

直接二甲醚燃料电池

邵玉艳 尹鸽平* 高云智 史鹏飞

(哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150001)

摘 要 在分析现有氢氧燃料电池和直接甲醇燃料电池存在的问题的基础上,介绍了一种新型燃料电池——直接二甲醚燃料电池的特点及其研究现状,还分析了直接二甲醚燃料电池的发展前景以及对于中国能源安全和可持续发展的意义。

关键词 直接二甲醚燃料电池 二甲醚 渗透性 可持续发展

Direct Dimethyl-ether Fuel Cell

Shao Yuyan, Yin Geping*, Gao Yunzhi, Shi Pengfei

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

Abstract On the basis analyzing the existing problems of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) and direct methanol fuel cell (DMFC), a new fuel cell, Direct dimethyl-ether fuel cell (DDFC), was introduced. The prospect of the development of DDFC and its significance to energy security in China and sustainable development were also analyzed.

Key words DDFC, DME, Crossover, Sustainable development

能源是国民经济的重要领域,是支撑现代经济的重要基础之一。传统的能源生产方式已经带来并将继续带来一系列的问题,如资源短缺、资源分布不平衡以及由此导致的国际冲突、环境污染、国际能源市场动荡对世界经济造成冲击等。因此人们致力于寻找新的能源和能源产生方式。排污少、效率高的燃料电池作为 21 世纪的新能源技术而备受瞩目,直接型导电聚合物燃料电池是这个领域的前沿,这一技术起于 1960 年,美国通用电气公司为美国宇航局开展研究并用于航天领域^[1]。从电池的燃料来看,这种燃料电池又可以分为以氢气为燃料的质子交换膜燃料电池(PEMFC)、以甲醇为燃料的直接甲醇燃料电池(DMFC)和其它一些有机小分子燃料电池。其中以前两者的研发较多。有关 PEMFC 的研究主要集中在燃料即氢的生产和储运^[2~8]、燃料电池催化剂^[9~14]、聚合物电解质膜^[15,16]以及电池的综合性能^[17]上。PEMFC 商品化面临的最大问题就是燃料即氢的生产和储运,在该方面目前采用的方式主要有两种:(1)高压气瓶储氢,这种方法的缺点在于体积比能量低。要想提高体积比能量,就必须增大气体压力,这就给气瓶和气阀的制备带来困难,并存在一定的安全隐患;(2)利用重整气给燃料电池进料,目前采用的主要方式可以分为甲醇重整和汽油重整,这必然带来燃料电池系统的复杂性,增加成本。对于直接甲醇燃料电池来说,燃料的储运很容易,但存在催化剂活性低且极易中毒的问题,尤其是甲醇在

邵玉艳 男, 25 岁, 博士生, 现从事燃料电池研究。*联系人, E-mail: yingphit@hit.edu.cn

2003-09-14 收稿, 2004-02-20 接受

阴阳极间渗透造成电池性能损失严重。于是人们尝试寻找其它的替代燃料以克服燃料电池的技术障碍,以早日实现燃料电池的商业化,其中以有机小分子居多。有人研究了直接乙醇燃料电池^[18,19],由于乙醇结构中存在 C - C 键,将其彻底电氧化生成 CO₂ 是相当困难的,该过程通常有各种副产物生成,比如醛和酯;也有人研究过二甲氧基甲烷(DMM)和三甲氧基甲烷(TMM)^[20-22],虽然两者分子中不存在 C - C 键,但氧化后有甲醇生成,燃料渗透造成电池性能降低的问题依然没有解决,并且两种有机物的来源不丰富,经济上不合算;甲酸^[23-27]和甲醛作电池燃料的能量密度低,并且甲酸有腐蚀性,甲醛化学性质不稳定,此外两者都有毒性。所以这些有机小分子都不太适宜作电池燃料。

最近,国外开始探索直接二甲醚燃料电池(Direct Dimethyl-ether Fuel Cell, DDFC),并取得了一定成果。

1 直接二甲醚燃料电池(DDFC)

二甲醚在常温常压下为气体,大约 5atm 就可以压缩成液体,有乙醚气味,熔点-141.5℃,沸点-24.9℃,气体相对密度 1.617(空气为 1),液体相对密度 0.661(20℃),溶于水、醇和醚,无毒。二甲醚可从石油、天然气、煤、生物质(biomass)等多种原料制得,被称为多来源、多用途能源。二甲醚中没有 C - C 键,燃烧过程中不会有黑烟产生,因此二甲醚是一种洁净能源。从一定意义上说,二甲醚还是一种可再生能源。

过去全世界二甲醚产量很低,其研究和应用并未引起重视。近年来,由于人们对清洁能源的渴求,美、日、欧、中、印等均在大力开发二甲醚的大规模生产技术,二甲醚作为能源受到前所未有的重视,国外纷纷开展二甲醚应用的研究,在这方面日本最为突出,为了促进日本国内二甲醚开发,日本几家大学和公司于 2000 年 9 月成立了日本二甲醚论坛(Japan DME Forum, <http://www.dmeforum.jp/eindex.html>),主要进行二甲醚开发中的协调和交流。为了促进二甲醚能源开发和利用中的国际合作,几家能源领域的跨国公司如 Air Products、Shell International、Haldor Topsøe A/S、BP、Mitsui & Co. Ltd.于 2001 年 3 月份在荷兰成立了国际二甲醚协会(IDA, International DME Association, <http://www.aboutdme.org/>)。据 IDA 公布的数据,二甲醚的大规模商业化可望在 2005 年实现,其单位能量价格将低于液化石油气、天然气等燃料。二甲醚作为燃料用于发电厂、汽车、家庭等日益受到重视。二甲醚作为燃料电池的燃料,也受到人们的关注。目前主要有三种方式实现二甲醚燃料电池:(1)二甲醚重整制氢^[28],替代甲醇或汽油,用于质子交换膜燃料电池;(2)二甲醚固体氧化物燃料电池(SOFC)^[28,29];(3)直接二甲醚燃料电池(DDFC)。本文主要介绍 DDFC。运用二甲醚氧化反应的 Gibbs 自由能,可以算出 DDFC 的理论电动势为 1.20V,与 DMFC(1.21V)的相当^[30],单从这方面就保证了 DDFC 与 DMFC 竞争的能力。在日本和美国,均有 DDFC 的研究,而在中国尚未见有关研究报道。

日本的研究单位主要在新能源与工业技术发展组织(The New Energy and Industrial Technology Development Organization, NEDO)的支持下开展了 DDFC 的研究工作。

日本茨城大学堤泰行等^[31]首次利用普通 H₂/O₂ 质子交换膜燃料电池(硬件)对气体进料方式的 DDFC 和 DMFC 进行对比研究,即在其它条件不变的情况下,将燃料 H₂ 分别换成甲醇和二甲醚。他们发现与 DMFC 一样,增大进料压力可以提高电池性能,当二甲醚的压力达到甲醇的 1.5

倍时, DDFC 与 DMFC 的性能相当。与 DMFC 不同的是, DDFC 的性能会随二甲醚浓度的降低而下降。随后堤泰行等研究了二甲醚在质子交换膜 Nafion112 和 Nafion117 中的透过性以及二甲醚在阴极的电氧化行为^[32~34]。实验中他们使用的膜电极(MEA)是: 50wt%的 Pt/C 催化剂, 担载量 $1\text{mg}/\text{cm}^2$, 电解质膜为 Nafion112 或 Nafion117, 采用热压的方法(165 °C, 8MPa, 5min)制成 MEA 电极。他们巧妙地采用 H_2/O_2 质子交换膜燃料电池研究了二甲醚在电池阴极氧化行为, 如图 1 所示, 在电池阳极通入氢气, 阴极通入氧和二甲醚的混合气。通过检测阴极所排气体中 CO_2 的量来测定二甲醚在阴极的氧化。

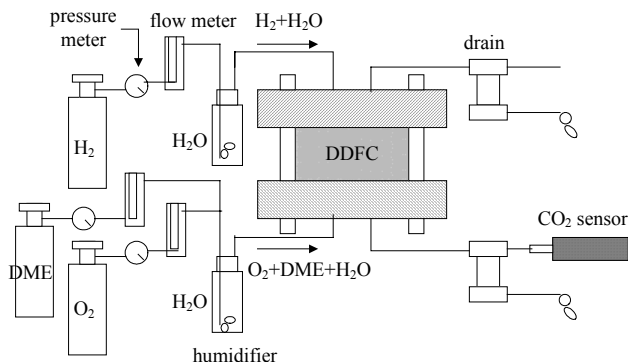


图 1 二甲醚在电池阴极氧化研究的测试设备^[34]

Fig.1 Test equipment of DME oxidation at cathode^[34]

研究表明, 当二甲醚的含量为 1%时, 电流密度在 $0.4\text{A}/\text{cm}^2$ 以下, 阴极侧几乎没有 CO_2 生成; 电流密度高于 $0.48\text{A}/\text{cm}^2$, 有极微量的 CO_2 生成, 且 CO_2 的生成量随电流密度的增大而增加。当二甲醚含量为 4%时, 电流密度在 $0.4\text{A}/\text{cm}^2$ 以下, CO_2 的生成量都很小。他们同时测量了二甲醚在阴极的氧化对电池电压的影响, 结果表明, 二甲醚含量 4%以下, 电流密度 $0.4\text{A}/\text{cm}^2$ 以下, 电池电压不会随二甲醚的加入而降低, 这在 DMFC 中是不可想象的, 表明二甲醚的加入并没有改变阴极电极电位, 故可防止阴极电位损失及阴极催化剂中毒, 可望使电池效率和寿命大大提高。二甲醚和甲醇透过量比较研究表明, 二甲醚在 Nafion112 和 Nafion117 两种质子交换膜中均有少量透过, 但其透过量比甲醇在同一电解质膜中的透过量小一个数量级, 二甲醚透过量随电流密度和二甲醚浓度的增加而增加^[32]。如前所述, DMFC 最大的技术障碍就是甲醇的渗透引起的电池性能的降低, 而对于 DDFC 来说这一问题可得到有效控制。究其原因可能有两个^[35~37]: (1)二甲醚的分子比甲醇大, 比较难以透过质子交换膜; (2)二甲醚在阴极的吸附能力低于氧的吸附, 使得二甲醚不在阴极发生吸附或吸附量太少。

堤泰行等还对 Pt/C 和 PtRu/C 用作 DDFC 阳极催化剂进行了比较研究, 特别是在不同运行温度下的催化活性差别。其结果表明^[33], 运行温度在 90 °C 以下, Pt/C 显示高于 PtRu/C 的活性; 而当温度上升到 100 ~ 130 °C, 则是 PtRu/C 活性明显大于 Pt/C。他们还由此提出一个可以获得 DDFC 最大输出功率的运行条件: 阳极采用 Pt27(wt)%-Ru13(wt)%/C 催化剂, 担量为 $1\text{mg}(\text{金属})/\text{cm}^2$ 时, 130 °C, 0.45MPa 的二甲醚进料, 输出功率可达 $0.15\text{W}/\text{cm}^2$ (电流密度为 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$, 电池电压为 0.3V)。

堤泰行等借鉴甲醇电氧化的研究思想和方法, 研究了二甲醚在 Pt/C 和 PtRu/C 上的电氧化

行为。他们发现,二甲醚氧化后除了主要的生成物 CO_2 外,还有甲酸生成,但无甲醇和甲醛,并由此初步给出了二甲醚的电氧化机理,如图 2。

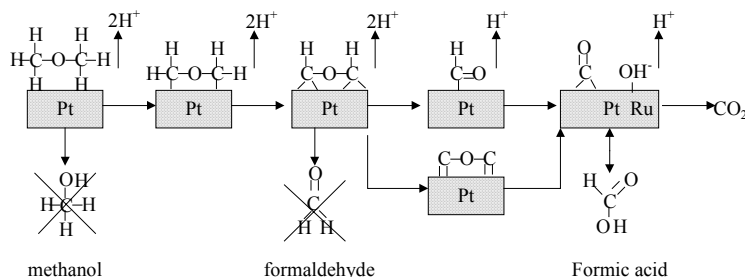


图 2 二甲醚电氧化机理^[30]

Fig.2 The schematic of DME oxidation mechanism^[30]

日本横滨国立大学的太田健一郎等也开展了 DDFC 阳极催化剂的研究,比较了 Pt/C 和 PtRu/C 催化剂对二甲醚的催化活性。他们发现,在 50~70 的范围内,电极电位在 0.55V(vs. RHE)以上, Pt/C 显示更高的活性;而电极电位在 0.55V(vs. RHE)以下, PtRu/C 的活性更好^[36]。他们还研究了另外几种二元催化剂对二甲醚电氧化的催化活性, Mo、Sn 的加入能显著提高 Pt/C 的催化活性,而 W、Ni、Cr、Co 则不能。

美国宾夕法尼亚州立大学电化学引擎中心(<http://mtr11.me.psu.edu/>, The Electrochemical Engine Center, The Pennsylvania State University, USA)的 Mench 等也在进行 DDFC 研究^[38],他们把研究目标放在便携式 DDFC 上,认为 CO 在阳极催化剂上的吸附是 DDFC 技术中的关键障碍,因此催化剂的选择和设计在 DDFC 中显得尤为重要。

戴姆勒-克莱斯勒公司的 Muller 等^[37]比较了 DDFC 和 DMFC 的性能,他们用相同的电池硬件,分别用二甲醚和甲醇给燃料电池供料,研究各自的性能。电池基本组成为: PtRu/C 阳极催化剂(4mg/cm²)、Pt/C 阴极催化剂(4mg/cm²)、Nafion117 膜,热压成 MEA 电极。DDFC 和 DMFC 的电流-电压行为和法拉第效率如图 3 所示,可以看出 DDFC 的开路电压(930mV)远高于 DMFC

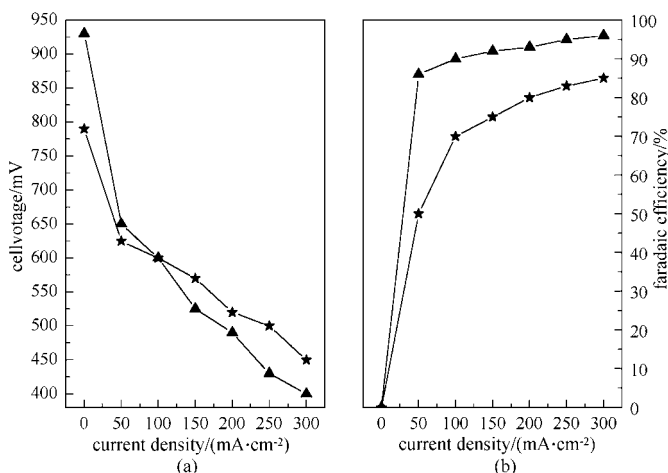
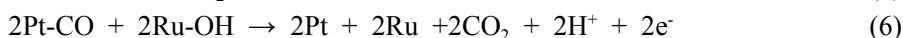
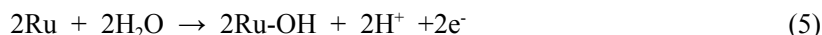
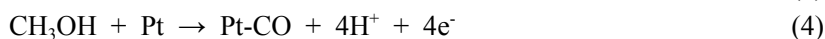
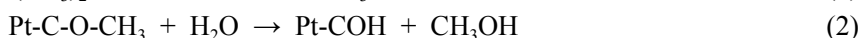


图 3 DDFC(▲)和 DMFC(●)的极化曲线(a)和法拉第效率(b)^[37]

Fig.3 Polarization curve (a) and faradaic efficiency (b) of direct oxidation fuel cell using DME (▲) and methanol (●) as the fuel respectively and air as oxidant, with DME concentration of 1.5mol/L and methanol 1.0mol/L, at temperature of 130 °C^[37]

(790mV), 这表明了 DDFC 中, 燃料的渗透效应小; DDFC 的法拉第效率在研究范围内始终高于 DMFC, 尤其在低电流密度下, DDFC 表现出相对更高的法拉第效率; 电流密度低于 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, DDFC 的电池电压高于 DMFC。这些研究结果表明, DDFC 的性能优于 DMFC, 尤其是工作电流密度较低的情况下。他们也发现: 二甲醚可穿过质子交换膜发生类似于甲醇的渗透, 但不在阴极氧化; 在电池开路状态下, 阴极没有 CO_2 , 说明二甲醚不会在酸性膜中水解; 而在电池负载的情况下阴极有 CO_2 产生, 这归因于二甲醚在阳极氧化的中间产物透过电解质膜, 而后在阴极氧化; 此外, 电池负载的情况下, 阳极有少量的甲醇产生。Muller 等用循环伏安法在传统三电极体系(电解质为 0.1mol/L 的硫酸)中研究了二甲醚在抛光铂电极上的电氧化行为。研究表明, 二甲醚对氢吸附的抑制作用不强, 这说明二甲醚在 Pt 上的吸附强度弱于氢, 与甲醇有很大的不同; 二甲醚的起始氧化电位低于甲醇约 50mV 。他们根据上述研究结果提出二甲醚在质子膜燃料电池环境下、针对 PtRu/C 催化剂的氧化机理如下:



总反应为:



显然这一机理是由甲醇的电氧化机理类推得到的。堤泰行等则测出在 DDFC 的阳极(采用 Pt/C 催化剂)产生的甲酸含量几乎随电流密度线性增大^[35]。二甲醚与甲醇组成、结构上的不同必将导致电氧化机理的不同。所以有关二甲醚电氧化机理的研究有待深入进行。

2 中国发展二甲醚能源的前景和意义

随着中国的经济发展和社会进步, 中国对能源的消耗增长非常迅速, 并且这一增长的势头还在加速, 能源消费的绝对量已超过日本, 成为仅次于美国的世界第二大能源消费国。中国能源的资源储量和消费结构的矛盾非常突出^[39,40]。从资源储量上来说, 中国的石油和天然气资源相对匮乏, 从 1993 年起, 我国已从石油净出口国变为净进口国, 且这种石油短缺状况呈逐年递增态势。2000 年, 我国进口原油 7000 万吨, 成品油 3000 万吨。据专家预测, 到 2005 年, 我国石油进口量将达到 11500 万吨, 2010 年将达到 15000 万吨。因此, 今后我国对能源的需求完全建立在石油和天然气的进口上是危险的和不可靠的, 必须执行多元化能源政策。中国的煤炭储量相对丰富。在中国已探明的一次性能源总量中煤占 96%, 每年产量占世界产量的 35% 左右, 达 12~13 亿吨。在能源产业方面, 煤炭的开发和综合利用必将成为我国国民经济可持续发展的重要支柱。2000 年我国煤的一次能源消费量占 63%, 而世界平均值仅占 25%, 绝对量消耗仅次于美国。因此, 尽快采用高效洁净煤技术, 将煤炭转化为二次能源, 对于我国经济发展、环境保护与生态平衡具有重要意义。随着煤化工和碳一化学的发展, 人们越来越关注煤作为替代石油资源的新途径。

由于二甲醚的清洁性, 并且可以广泛应用于能源领域, 包括替代汽、柴油作内燃机燃料、

替代液化石油气作为民用燃料、替代煤和天然气作为电厂燃料、替代氢气和甲醇作电池燃料，世界上一些能源消耗大国，尤其是能源短缺的国家都在大力发展二甲醚生产和应用技术，已建和正在建立大型工业化二甲醚生产装置。日本东洋工程公司已完成每年 250 万吨的二甲醚装置；日本多家财阀成立的合资公司计划在澳大利亚建设的每年 140~240 万吨的二甲醚项目定于 2006 年投产；日本 NKK 公司与三菱化工合资在印度兴建大型二甲醚项目；我国宁夏银川正在筹划引进 Air Product and Chemical 公司的技术，兴建每年 83 万吨的二甲醚项目。

二甲醚可以从煤炭中大量合成，目前由煤合成二甲醚的技术已相当成熟^[41]。因此，鉴于中国的煤炭资源优势，作为二次能源，二甲醚有着广阔的发展前景。同时，发展二甲醚二次能源，对于缓和中国的能源短缺和消费结构的矛盾非常必要。

3 结束语

从 DDFC 研究的一些初步结果可以看出 DDFC 除了具有一般燃料电池清洁、高效等优点外，还有它自身的特点和优势：

(1)二甲醚的来源丰富，且多样化，大规模生产的成本低，保证了 DDFC 的经济性及其大规模应用不会受到能源短缺的限制；

(2)二甲醚物理性质与液化石油气和天然气相似，储运方便，可以与现有的液化石油气和天然气基础设施相兼容，降低了 DDFC 的商业化成本；也大大降低了这种新燃料进入能源市场的门槛，使其更容易被生产商接受，更容易达到消费者的要求，这是二甲醚燃料电池优于氢气燃料电池的地方；

(3)二甲醚在电解质膜中的渗透造成的电池能量损失小，与 DMFC 相比，可提高电池的法拉第效率和电池寿命；

(4)二甲醚是以压缩气体的形式存放，燃料电池系统中可以省去燃料加压泵等部件，因此，DDFC 系统简单，可以提高电池的整体效率；

(5)二甲醚无毒性(优于甲醇、甲醛)，无腐蚀性(优于甲酸)，能量密度高，一个二甲醚分子经过电化学氧化可以提供 12 个电子的电量，是甲醇的 2 倍。

由此可见，将二甲醚能源与燃料电池技术结合，发展直接二甲醚燃料电池有利于发挥中国煤炭资源丰富的能源优势，不仅对于解决中国能源短缺和能源结构不合理有积极的作用，而且对于环境和可持续发展意义重大。

参考文献

- [1] 于景荣, 邢丹敏, 衣宝廉 等. 电化学, 2001, 7(4): 385~395.
- [2] C Liu, H M Cheng, M S Dresselhaus et al. Science, 1999, 286: 1127~1129.
- [3] A C Dillon, K M Jones, M J Heben et al. Nature, 1997, 386: 377~379.
- [4] G P Dai, M Liu, H M Cheng et al. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002, 5(4): E13~E15.
- [5] 林克芝, 徐艳辉, 任 伟 等. 电源技术, 2002, 26(4): 314~320.
- [6] 张新荣, 史鹏飞. 电池, 2002, 32(5): 266~268.
- [7] Y Chen, C A C Sequeira, Q Wang et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28(3): 329~333.
- [8] 王尔德, 胡连喜. 粉末冶金技术, 2002, 20(3): 135~139.
- [9] 张新朋, 蒋淇忠, 马紫峰. 电源技术, 2002, 26(3): 180~183.
- [10] 崔梅生, 郭 耘, 黄小卫 等. 稀有金属, 2002, 26(6): 487~492.

- [11] 刘明义, 何源清, 毛宗强 等. 电源技术, 2002, 26(S1): 247~249.
- [12] B L Yi, H MYu, H M Zhang et al. Precious Metals, 2002, 23(3): 1~7.
- [13] E Antolini. Materials Chemistry and Physics, 2003, 78(3): 563~573.
- [14] D C Papageorgopoulos, M Keijzer, F A de Bruijin. Electrochim. Acta, 2002, 48(2): 197~204.
- [15] T H Yang, Y G Yoon, K H Yoon et al. Journal of Power Sources, 2002, 106(2): 328~332.
- [16] 何 燕, 周震涛. 电池, 2002, 32(3): 168~170.
- [17] C Lamy, A Lima, J M Leger et al. J. Power Sources, 2002, 105(2): 283~296.
- [18] V Mehta, J S Cooper. J. Power Sources, 2003, 114(1): 32~53.
- [19] T Ioannides, S Neophytides. J. Power Sources, 2000, 91(2): 150~156.
- [20] S R Narayanan, E Vamos, R Knieler et al. J. Electrochem. Soc., 1997, 144: 4195~4200.
- [21] Y Wu, T A Zawodzinski, M C Smart et al. in Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion-batteries, Capacitors and Fuel Cells. Ed. by D S Ginley, E Boston, MA, Materials Research Society Symposia Proceedings. Vol.496: 223.
- [22] J T Wang, W F Lin, R F Savinell et al. Electrochim. Acta, 1998, 43(24): 3821~3828.
- [23] M Weber, J T Wang, R F Savinell et al. J. Electrochem. Soc., 1996, 143(7): L158~L160.
- [24] C Rice, A Wieckowski, T Barnard et al. J. Power Sources, 2002, 111(1): 83~89.
- [25] P Waszczuk, T M Barnard, A Wieckowski et al. Electrochemistry Communications, 2002, 4(7): 599~603.
- [26] C Rice, S Ha, A Wieckowski et al. J. Power Sources, 2003, 115(2): 229~235.
- [27] Y W Rhee, S Y Ha, R I Mase. J. Power Sources, 2003, 117(1): 35~38.
- [28] 黎汉生, 王金福. 石油化工, 2003, 32(4): 343~347.
- [29] E P Murray, S J. Harris, H Jen. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(9): A1127~A1131.
- [30] Y Tsutsumi, Y Nakano, S Yamasita et al. Electrochemistry, 2002, 70(12): 984~987.
- [31] Y Tsutsumi, T Satou, A Yasizawa. XII International Symposium on Alcohol Fuels. Beijing, Tsinghua University Press, 1998: 403~408.
- [32] 中野康宏, 横堀一男, 堤泰行 等. 第 43 回日本電池討論会講演要旨集. 日本福岡, 2002: 530~531.
- [33] 堤泰行, 原口忠男, 尾谷修一 等. 2002 年日本新能源与工业技术发展组织研究报告文集. 日本东京: 2002(B): B27.
- [34] 村上敬彦, 佐藤泰之, 堤泰行 等. 第 43 回日本電池討論会講演要旨集. 日本福岡, 2002: 528~529.
- [35] 堤泰行, 中野康宏, 为我井尚明 等. 日本福岡, 2002: 526~527.
- [36] 劉 岩, 光島重德, 太田健一郎 等. 第 43 回日本電池討論会講演要旨集. 日本福岡, 2002: 568~569.
- [37] J T Muller, P M Urban, D P Wilkinson et al. J. Electrochem. Soc., 2000, 147 (11): 4058~4060.
- [38] S H He, C Y Wang, M M Mench et al. © 2003 The Electrochemical Society, Inc., 2003: Abs. 1040.
- [39] 倪维斗, 靳 晖, 李 政 等. 节能与环保, 2002, 6: 10~15.
- [40] 方德巍, 怀德才. 中国煤炭, 2003, 29(3): 48~64.
- [41] 安军信. 石化技术与应用, 2001, 19(6): 389~392.