

综合评述

直接甲醇燃料电池中甲醇替代燃料的研究进展

马德娜^a 袁青云^a 唐亚文^a 高 颖^b 初园园^b 陆天虹^{a*}

(^a南京师范大学化学与环境科学学院 南京 210097 ^b哈尔滨师范大学理学院化学系 哈尔滨)

摘 要 介绍了甲醇替代燃料,如乙醇、甲酸等的研究进展。研究发现,用甲酸作燃料要比甲醇具有很多优点,如甲酸无毒,不易燃,存储和运输安全方便,而且它对 Nafion 膜的透过率低,氧化性能好。它在氧化时不产生使催化剂中毒的中间产物 CO。在众多研究过的甲醇替代燃料中,甲酸被认为最有可能代替甲醇的燃料。

关键词 直接甲醇燃料电池, 甲醇替代燃料, 乙醇, 甲酸

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)10-1125-05

目前,世界污染严重,燃料日益紧缺,价格日趋昂贵,对清洁无污染并高效的能量转化装置的需求十分迫切,燃料电池是一种基本上无污染并能高效地将燃料氧化反应能直接转化成电能电化学装置。近年来,燃料电池的研制和开发得到迅速发展。其中发展最快的是氢作燃料的质子交换膜燃料电池(PEMFC),已研制成各种各样的以 PEMFC 为动力源的电动车,国外不少公司很早就预言 PEMFC 即将商业化,但至今还没有实现;除了 PEMFC 价格高的问题外,其中目前的 PEMFC 用高压氢作燃料也是一个很主要的原因,因为用高压氢作燃料在使用、储存和运输等方面均有很大的不安全性^[1~4]。鉴于上述原因,用液体甲醇作燃料的 DMFC 日益受到重视。这主要是由于甲醇只含 1 个 C 原子,不含 C—C 键,易被氧化,而且甲醇的能量密度高,价格便宜和来源丰富,因而被认为是最好的燃料^[3]。但随着研究的进展,逐渐发现甲醇有一些不能克服的缺点,主要是:(1)甲醇有毒、易挥发、易燃烧,因此有不安全性;(2)甲醇易透过 Nafion 膜,不但浪费燃料,而且透过的甲醇会在阴极上氧化,降低电池性能;(3)常用的阴极催化剂 Pt 它对甲醇氧化的电催化活性较低,而且,甲醇氧化的中间产物,CO 会使 Pt 催化剂中毒^[4]。所以,人们在继续致力于研究甲醇作燃料的同时,也力图寻求一种比较合适的甲醇替代燃料。目前,已研究过的甲醇替代燃料有乙醇、乙二醇、丙醇、2 丙醇、1 甲氧基-2 丙醇、丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、二甲醚、二甲氧基甲烷、三甲氧基甲烷、甲酸等。这些替代燃料的毒性和对 Nafion 膜的渗透率均比甲醇低。尽管这些燃料氧化性能大多比甲醇差,但若制备出适合的高效催化剂,这些燃料有可能成为替代甲醇的燃料^[4]。本文主要介绍乙醇和甲酸等几种甲醇替代燃料的研究进展。

1 醇类燃料

1.1 乙 醇

相对于甲醇来说,乙醇有很多优点。乙醇基本上没有毒性,来源丰富,价格可与甲醇竞争,能量密度要高于甲醇为 8.01 kWh/kg 乙醇对质子交换膜透过率远低于甲醇。另外,在巴西等一些国家,乙醇早已分布在加油站作为内燃机汽车燃料。但用乙醇作燃料也有一定问题:(1)乙醇含 C—C 键,要使 C—C 键断裂并氧化成 CO₂ 是比较困难的,因此,它的电氧化性能比甲醇差;(2)乙醇不易直接氧化为 CO₂, 因此,乙醇作燃料时的能量利用率不高^[4~5]。乙醇的氧化产物与催化剂、电解质、乙醇浓度等有关,乙醇在不同催化剂上氧化的产物会完全不同,如乙醇在 Rh 催化剂上氧化的主要产物为 CO₂。但在 Pt 催化

2007-09-09 收稿, 2007-12-20 修回

科技部“八六三”计划项目(2006AA05Z137, 2007AA052143, 2007AA052159)、国家自然科学基金(20573029, 20573057)、江苏省自然科学基金(BK2006224)、江苏省教育厅自然科学基金(05KJB150061)资助项目

通讯联系人: 陆天虹, 男, 研究员, 博士生导师; E-mail: tianhongl@263.net 研究方向: 燃料电池与生物电化学

上,主要产物是乙酸^[6]。乙醇在碱性溶液中,在 Au 催化剂上的唯一氧化产物是乙酸,但在酸性介质中,乙醇能在 Au 催化剂上氧化为乙醛或乙酸^[7]。乙醇在高氯酸溶液中,在 Pt 催化剂上的反应产物为乙醛、乙酸和 CO₂,各种产物的比例依赖于乙醇浓度^[8]; (3)与甲醇相似,乙醇氧化也会产生能使催化剂中毒的中间产物 CO。因此,用乙醇作燃料的研究主要集中在提高乙醇氧化催化剂的电催化性能的方面。

由于乙醇电化学氧化使 Pt 催化剂中毒的机理与甲醇相似,因此,研究较多的乙醇氧化电催化剂也是炭载 Pt 基二元复合催化剂,如 PtRu/PW、PtSn/PtRu、PtPd/PtAu、PtRh/PMO 等^[4]。一般来说,这些 Pt 基二元复合催化剂对乙醇氧化的电催化活性比 Pt 好的原因与甲醇情况相似,即加入的金属比 Pt 容易形成 OH_{ad} ,它能使引起 Pt 中毒的乙醇氧化的中间物种完全氧化为 CO₂。

上述的这些 Pt 基二元复合催化剂中,研究较多且性能较好的是 PtRu/C 催化剂。研究发现,在 PtRu/C 催化剂中,P 和 Ru 的原子比对催化剂的性能有一定的影响,而且电池的操作温度不同,最佳的原子比也不同。如操作温度为 5℃ 时,最佳组分为 Pt_{0.67}Ru_{0.33}; 当温度 80℃ 左右时,最佳组分为 Pt_{0.85}Ru_{0.15}^[9]; 在 145℃ 时,最佳组分为 Pt_{0.50}Ru_{0.50}^[10]。

Lam 等^[11]研究证明, PtSn/C 催化剂对乙醇氧化的电催化性能要好于 PtRu/C 催化剂,这主要是由于这种催化剂能提供足够的一 OH_{ad} ,适当活性 Pt 的位点和低的电阻。与 PtRu/C 催化剂相似,催化剂中 P 和 Sn 原子比对催化剂性能也有一定影响。研究表明,在 Pt_{0.50}Sn_{0.50}/C、Pt_{0.60}Sn_{0.40}/C、Pt_{0.67}Sn_{0.33}/C、Pt_{0.75}Sn_{0.25}/C 和 Pt_{0.80}Sn_{0.20}/C 催化剂中, Pt_{0.67}Sn_{0.33}/C 催化剂性能最佳,但所有的这些催化剂对甲醇氧化的电催化性能均优于 PtRu/C 催化剂^[12]。当用 PtSn/C 作直接乙醇燃料电池阳极催化剂时,电池的性能与 DMFC 的性能相近^[11]。

从不同 Pt 基二元复合催化剂对乙醇氧化的电催化活性比较结果发现,活性按以下顺序依次递减: Pt_{0.50}Sn_{0.50}/C > Pt_{0.50}Ru_{0.50}/C > Pt_{0.50}W_{0.50}/C > Pt_{0.50}Pd_{0.50}/C > Pt/C。对 Pt 基三元复合催化剂的研究较少,一般认为,在 PtRu/C 催化剂中进一步引入 W 或 Mo 得到的催化剂对乙醇氧化的电催化活性要比 PtRu/C 催化剂好^[12-13]。

总之,乙醇是一种较好的甲醇替代燃料。在低电流密度区,用乙醇作燃料的电池性能甚至优于甲醇,在大于 0.1 A/cm² 时,用乙醇作燃料的电池性能只略小于甲醇^[4]。

1.2 其它小分子醇

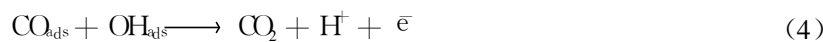
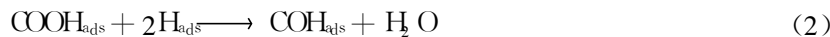
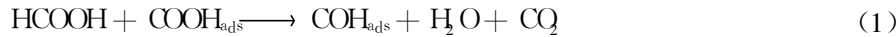
已研究过的其它小分子醇有乙二醇、丙醇、2 丙醇、1 甲氧基-2 丙醇、丙二醇、丁醇、2 丁醇、异丁醇和叔丁醇等。这些醇的一个共同优点是它们对 Nafion 膜的渗透率均小于甲醇。如用 2 丙醇作燃料时,它对 Nafion 膜的渗透率只有甲醇的 1/7^[14]。而且,有些醇,如用纯的 2 丙醇作燃料时,可避免阴极被水淹使电池的能量密度增加^[15]。但这些醇作甲醇替代燃料时也有很多问题: (1)所有这些醇类作燃料时,均不易完全氧化,所以,这些醇作燃料时的能量密度很低^[16-18]; (2)一般来说,随着醇中碳原子数的增加,电化学氧化越困难。例如,叔丁醇在 Pt 上不能发生电化学反应。又如当电流密度为 50 × 10⁻³ A/cm² 时,相应于用甲醇、乙醇、丙醇和 2 丙醇作燃料的单电池电压分别为 0.354、0.305、0.174 和 0.054 V 表明用丙醇和 2 丙醇作燃料的性能比较差^[4]; (3)这些醇氧化时,会产生使 Pt 催化剂中毒的中间产物 CO^[6]。如 1 甲氧基-2 丙醇比甲醇易氧化,但也易使催化剂迅速毒化。

为了提高催化剂对这些醇类氧化的电催化活性和抗中毒能力,一般也使用 Pt 基复合催化剂。其中,研究得较多的是乙二醇氧化的催化剂,研究过二元复合催化剂有 PtRu/PtSn、PtBi/PtCd、PtCu/PtPb、PtR 等体系。结果发现,其中 Ru、Sn、Cd 和 R 等金属能提高 Pt 对乙二醇氧化的电催化活性,但 Bi、Cu、Tl 和 Pb 等却会降低 Pt 的电催化活性^[19-21]。但对 PtPd-Bi/C、PtPd-Pb/C 等三元复合催化剂研究的较少^[22]。

2 甲 酸

用甲酸作甲醇替代燃料,有很多优点^[23-26]: (1)与甲醇相比,甲酸无毒,被美国食品与药物监督局许可作为食品添加剂^[27]; (2)甲酸不易燃,存储和运输安全方便; (3)由于 Nafion 膜中的磺酸基团与甲酸阴离子间有排斥作用,因此,甲酸对 Nafion 膜的渗透率远小于甲醇^[28]; (4)用甲酸作燃料时,甲酸的

浓度可很高,最佳的工作浓度在 3~10 mol/L之间,即使浓度高达 20 mol/L却仍有很好的性能,而甲醇的最佳工作浓度只有 2 mol/L^[23-24]; (5)虽然甲酸的能量密度较低,为 1 740 W h/kg不到甲醇的 1/3。但由于甲酸的工作较高,因此,直接甲酸燃料电池的能量密度要高于 DMFC; (6)由于甲酸的最佳工作浓度较高,因此,电解液的冰点较低,直接甲酸燃料电池耐低温的性能较好; (7)由于甲酸氧化的活化能比甲醇小,因此,甲酸的低温工作性能比甲醇好; (8)甲酸电化学氧化性能要比甲醇好,用甲酸作燃料时,在标准状态下的理论开路电位为 1.45 V高于甲醇; (9)甲酸是一种电解质,有利于增加阳极室内溶液的质子电导率^[25]; (10)甲醇的氧化只有一种途径,它只能通过中间产物 CO的途径进行。而甲酸可以经过 2种平行途径进行氧化^[29-30]。第 1种途径称为 CO途径,与甲醇相同,是通过中间产物 CO的途径进行。



第 2种途径称为直接途径,甲酸可失去 2个 H⁺,直接生成 CO₂。



甲酸在通过直接途径氧化时,由于不产生 CO中间产物而不会毒化催化剂。由于甲酸有上述这些优点,它是一种有吸引力的甲醇替代燃料。

由于在 DMFC中,阳极催化剂主要是 P基复合催化剂,因此,在研究甲酸作为甲醇替代燃料的初期,主要研究甲酸在 P和 P基复合催化剂上的氧化。结果发现,甲酸在 Pt上的氧化主要通过 CO途径进行,因此,甲酸氧化的中间产物 CO会使 P中毒。为了解决这一问题,研究的重点是在 P催化剂中引入第 2种金属以克服毒化效应。比较有效的第 2种金属有 Ru Sb Bi Se Sn Te等^[24-31-35]。

后来的研究逐步发现,甲酸在 Pd催化剂上的氧化主要通过直接途径进行,因此, Pd催化剂对甲酸氧化的电催化活性要好于 P催化剂。例如,甲酸在 P催化剂上的循环曲线中的氧化峰位于 0.5 V左右,而在 Pd催化剂上的氧化峰在 0.1 V左右^[36-37]。为了进一步提高 Pd催化剂对甲酸氧化的电催化活性, Pd基复合催化剂开始成为研究重点。Pd基复合催化剂有 3种类型: (1) Pd与其它金属元素形成的 Pd基复合催化剂,在众多的 Pd基二元复合催化剂中, Pd与 Pt Au Zn Sn Cu等金属形成的 Pd基复合催化剂对甲酸氧化的电催化活性要明显优于 Pd催化剂^[38-45]; (2) Pd与金属氧化物,如 SnO₂^[46]和 TiO₂^[47]等形成的复合催化剂。研究发现, Pd与 SnO₂和 TiO₂形成的 Pd基复合催化剂对甲酸氧化的电催化活性要优于 Pd催化剂。陆天虹等^[48]研究发现,碳载 Pd与非金属元素, P形成的复合催化剂对甲酸氧化的电催化活性和稳定性均优于碳载 Pd催化剂,这是首次报道 Pd与非金属元素形成复合催化剂。在研究中逐步发现,甲酸作为甲醇替代燃料也有一些问题: (1)电催化活性较好的 Pd催化剂的稳定性不好; (2) Pd催化剂易被电解液中的一些杂质,如 Cl⁻、甲醇、甲醛等会降低 Pd催化剂的电催化性能; (3)甲酸有腐蚀性。因此,在以后的研究中,应重点解决这些问题。

3 不含 C—C键的甲醇替代燃料

近年来,也报道^[4]过一些不含 C—C键的甲醇替代燃料,如三甲氧基甲烷、二甲氧基甲烷、三氧杂环己烷等。因为这类燃料有以下一些优点: (1)这些化合物来源丰富; (2)这些分子中不包含 C—C键,容易完全被氧化为 CO₂; (3)它们的能量密度比甲醇高; (4)它们的毒性比甲醇低; (5)它们对 Nafion膜的渗透率均小于甲醇。但是这类燃料也有重要的问题,最重要的问题是这类化合物容易水解,特别是在酸性条件下,水解更易进行。它们的水解虽然使这类燃料的电氧化容易进行,但由于它们的水解产物中有甲醇,因此,会出现甲醇作燃料的问题,所以这类甲醇替代燃料的研究也较少,而主要研究 P和 P基复合催化剂对这类燃料氧化的电催化性能,其中, PtRu或 PtSn催化剂对这类燃料有较好的电催化性能^[49-50]。

从总的情况分析,甲酸最有可能成为有实用价值的甲醇替代燃料。

参 考 文 献

1 YI Bao Lian(衣宝廉). Fuel Cell(燃料电池)[M]. Beijing(北京). Chemical Industry Press(化学工业出版社). 2000

2 XIE Xiao Feng(谢晓峰), FAN Xing He(范星河). Fuel Cell Technology(燃料电池技术)[M]. Beijing(北京). Chemical Industry Press(化学工业出版社). 2004

3 LU Tian Hong(陆天虹), XING Wei(邢巍). J Adv Mater Ind(新材料产业)[J], 2003 118 3

4 MAO Zong Qiang(毛宗强), LU Tian Hong(陆天虹), XING Wei(邢巍). Fuel Cell(燃料电池)[M]. Beijing(北京). Chemical Industry Press(化学工业出版社). 2005

5 Wang J Wasmus S Savinell R F. J Electrochem Soc J, 1995 142 4 218

6 Tacconi N R Lezina R Q Benden B Hahn F Lamy C. J Electroanal Chem J, 1994 379 329

7 Tramblosi Filho G Gonzalez E R Motheo A J Begsire M Leger JM Lamy C. J Electroanal Chem J, 1998 444 31

8 Wasita T Rasch B Cattaneo E Velsich W. Electrochim Acta J, 1989 34 1 073

9 Fujiwara N Friedrich K A Stumm U. J Electroanal Chem J, 1999 472 120

10 Arico A S Creti P Antonucci P L Antonucci V. Solid State Lett J, 1998 1 66

11 Lamy C Lin A A LeRhun V Delne F Couranceau C Leger JM. J Power Sources J, 2002 105 283

12 Zhou W J Zhou Z H Song S Q Li W Z Sun G Q Tsiakaras P Xin Q. APPL Catal B Environ J, 2003 46 273

13 Zhou W J Li W Z Song S Q Zhou Z H Jiang L H Sun G Q Xin Q Pouljanitis K Kontou S Tsiakarsa P. J Power Sources J, 2004 131 217

14 Qi Z G Kaufman A. J Power Sources J, 2002 112 121

15 Qi Z G Kaufman A. J Power Sources J, 2003 5 201 1

16 Takky D Beaten B Leger JM Lamy C. J Electroanal Chem J, 1983 145 461

17 Takky D Beaten B Leger JM Lamy C. J Electroanal Chem J, 1985 193 159

18 Takky D Beaten B Leger JM Lamy C. J Electroanal Chem J, 1988 256 127

19 Kekaipoulou A Apelidou E Papoutsis A Polychroniadis E K Kokkinidis G. J APPL Electrochem J, 1998 28 1 101

20 Kadigan F Benden B Lamy C. J Electroana Chem J, 1982 136 119

21 Kadigan F Benden B Lamy C. J Electroana Chem J, 1983 142 135

22 Benden B Kadigan F Kahyaglu A Lamy C. J Electroanal Chem J, 1982 135 329

23 Rice C Ha S Masel R J Waszczuk P W Jecowski A. J Power Sources J, 2002 111 83

24 Rice C Ha S Masel R J W Jecowski A. J Power Sources J, 2003 115 229

25 Rhee Y W Ha S Masel R J. J Power Sources J, 2003 117 23

26 Ha S Rice C Masel R J W Jecowski A. J Power Sources J, 2003 112 655

27 US Code of Federal Regulations 21 CFR 186 1316 21 CFR 172 515

28 Rhee Y W Ha S Rice C Masel R J. J Power Sources J, 2003 117 35

29 Capon A Parsons R. J Electroanal Chem J, 1973 45 205

30 W Jecowski A Sobkowski J. J Electroanal Chem J, 1975 63 365

31 Yang Y Y Sun S G Gu Y J Zhou Z Y Zhen C H. Electrochim Acta J, 2001 46 4 339

32 Lee J Y Strasser P Eiswirth M Ent G. Electrochim Acta J, 2001 47 501

33 Maciam D Herrero E Felu JM Aliaz A. J Electroanal Chem J, 2001 500 498

34 Waszczuk P Bamard T M Rice C Masel R J W Jecowski A. Electrochem Comm J, 2002 4 599

35 Nappom W T Laborde H Leger JM Lamy C. J Electroanal Chem J, 1996 404 153

36 Babu P K Kim H S Chung J H O Hfield E W Jecowski A. J Phys Chem B J, 2004 108 20 228

37 Arenz M Stamenkovic V Schmidt T J Wandelt K Ross P N Markovic N M. Phys Chem Chem Phys J, 2003 5 4 242

38 Arenz M Stamenkovic V Ross P N Markovic N M. Surf Sci J, 2004 573 57

39 Thomas F S Masel R J. Surf Sci J, 2004 573 169

40 Hernandez F Baltruschat H Langmuir J, 2006 22 4 877

41 Tang J Kibler L A Kolb D M. Chinese J Electrochem J, 2003 9 126

42 Ayman K Travis C Abhaya D. J Catal J, 2006 243 420

43 Penner S, Jenewein B, Gabasch H, Klützer B, Wang D, Knop-Gericke A, Schlögl R, Hayek K. *J Catal.* **2006**, **241**, 14.

44 Qárdenas G, Oliva R, Reyes P, Rivas B L J. *Mol Catal A Chem.* **2003**, **191**, 75.

45 Ryszard P, Roman S. *Phys B: Condensed Matter.* **2005**, **367**, 165.

46 Díaz R, Arbiol J, Cíjara A, Sanz F, Peiro F, Comet A, Morante JR. *Chem Mater.* **2001**, **13**, 4362.

47 Xie B P, Xiong Y, Chen R M, Chen J, Cai P X. *Catal Comm.* **2005**, **6**, 699.

48 Zhang L L, Tang Y W, Bao J C, Lu T H, Li C. *J Power Sources.* **2006**, **162**, 177.

49 Narayanan S R, Vámos E, Surampudi S, Frank H, Halpert G, Suryaprakash G K, Smart M C, Kniejler R, Okih G A, Kosek J, Copley C. *J Electrochem Soc.* **1997**, **144**, 4195.

50 Wang J T, Lin W F. *Electrochim Acta.* **1998**, **43**, 3821.

Research Progress on Methanol alternative Fuels for Direct Methanol Fuel Cell

MA De-Na^a, YUAN Qing-Yun^a, TANG Ya-Wen^a, GAO Ying^b, CHU Yuan-Yuan^b, LIU Tian-Hong^{a*}
(^a College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097;
^b Department of Chemistry, College of Physics and Chemistry, Harbin Normal University, Harbin)

Abstract The studies on the methanol alternative fuels for direct methanol fuel cells (DMFC) have received much attention due to the problems of the direct methanol fuel cells. In this paper, the recent progress in the methanol alternative fuels, such as ethanol and formic acid, is introduced. Compared with methanol, formic acid as the fuel has many advantages. For example, formic acid is non-toxic and inflammable. Thus, its storage and transportation is safe. It has low penetration rate through the Nafion membrane and excellent oxidation performance. During oxidation, it does not produce the CO intermediate, which can poison the catalyst. Therefore, among the numerous methanol alternative fuels studied, formic acid is most likely to replace methanol as the fuel in DMFC.

Keywords direct methanol fuel cell; methanol alternative fuel; ethanol; formic acid