

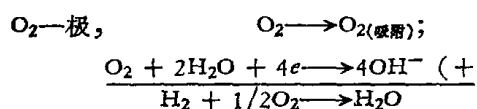
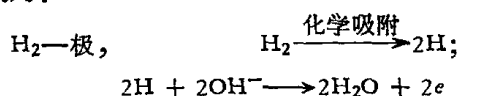
常压氢氧燃料电池的研究

(第 I 报)

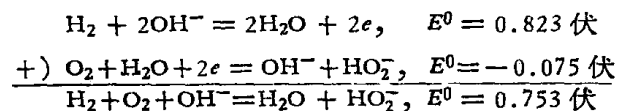
李春糖 朱葆琳 張大煜

氢氧电池是燃料电池中最古老的形式之一,其中以貝康的高压电池成效較大^[1],它系以两层不同孔径的镍板作电极,在 40 大气压 200℃ 下操作,效率虽較高,但設備极为庞杂^[2,3]。近年来,常压、常温电池逐渐受到了重視。作者也选择了常压、90℃ 的氢氧电池作为研究对象。

一般认为,氢氧燃料电池的总反应为 $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ 。根据其自由能的数据,在 90℃ 时的电动势应为 1.2 伏。在碱性溶液中,两极的反应分别为:



若以 35% KOH 溶液为电解质,则可计算出在 90℃ 时, H_2 —极的电位为 -0.9 伏(氢标尺),则 O_2 —极的电位应为 +0.3 伏。但实际上 O_2 —极电位都不能达到以上数值,而向負值方面移动了 0.27~0.30 伏。作者在镍多孔电极上进行了验证, O_2 —极有下面的平衡存在: $O_2 + H_2O + 2e = OH^- + HO_2^-$, 即 O_2/H_2O_2 的平衡电位代替了 O_2/OH^- 的平衡电位,从而使其热力学电位下降。作者拟定了另外一个方案来计算:



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[HO_2^-]}{P_{H_2} \cdot P_{O_2} [OH^-]}$$

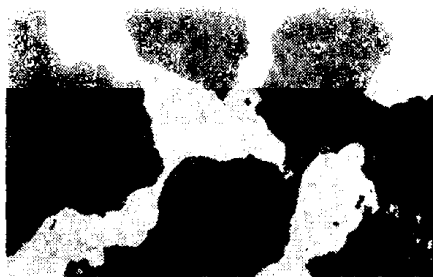
即应以 $H_2 + O_2 + OH^- = H_2O + HO_2^-$ 的总反应代替 $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ 的反应。但該式这样写法,并不意味着在反应过程中在不断消耗 OH^- 与不断生成 HO_2^- 。由于 HO_2^- 的不稳定性而处于部分分解的状态 ($HO_2^- \rightleftharpoons OH^- + 1/2O_2$),而使 HO_2^- 与 OH^- 的浓度在一定条件下会处于定态。因此在电池的操作过程中,消耗的仍是氢气与氧气。正由于 HO_2^- 的分解在动力学上是迟緩的,才导致其电动势比 1.2 伏低,又由于它部分分解,其浓度恒低于标准态,所以也得不到上面的计算值,一般落在 0.9~1.2 伏間,这将視 H_2O_2 的浓度而定。

当前在低温氢氧电池中的关键性問題仍是电极反应的速率太慢,即单位面积的电流总嫌偏低。要提高反应速率則必須考虑下面二个問題^[4]:一是电极的容量因素,即这种气体扩散电极的良好结构,其中包括有三相間反应的机制;二是电极反应的强度因素,其中包括催化作用与催化剂的选择。作者采取稳定的电极成型工艺以孤立前者,着重研究后者的某些方面。

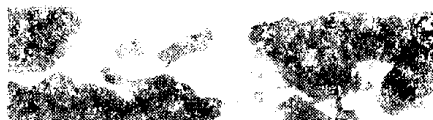
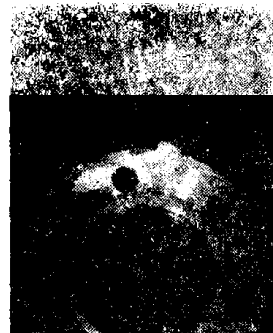
一 稳定的工艺与电池的性能試驗

以視比重在 1~2 間的镍粉与一定粒度的炭酸氢铵相混,在直径为 5cm 的模具内压型后,在表面上撒上一层一定量的一层镍粉,再压紧,在 800° 氢气流中燒結,所得多孔极板的截面如图 1。

将多孔的镍板中的空气抽出后,浸入一定比例的醋酸镍与醋酸铵混合溶液中使之活化,干燥后,再浸入草酸溶液使轉化成对应的草酸盐,再經干燥,然后于 310~330℃ 抽空分解,冷却后取出。



电极粗孔边的显微结构 (×100)



电极粗孔边的显微结构 (×100)

在电极活化过程中，由于电极表面形成了一层氧化膜，使电极的活性降低。为了恢复电极的活性，需要进行活化处理。活化处理的方法有多种，如化学活化、电化学活化等。本文主要介绍电化学活化方法。电化学活化是在一定的电位下，对电极进行长时间的通电处理，使电极表面的氧化膜被还原，从而恢复电极的活性。本文的实验结果表明，电化学活化对提高电极的活性效果显著。

电极的活化时间，根据表中列出的

	未活化的极板				已活化的极板			
电流密度 mA/cm ²	0	90(短路)	45~60		0	220(短路)	100~130	
端电压 (伏)	0.90	—	0.50		0.90	0.26	0.50	
H ₂ —极—— 甘汞电极(伏)	-1.13	-0.73	-0.89	H ₂ —极过电 位 0.24	-1.15	-0.63	-0.95	H ₂ —极过电 位 0.20
O ₂ —极—— 甘汞电极(伏)	-0.23	-0.53	-0.36	O ₂ —极过电 位 0.16	-0.25	-0.47	-0.45	O ₂ —极过电 位 0.20
操作时间		10 分钟 后 H ₂ —极 活性有下降	6 天				5 天	

试验条件: 90°C; H₂ 压 20~30cm Hg 柱; O₂ 压 60~80cm Hg 柱; 碱液浓度 35% KOH 溶液; 电极厚度 ~3mm; 操作面积 10~12cm²; 甘汞电极电位 +0.242 伏

数据的分析与处理:

1. 静态时, H₂ 极的电位为 $-1.13 + 0.24 = -0.89$ 伏 (氢标尺), 这已达到热力学上的可逆值了。O₂—极电位则为 $-0.23 + 0.24 = +0.01$ 伏。对 O₂/OH⁻ 平衡而言, 尚差 0.29 伏。这是由于 O₂/H₂O₂ 的平衡代替了 O₂/OH⁻ 平衡的缘故。但可用此数据反

过来计算此时 HO₂⁻ 的浓度, 得到 $[HO_2^-] = 10^{-4} - 10^{-5} M$ 。因此, 找一个使 H₂O₂ 快速分解的催化剂, 是可使 O₂—极电位升高的^[5]。

2. 活化后, 电池的輸出电流较未活化者约大 1

* 表内数据, 为白天操作所得, 晚上则停止通气。

倍,这是浸渍催化剂的结果。在开路时,电池的电流效率为 $0.9/1.2=75\%$;当电流密度为 $95\sim 110\text{ mA/cm}^2$ 时,能效率则为 $0.5/1.2=42\%$ 。由于极化电位降低了 0.4 伏。作者作了计算,其中欧姆极化电位降与浓差极化电位降约占 14%,其余 86% 为活化电位降。活化极化在全部极化中,占有很重要的地位。

3. 电池的寿命在一周内无显著下降。另一组电池操作了 45 天,活性约下降 20%。看来, 90°C 的

电池,氧极的氧化问题并不是特别重要的^[2]。

二 异相催化剂的研究

由上面看出,电极的活性与表面积有密切关系。由于高温烧结所得的电极,活性损失很大,因此必须进一步浸渍催化剂。作者系统地研究了兰格貝克 Ni—MgO 混合催化剂^[6,7],并把它沉积于电极上,浸渍的工艺如前。浸醋酸盐与硝酸盐者,干燥后,都再浸草酸,使之转变成草酸盐,再经干燥分解,其条件与数据如表 2 和表 3。

表 2 电极的活化条件

编 号	浸渍溶液组成份 NiAc ₂ —MgAc ₂	浸 渍 工 艺	分 解 温 度	分 解 条 件
6201	Ni:Mg = 85:15	H ₂ —极 90° 烘干 O ₂ —极 90° 烘干	310~330°	抽空分解
6202	同 上	H ₂ —极 60° 烘干 O ₂ —极 90° 烘干	同 上	同 上
6203	同 上	H ₂ —极 90° 烘干 O ₂ —极 60° 烘干	同 上	同 上
6204	同 上	煮沸至干	同 上	同 上
6205	同 上	H ₂ —极 90° 烘干 O ₂ —极 60° 烘干	同 上	CO ₂ 气氛
6206	同 上	同 上	同 上	H ₂ 气氛
6207	NiAc ₂ :MgAc ₂ Ni:Mg = 1:1	同 上	同 上	抽空分解
6208	NiAc ₂ 100%	同 上	同 上	同 上
6209	Ni(NO ₃) ₂ :Mg(NO ₃) ₂ 85:15	同 上	同 上	同 上
6210	Ni(NO ₃) ₂ :Mg(NO ₃) ₂ 1:1	同 上	同 上	同 上

数据的分析与处理:

1. H₂—极以 90°C 干燥者为最佳, O₂—极则 60°C 干燥者为最佳,如 6203 组电池。因在热分解前, 90°C 干燥的醋酸镍镁混合盐处于脱水态, 60°C 干燥的是处于含水结晶态。热分解后,催化剂的分散度与缺陷结构也不一样,可根据其 X-射线粉末照象图来判断。 60°C 分解者,晶体较不够完整,缺陷结构较严重,这对氧极反应特别有利;反之,则对氢极反应有利。

又如 6204 的催化剂,由于制备该剂的条件为煮沸至干,因而分散度减小了,于是使两极活性都降低。

2. 在 CO₂ 气氛中分解者(6205), H₂—极无活

性。这是由于催化剂表面为 CO₂ 化学吸附所复盖,因而阻止了氢的化学吸附。浸硝酸盐的催化剂, H₂—极也无活性,这可能是由于少量的 NO₂ 气使其活性中心中毒。

3. 在混合催化剂中,以 Ni, Mg 克分子比为 85:15 时较佳。若 Mg 的比例达到 50%,则氢极无活性(6207)。若毫无 Mg 的成分,则催化剂寿命较差(6208)。MgO 本身并无活性,主要起一个高度分散的作用。

由此可见, H₂—极的吸附很重要,对电极表面要求很高;而 O₂—极对此等因素,则不甚重要。

本文第 II 报将讨论氢、氧两极的动力学过程及在溶液中加入某种添加剂对电极反应的影响。

表3 电池的性 能

电池编号	电 流 密 度 (mA/cm ₂)								
	0	10	20	30	40	50	60	70	80
6201	H ₂ —极—甘汞电极	-1.14	—	-1.10	—	-1.05	—	-0.99	-0.95
	O ₂ —极—甘汞电极	-0.24	—	-0.34	—	-0.41	—	-0.49	-0.55
	η_{H_2}	0	—	0.04	—	0.09	—	0.15	0.19
	η_{O_2}	0	—	0.10	—	0.17	—	0.25	0.31
6202	H ₂ —极—甘汞电极	-1.15	—	-1.05	-1.02	-0.96	-0.91	-0.86	—
	O ₂ —极—甘汞电极	-0.27	—	-0.36	-0.40	-0.46	-0.49	-0.55	—
	η_{H_2}	0	—	0.10	0.13	0.19	0.24	0.29	—
	η_{O_2}	0	—	0.09	0.13	0.19	0.22	0.28	—
6203	H ₂ —极—甘汞电极	-1.17	—	—	-1.11	—	-1.06	-1.06	-1.00
	O ₂ —极—甘汞电极	-0.28	—	—	-0.35	—	-0.40	-0.43	-0.46
	η_{H_2}	0	—	—	0.06	—	0.11	0.11	0.17
	η_{O_2}	0	—	—	0.07	—	0.12	0.15	0.18
6204	H ₂ —极—甘汞电极	-1.14	-1.04	-1.01	—	-0.88	—	-0.86	—
	O ₂ —极—甘汞电极	-0.28	-0.36	-0.43	—	-0.55	—	-0.66	—
	η_{H_2}	0	0.10	0.13	—	0.26	—	0.28	—
	η_{O_2}	0	0.08	0.15	—	0.27	—	0.38	—
6205	H ₂ —极—甘汞电极	-1.18	-1.02	-0.94	-0.89	5分钟后, H ₂ 极活性下降			
	O ₂ —极—甘汞电极	-0.28	-0.34	-0.37	-0.39				
	η_{H_2}	0	0.16	0.24	0.29				
	η_{O_2}	0	0.06	0.09	0.11				
6206	H ₂ —极—甘汞电极	1.16	—	-1.06	-1.02	-0.96	-0.90	-0.83	-0.78
	O ₂ —极—甘汞电极	0.26	—	-0.38	-0.42	-0.46	-0.50	-0.55	-0.60
	η_{H_2}	0	—	0.10	0.14	0.20	0.26	0.33	0.38
	η_{O_2}	0	—	0.12	0.16	0.20	0.24	0.29	0.34
6207	H ₂ —极—甘汞电极 O ₂ —极—甘汞电极 η_{H_2} η_{O_2}		H ₂ —极无活性						
6208	H ₂ —极—甘汞电极	-1.17	—	稍长期操作后, H ₂ 极、O ₂ 极活性都下降				-0.97	
	O ₂ —极—甘汞电极	-0.26	—					-0.47	
	η_{H_2}	0	—					0.20	
	η_{O_2}	0	—					0.21	
6209 6210	H ₂ —极—甘汞电极 O ₂ —极—甘汞电极 η_{H_2} η_{O_2}	H ₂ 极无活性							

- [1] F. T. Bacon, British Patent, No. 667298 (Feb, 1952).
 [2] F. T. Bacon, British Patent, No. 925661 (Mar, 1955).
 [3] F. T. Bacon, Fuel cells, P. P. 51—78.
 [4] Fuel cells, P. P. 150—153.

- [5] Karl Kordesch, Fuel cells, (1960) P. P. 11—22.
 [6] В. Лангенбек, Проблемы кинетики и катализа. X. 441—450.
 [7] В. Данеш, Проблемы кинетики и катализа X. 450—458.