

内 容 简 介

本书是能源知识丛书之一，它介绍了燃料电池的原理、结构和特性，以及第一、二、三代燃料电池的研制状况。为大中学生学习燃料电池提供基础知识，为从事燃料电池工作的科技人员，提供各种燃料电池研制技术的最新成果。

前 言

现在，无论是尖端科学技术，还是工农业应用，甚至家家户户的日常生活都离不开电池。电池是我们现在和今后的重要能源之一。本书所述的燃料电池，是一种“新型发电机”，它将作为一种新的能量转换技术对人类作出贡献。

燃料电池是把燃料所具有的化学能，连续而直接地转换成电能的装置，所以发电效率要比现在应用的火力发电高，并且在发电的同时还可获得质量优良的水蒸气，也就是说，燃料电池既能发电又可供热（所谓热电并给），因此总的热效率可望达到80%。此外，燃料电池发电还有不少其他的特点，这些将在本书第一章中讨论。本书第二章从一般电池是怎样工作的谈起，介绍了燃料电池的工作原理。第三章涉及燃料电池研制中的几个关键问题：燃料、电极和电解质。所以，第一至三章是燃料电池发电的理论基础，而第四至七章是燃料电池发电的实践，在这几章中，比较详细地叙述了第一代燃料电池（磷酸燃料电池）、第二代燃料电池（熔融碳酸盐燃料电池）、第三代燃料电池（固体电解质燃料电池）和其他燃料电池的原理、结构和特性。尽管这些燃料电池还处于研究发展阶段，尚需解决的工程技术问题还很多，但是前景是广阔的。本世纪六十年代，燃料电池作为阿波罗等宇宙飞船的电源，为宇宙开发作出了贡献。最近能输出直流电4.8兆瓦的燃料电池发电厂的证实试验也获得成功，进而在设计11兆瓦燃料电池发电厂。

本书以中学的物理、化学知识为基础，力求写得通俗易懂。本书涉及到的各种燃料电池的研究发展现状，对从事燃料电池工作的科技人员，可能也有一定的参考价值。

目 录

前 言	(iii)
第一章	新型的“发电机”	(1)
第二章	燃料电池是怎样工作的.....	(8)
第三章	燃料、电极和电解质.....	(20)
第四章	磷酸燃料电池.....	(46)
第五章	熔融碳酸盐燃料电池.....	(58)
第六章	固体电解质燃料电池.....	(73)
第七章	其他燃料电池.....	(95)

第一章 新型的“发电机”

多年来，电池给人们的印象只是一种“弱电”电源，例如手电筒、半导体收音机等用的电源。然而，从电池研究的最新进展来看，电池还能作为“强电”电源，也就是说，电池也能象火力发电、原子能发电等那样，为工业和民用提供电能，用于照明，或使各种机器运转等。本书所述的燃料电池，就是这样一种“强电”电源——一种新型的“发电机”。

(一)历史 和 前景

1786年，伽伐尼观察到青蛙脚会抽搐，这成了一项闻名世界的科学发现。他认为青蛙脚的推动力在于青蛙脚的内部。在实验中，他用两种不同的金属与青蛙的神经接触，结果引起青蛙肌肉的收缩（与莱顿瓶的放电极类似）。后来他用“动物电”这一术语解释了这个效应。1794年，伏打指出，接触过青蛙脚的金属具有推动力，在此启发下他于1799年发明了伏打电池。从此人类开始获得了稳定而持续的电源。

燃料电池的历史也得追溯到那个时候。伏打电池发明3年之后，戴维指出了制造燃料电池的可能性。1839年，格罗夫用氢、氧作实验，证实用燃料电池发电是可能的。格罗夫用同一电极，交替地进行水的电解和以氢、氧作为电池活性物质的电池反应。即把封有铂黑电极的玻璃管浸在稀硫酸

中，先由电解产生氢和氧，接着连接外部负载，这样氢和氧就发生电池反应，产生了电流，如图1-1所示。如把两个相同的装置串联，先接电池电解水产生氢和氧，然后移去电池接外部负载和电流计，即能发电。

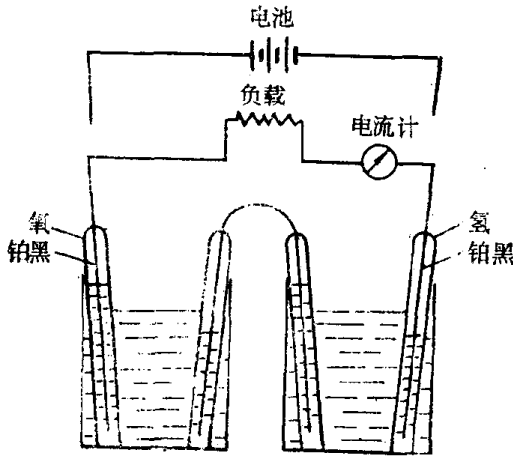


图 1-1 格罗夫电池

至于现代燃料电池的技术思想，是由培根于1932年创立的。他较系统地应用工程原理设计和建造多级燃料电池。这种电池由氢气电极、氧气电极和氢氧化钾电解质构成，把煤、石油、天然气等燃料改变性质（简称“改性”），成为以氢为主要成分的气体，供燃料电池使用。1958年这种燃料电池终于试制成功，输出功率为5千瓦、工作温度为 200°C 、压强为 4.14×10^6 牛顿/米²，产生的电力足以运转风钻和电车。

二十世纪六十年代，燃料电池为宇宙开发作出了贡献。用瓶装的纯氢和纯氧作成电极，用氢氧化钾作为电解质构成的燃料电池，为双子座和阿波罗等宇宙飞船提供了电源。嗣后，燃料电池研制盛行，有的已开始致力于民用研究。可

是，宇宙开发用的燃料电池采用的是纯氢和纯氧，价格昂贵，作为民用的燃料电池，必须另辟蹊径，有的提出采用化石燃料改性的、含有杂质二氧化碳的氢气，并用空气代替上述的纯氧，用磷酸代替上述的氢氧化钾碱性电解质。可是，用改性的燃料气体，用磷酸作电解质的燃料电池，需用大量高价的白金作催化剂，所以当时许多人认为，燃料电池不可能用于民用。但是，美国联合技术公司的能源部门却一直坚持研究民用燃料电池。他们的做法是，利用天然气开发燃料电池，使天然气改性，把所得的混有二氧化碳的氢气作为燃料，用浓磷酸作为电解质（如图1-2所示）。这种燃料电池利用了天然气管道网，没有输电线也能供电。1976年完成了输出功率为12.5千瓦的燃料电池的证实试验，1983年作了40千瓦燃料电池向集体住宅供电的证实试验；此外，还作了4500千瓦（4.5兆瓦）分散型燃料电池原位发电，向电力企业供

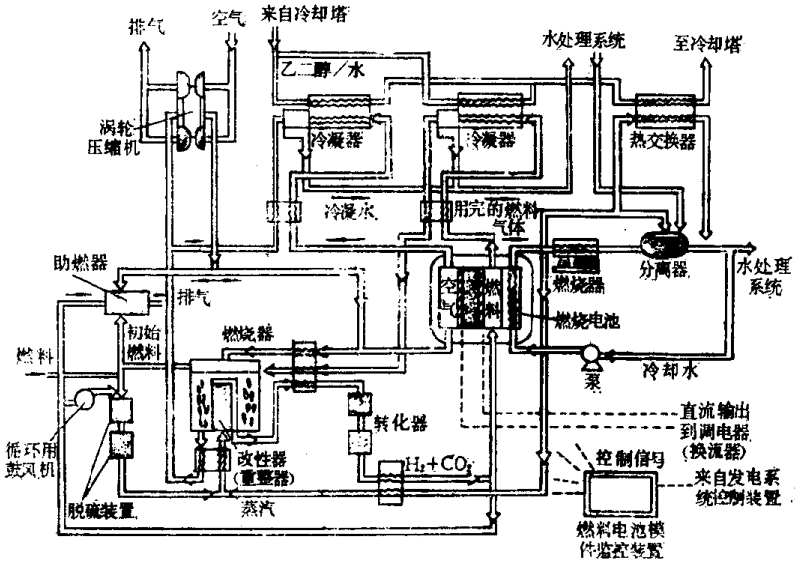


图 1-2 燃料电池直流发电系统

电的证实试验。

现在，美国在燃料电池研制中投入了大量资金，正在研制30~120千瓦供集体住宅用的小型发电机，5000~30000千瓦供电力企业用的原位实用机。1981~1986年，日本拟投资约110亿日元开发燃料电池发电系统。1986年将进行一次证实试验，其指标是：输出功率为1000千瓦，发电效率40%以上，白金催化剂用量7.5克/千瓦以下，寿命4万小时，经济性要与过去的火力发电大致相同。

目前证实试验所用的燃料电池，都属第一代燃料电池，即采用浓磷酸的燃料电池。燃料电池实用化需要满足3个条件：1.性能好；2.寿命长和可靠性高；3.经济性。目前研制的燃料电池，这3个条件还不能都达到。因此，要在继续研究第一代燃料电池，并促进其实用化的同时，还必须开发效率更高的第二代燃料电池——熔融碳酸盐燃料电池和第三代燃料电池——固体电解质燃料电池。将来，到了氢能时代，以氢为燃料，可望得到效率很高的碱性燃料电池。

(二) 燃料电池的特点

现在，燃料电池研究的热潮再一次掀起，这是与1973年以来石油等化石燃料出现的危机有关的。在今后的能源舞台上，燃料电池以其特有的魅力定可大显身手。那么它有哪些特点呢？

燃料电池是一种把燃料具有的化学能，也就是燃料的燃烧能，连续而直接地转变成电能的装置；更具体地说，就是把天然气等燃料经改性所得的氢，使之与空气中的氧发生电化学反应，直接转换成电能的系统。只要连续地把反应物

(燃料)供给电池,并把电极反应的产物不断地从电池排走,那么就可以连续不断地把燃料的化学能直接转换成电能。

用化石燃料的火力发电,燃料和氧发生燃烧反应,于是燃料具有的化学能就以热能形式放出,为了把它转换成机械能和电能,中间少不了热能转换,因此受到卡诺循环的热效率限制(详见下一章),使得总的热效率仅为40%左右。与此相反,燃料电池是直接吧燃料的化学能转换成电能,也就是说,燃料电池发电过程中,没有燃烧和热机,是直接发电,所以不受卡诺循环效率的限制,用燃料电池发电,总的热效率可望达到80%。因为燃料电池除了能发电以外,同时还可获得温度和压力较高的质量优良的水蒸气,也就是说,燃料电池可做到热电并给,既能发电,又可供热。如果并用得好,总的热效率可望达到80%,比新型火力发电的效率35~40%高得多。因此,在城市内设置燃料电池发电系统,在发电的同时,还可利用其废热,进行上下水道处理、地区冷暖气供应(空调)和供应热水等,能源利用效率可提高。燃料电池所消费的化石燃料的热能,约80%可转化为电和热。这与过去在市外分别设置发电厂、上下水道处理设施和废物处理设施相比,可以节能47%。并且,燃料电池使用改性天然气,促进了燃料多样化,也就是说,发展了石油等化石燃料的替代能源。也正因为采用天然气,所以可以利用城市现有的天然气管道,将来还能利用煤气化的气体等,所以燃料电池开辟了城市天然气利用的新领域。现在城乡商业中心的电力需要逐年增长,那么燃料电池发电系统可以逐次增设,而节能效果依然同样。

燃料电池发电的另一个重要特点是,发电系统总体取模

件结构，通过单电池堆叠构成电池组，所以没有规模大小的限制。堆叠是燃料电池发电系统运转和维修的单位，发电规模由堆叠的并联数决定。单电池结构如图1-3所示，它由1对电极和电解质构成。每个单电池的输出电压为1伏左右，电极面积为 $1000\sim 10000$ 厘米²，电流密度为100毫安/厘米²，所以单电池的输出功率约为0.1千瓦，最多不超过1千瓦。为了获得所需要的输出功率，通常用隔板把几百个单电池串联起来重叠成集合电池。由于燃料电池是模块结构，每个模块都能被更换，所以维修管理十分容易，可靠性也高。模块是在工厂里生产和装配的，所以现场施工期可缩短，而且容易按照使用电力的实际需要增设燃料电池。

燃料电池发电系统，即使在额定输出功率以下的部分负载运转，效率变化也不大，并且对额定输出功率以上的过载也能忍耐。此外燃料电池对负载变动的响应速度也快（即按照负载变动可以改变输出功率）。因此燃料电池也作为可动用的备用容量使用，换句话说，燃料电池本身潜在着这种备用力，使得电力系统供电可靠性提高。工业生产和民用电力的需要经常会有变动，所以可利用燃料电池发电的这种优良的部分负载特性和负载响应性，使电力需要的变动部分由燃料电池承担，让原子能发电和火力发电在额定输出功率下稳定地运转，这样电力系统总的效率可以提高。

燃料电池发电的这些特点，将给国民经济带来很大的经济效益，所以，美国决定从1980年起，燃料电池发电要占民营电力公司新增设的中间负荷和峰值负荷的25%，城市内老设备更新的100%，国营电力新设备的50%。这样，电力需要的年增长率若为6.0%，那么到1985年石油燃料节约量1天48万桶，到1990年约为66万桶。

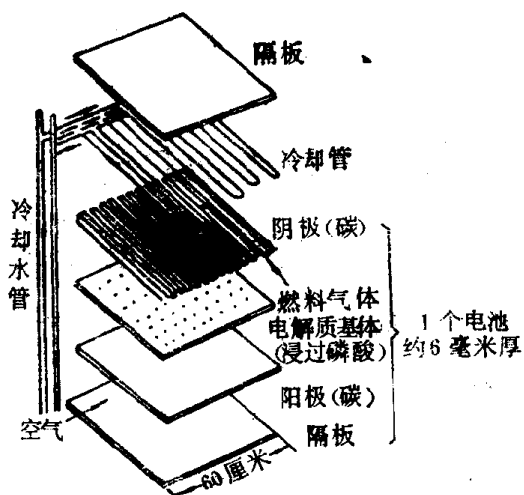


图 1-3 燃料电池堆叠中的单电池结构

此外，燃料电池排出的有害废气（ SO_2 ， NO_2 ）比火力发电少得多，又因为不需要使用大量冷却水，所以也没有热排水的热污染。发电产物只是水，所以在载人宇宙飞船上它能兼用来制造饮水。燃料电池发电中不存在机械转动部分，故振动噪声很小。总之，燃料电池发电，在环境保护上要比火力发电和原子能发电有利得多，因此发电场所的地点选定容易，可以设置在人口密集的需要电力多的城市内，输电设备简化，能减少输电损失，同时还可综合利用废热；燃料电池能全自动运转，无需人看管，也可作为孤岛用的小规模电源和宇宙开发用的电源等。

燃料电池有这么多的优点，所以在能源紧缺而又在迅速发展的今天，定会受到更多人的关注。

第二章 燃料电池是怎样工作的

(一)形形色色的电池

各种电池的功率和重量的差异是极大的，例如作为电子手表动力的微型电池的功率只有 10^{-5} 瓦左右，而海底用的蓄电池的功率可达到10000千瓦；单个电源的重量小至0.1克，大的可达100吨。更令人感兴趣的是，无论是巨型的还是微型的电池，它们都以同样高的效率工作着，而且在工作条件变化相当大的情况下，仍能维持高的效率。这些特性是其他形式的电源所无法比拟的。所以根据科学技术和日常生活上的各种需要，形形色色的电池就应运而生了。

手电筒和电动玩具用的电源——干电池和汽车发动机起动的铅蓄电池的应用，已有100多年的历史了。在这100多年中，电池研究进展迅速。就干电池而言，现在已出现了高性能和超高性能的干电池，大小虽与过去相同，但放电能力却为过去的2倍多。这是由于电池材料和结构的明显改进，例如：过去的干电池把从矿山开采出来的天然二氧化锰直接用作正极材料，而现在使用的是经化学处理提纯过的二氧化锰，因此性能明显提高。

近年来，随着大规模集成电路等的发展，涌现出不少新的电子仪器（例如台式电子计算机、电子摄影机等），这些电子仪器所用的电池要求小且容量大，因此，碱锰电池、汞电池和氧化银电池等多种钮扣形电池也被研制出来了。更令

人惊奇的是，有的电池做得比纸还薄——固体锂电池，它能量密度高，并且可充放电2000多次。小型而完全密闭的圆筒形镍-镉碱性蓄电池和铅-酸蓄电池可作防灾用的电源。从节能、储能和环境保护出发，还出现了钠-硫电池、锌-氯电池、锌-溴电池和氧化还原流动型电池等新型电池；这些新型电池的功率目前仅为1千瓦级，今后将向10千瓦级和万千瓦级发展。镍-铁蓄电池和镍-锌蓄电池，作为电动汽车用的电源很有前途，特别是能量密度高的圆筒形镍-锌蓄电池，现在采用含硼酸的涂有聚乙烯醇的非编织尼龙布隔板，电池寿命长，并可充放电500多次。用微孔塑料隔板的铅-酸蓄电池，性能好，可用在铲车上。摩托车用的电池，可以倒转而不漏液，外形呈“T”字形，以满足摩托车车身近年来向低形化发展的需要。

这些电池的基本功能是储藏电能，内部均有氧化剂和还原剂（统称活性物质）。内部蓄积的活性物质全部用完而不能复用的电池称为一次电池。当充电（与放电相反的过程）能使活性物质再生的电池称二次电池，也称蓄电池，可以反复使用。上述的电池除干电池外均属二次电池。

燃料电池具有一次电池和二次电池所没有的功能，它是利用电化学反应使氢等燃料氧化，直接取出电能的发电装置。理论上，从外部把燃料和氧化剂连续供给电池中的电极，然后把反应生成物连续向外排出，这样就可长期维持发电反应。

与一次电池、二次电池性质完全不同的电池有太阳电池、热电池和同位素电池（原子能电池）等。它们不依靠化学过程，而是通过物理过程把光能和热能等转换成电能。一般，通过化学过程而获得电能的电池称为化学电池，通过物

理过程而获得电能的电池称为物理电池。电池大致就分这两大类。

燃料电池的反应过程属于化学电池的范畴，但把它归纳入发电系统时，正如前述，与一般的化学电池不一样，它是一种新型的发电机——电化学发电机。

(二)化学电池的原理

为了便于理解燃料电池，下面先介绍一下化学电池的原理。化学电池是将化学能直接转变成电能的装置，它主要有三个部分：1.正电极，主要成分是氧化剂；2.负电极，主要成分是还原剂；3.电解质，它是一种具有离子导电性，而几乎没有电子导电性的材料，离子可以通过它，而电子通不过。还原剂是能给出电子的物质，即容易氧化的物质，氧化剂是能接受电子的物质，即容易还原的物质。氧化剂和还原剂一发生电化学反应，就会向连接正极接线柱和负极接线柱的外部电路供给电能。化学电池在结构上的特点是，用电解质把电池内部的还原剂和氧化剂完全隔离。如果在电池内部还原剂和氧化剂直接接触，或者形成电子导电的连接回路，那么电池的功能不仅失去，而且会迅速发生氧化反应而产生大量热量，甚至会导致电池破裂。

在还原剂一侧的电极叫做负极，在氧化剂一侧的电极叫做正极。当两个电极都浸在电解质中时，电池内部将进行如下的反应：还原剂在负极被氧化，产生正离子(阳离子)，同时向外部电路放出电子；另一方面，氧化剂在正极经过外部电路接受电子被还原，消耗正离子。离子在正极与负极之间移动，连续发生电池反应的时候，电子通过外部电路做功。这电功(即放电能量，等于电压与电流容量的乘积)，可

使氧化能力强的氧化剂和还原能力强的还原剂组合，得到高的电压。如果参与电池反应的电子数越多，那么放电能量就越大，所以如果能够把锂和氟组合，那么将会产生非常大的放电能量。

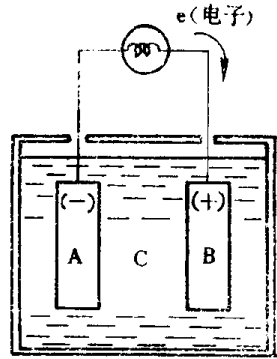
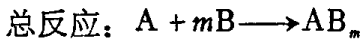
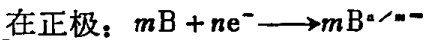
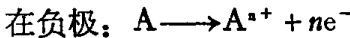


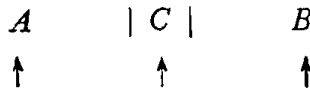
图 2-1 化学电池结构示意图

化学电池的结构，如图2-1所示。负极(A)，主要成分是还原剂，例如锂、钠、镁、锌、镉和铅等电离度大的价廉的金属。正极(B)，主要成分是氧化剂，例如二氧化锰、二氧化铅、氧化银和氯化银等。C是电解质，例如过氯酸锂-γ丁内酯溶液、碘化锂、氢氧化钾水溶液、硫酸水溶液和磷酸等。电解质C夹在负极A和正极B之间，如把外部电路接到两极之间，就会进行如下的发电反应，从而向外部电路提供电能。



式中， e^{-} 为电子， n 和 m 分别为A和B的电离反应的系数。

还原剂也称为负极活性物质，氧化剂也称为正极活性物质。这样的电池系统一般可记为：



(负极活性物质) (电解质) (正极活性物质)

例如常用的干电池可记为： $\ominus Zn | NH_4Cl, ZnCl_2 \text{ 水溶液} | MnO_2 \cdot C \oplus$ 。锌(Zn)是电离度大的金属，所以会放出电