

[英] A. O. 麦克杜格尔 著

燃料电池

11.4

国防工业出版社

内 容 简 介

本书主要介绍燃料电池的基本原理和应用,对能源有效利用、技术发展、经济效益等作了分析,并作了燃料电池的远景评论。

本书可供有关国防科研人员及电化学科学工作者参考,也可供具有一般物理、化学知识的有关科技管理干部了解燃料电池的初步知识。

FUEL CELLS

ANGUS McDOUGALL

THE MACMILLAN PRESS LTD 1976

*

燃 料 电 池

〔英〕A.O.麦克杜格尔 著

江 船 译

*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₃₂ 印张5³/₄ 117千字

1983年4月第一版 1983年4月第一次印刷 印数: 0,001— 3,500册

统一书号:15034·2456 定价:0.62元

译者序

就燃料燃烧热的利用来说，和一般热机相比，燃料电池是一种效率较高的能量转换系统。在五十年代和六十年代，燃料电池的研制在世界范围内形成高潮。由于有些问题尚待解决，七十年代中逐渐低落。近几年来，在有些国家又有回升趋势。而且从氢能利用这一观点看来，燃料电池的研究的确有很大的实用价值，但有关这方面的宣传推广资料却极少见。就这一点来说，本书不失为一本较全面的科普读物。它不仅分类介绍了各种类型的燃料电池，还较系统地介绍了有关的基础理论，并阐述了有关燃料电池的组装、应用和经济问题，对于燃料电池的未来也作了一些展望。本书可供有关的科研人员、电化学工作者以及搞能源方面工作的领导干部或管理干部参考。

本书系由哈尔滨船舶工程学院王学源、严豸明、张宝宏、李玉琴、王荫东、林秀峰、赵凤廉等同志和四川江津县第二中学张洮、俞建国两同志分别译成中文，经船院张耀华同志作文字校阅，张振斌、成应珩同志负责技术校对并改写而成。为了适应我国广大读者的习惯，对文中与我国电化学教科书不一致的提法、符号甚至个别图解部分作了一些修改，原书误漏之处亦已更正。特别是第三章和第四章中某些内容的订正，承哈尔滨工业大学卢国琦、王金玉两位同志参与指导，谨在此致谢。

本丛书编者前言

所谓“能源危机”是一个不大恰当的名称。气态和液态烃类的储藏固然确实存在严重问题，但大量的矿物燃料是以煤的形式存在的。仅以美国为例，假定其已知煤矿储量仅百分之五十是可开采的，那么按照目前的消耗速率来说，仍然足够维持两千年。苏联的情况也是如此。

然而，不论危机存在与否，一九七三年石油输出国组织国家的短期石油禁运确实使我们意识到以前我们对于十分重要的基本资源——能源一直没有予以应有的重视。例如，大多数发达国家一直存在使用天然烃类燃料的趋势，丝毫不考虑长远的经济和社会问题。人们也认识到，虽然近期内矿物燃料可能还充裕，但因此自满则是一种不负责任的态度。我们应该致力于更有效地使用矿物燃料，并发展代用能源。

因此，近年来人们对能源及其应用的各个方面进行了大量的讨论和研究。所涉及的课题包括对目前各种“能源发生”过程效率的简单分析，非常规能源（如太阳能，地热能）的前景，以及社会当前对能源的需要量和为了维持社会日益增长的物质文化生活而必须继续提供的更大量的能源。

在此范围内，我认为似乎应该有一套丛书来提供这方面的基本科学论据：当我们展望未来时就有许多可供选择的能源呈现在我们面前。我们找了许多专家，请他们撰写研究专题的短篇报导，并概述其研究专题对未来能源政策可能

起的作用。至于专题的选择，哪些是重要的和恰当的，这在某种程度上必然反映出我个人的偏见，但是我相信在主要方向上是大体不差的。这些内容都将包括在本丛书中。就本书范围而言，每册主要都是科技方面的专题，间或也不可避免地引入较广泛的社会和政治方面的问题。这是无可责难的，因为有关能源问题的讨论，虽然严格建立在对真实背景材料的全面评价上，但必然要在更普遍的讨论会上进行。

本书拟不收尾，以便能更好地适应技术本身的进展和社会对它的态度的变化。本书并不是为专业人员编写的——已有许多书籍和论文可以满足他们的需要——而是为大学生或工艺学校学生，为工程师、设计师、建筑师、决策人以及那些确实具有一定的科学基础而在参加关于未来能源问题的讨论前感到需要掌握这方面的知识的人而编写的。

麦克阿里夫 (C. A. McAuliffe)

写于曼彻斯特 (Manchester)

1976年

本书前言

战后我在剑桥大学的时候，当时培根（F. T. Bacon）正在研究怎样把燃料电池从一种奥秘的想法变成现实的发电装置。自从那时以来，燃料电池似乎已经从一种想像出来的东西发展到快要赢得世界市场了。无可否认，当时英国燃料缺乏，配电网供电常处于紧张状态。只是由于采用了较大而较好的锅炉、涡轮机和发电机才使发电效率不断提高。而减少功率损耗，缓和用电高峰以及投入和切断部分负荷则使配电系统得到了相应的进展。在运输方面，公路运输用的汽油发动机和柴油发动机曾以惊人的适应能力而几乎是无敌的。当内燃机车取代蒸汽机车的时候，内燃机似乎要成为占统治地位的自由动力装置。然而许多城市之间的铁路电气化，却使得间接产生电能的方法从柴油机动力那里赢回了一些生意。那么，在未来的大型市场上，直接产生电能的燃料电池能否取代内燃机呢？

本书试图提出研制燃料电池的科技背景，考察燃料电池在世界各地用作一次发电装置的经济的和影响的因素。如本书所述，人们已经深入研究了低温和高温燃料电池的性质，可能采用的和实际采用的燃料，效率和重量比功率的提高，以及廉价而长寿命的电极等。所有这些，对于人类长期来探索能源替换物的工作无疑是有所助益的。所有这些工作都用到了电极过程动力学和热力学的基础研究。本书前几章

对此已作了简明扼要的概述，其内容足以满足受过科学训练的人的需要，但也不太深奥，以便使那些离校后未搞科研工作的人不致感到困惑。最后四章着眼于燃料电池目前的情况和价格，将来可能的发展和用途。总之，在客观地介绍“当前的事实和将来的目标”这一点上，本书肯定是能实现本丛书这个主要目标的。

阿施摩 (P. G. Ashmore)

写于曼彻斯特 (Manchester)

1976年

序

当今世界，“能源危机”已逐渐为人们所注视。普遍认为像现在这样地浪费能源，势必不能满足世界上迅速增长的人口需要而最终将出现匮乏。在这种情况下，人们的注意力自然就集中到如何更有效地利用现有能源上去。用燃料电池把化学能直接转化为电能就是这方面的突出的例子。近年来，在试图使燃料电池商品化方面进行了大量的研究工作。

本书讨论了采用燃料电池作为电源的背景，指出了它的优点和局限性，并举例说明了在制造可作为商品的燃料电池组方面所作的尝试。重点放在一般原理的讨论（见前四章）及其在电池的特殊设计方面的应用（见本书其余各章）。第十二章简要地叙述了经济方面的问题。第十三章则是关于燃料电池远景的评议。虽然对于燃料电池操作的科学基础和电池组结构的技术进展这两方面的内容已力求精简，而且也不打算叙述所用的研究方法，但对有关这些问题的进一步了解，本书提供了适当的参考文献。

但愿本书能给那些在物理和化学方面具有一定的基础知识而对燃料电池缺乏实际经验的人，提供一些有用的基本知识。为了使本书在现代教育环境中容易被接受起见，我在全书中尽可能采用定量计算法和国际单位制。

麦克杜格尔 (A. O. McDougall)

写于曼彻斯特 (Manchester)

1976年

目 录

第一章	绪论	1
第二章	燃料电池的热力学效率	14
第三章	燃料电池的电动势	28
第四章	电极过程的速率	37
第五章	低温氢-氧电池	65
第六章	其它类型的低温电池	81
第七章	中温电池	92
第八章	高温电池	102
第九章	空气去极化电池和其他有趣的电池	115
第十章	燃料电池的工作	127
第十一章	燃料电池系统的应用	134
第十二章	燃料电池的经济性	147
第十三章	燃料电池及其前景	162

第一章 绪 论

“能量既不能创造也不能消灭”这是众所周知的能量守恒定律的一种说法。尽管在核反应中所发生的某些过程似乎跟它有些矛盾，但我们还是接受了这一真理。因此，当我们随意提到“能量产生”这一词汇时，我们并不是说它是凭空产生的，而是说能量从一种形式转化为另一种对我们更为有用的形式。正是这种能量转化成了当今世界人类生活的中心问题。我们所视为文明的许多特征，完全有赖于能量转化的形式，首先是从矿物燃料的化学能转化为有用功的形式。

一、直接和间接的能量转换

大部分有用的能量是通过下述转化过程获得的。

化学能→热→电能→机械功 和

化学能→热→机械功

这些过程是蒸汽涡轮发电站工作的基础，也是内燃机工作的基础。然而，往往还有一些其它方法，可以不经过“热”这一中间过程而获得有用的能量。例如，若干世纪以来，人们就成功地创造了用风力推动的船（偶尔也有陆地运输工具），还有风磨和风泵，也是利用空气由高压区流向低压区的动能而运转的。又如在许多国家里，多年来一直使用的水力发电，则是利用水流向大海时位能的变化来获得电能的。至于化学能直接转化为电能的概念，也并不是新近提出来的，

这可能起源于伽尔伐尼 (L. Galvani 1737~1798) 或者伏打 (A. Volta 1745~1827) 的研究, 他们两位的名字已经被用来给某些电现象命名了。装在手电筒里和手提式收音机里的一次勒克兰社 (Leclanche) “干电池” 和用于启动内燃机的二次铅-酸电池, 今天都已为人们所熟悉, 现在又有了结构紧密的, 可再充电的碱性电池, 用来作为轻便式电子计算机的能源。在这里, “二次” 电池这个名词是用以描述这样一种电池, 它可以通过充电过程将电能以化学能的形式“贮存” 起来, 然后在放电过程中, 将化学能转化为电能。而“一次” 电池则仅能将化学能转化为电能, 不可能发生逆过程。

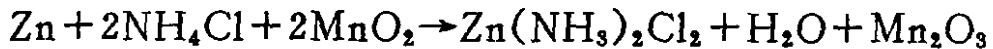
象核反应这样的, 由质量变为能量的转换过程并非真是能量直接转化的例子。在迄今所有一切应用中, 核能都是直接化为热, 而后按通常的方式由热转化为电能和功。

当我们考虑化学潜能转化为有用形式的能时, 由于在转化过程中能源无疑是衰减着的, 并且是不可能得到补偿的, 故转化过程的效率很重要。所谓效率就是指产生的有用能量对供给的总的能量的比。损耗的能量表现为无用的形式——例如废热、声或者光。在下一章里, 我们将详细地了解化学能经由热转化为电能或机械功的一般途径怎样受到最大效率的限制, 这一限制是技术上的任何改进都不能克服的。这就是所谓的卡诺 (Carnot) 循环效率, 它限制着所有热机的工作。对于没有产生热这一中间过程 (即等温过程) 的能量转化系统来说, 其效率就不受这种理论限制。当然, 在这两种情况下, 其总效率都受到相当程度的实际限制。很可能所包含的步骤愈多, 则因之而受到的损失也愈大, 因而总效率也愈低。化学能直接转化为电能所包含的步骤少, 故从效率

方面来看，应该是有利的。

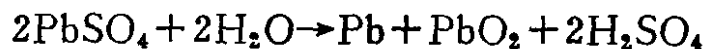
这类由化学能直接转化为电能的方法已经应用多年，不过应用范围不广，仅仅在那些不能依靠普通电站送电的地方用作电源。例如在偏僻地区或在运载工具中，或用来装备轻便的设备等。不过其功率和蒸汽涡轮发电机或电动发电机系统相比，往往要小得多。

这类电源功率小的主要原因是由于电池中的化学能必须来自电池本身的材料，故其功率显然要受尺寸和重量的限制。对于一次电池来说，必须在制造时将化学系统装入电池内部，例如用作电筒和收音机电源的干电池，必须包含锌、二氧化锰、水和氯化铵等物质，才能按下式



进行反应，从而产生电位差和电流。这里所写的反应式无疑并非电池内部所发生的全部反应，而且也可能并非所观察到的电位差的唯一来源，这是因为勒克兰社电池的工作机理至今还未完全弄清的缘故。关于这些问题，读者可参考文献目录中所提及的关于电化学的其它著作。

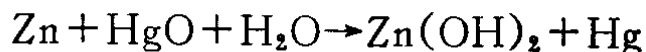
铅-酸二次电池（通称“蓄电池”）必须含有足够的硫酸铅和水，在外电压作用下，使下述反应



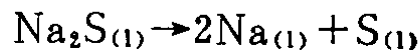
进行到足以将所需要的电能转化为贮存的化学能。即“充电”以产生铅和二氧化铅，然后在放电过程中，铅和二氧化铅于硫酸中进行反应以产生电能。铅是一种比重很大的金属，而作为电解液的硫酸溶液也具有很高的密度，因此铅-酸电池的单元电池组很重，这明显地限制了它的使用范围。

现在，确实已经设计出其它类型的一次和二次电池，它

们的工作原理与上述相同（即在电池内含有所需要全部化学物质），但在重量和尺寸方面受到的限制较小。例如鲁本-麦劳里（Ruben-Mallory）电池，它是用锌、汞和氢氧化钾制成的一种结构紧密而质量轻巧的一次电池。适用于助听器和微型收音机。其产生电能的自发反应如下：



还有一种在商业上颇有希望的二次电池叫做钠-硫电池，它是通过将熔融的硫化钠变成熔融的钠和硫的反应而将电能贮存起来的。其充电反应如下：



放电时则反应逆向进行。

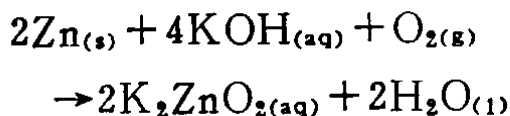
尽管这两种类型的电池（以及一些其它电池）具有明显的优点，但是在大多数应用中，它们还是不能取代已有一百多年历史的勒克兰社电池或铅酸电池（勒克兰社电池大约发明于1866年，铅-酸电池则是普兰德（Planté）于1859年发明的）。这两种电池经受了长时期的考验而且几乎没有什么变动。很难设想其它发明物在商业成就上能有这样长的记录。其原因无疑是它们的竞争者往往具有一些不能令人满意的特性：例如成本高（鲁本-麦路里电池采用贵重材料），或者工作条件困难（钠-硫电池必须在250~350°C运行以便使原料维持液态）。

二、燃料电池和有关系统

我们可以把目前采用的这种将化学能直接转化为电能的方法比作一个一旦启动后只需供给大量煤和水就能工作的发电站。不过，这种发电站显然不可能在任意长的时间内发电，

也不可能产生高强度的电能。

有两种类型的电池比较更接近于发电站，并且其中还确实包含着令人向往的化学能到电能的直接转化。一类是各种空气去极化电池，它们都利用大气中的氧与金属电极发生电化学反应。下式是这类电池的一个例子：



电池反应进行的方向如反应方程式所示，而所需的氧气则取自电池外部。另一类电池为燃料电池，其产生化学能所需的全部化学原料均取自电池外部。本书主要讨论的正是这种燃料电池。仅在第九章中对于空气去极化电池进行了一些讨论。因为它们的用途与真正的燃料电池完全一样，而且有许多特性也相同。

燃料电池是一种只要连续供给它化学原料（这些原料都贮存于电池外部）就能发生化学反应而将化学能转化为电能的电解质电池。为了达到这个目的，必须让这些化学原料在电池内部反应（一种原料在正极而另一种原料在负极）。而且必须防止它们直接反应，因为这将产生化学短路，这时就不能从反应获得电能，通常只产生热能。

适用于这类电池的化学反应很多，但人们的注意力大多还是集中在燃烧反应上。这可能是由于其中必不可少的反应物之一——氧，似乎是可以无限供应的缘故。当然，另一种反应物的种类也很多，其中有许多均可视为传统的燃料。也就是说，它们燃烧产生的热能可直接或间接地转化为机械功，这就是为什么把这类电池称为燃料电池的原因。尽管我们不能预先说明为什么电池只能按矿物燃料或其衍生物的普通燃

烧反应来运转。

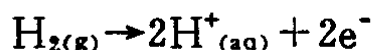
毫无疑问，利用氢和氟化合生成氟化氢的化学反应来构成燃料电池，从原理上讲是可能的。但是实际困难太大，这不仅因为气态氢和气态氟彼此反应极其剧烈，而且还因为氟很可能极易腐蚀电池的其它材料（例如电极）。除此之外，从含有氟和氢的天然物质中生产气态氟和气态氢还需要消耗大量的能。

能用于燃料电池的而且最值得注意的反应也许是天然矿物燃料（例如气态或液态的碳氢化合物）和空气之间的反应。换句话说，正是那种在传统的发动机或发电站中常常用来产生热能的那种反应。

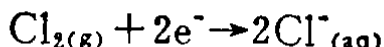
三、电极过程

我们发现，要保证反应务必在电池内部发生，存在着许多困难，而不如此就不能直接获得电能。为此，在两个电极表面必须存在电子转移反应，否则两极之间就没有电位差产生。确保这类过程实际发生是燃料电池的重大难题之一。

对于某些所谓可逆电极反应我们是熟悉的，例如这样一些反应：金属及其在溶液中的离子通过电极表面而处于平衡状态。它们之间的相互作用可看作是通过一系列都非常接近平衡状态的阶段而进行的。另外有一些情况，其机理还不太清楚。如气体与电极表面相遇于某一点，而这一点附近的溶液中则存在着由气体衍生出来的离子。氢电极就是一个这样的电极。在电解质水溶液中，其电极反应为

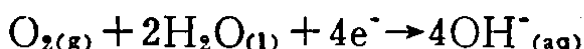


或者以氯电极为例，其电极反应为



在两种电极中，金属（例如铂）不仅是电流或电位的集结装置，而且很明显也是化学过程的表面活性催化剂。这种化学过程只能在气、液、固三相界面上发生。

因此，要顺利地建立这类体系（包含三相界面的体系），在很大程度上取决于选作电极材料的金属。最适宜用作氢电极的金属可能是铂。但它对于氧电极反应



来说，就未必是最好的了。

到目前为止，我们所讨论的过程仅涉及可逆电极反应，即当电池内没有电流通过，两极的电位差等于其电动势时所发生的反应。实际上任何电池在应用时都不能满足这一条件，因为必须从电池获得电流，而且通常是大量的电流。

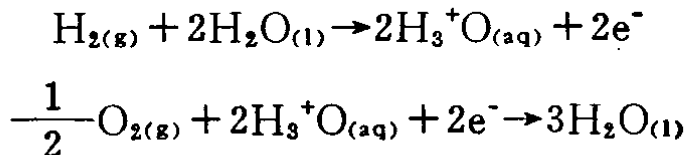
在这种情况下，电极材料或与之接触的气体和溶液中的离子之间不存在平衡，但反应无疑是单向进行的。以上面所举的电极反应为例，反应时有离子生成，然后离子载着电流，横过电池。由于驱动离子需要能量或者是由于在电极表面上或电极附近发生的各种化学重排需要消耗能量，故两极间的电位差将要降低。

这种现象有时候称为极化现象，对这种现象的各种解释将在第四章讨论。在这里我们可以提一下：一般说来，电池输出的电流越大，这种极化作用就越强，或者工作电压降低得越多。由于功率是电位差和电流的乘积，这就意味着在某些情况下，电池输出大电流时所产生的功率将较输出较小电流时的功率为低。并且当电流增大到不能再增加时就会达到一定点，因为由于极化作用（与化学反应动力学或离子移动

的速率有关) 电流将保持一极限值。

四、电池反应的选择

根据上面所作的简单说明, 可以看到: 建立一个电极反应为氢气和氧气分别转化为水合质子和氢氧根离子的电池是颇为容易的, 该电池的示意图如图 1.1 所示。下面两种情况都是可能的, 一种是采用酸性电解质, 其中的水合质子比氢氧根离子多。另一种是采用具有相反特性的碱性电解质。对于酸性电解质来说, 其电极反应为



而对于碱性电解质则为

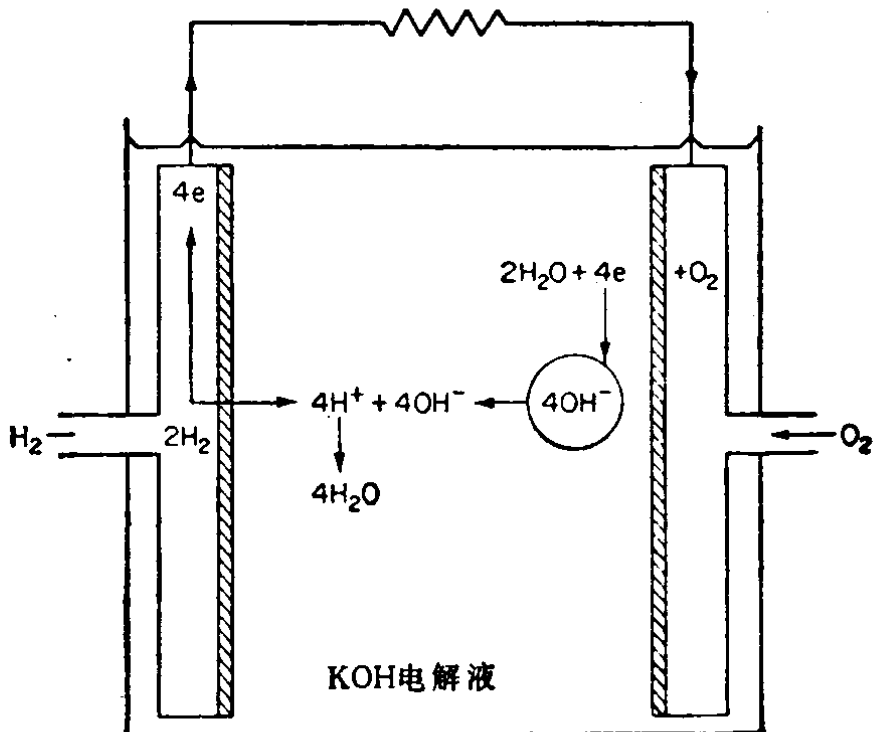


图1.1 氢氧燃料电池中的反应