

技术进展

直接甲酸燃料电池研究进展

洪平, 廖世军

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510641)

摘要:直接甲酸燃料电池是近年来出现的一类新型燃料电池。本文从直接甲酸燃料电池的原理、阳极和阴极催化剂、小型直接甲酸燃料电池电池堆的研究开发等几个方面,对直接甲酸燃料电池的国内外研究现状进行了较为系统的介绍,并指出了直接甲酸燃料电池目前的发展遇到的困难及挑战。

关键词:直接甲酸燃料电池(DFAFC);铂基催化剂;钯基催化剂

中图分类号:TM911.4;TQ426.8

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)08-0015-06

Advances in direct formic acid fuel cell

HONG Ping, LIAO Shi-jun

(College of Chemistry & Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Direct formic acid fuel cell (DFAFC) is a sort of late-model fuel cell. In this paper, the research status of DFAFC at home and abroad, including working principle, anode and cathode catalysts, the research and development aspects of miniature DFAFC stacks are introduced systematically. And the current difficulties and challenges are also presented.

Key words: direct formic acid fuel cell (DFAFC); Pt-based catalyst; Pd-based catalyst

随着大量新型电子产品不断进入人们的生活,手机、笔记本电脑、个人数字设备(PDA)等个人便携式用电设备对电源的要求迅速提高,常用的一次和二次电池已无法满足人们的需求^[1-3]。因此,研究和开发基于燃料电池的新型电源具有重要的意义。据调查显示^[4],2008年全球生产的便携式设备用燃料电池中,质子交换膜燃料电池(PEMFC)和直接甲醇燃料电池(DMFC)分别占70%和24%。但是,采用PEMFC作为便携式用电设备的电源存在氢的储存及携带困难的问题,而采用DMFC则存在甲醇对使用者的毒害作用,以及甲醇对催化剂的毒化问题。

近年来,一类采用甲酸作为燃料的新型燃料电池进入了人们的视野,它有效地克服了PEMFC及DMFC 2类燃料的缺点,使开发新型的便携式高能电源成为可能^[5]。本文将较为详细地报道近年来有关直接甲酸燃料电池研究和开发情况。

1 直接甲酸燃料电池及其优点

除了使用甲酸代替了甲醇作为燃料外,直接甲酸燃料电池与直接甲醇燃料电池几乎具有相同的结构和工作原理。

PEMFC的主要问题是氢的存储及携带的安全

性,以及气态的氢气体积能源密度低(仅为39.1 W·h/L)。尽管已经开发出新型的储氢材料代替常用的高压气瓶储氢,常用的储氢材料主要是稀土系、镁系、钛系^[3],但普遍存在吸放氢条件苛刻、储氢量少等缺点。例如MgH₂储氢量仅为7.6%(质量分数,下同),吸放氢温度达到280~320℃。LaNi₅合金储氢量仅为1.4%,TiFe和TiMn合金的储氢量也只有2.0%。上述难题限制了PEMFC的发展。

使用液体燃料的直接醇类燃料电池备受关注,DMFC以液体甲醇为燃料,其理论体积能量密度高(约为4900 W·h/L),且相比PEMFC而言在燃料的安全性方面有着突出的优点。但是甲醇的电氧化活性远不及H₂,同时甲醇能透过质子交换膜(PEM),且有较高的透过率^[6-7],大大降低了甲醇的利用率,透过PEM的甲醇会在阴极氧化形成混合电位,降低电池性能,40%的燃料因甲醇渗透而被浪费。为保证良好的电池性能,只能使用低浓度的甲醇作为燃料(浓度通常为1~2 mol/L),使用过程中无疑需频繁更换燃料,导致DMFC的续航能力差,降低了DMFC工作效率。甲醇阳极氧化的副产物CO对催化剂的毒化问题也一直未能得到很好的解决。当然甲醇

收稿日期:2009-05-08

作者简介:洪平(1984-),男,硕士生, jahp0617@163.com;廖世军(1958-),男,博士,教授,主要研究方向为催化化学、燃料电池、电化学、精细化工,通讯联系人,020-87113586, chsjiao@scut.edu.cn。

所固有的挥发性、毒性^[8]和易燃性也是 DMFC 商业化必须考虑的问题。同样是鉴于安全方面的考虑,日本东芝公司原定 2009 年 4 月量产的封装在手机和笔记本电脑的 DMFC 被迫推迟上市时间。甲醇的诸多不足,大大限制了 DMFC 商业化进程。

鉴于以上 PEMFC 和 DMFC 的不足,人们开始寻求新型的可替代甲醇的燃料^[9],目前研究的有甲酸、乙醇、乙二醇、丙醇、2-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇、丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、二甲醚、二甲氧基甲烷、三甲氧基甲烷等。而甲酸成为首选,DFAFC 被认为最有可能率先实现商业化的燃料电池^[5]。甲酸在室温下为液体,不易燃,存储和运输安全。低浓度的甲酸被美国食品和药品管理部门(FDA)列为安全的食品添加剂。在比较了各类型直接液体燃料电池燃料(DLFC)安全性后,人们^[9]总结出了直接甲酸燃料电池的四大优点:一是甲酸较甲醇更容易被氧化;二是甲酸可燃性低,比甲醇更安全;三是甲酸的环境毒性更低;四是甲酸的膜穿透率远远低于甲醇。由于甲酸在溶液中形成的 HCOO⁻与 PEM 表面磺酸基团的排斥作用,甲酸对 PEM 的穿透率极低。单纯膜条件下大约为甲醇的 1/100^[6],在单电池测试条件下,综合考虑催化剂等因素影响,甲酸的膜透过率也仅为甲醇的 1/6^[7]。由于甲酸较低的膜穿透率,因此 DFAFC 对甲酸浓度适应范围广,采用 20 mol/L 甲酸为燃料时电池也能正常工作,使用 10 mol/L 甲酸时电池工作效率最佳^[10]。另外,甲酸作为一种酸性电解质,有利于提高阳极室的质子电导率,降低电池内阻。甲酸在催化剂表面有较高的电化学活性,理论开路电压 1.48 V,较甲醇的 1.21 V 和氢气的 1.23 V 均高。选择合适的催化剂采用脱氢的直接路径机理时,不产生 CO 中间体,不存在催化剂中毒问题。

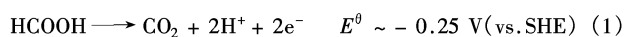
甲酸作为燃料存在的缺点有:甲酸理论体积能量密度较低(约为 2 104 W·h/L,不到甲醇 4 812 W·h/L 的一半),液态甲酸易挥发产生有毒刺激性气体,高浓度的甲酸有较强的腐蚀性,但可以通过使用较高浓度的甲酸、增强电池的密闭性能、对电池材料表面进行特殊处理等来减小以上缺点对电池性能的影响。当然直接甲酸燃料电池(DFAFC)长时间运行的稳定性问题尚待解决^[10-11],常用的高效钌催化剂易被氧化,因此阳极催化剂的研究成为热点。寻求一种高效的、长期稳定的催化剂成为研究目标,也是实现商业应用的关键。

2 工作原理

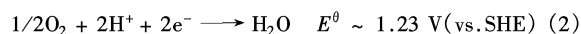
DFAFC 阳极以液体甲酸为燃料,阴极采用的是

空气或氧气。在催化剂的作用下,阳极发生甲酸氧化反应,产生的质子通过 PEM、电子通过外电路到达阴极,与阴极的氧发生四电子的氧还原反应。外电路形成电流供负载使用,反应生成二氧化碳和水,涉及的主要反应如下^[12]:

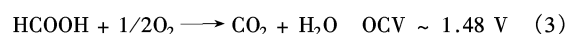
阳极



阴极



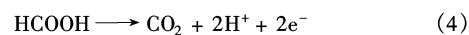
总反应



直接甲酸燃料电池理论开路电压为 1.48 V,表明甲酸在催化剂作用下有较高的反应活性。反应理论能量转化效率($\eta = \Delta H / \Delta G$)达 106%^[13],表示在反应过程中从外界吸收热量,当然在实际反应过程中是不可能达到的。但是较高的开路电压和高理论能量转化效率使得直接甲酸燃料电池具有更高的吸引力。

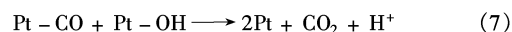
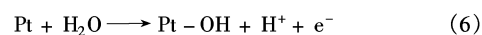
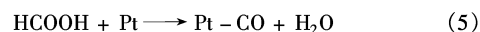
目前普遍认同的甲酸氧化机理有 2 种^[11]:直接氧化脱氢机理即直接路径和间接氧化脱水机理即 CO 路径。至于甲酸氧化按照何种路径机理进行,与所用催化剂的种类有关。

机理一(直接路径)

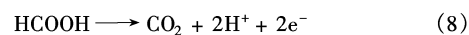


甲酸在催化剂表面直接脱氢形成氢离子,反应过程中不产生 CO 中间体,因此不会发生催化剂中毒的现象,该机理是人们所需求的。研究发现,钌催化剂对甲酸具有较高催化活性正是由于甲酸在钌上的氧化是按照这种机理进行的。但是如前所述:钌催化剂存在稳定性不够高的问题,因此,寻求一种稳定性高、活性好的新型钌或者钌基合金催化剂已成为直接甲酸燃料电池阳极催化剂研究的热点课题之一。

机理二(CO 路径)



总反应



使用铂催化剂时,甲酸的氧化是按照 CO 路径进行的,甲酸分子在催化剂表面脱水,形成活性中间体 Pt-CO、Pt-OH,然后两者结合生成 CO₂ 及 H⁺。反应过程中会生成 CO 中间体,CO 占据铂催化剂活性位置,阻止甲酸电氧化反应的进行,对铂催化剂有

毒化作用,从而严重降低催化剂活性。一般认为 CO 的生成及其在铂表面的吸附是铂催化剂对甲酸催化活性不高的主要原因。如何提高铂催化剂活性以及抗 CO 毒化作用能力也成为研究热点课题之一。

3 阳极催化剂研究进展

一般来说,直接甲酸燃料电池的阳极催化剂应具有如下特点:一是较高的氧化甲酸的催化活性;二是不生成毒化催化剂的中间体,或者对于甲酸氧化中间体具有良好的抗毒化作用;三是催化剂需要具有良好的稳定性和耐久性,目前国内外开发的直接甲酸燃料电池阳极催化剂主要有铂基和钌基催化剂 2 种。

3.1 铂基催化剂

铂催化剂对甲醇具有较好的催化活性,人们推测其对甲酸也有催化活性,因此早期的研究主要是借鉴直接甲醇燃料电池的成果而采用铂催化剂。美国 Illinois 大学^[10]率先采用铂基催化剂作为阳极催化剂进行了直接甲酸燃料电池的研究,他们采用主动式泵供应 12 mol/L 甲酸,70℃加湿氧气的条件下,活性面积为 5 cm² 的直接甲酸燃料电池在输出电压为 0.36 V 时最大功率密度可达到 48.8 mW/cm²。他们发现,纯铂催化剂对甲酸催化活性较低,且随反应进行活性迅速降低。为了提高铂催化剂的活性及抗 CO 毒化作用能力,人们开展了研制不同形貌铂催化剂及铂基合金催化剂的研究工作。

Rice 等^[11]考察了 Pt 黑、PtPd、PtRu 黑 3 种催化剂的催化作用,发现在输出电压小于 0.3 V 时输出功率顺序为:PtRu 黑 > PtPd > Pt 黑,而当输出电压大于 0.3 V 时输出功率顺序为:PtPd > PtRu 黑 > Pt 黑;采用 PtPd 作为阳极催化剂时,开路电压可高达 0.9 V。Tian 等^[13]采用电化学方法,使用方波电位处理以玻璃碳为载体的纳米铂,制备出具有六面体结构的单晶 Pt 催化剂,该催化剂表面能高,且稳定性好,耐高温达 800℃,在相同铂表面积的情况下,较普通铂催化剂催化活性提高 4 倍。Zhang 等^[14]采用高温熔融高纯 Pt、Pd 金属的方法制备 PtPd 合金催化剂,制备的合金催化剂较铂黑催化剂对甲酸催化活性高,甲酸氧化电位负移 300 mV,峰电流密度为 40 mA/cm²,为铂黑催化剂的 2 倍。且抗 CO 毒化作用能力较铂黑催化剂强。Zhou 等^[15]研究了 Pt-FeTSPc 催化剂,使用助催化剂 FeTSPc,将铂电极在 FeTSPc 浸泡后洗净干燥,或者是 FeTSPc 以一定流速流过阳极流场,吸附在催化剂表面。结果表明,FeT-

SPc 能有效地提高铂催化剂的催化活性及抗 CO 毒化作用能力。在循环伏安测试中,将铂电极吸附 FeTSPc 后,甲酸氧化峰电流密度较吸附前提高 9.64 倍;在单电池测试中,铂催化剂吸附 FeTSPc 后,使用 6 mol/L 甲酸,最大功率密度由吸附前的 80 mW/cm² 提高到 130 mW/cm²,为吸附 FeTSPc 前的 1.66 倍。

Uhm 等^[16]应用欠电位沉降 UPD 法制备 PtPd/C,以 HClO₄ 溶液为支持电解质,Pt/C 表面吸附 Pb(CH₃CO₂)₂,在 0.5 ~ 0.6 V(vs.SCE)电位下,通过控制通电反应时间,得到 Pd 覆盖率为 30% 的 PtPd/C 催化剂。该条件下制备的催化剂铂载量低,但表现出较好的对甲酸催化活性,使用 6 mol/L 甲酸,最大功率密度为 120 mW/cm²。Xu 等^[17]以 H₂PtCl₆、H AuCl₄、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)混合液为前体,经紫外光照数小时形成均一的悬浮液,再经 NaOH 中和离心分离水洗后制得 Pt、Au 原子比为 1:1 的 PtAu/C 合金催化剂,平均粒径为 3.8 nm。表现出较 E-Tek Pt/C 对甲酸低的氧化起始电位,高的峰电流密度。经单电池测试,使用 PtAu/C 合金催化剂最大功率密度为 44 mW/cm²,是同等条件下 E-Tek Pt/C 的 1.35 倍,且表现出较好的抗 CO 毒化作用能力。

Kim 等^[18]采用电化学还原方法制备不同 Bi 含量的 PtBi/C 催化剂。将 Pt/C 催化剂浸入 Bi³⁺ 溶液中,经沉降后 Bi³⁺ 吸附在 Pt 表面,给以 0.1 V 电压还原 Bi³⁺ 得 PtBi/C。探讨不同 Bi 覆盖率时甲酸氧化反应机理,认为随着 Pt 表面 Bi 覆盖率的提高,甲酸氧化由 CO 路径向直接路径转化,正是 Bi 的覆盖使得催化机理转变,促进了 Pt/C 对甲酸催化性能。作者对循环伏安测试结果分析后认为,当 Bi 覆盖率为 18% 时,直接路径提高 4 倍,当 Bi 覆盖率为 25% 时,CO 路径消失,甲酸主要按直接路径氧化。单电池测试中,当 Bi 覆盖率大于 18% 时,电池性能提高 2.5 倍。

Liu 等^[19]以 Pt、Os 羰基混合溶液为前体,采用高温 H₂ 还原方法制备了 Pt-Os 原子比为 3:1 的 Pt-Os/C,所得催化剂平均粒径为 2.2 nm,呈面心立方结构。表现出较 E-Tek Pt/C 对甲酸更好的催化活性,循环伏安测试显示甲酸氧化电位负移 40 mV。作者认为性能提高的主要原因是 Pt、Os 双功能机理,Os 在低电位活化水形成含氧中间体,而该中间体能进一步快速氧化在 Pt 表面形成的中间体。

核壳结构能有效提高催化剂的活性,金属纳米离子的中空结构作为核壳结构技术的应用,具有比

表面积大、密度低和催化活性高等诸多优点,能减少贵重金属用量、提高催化性能。Liu 等^[20]研究碳纳米管(CNT)为载体的 PtPd 空心核壳结构催化剂。首先以 NaBH_4 还原 CoCl_2 制得纳米 Co 微粒悬浮液,加入 H_2PtCl_6 、 PdCl_2 混合水溶液, PtCl_6^{2-} 、 Pd^{2+} 离子迅速将模板 Co 还原,经 TEM 表征,形成的 PtPd 中空核壳结构粒径为 15 ~ 30 nm,壳厚度仅为 4 nm。经过比较常用的 NaBH_4 直接还原 H_2PtCl_6 、 PdCl_2 混合水溶液及 H_2PtCl_6 水溶液制备的 PtPd/CNT、Pt/CNT 后认为:三者晶粒大小接近,但具有空心核壳结构的 Pt-Pd/CNT 表现出较高的对甲酸催化活性,甲酸氧化峰电流密度分别为 PtPd/CNT、Pt/CNT 的 6.7 倍和 10.4 倍,为 E-Tek PtRu/C 和 E-Tek Pt/C 的 5.0 倍和 10.7 倍,原因归结为该催化剂的多孔结构有较大的高比表面积。

Selvaraja 等^[21]采用水热法,以 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 PdCl_2 为前体,以丙三醇为还原剂,使用单壁碳纳米管(SWCNT)为载体,制备的 Pt/SWCNT 及 Pt-Pd/SWCNT 粒径小于 3 nm,表现出较好的甲酸催化活性,稳定性好。Pt/SWCNT 经循环伏安 40 次循环后性能才下降,500 次循环后峰电流密度也只下降 11%,而 Pt-Pd/SWCNT 需 80 次才下降,500 次循环后峰电流密度仅下降 4%。这主要得益于 SWCNT 独特的结构以及钯的加入减小了中间毒化产物 CO 的生成。

为提高碳载体催化剂的电导性能,人们发现添加活性金属组分能有效促进催化剂的催化性能,而简单的添加金属显然不能抵抗电池酸性环境,因此金属必须以耐酸形式添加。Wang 等^[22]研究使用 Fe_xC -C 作为载体的 Pt 催化剂, Fe_xC 具有很好的耐酸性能,制备的 Pt/ Fe_xC -C 催化剂粒径为 5.3 ~ 7.4 nm,类似方法制备的 Pt/CNT 粒径为 8 nm,新型的 Fe_xC -C 载体 Pt 催化剂表现出较 Pt/CNT 更好的甲酸催化活性,抗 CO 毒化作用能力强。

3.2 钯基催化剂

人们发现,钯催化剂对于甲酸的阳极氧化具有比铂更好的活性和抗毒性能。Ha 等^[23]比较了 Pd 黑、PdAu、PtRu 黑、Pt 黑几种催化剂后发现,Pd 黑催化剂对甲酸的阳极氧化具有最佳的催化活性。进一步研究表明,甲酸在钯上的氧化是采用如上所述的机理一(即直接脱氢反应机理)进行的,不存在中间产物 CO 的生成和毒化问题。Huang 等^[24]采用浸渍还原法,以 PdCl_2 为前体、 NaBH_4 为还原剂,通过采用不同溶剂达到控制制备 Pd/C 粒径大小的目的,在

选用的 4 种溶剂(甲醇、乙醇、正丁醇、正己醇)中,随着溶剂黏性增加,所制备 Pd/C 的粒径减小,活性面积增加。

Subhramannia 等^[25]采用气相沉积法,以多孔氧化铝为模板,制备类似树枝 Y 型结构的 Pd-Y/C,枝、干直径分别为 110、200 nm,表现出较好的甲酸氧化活性,是类似方法制备的 Pt-Y/C 的 10.2 倍。

人们大量考察钯的催化作用后发现^[26-27],尽管钯具有良好的催化作用,但是其稳定性较差,随着反应进行,易被氧化而导致活性降低甚至失效。为提高钯催化剂的稳定性,同时降低钯的用量,人们在研究钯基复合催化剂及不同结构钯催化剂方面开展了大量的研究工作。Zhang 等^[28]以 PdCl_2 、 NaH_2PO_4 混合液为前体,采用液相还原法经 NaBH_4 还原制备钯非金属复合催化剂 Pd-P/C,制备的 Pd-P/C 粒径为 3 nm,类似方法制备的 Pd/C 粒径为 3.2 nm。研究表明,P 的加入提高了钯催化剂的催化活性及稳定性,甲酸氧化电位负移 15 mV,峰电流密度提高 1.19 mA/cm²。Ge 等^[29]采用表面置换方法制备了可自由控制颗粒大小的中空核壳结构 Pd/C 催化剂及 NaBH_4 直接还原 H_2PdCl_4 的方法制备了纳米级 Pd/C 催化剂。作者以柠檬酸为保护剂,通 N_2 保持溶液在无氧的环境下,首先用 NaBH_4 还原 CoCl_2 制得的纳米 Co 微粒悬浮液,加入 H_2PdCl_4 水溶液, PdCl_4^{2-} 离子迅速将模板 Co 还原,经过滤、洗涤、干燥制得中空核壳结构 Pd/C 催化剂。通过调控溶液 pH 可以控制生成催化剂的粒径大小,当 $\text{pH} < 9.0$ 时得不到核壳结构;当 $9.0 < \text{pH} < 11.0$ 时,所制催化剂粒径随 pH 增大而减小。在 $\text{pH} = 11.0$ 时制备的催化剂粒径为 3.0 nm,对甲酸氧化催化活性最佳。循环伏安测试表明,其催化活性是直接 NaBH_4 还原法制得的 Pd/C 催化剂的 1.66 倍。

Wang 等^[30]以 PdCl_2 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 IrCl_4 为前体,采用有机溶胶法制备了 Pd/C、 $\text{Pd}_2\text{Co}/\text{C}$ 、 $\text{Pd}_4\text{Co}_2\text{Ir}/\text{C}$ 。所制 $\text{Pd}_2\text{Co}/\text{C}$ 、 $\text{Pd}_4\text{Co}_2\text{Ir}/\text{C}$ 表现出对甲酸较好的催化活性,性能测试表明,使用 $\text{Pd}_2\text{Co}/\text{C}$ 、 $\text{Pd}_4\text{Co}_2\text{Ir}/\text{C}$ 催化甲酸氧化电位较 Pd/C 分别负移 140、50 mV, $\text{Pd}_4\text{Co}_2\text{Ir}/\text{C}$ 在 0.05 V(vs.SCE)时氧化峰电流密度为 13.7 mA/cm²,为同条件下 Pd/C 的 2 倍、商业 Pt/C 的 6 倍。Wang 等^[31]以 PdCl_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 为前体,采用 NaBH_4 还原方法制备 Pd-Ir/C。研究表明,当 Pd-Ir 原子比为 5:1 时,甲酸氧化电位较 Pd/C 负移 50 mV,峰电流密度提高 13%,主要归结为 Ir 的加入能降低 CO 在 Pd 表面的吸附强度。但是 Ir 自身对

甲酸不具催化活性,因此进一步提高 Ir 含量, Pd-Ir/C 催化性能降低。Liao 等^[32]采用电化学沉积方法制备了聚乙烯 PAn 修饰的 Pd/C,在已制备的多孔碳电极 PCE 上电聚合 PAn,然后以 PdCl₂ 为前体,电沉积形成 PAn-Pd/PCE,在 PAn、Pd、PCE 三者的协同作用下,甲酸氧化起始电位显著负移。Wang 等^[33]采用微波辅助加热法,以钨为还原剂制备的 Pd-CeO₂/C 较传统的 Pd/C 电催化活性高,表明 CeO₂ 的加入有利于促进甲酸氧化沿直接脱氢路径进行。

无论是在铂基阳极催化剂还是在钨基阳极催化剂研究方面,虽然近年来国内外开展了许多的研究工作,也取得了较好的进展,但是离实际应用的要求尚有一定的距离。

4 阴极催化剂研究进展

由于甲酸的膜渗透性比甲醇要小得多,因此目前普遍采用铂基催化剂作为阴极催化剂,而较少考虑渗透甲酸对阴极催化剂的毒化作用^[10-11,34-35]。近年来,有研究者探索了采用金催化剂作为直接甲酸燃料电池阴极催化剂的可能性。

Chen 等^[36]采用 2 种不同方法制备 Au/C,即聚乙烯醇(PVA)保护 NaBH₄ 还原方法和预沉淀 Na₃C₆H₅O₇ 还原方法,制备的催化剂粒径分别是 5.3 nm 和 29 nm。经线性扫描发现,Au/C 对氧具有较好的催化活性,且颗粒越小催化活性越高。尽管 Au/C 对氧还原催化活性远不及 Pt 黑催化剂,但 Au/C 对甲酸氧化基本不具催化活性,具有抗甲酸毒化能力。

在之前研究的基础上,该机构 Ma 等^[37]研究 FeTPP 修饰的 FeTPP-Au/C,类似方法制备 FeTPP/C、Au/C,比较结果表明,FeTPP 的修饰能提高催化剂的氧还原活性,且抗甲酸毒化能力更强。

5 电池组装研究进展

人们对直接甲酸燃料电池的研究起步较晚,因此其在电池组装方面远不及 PEMFC 及 DMFC,后两者的微型燃料电池已经实现芯片化生产,如中国台湾 Antig 公司生产的 Antig H₂PowerChipTM、美国 Mtimicro 公司生产的 MOBIN CHIP。但是由于直接甲酸燃料电池与直接甲醇燃料电池的高度相似性,因此可以充分利用后者研究的成果,目前已有一些单位进行了小功率单电池的测试和小型电源的研究工作。

Illinois 大学从 2002 年在美国空军的资助下开始直接甲酸燃料电池的研究^[10-11]。根据阳极供料方式及阴极供氧或空气方式不同设计出 3 款测试用

单电池^[27]:①主动式 DFAFC。使用泵供应甲酸,空气压缩机供应氧或空气,可以控制甲酸及氧气流速。②主动式吸空 DFAFC。也使用泵供应甲酸,但阴极直接暴露在空气中,靠空气扩散作用供氧。③被动式吸空 DFAFC。阳极使用甲酸储腔,靠浓度梯度扩散传质供甲酸,同样靠空气扩散作用供氧。2004 年,该大学制造的一小型被动式吸空 DFAFC^[34],体积为 6.72 cm³(2.0 cm × 2.4 cm × 1.4 cm),分别使用 PtRu 黑、Pt 黑作为阳极和阴极催化剂,载量分别为 8、4 mg/cm²。活性面积为 1 cm²,使用 Nafion 117,在室温条件下,使用 10 mol/L 甲酸,最大功率密度达 33 mW/cm²,最大电流密度达 250 mA/cm²。适用甲酸浓度范围广,使用 1.8 ~ 10.0 mol/L 甲酸为燃料时电池均能正常工作,且甲酸浓度对电池性能影响较小。

同年,Zhu 等^[35]试制一个主动式 DFAFC,相似条件下使用 PtRu 黑、Pt 黑作为阳极和阴极催化剂,载量分别为 8、5 mg/cm²。阳极甲酸流量为 1 mL/min,阴极空气流量 390 mL/min,空气无加湿、无加压。活性面积为 5 cm²,使用 Nafion 112,在室温条件下,使用 3 mol/L 甲酸,最大功率密度达 110 mW/cm²。研究发现,在其他条件均不变,只将阳极改用钨基催化剂的情况下,电池性能显著提高。当阳极分别使用 Pd 黑、PdAu 时,功率密度分别能达 270、191 mW/cm²。2005 年,他们在相似条件下使用高浓度(10 mol/L)甲酸^[27],Nafion 112,使用 Pd 黑为阳极催化剂,载量为 8 mg/cm²,空气流量减小为 300 mL/min,最大功率密度能达 255 mW/cm²。2006 年试制一个被动式吸空 DFAFC^[26],分别使用 Pd 黑、Pt 黑作为阳极和阴极催化剂,载量分别为 12、12 mg/cm²。活性面积为 4 cm²,使用 Nafion 115,在室温条件下使用 10 mol/L 甲酸,最大功率密度达 117 mW/cm²。

韩国科学技术燃料电池研究中心(KIST)2004 年开始 DFAFC 研究^[38],主要致力于主动式 DFAFC,结构类似 Illinois 大学产品结构,但实验结果不及前者,分别使用 PtRu 黑、Pt 黑作为阳极和阴极催化剂,载量分别为 4、7 mg/cm²。阳极甲酸流量为 1 mL/min,阴极气体流量 200 mL/min,气体无加湿、无加压。活性面积为 2.25 cm²,使用 Nafion 117,在室温条件下,使用 9 mol/L 甲酸,阴极使用空气或氧气时最大功率密度分别达 30、48.5 mW/cm²。2006 年该中心 Miesse 等^[39]研制出一款供笔记本电脑使用的混合动力电源,包括电泵、空气压缩机、冷却风扇、小电池、控制电路等辅助设备。体积为 1 438 cm³(20.5 cm × 8.5 cm × 8.25 cm),电源功率密度为

60 mW/cm²,最大输出功率为 30 W,280 mL 质量分数为 50%的甲酸能使笔记本正常工作 2.5 h,燃料利用率为 23%。

Kim 等^[40]试制了一款微型 DFAFC,整个电池体积仅为 11 mm³,结构简单,具体做法是:在 25 μm 厚的不锈钢钢板上开个直径为 5 mm 的圆洞,之间夹一层质子交换膜,而后在膜上涂上一定量的催化剂,阳极使用 Ti 合金制得的容量为 6 μL 甲酸储杯,阴极被动式吸空。使用 12 mol/L 甲酸时,该电池最大功率密度达 112 mW/cm²。

6 研究展望

虽然直接甲酸燃料电池的研究尚处于起步阶段,但是由于这类燃料电池具有许多突出的优点,使得其在小型便携式用电设备电源方面具有十分重要的应用前景,已成为国内外的热点研究课题。这种类型燃料电池非常适合制作微型的燃料电池系统,有可能成为一类最早实现大规模商业化应用的燃料电池。

参考文献

- [1] 毛宗强. 燃料电池[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 衣宝廉. 燃料电池: 原理技术应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [3] [美] Colleen S. Spiegel. 马欣等译. 燃料电池设计于制造[M]. 北京: 电子工业出版社, 2008.
- [4] Butler J. Portable Fuel Cell Survey 2009. Fuel Cell Today[R]. 2009: 4-6.
- [5] 陆天虹. 直接甲酸燃料电池的优越性[J]. 高技术与工业, 2008, 11: 70-72.
- [6] Rhee Y W, Ha S Y, Masel R I. Crossover of formic acid through Nafion membranes[J]. Journal Power Sources, 2003, 117: 35-38.
- [7] Jeong K J, Miesse C M, Choi J H, et al. Fuel crossover in direct formic acid fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2007, 168: 119-125.
- [8] 李金. 有害物质及其检测[M]. 北京: 中国石化出版社, 2002.
- [9] Demirci U B. How green are the chemicals used as liquids fuels in direct liquid-feed fuel cells? [J]. Environment International, 2009, 35: 626-631.
- [10] Rice C, Ha S Y, Masel R I, et al. Direct formic acid fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2002, 111: 83-89.
- [11] Rice C, Ha S Y, Masel R I, et al. Catalysts for direct formic acid fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2003, 115: 229-235.
- [12] Demirci U B. Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns[J]. Journal of Power Sources, 2007, 169: 239-246.
- [13] Tian Na, Zhou Z Y, Sun S G, et al. Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity[J]. Science, 2007, 316: 732-735.
- [14] Zhang L J, Wang Z Y, Xia D G. Bimetallic PtPb for formic acid electro-oxidation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 426: 268-271.
- [15] Zhou X C, Xing W, Liu C P, et al. Platinum-macrocyclo-catalyst for electro-oxidation of formic acid[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9: 1469-1473.
- [16] Uhm S, Chung S T, Lee J. Activity of Pt anode catalyst modified by underpotential deposited Pb in a direct formic acid fuel cell[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9: 2027-2031.
- [17] Xu J B, Zhao T S, Liang Z X, et al. Carbon supported platinum-gold alloy catalyst for direct formic acid fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2008, 185: 857-861.
- [18] Kim B J, Kwon K, Rhee C K, et al. Modification of Pt nanoelectrodes dispersed on carbon support using irreversible adsorption of Bi to enhance formic acid oxidation[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 7744-7750.
- [19] Liu W, Huang J J. Electro-oxidation of formic acid on carbon supported Pt-Os catalyst[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189: 1012-1015.
- [20] Liu B, Li H Y, Die L, et al. Carbon nanotubes supported PtPd hollow nanospheres for formic acid electrooxidation [J]. Journal of Power Sources, 2009, 186: 62-66.
- [21] Selvaraj V, Nirmala Grace A, Alagar M. Electrocatalytic oxidation of formic acid and formaldehyde on nanoparticle decorated single walled carbon nanotubes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 333: 254-262.
- [22] Wang X M, Xia Y Y. FeC-C hybrid material as a support for Pt anode catalyst in direct formic acid fuel cell[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11: 28-30.
- [23] Ha S, Larsen R, Zhu Y, et al. Direct formic acid fuel cell with 600 mA/cm² at 0.4 V and 22°C [J]. Fuel Cells, 2004, 4: 337-343.
- [24] Huang Y J, Liao J H, Liu C P, et al. The size-controlled synthesis of Pd/C catalysts by different solvents for formic acid electrooxidation[J]. Nanotechnology, 2009, 20: 105604-105609.
- [25] Subhramannia M, Ramaiyan K, Aslam M, et al. Y-junction nanostructures of palladium: Enhanced electrocatalytic properties for fuel cell reactions[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009, 627: 58-62.
- [26] Ha S, Dunbar Z, Masel R I. Characterization of a high performing passive direct formic acid fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2006, 158: 129-136.
- [27] Zhu Y M, Khan Z, Masel R I. The behavior of palladium catalysts in direct formic acid fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2005, 139: 15-20.
- [28] Zhang L L, Tang Y W, Bao J C, et al. A carbon-supported Pd-P catalyst as the anodic catalyst in a direct formic acid fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2006, 162: 177-179.
- [29] Ge J J, Xing W, Xue X Z, et al. Controllable synthesis of Pd nanocatalysts for direct formic acid fuel cell (DFAFC) application: From Pd hollow nanospheres to Pd nanoparticles [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111: 17305-17310.
- [30] Wang R F, Liao S J, Ji S. High performance Pd-based catalysts for oxidation of formic acid [J]. Journal of Power Sources, 2008, 180: 205-208.
- [31] Wang X, Tang Y W, Gao Y, et al. Carbon-supported Pd-Ir catalyst as anodic catalyst in direct formic acid fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2008, 175: 784-788.

油时,由于含有较高量的 FFA 和水分,如用均相碱催化制备生物柴油,会发生严重的 FFA 与碱性催化剂之间的皂化反应,造成产物分离困难,同时甲酯收率大幅下降。

除均相催化剂外,一些非均相固体酸催化剂,如 MCM-41^[21]、分子筛^[22]和 La/ β 分子筛等^[23]均可用于制备生物柴油。上述催化剂均是通过其上的 Brønsted 酸位起催化作用,但是该酸位当有水存在时易发生水合作用而降低催化活性^[24]。当废油脂中含有大量 FFA 和水时,容易造成该类催化剂失活,也不适合作为廉价废弃高酸值油脂原料的催化剂。强酸性离子交换树脂如 Amberlyst^[25]和 Nafion^[26]具有高浓度的一SO₃H 酸性官能团,但是价格昂贵。因此,寻找其他价格低廉且活性较高的以废弃油脂合成生物柴油固体酸催化剂是一个重要问题。

炭基固体酸是指以炭材料为主体,在其表面修饰酸性基团^[15],通常通过在一种炭材料上进行酸(主要为浓硫酸)处理后制备而成。该类催化剂制备过程简单易行,可将那些稳定的可溶性的酸(如硫酸、对甲苯磺酸或萘磺酸)通过与炭基的作用后变成不溶性的固体酸。虽然该类催化剂也是通过其上的 Brønsted 酸位(—SO₃H)起催化作用,但是由于—SO₃H 与 C 键形成了共价键,属于疏水性材料,其可有效吸收长链有机分子而不吸收水。当有水存在时,其避免了 Brønsted 酸位易发生水合作用而降低催化活性的问题,并且有助于反应物与酸位的接触而促进反应进行。因此,炭基催化剂可同时催化酯交换反应和酯化反应,有望成为廉价废弃油脂原料制备生物柴油的催化剂。

同时,炭基固体酸催化剂可在高温反应条件下保持稳定性和催化活性,可在较高反应温度和较低

醇油摩尔比下、较短的反应时间内得到较高的废油脂转化率。该类催化剂可简化后续产品分离步骤,降低设备腐蚀和环境污染,并可循环利用。且炭材料种类繁多,来源广泛,价格低廉,结构容易调变和控制,从而提供了高性能固体酸催化剂开发的可能性。下面将逐步介绍高性能炭基固体酸催化剂的制备、结构和性能的关系,探讨炭基固体酸催化剂在生物柴油制备上的发展。

2 炭基固体酸催化剂的制备

炭基固体酸催化剂是使炭材料通过酸作用后负载上酸性基团。根据负载方式与炭材料形成关系,可以将炭基固体酸催化剂的制备方法分为酸化炭材料、酸化炭化有机物两大类。

2.1 酸化炭材料

一些炭材料(如纳米碳管和活性炭)可作为炭基,经过酸化(如硫酸)处理后,使炭层上的 C 键与—SO₃H 形成共价键,同时也产生一定量的—OH 和—COOH。Peng 等^[27]分别以单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)进行了硫酸改性处理,制备了炭基固体酸催化剂。通过酸密度测量可知,以 SWCNTs 为炭基时得到的催化剂的酸密度是 0.67 mmol/g;以 MWCNTs 为炭基时得到的催化剂的酸密度是 1.90 mmol/g。Liu 等^[28]使用介孔分子筛炭材料作为被酸化处理对象,获得了具有大比表面(1 400 ~ 2 000 m²/g)、六角形的规则孔道结构的炭基固体酸催化剂。通过酸密度测量可知,该催化剂的酸密度是 1.95 mmol/g。Okamura 等^[29]则以活性炭为炭基,通过浸渍法,与硫酸作用后形成一种炭基固体酸催化剂(AC-SO₃H)。通过酸密度测量可知,该催化剂的酸密度是 0.06 mmol/g。Kulkarni 等^[30]以

(上接第 20 页)

- [32] Liao C, Wei Z D, Chen S G, *et al.* Synergistic effect of polyaniline-modified Pd/C catalysts on formic acid oxidation in a weak acid medium (NH₄)₂SO₄ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 5705 - 5710.
- [33] Wang Y, Wang S Y, Wang X. CeO₂ promoted electro-oxidation of formic acid on Pd/C nano-electrocatalysts [J]. *Electrochemistry Solid-State Letter*, 2009, 12: 73 - B76.
- [34] Ha S, Adams B, Masel R I. A miniature air breathing direct formic acid fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 128: 119 - 124.
- [35] Zhu Y M, Ha S Y, Masel R I. High power density direct formic acid fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 130: 8 - 14.
- [36] Chen W, Tang Y W, Bao J C, *et al.* Study of carbon-supported Au catalyst as the cathodic catalyst in a direct formic acid fuel cell prepared us-

ing polyvinyl alcohol protection method [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 167: 315 - 318.

- [37] Ma D N, Chen W, Jiao L S, *et al.* Performance of carbon supported Fe-tetraphenylporphyrin-Au as cathodic catalyst in direct formic acid fuel cell [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 24: 1803 - 1806.
- [38] Kim J S, Yu J K, Lee H S, *et al.* Effect of temperature, oxidant and catalyst loading on the performance of direct formic acid fuel cell [J]. *Korean J Chem Eng*, 2005, 22: 661 - 665.
- [39] Miesse C M, Jung W S, Jeong K J, *et al.* Direct formic acid fuel cell portable power system for the operation of a laptop computer [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162: 532 - 540.
- [40] Kim H S, Morgan R D, Gurau B, *et al.* A miniature direct formic acid fuel cell battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 188: 118 - 121. ■