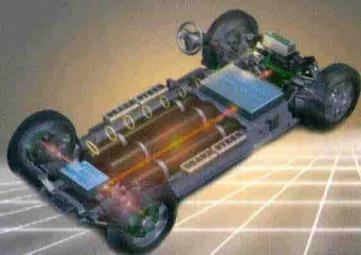


江苏高校品牌专业建设工程资助项目



普通高等教育“十三五”规划教材  
新能源科学与工程类专业系列教材



# 燃料电池与 燃料电池汽车

王志成 钱 斌 张惠国 编著  
韩志达 张 磊 施 涛



科学出版社

普通高等教育“十三五”规划教材  
新能源科学与工程专业系列教材

# 燃料电池与燃料电池汽车

王志成 钱 斌 张惠国 编著  
韩志达 张 磊 施 涛

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书结合燃料电池的最新发展概况,系统地介绍燃料电池种类和原理、燃料电池用氢能的制取、纯化和储存,以及燃料电池汽车等方面的知识,使学生对燃料电池及其在汽车方面的应用有全面的认识。全书分为5章,主要内容包括燃料电池概述、燃料电池的电化学基础、燃料电池类型(第1~3章),燃料电池用氢燃料的制备、纯化与储存(第4章),以及燃料电池汽车(第5章)。

本书可作为应用型本科院校的新能源科学与工程及相关专业的教材,也可供从事燃料电池和新能源汽车应用研究的科技工程人员阅读。

### 图书在版编目(CIP)数据

燃料电池与燃料电池汽车/王志成等编著. —北京:科学出版社,2016.12  
普通高等教育“十三五”规划教材·新能源科学与工程专业系列教材  
ISBN 978-7-03-051304-5

I. ①燃… II. ①王… III. ①燃料电池-高等学校-教材②燃料电池-电传动汽车-高等学校-教材 IV. ①TM911.4②U469.72

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第313606号

责任编辑:余江 张丽花/责任校对:桂伟利

责任印制:霍兵/封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2016年12月第一版 开本:720×1000 1/16

2016年12月第一次印刷 印张:12 1/4

字数:247 000

定价:38.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

燃料电池是一种高效、环境友好的电化学发电装置，它可以直接将燃料和氧化剂的化学能转化为电能，在环境污染和能源短缺等问题日益严峻的今天，燃料电池技术的研发和应用越来越受到各国政府和科技人员的重视。相对于其他类型的新能源汽车，燃料电池汽车有着明显的优势。因此，随着氢气的制取、储运、应用等方面的研发和工程化的进展及燃料电池相关技术的突破，燃料电池汽车在未来新能源汽车的发展中有着更加重要的地位和广阔的前景。

随着燃料电池汽车的逐步实用化和市场化，对从事燃料电池汽车的设计制造、运行维护以及销售推广等工作的人员需求会越来越多，因此急需培养出适应产业快速发展的工程技术人才，本书就是在此背景下而编写的。

全书共5章，第1章由王志成编写，主要介绍燃料电池的工作原理、分类、发展历史、特性和应用。第2章由钱斌编写，主要介绍燃料电池的电化学基础、极化以及极化的测试方法。第3章由王志成和上海攀业氢能源科技有限公司的施涛编写，主要介绍六种类型的燃料电池，并对 PEMFC、SOFC 和 AFC 进行重点阐述。第4章由张磊和韩志达编写，主要介绍燃料电池用氢燃料的制备、纯化与储存。第5章由张惠国和王志成编写，主要介绍燃料电池汽车的相关知识 with 基础配套设施。全书由王志成负责统稿。

在本书的撰写过程中，冯金福教授和 University of East Anglia 的巢毅敏研究员审阅了书稿，他们花费了很多时间，并提出大量宝贵意见。编者在此表示衷心的感谢！

编者在本书的编写过程中查阅了大量的书籍、文献和资料，参考了一些网上资料和文献中的部分内容，在此特向其作者表示真诚的谢意。

由于时间和水平有限，书中难免存在疏漏和不足之处，恳请读者批评指正。

编 者

2016年10月

# 目 录

## 前言

第 1 章 燃料电池概述	1
1.1 燃料电池的工作原理	1
1.2 燃料电池的分类	2
1.3 燃料电池的发展历史	3
1.4 燃料电池的特性	4
1.5 燃料电池的应用	6
参考文献	7
第 2 章 燃料电池的电化学基础	9
2.1 燃料电池热力学	9
2.1.1 Gibbs 自由能与电池电动势的关系	9
2.1.2 能斯特方程	11
2.1.3 燃料电池效率	12
2.2 电极过程动力学	14
2.2.1 法拉第定律与电化学反应速率	15
2.2.2 电化学反应速率	15
2.3 极化	16
2.3.1 电化学极化	16
2.3.2 浓差极化	19
2.3.3 欧姆极化	20
2.4 极化测试	21
参考文献	23
第 3 章 燃料电池类型	24
3.1 质子交换膜燃料电池	24
3.1.1 PEMFC 结构与工作原理	24
3.1.2 PEMFC 发展简史	25
3.1.3 PEMFC 主要部件	26
3.1.4 PEMFC 单电池与电池组	44
3.1.5 PEMFC 电池组失效分析	49

3.2	直接甲醇燃料电池	50
3.2.1	DMFC 结构与工作原理	50
3.2.2	DMFC 关键材料	52
3.2.3	DMFC 与 PEMFC 的差别	54
3.2.4	DMFC 存在的问题	55
3.2.5	DMFC 的应用	55
3.3	固体氧化物燃料电池	55
3.3.1	SOFC 结构与工作原理	55
3.3.2	SOFC 发展概况	57
3.3.3	SOFC 关键材料	59
3.3.4	SOFC 发展趋势	68
3.3.5	SOFC 面临的问题	69
3.3.6	SOFC 电池组	78
3.3.7	高功率密度 SOFC	80
3.4	碱性燃料电池	82
3.4.1	AFC 结构与工作原理	82
3.4.2	AFC 发展概况	83
3.4.3	AFC 关键材料	84
3.4.4	排水	87
3.4.5	AFC 的优缺点	89
3.4.6	单电池与电池组	89
3.5	磷酸燃料电池	91
3.5.1	PAFC 结构与工作原理	91
3.5.2	PAFC 发展状况	92
3.5.3	PAFC 结构材料	93
3.5.4	PAFC 电池组	96
3.5.5	影响 PAFC 的因素	96
3.5.6	影响寿命的因素及改进办法	98
3.5.7	PAFC 的优缺点	99
3.6	熔融碳酸盐燃料电池	100
3.6.1	MCFC 结构与工作原理	100
3.6.2	MCFC 发展概况	101
3.6.3	MCFC 关键材料	102
3.6.4	MCFC 单电池与电池组	106

3.6.5	操作条件对 MCFC 性能的影响	107
3.6.6	MCFC 的优缺点	109
	参考文献	110
<b>第 4 章</b>	<b>燃料电池用氢燃料的制备、纯化与储存</b>	<b>116</b>
4.1	氢气的制备	116
4.1.1	化石能源制氢	116
4.1.2	水电解制氢	124
4.1.3	生物质制氢	125
4.1.4	氮氢化合物制氢	129
4.1.5	硼氢化钠制氢	133
4.2	氢气的纯化	135
4.3	氢气的储存	137
4.3.1	高压气态存储	137
4.3.2	低温液态存储	138
4.3.3	金属氢化物储氢	139
4.3.4	新型碳材料储氢	142
4.3.5	有机液体氢化物储氢	144
4.3.6	其他储氢技术	146
	参考文献	150
<b>第 5 章</b>	<b>燃料电池汽车</b>	<b>153</b>
5.1	燃料电池汽车的工作原理	153
5.2	燃料电池汽车的重要部件	154
5.2.1	燃料电池发动机	155
5.2.2	动力系统	155
5.2.3	电动机	158
5.2.4	电子控制系统	161
5.2.5	燃料系统	161
5.2.6	安全系统	164
5.3	燃料电池汽车的关键技术	166
5.3.1	电池技术	166
5.3.2	电机技术	167
5.3.3	控制器技术	169
5.4	质子交换膜燃料电池电动汽车	170
5.4.1	发展概况	170

---

5.4.2	研发方向和需要解决的问题	175
5.5	固体氧化物燃料电池汽车	177
5.5.1	发展概况	177
5.5.2	SOFC 电池应用于汽车所面临的挑战	180
5.6	燃料电池汽车的基础设施建设	181
5.6.1	氢气加注站	181
5.6.2	全球氢气加注站的发展概况	184
	参考文献	186



# 第 1 章 燃料电池概述

能源是人类赖以生存的物质基础，是国民经济发展的动力。世界化石燃料的储量与快速消耗的矛盾迫使各国政府千方百计地寻求新能源和提高现有资源的利用率，以确保社会的繁荣昌盛与国家的长治久安；同时，随着环境污染问题越来越受到重视，环境保护已成为人类社会可持续发展的核心。而 20 世纪所建立起来的庞大的能源系统已无法适应未来社会对高效、清洁、经济、安全的能源体系的要求。能源发展正面临着巨大的挑战。

从目前世界能源发展的趋势来看，在未来 50 年，世界能源结构仍然以化石燃料为主，以可再生能源和新能源为补充。一般而言，化石燃料都通过燃烧将其化学能转化为热能，或直接利用，或继续转化为电能，也有通过合成如汽油、乙醇等二次能源被利用。化石燃料在上述的利用过程中，除了由于转化效率低，造成严重的能源浪费，还会产生大量的粉尘、碳氧化物、氮氧化物、硫氧化物等有害物质和噪声，严重污染人类的生存环境。

为了实现可持续发展，必须保护人类赖以生存的自然环境和自然资源，这是人类进入 21 世纪面临的严峻挑战。对此，科学家提出了资源和能源最充分利用和环境最小负担的概念。其中，开发洁净的新能源及新能源材料是这一概念的重要组成部分。作为 21 世纪世界范围内大力发展和推广的燃料电池技术，通过电化学反应过程使燃料中的化学能直接转化为电能，可以极大地降低污染，同时由于其能量的转化不受卡诺循环的限制，能量的利用率也得以极大地提高，高达 40%~60%，如果通过热电共生同时利用其热能，则能量的转化率可以达到 80% 以上。因此，清洁、安静、高效的燃料电池不仅是解决化石类燃料污染环境最有效的途径之一<sup>[1]</sup>，也可以缓解人类越来越紧张的能源危机，也是我国《新能源和可再生能源发展纲要》中优先支持的项目。

## 1.1 燃料电池的工作原理

燃料电池(Fuel Cell, FC)是一种将燃料和氧化剂的化学能直接转换成电能的电化学反应装置。单节燃料电池由阳极、阴极和电解质隔膜构成。燃料在阳极氧化，氧化剂在阴极还原，从而完成整个电化学反应。电解质隔膜的功能为分隔燃料和氧化剂并起到离子传导的作用。在阳极一侧持续通以燃料气，如氢气、甲烷、

煤气等，在阴极一侧通入氧气或空气，通过电解质离子传导，在阴极和阳极发生电子转移，即在两极之间产生电势差，从而形成一个电池。连接两极，在外电路中形成电流，便可带动负载工作。图 1.1 为不同类型燃料电池的工作原理<sup>[2]</sup>。

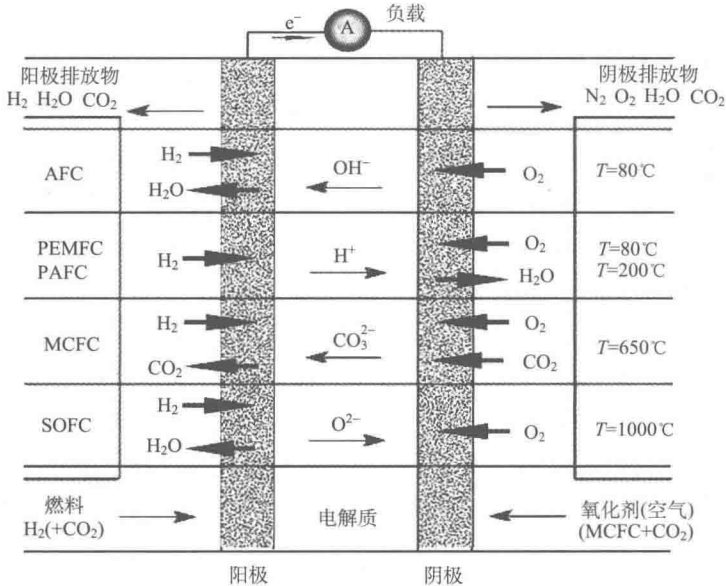


图 1.1 不同类型燃料电池的工作原理

虽然燃料电池的工作原理和常规的化学电源一样都是利用电化学反应产生电能，但是其工作方式又与常规的化学电源不同，常规化学电源利用电池内的反应物之间的化学反应产生电能，其电池容量取决于电池内所含反应物的物质的量，而燃料电池利用外部提供的燃料和氧化剂在燃料电池的内部发生电化学反应而产生电能，从理论上讲，只要不断给燃料电池提供燃料即可实现连续发电，电池容量不受限制。

## 1.2 燃料电池的分类

迄今已研发出多种类型的燃料电池，燃料电池可以从其工作原理、使用燃料、工作温度以及电解质种类等进行分类。根据燃料电池的工作原理不同可分为酸性燃料电池和碱性燃料电池；根据使用燃料的不同可以分为氢燃料电池和碳氢燃料电池；根据燃料电池的工作温度不同又可以分为低温燃料电池(工作温度低于 100℃)、中温燃料电池(工作温度为 100~300℃)和高温燃料电池(工作温度高于

600℃); 而根据电解质种类的不同, 燃料电池可以分为碱性燃料电池 (Alkaline Fuel Cell, AFC), 一般以氢氧化钾为电解质; 磷酸型燃料电池 (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池 (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)、固体氧化物燃料电池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)、质子交换膜燃料电池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC), 以及直接以甲醇为燃料的质子交换膜燃料电池, 通常称为直接甲醇燃料电池 (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)<sup>[3, 4]</sup>, 这也是目前最常用的燃料电池分类方法。表 1.1 是各种燃料电池的特征状态。

表 1.1 各种燃料电池的特征状态

	AFC	PAFC	PEMFC	MCFC	SOFC
电解质	KOH	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	质子交换膜	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	陶瓷
导电离子	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
工作温度/℃	50~200	180~200	室温~150	600~700	600~1000
燃料	纯氢	重整氢气	重整氢气	氢气、天然气、生物燃料	氢气、天然气、碳氢气体
氧化剂	纯氧	空气	空气	空气	空气
优点	启动快, 材料成本低, 常温常用下工作	电解质价廉, 对 CO <sub>2</sub> 不敏感, 技术成熟、可靠性高, 长期运行性能好	功率密度最高, 室温工作, 启动快, 低操作温度使其更适应便携式应用	燃料适应性广, 可使用非贵金属催化剂, 高品位余热, 可热电联供	较高的功率密度, 燃料适应性广, 采用非贵金属作为催化剂, 高品位余热, 可热电联供
缺点	必须使用纯的 H <sub>2</sub> 和 O <sub>2</sub> , 需周期性更换 KOH 电解质, 电解质容易 CO <sub>2</sub> 中毒	效率较低, 启动时间长, 对 CO 和 S 中毒敏感, 电解质有腐蚀性, 运行时须及时去除燃料与氧化剂中的 CO <sub>2</sub>	材料昂贵, 成本高, 经常需要水管, 非常差的 CO 和 S 容许度	CO <sub>2</sub> 必须再循环, 熔融碳酸盐电解质具有腐蚀性, 退化/寿命问题	工作温度高导致一系列材料和密封问题, 电池部件制造成本高

### 1.3 燃料电池的发展历史

燃料电池的历史可以追溯到 19 世纪, 1839 年 William Robert Grove 使用两个铂电极电解硫酸时发现, 析出的氢气和氧气具有电化学活性, 并在两极间产生约 1V 的电势差, 在此基础上成功研制了第一台氢氧燃料电池。到 20 世纪 50 年代以前, 燃料电池一直处于理论与应用基础的研究阶段。燃料电池理论和类型也不断丰富, 1952 年 Bacon 型碱性氢氧燃料电池出现。

20 世纪 60 年代由于载人航天对于大功率、高比功率与高比能量电池的迫切需求,燃料电池才引起一些国家与军工部门的高度重视。正是在这种背景下, Pratt & Whitney 公司研制成功 Apollo 登月飞船的主电源——Bacon 型中温氢氧燃料电池。1965 年,双子星座宇宙飞船也采用了美国通用的 PEMFC 为主电源。同时,兆瓦级燃料电池研制成功。

20 世纪 70~80 年代,能源危机和航天军备竞赛极大地推动了燃料电池的发展。以美国为首的发达国家开始大力支持民用燃料电池的开发,至今还有数百台 PC25 (200kW) 磷酸燃料电池电站在世界各地运行。实践证明,它们的运行高度可靠,能作为各种应急电源与不间断电源广泛使用。在此期间熔融碳酸盐燃料电池也有了很大的发展,目前已有 2000kW 实验电站在运行。固体氧化物燃料电池采用固体氧化物膜电解质,在 800~1000℃ 工作,直接采用天然气、煤气和碳氢化合物作为燃料,余热与燃气、蒸汽轮机构成联合循环发电,已在进行数十和数百千瓦的固体氧化物燃料电池电站试验。

进入 20 世纪 90 年代以来,人类日益关注环境保护。以质子交换膜燃料电池为动力的电动汽车,直接甲醇燃料电池的便携式移动电源,高温燃料电池电站,用于潜艇和航天器的燃料电池等蓬勃发展。

我国自 20 世纪 60 年代起,即开始从事燃料电池的研究。1969 年起,中国科学院大连化学物理研究所承担了航天氢氧燃料电池的研制任务,此后,中国科学院长春应用化学研究所和中国科学院上海硅酸盐研究所等陆续承担国防军工上的燃料电池研究任务。在国家“863”电动汽车重大专项和“973”氢能相关项目的支持下,国内燃料电池上中下游研究均取得很大进展。现今国内从事燃料电池研究的研究所、大学和公司超过 100 家。军工和汽车用燃料电池的研究均取得很大进展,部分产品已经实用化。

## 1.4 燃料电池的特性

燃料电池的工作原理使其具备了其他发电装置和供电设备不可比拟的特性和优点。

(1) 高转化效率。由于燃料电池的原理系经由化学能直接转换为电能,它不通过热机过程,不受卡诺循环的限制,现今利用碳氢燃料的发电系统电能的转换效率可达 40%~50%;直接使用氢气的系统效率更可超过 50%;目前各类燃料电池的能量转化效率均为 40%~60%,如图 1.2 所示<sup>[5]</sup>;对于高温燃料电池,若实现热电联供,则燃料能量的利用率高达 80%以上<sup>[6]</sup>。

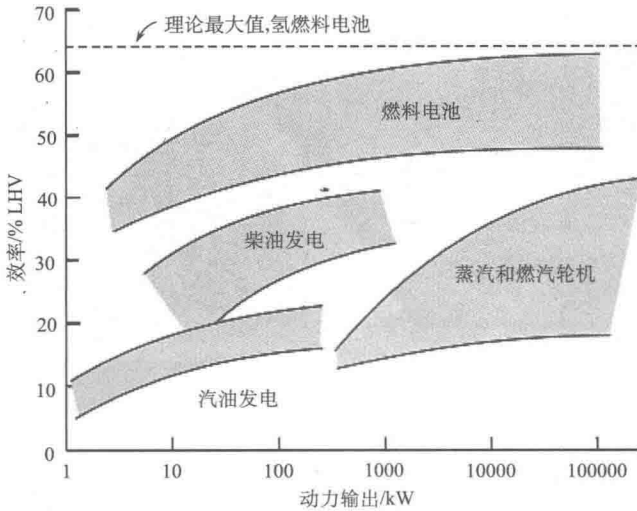


图 1.2 不同发电系统的效率比较图

(2) 环境友好。燃料电池以纯氢为燃料时，燃料电池的化学反应物仅为水，可以从根本上消除氮氧化物、硫氧化物及碳氧化物等导致环境污染和温室效应的有害气体的排放；当以矿物燃料制取的富氢气体为燃料时，由于燃料电池的高转化效率，其二氧化碳的排放量比热机过程减少 40%。此外，由于燃料电池运动部件很少，工作时安静，噪声很小。

(3) 燃料多样性。燃料电池虽然仍以氢气为主要燃料，但配备燃料重整装置的电池系统可以从碳氢化合物或醇类燃料中制备出氢气来利用。例如，垃圾掩埋场、废水处理厂中厌氧微生物分解产生的沼气也是燃料的一大来源。而一些燃料电池如 MCFC 和 SOFC 可以直接利用天然气和低分子的碳氢气体作为燃料。此外，利用自然界的太阳能及风力等可再生能源提供的电力，用来将水电解产生氢气，再供给燃料电池，如此亦可将水作为未经转化的燃料，实现完全零排放的能源系统，图 1.3 为日本本田公司于 2012 年 3 月在埼玉县建立的首座太阳能加氢站。

(4) 可靠性高。与燃烧涡轮及循环系统和内燃机相比，燃料电池的转动部件很少，因而系统更加安全可靠。目前在世界各地连续运行的 AFC 和 PAFC 等均证明燃料电池的运行高度可靠，可以作为应急电源或不间断电源使用。

(5) 组装简单灵活。燃料电池的制造一般采用模块结构，因此它可以像常规电池一样通过多个模块串联或并联的组合方式向外供电，并根据用途和容量进行调节。

虽然燃料电池存在诸多的优点，但就目前的实际来看，燃料电池仍然存在许多不足之处，限制了燃料电池的大规模应用和商业化。燃料电池制造成本高是制

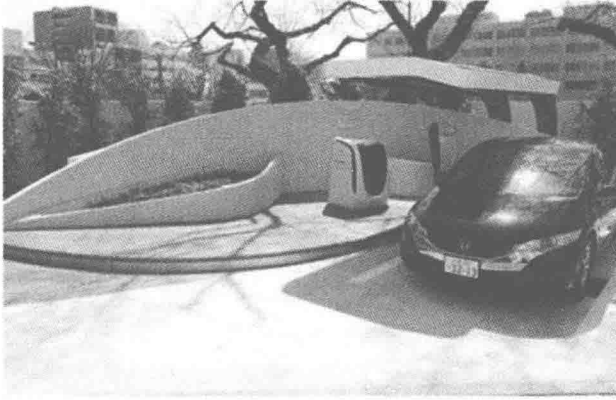


图 1.3 本田公司在埼玉县建立的太阳能加氢站

约其应用的瓶颈，此外燃料的可用性和存储也是其面临的重要难题，燃料电池以氢气为燃料时性能最佳，但氢气不是一次能源，同时体积能量密度较低，难以存储。另外，燃料电池的启/停循环中的耐久性、高温时寿命和稳定性不理想，对环境毒性的敏感性等技术问题亟待解决，燃料电池技术的普及程度不高以及没有完善的燃料供应体系等都是现阶段燃料电池发展所面临的难题。

## 1.5 燃料电池的应用

燃料电池既适宜用于集中发电，建造大、中型电站和区域性分散电站，也可作为各种规格的分散电源、电动车、不依赖空气推进的潜艇动力源和各种可移动电源，同时也可作为手机、笔记本式计算机等供电微型便携式电源。图 1.4 为燃料电池在各方面应用的实例图。

在燃料电池发展的进程中，燃料电池经历了碱性、磷酸、熔融碳酸盐和固体氧化物等类型的发展阶段，燃料电池的研究和应用正以极快的速度在发展。在所有燃料电池中，碱性燃料电池(AFC)发展速度最快，早在 20 世纪 60 年代已成功应用于 Apollo 宇宙飞船，包括为航天飞机提供动力和饮用水，但目前看来 AFC 的应用基本局限在宇宙航天方面；磷酸燃料电池(PAFC)由于其成本较低、性能优良而受到高度重视，发展迅速，已步入商业化阶段，PAFC 既可用于大规模发电，也可作为区域供电、汽车动力以及不间断电源等，其中同时提供电和热水是 PAFC 的最佳应用方式，目前全球大功率实用的燃料电池站基本都是 PAFC；质子交换膜燃料电池(PEMFC)是美国通用电气(GE)公司发明的，最早被美国国家航空航

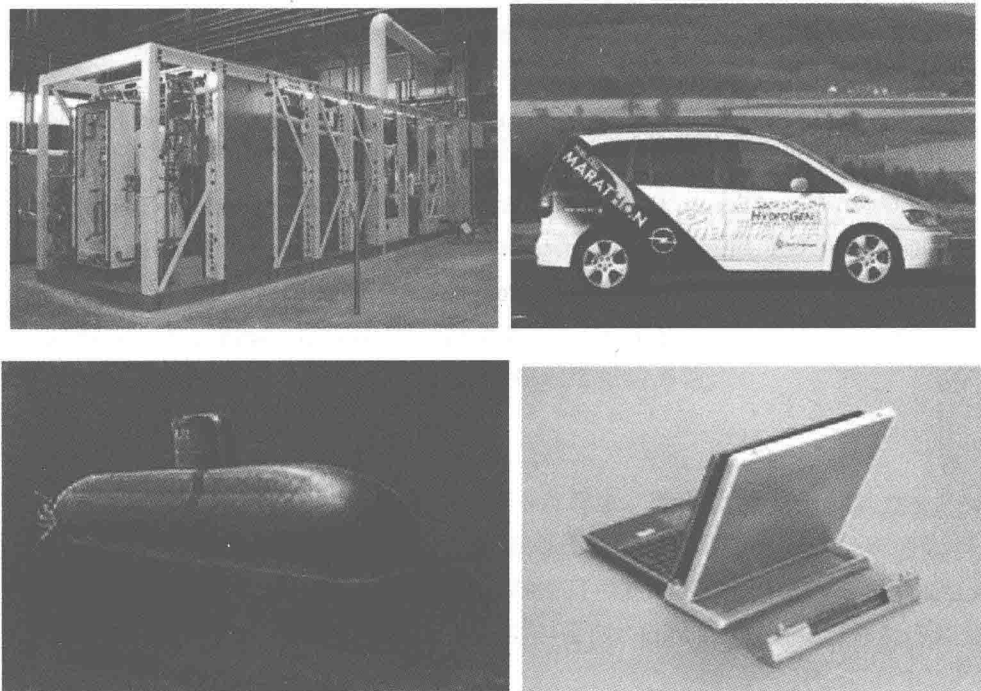


图 1.4 燃料电池的各种应用

天局(NASA)用来为其 Gemini 项目提供动力,后来由于其输出电性能高,作为汽车驱动源而备受关注,其商业化的可能性也逐渐增大,此外 PEMFC 还为绝大多数军事装置(如潜艇等)提供动力;在 PEMFC 基础上发展起来的直接甲醇燃料电池(DMFC)由于直接利用液态甲醇为燃料,大幅简化了发电系统和结构,因而特别适合作为小功率的微型便携式电源,如笔记本式计算机、手机、数码相机的电源;熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)可采用净化煤气或天然气作为燃料,适宜建造区域性分布式电站,将它的余热发电与利用均考虑在内,燃料的总利用率可达 60%~70%,目前也已完成工业试验阶段;起步较晚的固态氧化物燃料电池(SOFC)工作温度高,可与煤的气化构成联合循环用于联合发电<sup>[7]</sup>,特别适宜建造大中型电站,其热电共用的效率达到 70%~80%,甚至更高,作为发电领域最有应用前景的燃料电池,是未来大规模清洁发电站的优选对象。

### 参 考 文 献

- [1] Dufour A U. Fuel cells - a new contributor to stationary power. J. Power Sources, 1998, 71: 19-25.
- [2] Joon K. Fuel cells - a 21st century power system. J. Power Sources, 1998, 71: 12-18.

- 
- [3] Stambouli A B, Traversa E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2002, 6: 297-306.
  - [4] Stolten D, Emonts B. *Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
  - [5] US Department of Energy. Hydrogen fuel cell engines and related technologies course manual. [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/tech\\_validation/pdfs/fcm04r0.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/tech_validation/pdfs/fcm04r0.pdf).
  - [6] Damberger T A. Fuel cells for hospitals. *J. Power Sources*, 1998, 71: 45-50.
  - [7] Stannard J H. Poised for growth at fuel cell technologies. *Fuel Cells Bulletin*, 2004, 7: 11-14.



## 第 2 章 燃料电池的电化学基础

### 2.1 燃料电池热力学<sup>[1-3]</sup>

热力学是研究能量和能量转换的科学。燃料电池是一种能量转化装置，因此可以通过热力学来得出燃料电池的各项参数的理论边界值。

#### 2.1.1 Gibbs 自由能与电池电动势的关系

Gibbs 自由能的物理含义是在等温等压过程中，除了体积变化所做的功，从系统所能获得的最大功。换句话说，在等温等压过程中，除了体积变化所做的功，系统对外界所做的功只能等于或者小于 Gibbs 自由能的减小。根据热力学中 Gibbs 自由能的定义，在等温等压条件下，热力学温度时，Gibbs 自由能  $\Delta G$  与反应的焓变  $\Delta H$  和熵变  $\Delta S$  之间的关系为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

由于燃料电池的工作原理是在等温条件下将燃料和氧化剂的化学能直接转化为电能，因此燃料电池中的“Gibbs 自由能”定义为：在等温、等压过程中，可用于外部工作的非体积功。“外部工作”包括沿外部电路移动电子。对于一个燃料电池的氧化还原反应，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

$$\Delta G = -nFE \quad (2.2)$$

式中， $E$  为电池的电动势(可逆电压)； $\Delta G$  为反应的 Gibbs 自由能变化； $F$  为法拉第常数( $F=96485.3365\text{C/mol}$ )； $n$  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。

由化学热力学可知，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

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \quad (2.3)$$

结合 Gibbs 自由能与电池电动势的关系：