

# Journal of Electrochemistry

---

Volume 24

Issue 6 *Special Issue in Honor of Professor  
Baolian Yi on His 80th Birthday*

---

2018-12-28

## Fuel Cells Reactor for Chemicals and Electric Energy Cogeneration

Zhi-lin HENG

Xiao-zi YUAN

Yi-meì YIN

Zi-feng MA

*Shanghai Electrochemical Energy Devices Research Center, Department of Chemical Engineering,  
Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, PR China; zfma@sjtu.edu.cn*

---

### Recommended Citation

Zhi-lin HENG, Xiao-zi YUAN, Yi-meì YIN, Zi-feng MA. Fuel Cells Reactor for Chemicals and Electric Energy Cogeneration[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2018 , 24(6): 615-627.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180857

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol24/iss6/5>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180857

Artical ID:1006-3471(2018)06-0615-13

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(6): 615-627

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 燃料电池反应器在化学品与电能共生中应用

郑志林<sup>1</sup>, 袁晓姿<sup>2</sup>, 尹屹梅<sup>1</sup>, 马紫峰<sup>1\*</sup>

(1. 上海交通大学化学工程系 上海电化学能源器件工程技术研究中心, 上海 200240;

2. Energy, Mining and Environment Research Center, National Research Council Canada, 4250 Wesbrook Mall, Vancouver, BC, V6T1W5, Canada)

**摘要:** 燃料电池作为能源转换装置能够高效地将化学能转化为电能, 随着技术的发展人们将其作为反应器来完成高附加值的化学品的合成, 同时产生一定的电能. 燃料电池反应器因具有反应条件温和、反应过程可控、产物选择性高、能源利用效率高等特点, 而被广泛地应用于医药中间体的制备、气体分离、水处理等多个领域. 本文首先按照反应器中阴阳极区域发生反应的类型进行分类, 介绍燃料电池反应器在化学品与电能联产中的研究现状和研究进展. 随后描述了燃料电池反应器中存在的问题, 并依照催化剂、反应过程等方向对解决方案进行探讨. 最后, 对几种新型燃料电池反应器的研究进行了简要的介绍并对其发展做出了展望.

**关键词:** 燃料电池反应器; 电能; 共生; 阴极还原; 阳极氧化

**中图分类号:** O646; TM911.4

**文献标识码:** A

燃料电池是一种绿色高效的能源转换装置, 能够直接将燃料中的化学能转换为电能. 作为能源装置其成功应用于航天飞行、军事、发电站、电动汽车等领域, 目前国家在氢燃料电池的普及和应用上投入了物力和政策支持. 而通过对电池系统的设计可将燃料电池作为电化学反应器, 在产电的同时将有毒、低价值的化学物转化成低毒、高附加值的化学品. 燃料电池反应器主要应用于高附加值的化学品的制备、水处理、混合气体分离等领域.

与工业生产过程中化学品制备相比, 燃料电池反应器可以通过控制外电路负载方便地控制反应进程, 调控反应速率和产物选择性. 例如, 过氧化氢的制备中, 工业上主要采用热化学蒽醌自动氧化(AQAO)过程, 其纯化过程异常复杂, 运输的安全隐患亦不容忽视<sup>[1]</sup>. 而利用燃料电池反应器, 通过氧气的电化学还原在现场快速制备过氧化氢, 可有效缓解这一问题<sup>[2]</sup>. 利用电化学加氢, 苯胺制备过程可在室温下进行<sup>[3]</sup>, 还可通过调节外加电位调控反应速率和产物选择性<sup>[4]</sup>. 其次, 燃料电池反应器结合了电化学反应的特点大大地降低了反应

的活化能, 因此反应能够在较为温和的条件下高效进行. 硝基苯加氢制备苯胺是工业上一个重要反应, 传统工艺需要在高氢气压( $\geq 0.6$  MPa)下, 经长时间反应才能得到足够高的转化率和选择性<sup>[5-6]</sup>. 同时, 因为反应条件简单, 产物的制备减少了环境污染. 处理污水中的高价态重金属离子, 如 Cr(VI) 还原为低毒性 Cr(III), 通常用化学还原法<sup>[7]</sup>和光催化还原法<sup>[8]</sup>, 前者需要大量的还原剂, 可能导致二次污染的产生<sup>[9]</sup>, 后者则需要额外提供紫外线和光催化剂<sup>[10]</sup>. 若以燃料电池反应器进行 Cr(VI) 电化学反应则不需要额外添加化学试剂, 操控方便, 避免引起二次污染. 此外, 反应器在热动力学原动力 ( $\Delta G^0 < 0$ ) 驱动下能够产生电能. 因此, 燃料电池反应器因其反应的可控性、产物的高选择性、能源利用的高效性、反应条件的温和性、电能共生及绿色环保等优点, 显现出较强的应用前景而备受关注<sup>[11-12]</sup>. 该过程的工业化将对能源利用、环境污染治理、医药开发等众多领域产生深远影响.

燃料电池按电解质的不同分为聚合物电解质膜燃料电池 (PEMFC)、固体氧化物燃料电池 (SOFC)、熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC)、磷酸盐燃

料电池 (PAFC) 和碱性燃料电池 (AFC) 等. 不同反应器中进行的反应依据其发生区域分为阴极还原反应和阳极氧化反应, 如表 1 所示, 其中阴极区发生如硝基苯、不饱和烯烃、醇、有机酸等的还原反应, 阳极区则进行如多元醇、苯酚类有机化合物等的氧化反应.

Cabot 等<sup>[1]</sup>按燃料电池类型对不同燃料电池反应器中化学品-能量共生过程进行了综述, 阐明了化学品-电能联产过程的价值. Pan 等<sup>[13]</sup>对碱性阴离子交换膜燃料电池反应器进行了总结, 发现高附加值化学品的选择性和功率密度都得到了显著的

提升. 本文根据在阴极发生的还原反应和阳极发生氧化反应来介绍燃料电池反应器在化学品与电能联产中的研究现状, 并对存在的问题及其解决方案进行探讨, 最后, 对几种新型燃料电池反应器的研究进行了简要的介绍并对其发展做出了展望.

## 1 燃料电池反应器中电能与化学品的联产

不同燃料电池中所进行的反应类型主要分为阴极区还原反应和阳极区的氧化反应, 表 1 对当前关于电能与化学品联产过程的研究进行了部分的总结.

表 1 部分电能与化学品的联产过程

Tab. 1 Selected chemical cogeneration processes

Section	Reactant	Electrocatalyst	Conversion/%	Selectivity (target product)	Reference
Cathode Reduction		Pt	69	Aniline 22%	[14]
		Cu-PANI-AC-A	54	Aniline 82%	[15]
	nitrobenzene	Cu/MWCNT-H <sub>2</sub>	44	Azoxybenzene 82%	[3]
		Cu-Cu <sub>x</sub> O/ Norit AC	51	Azoxybenzene 77%	[16]
		N-doped ordered mesoporous carbons	61	Aniline 87%	[17]
	allyl alcohol	Pt/C	2.22	1-propanol 100%	[18]
	NO	FePc/Gr	-	NH <sub>2</sub> OH 90%	[19]
	NO	Fe-PANI-AC-2	-	yield NH <sub>2</sub> OH 27%	[20]
		FePc/AC	-	yield NH <sub>2</sub> OH 9.9%	[20]
	O <sub>2</sub>	Co - C	-	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 120 μmol · h <sup>-1</sup> · cm <sup>2</sup>	[21]
	Cr(VI)	Pt/C	96	Cr(III)	[22]
	phenol	PtRu/C	20	hydroquinone 80%	[23]
		Au/C	6.4	lactate ~ 41.0% pyruvate~ 30%	[24]
		1,2-propanediol (PDO)	Pt/C	20.4	lactate ~ 86.8% pyruvate < 1%
		FeCo@Fe@Pd/MWCNTCOOH	65	carbonate 26% glycolate 65%	[25]
Anode Oxidation	ethylene glycol (EG)	Pd/MWCNT-COOH	29	carbonate 67% glycolate 28%	[25]
	EG	Pd/C	55.5	glycolate 89.5%	[26]
	EG	Pd-(Ni-Zn)/C	77.1	glycolate 55.4%	[26]
	glycerol	Au/CNT	29	glycolate 87%	[27]
	ethylene	Pd-black/VGCF		MeCHO >95%	[28]
	ethane	La <sub>0.2</sub> Sr <sub>0.7</sub> TiO <sub>3-d</sub>	30.9	ethylene 89.7%	[29]
	ethane	Co-SMCF0	41.3	ethylene 91%	[30]
	H <sub>2</sub> S	La <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> VO <sub>3-δ</sub>	-	SO <sub>2</sub> S	[31]
	methane	SC-SOFC integrated with GdNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	Syngas 98%	[32]

- Not given

## 1.1 还原反应

### 1) 加氢

加氢反应的研究主要针对 PEMFC 反应器, 能进行硝基苯的加氢还原、不饱和烃、有机酸的还原等过程. 图 1 为 PEMFC 反应器中阴极还原反应的工作示意图. 氢气在阳极氧化成氢离子, 氢离子作为电荷传导介质, 通过质子交换膜电解质传导至阴极, 使不饱和有机物在阴极发生还原加氢反应, 如使硝基苯还原成苯胺.

苯胺是合成聚氨酯的反应物, 是一种消耗很大的重要工业品<sup>[15]</sup>. 传统的合成方法需要在苛刻的条件下反应较长时间才能得到一定的转化率, 同时能源的利用率相对较低<sup>[6, 33]</sup>. Sheng 等<sup>[34]</sup>则探究了 Cu/Cu<sub>2</sub>O 和 Pt 纳米颗粒负载在多层纳米管 MWCNT 上形成的电催化剂在半电池中还原硝基苯的性能. 经过比较, 价格便宜的 Cu/Cu<sub>2</sub>O 具有更好的催化性能, 1000 周循环伏安扫描的结果显示该电催化剂也具有良好的稳定性. 在 HClO<sub>4</sub> 为电解质的乙醇溶液里反应 52h 得到了硝基苯的转化率为 44%, 氧化偶氮苯选择性为 82%.

Yuan 等<sup>[18]</sup>研究了 PEMFC 反应器进行丙烯醇加氢形成正丙醇的过程. 证明了该反应在燃料电池产电的同时, 能够在阴极发生. 电池的开路电压接近 0.25 V, 电流密度随着外负载的变化在 4 到 66 mA·cm<sup>-2</sup> 间变化. 在电流密度为 66 mA·cm<sup>-2</sup> 时, 最大功率密度为 6.2 mW·cm<sup>-2</sup>. 他们发现温度、反应物浓度、气流速度和氢气流量都会对电池性

能产生影响.

Fonocho 等<sup>[35]</sup>研究了邻二甲苯在 PEMFC 反应器中的电化学加氢反应, 结果显示该反应能够在低温下进行. 常压下, 反应器的工作温度范围为 20 ~ 68 °C. 研究发现升高反应温度和降低电流密度能够提高加氢效率, 在小电流密度下加氢效率甚至接近 100%. 实验结果与零维模型相吻合, 由此拟合数据得到了反应的速率常数, 并计算出该反应的活化能为 28 kJ·mol<sup>-1</sup>.

除了有机物的加氢, 无机物也能在燃料电池反应器中加氢还原. 如氮氧化物制备羟胺, 它是一种合成 Nylon 6 的己内酰胺的主要原料<sup>[36-37]</sup>. Langer 等<sup>[38]</sup>研究了 H<sub>2</sub>-NO 燃料电池反应器来合成羟胺并产生电能的可能性. 他们的研究引起了科学家对该方向的关注. 目前合成羟胺最好的催化剂仍是活性炭负载的贵金属铂 (Pt/AC), 非贵金属催化剂中活性炭或者石墨负载的酞菁铁催化剂 FePc/AC<sup>[19]</sup>表现出良好的性能, 合成羟胺的选择性可达 90%. Daems 等<sup>[20]</sup>首次以活性炭和聚苯胺结合铁的材料合成了含铁的氮掺杂炭作为催化剂, 合成羟胺. 相比 FePc/AC, 该催化剂具有更高的羟胺选择性并显示更大的电流密度, 在高浓度 NO (18%) 下的性能更加优异.

### 2) 氧还原

水的净化处理是目前的应用研究的热点, 对于环境保护和改造起到至关重要的作用, 过氧化氢在水处理中作为一种环境友好的氧化剂被广泛

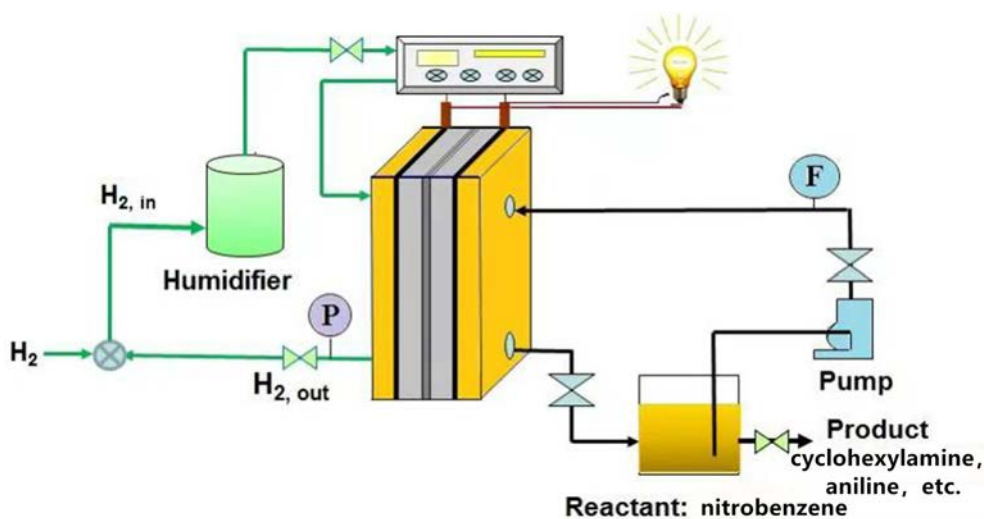


图 1 质子交换膜燃料电池反应器基本流程图

Fig. 1 A scheme for PEMFC reactor



使用. Li 等<sup>[21]</sup>展示了一种在 PEMFC 阴极室中通过氧还原制备过氧化氢和产生电能的方法. 他们发现 Co-C MEA 和 Pt 与 Co-C 单层并行结构的阴极都能得到电能和过氧化氢的联产, 改变催化剂的构型和组分能提高功率密度和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的产率. 不含微孔层的情况下, Co-C 催化剂的  $\text{H}_2\text{O}_2$  产量最高, 达到了  $120 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 而功率密度只达到了  $4 \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; 并行构型的阴极  $\text{H}_2\text{O}_2$  的产量为  $9 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 功率密度达到  $22 \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . 含微孔层并行结构阴极将会大幅提高功率密度到  $130 \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 而  $\text{H}_2\text{O}_2$  的产量基本不变. 结果表明直接将  $\text{H}_2\text{O}_2$  和电能联产应用到饮用水处理是可行的. Yamanaka 等<sup>[39]</sup>利用燃料电池反应器直接从  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  得到  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 由活性炭 AC、气相生长的碳纤维 (VGCF) 和聚四氟乙烯粉末制备了新型的气体扩散阴极. 通过旋转环盘电极 (RRDE) 和循环伏安法 (CV) 的研究表明, AC 表面作为  $\text{O}_2$  还原为  $\text{HO}_2\cdot$  的活性相, VGCF 作为电子导体同时推进了  $\text{HO}_2\cdot$  向  $\text{H}_2\text{O}_2$  转化. 在短路情况下得到了最大的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为  $353 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 该系统能够大容量地合成  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 也可以应用于  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$  溶液.

### 3) 高价阳离子还原

含 Cr(VI) 的废水由于存在诱发生物体突变和致癌作用而不能直接排放到自然水域<sup>[40-41]</sup>, 常被还原为 Cr(III) 来降低对环境的影响. Zhang 等<sup>[42]</sup>以 Cr(VI) 为氧化剂在碱性乙醇燃料电池 (AEFC) 反应器阴极还原为 Cr(III), 并得到电能. 从功率密度、Cr(VI) 还原效率、极化曲线、Cr(VI) 还原动力学来评判反应器的性能, 结果发现 pH 和 Cr(VI) 的浓度对反应器的性能影响较大. 在 Cr(VI) 的浓度为  $3.94 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 阴极电解液为  $1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  时开路电压高达  $1.46 \text{V}$ , Cr(VI) 的转化率达到  $96\%$ ; 当 Cr(VI) 浓度为  $8.65 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 电流密度  $0.23 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 功率密度则达到  $0.19 \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

## 1.2 氧化反应

燃料电池反应器中的氧化反应主要发生在常温或低温 AEMFC 中的多元醇的电催化氧化, 中高温 SOFC 主要进行烷烃的脱氢氧化, PAFC 反应器中有  $\text{NO}$ <sup>[43]</sup>、 $\text{HCN}$ <sup>[44]</sup>、 $\text{SO}_2$ <sup>[45]</sup> 等无机物的生成和乙烷、乙烯等多种烃类的氧化<sup>[46-47]</sup>.

### 1) 醇的电催化氧化

在直接醇类燃料电池反应器中实现多元醇的电催化氧化是生物可再生化学品和电能联产的重

要途径, 常见的有乙醇、乙二醇、甘油和糖等<sup>[26, 48-50]</sup>. 电化学氧化制备高附加值有机物和电能, 其过程如图 2 所示.

Chadderton 等<sup>[51]</sup>利用碱性阴离子交换膜燃料电池成功实现 1,2-丙二醇 (PDO) 电能和高附加值化学品的联产. Pt/C 和 Au/C 作为电极催化剂时电池的最大功率密度分别为  $46.3$  和  $10.0 \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Pt/C 能高度选择性的将伯醇氧化为乳酸, 选择性达  $86.8\%$ ; 该文还首次发现 Au/C 上丙酮酸的生成, 其选择性达  $30\%$ , 增加反应器中的外加电势能够将选择性提高到  $56\%$ . 作者利用 DFT 计算了反应能并确定了可能的反应路径, 该机理能够很好地解释实验中增加电极上外加电势引起对丙酮酸选择性的提升.

Buzzo 等<sup>[23]</sup>提出了一种新的方法来制备对二苯酚. 他们以 PEMFC 为反应器选择性氧化苯酚, 制备过程减少了工业有毒废液的流出并实现了电能的联产. 阳极 PtRu/C 作为催化剂可以观测到温度为  $80^\circ\text{C}$ 、反应  $240 \text{min}$  后对苯二酚产量为  $16 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 苯酚的转化率达到  $20\%$ , 选择性则高达  $80\%$ . 进一步的研究应集中于高性能的催化剂制备以提高对二苯酚的产量, 和反应器功率密度的提高.

### 2) 烃类的氧化

烃类如甲烷<sup>[32, 52]</sup>、乙烷<sup>[53-54]</sup>、丙烷<sup>[46]</sup>、乙烯<sup>[55]</sup>、丙烯<sup>[11]</sup>、甲苯<sup>[56]</sup>等电化学脱氢氧化, 多发生于 PAFC 和 SOFC 反应器中.

SOFC 通过电解质中  $\text{O}^{2-}$  空位迁移进行电荷传

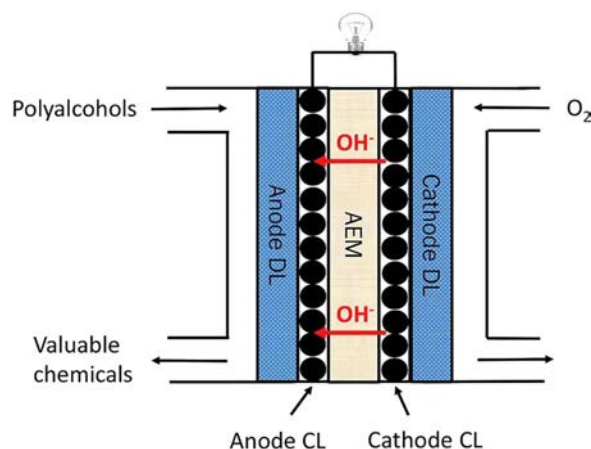


图 2 AEMFC 反应器的反应示意图<sup>[13]</sup>

Fig. 2 Schematic representation of a typical alkaline anion exchange membrane fuel cell (AEMFC)<sup>[13]</sup>

递,反应在高温下进行,近年来通过质子电解质的 SOFC 因为高的离子电导率、较低的反应温度而日益受到关注<sup>[57]</sup>. Fu 和 Luo 等<sup>[58]</sup>研究了多种质子导体电解质<sup>[59]</sup>和阳极催化剂<sup>[29-30, 60-61]</sup>如  $\text{Cu-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CO}_2\text{CrO}_4$ , 还原后的  $\text{SrMo}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3.5}$  和还原后的  $(\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})_3(\text{Fe}_{0.85}\text{Mo}_{0.15})_2\text{O}_7$  为阳极催化剂在质子型 SOFC 反应器中实现了乙烷向乙烯的选择性转化,该过程显示出良好的稳定性和化学品电能共生的可行性.与传统氧离子导体为电解质的 SOFC 不同(图 3),该过程实现了有机物氧化脱氢过程中的零  $\text{CO}_2$  的排放.

### 3) 无机物的氧化

无机物在燃料电池反应器中的氧化是将有毒的或者利用价值低的无机物如  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SO}_2$  等转化为低毒或者高附加值的化学品如  $\text{SO}_2$ , 并产生电能的过程.

Yentekakis 等<sup>[62]</sup>在以多孔 Pt 为阳极的 SOFC 完成了  $\text{H}_2\text{S}$  向  $\text{SO}_2$ (是酸雨的主要成份,也不是无毒的)的转化,发现在低的外电流存在时主要氧化为 S,  $\text{SO}_2$  的选择性仅有 15%, 当外电流密度大于  $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时对于  $\text{SO}_2$  的选择性则高于 90%, 产生的电能在  $730^\circ\text{C}$  时达到最高功率密度为  $2.6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . 但随后研究者发现了 S 元素的存在对于电极的毒化作用, 研究了其在混合气中对电池性能的影响<sup>[63]</sup>, 并设计开发出了耐 S 毒性的材料<sup>[64-65]</sup>. Luo 等<sup>[66]</sup>发现与纯甲烷燃料相比, 以含 20%  $\text{H}_2\text{S}$  的  $\text{CH}_4$  为燃料时,  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_{3.5}$  和  $\text{YSZ}(1:1)$  为阳极的 SOFC 性能显著提高(提高 200 多倍),  $\text{H}_2\text{S}$  部分转化为  $\text{SO}_2$ .

## 2 存在问题及解决方案的探讨

### 2.1 问题与挑战

虽然以燃料电池作为反应器在能源利用、反应可控和环境友好等方面具有很多优点,但目前这类反应器仍存在许多问题,主要表现在:1)反应物的转化率和产物的选择性不高,反应器长时间运行的稳定性不理想;2)外加电能的消耗和低功率密度自生电能以及昂贵的系统组件导致的高成本. 这些问题导致了其在经济上的收益较小甚至“入不敷出”,是实现其产业化的巨大阻碍. 燃料电池反应器性能差的主要原因是高效、低廉催化剂的缺少和对反应器中物质能量转化过程认识不足.

催化剂是反应器关键组分之一,其优劣直接影响反应器的整体性能. Yuan 等<sup>[67]</sup>在 PEMFC 反应

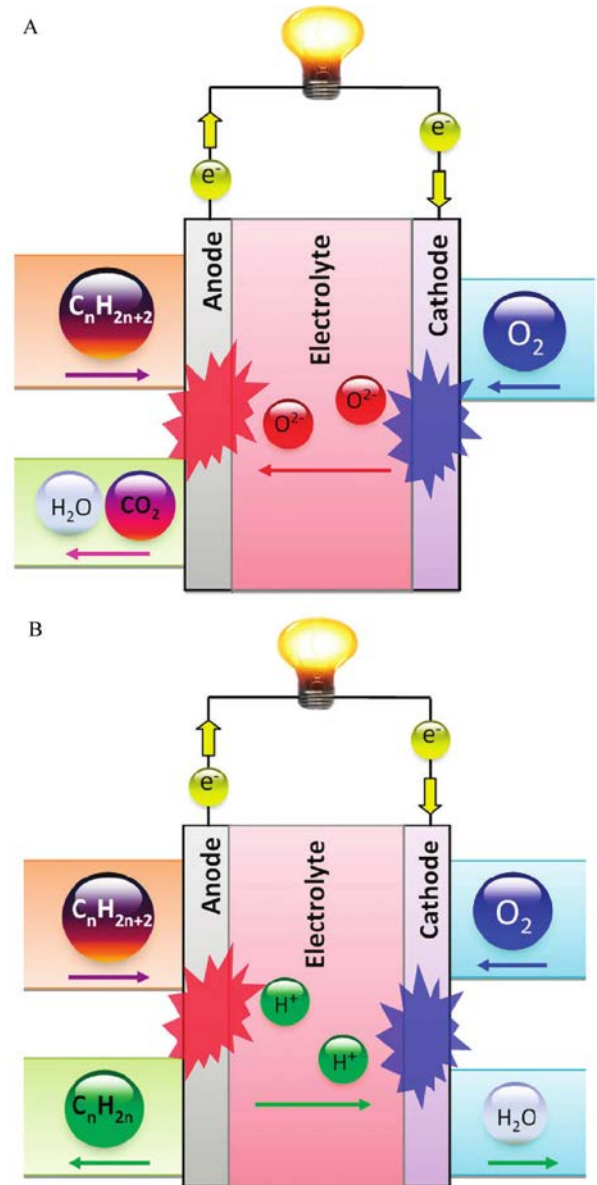


图 3 碳氢化合物 SOFC 中(A)氧离子电解质深度氧化及(B)质子导体电解质阳极脱氢<sup>[58]</sup>

Fig. 3 Schematic illustrations for working principles of hydrocarbon SOFCs with (A) oxide ion electrolyte and deep oxidation anode and (B) proton conducting electrolyte and dehydrogenation anode<sup>[58]</sup>

器中选择性还原硝基苯得到环己胺和电能的联产. 该反应器中分别进行了氢气解离的电氧化和硝基苯的加氢电还原. 氢的流量为  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、温度为  $70^\circ\text{C}$  下反应 2 h, 硝基苯的转化率为 8.2%, 对环己胺的选择性为 57.3%, 苯胺的选择性为 28.2%. 质子传递速率较慢和低活性的阴极催化剂导致了低转化率和差电池性能.

反应过程与反应器不匹配是对反应器中物质能量转化过程认识不足的后果之一. Doucet 等<sup>[68]</sup>采用电化学加氢反应的方法, 研究从乙烯与氢气混合气中分离氢气的可行性. 结果显示, 虽然能够通过 PEMFC 来分离一部分乙烯与氢气混合气中的氢气, 大部分的氢气会与乙烯反应生成乙烷直到其中一种反应物完全消耗. 如果用铂作为电催化剂从含有烯烃的混合气中分离出氢气, 将会使得氢气的消耗接近于气体中烯烃的量. 因此, 选择铂之外的催化剂材料可能会提高反应效率. 作者认为, 以 PEM 燃料电池电化学分离技术对于不含大量烯烃类的水电尾气的处理更为适合.

此外, 由于对反应中的各个过程的认识不深, 对各个组成部件的物理化学特性认识不够, 也会造成整体性能较差.

## 2.2 解决方案

针对燃料电池中存在的主要问题, 燃料电池反应器的优化和改进集中于新型催化剂的研究和加深对反应过程的理解, 同时对扩散层、电解液、交换膜等组成部件和过程的物理化学性能的研究也具有重要意义.

### 1) 催化剂研究

目前以非贵金属取代传统贵金属催化剂的研究已经取得了一定成果<sup>[69]</sup>, 但催化剂性能、制备工艺和价格仍然需要有较大的改进. 催化剂性能的提高在于催化活性、产物的选择性、稳定性的改善, 需要对反应过程和机理有深入的了解. 前沿研究集中于单原子催化, 用理论计算工具计算反应能进而推测出反应路径, 以及通过原位技术实时

观测电极表面所进行的反应过程. 图 4 描述了高效催化剂的设计策略.

催化剂性能的改善主要集中于催化剂的活性、反应的选择性、稳定性的提升. Sheng 等<sup>[10]</sup>通过不同方法制备负载于活性炭上的 Cu-Cu<sub>x</sub>O、Pt-Cu 合金和 Pt 纳米颗粒实现硝基苯还原. 结果显示负载于 Norit 活性炭的 Cu-Cu<sub>x</sub>O 显示出最好的催化活性. 与之前的文献报道相比, 该催化剂的电催化性能较为优异, 转化率达到 51%, 对于氧化偶氮苯的选择性则为 77%. 同时该催化剂在 1000 周循环伏安扫描后仍显示良好的电化学稳定性. 对于催化剂的研究不仅催化性能的提高很重要, 通过非贵金属来替代贵金属降低成本同样具有重要意义. Daems 等<sup>[15]</sup>集中于燃料电池电催化剂的研究, 率先以氮掺杂碳负载非贵金属作为电催化剂在半电池装置中将硝基苯还原为苯胺, 最终使得苯胺的选择性高达 82%. 低金属载量的 Cu-PANI-AC-A 材料的性能较为优异, 在 52 h 反应后硝基苯的转化率为 52%, 并有 82% 的硝基苯转化为苯胺. 与之前最好的电催化剂<sup>[16,34]</sup>(负载在 MWCNTs 或者活性炭上的 Cu/Cu<sub>x</sub>O) 相比, 产生苯胺的选择性得到了较大的提高并接近目前工业上非电化学过程. 循环伏安法也显示出了在工作条件下该催化剂高的稳定性.

对催化剂层中非活性组分的研究对整体的性能提升具有重要价值<sup>[70]</sup>. Kellegoz 等<sup>[71]</sup>在单室自制 PEM 燃料电池中研究了固定催化剂层中 Pt 的载量时不同含量的 Nafion 对性能的影响. 实验表明 PEMFC 的性能一定范围内随着 Nafion 含量的

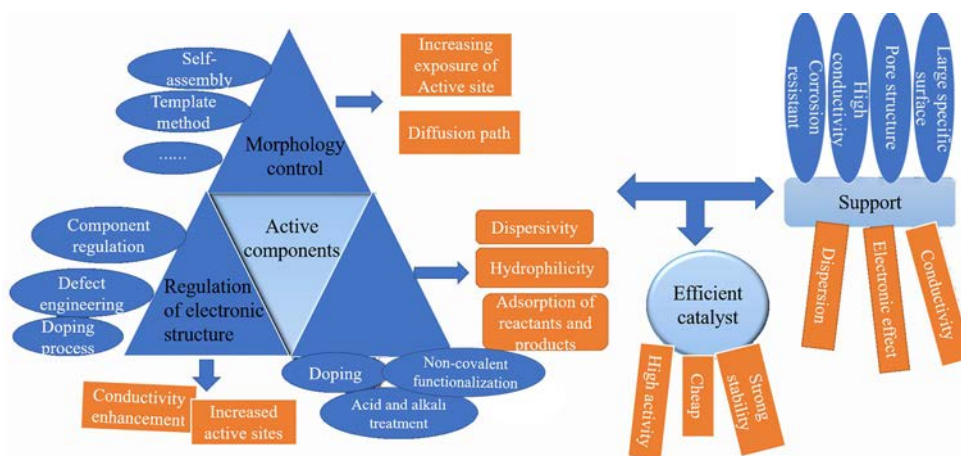


图 4 高性能催化剂设计的策略

Fig. 4 Strategy for high performance catalyst design



增加而加强, Nafion 载量为  $0.25 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  时达到最强. 该研究对于未来 PEMFCs 静态或者移动能源的应用有重要意义.

## 2) 过程研究

反应器中物质与能量转化不仅是电极表面催化剂上的反应, 还包括反应物和导电离子在扩散层、交换膜等吸附、渗透、传导等过程, 过程中所处的环境也会对整体性能产生较大影响.

最佳的反应条件的探索, 如反应物的浓度、反应发生的介质、反应的温度等, 是实现高效燃料电池反应器的先决条件. Wouters 等<sup>[2]</sup>主要探究了硝基苯的还原反应在燃料电池反应器中化学品和电能的联产的先决条件. 采用负载于多层碳纳米管上 Pt 和 Cu 的纳米颗粒作为催化剂, 乙醇和酸性乙醇环境作为反应介质, 结果显示 Cu 的纳米颗粒在乙醇和酸性乙醇环境下显示出更好的电催化性能. 酸性乙醇环境下, 过电势较低且硝基苯转换效率更高. 实现了硝基苯制氧化偶氮苯的过程, 并且选择性高达 82%. 实验证明了燃料电池反应器中硝基苯高选择性还原为氧化偶氮苯是可行的.

除了反应介质, 反应温度、反应物的浓度、产物的去除也会对整体性能产生影响. Kellegoz 等<sup>[72]</sup>研究了 PEMFC 中进入电极的气体的不同温度对于性能的影响. 设置了燃料气三种不同的工作温度, 结果表明 PEMFC 的性能随着工作温度的上升而提高. 高温下气体的扩散能力增强, 传质阻力下降, 但是 PEM 在欧姆区的离子导电率下降. PEMFC 的性能取决于气体的浓度和反应中产物水的排出.

Sedighi 等<sup>[73]</sup>以研究较多的模型反应的反应过程作为研究对象, 考察了 PEM 反应器中乙烯电化学加氢的动力学性质. 利用极化测量、出口气体组分测量、恒电势阶跃法、瞬态测量等测试分析技术研究电化学过程, 结果显示加氢反应过程进行的迅速和彻底. 通过将实验数据和零维模型进行拟合得到了一系列的动力学参数, 与实验结果吻合良好. 该反应本身不受工业重视, 但是其可以作为很多重要的加氢反应的模型反应, 其中包括重油的精炼和植物油的加氢. 通过同样的测试技术可以对具有更高工业价值的饱和有机分子的电化学加氢反应过程进行深入的理解和评价.

上述研究为人们研究反应过程指出了一个新的思路, 即可以对于普遍存在的、研究较多的模型

反应进行深入的过程分析, 得到一类反应的更深层次的认识. 与新反应过程的探究一样, 对于已存在的反应的深入了解和分析同样具有重要的价值.

## 3) 其他

扩散层的研究: Chen 等<sup>[74]</sup>首次针对非挥发性的加氢反应物水溶液在商业疏水性碳纸 GDL 表面常压下难以透过而导致的加氢效率低的问题, 设计了亲水性的不锈钢电焊网扩散层, 实现了非挥发性反应物的高效、快速的加氢. 实验表明非挥发性马来酸的加氢过程的速率由此提升到了丁酮的层次, 最大反应速率均是  $340 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 电流效率达到了 70%, 实验结果优于文献报道. 该技术应用于生物质衍生物的加氢将会大幅提高转化率. 此外, 实验发现有机物会加速膜和粘结剂的膨胀, 这是目前面临的挑战之一.

电解质/液的研究: 电解质/液是反应离子传导的重要介质, 其与电极之间形成的界面也是电化学反应发生的位置, 对于反应器的性能有着直接影响, 但目前对于其物理化学性质的研究并不多见. Villaluenga 等<sup>[75]</sup>研究了溶解一定氯盐的水-甲醇混合物在 Nafion 117 膜处的吸附性能以及它们在一定的压力梯度的驱动下它们通过膜运输的能力. 实验发现随着溶液的甲醇含量的增加透过膜的渗透流和膜的体积膨胀都会显著增加. 这些归因于膜的孔隙率的增加, 进而导致溶剂在膜内的流动性和聚合物侧链的流动性的加强.

Park 等<sup>[76]</sup>通过利用有机的自由基捕获剂来缓解聚合物膜化学降解, 同时保持质子传导能力, 来提高电解质膜的稳定性. 研究了包含有机捕获剂的磺化聚亚芳基醚砜聚合物膜的水的摄入能力、离子交换能力、质子导电性和氧化稳定性, 发现其在不降低质子传递能力的同时提高了化学稳定性, 复合膜的寿命达到了 1400 h.

## 3 新型燃料电池反应器研究及展望

### 3.1 新型燃料电池反应器研究

新型燃料电池反应器研究主要是在于技术的创新、系统的重组、新类型燃料电池的应用和新反应的尝试, 通过与其他领域的技术相结合来对过程有更深入全面的了解, 对系统整合来达到多功能性、高效性, 对于新类型燃料电池反应器的应用和新反应的尝试则能扩大燃料电池反应器的应用领域. 以下简介几种新颖的设计, 来启发新型反应器的设计.



1)新的技术

Sombatmankhong 等<sup>[77]</sup>创新性地将生物中常用到的荧光示踪法对于反应室中产物的生成过程达到了可视化,设置如图 5 所示. 他们利用共聚焦显微技术研究过氧化氢在阴极室的产生和去除过程,在不同工作电压下过氧化氢在空间的分布和浓度用荧光光谱进行了定量. 该技术证实了过氧化氢的存在并模拟了电联产过程,同时检测了电势响应和产生的电流. 通过该技术,得到了过氧化氢产量升高会增加荧光信号强度但却会降低电势;当电池电势下降时电流和过氧化氢的产生将会加强. 当工作电势为 300、400 和 550 mV 时,电流效率分别达到 85.00%、64.78%和 51.13%,过氧化氢浓度分别为 137.62、23.67 和 5.44 mmol·L<sup>-1</sup>. 对于提高电联产性能的工作条件的更好理解对于发展出提高电联产活性的最佳的工作条件同样具有价值.

2)新的系统

结合电解水制备氢气和加氢反应: Itoh 等<sup>[78]</sup>设计出钯膜电极同时结合电解水制氢和氢还原氧化物的过程,实现了 TBBPO 到 TBBP 的可逆还原,提高了润滑剂的寿命. TPPB 是一种防止润滑油的氧化降解的抗氧化剂,但在使用中容易被氧化为 TBBPO. 结果显示,从 TBBPO 到 TBBP 的可逆还原

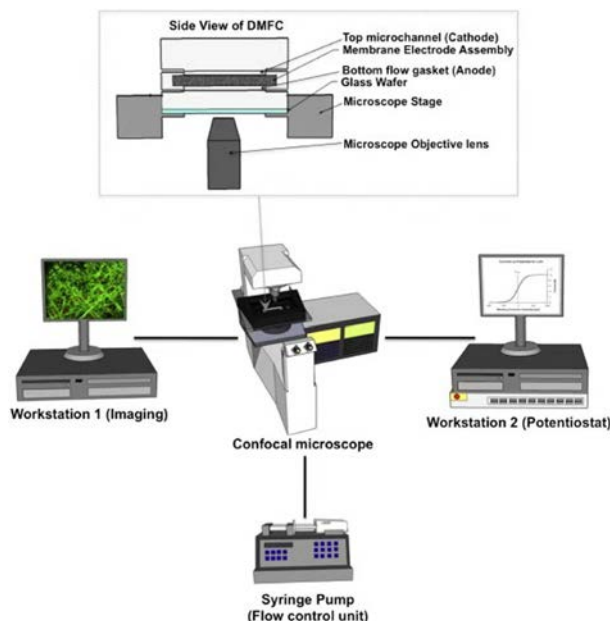


图 5 可视化观测设备<sup>[77]</sup>

Fig. 5 The experimental set-up for the simultaneous investigations<sup>[77]</sup>

反应比 TBBP 的氧化反应要快得多,该反应器的使用达到了 TPPB 的再生. 这种抗氧化剂的再生系统在将来的大规模润滑剂体系中将会起到重要作用.

无膜反应器: Wouters 等<sup>[79]</sup>基于共层流电池设计制造了一种无膜的微流体燃料电池式反应堆,无膜反应器的存在降低了成本. 该反应器综合了电合成的高选择性,同时产生少量的电能. 实验验证了该反应器的可行性. 选择能产生高附加值的化学品,如苯胺和氧化偶氮苯的硝基苯加氢反应为研究对象. 实验发现在硝基苯的流速和浓度最低时转化率最高,浓度最高时电流密度最大,但流速对其不造成较大影响. 在硝基苯的浓度为 0.0375 mol·L<sup>-1</sup>,流速为 55 μL·min<sup>-1</sup>,功率密度达到最大 0.542 mW·cm<sup>-2</sup>,转化率为 32.6%. 当硝基苯流速为 5 μL·min<sup>-1</sup>,浓度 0.0125 mol·L<sup>-1</sup> 得到理论上最高的转化率 74.0%.

生物燃料电池: 氨是氮肥的主要原料,工业上合成氨采用 Haber-Bosch 过程,该过程进行的条件较为苛刻,消耗大量能量(全球能耗的 1%)的同时产生温室气体 CO<sub>2</sub>(全球排放量的 3%)<sup>[80]</sup>. Milton 等<sup>[81]</sup>以氢化酶为阳极催化剂,固氮酶为阴极催化剂,甲基紫(MV)作为电子媒介,质子交换膜为隔膜,组装了 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 燃料电池在室温条件下实现了氨

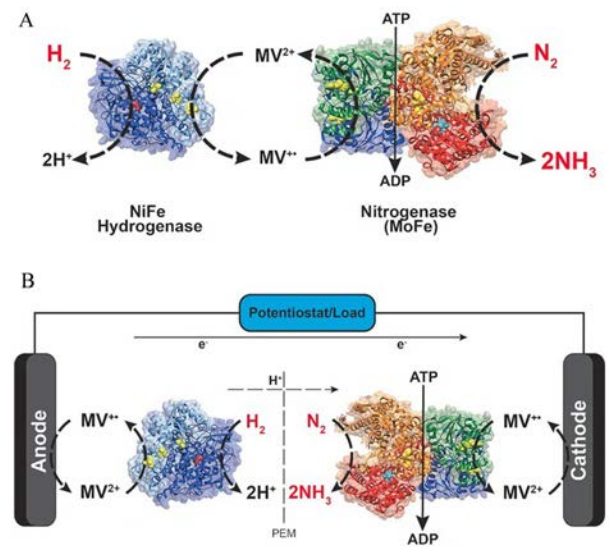


图 6 A. 氢化酶和固氮酶利用氢气和氮气制备氨气的过程; B. H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 酶燃料电池<sup>[81]</sup>

Fig. 6 A. Ammonia-producing process; B. H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> enzymatic fuel cells<sup>[81]</sup>

的合成和电能联产.虽然该过程产生的电能较少(最大功率密度仅为  $1.5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),以生物酶为催化剂提出扩展了燃料电池反应器的应用范围,为解决目前存在的能源与环境问题提出了新的思路.

### 3.2 展望

目前燃料电池反应器在化学品与电能共生上的研究尚处在探索阶段,主要挑战仍然是克服实验室环境下的效率不高、转化率和选择性较差的问题.而解决这些问题的关键在于催化剂的设计以及对反应过程中规律的深入了解和掌握.

对于催化剂的设计,一直以来科学家投入了大量的关注,制备得到很多性能优异的催化剂.研究主要是集中在性能上,最新的热点是通过原位技术和理论计算对催化剂上的反应过程深入的理解和理性设计.DFT 计算反应能并确定了最有可能的中间产物并进行了推测,与实验中观测到的进行比较和分析.但是反应中间体的不稳定性和相互转化,对反应路径的确定是具有挑战性的,成为未来研究的一个重点.工业化的实现不仅要考虑发生在电极表面的过程,还需要考虑其在制备上的难度以及原材料的价格和产量,以达到高活性、高选择性、强稳定性、价格便宜、容易制备的要求.对于反应过程,不仅包括电极表面的物质的转化、物理化学性质的变化、结构变化,更涉及到离子在电解质、膜的扩散传质过程,反应条件如温度、反应物的浓度等的选择.每一个细微的过程都会对整个反应过程产生巨大的影响,甚至造成颠覆性的结果.对于反应过程的研究需要考虑的是整体性,单一变化会影响整个系统的性能.目前对于反应过程的研究还远远不够,人们需要对单个过程进行大量的研究并整合各个过程,尽量减小每个过程之间的不利影响,协同达到整体性能的大幅提升.除此之外,新型的反应器的发掘,新的反应的探索及应用都能够扩大已有的选择范围,提供更多的可能性.

燃料电池反应器是一个复杂程度较高的设置,实现其工业化应用不仅仅依赖于催化剂的设计与选择(催化剂的活性、选择性、稳定性、价格、环保等),此外反应过程的深入探究,膜的物理化学性能如离子的运输、透过、扩散及在电解质溶液中的稳定性等问题的探讨,电解质的研究,新型技术的应用,新型系统的发掘等都是实现其从实验室基础研究走向工业应用中亟待解决的问题机遇.

### 参考文献(References):

- [1] Riedl H J, Pfliegerer G. Production of hydrogen peroxide: United States, 2215883 [P/OL]. 1940-09-24. <http://www.freepatentsonline.com/2215883.html>.
- [2] Li W, Bonakdarpour A, Gyenge E, et al. Drinking water purification by electrosynthesis of hydrogen peroxide in a power-producing PEM fuel cell[J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(11): 2137-2143.
- [3] Wouters B, Sheng X, Bosch A, et al. The electrocatalytic behaviour of Pt and Cu nanoparticles supported on carbon nanotubes for the nitrobenzene reduction in ethanol[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 111(6): 405-410.
- [4] Daems N, Sheng X, Alvarezgallego Y, et al. Iron-containing N-doped carbon electrocatalysts for the cogeneration of hydroxylamine and electricity in a  $\text{H}_2$ -NO fuel cell[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(6): 1547-1559.
- [5] Wang J H, Yuan Z L, Nie R F, et al. Hydrogenation of nitrobenzene to aniline over silica gel supported nickel catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(10): 4664-4669.
- [6] Li H X, Zhao Q F, Wan Y, et al. Self-assembly of mesoporous Ni-B amorphous alloy catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 244(2): 251-254.
- [7] Seaman J C, And P M B, Schwallie L. *In situ* Cr(VI) reduction within coarse-textured, oxide-coated soil and aquifer systems using Fe(II) solutions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 33(6): 938-944.
- [8] Liu X J, Pan L K, Zhao Q F, et al. UV-assisted photocatalytic synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr(VI)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 183(4): 238-243.
- [9] Ma H L, Zhang Y, Hu Q H, et al. Chemical reduction and removal of Cr(VI) from acidic aqueous solution by ethylenediamine-reduced graphene oxide[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(13): 5914-5916.
- [10] Testa J J, Grela M A, Litter M I. Heterogeneous photocatalytic reduction of chromium(VI) over  $\text{TiO}_2$  particles in the presence of oxalate: Involvement of Cr(V) species [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(5): 1589-1594.
- [11] Alcaide F, Cabot P L, Brillas E. Fuel cells for chemicals and energy cogeneration[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 153(1): 47-60.
- [12] Langer S H, Landi H P. Electrogenative hydrogenation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1963, 85(19): 3043-3044.
- [13] Pan Z F, Chen R, An L, et al. Alkaline anion exchange

- membrane fuel cells for cogeneration of electricity and valuable chemicals[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 365: 430-45.
- [14] Li Y T, Yang Y, Sun Y X, et al. A novel reaction system for cogeneration of chemicals and electric energy by electrochemical reduction of nitrobenzene with iron [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016, 11(5): 3502-3511.
- [15] Daems N, Wouters J, Van Goethem C, et al. Selective reduction of nitrobenzene to aniline over electrocatalysts based on nitrogen-doped carbons containing non-noble metals[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 226: 509-522.
- [16] Sheng X, Wouters B, Breugelmans T, et al. Pure and alloyed copper-based nanoparticles supported on activated carbon: synthesis and electrocatalytic application in the reduction of nitrobenzene[J]. *ChemElectroChem*, 2014, 1(7): 1198-1210.
- [17] Daems N, Risplendi F, Baert K, et al. Doped ordered mesoporous carbons as novel, selective electrocatalysts for the reduction of nitrobenzene to aniline[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(27): 13397-13411.
- [18] Yuan X Z, Ma Z F, He Q G, et al. Electro-generative hydrogenation of allyl alcohol applying PEM fuel cell reactor[J]. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5(2): 189-193.
- [19] Otsuka K, Sawada H, Yamanaka I. A hydrogen-nitric oxide cell for the synthesis of hydroxylamine[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1996, 143(11): 3491-3497.
- [20] Daems N, Sheng X, Alvarez-Gallego Y, et al. Iron-containing N-doped carbon electrocatalysts for the cogeneration of hydroxylamine and electricity in a H<sub>2</sub>-NO fuel cell [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(6): 1547-1559.
- [21] Li W T, Bonakdarpour A, Gyenge E, et al. Design of bifunctional electrodes for co-generation of electrical power and hydrogen peroxide[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2018, 48(9): 985-993.
- [22] Zhang H M, Xu W, Wu Z C, et al. Removal of Cr(VI) with cogeneration of electricity by an alkaline fuel cell reactor[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(28): 14479-14484.
- [23] Buzzo G S, Rodrigues A C B, De Souza R F B, et al. Synthesis of hydroquinone with co-generation of electricity from phenol aqueous solution in a proton exchange membrane fuel cell reactor[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 59: 113-5.
- [24] Chadderdon D J, Xin L, Qi J, et al. Selective oxidation of 1, 2-propanediol in alkaline anion-exchange membrane electrocatalytic flow reactors: Experimental and DFT investigations[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(11): 6926-6936.
- [25] Fashedemi O O, Miller H A, Marchionni A, et al. Electro-oxidation of ethylene glycol and glycerol at palladium-decorated FeCo@Fe core-shell nanocatalysts for alkaline direct alcohol fuel cells: Functionalized MWCNT supports and impact on product selectivity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(13): 7145-7156.
- [26] Marchionni A, Bevilacqua M, Bianchini C, et al. Electrooxidation of ethylene glycol and glycerol on Pd-(Ni-Zn)/C anodes in direct alcohol fuel cells[J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(3): 518-528.
- [27] Zhang Z Y, Xin L, Qi J, et al. Selective electro-conversion of glycerol to glycolate on carbon nanotube supported gold catalyst[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(8): 2150-2152.
- [28] Yamanaka I, Komabayashi K, Nishi A, et al. Partial oxidation of alkenes by a membrane catalyst utilizing fuel cell reactions[J]. *Catalysis Today*, 2001, 71(1/2): 189-197.
- [29] Liu S, Behnamian Y, Chuang K T, et al. A-site deficient La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.7</sub>TiO<sub>3.6</sub> anode material for proton conducting ethane fuel cell to cogenerate ethylene and electricity[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 298: 23-29.
- [30] Liu S B, Liu Q X, Fu X Z, et al. Cogeneration of ethylene and energy in protonic fuel cell with an efficient and stable anode anchored with *in-situ* exsolved functional metal nanoparticles[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 283-289.
- [31] Aguilar L, Zha S W, Cheng Z, et al. A solid oxide fuel cell operating on hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) and sulfur-containing fuels[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 135(1/2): 17-24.
- [32] Shao Z P, Zhang C M, Wang W, et al. Electric power and synthesis gas co-generation from methane with zero waste gas emission[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(8): 1792-1797.
- [33] Lee S P, Chen Y W. Nitrobenzene hydrogenation on Ni-P, Ni-B and Ni-P-B ultrafine materials[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 152(1/2): 213-223.
- [34] Xia S, Wouters B, Breugelmans T, et al. Cu/Cu<sub>2</sub>O and Pt nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts for the reduction of nitrobenzene [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147(14): 330-339.
- [35] Fonocho R, Gardner C L, Ternan M. A study of the electrochemical hydrogenation of o-xylene in a PEM hydrogenation reactor[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 75(4): 171-178.
- [36] Otsuka K, Sawada H, Yamanaka I. A hydrogen-nitric ox-



- ide cell for the synthesis of hydroxylamine[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1996, 143(11): 3491-3496.
- [37] Alvarez-Gallego Y, Dominguez-Benetton X, Pant D, et al. Development of gas diffusion electrodes for cogeneration of chemicals and electricity[J]. Electrochimica Acta, 2012, 82(21): 415-426.
- [38] Foral M J, Langer S H. Sulfur coverage effects on the reduction of dilute nitric oxide at platinum black gas diffusion electrodes[J]. Electrochimica Acta, 1991, 36(2): 299-307.
- [39] Yamanaka I, Hashimoto T, Ichihashi R, et al. Direct synthesis of HO acid solutions on carbon cathode prepared from activated carbon and vapor-growing-carbon-fiber by a H<sub>2</sub>O fuel cell[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(14): 4824-4832.
- [40] Tsou T C, Lin R J, Yang J L. Mutational spectrum induced by chromium(iii) in shuttle vectors replicated in human cells: Relationship to Cr(III)-DNA interactions[J]. Chemical Research in Toxicology, 1997, 10(9): 962-970.
- [41] James B R. Peer Reviewed: The challenge of remediating chromium-contaminated soil[J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(6): A248-A251.
- [42] Zhang H M, Xu W, Wu Z C, et al. Removal of Cr(VI) with cogeneration of electricity by an alkaline fuel cell reactor[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(28): 14479-14484.
- [43] Farr R D, Vayenas C G. Ammonia high temperature solid electrolyte fuel cell[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1980, 127(7): 1478-1483.
- [44] McKenna E, Stoukides M. Modeling of HCN synthesis in a solid electrolyte fuel cell[J]. Chemical Engineering Science, 1992, 47(9-11): 2951-296.
- [45] Aguilar L, Zha S W, Cheng Z, et al. A solid oxide fuel cell operating on hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) and sulfur-containing fuels[J]. Journal of Power Sources, 2004, 135(1): 17-24.
- [46] Yamanaka I, Hasegawa S, Otsuka K. Partial oxidation of light alkanes by reductive activated oxygen over the (Pd-black+ VO(acac)<sub>2</sub>/VGCF) cathode of H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> cell system at 298 K[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 226(1/2): 305-315.
- [47] Yamanaka I, Nabae Y, Otsuka K. Electrochemical studies of the alkene-NO<sub>x</sub> fuel cell for organic synthesis[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2003, 150(7): D129-D133.
- [48] Bianchini C, Bambagioni V, Filippi J, et al. Selective oxidation of ethanol to acetic acid in highly efficient polymer electrolyte membrane-direct ethanol fuel cells[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(5): 1077-1080.
- [49] Bambagioni V, Bianchini C, Marchionni A, et al. Pd and Pt-Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol= methanol, ethanol, glycerol)[J]. Journal of Power Sources, 2009, 190(2): 241-251.
- [50] Matsuoka K, Iriyama Y, Abe T, et al. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane [J]. Journal of Power Sources, 2005, 150: 27-31.
- [51] Chadderdon D J, Xin L, Qi J, et al. Selective oxidation of 1,2-propanediol in alkaline anion-exchange membrane electrocatalytic flow reactors: Experimental and DFT investigations[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(11): 6926-6936.
- [52] Wang W, Su C, Wu Y Z, et al. Progress in solid oxide fuel cells with nickel-based anodes operating on methane and related fuels[J]. Chemical Reviews, 2013, 113(10): 8104-8151.
- [53] Ertl G, Knözinger H, Schüth F, et al. (Editors). Handbook of heterogeneous catalysis[M]. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008: 3384-3400.
- [54] Bañares M A. Supported metal oxide and other catalysts for ethane conversion: A review[J]. Catalysis Today, 1999, 51(2): 319-348.
- [55] Yamanaka I, Nishi A, Otsuka K. Selective synthesis of MeCHO by C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-(O<sub>2</sub>+ NO) cell system[J]. Chemical Communications, 1998, 19: 2105-2106.
- [56] Otsuka K, Ishizuka K, Yamanaka I, et al. The selective oxidation of toluene to benzaldehyde applying a fuel cell system in the gas phase[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1991, 138(11): 3176-3182.
- [57] Fabbri E, Pergolesi D, Traversa E. Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: A critical review[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(11): 4355-4369.
- [58] Fu X Z, Lin J Y, Xu S, et al. CO<sub>2</sub> emission free co-generation of energy and ethylene in hydrocarbon SOFC reactors with a dehydrogenation anode[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(43): 19615-19623.
- [59] Wang S, Luo J L, Sanger A R, et al. Performance of ethane/oxygen fuel cells using yttrium-doped barium cerate as electrolyte at intermediate temperatures[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(13): 5069-5074.
- [60] Liu S, Chuang K T, Luo J L. Double-layered perovskite anode with *in situ* exsolution of a Co-Fe alloy to cogenerate ethylene and electricity in a proton-conducting ethane fuel cell[J]. ACS Catalysis, 2015, 6(2): 760-768.
- [61] Lin J Y, Shao L, Si F Z, et al. CO<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> nanopowders as

- an anode catalyst for simultaneous conversion of ethane to ethylene and power in proton-conducting fuel cell reactors[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(8): 4165-4171.
- [62] Yentekakis I, Vayenas C. Chemical cogeneration in solid electrolyte cells the oxidation of to SO<sub>2</sub>[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1989, 136(4): 996-1002.
- [63] Tremblay J P, Marquez A I, Ohrn T R, et al. Effects of coal syngas and H<sub>2</sub>S on the performance of solid oxide fuel cells: Single-cell tests[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(1): 263-273.
- [64] Aguilar L, Zha S, Li S, et al. Sulfur-tolerant materials for the hydrogen sulfide SOFC [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(10): A324-A326.
- [65] Chen H T, Choi Y, Liu M, et al. A first-principles analysis for sulfur tolerance of CeO<sub>2</sub> in solid oxide fuel cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(29): 11117-11122.
- [66] Vincent A L, Luo J L, Chuang K T, et al. Promotion of activation of CH<sub>4</sub> by H<sub>2</sub>S in oxidation of sour gas over sulfur tolerant SOFC anode catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 106(1/2): 114-122.
- [67] Yuan X Z, Ma Z F, Jiang Q Z, et al. Cogeneration of cyclohexylamine and electrical power using PEM fuel cell reactor[J]. *Electrochemistry Communications*, 2001, 3(11): 599-602.
- [68] Doucet R, Gardner C L, Ternan M. Separation of hydrogen from hydrogen/ethylene mixtures using PEM fuel cell technology[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(2): 998-1007.
- [69] Deng X(邓昕), Chen H Q(陈亨权), Hu Y(胡野), et al. Recent progress for Fe-N-C electrocatalysts in alkaline fuel cells[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2018, 24(3): 235-245.
- [70] Li L(李莉), Chen S G(陈四国), Qi X Q(齐学强), et al. Electrocatalysis in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2009, 15(4): 403-411.
- [71] Kellegoz M, Ozkan I. Effects of Nafion® content in the electrodes on the performance of a single proton exchange membrane fuel cell[J]. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, 2016, 10(3): 3-4.
- [72] Kellegoz M, Ozkan I, Kilickaya M S. Performance effects of proton exchange membrane fuel cell at various operating temperatures[J]. *Journal of Optoelectronics & Advanced Materials*, 2008, 10(2): 369-372.
- [73] Sedighi S, Gardner C L. A kinetic study of the electrochemical hydrogenation of ethylene[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(5): 1701-1708.
- [74] Chen W, He G H, Ge F L, et al. Effects of hydrophobicity of diffusion layer on the electroreduction of biomass derivatives in polymer electrolyte membrane reactors[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(2): 288-300.
- [75] Villaluenga J P G, Barragán V M, Seoane B, et al. Sorption and permeation of solutions of chloride salts, water and methanol in a Nafion membrane[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(28): 6297-6303.
- [76] Park S, Lee H, Shin S H, et al. Increasing the durability of polymer electrolyte membranes using organic additives [J]. *ACS Omega*, 2018, 3(9): 11262-11269.
- [77] Sombatmankhong K, Yunus K, Fisher A C. Electroco-generation of hydrogen peroxide: Confocal and potentiostatic investigations of hydrogen peroxide formation in a direct methanol fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 240: 219-231.
- [78] Itoh N, Aketa M, Sato T, et al. Regeneration of anti-oxidant in lubrication oil on bifunctional palladium membrane electrode[J]. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2012, 55(3): 215-218.
- [79] Wouters B, Hereijgers J, Malsche W D, et al. Electrochemical characterisation of a microfluidic reactor for cogeneration of chemicals and electricity[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 210: 337-345.
- [80] Kandemir T, Schuster M E, Senyshyn A, et al. The Haber-Bosch process revisited: on the real structure and stability of “ammonia iron” under working conditions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(48): 12723-12726.
- [81] Milton R D, Cai R, Abdellaoui S, et al. Bioelectrochemical haber-bosch process: An ammonia-producing H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> fuel cell[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(10): 2680-2683.

## Fuel Cells Reactor for Chemicals and Electric Energy Cogeneration

ZHENG Zhi-lin<sup>1</sup>, YUAN Xiao-zi<sup>2</sup>, YIN Yi-mei<sup>1</sup>, MA Zi-feng<sup>1\*</sup>

(1. *Shanghai Electrochemical Energy Devices Research Center, Department of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, PR China*; 2. *Energy, Mining and Environment Research Center, National Research Council Canada, 4250 Wesbrook Mall, Vancouver, BC, V6T1W5, Canada*)

**Abstract:** As an energy conversion device, fuel cells can efficiently convert chemical energy into electrical energy. With the developing of technology, it is used as a reactor to conduct the synthesis of high value-added chemicals while generating electrical energy. Having benefits such as mild reaction conditions, controllability of the reaction process, high selectivity of the product, as well as high efficiency of energy utilization, it is widely used in many fields such as preparation of high value-added industrial products, gas separation, water treatment, etc. This paper introduces the current trends and statuses of fuel cell reactors in the cogeneration of chemicals and electric energy according to the reduction reaction at the cathode and the oxidation reaction of the anode. The problems related to the fuel cell reactor are described, and possible solutions are discussed in terms of the catalyst research, process research and others. Finally, the research in several new fuel cell reactors is briefly introduced and its development is prospected.

**Key words:** fuel cell reactor; electric energy; cogeneration; anodic oxidation; cathodic reduction