



五邑大學
WUYI UNIVERSITY

直接甲醇燃料电池 (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC)

詹云凤

E-mail: zhanyf6@163.com

Tel: 15692005813



- **DMFC结构与工作原理**
- **DMFC关键材料**
- **DMFC 与PEMFC的差别**
- **DMFC存在的问题**
- **DMFC的应用**



1.概述

进入20世纪90年代，PEMFC在关键材料与电池组等方面均取得了突破性进展。但在商业化进程中，氢源问题一直没有得到解决，氢的供应设施建设投资巨大，而氢的贮存与运输技术和氢的现场制备技术等还有待于进一步发展，目前，氢源问题是PEMFC商业化发展中的主要障碍之一。

因此，以甲醇等醇类直接为燃料的FC在20世纪末受到人们的重视，其中直接甲醇FC（Direct Methanol Fuel Cells, DMFC）已成为研究与开发的热点，并取得了重要进展。

- https://www.bilibili.com/video/BV1uM4y1e7b4/?spm_id_from=333.337.search-card.all.click&vd_source=d6680a82ee29615d4aebf364ca24af51
- https://www.bilibili.com/video/BV1pb4y1b7An/?spm_id_from=333.337.search-card.all.click&vd_source=d6680a82ee29615d4aebf364ca24af51



■ 甲醇燃料

作为重要的化工原料和燃料，甲醇可由水煤气或天然气合成，而且技术和工艺都非常成熟。

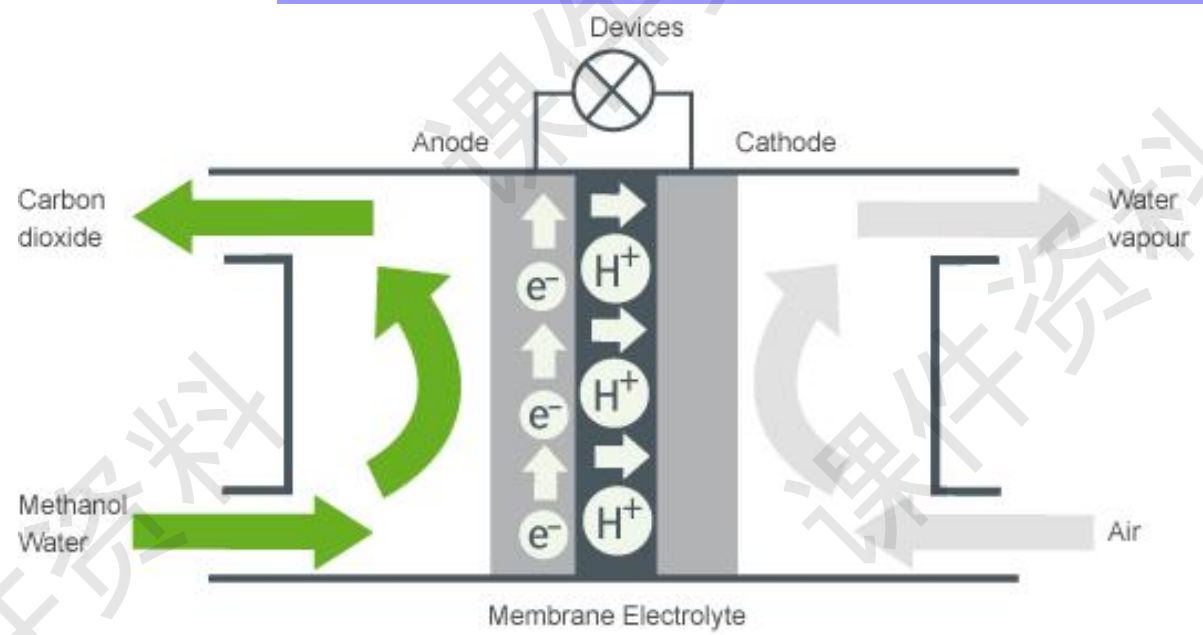
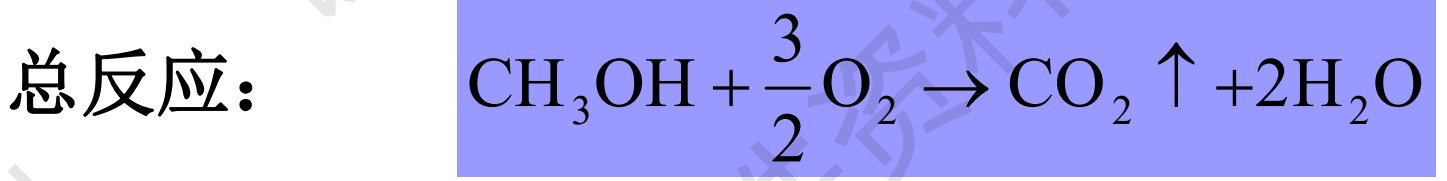
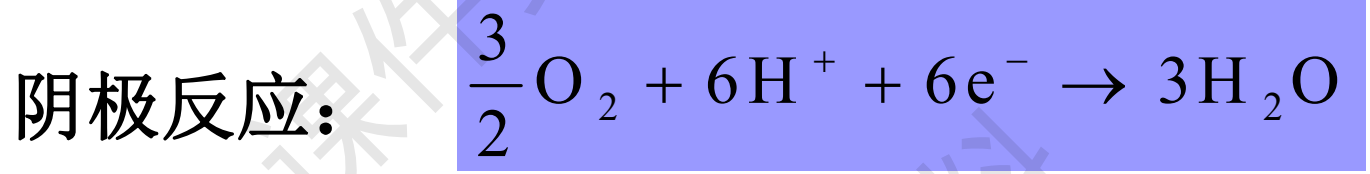
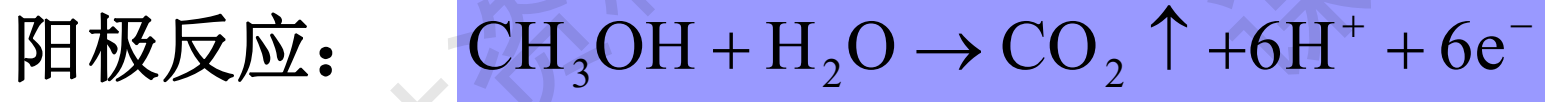
甲醇的物理化学性质

相对分子质量	沸点 /°C	冰点 /°C	蒸气压/kPa (21.2°C)	相对密度 (20°C)	毒性	低热值 /kJ·mol ⁻¹	高热值 /kJ·mol ⁻¹
32.04	64.51	-97.49	13.33	0.7913	中等	-640.93	-729.29

- 生物质可再生甲醇
- 二氧化碳加氢制取甲醇（水变油）

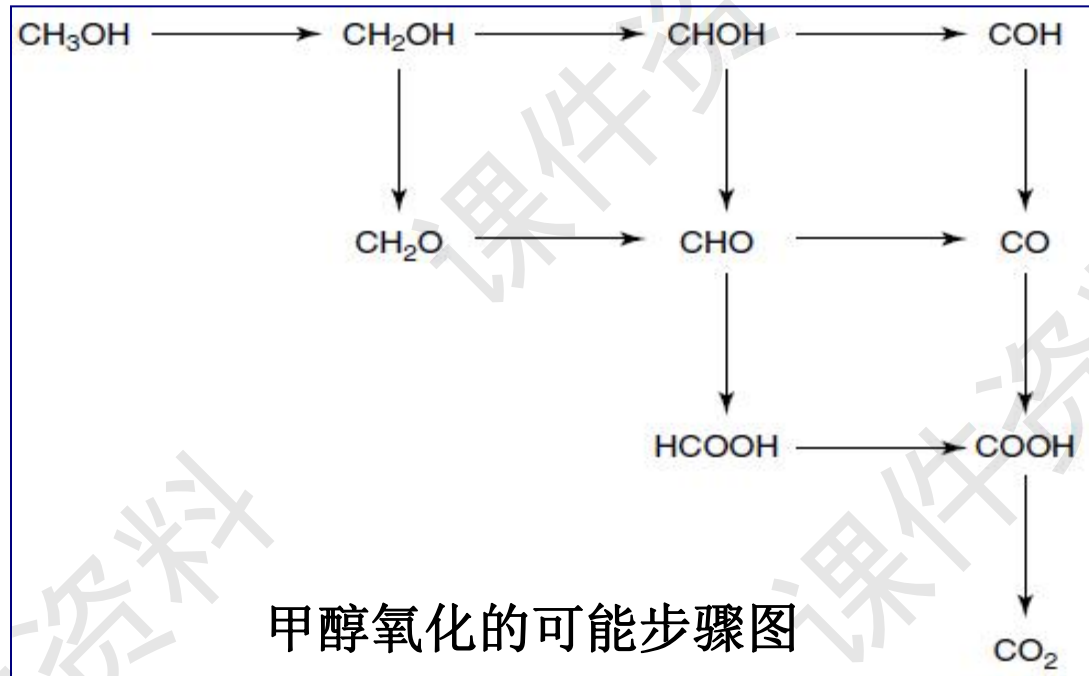


1.1 工作原理





甲醇在阳极电化学氧化过程的机理非常复杂，在完成6个电子转移的过程中，会生成众多稳定或不稳定的中间物，有的中间物会成为电催化剂的毒物，导致催化剂中毒，从而降低电催化剂的电催化活性。因此在DMFC开发过程中，甲醇直接氧化电催化剂的研发、反应机理等一直是研究的热点，也是DMFC发展的关键之一。



甲醇氧化的可能步骤图



根据甲醇与水在电池阳极的进料方式不同，可将DMFC分为两类：
以**气态甲醇和水蒸汽**为燃料和以**甲醇水溶液**为燃料。

1) 以**气态甲醇和水蒸汽**为燃料：

由于在常压下水的饱和温度为 100°C ，所以这种DMFC工作温度要高于 100°C 。

目前交换膜的质子传导性都与液态水含量有关，因此，当电池工作温度超过 100°C 时，反应气的工作压力要高于大气压，这样电池系统就会变得很复杂。

至今尚没有开发出能够在 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 下稳定工作，且不需液态水存在的交换膜。因此，这种DMFC目前研究的很少。

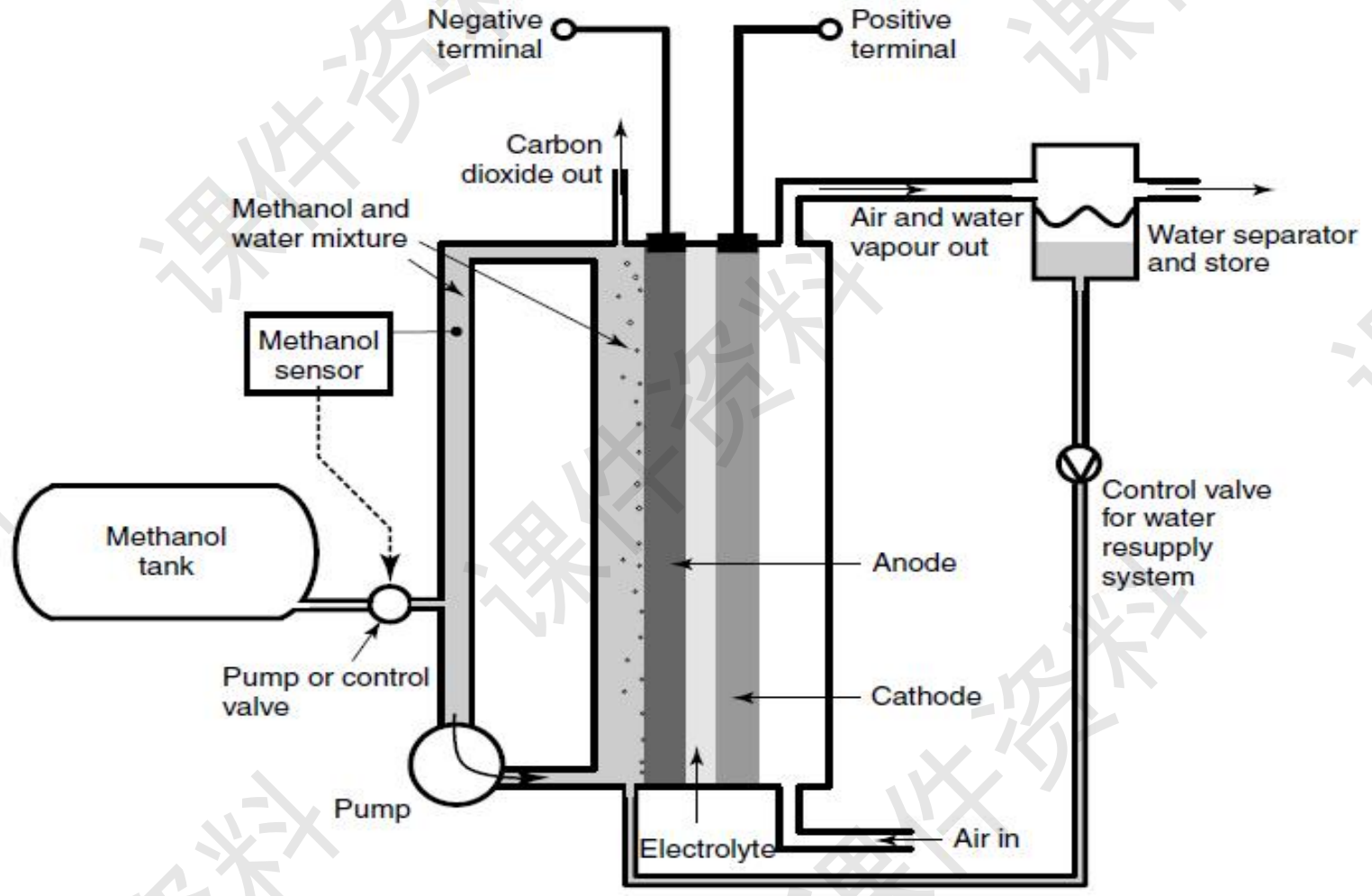


2) 以**甲醇水溶液**为燃料：采用不同浓度的甲醇水溶液为燃料的液体DMFC，在室温及 100°C 之间可以在常压下运行。当电池工作温度超过 100°C 时，为防止水汽化而导致膜失水，也要对系统加压。

以甲醇水溶液为燃料的DMFC是目前研发的重点。

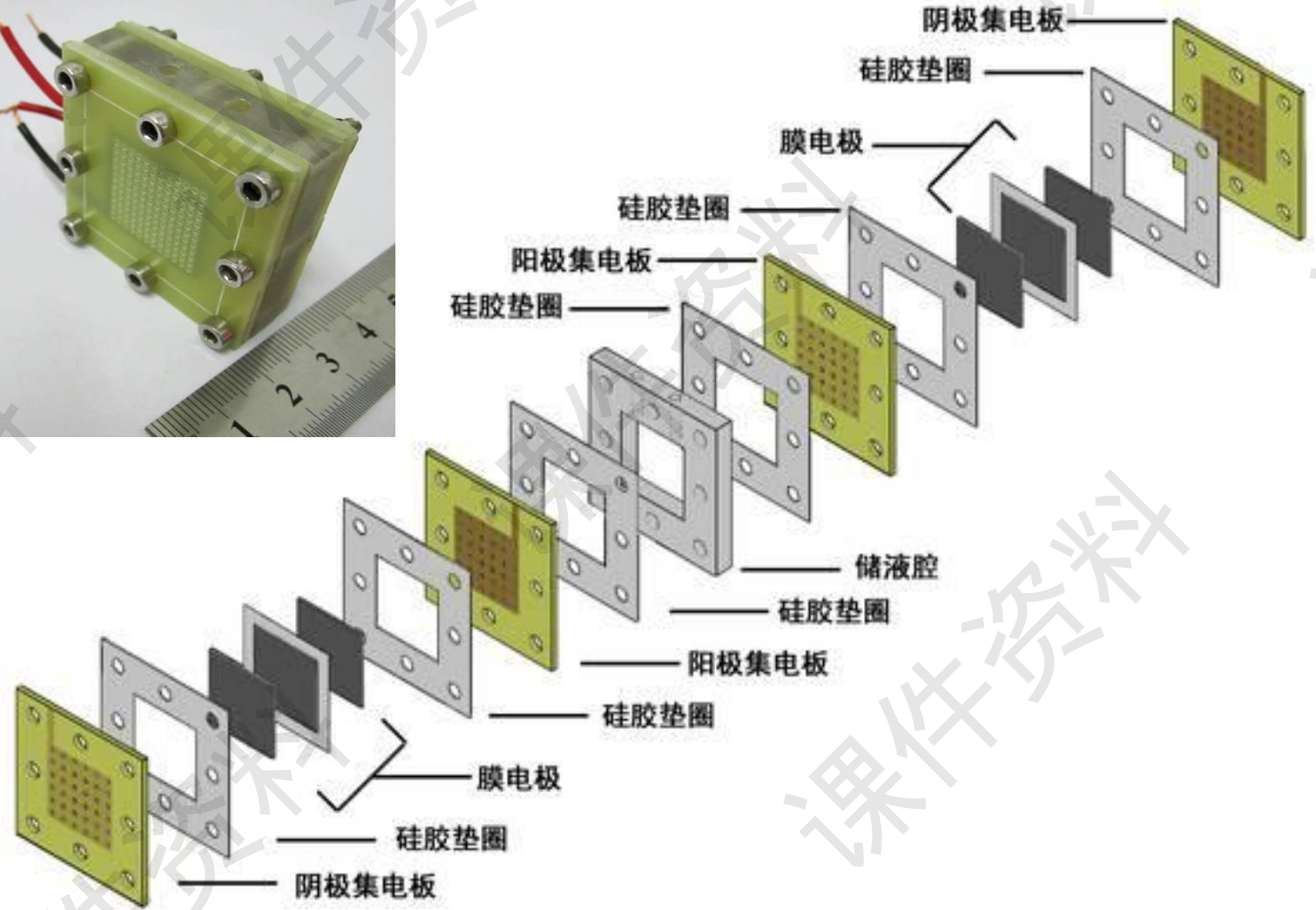
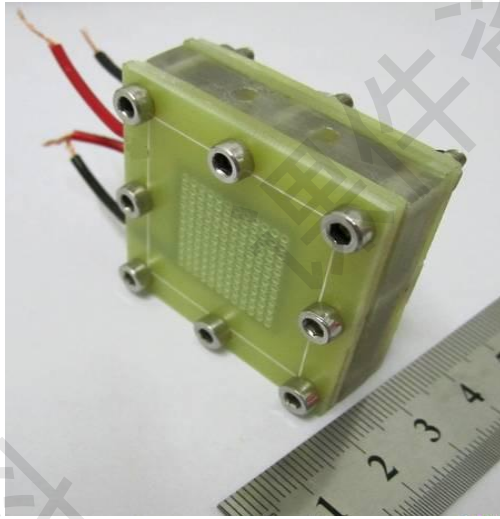


1.2 DMFC结构





1.2.2 電池組





2. DMFC关键材料

2.1 催化剂

催化剂面临的问题

阳极催化剂：CO的毒化作用会使其活性大大降低。

阴极催化剂：对氧还原的电催化活性低以及透过隔膜的甲醇燃料会使阴极催化剂中毒，导致其性能降低并产生混合电位。



2.2 阳极催化剂

◆ 铂基合金催化剂

(1) 二元复合催化剂

铂钌 (Pt-Ru)
合金

双功能机理

影响Pt的d电子状态

减弱Pt和CO之间的
相互作用

形成活性的Ru-OH

促进甲醇解离吸附的中
间体在Pt表面的氧化





(2) 三元复合催化剂

改善其活性表面相的吸附性质



Pt-Ru-Os、Pt-Ru-W、Pt-Ru-Mo



改变Pt表面的电子状态



- 减弱Pt和CO之间的相互作用
- 产生含氧的活性物质
- 促进Pt-H的分解

Light doping of tungsten into copper-platinum nanoalloys for boosting their electrocatalytic performance in methanol oxidation

Danye Liu^{1,2}, Qing Zeng^{1,2}, Chaoquan Hu^{1,3}, Dong Chen^{1,3} (✉), Hui Liu^{1,3}, Yongsheng Han¹, Lin Xu⁴ (✉), Qinbo Zhan⁵, and Jun Yan^{1,2,3} (✉)

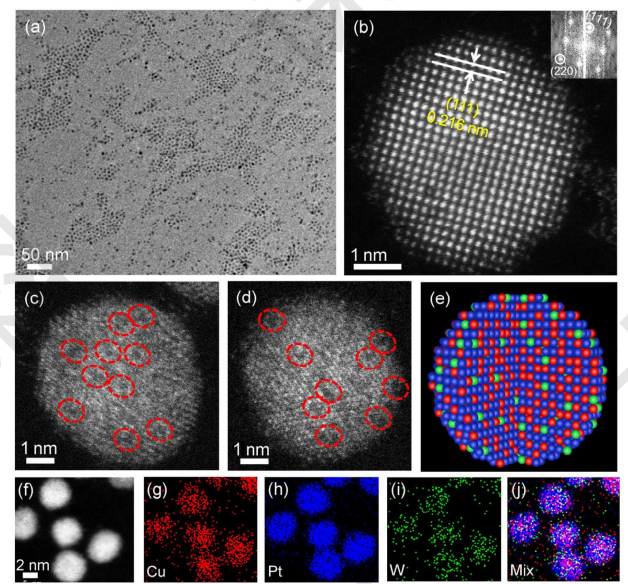


Figure 1 (a) TEM image, (b)–(d) high resolution aberration-corrected HAADF-STEM images, (e) 3D model (the red, green and blue spheres denote Cu, W and Pt atoms, respectively), and (g)–(j) element mapping analysis of (f) a number of arbitrarily selected CuWPt-1 ternary alloy nanoparticles. The inset in (b) shows the FFT pattern of the ternary alloy particle.

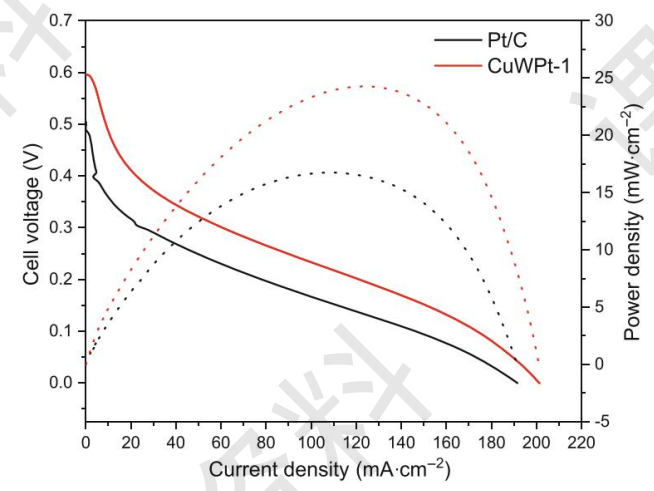


Figure 5 Polarization and power density curves of the assembled single DMFC with ternary CuWPt-1 and commercial Pt/C as anode catalysts working at 70 °C and atmospheric pressure.

<https://www.sciopen.com/article/pdf/10.26599/NRE.2022.9120017.pdf?ifPreview=0>



◆复合催化剂

目前大多以碳为载体，容易出现“反极”现象，导致Pt/C中碳被氧化生成CO，进而使Pt催化剂中毒。用导电聚合物作为Pt的载体，可以避免碳载体的弊端，并且可以降低Pt的用量。

用导电聚合物替代

聚苯胺

聚吡咯



(3) 金属氧化物催化剂

含氧量高的 ABO_3 型金属氧化物

A位上的金属有Sr、Ce、Pb、La等

B位上的金属有Co、Pt、Pd、Ru等

对甲醇氧化具有较高的电催化活性，而且不会发生中毒现象。



2.3 阴极催化剂

- 一般是**Pt/C**,主要存在的问题是对**氧还原的电催化活性低**以及透过隔膜的**甲醇**燃料会使**阴极催化剂中毒**,导致其性能降低并产生混合电位。因此,目前研究的重点是如何**提高催化剂的氧还原的电催化活性和耐甲醇能力**。
- 为降低成本,**非铂系催化剂**也是研究方向,但相对于**Pt**基催化剂而言,其对氧还原的电催化活性偏低或者稳定性较差。**Pt**基催化剂依然是**DMFC**阴极的主要催化剂。



2.4 DMFC质子交换膜

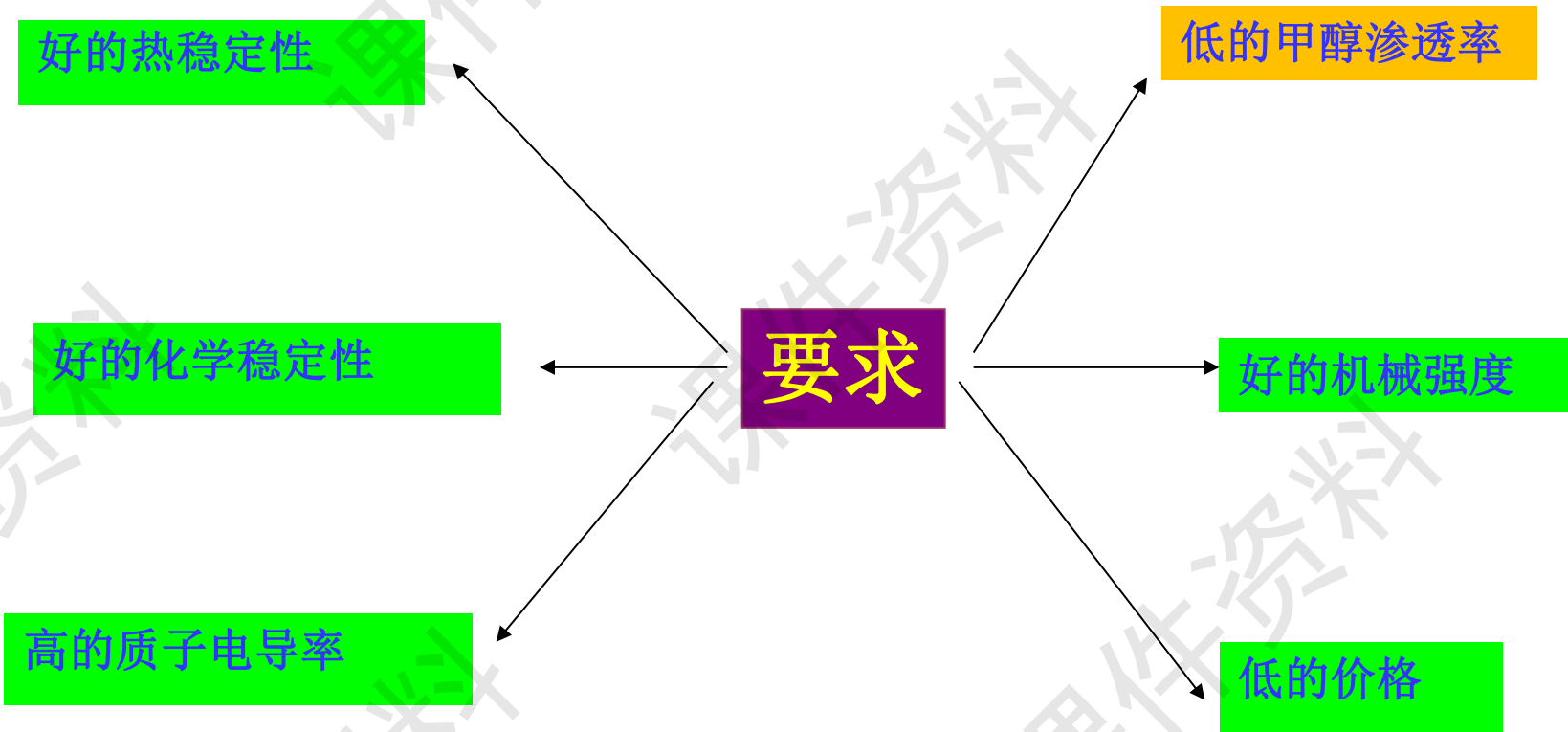
DMFC的质子交换膜主要起到阻隔阴、阳极组分，传递质子，绝缘电子等作用，目前大部分采用DuPont公司的Nafion115系列和Nafion117系列。

但Nafion膜的选择透过性很差，在一定工作状况下甲醇的透过率高达40%，这不仅使甲醇燃料大量损失，而且甲醇渗透到阴极以后会发生反应导致阴极催化剂中毒，从而极大降低了燃料电池的使用效率和寿命。目前主要通过Nafion膜的基础上利用掺杂修饰离子、修饰原子或者覆盖其他膜做成复合膜等方式对其进行优化。



质子交换膜

作用：既是电解质，又起到分割阳极与阴极的作用。





2.5 燃料

甲醇

只含一个碳原子，不含C-C键，易被氧化，加上能量密度高，价格便宜和来源丰富，被认为是最好的燃料

甲醇有毒，易燃，且氧化的中间物种会使Pt催化剂中毒，易透过Nafion膜



甲醇替代燃料

基本上没有毒性，来源丰富，价格可与甲醇竞争，对质子交换膜的透过率远低于甲醇

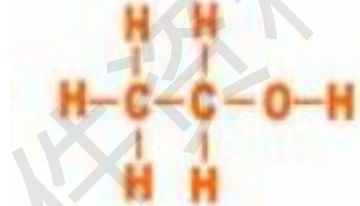
乙醇

其他小分子醇

甲酸

其他

替代燃料





3. DMFC与PEMFC的差别

不同点:

1) DMFC采用甲醇为燃料，来源丰富，室温下为液体，与水互溶，**燃料储存和供应系统简单**，目前可采用类似加油站的系统；这是**DMFC最大的优势**。



2) 由甲醇阳极氧化电化学反应可知，当甲醇阳极氧化时，不但产生 H^+ 与电子，而且还产生气体 CO_2 ，因此尽管反应物 CH_3OH 与 H_2O 均为液体，仍要求电极**具有憎水孔**。而且由水电解工业经验可知，**对析气电极**，尤其是采用多孔气体扩散电极这类立体电极时，**电极构成材料(Pt/C电催化剂)**极易在析出的反应气作用下导致脱落、损失，进而影响电池寿命。

因此与PEMFC相比，在DMFC阳极结构与制备工艺优化时，必须考虑 CO_2 析出这一特殊因素。



在制备DMFC的MEA时，与PEMPC的MEA相比，要改进结构与工艺，增加MEA的**电极与膜之间的结合力**，防止MEA在电池长时间工作时膜与电极分离、增加欧姆极化，大幅度降低电池性能，严重时导致电池失效。



3) 燃料甲醇通过浓差扩散和电迁移由膜的阳极侧迁移至阴极侧(甲醇渗透, Crossover), 在阴极电位与Pt/C或Pt电催化剂作用下发生电化学氧化, 并与氧的电化学还原构成短路电池, 在阴极产生混合电位。

甲醇经膜的这一渗透, 不但导致氧电极产生混合电位, 降低DMFC的开路电压, 而且增加氧阴极极化和降低电池的电流效率。



4) 当采用甲醇水溶液作燃料时，由于阳极室充满了液态水，DMFC质子交换膜阳极侧会始终保持在良好的水饱和状态下。

但与PEMFC不同的是，当DMFC工作时不管是电迁移还是浓差扩散，水均是由阳极侧迁移至阴极侧，即对以甲醇水溶液为燃料的DMFC，阴极需排出远大于电化学反应生成的水。

因此与PEMFC相比，DMFC阴极侧不但排水负荷增大，而且阴极被水淹的情况更严重，阴极水管理难度增加。



正因为如此，在至今评价DMFC时，阴极氧化剂(如空气中氧)的利用率均很低，其目的是增加阴极流场内氧化剂的流动线速度，以利于向催化层的传质和水的排出，但这势必增加DMFC电池系统的内耗，这是研究高效大功率DMFC电池系统时必须解决的技术问题。



3. DMFC与PEMFC的性能差别

DMFC单位面积的**输出功率**仅为PEMFC的**1/10~1/5**，其原因主要有下述两个方面：

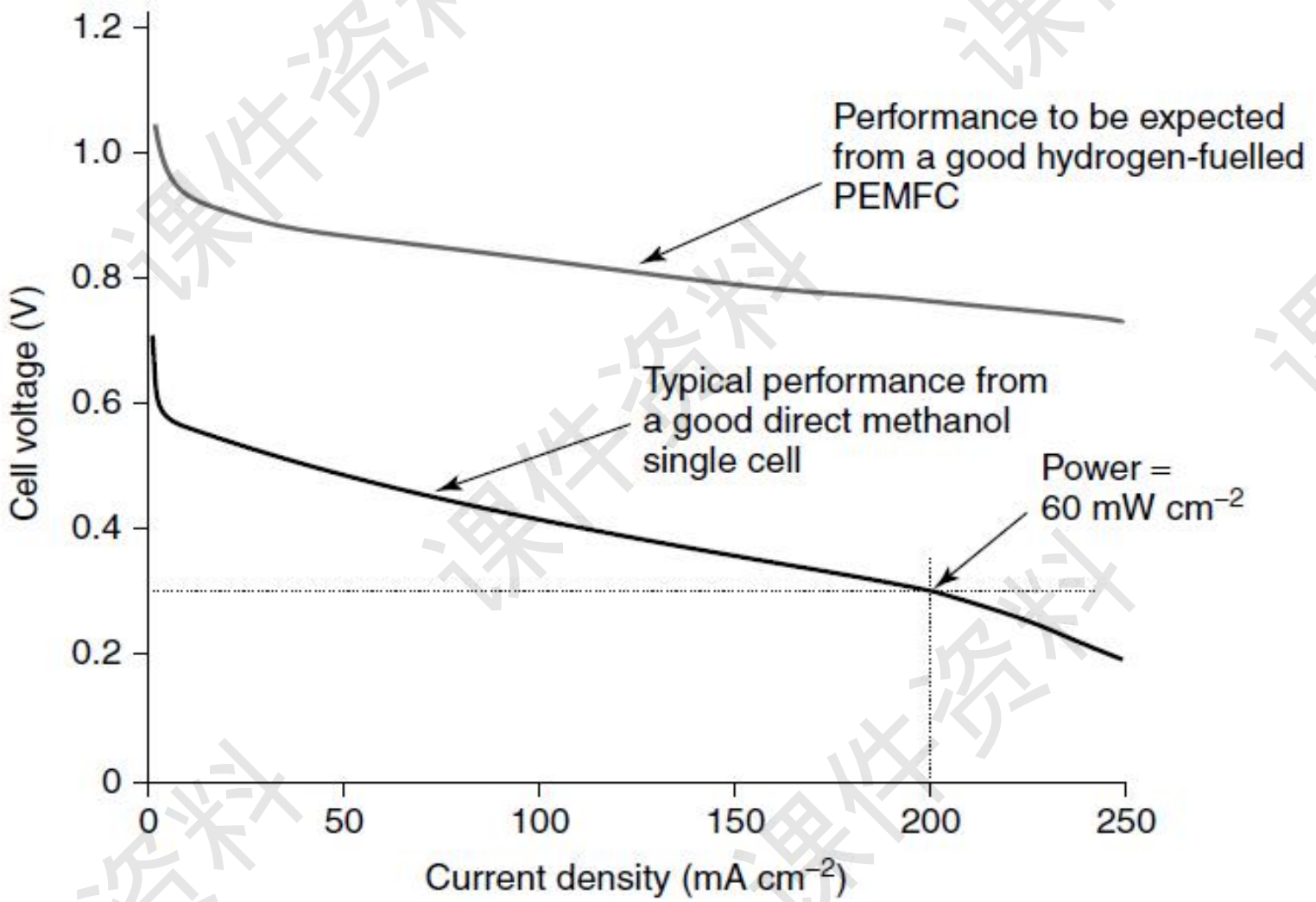
1) 甲醇阳极电化学氧化历程中生成类CO的中间物，导致**Pt电催化剂中毒**，严重降低了甲醇的电化学氧化速度（比氢气氧化的速度要低得多），增加阳极极化达百毫伏数量级。

而当以氢为燃料时，当电池工作电流密度达 $1\text{A}/\text{m}^2$ 时，阳极极化也仅几十毫伏；



2) 燃料甲醇通过浓差扩散和电迁移由膜的阳极侧迁移至阴极侧(甲醇渗透, Crossover), 在阴极电位与Pt/C或Pt电催化剂作用下发生电化学氧化, 并与氧的电化学还原构成短路电池, 在阴极产生混合电位。

甲醇经膜的这一渗透, 不但导致氧电极产生混合电位, 降低DMFC的开路电压, 而且增加氧阴极极化和降低电池的电流效率。



课件资料

课件资料

课件资料

Current density (mA cm⁻²)

课件资料

课件资料

Performance to be expected from a good hydrogen-fuelled PEMFC

Typical performance from a good direct methanol single cell

Power = 60 mW cm⁻²



DMFC的优点

- 1) 燃料来源非常丰富；
- 2) 室温下为液体，与水互溶，燃料贮存和供应系统简单；
- 3) 可以采用类似目前加油站的系统；
- 4) 热管理要求低。



4. DMFC存在的问题

电催化活性低和甲醇渗透两大技术难题。

- 1) 电极催化剂的用量比PEMFC高约一个数量级，导致电池成本高；且催化剂的抗CO毒化能力有待提高。
- 2) 电池组长时间运行的稳定性和效率有待提高。问题的关键是甲醇阳极电化学氧化催化活性不高和甲醇渗透(Crossover)引发的混合电位，进一步降低催化剂效率。

一旦这两个问题得到解决，以DMFC为动力的各种电动车和移动电源（如手机、笔记本电脑等）会有良好的发展和应用前景。



5. DMFC的应用

最大用户是电动车动力源和移动电源。DMFC结构简单，尽管存在电催化活性低和甲醇渗透两大技术难题，但DMFC电池系统比PEMFC简单。

最有可能首先商业化的应用：

微小型DMFC应用于手机、笔记本电脑、数码相机、PDA等，代替Li-ion电池。





DMFC汽车

2019年，爱驰汽车推出了一款新车型——RG Nathalie，这款车的最大亮点是甲醇燃料电池作为动力源。零到百公里加速2.5秒、最高时速300公里/小时、等速工况续航里程超1000公里。



随着政策的引导、技术的进步，定点测试已于2013年3月启动，国家开始在山西、上海、陕西、甘肃、贵州等地共10个城市试点投入甲醇车使用，吉利在试点区域共投入1008辆甲醇车，占试点车辆总数89%，总行驶里程超过4亿公里，单车最大行驶里程超过50万公里，单车最长运行时间超过5年。





DMFC汽车

发展障碍:

甲醇来源

政策引导



市场认可

技术障碍



五色大學
WUYI UNIVERSITY

课件资料

课件资料

课件资料

THE END

课件资料

课件资料

课件资料