

科学研究

# 异型直接乙醇燃料电池的制备及电性能研究

侯全会<sup>1</sup> 汤 东<sup>2</sup> 熊永莲<sup>1</sup> 刘基冈<sup>1</sup> 提 艳<sup>1</sup>

(1.盐城工学院汽车工程学院,盐城 224051;2.江苏大学汽车与交通工程学院,镇江 212013)

**摘 要** 针对阳极板和阴极管制备的直接乙醇燃料电池(DEFEC)存在的不足,采用管状阳极、管状阴极和 Na-fion117 膜组装了异型 DEFEC。采用循环伏安特性曲线及交流阻抗等手段对组装的 DEFEC 进行了电化学性能测试。考察了温度、乙醇浓度等对电性能的影响,并进行了电池稳定性测试。实验结果表明:电池操作温度及乙醇溶液浓度对电池性能影响较大,较高的温度比较有利于电池性能的提高,乙醇浓度在 1mol/L 的情况下效果最好;氧气流量对电池性能影响不大,但适当提高氧气流量对电池性能有利;通过电池的交流阻抗及稳定性测试,在 1h 内电池放电稳定性良好,15℃和 60℃情况下,电流密度分别为 42mA/cm<sup>2</sup> 和 27mA/cm<sup>2</sup>。在 60℃,电解质为 0.5mol/L 硫酸和 1mol/L 乙醇溶液,氧气流量为 100mL/min 的情况下,电池的功率密度可达 9.5mW/cm<sup>2</sup>。

**关键词** 直接乙醇燃料电池,管状阳极,管状阴极,电池性能

## Preparation and performance study of special-shaped direct ethanol fuel cell

Hou Quanhui<sup>1</sup> Tang Dong<sup>2</sup> Xiong Yonglian<sup>1</sup> Liu Jigang<sup>1</sup> Ti Yan<sup>1</sup>

(1.The School of Automotive,Yancheng Institute of Technology,Yancheng 224051;  
2.School of Automobile and Traffic Engineering,Jiangsu University,Zhenjiang 212013)

**Abstract** In view of the shortcomings of direct ethanol fuel cell(DEFEC) prepared by the anode plate and cathode tube,the special-shaped DEFEC was assembled by a tubular anode,tubular cathode and nafion117 membrane. The special-shaped DEFEC performance was determined by linear cyclic voltammetry (LCV) technique and electrochemical impedance spectroscopic (EIS). The effects of work temperature and ethanol concentration on the electric properties were studied,and tested the stability of battery. The experimental results showed that battery operating temperature and ethanol concentration had a greater influence on the battery performance. Higher temperature and 1mol/L ethanol solution concentration were conducive to the improvement of battery performance. Oxygen flow rate had little impact on performance. The battery discharge stability was good within an hour through performance test,the current density was 42mA/cm<sup>2</sup> and 27mA/cm<sup>2</sup> at 15℃and 60℃. The power density can reach 9.5mW/cm<sup>2</sup> at 60℃,when the electrolyte was 0.5mol/L sulfuric acid and 1mol/L ethanol solution,and oxygen flow rate was 100mL/min.

**Key words** direct ethanol fuel cell(DEFEC),tubular anode,tubular cathode,cell performance

面对越来越严重的能源危机及环境污染,燃料电池作为新一代清洁能源成为当前研究的热点<sup>[1-2]</sup>。其中直接乙醇燃料电池(DEFEC)由于乙醇具有能量密度高和无毒等优点引起了很多学者的研究兴趣。DEFEC 在笔记本电脑电源、国防通讯和小型电源等领域具有广阔的应用前景。

最初的 DEFEC 研究是以氢燃料电池为原型进行的改进,主要采用具有流场板的双极板结构,但是传统的流场板不仅结构复杂、价格昂贵、质量大,而且不能存储燃料。很多研究者对传统的电池结构进行了改进,设计开发了一些异型(非平板型和无流场双极板)DEFEC。异型 DEFEC 多为圆形或方形结构,

无需采用具有复杂流场的双极板,不仅可以降低成本,减轻质量和体积,还可以解决燃料的充填以及存储难题,有望解决燃料电池的水和热管理问题。早期,英国 Newcastle 大学已有研制出催化活性增强的网状阳极直接乙醇燃料电池的相关报道<sup>[3]</sup>。汤东等<sup>[4-5]</sup>公开了异型 DEFC 的发明专利。倪红军等<sup>[6]</sup>设计了一种以管状钛(Ti)丝(管)和平板式 Ti 网作为制备 DEFC 的阴极和阳极的载体材料,制备管状阴极和平板阳极。通过单电池试验,研究了异型电极对 DEFC 性能的影响。由于 Ti 网力学性能差,容易变形,并且成本高。后来,倪红军等<sup>[7]</sup>又采用管状异型阴极和两片石墨板组装了异型 DEFC 单电池,并进行了单电池电性能测试,电池经活化后其阻抗小于传统平板电池。已报道的制备燃料电池单电池均是由两个片状阳极板一个管状阴极组成,两个片状阳极板没有把阴极管四周完全包裹,电池的传质过程会受到很大影响。

针对以上 DEFC 存在的不足,本研究阴极和阳极都采用管状结构,阴极支撑体为中间相碳微球(MCMB)和石墨粉通过凝胶注模成型工艺制备而成,然后在外圆面涂覆扩散层和催化层制成管状阴极;阳极采用具有良好导电性的石墨管为基体,直接在内孔涂覆催化层;最后,组装成异型 DEFC 单电池。阴极管可以被阳极管充分包裹,提高了传质效率,对电池性能有一定改善作用。

1 实验部分

1.1 材料与设备

MCMB,山东恩利新材料科技有限公司;石墨粉,南通通潮石墨设备制造有限公司;丙烯酰胺、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺、过硫酸铵、*N,N,N',N'*-四甲基乙二胺,上海晶纯实业有限公司;吐温 80,常熟强盛化工有限公司;去离子水,实验室自制;聚四氟乙烯乳液(PTFE 乳液,60%,质量分数,下同)、质子交换膜、全氟磺酸乳液(Nafion 乳液,5%),杜邦公司;铂催化剂(Pt/C,40%,阴极催化剂)、铂-氧化锡催化剂(Pt-SnO<sub>2</sub>/C,阳极催化剂),JM 公司;活性炭(XC-72 型),上海河森电器有限公司;氮气,苏州金宏气体股份有限公司。

真空管式炉(GSL—1600X 型),合肥科晶材料技术有限公司;电子分析天平(EL204 型),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;超声波清洗器(KQ—250B 型),昆山市超声仪器有限公司;氧化铝燃烧舟(30mm×40mm×90mm),上海博川硅碳棒制造有

限公司;电化学工作站(CHI660C 型),上海辰华仪器有限公司。

1.2 单电池的制备

1.2.1 管状阴极制备

管状阴极主要包括管状支撑体、阴极扩散层和阴极催化层,制备的步骤如下。

(1)管状支撑体制备。将丙烯酰胺和 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺用去离子水进行溶解,然后加入 MCMB、石墨粉及适量的吐温 80 进行超声分散、搅拌,得到具有一定流变性能的浆料。加入过硫酸铵和四甲基乙二胺,快速倒入圆管型模具中就可得到圆管形的生坯,生坯制备的配方见表 1。干燥后的生坯放入真空管式炉(GSL—1600X 型,合肥科晶材料技术有限公司)中进行烧结,最后自然冷却至室温,即制得管状阴极支撑体。

表 1 生坯制备的配方

| 试剂名称                     | 质量/g  |
|--------------------------|-------|
| MCMB                     | 10.00 |
| 石墨粉                      | 10.00 |
| 丙烯酰胺                     | 2.00  |
| <i>N,N'</i> -亚甲基双丙烯酰胺    | 0.50  |
| 吐温 80                    | 0.10  |
| 过硫酸铵                     | 0.40  |
| <i>N,N,N',N'</i> -四甲基乙二胺 | 0.05  |
| 去离子水                     | 20.00 |

(2)阴极扩散层制备。阴极扩散层使用活性炭和 PTFE 乳液进行制备,质量配合比为 1:3,需进行超声分散、搅拌。

(3)阴极催化层溶液制备。采用 Pt/C 催化剂和 Nafion 乳液进行制备,质量配合比为 1:20。通过超声分散、搅拌,即制得混合均匀的阴极催化层溶液。

管状阴极的催化层和扩散层都是采用提拉浸渍法进行涂覆的。将管状阴极支撑体浸渍在混合均匀的扩散层溶液中,采用提拉法反复进行浸渍,扩散层载量为 3.5g/cm<sup>2</sup>。催化层涂覆在扩散层的表面,其载量为 3g/cm<sup>2</sup>。

1.2.2 管状阳极制备

管状阳极主要由石墨管和阳极催化层组成。首先将石墨管在金相研磨抛光机上进行磨削加工,得到直径为 15mm 的管状结构。为了保持阳极管内部清洁,通常采用超声波清洗器进行超声处理。

阳极催化层溶液采用 Pt-SnO<sub>2</sub>/C 催化剂和 Na-

fion 乳液进行制备,质量配合比为 1:20。充分搅拌后涂覆在石墨管中,阳极催化剂载量为  $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

### 1.2.3 异型 DEFC 单电池组装

管状阴极外需包裹质子交换膜。质子交换膜需要在平板加热器上滚压包裹,加热温度  $120\sim 150^\circ\text{C}$ 。用导线和硅胶管把阴极管进行连接,管中可以通空气或氧气。把阳极管用导线连接,然后用生料带包裹好,以防溶液侵蚀导线,放入壳体中,四周用螺栓紧固,壳体内可存放电解质溶液,即制得异型 DEFC 单电池。

### 1.3 样品测试

采用电化学工作站(CHI660C 型,上海辰华仪器有限公司)对单电池发电性能进行测试。主要对单电池进行线性循环伏安、交流阻抗及电流时间的测试。线性循环伏安的测试起始电压为  $0\text{V}$ ,终止电压为电池开路电压,扫描速率为  $50\text{mV}/\text{S}$ ,采样间隔  $1\text{mV}$ ,灵敏度  $0.1\text{A}/\text{V}$ 。交流阻抗的测试电压为电池开路电压,测量的频率范围  $0.1\sim 100000\text{Hz}$ ,振幅为  $5\text{mV}$ 。电流时间的测试时间为  $1\text{h}$ ,扫描段数为 3 段。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧气流量对电池性能的影响

在测试温度为  $60^\circ\text{C}$ ,电解质为  $0.5\text{mol}/\text{L}$  硫酸和  $1\text{mol}/\text{L}$  乙醇混合溶液的条件下,氧气流量对异型 DEFC 单电池性能的影响见图 1。从图可以看出,氧气的流量在  $20\sim 140\text{mL}/\text{min}$  之间时对电池的影响是很小的,在  $100\text{mL}/\text{min}$  流量时异型 DEFC 单电池的性能较好。当流量较低时,氧气通过支撑体到达催化层的氧气量较少,同时生成的水也不能及时排除,会造成阴极催化层水淹,电池性能降低;当氧气流量较高时,氧气会过快的带走部分水分, Nafion 膜变干,其导质子能力减缓,也会造成电池性能降低。

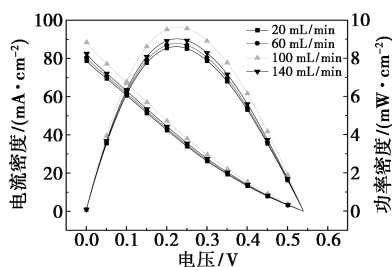


图1 氧气流量对异型 DEFC 单电池性能的影响

### 2.2 电池操作温度对电池性能的影响

温度升高时有利于提高催化剂对乙醇电氧化和

氧气电还原的电催化活性及加速电极动力学过程,电池的内阻会降低,催化层的活性处于较高的水平,同时电子和质子的传导速率增加,这些都有利于电池性能的提高<sup>[8]</sup>。但是,温度升高时,乙醇通过电解质膜到达阴极的渗透量也会增加,从而占据了阴极催化剂的活性位,会降低整体电池的性能。

在氧气流量为  $100\text{mL}/\text{min}$ ,电解质为  $0.5\text{mol}/\text{L}$  硫酸与  $1\text{mol}/\text{L}$  乙醇混合溶液条件下,温度对异型 DEFC 单电池性能的影响见图 2。从图可以看出,电池温度由  $15^\circ\text{C}$  升高到  $60^\circ\text{C}$ ,电池性能得到大幅度提升,说明操作温度对电池性能起到了主导作用;在温度为  $60^\circ\text{C}$  的条件下,异型 DEFC 单电池的功率密度可达到  $9.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

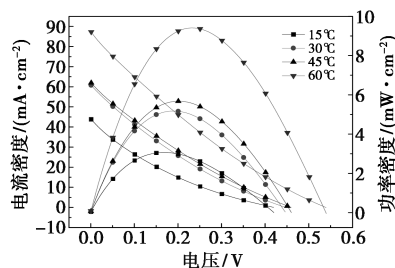


图2 温度对异型 DEFC 单电池性能的影响

### 2.3 乙醇溶液浓度对电池性能的影响

在温度为  $60^\circ\text{C}$ ,氧气流量为  $100\text{mL}/\text{min}$ ,电解质中硫酸浓度都为  $0.5\text{mol}/\text{L}$  的条件下,乙醇浓度对异型 DEFC 单电池性能的影响见图 3。从图可以看出,在乙醇浓度为  $0.5\text{mol}/\text{L}$  的情况下,其开路电压最高,在  $0.55\text{V}$  以上;在乙醇为  $1.0\text{mol}/\text{L}$  的浓度情况下,异型 DEFC 单电池的电性能最高,其开路电压比  $0.5\text{mol}/\text{L}$  时稍低;随着乙醇浓度进一步增加,电池性能开始降低,这是由于高浓度的乙醇对 nafion 膜的溶胀性大,导致电极剥离,加上高浓度乙醇的渗透性增加,渗透到电池阴极的乙醇会在阴极催化层反应产生混合过电位,造成了乙醇浓度较高情况下电池性能较低<sup>[9-10]</sup>。在  $2\text{mol}/\text{L}$  乙醇浓度时电池的功率密度仅为  $5.2\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

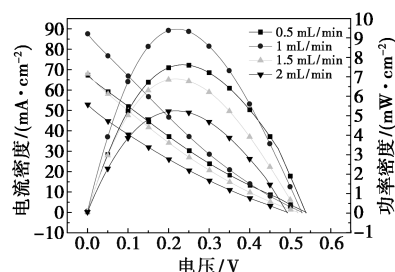


图3 乙醇浓度对异型 DEFC 单电池性能的影响

## 2.4 电池交流阻抗分析

电池的内阻对电池的性能有较大影响。异型 DEFC 单电池的交流阻抗曲线见图 4。从图中的谱线可以看出,异型 DEFC 单电池在发电 24h 后,异型 DEFC 单电池的交流阻抗曲线与参考文献[7]的实验结果相近,主要因为电池在发电过程中,质子交换膜在乙醇作用下溶胀,膜和电极发生剥离,导致异型 DEFC 单电池的内阻增大。

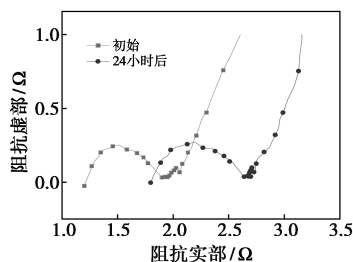


图 4 异型 DEFC 单电池的交流阻抗曲线图

## 2.5 电池工作稳定性分析

分别在 15℃ 和 60℃, 100mL/min 的氧气为氧化剂, 电解质为 0.5mol/L 硫酸和 1mol/L 乙醇的混合溶液, 在 1h 内条件下, 异型 DEFC 单电池的稳定性曲线见图 5。从图可以看出, 异型 DEFC 单电池的输出电流密度衰减不明显, 在 15℃ 和 60℃ 情况下, 异型 DEFC 单电池的电流密度分别为 42mA/cm<sup>2</sup> 和 27mA/cm<sup>2</sup>。

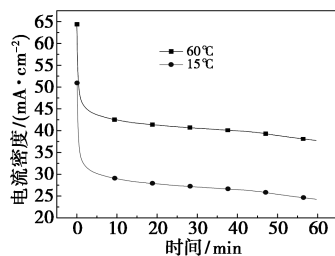


图 5 异型 DEFC 单电池的稳定性曲线图

## 3 结论

采用管状阴极、管状阳极和质子交换膜组装了

异型 DEFC 单电池, 并对异型 DEFC 单电池进行了电性能测试。研究结果表明: 管状阴极和管状阳极制备方法简单、环保且质量轻, 在氧气流量为 100mL/min、60℃, 电解质浓度为 0.5mol/L 硫酸与 1mol/L 乙醇混合溶液条件下, 异型 DEFC 单电池最高功率密度达到 9.5mW/cm<sup>2</sup>, 电流密度达到 90mA/cm<sup>2</sup>。异型 DEFC 单电池性能优良, 具有较好的应用前景。

## 参考文献

- [1] Abida B, Chirchi L, Baranton S, et al. Hydrogenotitanates nanotubes supported platinum anode for direct methanol fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2013, 241: 429-439.
- [2] 侯明, 衣宝廉. 燃料电池的关键技术[J]. 科技导报, 2016, 34(6): 52-61.
- [3] Chetty R, Scott K. Direct ethanol fuel cell with catalysed metal mesh anodes[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(12): 4073-4081.
- [4] 汤东, 倪红军, 袁银南. 固-胶流动相圆形直接乙醇燃料电池组: 中国, CN101369670A[P]. 2009-02-18.
- [5] 汤东, 倪红军, 罗福强. 凝胶流动相方形直接乙醇燃料电池组: 中国, CN101369669A[P]. 2009-02-18.
- [6] 倪红军, 汪兴兴, 汤东. 异型 Ti 电极直接乙醇燃料电池的制备与性能[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2010, 5(2): 558-563.
- [7] 倪红军, 吕灿灿, 王旭红, 等. Pt-SnO<sub>2</sub>/C 电催化剂异型直接乙醇燃料电池性能[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2012, 33(4): 379-384.
- [8] Goel Jyoti, Basu Suddhasatwa. Mathematical modeling and experimental validation of direct ethanol fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(41): 14405-14415.
- [9] Li Y S, Zhao T S, Liang Z X. Performance of alkaline electrolyte-membrane-based direct ethanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2009, 187(2): 387-392.
- [10] Zakaria Z, Kamarudin S K, Timmiati S N. Membranes for direct ethanol fuel cells: an overview[J]. Applied Energy, 2016, 163: 334-342.

收稿日期: 2016-10-18

修稿日期: 2017-11-15

欢迎订阅《化工新型材料》, 邮发代号 82-816。

2018 年全年定价 360 元/年, 台港澳 240 美元/年, 国外 240 美元/年