



五邑大學
WUYI UNIVERSITY

第2章

燃料电池电化学基础

詹云凤

E-mail: zhanyf6@163.com

Tel: 15692005813



- 2.1 电池电动势与能斯特 (Nernst) 方程
- 2.2 电极过程动力学
- 2.3 极化
- 2.4 多孔气体扩散电极



2.1 电池电动势与能斯特方程

➤ 2.1.1 热力学知识回顾

- 热力学第一定律：
- 第一类永动机不可能，对过程能量转换进行计算。

描述：

- 能量守恒定律。
- 能量不能凭空消失，也不能凭空产生，只能以一种形式转换为另一种形式。
- 一个热力学系统内能的变化等于系统吸收的热量减去系统做的功。

$$dU = dQ - dW$$

$$dU = TdS - pdV$$



2.1 电池电动势与能斯特方程

➤ 2.1.1 热力学知识回顾

• 热力学第二定律:

• 第二类永动机不可能

• 虽然能量是守恒的，但是能量的转换都是具有方向性的

描述:

- 热量不能自发从低温传递到高温，而不引起其他变化。（克劳修斯表述）
- 不可能从单一热源吸收热量，使之完全转变成功，而不产生其他影响。

热二律引入了熵的概念

$$S = k \ln \Omega$$

$$dS = \frac{dQ}{T}$$



2.1 电池电动势与能斯特方程

➤ 2.1.1 热力学知识回顾

- 重要公式（勒让德变换）

$$dU = dQ - dW$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$F = U - TS \quad (\text{亥姆霍兹自由能})$$

➔

$$H = U + PV \quad (\text{焓})$$

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (\text{吉布斯自由能})$$

吉布斯自由能：

- 系统减少的内能中可以转化为对外做功的部分。
- 系统对外所做的非体积功只能小于或等于吉布斯自由能的减小值。
- 除了决定一个化学反应中可以提取的最大非体积功，还可以用来决定一个化学反应的自发性。



2.1.1 吉布斯自由能与电压的关系

对于一个氧化还原反应，可以将其分解为两个半反应：还原剂的阳极氧化和氧化剂的阴极还原，并与适宜的电解质构成电池，以电化学方式进行反应。根据化学热力学原理，该过程的可逆电功（即最大功）为：

$$\Delta G = -nFE$$

恒温恒压下，一个系统能输出的最大电功为该过程吉布斯自由能的减少值

式中，**E**为电池的电动势， ΔG 为反应的**Gibbs自由能变化**，**F**为**法拉第常数**（ $F=96493C$ ），**n**为反应转移的电子数。

该方程是电化学的基本方程，它建立了电化学和热力学之间的联系。吉布斯自由能决定了电化学反应的可逆电压。

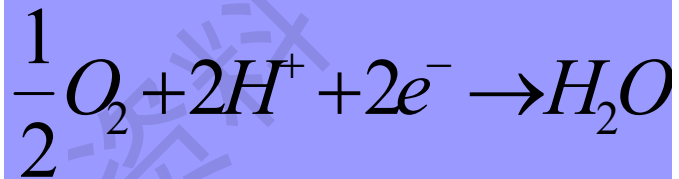


以氢氧反应为例，当电解质为酸时：

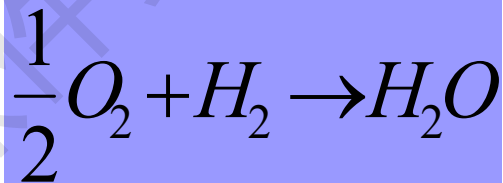
阳极反应：



阴极反应：



总反应：



上述反应中转移的电子数为2。当反应在25 °C、0.1MPa下进行，则由热力学手册可查得，如果反应生成的是液态水，反应的Gibbs自由能变化为-237.2 kJ；如生成的是气态水，则Gibbs自由能的变化为-228.6 kJ。

根据上述公式可求的电池的电动势分别为1.229和1.190V。



2.1.2 电动势随温度的变化

由化学热力学知，当化学反应在恒压条件下进行时，Gibbs自由能的变化随温度的变化关系为：

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

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta S}{nF}$$

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

上式给出了电池电动势随温度变化的关系。 ΔS 大多数为负，该公式表明电动势随温度的升高而减小。但实际燃料电池中呢？

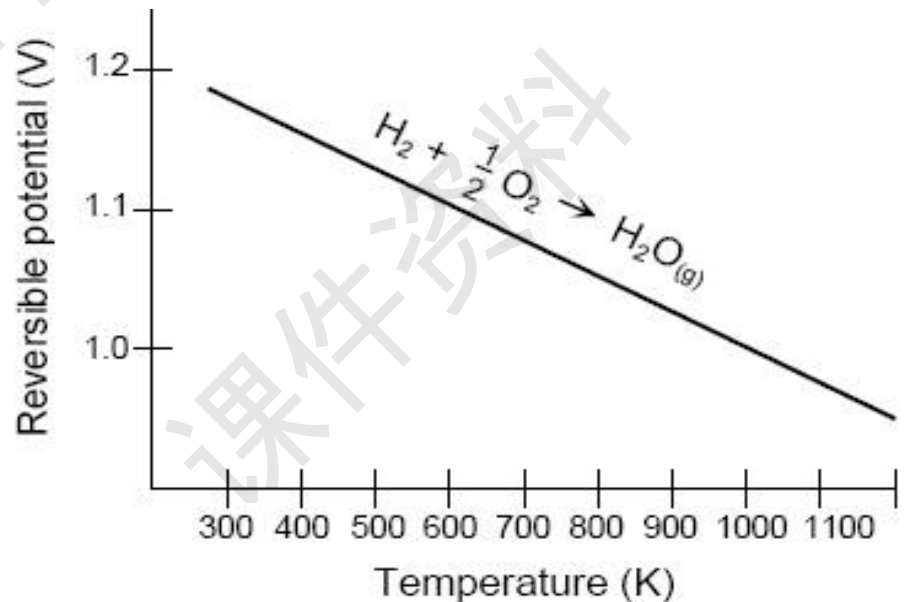
$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$ 称为电池电动势的温度系数。



各种电池反应的理想电势

Temperature	25°C (298K)	80°C (353K)	100°C (373K)	205°C (478K)	650°C (923K)	1100°C (1373K)
Cell Type		PEFC	AFC	PAFC	MCFC	TSOFC
Ideal Voltage	1.18	1.17		1.14	1.03	0.91

右图表示出温度对高温电池理想电势的影响





根据热力学第二定律，对于恒温过程，其吸收或放出的热量为：

$$Q_R = T\Delta S = nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

因而，根据 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ 的符号可以判断电池工作时是吸热还是放热。



➤ 2.1.3 电动势随压强的变化

由化学热力学知，当化学反应在恒温条件下进行时，Gibbs自由能的变化随压强的变化关系为：

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF}$$

上式给出了电池电动势随压强变化的关系，其大小与体积的变化有关。该公式表明电动势随压强的增大而增大。

$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T$ 称为电池电动势的压力系数。



2.1.4 能斯特方程

化学势：
$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_i}, i \neq B$$

(度量了系统的吉布斯自由能随反应体系物质的量的变化)

化学势与活度的关系：

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

对于一般的电池反应：



$$\Delta G = \sum_i \mu_i v_i$$

$$\Delta G = \sum_i \mu_i^0(T) v_i + RT \sum_i v_i \ln a_i$$



2.1.4 能斯特方程

$$\Delta G = \sum_i \mu_i^0(T) v_i + RT \sum_i v_i \ln a_i$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \sum_i v_i \ln a_i = E^0 - \frac{RT}{nF} \sum_i v_i \ln a_i$$



➤ 2.1.4 能斯特方程

吉布斯自由能的变化:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}$$

写成能斯特公式的一般形式:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}$$

其中 E^0 是电池的标准电势。

上式说明, 对于整个电池反应, 其总的电势随着反应物活度或浓度的提高而增加, 随着产物活度或浓度的增加而降低燃料电池的理想性能。它是根据能斯特方程定义所得到的理想电势 E 。



能斯特方程给出了电池的标准电势 E^0 与反应物和产物在一定温度和分压力条件下的理想电势 E 间的关系。

如果已知电池在标准条件下的标准电势，则电池在其它温度和分压力下的理想电压即可有能斯特方程求得。



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}$$

各种电池电化学反应

Fuel Cell	Anode Reaction	Cathode Reaction
Proton Exchange Membrane and Phosphoric Acid	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Alkaline	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
Molten Carbonate	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
Solid Oxide	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

CO - carbon monoxide

CO₂ - carbon dioxide

CO₃²⁻ - carbonate ion

e⁻ - electron

H⁺ - hydrogen ion

H₂ - hydrogen

H₂O - water

O₂ - oxygen

OH⁻ - hydroxyl ion



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^{\gamma} \cdot a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha} \cdot a_B^{\beta}}$$

各种电池反应的能斯特方程表达式

Cell Reactions*	Nernst Equation
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$E = E^{\circ} + (RT/2F) \ln [P_{H_2} / P_{H_2O}] + (RT/2F) \ln [P_{O_2}^{\frac{1}{2}}]$
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_2(c) \rightarrow H_2O + CO_2(a)$	$E = E^{\circ} + (RT/2F) \ln [P_{H_2} / P_{H_2O} (P_{CO_2})_{(a)}] + (RT/2F) \ln [P_{O_2}^{\frac{1}{2}} (P_{CO_2})_{(c)}]$
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$E = E^{\circ} + (RT/2F) \ln [P_{CO} / P_{CO_2}] + (RT/2F) \ln [P_{O_2}^{\frac{1}{2}}]$
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$	$E = E^{\circ} + (RT/8F) \ln [P_{CH_4} / P_{H_2O}^2 P_{CO_2}] + (RT/8F) \ln [P_{O_2}^2]$

(a) - anode

(c) - cathode

E - equilibrium potential

F - Faraday's constant

P - gas pressure

R - universal gas constant

T - temperature (absolute)



2.1.5 燃料电池效率

由热力学知：

对任一电池的**热力学效率**（最大效率）为：

$$f_{id} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

因此，燃料电池的热力学效率与其熵变的大小和符号有关，可能会出现效率大于、等于或小于100%的情况。燃料电池的热力学效率有时会大于100%。

在室温和常压下，氢-氧燃料电池 $\Delta G = -237.3 \text{ KJ}$ ， $\Delta H = -286 \text{ KJ}$ 那么标准状态下氢氧燃料电池的可逆效率为83%。

$$f_{id} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-237.3}{-286} = 0.83$$



➤ 2.1.5 燃料电池的实际效率

由于燃料电池的实际运行并非在理想的可逆条件下，因此燃料电池的实际效率低于其可逆效率，主要原因：

(1) 电压损耗；(2) 燃料利用损耗。

$$\eta_{real} = \eta_{id} \cdot \eta_{voltage} \cdot \eta_{fuel}$$

$\eta_{voltage}$ 为燃料电池的电压效率， $\eta_{voltage} = \frac{\text{实际工作电压 (V)}}{\text{可逆电压 (E)}}$

η_{fuel} 为燃料的利用率，指完全参与反应的燃料占供给电池的燃料的比例。



作业:

已知燃料电池的热力学数据, 如图所示, 求燃料电池电动势和热力学最大效率

燃料电池反应	$\Delta H^0 / (\text{kJ/mol})$	$\Delta S / (\text{J/mol})$	$\Delta G / (\text{kJ/mol})$	n
$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	-285.1	-163.2	-237.2	2
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	-802.4	-4.8	-800.9	8
$\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	-726.8	-81.2	-702.6	6



表 2.1 典型燃料电池反应的热力学与可逆电化热力学数据(298K、0.1MPa)

燃料电池反应	$\Delta H^0 / (\text{kJ/mol})$	$\Delta S / (\text{J/mol})$	$\Delta G / (\text{kJ/mol})$	n	E/V	$\eta_{id}/\%$
$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.1	-163.2	-237.2	2	1.23	83
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-802.4	-4.8	-800.9	8	1.04	100
$\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-726.8	-81.2	-702.6	6	1.21	97
$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$	-282.9	-86.6	-257.1	2	1.33	91
$\text{C}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}$	-110.5	89.5	-137.3	2	0.71	124
$\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$	-393.5	2.9	-394.4	4	1.02	100



2.2 电极过程动力学

2.2.1 法拉第定律与电化学反应速度

当FC工作时，输出电能而对外做功，FC的燃料和氧化剂的消耗量与输出电量之间的定量关系服从法拉第定律。

法拉第第一定律：燃料和氧化剂在FC内的消耗量 Δm 与电池输出的电量 Q 成正比，即：

$$\Delta m = k_e \cdot Q = k_e \cdot I \cdot t$$

其中， Δm 和 Q 分别是反应物的消耗量和产生的电量（单位库仑）， I 是电流强度， t 是时间， k_e 比例系数，是产生单位电量所需的反应物的量，称为电化当量。



法拉第定律反映燃料与氧化剂消耗量与其本性之间的关系。

氢氧燃料电池每输出1法拉第常数的电量（ $26.8 \text{ A}\cdot\text{h}$ 或 96.5kC ），需消耗多少的氢气和氧气？

1.008g氢和8.00g氧



2.2.2 电化学反应速度

与化学反应速度定义一样，电化学反应速度 v 也定义为单位时间内物质的转化量：

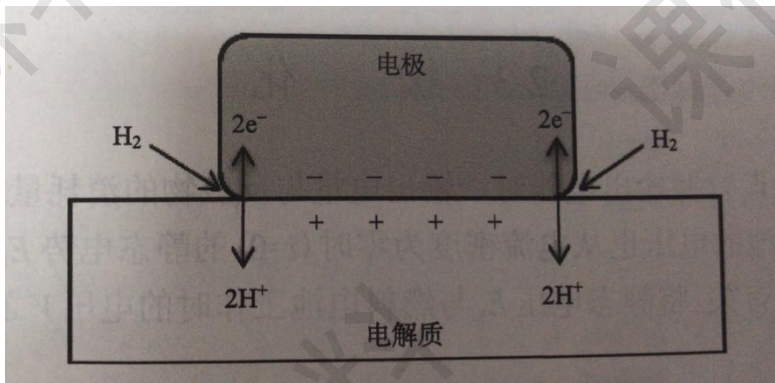
$$v = \frac{d(\Delta m)}{dt} = k_e \frac{dQ}{dt} = k_e I$$

即**电流强度I**可以表示任何电化学反应的速度，这也适合于FC。

如F表示1法拉第常数的电量，则 I/nF （ n 为反应转移的电子数）是用**物质的量**表示的电化学反应速度。



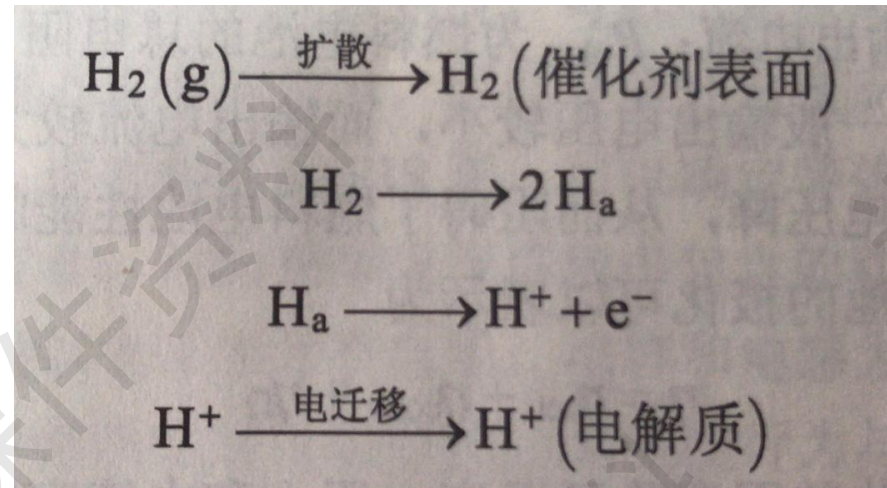
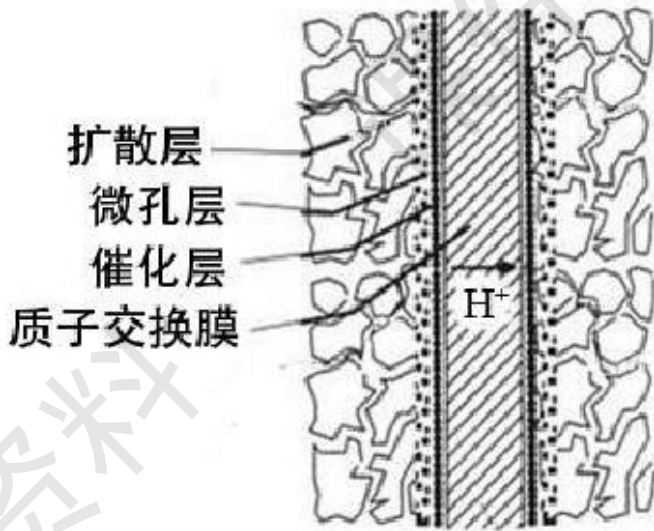
由于电化学反应都是在电极与电解质的界面上进行的，因此，电化学反应速度与界面的面积有关。电流强度I与反应界面的面积S之比即是电流密度，它是单位电极面积上的电化学反应速度。



$$i = \frac{I}{S}$$



FC都是采用**多孔气体扩散电极**，反应是在整个电极的立体空间内的三相（气、液、固）界面上进行的。



对任何形式的多孔气体扩散电极，由于电极反应界面的真实面积是很难计算的，**通常是以电极的几何面积计算电流密度**，所得到的电流密度称为**表观电流密度**。

显然，表观电流密度可以用来表示电化学反应速度。



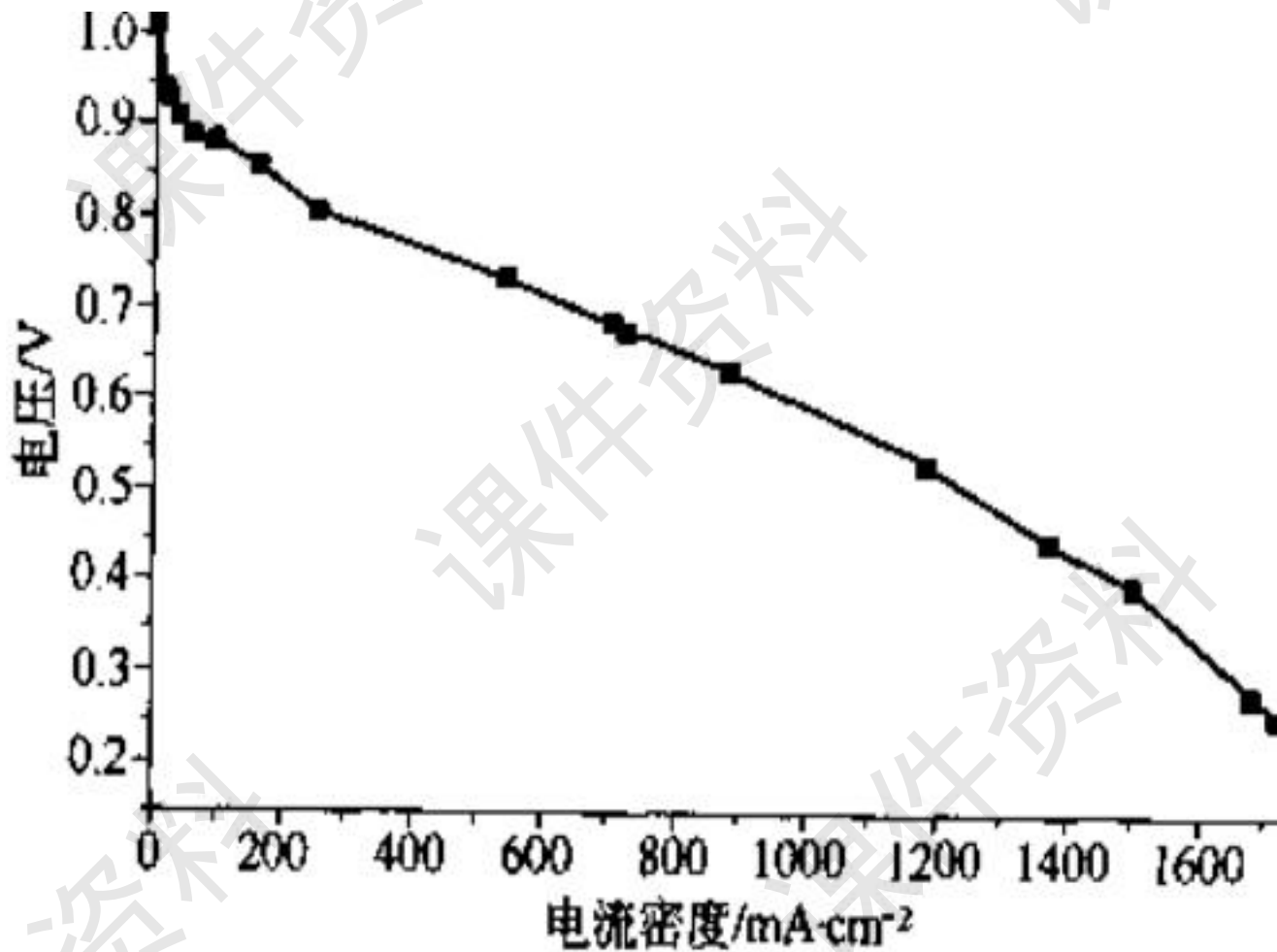
2.3 极化

当FC运行并输出电能时，输出电量与反应物的消耗量之间服从法拉第定律。而FC的电压也从电流密度为零时 ($i=0$) 的静态电势 E_s 降为 V ， V 的值与电化学反应速度有关。将静态电压 E_s 与FC工作时的电压 V 之差定义为极化，即： $\eta = E_s - V$

通常将 V 与 I 的关系曲线称为极化曲线，即伏-安特性曲线 ($V-I$ 或 $V-i$)。



低温氢氧燃料电池的极化曲线





极化是电极由静止状态 ($i=0$) 转入工作状态 ($i>0$) 所产生的电池电压、电极电位的变化。

由于电压与电流的乘积等于功率，再乘以电池运行的时间即为输出电能，所以极化表示电池由静止状态转入工作状态能量损失的大小。因此，要减少极化来降低能量损失。

极化

活化极化

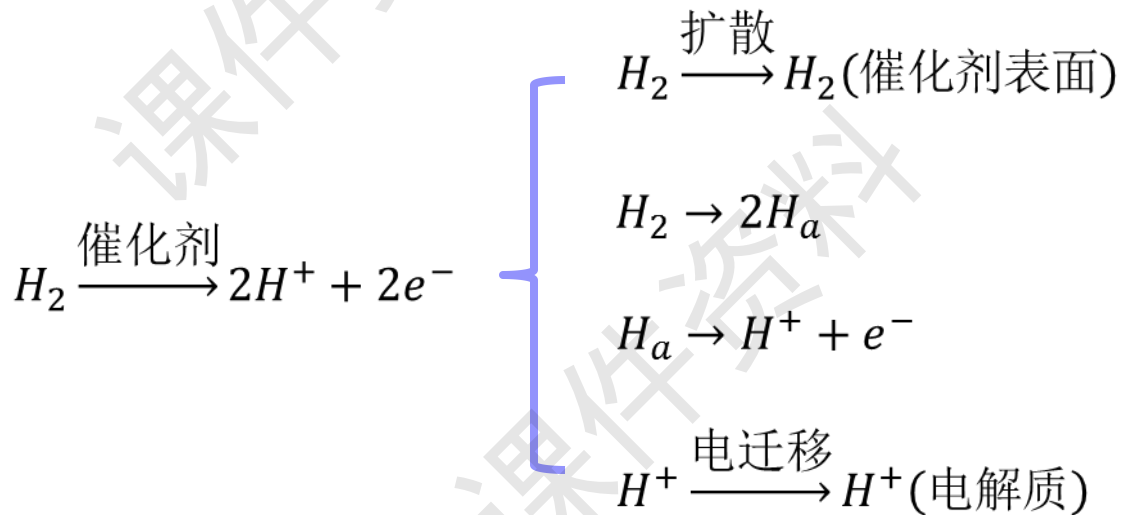
浓差极化

欧姆极化



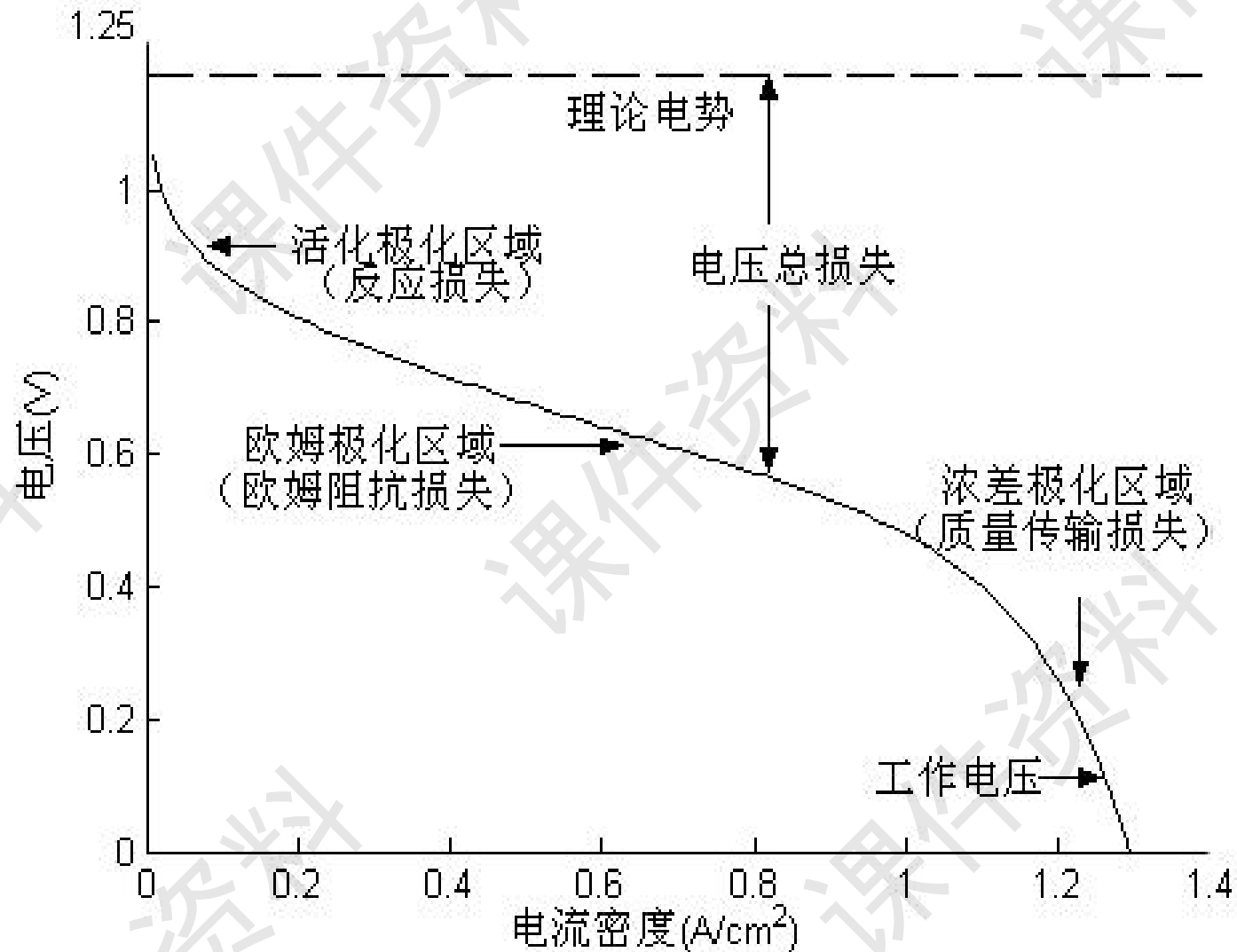
控制步骤

氢氧化电极过程中氢的氧化：



控制步骤：反应速度最慢的步骤，反应消耗的能量最大，用**动力学参数**来处理。

非控制步骤：用**热力学参数**来处理。





2.3.1 电化学极化（活化极化）

任何电极过程均包含一个或多个质点接受或失去电子的过程，由这一过程引起的极化称之为**电化学过电位**或**活化过电位**。

它发生在电极表面上，当电化学反应有缓慢的电极动力学过程控制时，即**电化学极化与电化学反应速度有关**。

与一般化学反应一样，电化学反应的进行也必须克服称之为活化能的能垒-即反应阻力。



2.3.1 电化学极化（活化极化）

电极过程动力学

巴特勒-沃尔默（Butler-Volmer）方程

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right]$$

描述了电极上的电流如何随电极过电位变化，是电化学领域的一个最基本的动力学关系



(1) 低过电位区间 (泰勒展开, 近似)

指数函数泰勒展开
$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

当x非常小时 $e^x \approx 1 + x$

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right]$$

Butler-Volmer方程

$$\approx i_0 \left\{ \left(1 + \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) - \left[1 - \frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\} \approx i_0 \cdot \frac{n F \eta}{RT}$$

$$\frac{\eta_{act}}{i} = \frac{RT}{n F i_0} = R_{act}$$



Butler-Volmer方程
$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right]$$

(2) 高过电位区间

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right] \approx i_0 \cdot e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}}$$

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i \quad \text{令 } a = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0, b = \frac{RT}{\alpha n F}$$

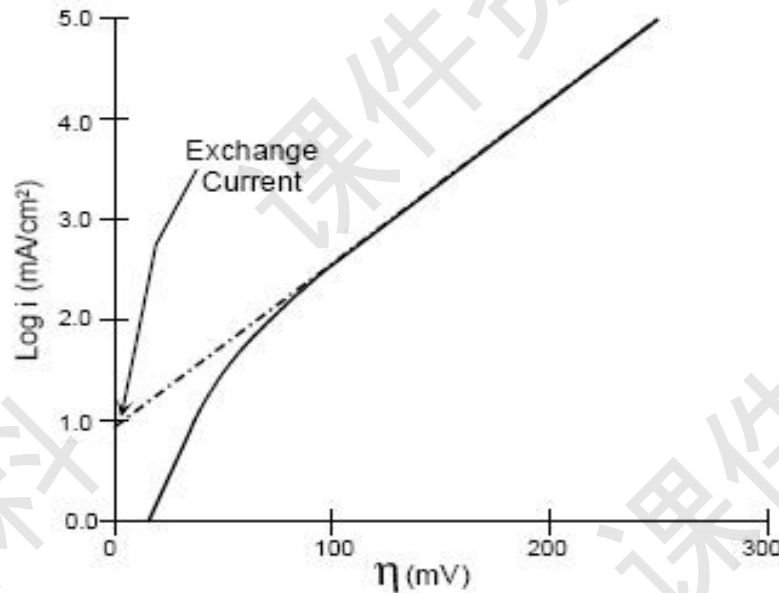
塔菲尔 (Tafel)公式
$$\eta_{act} = a + b \ln i$$



活化过电位的计算：塔菲尔 (Tafel)半经验公式

$$\eta_{act} = a + b \lg i$$

- 降低电极的**Tafel**斜率是降低活化过电位的重要途径。





塔菲尔 (Tafel)公式

$$\eta_{act} = a + b \ln i$$

$$a = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0, b = \frac{RT}{\alpha nF}$$

- 提高交换电流密度 i_0 是降低活化过电位的关键因素

$$i_0 = nFv_1 = nFc_R^* f_1 P_{act} = nFc_R^* f e^{-\frac{\Delta G_1^+}{RT}}$$

思考题？

- 怎样降低活化过电位？
- 提高交换电流密度的方法有哪些？



2.3.2 欧姆极化

欧姆极化是由电解质中的离子或电极中的电子导电阻力引起的。

$$\eta_{\Omega} = IR$$

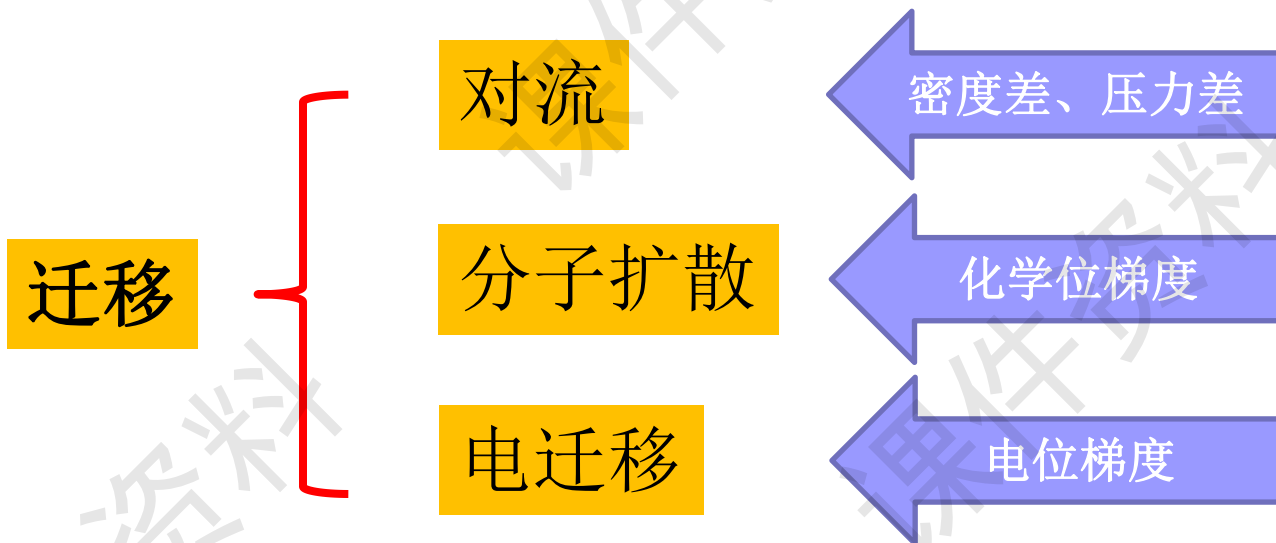
R是总电阻，包括电子、离子和接触电阻。

总之，影响过电位的因素除了温度、压力和电流密度外，还有电极材料，电极的表面状态，电解质的性质等。



2.3.3 浓差极化

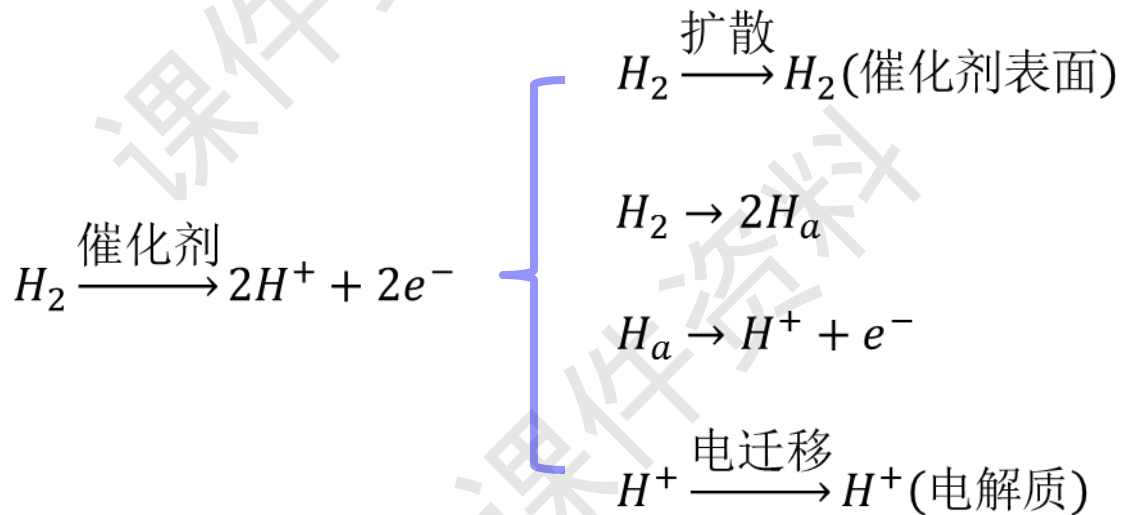
迁移和纯化学转变均能导致电极反应区参加电化学反应的反应物或产物浓度发生变化，结果是电极电位改变，即产生**浓差极化**。





控制步骤

氢氧化电极过程中氢的氧化：



控制步骤：反应速度最慢的步骤，反应消耗的能量最大，用**动力学参数**来处理。

非控制步骤：用**热力学参数**来处理。



浓差极化是由缓慢的物质扩散过程引起的。

反应物到达反应区和产物离开反应区的速度不是无限大的，使电极表面附近的反应物贫乏或产物积累，与本体浓度发生偏离，造成电极电动势偏离按照本体浓度计算的平衡值。

仅当电化学反应为控制步骤时，才能忽略浓差极化作用。



2.4. 多孔气体扩散电极

2.4.1 原理和要求

电极是发生能量转换反应的场所。由于FC的反应物多为气态，而气体在电解质容易中的溶解度很低，因此电极反应为多相反应。

FC技术上的发展在很大程度上取决于电极材料的发展。气体扩散电极的发展则是电极材料的最重大突破，使FC从原理研究到实用的飞跃。



为了提高燃料电池的实际工作电流密度，
减少极化：

(1) 增加电极的真实表面积

(2) 减少液相传质的边界层厚度

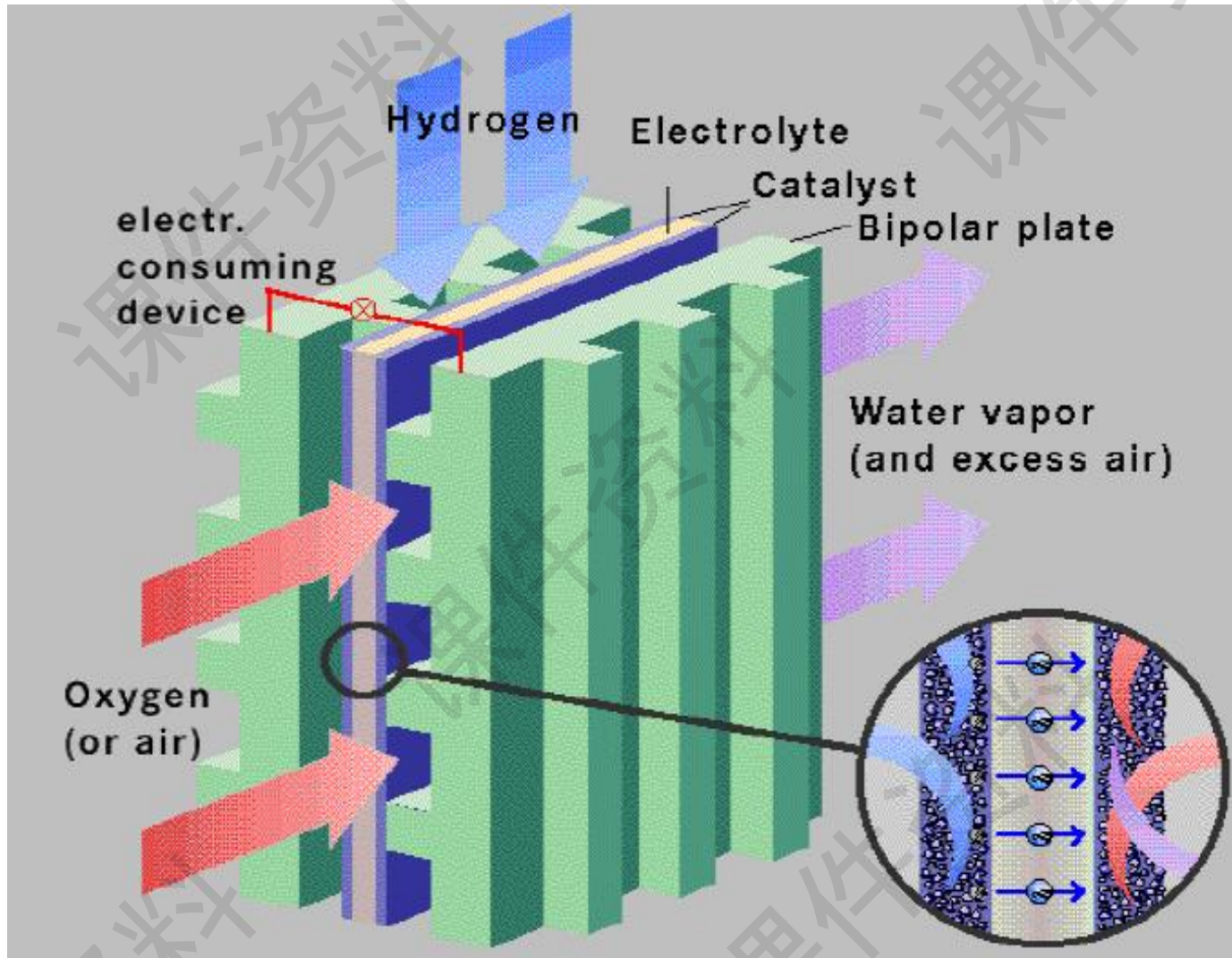


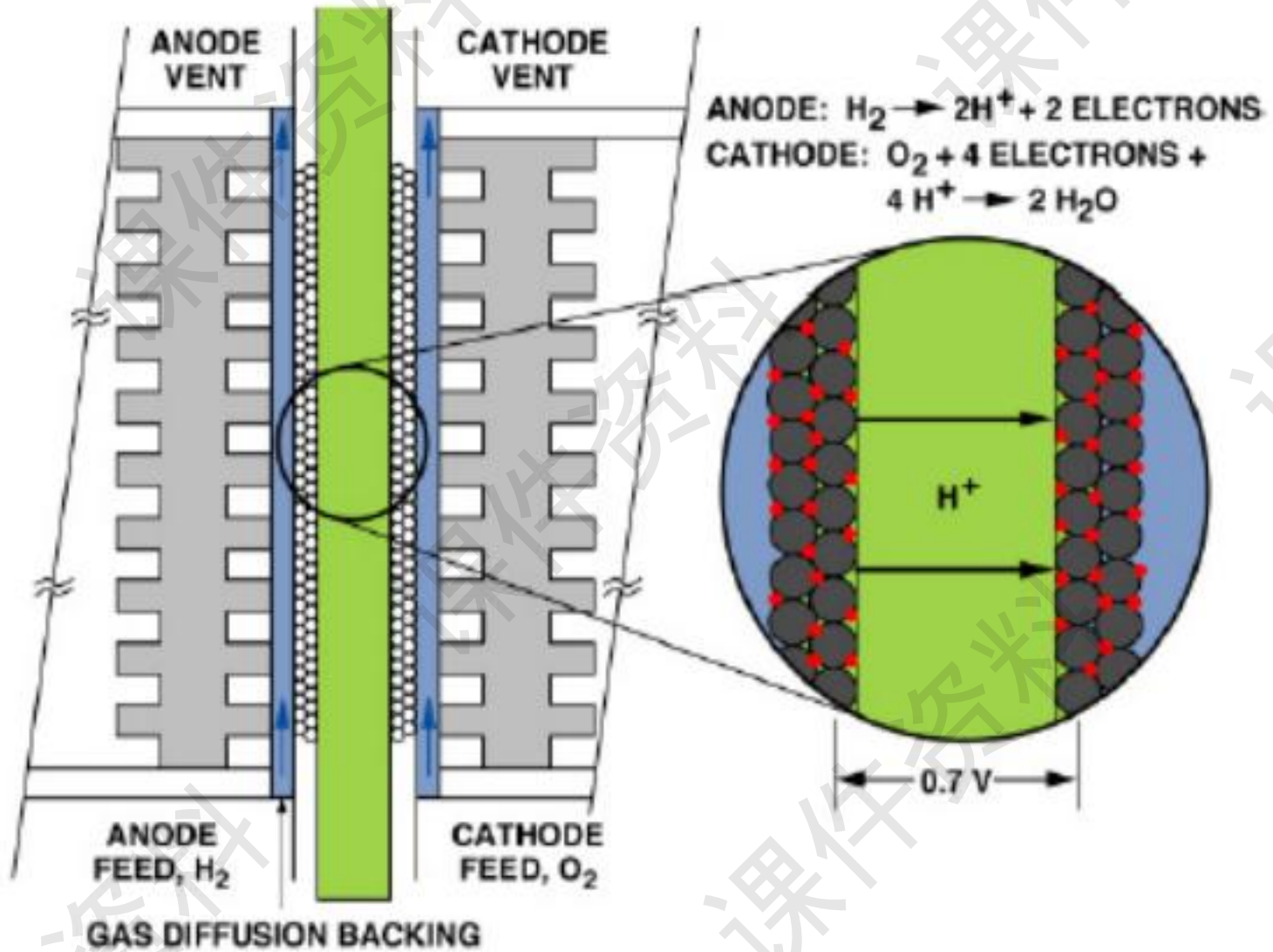
解决方法

(1) 多孔气体扩散电极采用担载型高分散的电催化剂，与平板电极相比，不但比表面积提高了3~5个数量级，而且液相传质边界层的厚度也从平板的0.1mm压缩到0.001mm，减少了浓差极化损失，使电极的极限电流密度得到了很大提高。

(2) 将纳米结构引入到多孔电极

如何在多孔气体扩散电极的内部保持反应区（三相界面）的稳定是FC的重要课题。

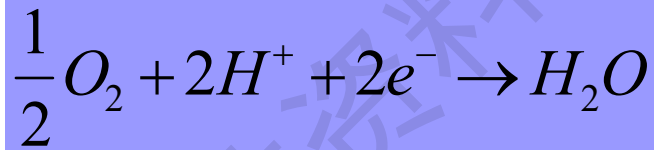






下面以氧的电化学还原反应为例来说明多孔气体扩散电极应具备的功能。

在酸性电解质中氧的电化学还原反应为：



为了使该反应在催化剂（Pt/C）处连续而稳定进行，电子须传递到反应点（区），即**电极内要有电子传导通道**，它是由导电功能的电催化剂（Pt/C）来实现的。

燃料和氧化剂须要迁移扩散到反应点，即**电极内要有气体扩散通道**。气体扩散通道由**未被电解质液填充的孔或憎水剂中未被电解液充塞的孔道**充当的。



电极反应要有离子 (H^+) 参加，即**电极应有离子通道**，它是由**浸有电解液的孔道或电极内掺入的离子交换树脂**等构成。

对于低温FC，电极反应生成的水必须迅速离开电极，电极内还应**有液态水的迁移通道**，它是有**亲水的电催化剂中被电解质填充的孔道**来完成的。

电极应具备：电子通道、气体扩散、离子通道、液态水迁移通道。



综上所述，以气体为反应剂的性能优良的多孔气体扩散电极应具备如下特点：

- 1) **高的真实比表面积**（单位重量电极材料的表面积）；
- 2) **高极限扩散电流密度**，应保证在三相反应区液相传质层很薄；
- 3) **高的交换电流密度**，采用高活性的催化剂；
- 4) **保持反应区的稳定**，即通过结构设计或电极结构组分的选取（如加入聚四氟乙烯类憎水剂）达到稳定反应区的功能。



5) 对于反应气有背压的电极，需控制反应气压力，或电解质膜应有很好的**阻气功能**，保证反应气不穿透电极的细孔层到达电解液。

6) 对于反应气体与电解液等压或反应气体压力低于电解液压力的电极，在电极气体侧需置有**透气阻液层**。



在FC中采用多孔气体扩散电极：

一、增加真实的电化学反应区，提高电极的表观电流密度 i ，

二、减薄传质层的厚度，提高反应区反应物的浓度，增加 i_0 ，而提高 i_0 最有效的方法是提高电催化剂的活性。



WUYI UNIVERSITY
五色大學

THE END