

直接乙醇燃料电池

催化剂材料及电催化性能

郭瑞华 著

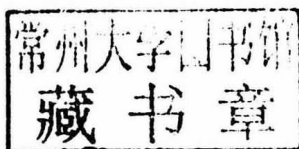
非外借



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

直接乙醇燃料电池 催化剂材料及电催化性能

郭瑞华 著



北 尔
冶金工业出版社
2019

内 容 提 要

全书共分8章。第1章介绍了燃料电池的发展、电化学原理、分类以及应用,第2章介绍了直接乙醇燃料电池的特点、工作原理以及催化剂的研究现状,第3~8章系统介绍了直接乙醇燃料电池用新型催化剂材料的制备及电化学性能。

本书可供从事直接醇类燃料电池研究与开发的科技人员阅读,也可供从事能源开发的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

直接乙醇燃料电池催化剂材料及电催化性能/郭瑞华著. —
北京:冶金工业出版社,2019.5

ISBN 978-7-5024-8231-2

I. ①直… II. ①郭… III. ①乙醇—燃料电池—催化剂—
材料制备—研究 IV. ①TM911.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第176451号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 张熙莹 王 双 美术编辑 郑小利 版式设计 禹 蕊

责任校对 郑 娟 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-8231-2

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2019年5月第1版,2019年5月第1次印刷

169mm×239mm;9.5印张;185千字;140页

49.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

序

~~~~~

随着环境和能源问题的日益突出，开发清洁、高效的新能源成为全世界的研究热点。燃料电池作为高效、洁净的新能源，是继水力、火力、核能后的第四代发电技术，必将肩负起能源创新与突破的重大责任。直接乙醇燃料电池（DEFC）是以乙醇为燃料的一种燃料电池，由于其燃料来源丰富、价格低廉、能量密度高、乙醇水溶液贮存、运输安全方便等优点成为研究热点。但是，直接乙醇燃料电池商业化应用仍然存在一系列问题，本书对直接乙醇燃料电池催化剂的组分、结构及电催化性能进行了系统研究，明确了提高催化剂电催化性能的有效途径，可为直接乙醇燃料电池催化剂的商业化应用奠定理论基础。

郭瑞华副教授长期以来一直从事材料领域的教学与科研工作，致力于新能源燃料电池电极材料的制备及其电化学性能控制方面的研究。她结合自身近年来的科学研究与实践，撰写了多篇关于燃料电池新型电极材料制备、纳米稀土氧化物在电极材料中的应用以及燃料电池高效催化剂材料的研究开发等方面的学术论文，在国内外专业刊物上发表，在此基础上进行系统总结，逐步完善，编写了本书。全书内容全面、层次分明、条理清楚、行文衔接紧密。该书针对目前直接乙醇燃料电池催化剂以贵金属为主，在乙醇的电催化氧化反应过程中易被毒化失活，乙醇催化氧化动力学过程缓慢，且对乙醇的电催化氧化的机理不清晰等问题展开了研究工作，采用微波辅助乙二醇的还原法制备了一系列催化剂，详细研究了催化剂的合成条件、氧化物添加剂、合金组分、载体掺杂、表面缺陷等因素对催化剂抗中毒能力和电催化性能的影响。最终确定了最佳的制备工艺条件，明确了通过添加一定量

具有高比表面积氧化铈,可有效增加催化剂的活性位点。同时,通过调节铂、镍摩尔比,可有效控制纳米催化剂组成和电催化活性。通过氧化物与第二种金属共添加制备了多元催化剂,其多元催化剂不仅降低了贵金属铂的使用量,同时,极大地提高了催化剂的催化性能。研究表明氮掺杂石墨烯表面所沉积的铂纳米颗粒的分散性更好,平均粒径更小,催化剂的电化学活性表面积更大、电化学催化活性及稳定性更好。经酸处理后的催化剂含有高密度的表面缺陷,其催化剂颗粒团聚现象较少,粒度分布也更加均匀,催化性能更优,并且明确了作用机理。在本书中,郭瑞华副教授针对直接乙醇燃料电池催化剂的电化学性能要求,有针对性地开展研究工作,提出了一些新的观点和方法,明确了提高催化剂性能的有效途径,完善了催化剂制备理论,对开发高性能直接乙醇燃料电池电极有一定的指导意义。

相信本书的出版,对从事直接乙醇燃料电池电极材料研究开发和制备领域的科研人员以及相关专业的学生具有一定的参考价值。

内蒙古科技大学教授

安胜利

2019年5月于包头

# 前 言

随着社会和经济的飞速发展以及化石燃料日渐枯竭和环境污染等问题日益突出，高效、清洁的绿色新能源成为当前科学与技术研究的热点之一。燃料电池是一种将燃料和氧化剂的化学能通过电极反应直接转换成电能的装置，其在解决资源有效利用和环境污染治理这两大影响国民经济可持续发展的重大问题方面具有重要价值，因此，燃料电池的开发研究备受关注。其中以氢气作为燃料的质子交换膜燃料电池（PEMFC），具有环境友好、室温快速启动、能量转化效率高、无电解液流失、寿命长、比功率与比能量高等突出特点，从而成为发展最快的燃料电池。然而，现阶段氢气来源、储存以及运输等方面存在着较大的瓶颈，限制了质子交换膜燃料电池的实际应用，尤其是在可移动电源领域。直接醇类燃料电池（DAFC）则是以醇类的水溶液作为燃料的一种低温质子交换膜燃料电池，无须外重整和氢气净化装置，由于醇类燃料便于储存和运输，因此，醇类燃料替代氢燃料有望成为新型燃料电池而倍受研究者的关注。

目前，乙醇作为燃料的电池引起了广泛的关注，这是因为乙醇是最简单的链醇分子，而且对人体的毒害作用小，理论能量密度高，较低的渗透率，同时，乙醇的来源非常广泛，因此，直接乙醇燃料电池（DEFC）不仅有理论意义上的研究价值，而且有非常大的实际应用潜力。但是，现在用乙醇作为燃料最主要的问题是催化剂主要依靠贵金属，导致催化剂成本高，在电催化氧化反应过程中催化剂易被毒化失效，乙醇催化氧化动力学过程缓慢，这严重制约着直接乙醇燃料电池的发展。研究开发低贵金属、高效、抗毒性强的催化剂，明确其电催

化氧化机理是直接乙醇燃料电池亟待解决的技术难题。因此,作者针对这些难点展开了详细的研究工作,其研究成果是在国家自然科学基金地区基金项目“直接乙醇燃料电池用低铂三元催化剂制备及催化机理(51864040)”和内蒙古自治区自然科学基金项目“基于直接乙醇燃料电池研究  $\text{CeO}_2$ 、Ni 对传统 Pt 基催化剂的作用机理(2018LH02006)”资助下完成的,此研究成果为直接乙醇燃料电池高效催化剂的研究开发奠定了坚实的基础。

本书是作者汇总了多年研究燃料电池电极材料的制备及电化学性能的研究成果,并参考了大量国内外最新相关研究与信息的基础上撰写而成的。本书内容适合从事直接醇类燃料电池研究与开发的科技人员阅读,也可作为从事能源开发相关工程技术人员的参考资料。全书共分8章,第1章介绍了燃料电池的发展、电化学原理、分类以及应用,第2章介绍了直接乙醇燃料电池的特点、工作原理以及催化剂的研究现状,第3~8章系统介绍了直接乙醇燃料电池用新型催化剂材料的制备及电化学性能。

在撰写本书过程中,参考了许多相关著作和论文,在此谨向这些著作和论文的作者表示诚挚的谢意。

由于作者水平有限,书中不足之处,恳请读者批评指正。

作 者

2019年5月于内蒙古科技大学

# 目 录

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 1 燃料电池概述 .....                     | 1  |
| 1.1 燃料电池的发展 .....                  | 1  |
| 1.2 燃料电池的特点 .....                  | 2  |
| 1.3 燃料电池的电化学原理 .....               | 3  |
| 1.4 燃料电池的分类 .....                  | 4  |
| 1.4.1 碱性燃料电池 .....                 | 5  |
| 1.4.2 磷酸燃料电池 .....                 | 5  |
| 1.4.3 熔融盐燃料电池 .....                | 6  |
| 1.4.4 质子交换膜燃料电池 .....              | 7  |
| 1.4.5 固体氧化物燃料电池 .....              | 8  |
| 1.5 燃料电池的应用 .....                  | 9  |
| 1.5.1 静置型发电站 .....                 | 10 |
| 1.5.2 车辆动力 .....                   | 11 |
| 1.5.3 便携式电子产品小电源 .....             | 13 |
| 1.5.4 其他应用 .....                   | 14 |
| 参考文献 .....                         | 14 |
| 2 直接乙醇燃料电池研究现状 .....               | 16 |
| 2.1 直接乙醇燃料电池 .....                 | 16 |
| 2.1.1 直接乙醇燃料电池的特点及应用 .....         | 16 |
| 2.1.2 直接乙醇燃料电池的工作原理 .....          | 17 |
| 2.1.3 直接乙醇燃料电池存在的问题 .....          | 19 |
| 2.2 直接乙醇燃料电池催化剂的研究现状 .....         | 20 |
| 2.2.1 铂基一元催化剂 .....                | 20 |
| 2.2.2 铂基二元催化剂 .....                | 21 |
| 2.2.3 铂基多元复合催化剂 .....              | 22 |
| 2.2.4 非 Pt 催化剂 .....               | 23 |
| 2.3 添加剂 $\text{CeO}_2$ 的制备方法 ..... | 24 |



|                                        |    |
|----------------------------------------|----|
| 2.3.1 溶胶—凝胶法 .....                     | 24 |
| 2.3.2 沉淀反应法 .....                      | 24 |
| 2.3.3 水热反应法 .....                      | 25 |
| 2.4 直接乙醇燃料电池催化剂的制备方法 .....             | 25 |
| 2.4.1 浸渍还原法 .....                      | 26 |
| 2.4.2 溶胶—凝胶法 .....                     | 26 |
| 2.4.3 电化学沉积法 .....                     | 26 |
| 2.4.4 微波加热法 .....                      | 26 |
| 2.5 影响催化剂活性的因素 .....                   | 27 |
| 2.5.1 尺寸效应 .....                       | 27 |
| 2.5.2 载体效应 .....                       | 28 |
| 2.5.3 合金效应 .....                       | 28 |
| 2.5.4 晶面取向 .....                       | 28 |
| 2.5.5 表面缺陷 .....                       | 30 |
| 2.6 催化剂载体研究现状 .....                    | 31 |
| 2.6.1 碳纳米管 .....                       | 31 |
| 2.6.2 石墨烯 .....                        | 31 |
| 2.6.3 功能性掺杂的石墨烯 .....                  | 32 |
| 参考文献 .....                             | 32 |
| 3 合成条件 pH 值对催化剂材料电催化性能的影响 .....        | 38 |
| 3.1 引言 .....                           | 38 |
| 3.2 催化剂材料的制备工艺 .....                   | 39 |
| 3.3 催化剂材料的微观结构及电催化性能 .....             | 39 |
| 3.3.1 pH 值对催化剂物相的影响 .....              | 39 |
| 3.3.2 催化剂的热重分析 .....                   | 40 |
| 3.3.3 催化剂的形貌及能谱分析 .....                | 41 |
| 3.3.4 pH 值对催化剂形貌及尺寸的影响 .....           | 41 |
| 3.3.5 催化剂表面电子结构分析 .....                | 44 |
| 3.3.6 pH 值对催化剂电化学活性面积的影响 .....         | 45 |
| 3.3.7 pH 值对催化剂峰电流密度的影响 .....           | 46 |
| 3.3.8 pH 值对催化剂计时电流 ( $i-t$ ) 的影响 ..... | 47 |
| 3.4 小结 .....                           | 48 |
| 参考文献 .....                             | 48 |

|                                                    |    |
|----------------------------------------------------|----|
| 4 $\text{CeO}_2$ 添加对 Pt 基催化剂材料电催化性能的影响 .....       | 50 |
| 4.1 引言 .....                                       | 50 |
| 4.2 $\text{CeO}_2$ 的添加量对 Pt 基催化剂微观结构及催化性能的影响 ..... | 51 |
| 4.2.1 $\text{CeO}_2$ 的制备 .....                     | 51 |
| 4.2.2 不同 $\text{CeO}_2$ 添加量催化剂的制备 .....            | 51 |
| 4.2.3 不同 $\text{CeO}_2$ 添加量催化剂的微观结构及电催化性能 .....    | 51 |
| 4.3 $\text{CeO}_2$ 形貌对 Pt 基催化剂材料性质及催化性能的影响 .....   | 59 |
| 4.3.1 不同形貌 $\text{CeO}_2$ 的制备 .....                | 59 |
| 4.3.2 不同形貌 $\text{CeO}_2$ 的表征 .....                | 59 |
| 4.3.3 添加不同形貌 $\text{CeO}_2$ 催化剂的制备工艺 .....         | 62 |
| 4.3.4 添加不同形貌 $\text{CeO}_2$ 催化剂的微观结构与电催化性能 .....   | 62 |
| 4.4 小结 .....                                       | 72 |
| 参考文献 .....                                         | 72 |
| 5 镍添加对铂基催化剂材料电催化性能的影响 .....                        | 74 |
| 5.1 引言 .....                                       | 74 |
| 5.2 PtNi 催化剂的制备工艺 .....                            | 75 |
| 5.3 PtNi 催化剂微观结构与电化学性能 .....                       | 75 |
| 5.3.1 PtNi 催化剂的 X 射线衍射分析 .....                     | 75 |
| 5.3.2 PtNi 催化剂的扫描电镜及能谱分析 .....                     | 76 |
| 5.3.3 PtNi 催化剂的透射电镜 (TEM) 分析 .....                 | 77 |
| 5.3.4 PtNi 催化剂的 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征 .....           | 78 |
| 5.3.5 PtNi 催化剂的电化学活性表面积 .....                      | 81 |
| 5.3.6 PtNi 催化剂的乙醇循环伏安表征 .....                      | 81 |
| 5.3.7 PtNi 催化剂的计时电流 ( $i-t$ ) 曲线分析 .....           | 83 |
| 5.3.8 PtNi 催化剂的变温循环伏安曲线分析 .....                    | 84 |
| 5.3.9 PtNi 催化剂的衰竭循环伏安曲线分析 .....                    | 86 |
| 5.4 小结 .....                                       | 88 |
| 参考文献 .....                                         | 89 |
| 6 $\text{CeO}_2$ 、Ni 共添加对铂基催化剂材料电催化性能的影响 .....     | 91 |
| 6.1 引言 .....                                       | 91 |
| 6.2 添加 $\text{CeO}_2$ 、Ni 催化剂的制备工艺 .....           | 92 |
| 6.3 添加 $\text{CeO}_2$ 、Ni 催化剂的微观结构与电催化性能 .....     | 92 |

|        |                                                     |     |
|--------|-----------------------------------------------------|-----|
| 6.3.1  | 添加 $\text{CeO}_2$ 、Ni 催化剂的 X 射线衍射分析 .....           | 92  |
| 6.3.2  | 添加 $\text{CeO}_2$ 、Ni 催化剂的扫描及能谱分析 .....             | 93  |
| 6.3.3  | 添加 $\text{CeO}_2$ 、Ni 催化剂的透射电镜分析 .....              | 94  |
| 6.3.4  | 添加 $\text{CeO}_2$ 、Ni 催化剂的 X 射线光电子能谱分析 .....        | 95  |
| 6.3.5  | 添加 $\text{CeO}_2$ 、Ni 催化剂的电化学活性表面积 .....            | 97  |
| 6.3.6  | 添加 $\text{CeO}_2$ 、Ni 催化剂的乙醇循环伏安表征 .....            | 98  |
| 6.3.7  | 添加 $\text{CeO}_2$ 、Ni 催化剂的计时电流 ( $i-t$ ) 曲线分析 ..... | 99  |
| 6.3.8  | 添加 $\text{CeO}_2$ 、Ni 催化剂的变温循环伏安曲线分析 .....          | 99  |
| 6.3.9  | 添加 $\text{CeO}_2$ 、Ni 催化剂的衰竭循环伏安曲线分析 .....          | 101 |
| 6.3.10 | 添加 $\text{CeO}_2$ 、Ni 催化剂的电化学原位红外光谱分析 .....         | 103 |
| 6.4    | 小结 .....                                            | 106 |
|        | 参考文献 .....                                          | 106 |
| 7      | 氮掺杂石墨烯负载铂催化剂的制备与催化性能研究 .....                        | 108 |
| 7.1    | 引言 .....                                            | 108 |
| 7.2    | 氮掺杂石墨烯负载铂催化剂的制备工艺 .....                             | 108 |
| 7.3    | 氮掺杂石墨烯负载铂催化剂材料微观结构与电化学性能 .....                      | 109 |
| 7.3.1  | 氮掺杂石墨烯负载铂催化剂的物相分析 .....                             | 109 |
| 7.3.2  | 氮掺杂石墨烯负载铂催化剂扫描及能谱分析 .....                           | 110 |
| 7.3.3  | 氮掺杂石墨烯负载铂催化剂的透射电镜表征 .....                           | 111 |
| 7.3.4  | 氮掺杂石墨烯负载铂催化剂的拉曼光谱分析 .....                           | 115 |
| 7.3.5  | 氮掺杂石墨烯负载铂催化剂的 X 射线光电子能谱 (XPS)<br>分析 .....           | 116 |
| 7.3.6  | 氮掺杂石墨烯负载铂催化剂的电化学活性表面积 .....                         | 119 |
| 7.3.7  | 氮掺杂石墨烯负载铂催化剂的乙醇循环伏安表征 .....                         | 120 |
| 7.3.8  | 氮掺杂石墨烯负载铂催化剂的计时电流 ( $i-t$ ) 曲线表征 .....              | 121 |
| 7.3.9  | 氮掺杂石墨烯负载铂催化剂的变温循环伏安曲线分析 .....                       | 122 |
| 7.3.10 | 氮掺杂石墨烯负载铂催化剂的衰竭循环伏安曲线分析 .....                       | 124 |
| 7.4    | 小结 .....                                            | 126 |
|        | 参考文献 .....                                          | 126 |
| 8      | 高密度表面缺陷催化剂材料的制备与电催化性能 .....                         | 128 |
| 8.1    | 引言 .....                                            | 128 |
| 8.2    | 高密度表面缺陷 PtNi 催化剂的制备工艺 .....                         | 129 |
| 8.3    | 高密度表面缺陷 PtNi 催化剂微观结构及性能 .....                       | 129 |

|                                         |     |
|-----------------------------------------|-----|
| 8.3.1 高密度表面缺陷 PtNi 催化剂的 XRD 分析 .....    | 129 |
| 8.3.2 高密度表面缺陷 PtNi 催化剂表面电子状态 .....      | 130 |
| 8.3.3 高密度表面缺陷 PtNi 催化剂的 TEM 及粒径分布 ..... | 131 |
| 8.3.4 高密度表面缺陷 PtNi 催化剂的扫描电镜分析 .....     | 132 |
| 8.3.5 高密度表面缺陷 PtNi 催化剂的电化学活性表面积 .....   | 134 |
| 8.3.6 高密度表面缺陷 PtNi 催化剂的循环伏安分析 .....     | 134 |
| 8.3.7 高密度表面缺陷 PtNi 催化剂的计时电流曲线分析 .....   | 135 |
| 8.3.8 高密度表面缺陷 PtNi 催化剂的变温循环伏安曲线分析 ..... | 136 |
| 8.3.9 高密度表面缺陷 PtNi 催化剂的原位红外光谱曲线分析 ..... | 136 |
| 8.4 小结 .....                            | 138 |
| 参考文献 .....                              | 139 |

# 1 燃料电池概述

## 1.1 燃料电池的发展

燃料电池作为一种高效、环保的能源转换设备，在过去几十年中一直是研究的热点。它的起源可追溯到 19 世纪，1839 年 Willian Grove<sup>[1]</sup>将封有铂电极的玻璃管浸在稀硫酸中，先由电解产生氢和氧，接着连接外部负载，这样氢和氧就发生电池反应，产生电流，建造了世界上第一个燃料电池模型，而且 Grove 当时就预见到，如果氢气可以代替煤、木材或其他燃料，燃料电池就可以作为一种商业化的电源。1889 年，英国人 Mond 和 Langer<sup>[2]</sup>重复了 Grove 的实验，引入了燃料电池这一名称，并首先发现了 Pt 电极容易被燃料气体中存在的 CO 毒化。在后来的一段时间里，由于当时的科技水平和人们对于能源和环境的认识水平有限，再加上诸如经济及材料上的原因，燃料电池的研究进展很缓慢。20 世纪 30 年代末，Bacon<sup>[3]</sup>的碱性燃料电池（AFC）研究作为燃料电池创立了名声，并在 60 年代早期第一个应用于太空计划，改进后用于阿波罗登月计划。Bacon 型燃料电池的出现引起科学家广泛注意和研究，具有里程碑的意义。20 世纪 60 年代形成了研究燃料电池的高潮。1973 年中东战争后，由于受到能源危机的影响，美国、日本等国均制定了地面用燃料电池的长期发展计划。到了 20 世纪八九十年代，燃料电池的研究得到了快速发展，美国、日本、加拿大处于世界领先地位。美国 SBI 公司 2010 发布《全球燃料电池技术市场》报告预计，全球燃料电池市场规模在 2010~2014 的四年间的年复合增长率将达 20%，出货量增幅将从 2010 年的 60%放缓至 2014 年的 30%左右。美国和日本仍是当前燃料电池市场的主要统治者。燃料电池汽车有望在 2013~2018 年前后在加氢站设施较完备的地区优先得到商业化，直接氢和甲醇仍被作为主要的运输燃料，美国加州和德国是当前燃料电池汽车的主要消费市场，这得益于政府的扶持计划，未来几年欧洲的市场份额将会增加。

在 20 世纪 50 年代，我国就开展了燃料电池方面的研究，在燃料电池关键材料、关键技术的创新方面取得了许多的突破。政府十分注重燃料电池的研究开发，陆续开发出 30kW 级氢氧燃料电池、燃料电池电动汽车等。燃料电池技术特别是质子交换膜燃料电池技术也得到了迅速发展，相继开发出 60kW、75kW 等多种规格的质子交换膜燃料电池组；开发出电动轿车用净输出 40kW、城市客车

用净输出 100kW 燃料电池发动机,使中国的燃料电池技术跨入世界先进国家行列。“七五”期间,中国科学院长春应用化学研究所于 1990 年承担了中科院 PEMFC 研究任务,开始进行直接甲醇质子交换膜燃料电池的研究。电力工业部哈尔滨电站成套设备研究所于 1991 年研制出由 7 个单电池组成的 MCFC 原理性电池。“八五”期间,中科院大连化学物理所、上海硅酸盐研究所、化工冶金研究所及清华大学等国内十几个单位进行了与 SOFC 有关的研究。“九五”期间,国家科技部与中科院将燃料电池技术列入当期科技攻关计划,开始进入燃料电池研究的第二个高潮时期。在这个时期,质子交换膜燃料电池被列为重点,以大连化学物理研究所为牵头单位,在国内全面开展了质子交换膜燃料电池的电池材料与电池系统的研究,并组装了多台百瓦、1~2kW、5kW 和 25kW 电池组与电池系统。5kW 电池组包括内增湿部分其质量比功率为 100W/kg,体积比功率为 300W/L。“十五”期间,我国“863”计划曾拨款 8.8 亿元用于支持混合动力车和燃料电池汽车的研发,主要承担单位包括大连化学物理研究所、同济大学、清华大学和上海神力科技公司、上海燃料电池汽车动力系统有限公司、北京世纪富源燃料电池有限公司、北京飞驰绿能技术有限公司以及大连新源动力有限公司等。与此同时,“973”计划拨款约 3000 万元用于储氢技术、质子交换膜和催化剂的研发,主要承担单位包括清华大学核能与新能源技术研究院,浙江大学、上海交通大学、香港大学等。也正是在这个时期,中国已与全球环境基金/联合国发展计划署成立了燃料电池合作项目,共同提供约 1.98 万美元的资金支持中国燃料电池项目开发。“十一五”期间,我国“863”计划、“973”计划和科技支撑计划等重大科技项目对制氢、储氢和加氢技术、燃料电池及其部件和原材料技术的研发继续给予经费支持,目前已有较大规模的商业化应用。2018 年,中科院大连物化所开发了车载 HYMOD®-300 型车用燃料电池电堆模块,经过 5000h 的持续运转,燃料电池电堆模块仍能保持较高的输出功率。“十三五”期间,我国将重点推进燃料电池汽车的研发及配套设施的完善,研究车用燃料电池低成本高耐久性催化剂,并在全中国建立更多的加氢站点。推出一系列实用、稳定的燃料电池汽车,并以此为契机,充分整合利用国内外新能源技术产业,推动燃料电池上游及下游产业共同发展。

## 1.2 燃料电池的特点

燃料电池是一种不经过燃烧直接以电化学反应方式将燃料的化学能转变为电能的高效发电装置。燃料电池由于具有能量转换效率高、环境污染小、无噪音、比能量大、可靠性高、灵活性大、建设周期短等优点越来越受到人们的重视,因此燃料电池被称之为“21 世纪的清洁能源”,是继水力、火力和核能发电之后的第四类发电技术。其特点如下<sup>[4-7]</sup>:

(1) 高的能量转化率。燃料电池是一种直接将化学能转化为电能的装置,它不通过热机过程,不受卡诺循环的限制,因此能量转化效率可高于 40%。它可与燃气轮机和蒸汽轮机联合循环发电,燃料总利用率高达 80% 以上。

(2) 低的环境污染。目前伴随着工业的快速发展,环境污染问题也日益严重。燃料电池最突出的优点之一就是环境污染小,几乎无  $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_x$  的排放,  $\text{CO}_2$  的排放也比常规火电厂减少 40% 以上。

(3) 低的噪声污染。由于燃料电池系统中几乎没有移动的部件,因此噪声小。

(4) 安全可靠。燃料电池是由单个电池串联而成,维修时只修基本单元,安全可靠。

(5) 不随负荷大小而变化的发电效率。当燃料电池低负荷运行时,效率还略有升高,效率基本上与负载无关。而现在的水力和火力发电装置在低负荷下,发电效率很低,因而要使用各种方法在低负荷时储存能量。

(6) 适宜于分散式的发电装置。燃料电池具有积木化的特点,可根据输出功率的要求,选择电池单体的数量的组合方式,既可大功率集中供电,也可小功率分散或移动供电,灵活性大。

(7) 比能量高、操作简便。同样质量的液氢电池含有的电化学能量是镍镉电池的 800 倍,同样体积的甲醇电池是锂电池的 10 倍以上。目前,燃料电池的实际比能量尽管只有理论值的 1/10 左右,但是仍比一般电池的实际比能量高得多。同时,燃料电池的结构简单、辅助设备少、操作简便。

### 1.3 燃料电池的电化学原理

虽然不同类型的燃料电池的电极反应各有不同,但都是由阴极、阳极、电解质这几个基本单元构成,其工作原理是一致的。燃料气(氢气、甲烷等)在阳极催化剂的作用下发生氧化反应,生成阳离子并给出自由电子;氧化物(通常为氧气)在阴极催化剂的作用下发生还原反应,得到电子并产生阴离子;阳极产生的阳离子或者阴极产生的阴离子通过质子导电而电子绝缘的电解质运动到相对应的另外一个电极上,生成反应产物并随未反应完全的反应物一起排到电池外。与此同时,电子通过外电路由阳极运动到阴极,使整个反应过程达到物质的平衡与电荷的平衡,外部用电器就获得了燃料电池所提供的电能。下面以简单的酸性电解质氢氧燃料电池为例说明燃料电池的工作原理<sup>[8,9]</sup>。

如图 1.1 所示,氢气作为燃料被通入燃料电池的阳极,发生如下氧化电极反应:



氢气在催化剂上被氧化成质子,与水分子结合成水合质子,同时释放出两个

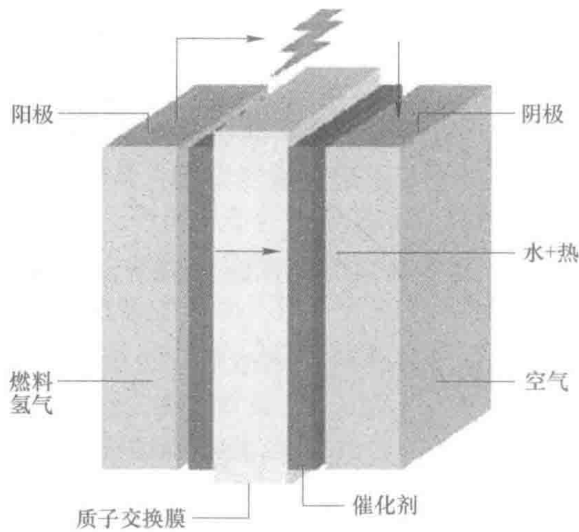


图 1.1 燃料电池基本原理示意图

自由电子。电子通过电子导电的阳极向阴极方向运动，而水合质子则通过酸性电解质往阴极方向传递。在阴极上，氧气在电极上被还原，发生如下电极反应：



氧气分子在催化剂的作用下，结合从电解质传递过来的水合质子以及从外电路传递过来的电子，生成水分子。总的电池反应为：



由此可以看出，燃料电池是一个能量转化装置，只要外界源源不断地提供燃料和氧化剂，燃料电池就能持续发电。

从根本上讲，燃料电池与普通一次电池一样，是使电化学反应的两个电极半反应分别在阴极和阳极上发生，从而在外电路产生电流来发电的。所不同的是，普通一次电池，例如锌锰电池，是一个封闭的体系，与外界只有能量的交换而没有物质的交换。换句话说，电池本身既作为能量的转换场所也同时作为电极物质的储存容器，当反应物消耗完时电池也就不能继续提供电能了。而燃料电池是一个敞开体系，与外界不仅有能量的交换，也存在物质的交换。外界为燃料电池提供反应所需的物质，并带走反应产物。从这种意义上讲，某些类型的电池也具有类似燃料电池的特征，例如锌空电池，空气由大气提供，不断更换锌电极可以使电池持续工作。

### 1.4 燃料电池的分类

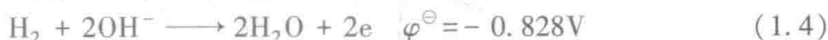
燃料电池根据所使用的电解质类型进行分类，具体可分为以下 5 类：碱性燃料电池（alkaline fuel cell, AFC），磷酸型燃料电池（phosphorous acid fuel cell,



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) 和质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)。其中以全氟磺酸膜为电解质的质子交换膜燃料电池被称为第五代燃料电池, 是目前操作温度最低的, 也是唯一一种可在室温下快速启动的燃料电池, 是当前燃料电池研究的热点。

### 1.4.1 碱性燃料电池

碱性燃料电池<sup>[10]</sup> (alkaline fuel cell, AFC) 以强碱 (如氢氧化钾、氢氧化钠) 为电解质, 氢为燃料, 纯氧或脱除微量二氧化碳的空气为氧化剂, 采用对氧电化学反应还原具有良好催化活性的 Pt/C、Ag、Ag-Au、Ni 等为电催化剂制备的多孔气体扩散电极为氧电极, 以 Pt-Pd/C、Pt/C、Ni 或硼化镍等具有良好催化氢电化学反应氧化的电催化剂制备的多孔气体电极为氢电极。以无孔炭板、镍板或镀镍甚至镀银、镀金的各种金属 (如铝、镁、铁等) 板为双极板材料, 在板面上可加工各种形状的气体流动通道 (称流场, flow field) 构成双极板。在阳极, 氢气与碱中的  $\text{OH}^-$  在电催化的作用下, 发生氧化反应生成水和电子:



电子通过外电路到达阴极, 在阴极电催化的作用下, 参与氧的还原反应:



生成的  $\text{OH}^-$  通过饱浸碱液的多孔石棉膜迁移到氢电极。

为保持电池连续工作, 除需与电池消耗氢气、氧气等速地供应氢气、氧气外, 还需连续、等速地从阳极 (氢极) 排出电池反应生成的水, 以维持电解液碱浓度的恒定; 排除电池反应的废热以维持电池工作温度的恒定。

20 世纪六七十年代, 由于载人航天飞行对高比功率、高比能量电源需求的推动, 在美国和国际上形成了碱性燃料电池研制的高潮。在 1960~1965 年间, 美国 Pratt-Whitney 公司受美国宇航局 (NASA) 的委托, 在英国 Bacon 教授工作的基础上, 为 Apollo 登月飞行成功开发了 PC3A 型碱性燃料电池系统。

在 20 世纪 70 年代, 美国联合技术公司 (United Technology Corporation, UTC) 在 NASA 的支持下, 又开发成功航天飞机 (shuttle) 用的石棉膜型碱性燃料电池系统, 并于 1981 年 4 月首次用于航天飞行。

碱性燃料电池在载人航天飞行中的成功应用, 不但证明了碱性燃料电池具有高的质量比功率和体积比功率, 高的能量转化效率 (50%~70%); 而且运行高度可靠, 展示出燃料电池作为一种新型、高效、环境友好的发电装置的可能性。

### 1.4.2 磷酸燃料电池

碱性燃料电池在载人航天飞行中的成功应用<sup>[10,11]</sup> 证明了按电化学反应直接