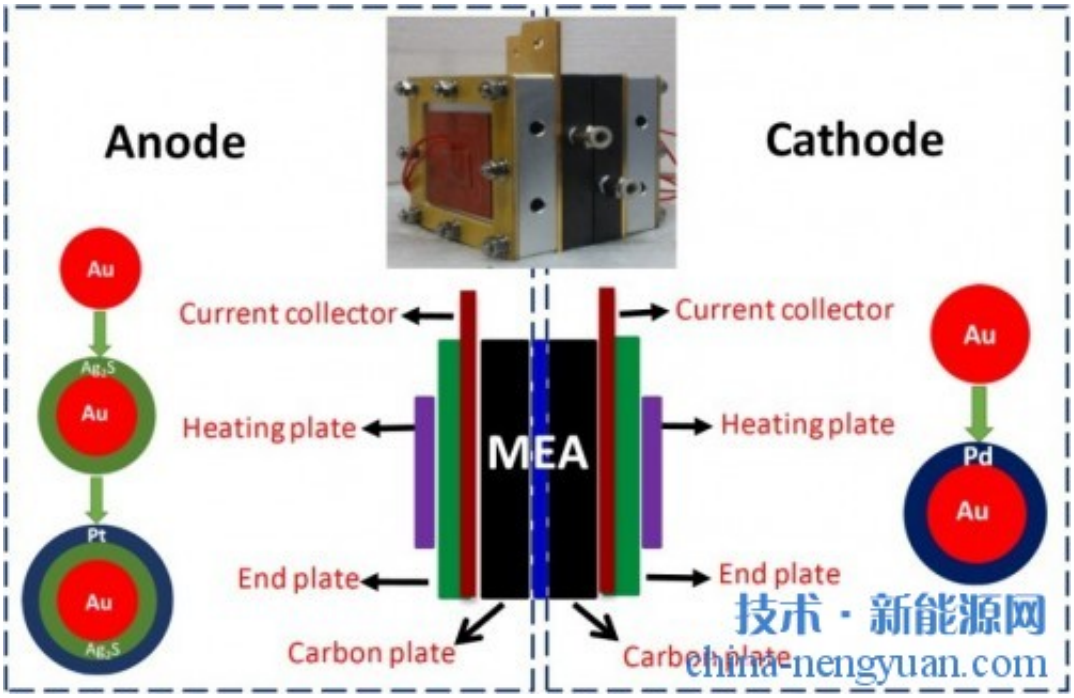
过程工程所开发出直接甲醇燃料电池选择性电催化剂



直接甲醇燃料电池(DMFC)是将甲醇氧化反应的化学能直接转化为电能的一种发电装置，其工作原理非常简单，主要由阴极、阳极、质子交换膜及双极板等组成。工作时，甲醇在阳极上被催化氧化为CO2和H2O，同时产生6个电子和6个质子，其中质子经质子交换膜由阳极到达阴极，在催化剂作用下使阴极室的氧还原，生成H2O。电子经外电路由阳极到达阴极，并通过外电路做功并构成电回路。DMFC结构简单、方便灵活，工作时间只取决于燃料携带量而不受限于电池的额定容量，近年来倍受产业界青睐。DMFC在发电过程中，无需经过卡诺循环，具有能量转化效率高、低排放和无噪音等优点，另外还具有常温使用、燃料携带补给方便、体积和重量比能量密度高等优势，特别适合于作为小型可移动及便携式电源，在国防、能源和通讯等领域有着潜在的广阔应用前景。

目前制约DMFC商业化的一个主要障碍是“甲醇渗透问题”。这是因为，DMFC普遍使用的Nafion系列全氟磺酸型质子交换膜具有较高的甲醇透过率，甲醇能够从阳极穿过质子交换膜进入到阴极，而由于阴极一般使用Pt作催化剂，氧还原和甲醇氧化会同时发生，因此产生“混合电位”，严重降低燃料的效率和电池的输出功率。而且甲醇在阴极的氧化也使其利用率降低。此外，扩散过来的甲醇及其氧化的中间产物还会使阴极Pt催化剂中毒，影响Pt对氧还原的催化活性。由于甲醇渗透的存在，DMFC一般都使燃料甲醇浓度维持在4 M以下。但要和目前市场上占主流的锂离子电池竞争，DMFC使用的甲醇浓度需提高到9 M以上以有效提升电池的能量密度。传统的克服DMFC中甲醇渗透的策略包括改善燃料进料系统、提升质子膜性能、修饰电池电极结构和增加水管理系统等，这些策略一定程度上确实改善了电池的操作性能，但无疑使电池的设计趋于复杂并增加了电池制造的成本。

中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室研究员杨军课题组的研究者们转换研究思路，从制备选择性催化剂的角度考虑克服DMFC中的甲醇渗透问题，以期降低或摆脱对质子膜的依赖。选择性催化剂意味着在DMFC的阴极或阳极使用的催化材料只对阴极或阳极的反应有催化作用，对另一侧的反应无活性或活性极低。他们在深刻理解DMFC中甲醇催化氧化和氧气催化还原机理的基础上，设计贵金属基异质结构纳米材料，充分利用异质材料中的晶格应变效应和电子耦合效应调控材料的催化性能，不仅使材料具有优良的催化活性，而且使材料对DMFC中的甲醇氧化或氧气还原具有很好的选择性。具体的，他们使用具有核-壳-壳结构的三元纳米复合材料Au@Ag2S@Pt和具有核壳结构的Au@Pd纳米材料分别作为DMFC的阳极和阴极电催化剂。对于前者，三元材料中的电子耦合效应使Pt原子的电子云密度增加，能够抑制一氧化碳(CO)和氧气(O2)分子在Pt原子上的吸附，使其具有优良甲醇氧化活性的同时具有较弱的氧化还原活性；而对于后者，由于晶格参数和电负性的差异，Au内核施加在超薄Pd壳层上的晶格拉伸效应和电子耦合效应很好地提升了Pd催化氧气还原的活性，而又由于Pd在酸性介质中对甲醇氧化没有活性，使这种核壳结构材料成为DMFC阴极选择性催化剂合适的候选。研究者们研究了催化剂的制备、放大和表征，在利用无质子膜DMFC模型证实了催化剂选择性的基础上，成功组装了DMFC单电池(如图)。测试表明，在甲醇浓度为10 M时，电池输出的功率密度为89.7

mW/cm2，远高于近年来报道的使用其它策略实现高浓度甲醇下操作的DMFC的输出功率密度。在甲醇浓度提升至15 M时，电池输出功率略微下降，仍能维持82.7 mW/cm2的功率密度输出。

上述相关研究得到了国家自然科学基金(No. 21376247, 21506225, 21573240)和中科院过程工程所介尺度研究中心(CO M2015A001)的资助。该研究结果发表于美国科学促进会(AAAS)出版的国际期刊《科学进展》（Science Advances, 2017, 3: e1700580）。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/111084.html