

基于 PtIr/C 阳极催化剂的直接氨燃料电池性能研究

陈日懿 郑淞生* 林志彬 刘运权 王兆林*

(厦门大学能源学院 厦门 361102)

摘要 氨(NH₃)是一种无碳氢载体,比氢更易储运,且体积能量密度更高,因此直接氨燃料电池(DAFC)的研究具有重要的理论意义和实际价值. 本工作研究 PtIr/C 阳极催化剂在不同工作温度下电催化活性及其对 DAFC 性能的影响,并探究了所用阴离子交换膜的渗透量与 DAFC 性能的相关性. 结果表明,从 25~80 °C,基于 PtIr/C 阳极催化剂的 DAFC 在 80 °C 下获得最优性能,其开路电压(OCV) 0.50 V,峰值功率密度 3.2 mW·cm⁻²,可归功于 Pt-Ir 合金的协同作用和升温提高了催化活性. 不同温度下在 DAFC 阴极尾气中均检测到氨,且氨含量随温度升高而上升,致使阴极 Pt/C 催化剂毒化,从而使 DAFC 的开路电压和功率密度下降.

关键词 氨燃料; 催化剂; 渗透率; 燃料电池; 氢载体

Performance Study of Direct Ammonia Fuel Cell Based on PtIr/C Anode Electrocatalyst

Riyi Chen Songsheng Zheng* Zhibin Lin Yunquan Liu Zhaolin Wang*

(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract Ammonia (NH₃), a carbon-free hydrogen energy carrier, is a key green energy for decarbonization, because of its easier storage and transport properties compared with hydrogen, as well as its higher volumetric energy density, which makes it suitable as alternative fuel and renewable energy carrier. To study the performance of PtIr/C anode electrocatalyst as direct ammonia (gas) fuel cells (DAFC), a laboratory test device was used to investigate the performance of DAFC employing anion exchange membrane (AEM) at different operating temperatures. Electrocatalytic activity of the PtIr/C electrocatalyst and performance of DAFC were examined by electrochemical workstation, respectively. Furthermore, the effect of NH₃-KOH concentration in anode fuel on ammonia oxidation reaction (AOR) activity was investigated. An on-line Fourier infrared (FTIR) gas analyzer was used to measure the ammonia concentration and spectra of cathode exhausted gas in DAFC. The results showed that the highest open circuit voltage (OCV) of 0.50 V and the peak power density of 3.2 mW·cm⁻² were obtained in DAFC at 80 °C. The increased OCV might be attributed to the synergistic benefits (electronic effects) between Pt and Ir in the Pt-Ir transition alloys, which resulted in a shift to the lower over-potential of AOR. The rise in peak power density was mainly due to the increase of temperature, which improved the desorption of intermediate adsorption species (N_{ads}) from the electrocatalyst, as well as it enhanced the kinetics of AOR. The suitable NH₃-KOH concentration could reduce the onset potential of AOR and improve the catalytic activity. Both gas content and FTIR spectrum of the DAFC cathode exhausted gas confirmed the presence of ammonia concentration in exhausted gas at different temperatures, which demonstrated that ammonia fuel crossed the membrane electrode assembly (MEA) to the cathode site. It was further observed that ammonia cross-over increased with temperature, which led to a degradation of the cathode Pt/C electrocatalyst and resulted in the decrease of the OCV and power density of the DAFC. In this paper, the theoretical basis of DAFC agreed well with the experimental data. To further improve the performance of DAFC, it suggested that a high quality AEM allowing hydroxyl ion passing through but prohibiting ammonia cross-over, should be developed.

Keywords ammonia fuel; catalyst; permeability; fuel cell; hydrogen carrier

1 引言

目前,“降碳减排”成为能源产业发展的主题词^[1],

全球正在加速完成从传统化石能源向清洁能源的转变,诸如煤、石油、天然气等会产生温室气体的化石能源亟需被清洁能源取代^[2]. 在众多清洁能源中,由于来源丰

* E-mail: songsheng@xmu.edu.cn; forestwang@xmu.edu.cn

Received June 17, 2021; published July 13, 2021.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21875199), the National “Double First-class” Construction Special Funds Project (No. 0290-X2100502), the College of Energy Xiamen University-R&D Center Project of Weifang Sainuo-Kite Broad Spectrum Hydrogen Fuel Cell (No. XDHT2020024C), the College of Energy Xiamen University-R&D Center of Hydrogen Energy of Zibo High Tech Industrial Development Zone (No. XDHT2020023C), and the Development Project of Energy Research Institute of Hefei Comprehensive National Science Center (No. XDHT2020305A).

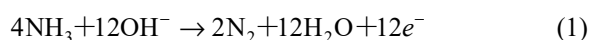
国家自然科学基金面上项目(No. 21875199)、双一流建设重点高校项目(No. 0290-X2100502)、厦门大学能源学院-潍坊赛诺凯特广谱型氢能燃料电池研发中心项目(No. XDHT2020024C)、厦门大学能源学院-淄博高新技术产业开发氢能研发中心(No. XDHT2020023C)和合肥综合性国家科学中心能源研究院委托开发项目(No. XDHT2020305A)资助.

富、燃烧热值高、燃烧产物无污染等优点, 氢气被认为是最理想的清洁能源. 氢燃料电池作为氢能发展的一个重要领域^[3-4], 许多围绕催化剂优化^[5]、质子交换膜改性^[6]以及流场板设计^[7]的研究工作很有意义. 氢能源是公认的清洁能源, 但是纯氢供给和运输目前还没有一种经济有效的方法. 氢气制取成本高、不易储存及运输困难给氢气的发展带来了桎梏. 于是, 广大研究人员将目标转移到其它含氢化合物上, 诸如甲醇、乙醇、肼、氨等^[8-11].

氨, 被一些西方学者称为“另一种氢”^[12], 因为氨分子无碳, 比氢气更容易液化, 常压下氨气在 $-33.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 就可以液化而氢气需要低于 $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$, 这意味着氨相比氢具有更好的存储与运输特点. 此外, 液氨的能量密度几乎是液氢能量密度的两倍^[13], 相同体积的容器可以储存更多能量, 液氨作为燃料的潜力巨大^[9,14-15], 近几年关于直接氨燃料电池(direct ammonia fuel cell, DAFC)的研究随着对碱式燃料电池的研究愈加深入.

理想的 DAFC 反应产物只有氮气和氨, 是完全绿色无污染的, 以下给出了 DAFC 的反应式

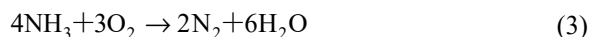
阳极反应:



阴极反应:



总反应:



目前针对氨燃料电池的工作主要集中在高温氨燃料电池上^[16], 这是由于高温氨燃料电池可以通过非贵金属作为催化剂获取较高的功率密度, 但是复杂的系统组件和高温固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)的耐久性制约了进一步的发展^[17]. 因此开展中低温下的 DAFC 工作具有十分重要的意义. Halseid 等^[18]研究发现, 在质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)中阳极燃料含 $1\sim 10\text{ cm}^3\cdot\text{m}^{-3}$ 的 NH_3 就会恶化 PEMFC 的性能, 并把造成这种现象的部分原因归结于质子交换膜上的 H^+ 被更大的 NH_4^+ 所取代, 导致离子传导率下降. 熔融 KOH 溶液电解质也被应用在 DAFC 中, 但空气中的 CO_2 不可避免地跟电解质反应产生 CO_3^{2-} 沉淀^[19], 降低了 OH^- 离子的传导率.

DAFC 中引入阴离子交换膜能够有效解决质子交换膜毒化和电解质碳酸盐沉积问题. 近些年来, Zhao 等^[20]通过 PtIr/C 作为阳极催化剂, 在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下采用 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3$ - $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ 为阳极燃料获得 DAFC 峰值功率密度 $135\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, Gottesfeld 等^[21]以 Pt/C 作为阳极催化剂, 在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下采用 $12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3$ - $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ 溶液作为燃料, DAFC 峰值功率高达 $420\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; Li 等^[22]通过 PtIrZn₂/SiO₂-CNT-COOH 作为阳极催化剂, 在

$95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下采用 $7.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3$ - $1.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ 溶液作为燃料, DAFC 峰值功率密度达到 $314\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; Sid-diqui 等^[23]采用 Pt/C 作为阳极催化剂, 在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下采用 NH_3 作为原料, DAFC 峰值功率密度达到 $0.72\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

采用氨碱混合溶液作为液相燃料对 DAFC 组件耐腐蚀性能提出了更高的要求, 同时还会增加 DAFC 内部短路的风险^[9,24]. 采用氨气作为进气燃料可以有效降低 DAFC 短路和组件腐蚀的风险. 燃料电池中阳极燃料的渗透扩散会对电池性能尤其是开路电压造成严重影响, 同时渗透还会增加燃料成本, 造成阴极产生混合电位. 针对质子交换膜燃料电池和直接甲醇燃料电池的燃料渗透行为已被大量报道^[25], 但针对 DAFC 中氨燃料的渗透行为还鲜有报道, 因此相关的研究对 DAFC 发展具有十分重要的意义. 本工作首次采用 PtIr/C 阳极催化剂, FAA-PK-130 阴离子交换膜, 以氨气作为进气燃料研究 DAFC 在不同温度下的性能与燃料渗透特性.

2 结果与讨论

2.1 催化剂层微观结构分析

图 1(a, b)是 DAFC 在 PtIr/C 和 Pt/C 催化剂层的扫描电子显微镜(SEM)图. 如图 1(a, b)所示, 催化剂与离子聚合物相互交织在一起, 局部出现不同程度的团聚现象, 这可能与喷涂过程中冰晶形成速度有影响^[26]. 从图 1(c, e, g)和(d, f)中可以得出催化剂各元素在催化剂层上分布均匀. 从图 1(h)膜电极的 SEM 截面图中观察到, 整个膜电极的厚度约为 $394\text{ }\mu\text{m}$, 催化剂层的厚度约为 $22\text{ }\mu\text{m}$, 阴离子交换膜的厚度约为 $72\text{ }\mu\text{m}$, 气体扩散层的厚度约为 $139\text{ }\mu\text{m}$.

2.2 循环伏安曲线

图 2(a, b)是 Pt/C 催化剂、PtIr/C 催化剂不同温度下在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3$ - $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ 溶液中的循环伏安(cyclic voltammetry, CV)曲线图. 如图 2(a)所示, Pt/C 催化剂在 $25, 60$ 和 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 峰值氨氧化(ammonia oxidation reaction, AOR)电流密度分别为 $5.27, 7.21$ 和 $13.72\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, Pt/C 催化剂的 AOR 电流受温度影响显著. 图 2(b)中 PtIr/C 催化剂在 $25, 60$ 和 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 峰值 AOR 电流密度分别为 $2.75, 6.47$ 和 $18.77\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 相比之下 PtIr/C 催化剂的 AOR 电流受温度影响较 Pt/C 催化剂更显著, 即适当升高温度有助于 PtIr/C 催化剂的 AOR 能力. 同时观察到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, PtIr/C 的起始电位为 370 mV (vs. RHE)比 Pt/C 催化剂的起始电位 470 mV (vs. RHE)低, 这个结果与相关文献报道一致^[27].

图 3(a, b)是 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 PtIr/C 催化剂在不同 NH_3 浓度的溶液体系下的 CV 曲线图. 从图 3(a)可以得出随着溶液中 NH_3 的含量从 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3$ - $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ 增至 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3$ - $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ 时 AOR 峰值电流密度从 14.23 增至 $20.28\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 继续增加溶液浓度至 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3$ - $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ 时, AOR 峰值电流密度下

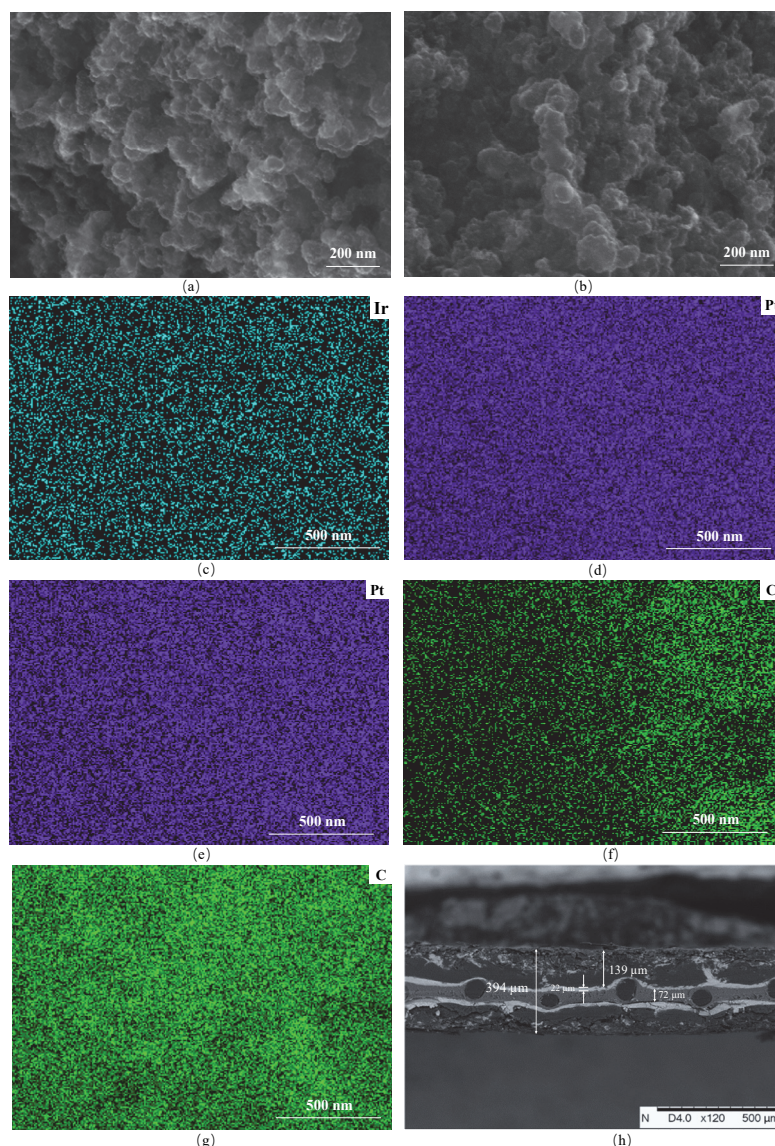


图1 (a) PtIr/C 催化剂层 SEM 图; (b) Pt/C 催化剂层 SEM 图; (c, e, g) PtIr/C 催化剂层元素 EDS 图; (d, f) Pt/C 催化剂层的元素 EDS 图; (h) DAFC 膜电极的 SEM 截面图

Figure 1 (a) SEM image of PtIr/C anode electrocatalyst layer; (b) SEM image of Pt/C cathode electrocatalyst layer; (c, e, g) energy dispersive spectrometer (EDS) color mappings of PtIr/C anode electrocatalyst layer; (d, f) EDS color mappings of Pt/C cathode electrocatalyst layer; (h) microstructure cross-section of the membrane electrode assembly (MEA)

降, 这可能是由于过多的 NH_3 分子及其中间吸附物种 NH_{ads} 覆盖了催化剂表面的大量活性位点^[28-29], 促使催化剂活性大大下降. 图 3(b)是 60 °C 下 PtIr/C 催化剂在不同 KOH 浓度的溶液体系下的 CV 曲线图. 从图中可以看出 5 mol·L⁻¹ KOH 的浓度有利于 AOR 反应, 当碱液浓度过高时不利于 AOR 反应. 同时观察到高 OH⁻ 浓度能够降低 AOR 的起始电位, 这可能是由于较高的 OH⁻ 浓度降低了溶液中的电荷转移电阻^[22].

2.3 直接氨燃料电池测试

图 4(a, b)是 DAFC 在不同温度下的极化曲线和功率密度曲线. 可以看到 DAFC 最高的开路电压可以达到 0.50 V, 这是由于 PtIr/C 催化剂过渡金属 Ir 和 Pt 之间的

协同作用增强了 AOR 电催化活性^[30-31], 特别是界面上电子费米能级的平衡. 更具体地说, 双金属合金可以调节能带上电子填充、费米能级和原子间间距, 从而提高 AOR 电催化活性, 降低了 DAFC 的起始电位, 获得较高的开路电压^[27,32-33].

如图 4(b)所示, DAFC 在 25, 60 和 80 °C 下的峰值功率密度分别为 0.87, 2.0 和 3.2 mW·cm⁻². 且 80 °C 下可获得最高电流密度 20 mA·cm⁻². 这要归因于升高温度使催化剂活性大大提高. 这个结果比 Siddiqui 等^[23]报道的 80 °C 下得到的 DAFC 开路电压 335 mV、峰值功率密度 0.72 mW·cm⁻² 要高得多, 但是不同 DAFC 之间膜电极组成的相互比较是复杂的, 其主要受 DAFC 不同的催化剂

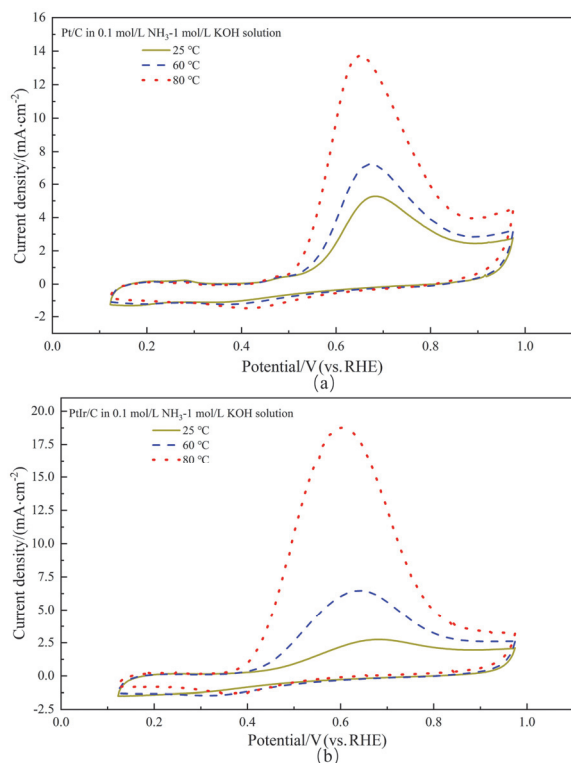


图2 (a) Pt/C 催化剂和(b) PtIr/C 催化剂在不同温度下的循环伏安曲线

Figure 2 The CV curves of (a) Pt/C electrocatalyst and (b) PtIr/C electrocatalyst under different temperatures

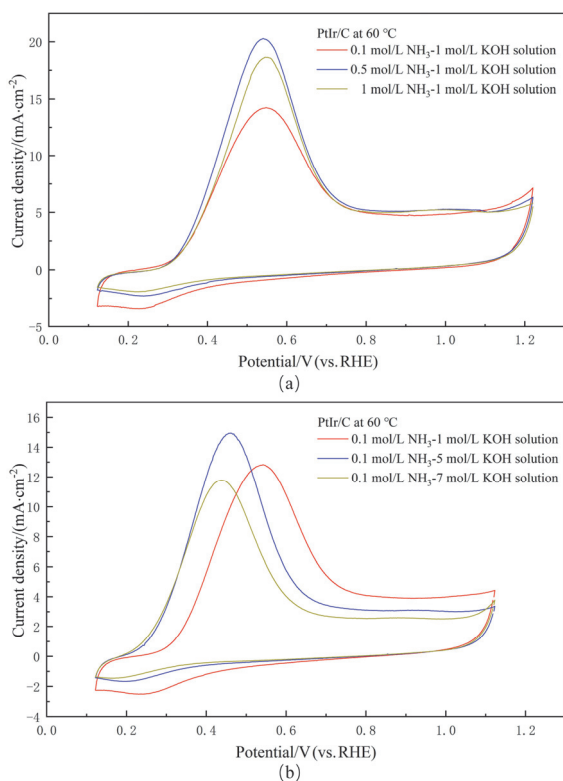


图3 PtIr/C 催化剂在(a)不同 NH_3 溶液浓度和(b)不同 KOH 浓度的循环伏安曲线

Figure 3 The CV curves of PtIr/C electrocatalyst at (a) different NH_3 solution concentrations and (b) different KOH concentrations

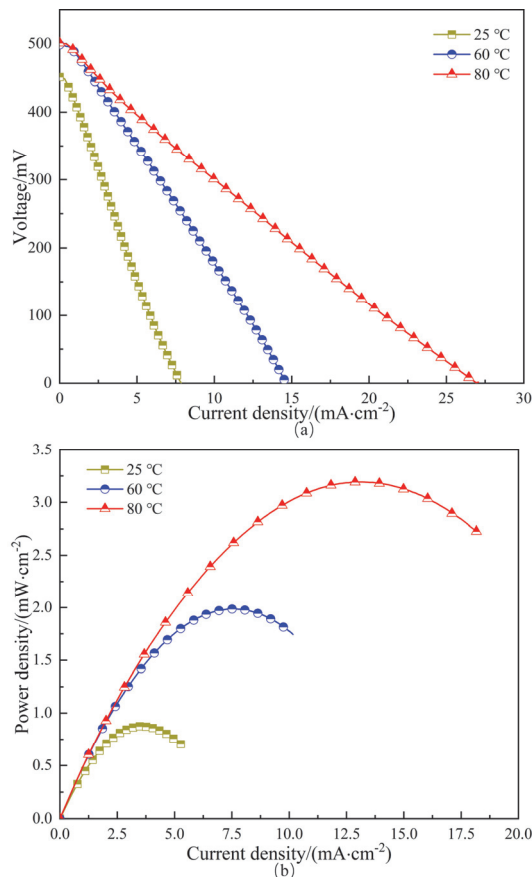


图4 DAFC 的不同工作温度下的(a)极化曲线和(b)功率密度

Figure 4 DAFC (a) Polarization curves and (b) power density under different operating temperatures

类型、阴离子交换膜、气体扩散层、反应温度与压力等因素制约^[34].

2.4 直接氨燃料电池渗氨量测试

图 5 是 DAFC 的渗氨曲线. 从图中可以观察到在 DAFC 中存在燃料穿透现象, 渗氨量随着温度的升高而增加, 在 80 °C 时接近 700 cm³·m⁻³, 根据式(4)的公式计算得到渗氨率约为 0.7‰. 氨气燃料的穿越可能主要是

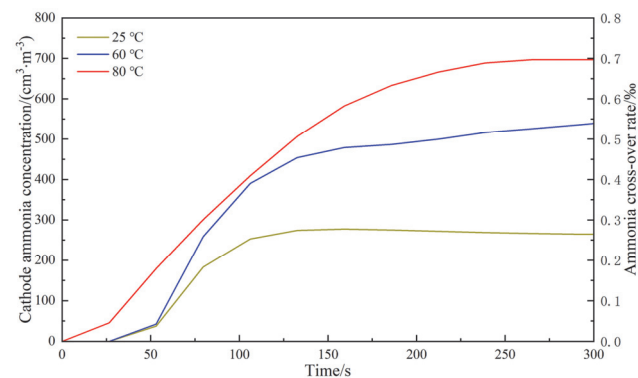


图5 DAFC 阴极尾气中氨含量(渗氨率)-时间图

Figure 5 The diagram of ammonia concentration (ammonia permeation rate)-time in DAFC cathode exhausted gas

由于两部分的原因造成的^[35-37], 一是 DAFC 中水分子的运输, 二是氨气的扩散. 在 DAFC 中水分子在膜间的传输有两种方式: 其一是电渗拖曳, 电渗作用方向与阳极 NH_3 燃料穿越方向相反; 另一种是反扩散, DAFC 阳极为“产水端”易在膜间形成了水分子传输通道, 而 NH_3 与水分子的极性相似, 两者分子大小又相近, 因而容易发生 NH_3 传输.

其次, 氨气在阴阳极之间的浓度差促使氨气向低浓度的阴极侧扩散, 而阴离子交换膜存在的孔隙结构也为扩散创造了条件. 氨气的穿透不仅造成了燃料成本的上升, 同时还会严重影响到燃料电池的性能, 尤其是对开路电压的影响^[38], 穿透到阴极的氨气还会毒化催化剂造成混合电位. 因此未来如果能够设计一款“透水隔氨”的阴离子交换膜, 将会极大地促进 DAFC 的发展.

图 6 是 DAFC 阴极尾气在波数 $880\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ (a), $964\sim 968\text{ cm}^{-1}$ (b) 的 FTIR 光谱图. 如图 6(a) 所示, 波数位于 $965\sim 930\text{ cm}^{-1}$ 附近的是氨气 $\nu_2(\text{N-H})$ 特征对称变形双峰^[35,39]. 如图 6(b) 所示, DAFC 不同温度下阴极尾气中氨 $\nu_2(\text{N-H})$ 振动峰在 $964\sim 968\text{ cm}^{-1}$ 的 FTIR 光谱图, 其吸光度强弱结果与图 5 氨浓度渗透结果一致.

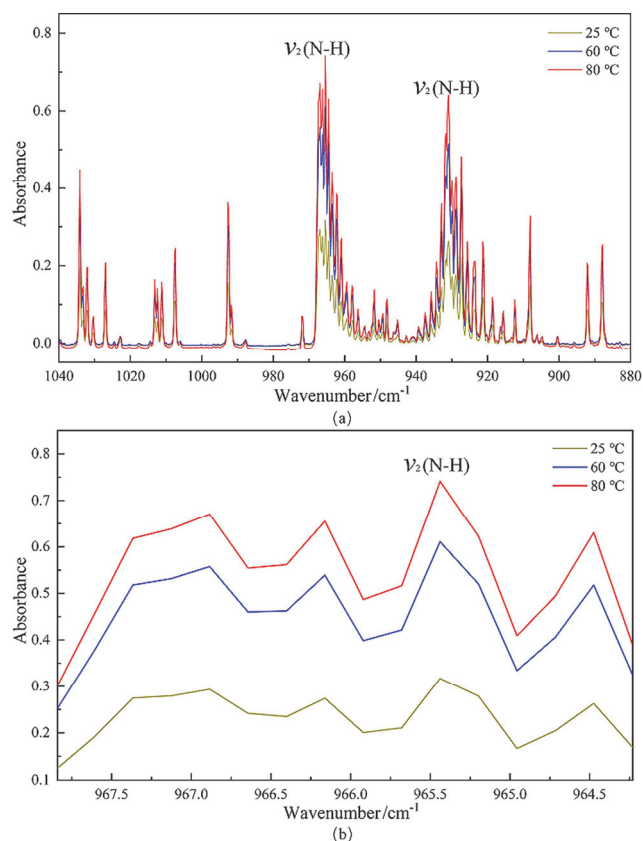


图 6 DAFC 阴极尾气在波数(a) $880\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ 和(b) $964\sim 968\text{ cm}^{-1}$ 的 FTIR 光谱图

Figure 6 FTIR spectra of cathode exhausted gas in the ranges from (a) 880 cm^{-1} to 1040 cm^{-1} and (b) 964 cm^{-1} to 968 cm^{-1} in DAFC

3 结论

(1) 本工作采用 NH_3 作为 DAFC 的燃料, 空气做氧化剂, 探究了不同温度下 DAFC 的性能, 观察到 DAFC 的性能(开路电压、最高电流密度、峰值功率密度)随着温度的升高而提高. 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下获得 DAFC 最高开路电压 0.50 V , 最高电流密度 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 峰值功率密度 $3.2\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. DAFC 获得高开路电压的原因一方面是温度升高极大增强了催化剂 AOR 能力, 另一方面可能是 Pt-Ir 合金产生的协同作用, 降低了催化剂的起始电位.

(2) 通过测量 CV 曲线发现电解液中 NH_3 含量适当的增加有助于 AOR 能力, 但高 NH_3 浓度会导致脱氢氧化产生的中间体 NH_{ads} 大量覆盖催化剂表面的活性位点, 促使 AOR 的能力下降. 电解液 OH^- 浓度的加强有助于降低 AOR 的起始电位, 这可能是因为高 OH^- 浓度降低了电荷转移电阻.

(3) DAFC 阴极尾气当中测得含有接近 $700\text{ cm}^3\cdot\text{m}^{-3}$ 的氨气, 渗氨率约为 0.7% . DAFC 发生氨气穿越很大程度制约了 DAFC 性能的进一步提高, 适用于 DAFC 的“透水隔氨”的阴离子交换膜有待于进一步的研究.

4 实验部分

4.1 直接氨燃料电池实验装置

图 7 为 DAFC 实验测试装置示意图, 所用燃料为 NH_3 -Air, 阳极燃料 NH_3 由氨气瓶提供, 经质量流量计调整流量后给阳极进料, 阴极燃料是由经过空气压缩机和加湿器加湿后得到的具有一定温度和湿度的空气. 燃料分别通往阳极和阴极并在单电池夹具中发生反应, 阴极尾气管与在线红外气体分析仪相连, 以此检测尾气内氨气的含量. 阴阳极的尾气通过尾气吸收装置回收.

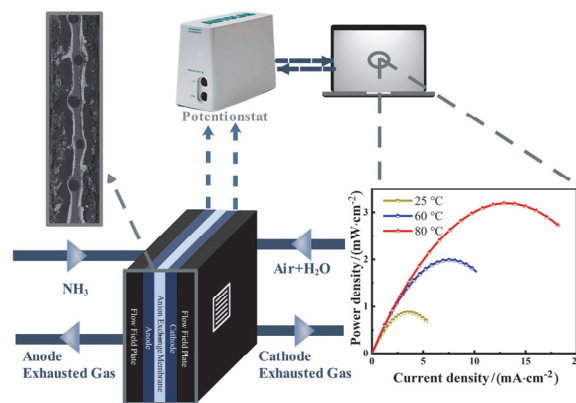


图 7 DAFC 实验测试装置示意图

Figure 7 The schematic diagram of the test setup for DAFC

4.2 催化剂悬浮液制备

制备 PtIr/C、Pt/C 催化剂悬浮液用于测量 CV 曲线. 首先称量 4 mg 的 PtIr/C 催化剂于样品瓶中, 取 $100\text{ }\mu\text{L}$

超纯水充分润湿催化剂,防止催化剂与有机溶剂直接接触燃烧,使催化剂失效.接着用移液枪称取 1 mL 异丙醇溶液滴加到样品瓶中,放入超声波清洗器内超声振动 15 min 后封存待用.将质量分数 5% 的 Nafion 离聚物溶液稀释装入另一样品瓶中,置于超声波清洗器内超声振动 15 min 后封存待用.以上超声过程中样品瓶均保持在冰浴状态(0~5 °C)环境中. Pt/C 催化剂悬浮液的制备与上述制备方法保持一致.取催化剂悬浮液滴加到玻碳电极上,使用红外灯干燥 5 min 后,再取 10 μL 质量分数 0.05% 的 Nafion 离聚物溶液滴加到玻碳电极上,最后将玻碳电极置于红外灯干燥 10 min.

4.3 循环伏安法测试

循环伏安测试是在室温条件下,通过传统的三电极体系测量,使用的电解液为 0.1 mol·L⁻¹ NH₃-1 mol·L⁻¹ KOH 溶液,扫速 20 mV·s⁻¹.其中玻碳电极的活性面积为 0.19625 cm²,对电极为铂片电极,参比电极为 Hg/HgO 电极.玻碳电极在使用前先用 0.5 μm 的 Al₂O₃ 粉末打磨光滑后用超纯水冲洗.实验获得的 CV 曲线已对参比电极与工作电极之间进行压降补偿.

4.4 直接氨燃料电池制备和测试

阳极催化剂悬浮液的配制:称取适量的 PtIr/C 催化剂于 10 mL 的样品瓶中,加入超纯水充分润湿,取适量质量分数 5% 的 FAA 离聚物溶液滴加到样品瓶中,保持 PtIr/C 催化剂与 FAA 离聚物的质量比为 8:2.阴极催化剂悬浮液的配置:称取适量的 Pt/C 催化剂于 10 mL 的样品瓶中,加入超纯水充分润湿,取适量质量分数 5% 的 Nafion 离聚物溶液滴加到样品瓶中,保持 Pt/C 催化剂与 Nafion 离聚物的质量比为 7:3,所选溶剂体系均为异丙醇溶液.以上配置过程均保证样品瓶处于冰浴过程中.用裁刀裁去 1 cm×1 cm 的气体扩散层若干片备用,将配制好的悬浮液喷涂在气体扩散层上,控制气体扩散电极催化剂载量为 1 mg·cm⁻²,最后将阴离子交换膜与气体扩散电极热压.

直接氨燃料电池实验数据由电化学工作站采集.设置阴极进气燃料(空气)相对湿度 100%,进气流量为 500 mL·min⁻¹,阳极 NH₃ 进气流量为 50 mL·min⁻¹.控制单电池夹具的温度分别为 25, 60 和 80 °C 的条件下,DAFC 的极化曲线和功率密度是在常压状态测量得到,极化曲线扫描速度为 10 mV·s⁻¹.

4.5 直接氨燃料渗氮量测试

在 DAFC 中,阳极氨气燃料的扩散量与诸多因素相关,诸如阴离子膜的孔隙结构、反应的温度与压力、热压工艺、燃料的进气流量等.为了实时在线监测 DAFC 中阳极渗氮量的情况,将阴极尾气管与红外气体分析仪相连.阳极侧为纯度 99.9% 的氨气,故其浓度为 $9.99 \times 10^5 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$,DAFC 中的阴极侧的渗氮率可由下式计算得到:

$$\eta = \frac{c_{\text{Cathode}}}{c_{\text{Anode}}} \quad (4)$$

其中 c_{Cathode} 是 DAFC 中阴极侧的氨气浓度, c_{Anode} 为阳极侧的氨气浓度, η 代表渗氮率.

References

- [1] Jiang, T.; Huang, S.; Yang, J. *J. Clean Prod.* **2019**, 240.
- [2] Stott, R.; Arulkumaran, S.; Gilmore, I.; Godlee, F.; Page, L. *The Lancet* **2019**, 393.
- [3] Tian, L.; Zhang, W.; Xie, Z.; Peng, K.; Ma, Q.; Xu, Q.; Pasupathi, S.; Su, H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2020**, 37, 2009049 (in Chinese). (田立亮, 张玮琦, 解政, 彭凯, 马强, 徐谦, Sivakumar Pasupathi, 苏华能, 物理化学学报, **2021**, 37, 2009049.)
- [4] Lin, J.-Y.; Shao, L.; Si, F.-Z.; Fu, X.-Z.; Luo, J.-L. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, 43, 19704.
- [5] Ostroverkh, A.; Johánek, V.; Dubau, M.; Kúš, P.; Khalakhan, I.; Smid, B.; Fiala, R.; Václavů, M.; Ostroverkh, Y.; Matolín, V. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, 44, 19344.
- [6] Charradi, K.; Ahmed, Z.; Cid, R. E.; Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E.; Ocon, P.; Chtourou, R. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, 44, 10666.
- [7] Abbasi, N.; Qin, X.; Ali, S.; Zhu, G.; Lu, J.; Alam, F. e.; Wattou, A. G.; Zeng, X.; Gu, K.; Tang, J. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2020**, 40, 3338.
- [8] Feng, G.; Kuang, Y.; Li, P.; Han, N.; Sun, M.; Zhang, G.; Sun, X. *Adv. Sci. (Weinh)* **2017**, 4, 1600179.
- [9] Abbasi, R.; Setzler, B. P.; Wang, J.; Zhao, Y.; Wang, T.; Gottesfeld, S.; Yan, Y. *Curr. Opin. Electrochem.* **2020**, 21, 335.
- [10] Li, Q.; Xu, H.; Tong, Y.; Li, G. *Acta Chim. Sinica* **2017**, 75, 193 (in Chinese). (李奇, 许瀚, 童叶翔, 李高仁, 化学学报, **2017**, 75, 193.)
- [11] Jin, X.; Wei, Q.; Huang, H.; Wang, M.; Huang, Y. *Chin. J. Chem.* **2012**, 30, 2805.
- [12] Mott J. Ammonia = Hydrogen 2.0 Conference: panel discussion recap. Ammonia Energy Assoc September 12, 2019. <https://www.ammoniaenergy.org/articles/ammonia-hydrogen-2-0-conference-panel-discussionrecap/>.
- [13] Giddey, S.; Badwal, S. P. S.; Munnings, C.; Dolan, M. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, 5, 10231.
- [14] Zhan, S.; Zhang, F. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 146 (in Chinese). (詹溯, 章福祥, 化学学报, **2021**, 79, 146.)
- [15] Feng, S.; Gao, W.; Cao, H.; Guo, J.; Chen, P. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 916 (in Chinese). (冯圣, 高文波, 曹湖军, 郭建平, 陈萍, 化学学报, **2020**, 78, 916.)
- [16] Wan, Z.; Tao, Y.; Shao, J.; Zhang, Y.; You, H. *Energy Convers. Manage.* **2021**, 228.
- [17] Afif, A.; Radenahmad, N.; Cheok, Q.; Shams, S.; Kim, J. H.; Azad, A. K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, 60, 822.
- [18] Halseid, R.; Vie, P. J. S.; Tunold, R. *J. Power Sources* **2006**, 154, 343.
- [19] Tewari, A.; Sambhy, V.; Urquidi Macdonald, M.; Sen, A. *J. Power Sources* **2006**, 153, 1.
- [20] Zhao, Y.; Setzler, B. P.; Wang, J.; Nash, J.; Wang, T.; Xu, B.; Yan, Y. *Joule* **2019**, 3, 2472.
- [21] Gottesfeld, S. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165, J3405.
- [22] Li, Y.; Pillai, H. S.; Wang, T.; Hwang, S.; Zhao, Y.; Qiao, Z.; Mu, Q.; Karakalos, S.; Chen, M.; Yang, J.; Su, D.; Xin, H.; Yan, Y.; Wu, G. *Energy Environ. Sci.* **2021**, 14, 1449.
- [23] Siddiqui, O.; Dincer, I. *Fuel Cells* **2018**, 18, 379.
- [24] Abbasi, R.; Setzler, B. P.; Lin, S.; Wang, J.; Zhao, Y.; Xu, H.; Pivovar, B.; Tian, B.; Chen, X.; Wu, G.; Yan, Y. *Adv. Mater.* **2019**, 31, e1805876.
- [25] Kamarudin, M. Z. F.; Kamarudin, S. K.; Masdar, M. S.; Daud, W. R. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38, 9438.
- [26] Takahashi, S.; Mashio, T.; Horibe, N.; Akizuki, K.; Ohma, A. *ChemElectroChem* **2015**, 2, 1560.
- [27] Song, L.; Liang, Z.; Ma, Z.; Zhang, Y.; Chen, J.; Adzic, R. R.; Wang, J. X. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165, J3095.
- [28] Silva, J. C. M.; Ntais, S.; Teixeira-Neto, É.; Spinacé, E. V.; Cui, X.; Neto, A. O.; Baranova, E. A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 42, 193.
- [29] Suzuki, S.; Muroyama, H.; Matsui, T.; Eguchi, K. *J. Power Sources* **2012**, 208, 257.
- [30] de Vooy, A. C. A.; Koper, M. T. M.; van Santen, R. A.; van Veen, J. A. R. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 506, 127.

- [31] Assumpção, M. H. M. T.; da Silva, S. G.; de Souza, R. F. B.; Buzzo, G. S.; Spinacé, E. V.; Neto, A. O.; Silva, J. C. M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 5148.
- [32] Sacré, N.; Duca, M.; Garbarino, S.; Imbeault, R.; Wang, A.; Hadj Youssef, A.; Galipaud, J.; Hufnagel, G.; Ruediger, A.; Roué, L.; Guay, D. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 2508.
- [33] Adli, N. M.; Zhang, H.; Mukherjee, S.; Wu, G. J. *Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, J3130.
- [34] Chen, R.; Zheng, S.; Yao, Y.; Lin, Z.; Ouyang, W.; Zhuo, L.; Wang, Z. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 27749.
- [35] Kontou, S.; Stergiopoulos, V.; Song, S.; Tsiakaras, P. *J. Power Sources* **2007**, *171*, 1.
- [36] Hren, M.; Božič, M.; Fakin, D.; Kleinschek, K. S.; Gorgieva, S. *Sustain. Energ. Fuels* **2021**, *5*, 604.
- [37] Hagesteijn, K. F. L.; Jiang, S.; Ladewig, B. P. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53*, 11131.
- [38] Qi, Z.; Kaufman, A. *J. Power Sources* **2002**, *110*, 177.
- [39] Giovannozzi, A. M.; Pennecchi, F.; Muller, P.; Balma Tivola, P.; Roncari, S.; Rossi, A. M. *Anal. Bioanal. Chem.* **2015**, *407*, 8423.

(Cheng, B.)