

投送学科
一级学科： 化学工程与技术
二级学科： 化学工程
如是学科交叉研究，所涉及的
一级学科：
二级学科：

是否涉密：

是

否

中国博士后科学基金 面上资助申请书 (第 43 批)

申请者：	陈邦义	博士后全国统一编号：	54826
设站单位：	中国科学院大连化学物理所		
项目名称：	直接醇燃料电池		
研究方向：	超级电容器/直接甲醇燃料电池组合电源		
通讯地址：	大连市中山路 457 号中科院大连化物所 35 组		
邮政编码：	116023	E-mail：	bychen@dicp.ac.cn
固定电话：	0411-84379993	移动电话：	13898454274
申请日期：	2008 年 3 月 21 日		

中国博士后科学基金

填 报 须 知

1. 申请者应认真阅读《中国博士后科学基金资助规定》和《中国博士后科学基金面上资助实施办法》，按有关要求逐项填写《中国博士后科学基金面上资助申请书》（以下简称《申请书》）。

2. 申请者首先在中国博士后网上(www.chinapostdoctor.org.cn)填写《申请书》，并在网上提交到设站单位，然后下载打印一式3份（A4纸双面打印，左侧装订），报送到设站单位进行审核。

如申请项目涉密，不得在网上填报。需下载空白《申请书》后填写纸质一式8份，与电子版同时报送到设站单位进行审核。

3. 设站单位在规定的时间内，将审核后的《申请书》统一从网上提交到中国博士后科学基金会，纸质材料加盖设站单位博士后管理部门公章后一并报送。

4. 本《申请书》封面上的“投送学科”系指申请者所报项目所属的学科，若是学科交叉研究项目，则应填写所涉及的学科名称。学科名称须按照一九九七年国务院学位委员会公布的《〈授予博士、硕士学位和培养研究生的学科、专业目录〉修订前后对照表》的标准名称填写。“研究方向”系指申请者所报项目的研究方向。

5. 填表必须实事求是，认真翔实，不得弄虚作假。

内容包括:

曾参加过何种重要科学研究活动, 有哪些发明和创造, 曾获得何种专利, 曾获得何种科技奖励及在获奖人中的排名, 已在国内外核心刊物上的发表论等。

已发表文章

1. 梁成浩, 陈邦义. 宫内节育器及其耐蚀性研究进展, 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15 (2): 94-96
2. 陈邦义, 梁成浩. 铜基形状记忆合金及其耐蚀性研究进展, 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15 (6): 337-341
3. 梁成浩, 陈邦义, 王华. 在 NaCl 溶液中 Cu-Zn-Al 形状记忆合金的电化学行为研究, 材料保护, 2003, 36 (1): 8-10
4. 梁成浩, 陈邦义, 陈婉. Tyrode' s 人工体液中重铬酸钾法钝化 Cu-Zn-Al 形状记忆合金的耐蚀性研究, 稀有金属材料与工程, 2004, 33 (3): 271-274
5. 梁成浩, 陈邦义, 陈婉, 王华. 化学镀镍磷表面改性 Cu-Zn-Al 形状记忆合金的腐蚀行为, 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16 (2): 63-66
6. 陈邦义, 梁成浩, 傅道军. Cu-Zn-Al 形状记忆合金在模拟宫腔液中的腐蚀行为, 中国有色金属学报, 2004, 14 (4): 596-601
7. Liang Chenghao, Chen Bangyi, Chen Wan, Wang Hua. Electrochemical behavior of Cu-Zn-Al shape memory alloy after surface modification by electroless plated Ni-P, Rare metals, 2004, 23 (4): 317-321
8. Chen Bangyi, Liang Chenghao, Fu Daojun. Pitting corrosion of Cu-Zn-Al shape memory alloy in simulated uterine fluid, Journal of materials science and technology, 2005, 21 (2): 226-230
9. Liang Chenghao, Chen Bangyi, Chen Wan, Wang Hua. Corrosion resistance of benzotriazole passivated Cu-Zn-Al shape memory alloy in artificial Ringer' s solution, Rare metals, 2005, 24 (3): 252-256
10. Chen Bangyi, Liang Chenghao, Fu Daojun, Ren Demin. Corrosion behavior of Cu and the Cu-Zn-Al shape memory alloy in simulated uterine fluid, Contraception, 2005, 72, 221-224
11. Bangyi Chen, Chenghao Liang. Preparation of hydroxyapatite coating by the use of a sacrificial Mg anode method, Ceramics international, 2007, 33 (4): 701-703
12. LIANG Changhao, CHEN Bangyi, SU Linlin, WU Bo. Electrochemical behavior of TAMZ alloy in artificial saliva solution, 稀有金属材料与工程, 2007, 36 (4): 625-628

专利

1. 梁成浩, 陈邦义, 陈婉, 吴波, 王华. 单室牺牲阳极-水热合成制备羟基磷灰石涂层的方法. CN1776010

曾获得的
研究成果

二、申报项目审核与评审结果

名称	中文	超级电容器/直接甲醇燃料电池组合电源技术
	英文	Supercapacitor/direct methanol fuel cell combined powerr system
研究类别		基础研究 <input type="checkbox"/> 应用基础 <input type="checkbox"/> 技术开发 <input checked="" type="checkbox"/>
项目来源		自选项目 <input checked="" type="checkbox"/> 国家自然科学基金项目 <input type="checkbox"/> 863高技术研究项目 <input type="checkbox"/> 973计划项目 <input type="checkbox"/> 国家社科基金项目 <input type="checkbox"/> 其它国家级重点项目 <input type="checkbox"/> 省市或部门重大项目 <input type="checkbox"/> 其它项目 <input type="checkbox"/>
研究经费来源及数额		自筹 10 万，申请国家基金 5 万
申请者承诺	我保证填报内容真实、准确。如果获得资助，我将严格遵守中国博士后科学基金资助的有关规定，按计划认真开展研究工作，切实保证完成研究工作任务。 <div style="text-align: center;"> 申请者（签章）： </div> <div style="text-align: right; margin-top: 20px;"> 年 月 日 </div>	
申报单位审核意见	我单位已对申请人的资格和《申请书》内容进行了认真审核，本表各项内容属实，符合申请条件。 <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> 负责人（签章）： </div> <div style="text-align: center;"> 单位（盖章）： </div> </div> <div style="text-align: right; margin-top: 20px;"> 年 月 日 </div>	
评定结果	经专家评审， 决定： 给予 _____ 博士后中国博士后科学基金面上资助_____等资助，金额为人民币_____ 万元。 <div style="text-align: center;"> 中国博士后科学基金会（盖章） </div> <div style="text-align: right; margin-top: 20px;"> 年 月 日 </div>	

四、申报项目简介

内容包括：

概括项目主要内容、项目的预期目标、科学意义、应用前景、创新与发展。

项目主要内容

本课题旨在开发 2W 级超级电容器/直接甲醇燃料电池组合电源原理样机，实现大电流下超级电容器对负载供电，小电流下直接甲醇燃料电池对负载供电并为超级电容器充电，充分发挥这两种能源储存与转换方式各自的特点，保障组合电源系统长期稳定运行，并开发可大电流充放电的超级电容器电极活性材料，通过表面性能调变方法提高电极材料的比容量。

项目的预期目标

预期通过本课题的研究，开发 2W 级超级电容器/直接甲醇燃料电池组合电源原理样机一台，获得可大电流充放电超级电容器电极活性材料的制备工艺及表面性能调变工艺。预期申请发明专利 2-4 件，发表研究论文 3-5 篇。

科学意义及应用前景

目前，移动电源和野外电源主要是各类高容量的一次电池和二次电池。由于一次电池和二次电池自身能量密度较低的特性，用作移动电源和野外电源时普遍存在着续航时间短的问题。直接甲醇燃料电池由于能量密度高（理论能量密度约为锂离子电池的 10 倍）、携带方便、燃料来源丰富，在移动电源和野外电源方面具有广阔的应用前景。但直接甲醇燃料电池的产业化依然面临着诸多技术挑战，突出表现在直接甲醇燃料电池的输出“软”特性。本课题超级电容器/直接甲醇燃料电池组合电源的研制，可提高直接甲醇燃料电池的电压输出品质，延长电源的工作时间，有效满足通讯、便携式电子设备等用电负载的功率及能量需求，对我国国民经济的可持续、健康发展具有重要的战略意义。

创新与发展

本课题的突出创新之处在于实现了超级电容器与直接甲醇燃料电池的动力组合，实现该两种储能方式的优势互补，提高直接甲醇燃料电池的电压输出品质，为直接醇类燃料电池的发展开辟了新路。本课题开发了 2W 级组合电源样机，其开发思路可用于大功率组合电源系统的设计、集成，满足移动电源和野外电源等用电负载对能量密度和功率密度的要求。

五、申报项目的内容

1. 项目的立项依据

直接甲醇燃料电池 (Direct methanol fuel cell, DMFC) 使用液体甲醇为燃料, 存储携带方便, 电池结构简单, 能量转化效率高, 重量能量密度远高于铅酸电池、镍氢电池和锂离子电池等常见的二次电池, 是移动电源和野外电源的理想选择。然而, 野外通讯设备及便携式电子产品频繁由待机状态转换到大电流工作状态, 状态转换的瞬间所需电流会有几倍甚至十几倍的变化。在此情况下如单独使用 DMFC 供电, 很容易造成负载故障, 降低 DMFC 的使用寿命。因此, DMFC 与二次电池共同对外供电的组合电源系统为大多数 DMFC 研发机构所采用。

由于 DMFC 与二次电池对负载具有相似的功率跟随特性, DMFC/二次电池的组合电源系统仍然难以满足需瞬间大功率工作的用电负载 (如野外通讯设备) 以及电器启动阶段的用电需求。现有实验数据表明, 额定 12V 为笔记本电脑供电的锂离子电池组, 启动阶段电压可降至 9V 以下, 这对锂离子电池组的工作寿命和笔记本电脑的正常运行造成极大的不利影响。为此, 我们将目光投向可大电流充放电的超级电容器与 DMFC 的组合, 以满足野外通讯设备和便携式电子产品等频繁转换工作状态的用电器瞬间大功率需求。

作为新型的储能器件, 超级电容器功率密度大 (10^2 - 10^4 W/kg)、内阻小、循环寿命长 ($>10^5$ 次)、可快速大电流充/放电的特性而在混合动力领域得到广范应用。超级电容器与 DMFC 的组合电源虽未有成型的产品发布, 基础层面的研究工作正在有条不紊的进行之中。

日本早稻田大学建立了电容/DMFC 组合电源系统模型, 通过数学方法模拟了该系统在负载条件下的电压输出性能。表明, 与电容器组合对用作频繁状态转换用电设备电源的 DMFC 尺寸减小是有帮助的。

韩国光州科学技术院对 Nafion 膜用作超级电容器的电解液进行了研究。他们使用 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 Nafion 离子交联聚合物的混合物为电极活性材料, Nafion 膜为电解质组装了固态超级电容器, 通过充放电循环确定电容器的电容特性。他们发现, 随着 Nafion 离子交联聚合物在电极材料中含量的增加, 电极的比电容增加, 循环稳定性降低。DMFC 与该超级电容器混合后, 瞬间输出功率提高 30%。

佛罗里达农业机械大学和佛罗里达州立大学将超级电容器活性组分 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 引入到 DMFC 的电极之中制备膜电极, 对该膜电极单池的输出电压通过方波电流信号进行检测。发现引入 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 后, 在方波电流情况下, 电压下冲和过冲现象消失; 在 0.3Hz 的脉冲方波电流信号下, 输出电压的振幅明显降低。

国内外研究工作者在超级电容器电极活性材料方面也进行了大量卓有成效的工作，炭材料、金属氧化物材料和导电聚合物材料是研究较多的三类材料。商业化超级电容器电极活性材料主要为多孔活性炭。

上述基础性研究工作表明，超级电容器与 DMFC 的组合电源不仅可有效减小 DMFC 尺寸，而且可显著提高 DMFC 的瞬时输出功率，更好满足用野外通讯设备和便携式电子产品等用电负载工作状态的频繁转换，还可有效减小输出电压的波动，提高电压输出品质（其电压输出品质优于二次电池与 DMFC 的组合电源系统），拓宽 DMFC 的应用范围。因而，与超级电容器的组合，将成为用于移动电源和野外电源的 DMFC 动力电源系统新的发展方向。因此，为顺应 DMFC 组合电源系统的发展趋势，我们拟开发 2W 级超级电容器/直接甲醇燃料电池组合电源原理样机，为该组合电源系统的放大奠定坚实的技术基础。

参考文献

1. RKötz, M Carlen. Principle and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*, 45(2000), 2483-2498
2. Robert A Huggins. Supercapacitors and electrochemical pulse sources, *Solid State Ionics*, 134(2000), 179-195
3. A G Pandolfo, A F Hollenkamp. Carbon properties and their role in supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 157(2006), 11-27
4. K W Park, H J Ahn, Y E Sung. All-solid-state supercapacitor using a Nafion® polymer membrane and its hybridization with a direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, 109(2002), 500-506
5. Y Wang, Jim P Zheng. A monolithic hybrid direct methanol fuel cell, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10(2007), B26-B30
6. Louis P Jarvis, Terrill B Atwater, Peter J Cygan. Fuel cell/electrochemical capacitor hybrid for intermittent high power applications, *Journal of Power Sources*, 79(1999), 60-63
7. 刘希邈, 詹亮, 滕娜, 等. 超级电容器用沥青焦基活性炭的制备及其电化学性能, *新型炭材料*, 21(2006), 48-53
8. 田艳红, 张为芹. 超级电容器用高性能中孔活性炭的研究, *电源技术*, 28(2004), 227-230
9. Wenming Qiao, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida. KOH activation of needle coke to develop activated carbons for high-performance EDLC, *Energy & Fuels*, 20(2006) 1680-1684

2. 项目的研究内容、研究目标, 以及拟解决的关键问题

研究目标

- 1) 开发 2W 级超级电容器/DMFC 组合电源原理样机;
- 2) 控制电路的设计开发;
- 3) 超级电容器电极活性材料制备工艺。

研究内容

1. 高活性阴阳极催化剂的制备

在本课题组现有工作基础上, 采用电化学方法(极化曲线、循环伏安、交流阻抗等)和物理检测方法(SEM/EDX、XRD、TEM、FTIR 等)及单池放电测试等方法探讨催化剂的构效关系, 以提高催化剂性能。

2. 高可靠性膜电极的制备

利用本课题组丝网印刷及膜、电极、密封材料一体化封装技术, 采用单池放电测试的方法探寻大电流密度条件下膜电极性能均匀性问题的解决途径, 形成高可靠性膜电极制备工艺。

3. 可大电流充放电超级电容器电极活性材料制备

采用化学活化法对炭材料进行活化处理改变活性炭的比表面积和孔分布, 组装超级电容器样机对制备的电极活性材料性能进行评测, 筛选可大电流充放电的电极活性材料, 通过表面性能调变方式进一步提高其比容量。

4. 组合电源系统集成

在设计、开发可实现大电流下超级电容器对负载供电, 小电流下燃料电池对负载供电并为超级电容器充电的控制电路基础上, 利用本课题组多年来在系统集成方面的技术积累, 设计、加工、组装组合电源系统, 并采用模拟负载对组合电源系统进行性能调试, 确保系统稳定、可靠运行。

拟解决的关键问题

- 1) 控制电路的设计、开发;
- 2) 组合电源系统集成技术;
- 3) 超级电容器电极活性材料的开发。

实验方案

1. 采用极化曲线、循环伏安和交流阻抗等电化学方法评价电催化剂材料的电化学活性；采用 SEM/EDX、XRD、XPS、AFM、FTIR 等多种分析方法研究催化剂的组成、微观形貌以及各元素的价态分布等性质；用 H₂ 和 CO 的化学吸附测定催化剂的分散度和活性金属的表面积。

2. 采用循环伏安和交流阻抗和恒电流充放电等电化学方法评价超级电容器电极材料的电容性能，采用 SEM/EDX、XRD、XPS、N₂ 吸附方法等多种分析方法研究电极材料微观形貌、表面积、孔结构等性质。

3. 采用涂布法、丝网印刷技术进行膜电极的制备，通过极化曲线、循环伏安和交流阻抗等电化学方法对膜电极的电催化性能进行测试。

4. 在全面掌握超级电容器和燃料电池工作特性的基础上，设计开发控制电路，设计、加工、组装组合电源系统，并进行系统调试。

可行性分析

虽然各大公司相继发表了用作移动电源和野外电源的 DMFC 演示样机，相关机构也看好 DMFC 在短期内实现商业化，但其商业化进程却一再推迟，这主要是由于人们试图采用 DMFC 单独满足移动电源和野外电源的功率和能量需求，但由于 DMFC 的变载能力和响应速度等问题，DMFC 用作移动电源和野外电源难度较大。采用超级电容器与 DMFC 的混合供电模式在理论上完全可行，现有的初步研究结果也支持这一观点。本课题在先前二次电池与 DMFC 混合动力研究结果的基础上，采用超级电容器与 DMFC 的混合供电方式，充分发挥超级电容器可大电流充/放电和 DMFC 高能量密度的特点，瞬时大功率用电需求由超级电容器提供，稳定工作区间由 DMFC 供电并给超级电容器充电。这样可很好的满足移动电源和野外电源的功率和能量需求。

超级电容器/DMFC 组合电源系统是本课题的技术关键。我组近年来开展了大量的 DMFC 组合电源研究。2003 年在中国科学院重要方向性项目的支持下，本课题组开展了移动电源和野外电源用 DMFC 系统的研究开发。2004 年开发了燃料电池适配器（申请号 200610011929.X）。该适配器独立于 DMFC 并使 DMFC 和负载相匹配，已具有在 DMFC 组合电源系统对外供电的控制逻辑、过程监控和输出品质控制等方面研究的经验和技能，并已初步进行了超级电容器/DMFC 组合电源系统的数学模拟工作，这些工作基础可为本课题研究提供技术支撑与借鉴。

中国科学院大连化物所在 DMFC 研究方面具有多年的技术、人才积累，课题组现有研究人员 40 余人，在十五期间承担了多项有关 DMFC 的项目与课题，在关键材料、核心技术以及系统集成方面取得了一系列研究成果，先后研制了主动式和被动式 DMFC 电源系统。可为课题的顺利实施提供必要的保障。

六、申报项目的研究方法

内容包括：

研究计划、拟采取的研究方法、实验方案、技术路线、已具备的条件及目前进展的情况、资助金的拟用计划。

1. 研究计划及目前进展情况

2006.8-2006.10	文献查阅，实验方案确定，实验仪器设备准备，实验原料及药品购置
2006.11-2007.1	超级电容器电极制备工艺探索，单电极电化学性能检测
2007.2-2007.5	超级电容器电极活性材料制备工艺探索
2007.6-2007.8	超级电容器样机设计、加工、组装以及电容行为测试
2007.9-2007.11	硝酸氧化和氨气氧化调变活性炭表面官能团，筛选对比容量贡献显著的官能团，优化调变工艺
2007.12-2008.2	电催化剂及膜电极制备
2008.3-2008.5	控制电路设计、加工、调试
2008.6-2008.8	超级电容器/直接甲醇燃料电池组合电源系统的设计、加工、组装及调试
2008.9	资料汇总，数据分析，前景预测，上报材料

2. 拟采取的研究方法、实验方案、技术路线

1) 研究方法

催化剂性能检测：采用循环伏安法评测电催化剂电化学行为，采用 SEM/EDX、XRD、XPS、AFM、FTIR 等多种分析方法研究催化剂的组成、微观形貌以及各元素的价态分布等性质。

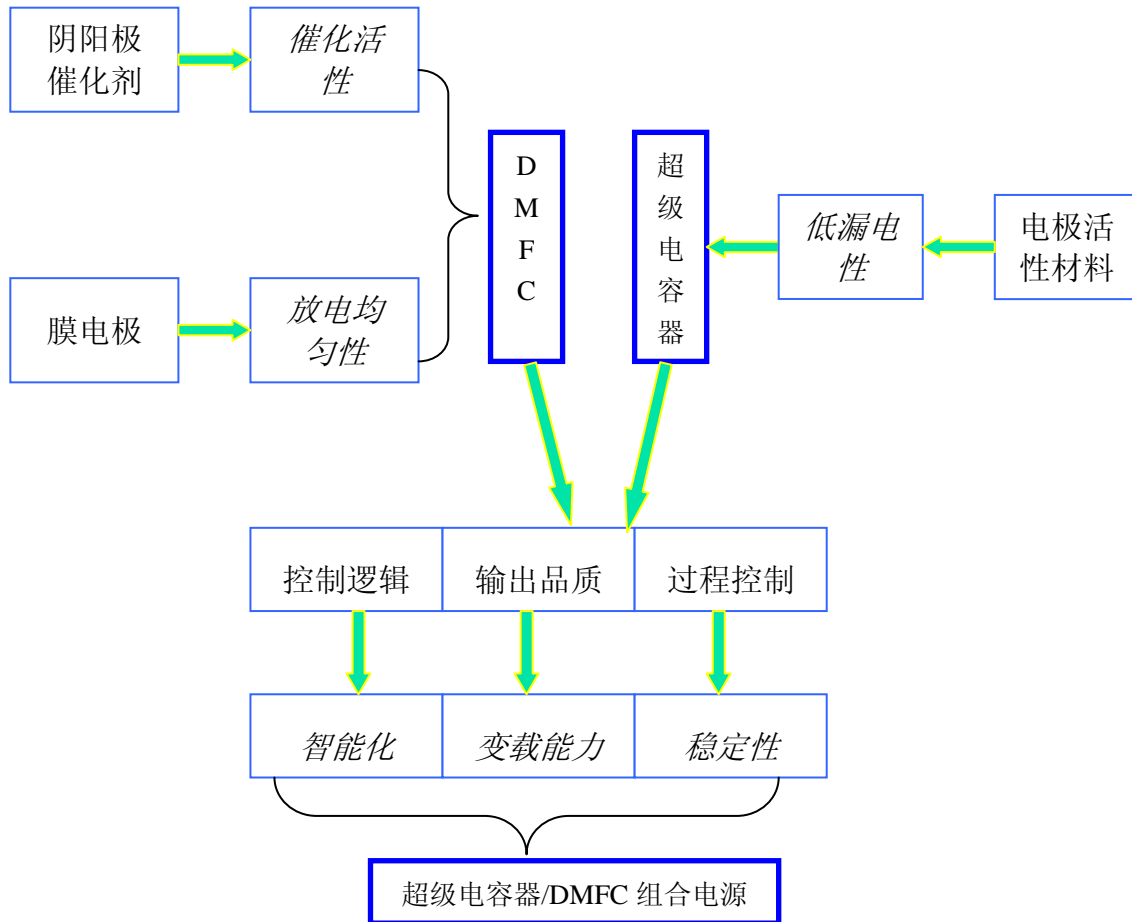
活性炭制备及表面性能调变：采用 KOH 化学活化技术制备超级电容器电极活性材料，采用硝酸氧化以及氨气氧化的方法调变活性炭表面官能团分布，采用循环伏安和交流阻抗和恒电流充放电等电化学方法对制备的电极活性材料进行性能评测。

电容行为检测：采用循环伏安、计时电位法评测超级电容器单电极电容行为，采用电池检测技术对超级电容器样机进行循环性能测试。

膜电极制备：采用涂布法、丝网印刷技术进行膜电极的制备，通过极化曲线、循环伏安和交流阻抗等电化学方法对膜电极的电催化性能进行测试。

系统集成：在课题组现有技术积累基础上，设计开发控制电路，设计、加工、组装组合电源系统，并进行系统调试。

2) 技术路线



3. 已具备的条件

科研人员简历

陈邦义，1978年生，博士，中科院大连化学物理研究所博士后。2000年毕业于大连理工大学，获工学学士学位。2006年在大连理工大学获工学博士学位。主要从事生物金属材料在模拟体液中的耐蚀性研究，并采用表面改性的方法提高其耐蚀性能，并采用牺牲阳极-水热合成的方法成功地在外科植入钛合金表面制备了羟基磷灰石涂层。博士毕业后进入中科院大连化学物理研究所进行博士后研究，开展组合电源的研究工作。迄今在国内外刊物上共发表论文10余篇，申请专利1项。

其他人员组成

姓名	性别	出生年月	职称	学位	单位	项目分工
齐静	女	1980-10-1	博士生	硕士	中国科学院大连化学物理研究所	电催化剂制备
毛庆	男	1979-10-1	博士生	学士	中国科学院大连化学物理研究所	膜电极制备
秦兵	男	1975-12-22	工程师	学士	中国科学院大连化学物理研究所	电路设计调试
赵钢	男	1976-5-8	助研	硕士	中国科学院大连化学物理研究所	系统集成

工作背景

申请人所在的中国科学院大连化学物理研究所直接醇燃料电池课题组研究集体，具有很强的多学科联合攻关实力。课题组成员来自于化学工程、电化学、物理化学、机械、电子和材料等不同学科，各具优势，多年长期从事燃料电池的研发工作，可很好的为本课题的开展提供帮助，并可提供燃料电池的研究思路供参考借鉴。本课题组专门配备了超净实验室，这为电极制作提供了良好的外部环境。本课题组科研力量雄厚，在直接醇燃料电池方面进行了大量卓有成效的工作，承担过多项国家 863 计划及自然科学基金课题。无论从软件还是硬件方面考虑，顺利完成本课题有较充分的把握。

已具备的实验条件

经过多年的技术积累，本课题组配备了电化学测试系统（CHI760B 电化学工作站一套，EG&G 273 恒电位仪一套）、原位红外显微镜、油压机、超净实验室，化学活化装置以及 Land 电池测试系统，可保证基金项目实施的必要条件。大连化学物理研究所拥有 XRD、XPS、SEM、TEM、IR、AFM、STM 等大型现代分析测试仪器可供本项目研究使用。此外，燃料电池工程中心、国家催化重点实验室多年的研究经验和技術积累，对本项目的顺利完成将提供借鉴与帮助。

4. 资助金的拟用计划

项目	金额（万元）	说明
材料	1.5	电催化剂材料
测试	2.0	比表面积、微观形貌
其他	1.5	电费、设计、加工等