

燃料電池

吳 壽 松著

水利電力出版社

1.32/214

內 容 提 要

本书扼要介绍了燃料电池的发展情况和它的作用原理,对各种燃料电池的构造作了較詳細說明;关于目前燃料电池存在的問題和改进方向,以及发展远景也都作了綜合敘述。

本书可作为化学电源工作者研究燃料电池的参考。

燃 料 电 池

吳 寿 松 著

*

2726D649

水利电力出版社出版(北京西郊科学路二里沟)

北京市书刊出版业营业許可証出字第105号

水利电力出版社印刷厂排印

新华书店科技发行所发行 各地新华书店經售

*

787×1092 $\frac{1}{32}$ 开本*1 $\frac{1}{2}$ 印張*23千字

1960年3月北京第1版

1960年3月北京第1次印刷(0001—3,430册)

統一书号: 15143·1899 定价(第10类)0.17元



81.32

274

目 录

一、前言.....	2
二、燃料电池的原理.....	4
三、燃料电池制造上存在的一些問題.....	8
四、各种燃料电池.....	10
五、燃料电池原理的特殊应用.....	29
六、結語.....	31
参考文献.....	33

81.32
274

目 录

一、前言.....	2
二、燃料电池的原理.....	4
三、燃料电池制造上存在的一些問題.....	8
四、各种燃料电池.....	10
五、燃料电池原理的特殊应用.....	29
六、結語.....	31
参考文献.....	33

一、前 言

在国家工业化的道路上，电力的生产是一个极重要的问题，因为电力是劳动过程机械化的基础，电的供应直接影响许多有关国家命脉的工业生产部门，所以要求电力生产的增长一定要走在其他工业的前面。苏联共产党二十次代表大会提出，在第五个五年计划中，工业总产值增加60%，但电力生产却增加88%，电力装备增加110%，从这里充分看出，加速发展电力工业的重要意义。在我国，电力生产的增长也是在很快地发展着。

目前，我国电力生产的主要方式是火力和水力，用原子能发电的新事业也正在迅速发展中，将逐步变为主要发电方式。尽管这样，但火力发电仍有许多优点，据某些能量利用研究者的估计，即使在一百年以后，火力发电仍将可能占总发电量的 $\frac{1}{4}$ 左右，所以任何提高火力发电的燃料利用率的方法，不仅在今天，就在将来，也是有它巨大的实际意义的。

现代大规模的火力发电是热电站，就是用煤或气体的燃烧，通过锅炉产生高压蒸汽，推动涡轮机及发电机，这种发电方式所采用的设备都是巨型而复杂的，而且燃料的利用率却不高，大略为30%。虽然，进一步提高热效率是可能的，但由于耐高温高压物料的限制，以及根据热力学定律的推断，要大大的提高燃料利用率，譬如说要求提高到40%以上，从现在看来，可能性是比较小的。因此人们想到，如果直接利用燃料的化学能来发电，不要锅炉，涡轮，转动式发电机等媒介，那末燃料的利

用率就可以大大提高。根据热力学数据可算出几种燃料的化学能，如把它完全变为电能，数值如表 1：

表 1 常用燃料每公斤的理論发电量

炭	一 氧 化 碳	氢	硫
9.10	3.13	33.0	2.5

注：发电量单位——千瓦时；

作用温度——25°C。

表中数值也就是燃料电池的理論发电量。由此可見一公斤炭作为燃料电池的理論发电量近于現代发电站的燃煤利用率的 3 倍左右，当然理論数值很难达到，但是即使能达到 30%~40%，也很可觀了。由于燃料电池有效利用率高，設備簡單，所以在 88 年前俄国科学家巴維尔·尼柯拉耶維奇提出这一理想：以炭为电池的負极，氧为正极，直接发电。后来就有許多科学工作者循着这个方向进行研究。由于我国工业化的迅速发展，电力需要量急增，如果光靠火电、水电来供应，是不够的。應該說，一切有可能进行大規模产生电力的方法都值得考虑和研究。例如，热电偶，离子交換透膜，日光电池，电磁振蕩，热电子放射，燃料电池等。但其中燃料电池的希望是較大的一种；由此不难理解为什么最近会有許多的研究部門及工厂投入了燃料电池的試制及研究，这完全是由于經濟发展对电力的巨大需要而引起的。

但在不久以前，由于有关人員思想解放得不够，多少对燃料电池有点过于神秘的看法，认为既非专家又缺少仪器設備，怎么能进行燃料电池的研究試制工作呢？其实，这是一种保守思想。現在我国已經有一些青年学生，工厂技术人員，試制出来

不少燃料电池的样品。当然，这些样品还远不成熟，但是如果我們大家不怕困难，发动更多一些的人来試驗，相信燃料电池的成功一定是会很快实现的。我写这本小册子的目的，就是想通过对燃料电池的简单介绍，以引起有关同志們对它的兴趣，使更多的人来进行試制工作，为祖国的电源事业增加一点力量。

二、燃料电池的原理

在講燃料电池以前，把电池的基本原理講一下是有用的。所謂电池，是一种用化学方法产生电能的装置，即将化学反应的自由能降低，轉变成成为电能。恩格斯在自然辯証法中也曾提到：电池是一种装置，正如蒸汽机能够把热能轉变为机械能一样，它能够把化学能轉变为电能，但这仅是能量轉变而不是能量增加或减少。

电池的电动势，是由正极負极的电位差决定，現分別談談电极电位的产生原因：

当一块金属放在含有此金属离子的溶液中时，我們設想有一种溶解压，在溶解压的影响下，金属的原子力图成为离子进入到溶液中去，好象盐的晶体溶解或分子由濃度高的地方扩散到濃度低的地方去一样。

另外設想有一种渗透压，即溶液中金属的离子在渗透压的影响下力图还原为金属原子而沉淀出来。

以 p 代表渗透压，以 P 代表溶解压，在溶液中出现有三种情况(見图1)。

如 $p < P$ ，此时金属进入溶液的傾向大，金属成为离子后，电子遺留在金属上，此时金属应带負电。

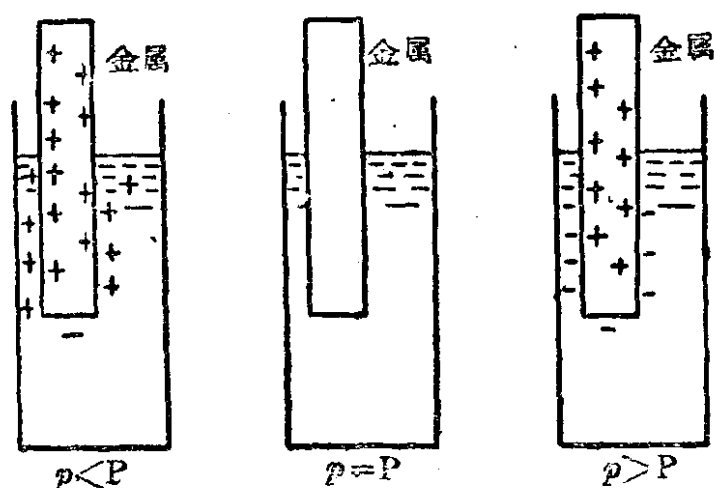


图1 金属在溶液中的情况

如 $p > P$, 此时溶液中离子成为金属的倾向大, 离子是带正电的, 所以此时金属应带正电。

如 $p = P$, 此时金属不呈带电现象。

当然金属与其离子之间存在一定电位, 这是一种情形; 其他可以产生电位的情形还有: 如氧化剂在溶液中的电位, 铂在同名不等价离子中的电位等, 均可用上述理论解释。

将不同电位的电极串联在一起, 就可以成为电池, 如以著名的但尼尔铜锌电池为例, 此电池正极附近为硫酸铜溶液, 电极为铜, 负极附近为硫酸锌溶液, 电极为锌。由于铜离子的渗透压较大, 所以铜带正电, 锌的溶解压较大, 故带负电。当外部导线接通时, 电子不断由锌经过外部导线走向铜极, 其化学反应如下:

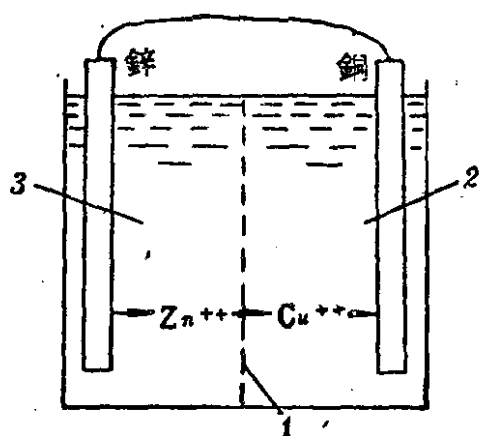
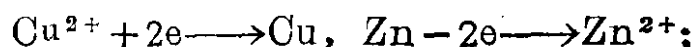


图2 铜锌电池

1—半透膜; 2—硫酸铜溶液;
3—硫酸锌溶液。

总起来是： $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ 。

由上可見，在电池的作用中，正极物質获得电子，負极物質失去电子。

如果我們回忆一下氧化与还原的定义，即元素失去电子叫氧化，获得电子叫还原。我們可以說，当电池作用时，必然正极物質是在还原而負极物質是在氧化，所以說电池的作用是与氧化还原反应密切联系着的。氧化还原反应，是构成电池的基础，理論上說来，任何化学上的氧化还原反应都可能构成电池。

所謂燃燒，实际上就是一种氧化过程，所以广义地說，一切可能氧化的物質都可算是燃料，如煤炭，有机物，大部分金属都是，金属当中象鎂，鈉等，燃燒起来很猛烈，但最普通而大量使用的燃料則是指煤炭。

大家知道每种原子都是由电子与原子核組成的，电子圍繞原子核，分为很多层，其最外层的电子比較不稳定，原子与原子起化学反应时，这些外层电子就会发生交換。当碳与氧化合生成二氧化碳时，碳原子失去一部分电子，这些电子跑到氧原子的外层去了。可以設想，炭在燃燒的时候，有大批的电子移向氧原子，本来电子的移动就是电流，但由于在燃燒时，炭与氧是处在一种互相混合的状态之下，所以此时电子的移动也并无一致的方向，不象一般电流那样是大批电子沿一致的方向运动，所以我們无法察覺到这些电子运动有任何电的效应。这里也可拿分子运动来比方，当一物体的分子都沿同一方向移动或轉动时，就表現为物体的动能，可以从外部察覺到（根据它的速度及質量），但如仅是分子在原地附近振动（指热运动），那末就单独一个分子來說，仍有它的动能，就整个物体來說，就无法察覺它有任何动能，仅有温度較高的表現。

如果想一个办法，使燃燒时发生的电子移动能产生电的效应，我們必須把碳与氧分別放在两处，不使他們直接混合，但通过一种装置(就是电池)，使氧与碳之間仍能交换电子，氧化作用能繼續发生，由于氧与碳既已不在一起，电子交换必須通过外部导綫来进行，这也就是电流。

換句話說，任务就是要制造一种电池，用炭为阴极，用氧为阳极，这种电池也会燃燒，它的产物也仍是二氧化碳，这种电池既沒有火室，巨大的鍋炉，貴重的渦輪及发电机，也沒有由于使用了这些装置而引起的热能損失，这种电池既无火也无烟也不发生噪声和振动。而最主要一点，如果燃料电池能完全制造成功的话，它的燃料利用率比火力发电要大得多。

燃料电池的电压及发电量可按热力学公式計算：

$$E = - \Delta F / nF.$$

式中 E ——电动势，单位伏特；

$-\Delta F$ ——自由能变化，单位卡(自由能，又叫吉函数)；

n ——化学反应用的价数变化；

F ——即法拉第，在此地用96454/4.183。

燃料电池所能发生的最大电能理論上即等于氧化作用的自由能变化 $-\Delta F$ ，現在把几种主要燃燒反应的自由能、电动势列于表2。

当然这个表是指的理論上能够达到的数值，实际的燃料电池的总效率还远达不到表上所列出的数值，我們研究的任务就是尽量提高电池的总效率，使之尽量与理論所揭示的数值接近。

表 2

燃料电池的数据 (O. K. Давтян)

燃料电池的化学反应	反应温度 (°C)	自由能 (卡)	电动势 (伏)	每公斤燃料产生 的电 能 (千瓦时)
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	25°	94011	1.02	9.10
	727°	93371	1.01	9.02
$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	25°	64764	0.720	3.13
	727°	94537	1.025	4.58
$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	25°	123258	1.336	2.58
	727°	92205	0.999	1.90
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	25°	113157	1.227	33.0
	727°	91474	0.991	27.0

三、燃料电池制造上存在的一些问题

理想中的燃料电池很简单，如图 3 所示，但目前实际制造上有很大的困难，因为由图可以看出，必须由炭极释放出电子，经由导线，走向氧极，而氧则在电解质中成为阴离子，走向碳极，生成二氧化碳。不巧碳在常温是一种相当安定的元素，而氧呢也是不容易电离的，更何况它是一种不良导体；大家

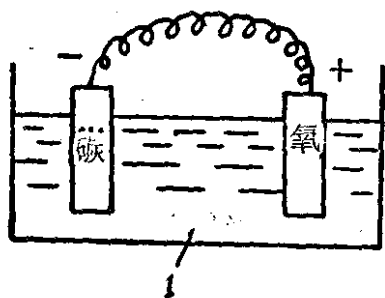


图 3 理想的燃料电池
1—电解质。

知道，作为一个电极，必须是良好的导体，所以上述理想的电池，实际上并不产生电能。

为了使碳与氧活泼起来，必须用提高温度的办法来实现。要使氧电极能导电，必须采用一种能吸住氧而又能导电的物质，当然铂是最好的东西，科学研

究上用的氢电极就是用铂来吸住氢的，但铂的高价排除了它用于燃料电池的可能性（早期的试验性燃料电池如蒙达兰盖的硫酸氢氧电池都是用铂为吸气物的）。现在采用的是活性碳，或添加了接触剂的活性碳，或镍粉，银粉，等等。

由于电池工作温度升高引起的困难有：

1.构成电池的部件特别是金属部分，在高温下很容易损坏，在不多时的工作后就发生电池变形、漏气、软化、电极与电解质接触不良等毛病，碳电极在高温下也可能烧毁。

2.由于工作温度高，不能采用一般电池行之有效的液体电解质，必须采用固体电解质，而固体电解质一般电阻较大，引起电池的內部电能的损失也较大；此外固体电解质的比电阻与工作温度关系很大，工作温度稍有变动，就引起电池内阻较大的变化，电池工作因而不恒定。

3.为了维持工作温度，不得不在外面加热，这样一来，电池的总热效率就大大降低了。

4.生成物是二氧化碳，当它逸出时，如温度很高，势必带走不少热量，这也是损失之一。

5.在高温下，有些电解质也会蒸发，结果组成改变，也有点象一般电池变干枯的现象，使电池失效。

6.目前所谓比较优良的固体电解质，制造成本一般很高。

采用碳作为阴极的更大一个困难是普通价廉的煤，而煤却都含有相当多的灰分，在电池工作中，灰份迅速积累过多，就会使电池不能工作，为此要用经过提纯的无灰煤。当然这种无灰煤的价格很贵，使得电池的运行成本大大升高。

由于直接采用固体碳作为阴极较困难，所以有人想出一些间接的办法，例如先将碳与浓硫酸共热，获得二氧化硫，利用活性碳吸住二氧化硫作为阴极。以氧为阳极，稀硫酸为电解

液，电池的作用生成物是硫酸，此硫酸又可与碳作用再生二氧化硫，循环使用。另一种办法是使碳与水蒸汽作用生成水煤气，利用水煤气作为阴极物质（当然需要导电的载体），气体不含灰份，也比较容易提纯，使用便利。但这些间接方法，除了化学反应并不象理想的那样顺利进行之外，由于作用复杂，热能的损失较大，往往不经济。

电解质根据上面已讲的，在高温下要用固体电解质，但固体电解质阻力较大，适当的選擇配制方法，也是不简单的事，不过最近几年，由于固体物理学的进展，我们对固体电解质的制造技术已有了很大的进展。

燃料电池中比较简单的是所谓氢氧电池或氢氟电池等，这种电池阴阳两极都是气体，所以都可用高吸附性的活性炭作为气体的载体，但载体又不許被电解液所渗透，因为电解液一經渗入载体内部，活性炭便无法吸附气体了。一般对这个问题的解决办法是采用所谓防水剂，但如何使活性炭有很强的防水能力，而又不損害它的吸气性能，这在現在还未能完全解决。

由于以上举的一些困难，現在燃料电池还不能算是一种已經成熟可用的产品，还有待我們进一步努力，克服其缺点，燃料电池才有可能走出实验室，作为发电的一种工具。

四、各种燃料电池

上世紀末以来，各国已試驗过很多种燃料电池，但絕大多數缺少成效。現仅将比較有代表性和較有成效的介紹几种。对仅有历史价值的，談簡單一些，重点放在近代氢氧电池上。

1. 固体燃料电池 在本世紀三十年代以前，固体燃料电池

多采用熔融的电解质如碳酸钠，硝酸钠等，但在高温下(白炽下)维持熔融电解质的稳定工作遭到很大困难，所以德国的鲍尔(Baur)建议放弃熔融电解质，而采取固体电解质，并在1937~1939这一段时间制成一种可注意的电池。如图4。电池用一个小坩埚，坩埚的原料是粘土、二氧化锆、三氧化钨等制成，内径1.2厘米，外径1.3~1.5厘米，高6厘米，在工作温度1100°C时，坩埚的总电阻为2欧姆。坩埚内装碳粉，并嵌在一个陶制或粘土坩埚中间，并填以锻烧过的 Fe_3O_4 片。

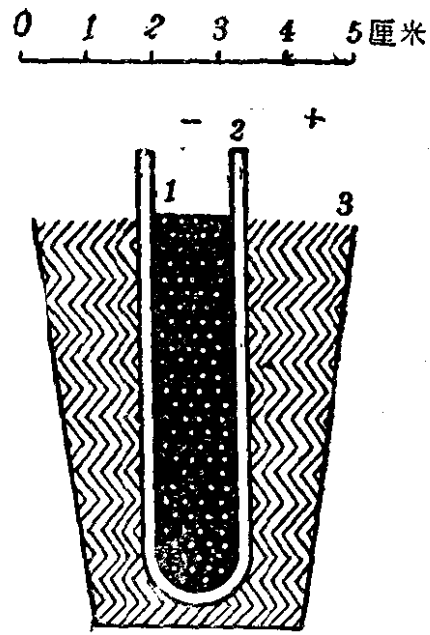


图4 鲍尔电池

1—碳；2—坩埚；3—氧化铁。

在碳粉与坩埚之间，有一卷铁丝作为导线，也即负极，坩埚外面的 Fe_3O_4 是正极。

使电池开始工作，要将温度提到1,100°C以上，此时坩埚即起固体电解质的作用。

研究的结果表明，虽然炭与氧在1,000°C以上，化合的理论电动势为1伏，但在本电池实际上则为0.7伏，这种电池没有极化作用，所以负荷增加时输出电能也增加（当然不是无限制的增加，因为还有内电阻的影响），当电池在0.7伏下工作时，功率为1.33千瓦/米³。

电池的缺点是：坩埚的导电性能逐渐变劣，可能是电解质在高温下发生破坏的结果。此外，电池必须使用无灰碳，成本很高，是一个不易克服的困难，导出线用铁丝很易烧坏。

并且我们知道，由于电池在1,000°C以上工作，所生成物并

非 CO_2 而是 CO ，必須設法利用，否則耗損过大。因此鮑爾建議，為了利用 CO 或其他可燃氣體，可將坩堝內的碳代以顆粒狀鐵。這樣，他的電池就成為用一氧化碳的燃氣電池。

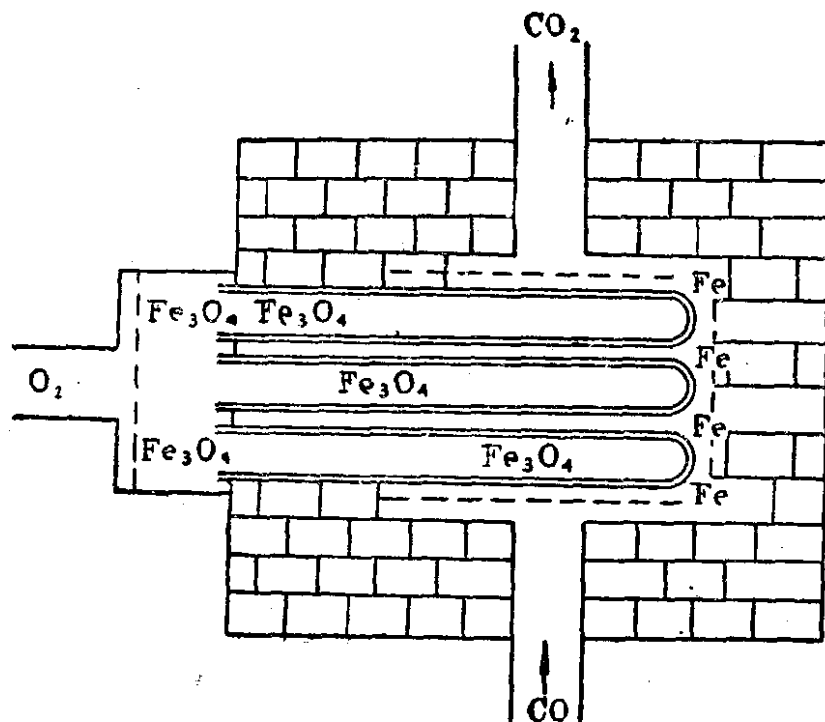


圖 5 鮑爾燃氣電池

據鮑爾計算，這一電池的功率可達 1 千瓦/米³，但嚴重的缺點是坩堝很脆，易損壞，壞後又不易修理，而燃料電池如果正式供電，必須要求要有很大的運行可靠性才成。

除熔融電解質的固體燃料電池外再談談愛倫堡 (Ehrenberg) 電池，它使用熔融的銀作為氧的載體，在 1,000°C 時銀可溶解十倍體積的氧，去極作用良好，電解質是矽酸鈉冰晶石與氧化鋁的混合物，這一種電池當每平方米面積通過 500 安培時，端電壓降不過 20%。電氣性能良好，它的缺點主要是由於需在高溫下工作 (1,000°C)，所以與鮑爾電池有類似處，並且由於用銀為電極，電池的成本很高。

固体燃料电池的研究工作，有很大一部分是有关电解质方面的較新的看法，认为用高純度的氧化鎂 (MgO) 与 碳酸鋰 (Li_2CO_3) 碳酸鈉 (Na_2CO_3) 的混合物效果較好。

所謂固体电解质，照現在的看法实在并不是真正的固体，而是一种由高熔点物质(如氧化鎂)构成骨架，中間填充着粘度很高的熔融物(如碳酸盐)。

对固体电解质的要求是：(1)在高温下不损坏；(2)导电良好，特别是在不太高的温度之下能有适当的导电性；(3)能使化学反应进行。

鮑尔 (Baur) 是研究固体电解质的先行者，他制造固体燃料电池时用的坩堝，就是一种固体电解质，含 85% 的 ZrO_2 及 15% Y_2O_3 ，以后苏联达夫江对固体电解质作了較彻底的研究，他使用的原料是独居石(含 ThO_2 3%~4% 矽鈾土 15~20%)，碳酸鈉，鈉玻璃，氧化鈣，氧化鎢等。

上項原料适当配合，經過研細，混合，鍛燒，就成了固体电解质。

达夫江研究的結果认为下列配方是比較好的：

碳酸鈉	43%；
鍛燒过的独居石	27%；
三氧化鎢	20%；
鈉玻璃	10%。

它的电阻率如表 3。

由表可見，这种电解质即使在較低温度时，阻力还不小，容易进入工作，而据实验，即在 900°C 以上也不軟化。在制造这些固体电解质时是用下列方法：

按配方的料粉先磨細混合，然后加入少量水，在圓形模子

表 3

溫 度 (°C)	电 阻 率 (欧)		溫 度 (°C)	电 阻 率 (欧)	
	鍛 烧 前	鍛 烧 后		鍛 烧 前	鍛 烧 后
450	500	—	700	13.6	3
500	130	35	750	9.0	2.2
550	30	10	800	5.2	1.6
600	20	6	850	2.6	1.4
650	18.8	4.2	900	1.2	1.2

內压成圓餅，在200°C下干燥5小时，上下面敷以薄层石墨，在坩堝內通电加热，俟冷取出，即得一种餅状硬片。这种电解质在低温下几乎不导电，这說明它不具有电子导电性，但在温度升高后，导电性很快提高，說明它具有离子导电性。

据近期的美国資料报导，采用了以高純度的氧化鎂为基础的固体电解质，在氧化鎂粒子之間，充滿着相等分子的碳酸鋰及碳酸鈉，在高温下，这些碳酸盐是作为融熔状态而存在，所以导电良好，但融熔盐类沒有机械强度，氧化鎂粒子在此就起骨架作用。

必須注意，固体电解质不能任意选择低融点盐类，必須用碳酸盐类。在以后的章节中，我們將解釋必須如此的原因，这主要是由于燃料电池的化学反应需要有碳酸根离子的存在。

2. 氧化还原电池 由于直接利用煤炭的固体燃料电池遭到很大困难，有人想出了所謂氧化还原电池如图 6。

阴极室装的是二氯化錫溶液，阳极室装的是溴水，两个电极是碳或鉑。

阴极室的化学反应是二价錫离子把电子授給碳电极而变成