

# Chapter 1

## 燃料電池概述

- 1-1 原理、特點、分類與應用
- 1-2 電化學熱力學
- 1-3 電極過程動力學
- 1-4 多孔氣體擴散電極
- 1-5 電催化與電催化劑
- 1-6 電解質與隔膜
- 1-7 雙極板與流場
- 1-8 電池組的相關技術
- 1-9 燃料電池系統
- 1-10 燃料電池的效率

## 1-1 原理、特點、分類與應用<sup>[1]</sup>

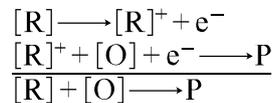
### 1 原理

燃料電池是一種能量轉換裝置。它按電化學原理，即電池（如日常所用的鋅錳乾電池）的工作原理，等溫地把儲存在燃料和氧化劑中的化學能直接轉化為電能。

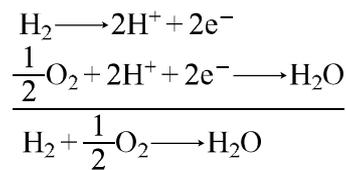
對於一個氧化還原反應，如：



式中，[O]代表氧化劑，[R]代表還原劑，P 代表反應產物。原則上可以把上述反應分為兩個半反應，一個為氧化劑[O]的還原反應，一個為還原劑[R]的氧化反應，若  $e^-$  代表電子，即有：



以最簡單的氫氧反應為例，即為：



如圖 1-1 所示，氫離子在將兩個半反應分開的電解質內遷移，電子透過外電路定向流動、作功，並構成總的電的回路。氧化劑發生還原反應的電極稱為陰極，其反應過程稱為陰極過程，對外電路按原電池定義為正極。還原劑或燃料發生氧化反應的電極稱為陽極，其反應過程稱為陽極過程，對外電路定義為負極。

燃料電池與傳統電池不同，它的燃料和氧化劑不是儲存在電池內，而是儲存在電池外部的貯罐中。當它工作（輸出電流並作功）時，需要不間斷地向電

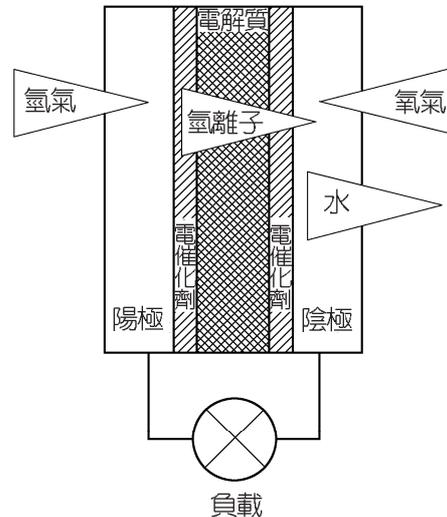


圖 1-1 燃料電池工作原理示意圖

池內輸入燃料和氧化劑，並同時排出反應產物。因此，從工作方式上看，它類似於傳統的汽油或柴油發電機。

由於燃料電池工作時要連續不斷地向電池內送入燃料和氧化劑，所以燃料電池使用的燃料和氧化劑均為流體（即氣體和液體）。最常用的燃料為純氫、各種富含氫的氣體（如重組氣）和某些液體（如甲醇水溶液）。常用的氧化劑為純氧、淨化空氣等氣體和某些液體（如過氧化氫和硝酸的水溶液等）。

## 2 特點

### (1) 高效

燃料電池按電化學原理等溫地直接將化學能轉化為電能。在理論上它的熱電轉化效率可達 85~90%。但實際上，電池在工作時由於各種極化的限制，目前各類電池實際的能量轉化效率均在 40~60% 的範圍內。若實現熱電聯供，燃料的總利用率可高達 80% 以上。

### (2) 環境衝擊低

當燃料電池以富氫氣體為燃料時，富氫氣體是透過礦物燃料來製取的，由於燃料電池具有高的能量轉換效率，其二氧化碳的排放量比熱機過程減少 40% 以上，這對緩解地球的溫室效應是十分重要的。由於

燃料電池的燃料氣在反應前必須脫除硫及其化合物，而且燃料電池是按電化學原理發電，不經過熱機的燃燒過程，所以它幾乎不排放氮氧化物和硫氧化物，減輕了對大氣的污染。當燃料電池以純氫為燃料時，它的化學反應產物僅為水，從根本上消除了氮氧化物、硫氧化物及二氧化碳等的排放。

### (3) 安靜

燃料電池按電化學原理工作，運動元件很少。因此它工作時安靜，噪音很低。實驗顯示，距離 40 kW 磷酸燃料電池電站 4.6 m 的噪音水準是 60 dB。而 4.5 MW 和 11 MW 的大功率磷酸燃料電池電站的噪音水準已經達到不高於 55 dB 的水準。

### (4) 可靠性高

鹼性燃料電池和磷酸燃料電池的運行均證明燃料電池的運行高度可靠，可作為各種應急電源和不間斷電源使用。

## 3 分類

迄今已研究開發出多種類型的燃料電池。最常用的分類方法是按電池所採用的電解質分類。據此，可將燃料電池分為鹼性燃料電池，一般以氫氧化鉀為電解質；磷酸型燃料電池，以濃磷酸為電解質；質子交換膜燃料電池，以全氟或部分氟化的磺酸型質子交換膜為電解質；熔融碳酸鹽型燃料電池，以熔融的鋰—鉀碳酸鹽或鋰—鈉碳酸鹽為電解質；固體氧化物燃料電池，以固體氧化物為氧離子導體，如以氧化釷穩定的氧化鋯膜為電解質。有時也按電池溫度對電池進行分類，分為低溫（工作溫度低於 100°C）燃料電池，包括鹼性燃料電池和質子交換膜燃料電池；中溫燃料電池（工作溫度在 100~300°C），包括培根型鹼性燃料電池和磷酸型燃料電池；高溫燃料電池（工作溫度在 600~1000°C），包括熔融碳酸鹽燃料電池和固體氧化物燃料電池。

各種燃料電池的技術狀態見表 1-1。

表 1-1 燃料電池的技術狀態

類型	電解質	導電離子	工作溫度 (°C)	燃料	氧化劑	技術狀態	可能的應用領域
鹼性燃料電池	KOH	OH <sup>-</sup>	50~200	純氫	純氧	1~100 kW 高度發展、高效	航太，特殊地面應用
質子交換膜燃料電池	全氟磺酸膜	H <sup>+</sup>	室溫~100	氫氣，重組氫	空氣	1~300 kW 高度發展 需降低成本	電動車和潛艇動力源，可移動動力源
直接甲醇燃料電池	全氟磺酸膜	H <sup>+</sup>	室溫~100	CH <sub>3</sub> OH 等	空氣	1~1000 W 正在開發。 攻關：高活性醇氧化電催化劑；阻醇滲透質子交換膜；微型電池結構	微型移動動力源
磷酸燃料電池	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sup>+</sup>	100~200	重組氫	空氣	1~2000 kW 高度發展 成本高，餘熱利用價值低	特殊需求，區域性供電
熔融碳酸鹽燃料電池	(Li, K) CO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	650~700	淨化煤氣，天然氣，重組氫	空氣	250~2000 kW 正在進行現場實驗，需延長壽命	區域性供電
固體氧化物燃料電池	氧化釔穩定的氧化鋯	O <sup>2-</sup>	900~1000	淨化煤氣，天然氣	空氣	1~200 kW 電池結構選擇，開發廉價製備技術。	區域供電，聯合循環發電

#### 4 應用

燃料電池是電池的一種，它具有傳統電池（如鋅錳乾電池）的堆積特性，即可由多臺電池按串聯、並聯的組合方式向外供電。因此，燃料電池既適用於集中發電，也可用作各種規格的分散電源和可移動電源。

以氫氧化鉀為電解質的鹼性燃料電池已成功地應用於載人航太飛行，作為 Apollo 登月飛船和太空飛行器的船上主電源，證明了燃料電池高效、高比能

量、高可靠性。

以磷酸為電解質的磷酸型燃料電池，至今已有近百臺 PC25（200 kW）作為分散電站在世界各地運行。不但為燃料電池電站運行取得了豐富的經驗，而且也證明燃料電池的高度可靠性，可以用作不間斷電源。

質子交換膜燃料電池可在室溫快速啟動，並且可按負載要求快速改變輸出功率，它是電動車、不依賴空氣推進的潛艇動力源和各種可移動電源的最佳候選者。

以甲醇為燃料的直接甲醇型燃料電池是單兵電源、筆記型電腦等供電的優選小型便攜式電源。

固體氧化物燃料電池可與煤的氣化構成聯合循環，特別適宜於建造大型、中型電站，如將餘熱發電也計算在內，其燃料的總發電效率可達 70~80%。熔融碳酸鹽燃料電池可採用淨化煤氣或天然氣作燃料，適宜於建造區域性分散電站。將它的餘熱發電與利用均考慮在內，燃料的總熱電利用效率可達 60~70%。燃料電池的工作原理告訴我們，當燃料電池發電機組以低功率運行時，它的能量轉化效率不僅不會像熱機過程那樣降低，反而略有升高。因此，一旦採用燃料電池組向電網供電，令人頭痛的電網調峰<sup>①</sup>問題將得到解決。

## 1-2 電化學熱力學<sup>[2]\*</sup>

\*本篇節對燃料電池從業人員可以由基礎科學認識燃料電池的熱力學限制、電化學原理以及效率的知識。

### 1 電池電動勢與 Nernst 方程

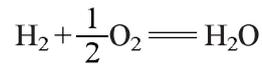
對於一個氧化還原反應。可以將其分解為兩個半反應：還原劑的陽極氧化和氧化劑的陰極還原，並與適宜的電解質構成電池，按電化學方式可逆地實施該反應。由化學熱力學可知，該過程的可逆電功（即最大功）為：

$$\Delta G = -nFE \quad (1-1)$$

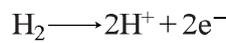
<sup>①</sup>電網調峰指輸配電的電力供應中，調度離峰、尖峰用電的電力調度。

式中， $E$  為電池的電動勢； $\Delta G$  為反應的 Gibbs 自由能變化； $F$  為法拉第常數（ $F=96493 \text{ C}$ ）； $n$  為反應轉移的電子數。該方程是電化學的基本方程，它是電化學與熱力學聯繫的橋樑。

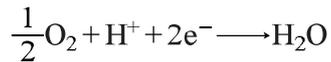
以氫氧反應為例：



當酸為電解質時，陽極過程為：



陰極過程為：



反應過程中轉移的電子數為 2。當反應在  $25^\circ\text{C}$ 、 $0.1 \text{ MPa}$  下實施時，由熱力學手冊可查得若反應生成液態水，則反應的 Gibbs 自由能變化為  $-237.2 \text{ kJ}$ ；若反應生成氣態水，則為  $-228.6 \text{ kJ}$ 。根據式 (1-1) 可計算出電池的可逆電動勢分別為  $1.229 \text{ V}$  和  $1.190 \text{ V}$ 。

由化學熱力學可得知，當反應在恆壓條件下進行時， $\Delta G$  隨溫度變化的關係為：

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

代入式 (1-1)，可得：

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{nF} \quad (1-2)$$

由式 (1-2) 給出電池電動勢與溫度變化的關係。 $\frac{\Delta S}{nF}$  稱為電池電動勢的溫度係數。

$\Delta G$  與反應的焓變  $\Delta H$  和熵變  $\Delta S$  之間的關係為：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-3)$$

由式(1-3)可知，對於任一電池，該過程的熱力學效率（即最大效率）為：

$$f_{id} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H} \quad (1-4)$$

由式(1-4)可知，任一電池過程熱力學效率與 100% 的偏離取決於其過程熵變的大小和符號。由化學熱力學可知，化學反應的熵變主要由反應物與產物的氣態物質的量差值決定。若反應的總氣態物質的量減少，則熵變為負值，熱力學效率小於 100%，並隨著溫度的升高，電池電動勢減小，即電動勢溫度係數為負值；若反應氣態物質的量變化為零，則電池的熱力學效率接近 100%，電池的電動勢隨溫度的變化很小；若反應的氣態物質的量增加，則反應的熵變為正值，電池的熱力學效率大於 100%，即電池過程還吸收環境的熱作功，電池電動勢隨溫度的升高而增加。

由電化學熱力學可知，當反應過程的溫度變化時，如果參加反應的反應物與產物在溫度變化範圍內均無相變，則有：

$$\Delta S = \int \frac{\Delta c_p}{T} = dT \quad (1-5)$$

$$\Delta H = \int \Delta c_p dT \quad (1-6)$$

式中  $\Delta c_p$  為反應的定壓熱容變化。若某物質有相變，則在計算由  $T$  改變引起的  $\Delta H$  變化時，需考慮相變潛熱  $\Delta H_t$  和在相變過程中的熵變  $\Delta H_t / T_t$  ( $T_t$  為相變溫度， $\Delta H_t$  為相變潛熱)。在熱力學數據表中已給出了各種物質在 25°C、0.1 MPa 下的  $\Delta H^0$ 、 $\Delta S^0$ 、 $\Delta G^0$  值和  $c_p$  與溫度的函數關係式：

$$c_p = a + bT + cT^2 \quad (1-7)$$

$$c_p = a + bT + \frac{c'}{T^2} \quad (1-8)$$

式中，係數為  $a$ 、 $b$ 、 $c$  與  $c'$ 。這樣，可以 25°C 為始點，計算任一溫度下的  $\Delta H$  與  $\Delta S$ ，進而計算  $\Delta G$ ，再依據式(1-1)、式(1-4)求出任一溫度下的電池電動勢、熱力學效率等參數。

表 1-2 為幾個典型反應在 25°C、0.1 MPa 下的熱力學與電化熱力學數據。

表 1-2 幾個典型反應的熱力學與電化熱力學數據

反 應	$\Delta H^0$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^0$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$n$	$E^0$ (V)	$\partial E^0 / \partial T$ (mV·K <sup>-1</sup> )	$F_{id}$ (%)
H <sub>2</sub> + 1/2 O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O(l)	-285.1	-237.2	-163.2	2	1.23	-0.85	83
H <sub>2</sub> + 1/2 O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O(g)	-246.2	-228.6	- 44.4	2	1.19	-0.23	94
C + 1/2 O <sub>2</sub> → CO	-110.5	-137.3	89.5	2	0.71	0.74	124
C + O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub>	-393.5	-394.4	2.9	4	1.02	0.01	100
CO + 1/2 O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub>	-282.9	-257.1	- 86.6	2	1.33	-0.45	91

由化學熱力學可知，對於  $i$  種物質構成的體系，第  $i$  種物質的化學勢 (chemical potential)  $\mu$  與體系 Gibbs 自由能的關係為：

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (1-9)$$

$$G_{T, p} = \sum_i \mu_i n_i$$

$\mu_i$  可表示為：

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i \quad (1-10)$$

式中， $a_i$  為第  $i$  物種的活度。對於理想氣體， $a_i$  等於氣體的壓力，即有：

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \quad (1-11)$$

$\mu_i^0$  為  $a_i = 1$ 、對理想氣體  $p_i = 1$  時的化學勢，稱為該物質在標準狀態下的化學勢。它僅是溫度的函數，與濃度和壓力無關。

對任一化學反應過程：

$$\sum v_i A_i = 0 \quad (1-12)$$

式中， $v_i$  是反應式中的計量係數 (stoichiometric factor)，對反應物取負值，對產物取正值。此化學反應過程的 Gibbs 自由能變化，依式 (1-9)、式 (1-10) 有：

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \nu_i \quad (1-13)$$

$$\Delta G = \sum_i \mu_i^0(T) \nu_i + RT \sum_i \nu_i \ln a_i \quad (1-14)$$

對氣體反應有：

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) + RT \sum_i \nu_i \ln p_i \quad (1-15)$$

式中， $\sum_i \nu_i \mu_i^0(T)$  稱為標準 Gibbs 自由能變化，即反應各物質濃度或壓力均為 1 時 Gibbs 自由能改變，用  $\Delta G^0$  表示。由化學熱力學可知：

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (1-16)$$

式中， $K$  為上述反應的平衡常數。

利用式 (1-1)，由上述方程可得：

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \sum_i \nu_i \ln a_i = E^0 - \frac{RT}{nF} \sum_i \nu_i \ln a_i \quad (1-17)$$

對氣體反應：

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \sum_i \nu_i \ln p_i \quad (1-18)$$

式中， $E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$  稱為電池標準電動勢。 $E^0$  僅是溫度的函數，與反應物的濃度、壓力無關。式 (1-17) 或式 (1-18) 即反映電池電動勢與反應物、產物活度或者壓力關係的 Nernst 方程。

## 2 電極電勢與標準氫電極

如前述，當用電解質將任一氧化還原反應分為兩個半反應時，一個為還原反應，一個為氧化反應（即構成一個電池），通稱半反應為半電池或電極。目前通用的表達方法從左至右為電池中兩個電極之一的材料，與其相接觸的電解液，與另一個電極相接觸的電解液，另一電極材料。用豎線或逗號表示相界。當兩電極的電解液不同時，若液體接界電位已消除，用雙實豎線表示，未消除