

二甲醚电氧化及其阳极催化剂研究

邵玉艳 尹鸽平* 高云智 赵 静

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

关键词: 直接二甲醚燃料电池 铂电极 电氧化 阳极催化剂
分类号: O646.54 TM911.4

聚合物电解质膜燃料电池, 如氢氧质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 和直接甲醇燃料电池 (DMFC), 作为一种清洁高效的能源生产方式越来越受到人们的重视。但是现有燃料电池存在诸多问题, 影响了燃料电池的商业化。PEMFC 面临燃料氢气的生产和储运困难, 电池系统复杂^[1,2]; 直接甲醇燃料电池存在催化剂活性低、易中毒, 甲醇渗透等问题^[3-6]。最近, 国外开始探索将二甲醚 (Dimethyl-ether, DME) 用作燃料电池的燃料, 尤其是直接二甲醚燃料电池 (Direct Dimethyl-ether Fuel Cell, DDFC)^[7-14]。常温常压下, 二甲醚为无色可燃性气体, 且极易压缩成液体 (5×10^5 Pa), 无毒, 易溶于水, 物理性质类似于液化石油气 (LPG), 其储存和运输可与现存 LPG 的设施兼容。表 1 比较了二甲醚、氢气和甲醇三种燃料的能量储存密度, 可以看出, 虽然氢气有较高的质量比能量, 但其体积比能量太低, 二甲醚的能量储存密度 (体积比能量) 不仅大大高于氢气, 而且还高于甲醇。二甲醚可以从煤、石油、天然气、生物质等多种原料制得, 其大规模生产后 (国际二甲醚协会 IDA 估计, 2005

年可实现批量生产, <http://www.aboutdme.org/>), 单位能量价格将低于 LPG、NG (天然气) 等燃料。目前主要有三种方式实现二甲醚燃料电池: 二甲醚重整制氢^[15], 替代甲醇或汽油, 用于质子交换膜燃料电池; 二甲醚固体氧化物燃料电池 (SOFC)^[16,17]; 直接二甲醚燃料电池。DDFC 的理论电动势与理论效率与 DMFC 大致相等^[7,8], 且阳极毒化与燃料渗透对电池性能影响较小^[9-14]。DDFC 有很多优于 DMFC 和 PEMFC 的地方^[18], 比如二甲醚在空气中几十小时就可以分解, 不会造成污染, 环境友好。对二甲醚电氧化行为的认识有助于 DDFC 的研发, 而有关这方面的深入研究尚未见报道。

本文采用循环伏安法和气相色谱法研究了二甲醚在多晶铂电极上的电氧化和吸附行为, 并对 DDFC 阳极催化剂作初步探索。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用化学浸渍-还原法^[19], 甲醛为还原剂制备

表 1 二甲醚、甲醇和氢的能量储存密度

Table 1 Specific Energy of DME, Methanol and Hydrogen

kinds of fuels	mass / (MJ·kg ⁻¹)	specific energy volumetric specific energy / (MJ·L ⁻¹)
DME (20 °C, 0.51 MPa)	31.42	21.10
methanol (20 °C, 0.1 MPa)	22.73	17.70
35 MPa	142.92	2.78
H ₂ 70 MPa	142.92	4.40
liquid	142.92	8.40

收稿日期: 2004-05-10。收修改稿日期: 2004-07-05。

黑龙江省自然科学基金资助项目 (No.B0201), 哈尔滨工业大学科学基金资助项目 (No.HIT200139)。

* 通讯联系人。E-mail: yingphit@hit.edu.cn

第一作者: 邵玉艳, 男, 博士生; 研究方向: 燃料电池和电催化。

Pt/C、PtSn/C (3:2) 和 PtRu/C (1:1) 催化剂, 其中 Pt 的载量均为 20wt%。实验所用试剂为: 医用二甲醚 (99.99%); 优级纯氯铂酸、三氯化钨、硫酸; 分析纯氯化亚锡和甲醛; Milli-Q 超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), XC-72 碳粉。

1.2 二甲醚的电氧化实验

循环伏安和准稳态极化实验采用三电极体系, 工作电极为面积为 0.2 cm^2 的铂丝或填充了催化剂的粉末微孔电极 (直径 $80 \mu\text{m}$)^[20,21], 辅助电极为 1 cm^2 的铂片, 参比电极为可逆氢电极 (RHE), 文中所有电位均相对于该电极。

首先用高纯氩气排尽电解质溶液 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$) 中的空气 (氧气), 以 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度 (本文中循环伏安的扫描速度均为为此值) 在 $0.05 \sim 1.5 \text{ V}$ 的区间作循环伏安扫描, 以得到一个表面清洁稳定的电极。在恒电位 0.05 V , 向电解池中通入二甲醚, 直至饱和 (常压下), $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (用气相色谱法测定), 作二甲醚电氧化的循环伏安曲线和准稳态极化曲线。在循环伏安实验之后, 用气相色谱分析二甲醚的电氧化产物。

为了与甲醇的电氧化行为作比较, 在相同实验条件下做甲醇电氧化的循环伏安曲线 (甲醇浓度 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

循环伏安实验在 CHI630A 电化学分析测试系统上进行。气相色谱在 Varian CP-3800 Gas Chromatograph 上进行 (载气为氮气, 柱温为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$)。

2 结果与讨论

2.1 二甲醚在铂丝电极上的电氧化和吸附

图 1 是 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, Pt 电极上氢氧吸脱附的标准 CV 曲线 (a) 和二甲醚循环伏安曲线 (b)。从图上可以看出, 二甲醚循环伏安曲线上, 在 0.8 V 附近出现两个氧化电流峰, 这是二甲醚不同于一般有机小分子的地方。

在图 1 的氢区, 氢的吸脱附被一定程度的抑制, 但不像甲醇溶液中那样被完全抑制, 这表明二甲醚在多晶铂上的吸附强度不如甲醇, 在较短时间内, 其吸附强度甚至不如氢。之所以对氢的吸、脱附有抑制作用, 但又不完全抑制, 是二甲醚不彻底解离的产物的影响。二甲醚解离产物吸附在铂上, 由于分子比较大, 可以同时容许较小的 H 原子在其空隙间吸附到铂上。二甲醚在多晶铂上的吸附强度可作如下解释:

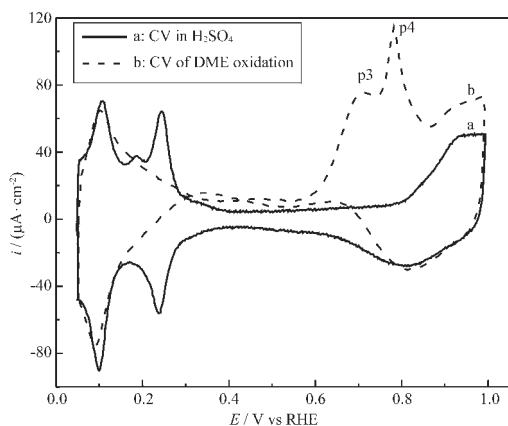


图 1 二甲醚在铂丝电极上电氧化的循环伏安曲线
Fig.1 CV plots at Pt wire electrode without DME (a) and with DME (b) in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

与甲醇 $\text{CH}_3\text{-OH}$ 相比, 二甲醚 $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ 的第二个甲基使得 C-H 的活性减弱^[13], 不利于二甲醚的解离; 从空间结构上看, 二甲醚分子大, 且成 V 字形, 也比甲醇难以吸附。还有, 二甲醚的极性要小于甲醇, 不利于吸附。

在图 1 的双层区, 图 1 中曲线 b 较之曲线 a 的电流值正移, 电位负扫时的电流值为正。我们知道, 当有机物吸附时, 铂电极表面双层电容会减小, 产生电流正移的原因是有阳极电流存在, 这归因于二甲醚的解离。当从高电位向低电位扫描时, 电极表面干净, 更有利于二甲醚的解离, 所以产生阳极电流, 电流值为正。

通过计算图 1 中 a 和 b 两曲线氢区 (阳极过程部分) 的面积比 ($b/a=0.651$), 可以定量得出二甲醚对于氢吸附的抑制程度为 34.9%。

如果电位循环局限在氢区并进行多次扫描 (温度 $20 \text{ }^\circ\text{C}$), 可以得到如图 2 的结果。从图 2 可以看出, 在 $0.05 \sim 0.4 \text{ V}$ 的电位区间内, 多次电位循环扫描的 CV 曲线中, 阳极过程曲线和阴极过程曲线不对称, 说明反应不可逆, 可以初步判断有二甲醚的电氧化反应发生。首次循环 (a) 的峰值电流比标准曲线 (c) 略有变化, 在 p1 位置曲线 a 略有降低, 说明二甲醚的吸附对氢的吸脱附有一定的抑制作用; 在 p2 位置, a 略有增大, 这可归因于二甲醚的解离使得电流值正移。随循环次数的增加, 二甲醚对氢的吸脱附的影响增大, 最后可以完全抑制氢的吸脱附, 这是二甲醚电氧化的中间产物在铂电极上累积吸附的结果, 说明在此电位区间内, 二甲醚的电氧化极不彻底, 同

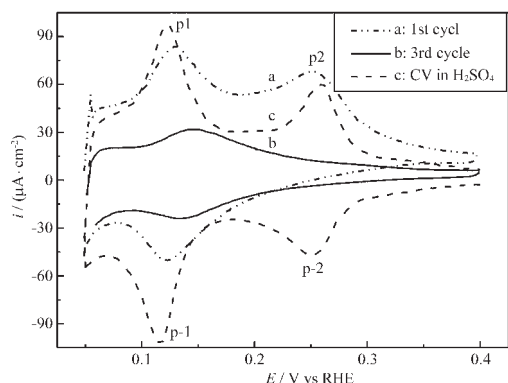


图 2 二甲醚对氢吸附的影响

Fig.2 Effect of DME adsorption at Pt on H peak suppression with different scan cycles

甲醇一样,会造成铂电极的中毒现象;与甲醇不同的是,二甲醚对氢吸脱附的抑制作用比甲醇滞后,说明二甲醚的吸附较弱(较慢)。

图 3 是不同温度下,二甲醚的循环伏安曲线,可以看出,随温度的升高,二甲醚的起始氧化电位降低,趋势为:0.63 V(20 °C) → 0.57 V(40 °C) → 0.52 V(60 °C);峰值电流增大,峰值电位降低。温度升高,氢区电流和电量减小,二甲醚的吸附量增加。说明温度增加有利于二甲醚的吸附,进而推出二甲醚吸附是吸热反应。

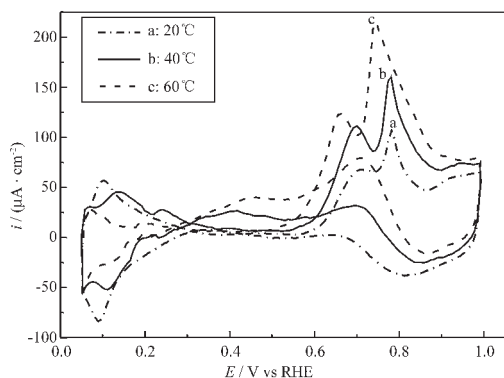


图 3 不同温度下二甲醚电氧化循环伏安曲线

Fig.3 CV plots of DME oxidation at Pt wire electrode at different temperatures

图 4 是 20 °C 时,二甲醚和甲醇的循环伏安比较。可以看出,在氢区,二甲醚对于氢吸脱附的影响要小,在前面已作解释,这是由于二甲醚的吸附作用弱。二甲醚的起始氧化电位负于甲醇约 50 mV,峰值电位更负于甲醇(负移约 110 mV)。我们知道,对于电池的燃料而言,起始氧化电位和峰值电位越低越

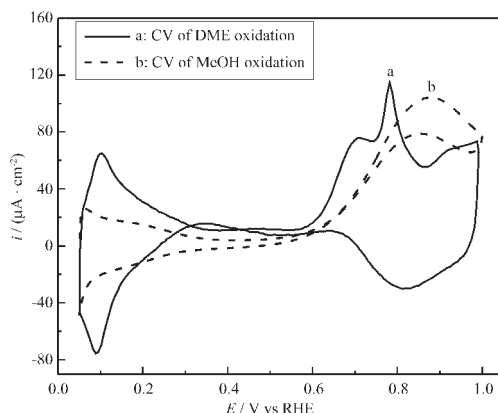
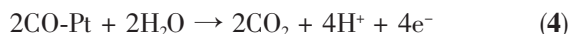


图 4 二甲醚与甲醇电氧化行为比较

Fig.4 CV plots of DME and methanol oxidation at Pt wire

有利于燃料电池性能的提高,从这里可以看出二甲醚作为燃料在电氧化方面的优势。与甲醇不同,二甲醚出现两个氧化峰,并且峰的形状比较尖,相比较甲醇的峰形状比较平缓。可以认为,当电位升至 0.8 V 时,开始有氧的吸附发生,由于二甲醚的吸附较弱,竞争不过氧,所以二甲醚的吸附量急剧减小,造成氧化电流迅速下降。而甲醇的吸附较强,所以氧化电流不会迅速下降,出现的氧化峰较宽。

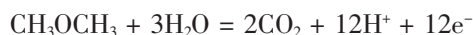
用气相色谱对二甲醚电氧化产物进行了分析。结果显示,二甲醚电氧化过程中,有少量的甲醛生成,而没有出现甲醇、甲酸等有机物,由上面的电化学测量结果和气相色谱测试结果,初步推定二甲醚在多晶铂电极上的电氧化机理:



式(3)、(4)或为式(5)、(6)



电极总反应为:



这一机理也可以用图 5 形象地表示。

这一结果与 Muller 等的研究结果不同^[3],原因可能在于二甲醚电氧化的实验条件不同,后者是直接二甲醚燃料电池环境,并且电极催化剂为 PtRu 黑。但是,我们知道 Ru 的存在可以促进有机小分子更彻底地氧化。所以,二甲醚的电氧化有其特殊性,初步推定的该反应机理的正确性尚需进一步检验,有

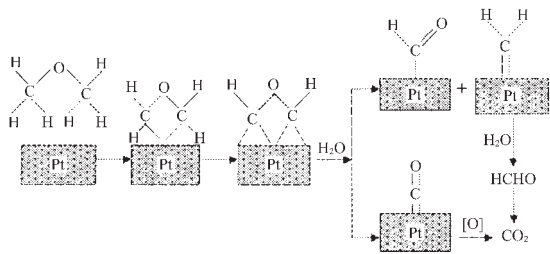


图 5 二甲醚在铂电极上的电氧化机理

Fig.5 Schematic of DME electro-oxidation mechanism at Pt wire electrode

关二甲醚电氧化的进一步研究及其二甲醚燃料电池的研究正在进行中。

2.2 二甲醚在 PtM/C (M=Ru, Sn) 上的电氧化

采用粉末微孔电极技术研究了二甲醚在 PtRu/C 和 PtSn/C 催化剂上的电氧化行为。图 6 是 20 °C 下,二甲醚在不同催化剂上的循环伏安曲线。我们判断, Pt/C 对二甲醚电氧化的催化活性明显高于铂丝: 电流密度有所增加, 说明二甲醚在 Pt/C 上的氧化速率比在铂丝上增大; 起始氧化电位负移 (0.62 V, 铂丝; 0.56 V, Pt/C), 说明二甲醚的电氧化在 Pt/C 上的过电位小。同为多晶铂, 但 Pt/C 中铂的结晶状况不同于铂丝, 说明结晶结构对二甲醚电氧化的影响很大, 这需要进行进一步的工作来详细解释和说明, 我们正在进行二甲醚在铂单晶电极上电氧化的研究, 有望详细揭示原子排列结构对二甲醚电氧化的影响。从电流密度、起始电位看, PtSn/C 和 PtRu/C 的催化活性都优于 Pt/C。我们知道, 甲醇等有机小分子在 Pt 上的电氧化过程中会产生 CO, 由于 CO 与 Pt 的作用强烈, CO 吸附在 Pt 上, 占据 Pt 的活性位, 从而导

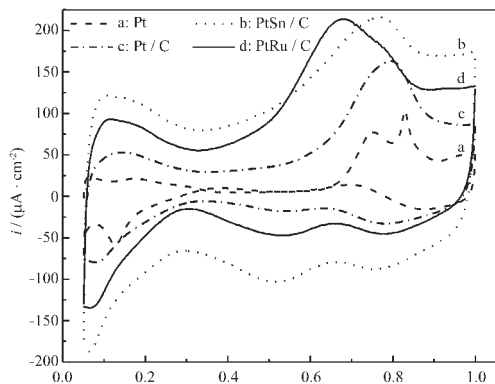


图 6 二甲醚在不同电极上氧化的循环伏安曲线

Fig.6 CV plots of DME oxidation at Pt, Pt/C, PtRu/C and PtSn/C electrodes

致 Pt 对有机小分子的电催化活性降低, 即造成催化剂中毒。所以纯 Pt 不能作为有机小分子电氧化的催化剂, 通常会加入第二甚至第三种元素, 组成 Pt 的合金。第二元素的加入会促进甲醇等有机小分子和 CO 的电氧化。一般认为, 合金电催化剂的作用机制有两种: 协同效应和电子效应。协同效应认为, 第二元素 (Ru, Sn) 为活性氧的产生提供了有效位, 使活性氧可以在低电位下容易产生, 而活性氧是 CO 的氧化剂 ($\text{CO}_{\text{ads}} + \text{O}^* \rightarrow \text{CO}_2$); 电子效应认为, 第二元素的加入改变了 Pt 表面的电子结构, 使 Pt-CO 的键能降低, CO 的氧化变得容易。二甲醚在 Pt 合金催化剂上的电氧化可以做相似的解释。从图中还可以看出, PtRu/C 催化剂的性能优于 PtSn/C, 尽管二者的电流密度和峰面积相近, 但是二甲醚在 PtRu/C 上的起始氧化电位低于在 PtSn/C 上 (0.45 V, PtRu/C; 0.50 V, PtSn/C), 即二甲醚电氧化的过电位低。所以从 CV 曲线可以得出催化剂的活性顺序为 PtRu/C 优于 PtSn/C 优于 Pt/C。

图 7 为二甲醚在不同催化剂上氧化的恒电位准稳态极化曲线。分析图 7 的数据可以得到与循环伏安测试相一致的结论。在整个所测试的电位范围内, RuPt/C 的活性始终高于 Pt/C 和 PtSn/C。

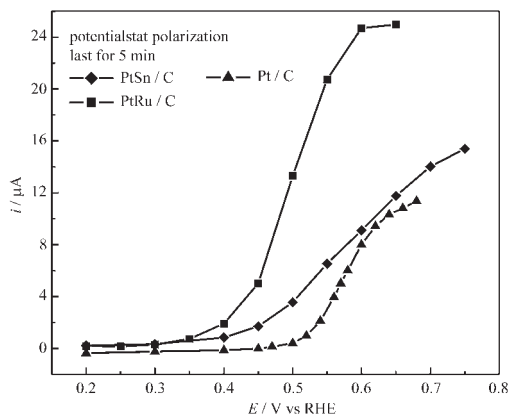


图 7 二甲醚在不同催化剂上的稳态极化曲线

Fig.7 Quasi-steady state polarization curves of DME oxidation at Pt/C, PtRu/C and PtSn/C

图 8 所示为二甲醚在 PtRu/C 的电氧化随温度的变化情况。可以看出, 随着温度的升高, 不仅氧化电流变大, 反应速率变快, 而且极化曲线上电流开始迅速增加时的电位 (起始氧化电位) 向负方向移动, 即二甲醚在较低的电极电位下的氧化速率随温度的升高而增大, 可以认为是 PtRu/C 的催化活性增强。

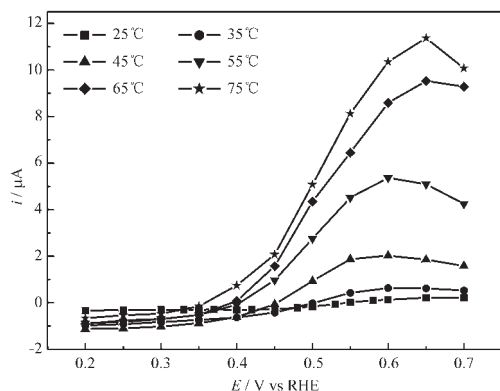


图 8 不同温度下的稳态极化曲线

Fig.8 Quasi-steady state polarization curves of DME oxidation at PtRu/C at different temperatures

还可以看出,随着温度的进一步升高,PtRu/C 催化剂的活性成山峰状,即存在极大值,并且极大值的位置随温度升高而正移。因此,在高电位下,PtRu/C 的催化活性要降低。虽然高电位(0.6 V 以上)对于实际燃料电池来说意义不大,但这一点可以帮助我们理解催化剂的作用机制。合金催化剂优势在于,第二元素的加入可以加速 CO 中间体的氧化,减少 CO 在电极表面的吸附。在高电位下,CO 在 Pt 上的氧化变得容易,所以第二元素的促进作用则不明显,反而,由于第二元素占据的位置,使 Pt 原子在催化剂表面的浓度降低,而不利二甲醚的电氧化,所以出现了氧化电流减小的现象,这从一个侧面验证了合金催化剂的作用机理。

3 结 论

本文研究了二甲醚在铂及其合金催化剂 PtRu/C、PtSn/C 电极上电氧化和吸附行为,并与甲醇的电氧化行为进行了比较。二甲醚在铂丝上循环伏安曲线出现两个氧化峰,而甲醇只有一个氧化峰;二甲醚在铂丝电极上的吸附比氧和甲醇的吸附弱,甚至弱于氢,对氢吸附的抑制作用很小,这可能与二甲醚的分子结构和极性有关;二甲醚在很低电位下就开始解离吸附,但二甲醚解离吸附的速率很慢;二甲醚在铂丝上的起始氧化电位低于甲醇,对提高电池电压有益;碳载铂合金催化剂对二甲醚电氧化的催化活性明显高于铂,其中 PtRu/C 催化剂的活性最高,PtSn/C 也表现出较好的催化效果。结合二甲醚能量密度的优势,二甲醚是一种前景很好的电池燃料。

参 考 文 献

- [1] Tuber K., Zobel M., Schmidt H. et al. *J. Power Sources*, **2003**,**122**,1.
- [2] Mallant R. K. A. M. *J. Power Sources*, **2003**,**118**,424.
- [3] Nakagawa N., Xiu Yikun *J. of Power Sources*, **2003**,**118**,248.
- [4] Ponce M. L., Prado L., Ruffmann B. et al. *J. Membrane Science*, **2003**,**217**,5.
- [5] Kim Y. M., Park K. W., Choi J. H. et al. *Electrochemistry Communications*, **2003**,**5**,571.
- [6] Heinzel A., Barragan V. M. *J. Power Sources*, **1999**,**84**,70.
- [7] Tsutsumi Y., Nakano Y., Tamegai N. et al. *The 43rd Battery Symposium in Japan*, Yamaki J. Ed., The Electrochemical Society of Japan: Fukuoka, Japan, **2002**,p526.
- [8] Liu Yan, Mitsushima S., Ota K., Kamiya N. *The 43rd Battery Symposium in Japan*, Yamaki J. Ed., The Electrochemical Society of Japan: Fukuoka, Japan, **2002**,p568.
- [9] Murakami T., Sato Y., Watabe A. et al. *The 43rd Battery Symposium in Japan*, Yamaki J. Ed., The Electrochemical Society of Japan: Fukuoka, Japan, **2002**,p528.
- [10] Nakano Y., Yokobori K., Kameyama Y. et al. *The 43rd Battery Symposium in Japan*, Yamaki J. Ed., The Electrochemical Society of Japan: Fukuoka, Japan, **2002**,p530.
- [11] Tsutsumi Y., Satou T., Yasizawa A. *Proceedings of XII International Symposium on Alcohol Fuels*, Xu B. Ed., Tsinghua University Press: Beijing, China, **1998**,p403.
- [12] Tsutsumi Y., Nakano Y., Kajitani S. et al. *Electrochemistry*, **2002**,**70**(12),984.
- [13] Muller J. T., Urban P. M., Hulderich W. F. et al. *J. Electrochemical. Society*, **2000**,**147**,4058.
- [14] Liu Yan, Mizutani I., Ota K. et al. *The 44th Battery Symposium in Japan*, Watanabe K. Ed., The Electrochemical Society of Japan: Sakai, Japan, **2003**,p254.
- [15] LI Han-Sheng(黎汉生), WANG Jin-Fu(王金福) *Shiyou Huagong(Petrochemical Industry)*, **2003**,**32**,343.
- [16] Murray E. P., Harris S. J., Jen H. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**,A1127.
- [17] WANG Shi-Zhong(王世忠), Tatsumi Ishihara Cuihai *Xuebao (Chinese Journal of Catalysis)*, **2003**,**24**(9),695.
- [18] Mench M. M., Chance H. M., Wang C. Y. *J. Electrochemical Society*, **2004**,**151**,A144.
- [19] ZHOU Wei-Jiang(周卫江), LI Wen-Zhen(李文震), ZHOU Zhen-Hua(周振华) et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2003**,**24**(5),858.
- [20] Cha C. S., Li C. M., Yang H. X., Liu P. F. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1994**,**368**,47.
- [21] Cachet-Vivier C., Vivier V., Cha C. S., Nedelec J. -Y., Yu L. T. *Electrochimica Acta*, **2001**,**47**,181.

Electro-oxidation of Dimethyl-ether and Anode Electro-catalysts

SHAO Yu-Yan YIN Ge-Ping* GAO Yun-Zhi ZHAO Jing

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Anode electro-catalysts for direct dimethyl-ether fuel cell (DDFC), Pt/C, PtRu/C (1:1) and PtSn/C (3:2), were prepared by chemical impregnation-reduction method with formaldehyde as the reductant. DME electro-oxidation and adsorption at Pt electrode and Pt electro-catalysts were investigated by Cyclic Voltammetry(CV), Quasi-steady state polarization and Gas Chromatography(GC). CV showed that there were two current peaks of DME electro-oxidation at Pt electrode around 0.8V (vs RHE); DME was adsorbed at Pt electrode more weakly and slowly than oxygen, methanol, even hydrogen; the onset potential of DME oxidation was 50mV less than that of methanol, and DME peak potential 110 mV lower, thus more advantageous for using in fuel cells than methanol. GC showed that small amount of HCHO was generated during DME electro-oxidation. The mechanism of DME electro-oxidation was proposed. Among the three electro-catalysts (Pt/C, PtRu/C and PtSn/C), Pt alloy catalysts, especially PtRu/C, showed a higher performance toward DME electro-oxidation, as in the case of methanol. Temperature experiments showed that both DME electro-oxidation and adsorption on Pt and Pt alloy catalysts were favored with increased temperature.

Keywords: direct dimethyl-ether fuel cell Pt electrode electro-oxidation anode electro-catalysts