

铂碳电极苯/水体系阴极反应规律的研究

俞英, 黄海燕

(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 102249, 北京)

摘要: 以铂碳电极为基础,研究了苯/水体系阴极电催化加氢反应的动力学基本规律,考察了反应温度、阴极电势等因素对苯加氢反应的影响. 电解反应的结果表明:随着原料中苯蒸气质量分数的增加,苯加氢电流呈逐渐增加的趋势,当苯蒸气的质量分数增至 25% 左右时,苯加氢电流的上升趋势减缓;随着反应温度的升高,苯加氢电流持续增加,苯加氢反应的表观活化能为 32.88 kJ/mol,析氢反应的表观活化能为 18.08 kJ/mol;随着阴极电势的增加,加氢电流在 -1.0 V 出现一个最大值,而后略有下降.

关键词: 电催化; 苯加氢; 电极

中图分类号: TK91 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)08-1040-04

Preparation of Electrode for Electrocatalytic Hydrogenation of Benzene

YU Ying, HUANG Haiyan

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China Petroleum University, Beijing 102249, China)

Abstract: The electrochemical coupling of water electrolysis and benzene hydrogenation reaction on platinum carbon electrode is studied. The influence of the reaction temperature and the cathode potential on benzene hydrogenation are investigated. The results of electrolysis experiments show that the current of benzene hydrogenation increases as the mass fraction of benzene increases, and the increasing tendency slows down when the mass fraction of benzene reaches 25%. The current of benzene hydrogenation continuously increases as the reaction temperature increases. The activation energy of hydrogenations reaction is 32.88 kJ/mol and the activation energy of hydrogen evolution reaction is 18.08 kJ/mol. The hydrogenation current reaches a peak value at the cathode potential -1.0 V and then has a slight drop.

Keywords: electrocatalytic; benzene hydrogenation; electrode

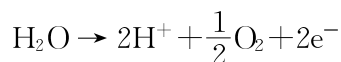
氢能因其清洁、高效、丰富,被认为是新世纪最具潜力的无污染、环保型绿色能源. 氢能链条中最重要的 2 个环节是制氢和储氢,这 2 个环节一般是分开进行的. 传统的液化储存、金属氢化物储氢和高压压缩储氢技术虽相对较成熟,但尚不适合长距离、大规模氢能输送. 液态有机烃(苯或甲苯)作为储氢介质具有储氢量大(储氢质量分数 6.18%~7.19%)、易于输运及加氢-脱氢可逆性好(可反复循环,稳定时间约 20 年)的特点,是一类具有潜在应用前景的新型储氢材料^[1-4]. 传统的制氢过程之一是电解水阴

极析氢,若将水电解的阴极过程与有机烃的加氢过程复合,让有机物在阴极原位加氢,有望开发出电解水制氢-有机物加氢储存合二为一的新方法,并可解决氢的高效储存难题^[5-6].

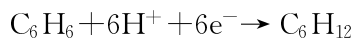
利用电化学过程实现水电解制氢与苯电催化储氢的耦合原理如下:在进行耦合反应时,阳极发生的是水电解生成氧气和氢质子,氢质子(或是 H_3O^+) 在电场作用下迁移到阴极,氢质子在阴极电极表面得到电子形成吸附在电极表面的氢原子,吸附的氢原子可与同样吸附在电极表面的苯原子发生加氢反

应,同时2个氢原子可结合生成氢气,或再得到1个电子和另1个氢质子生成氢气^[5-6]:

阳极



阴极



水电解-苯加氢复合过程是氢能研究的新思路,国内外对于此方面的研究刚刚起步。Itoh等^[5]对水电解与苯加氢以及它们之间的耦合进行了系统的研究,研究内容包括单独的水电解析氢反应、苯的催化加氢及电解水提供质子的苯电化学加氢反应,他们发现苯在Pt-Rh电极表面发生电化学加氢,同时也同氢分子发生非电化学加氢反应。作者所在的氢能研究小组申请了制氢/储氢一体化技术的专利^[7],并研究了一体化过程中不同电极的制备条件、反应规律、反应条件和抑制析氢的性能^[6]。

本文研究了在苯水体系中应用铂碳电极进行电催化苯加氢反应的基本规律,前期实验结果发现较适当的电解条件为:电解液硫酸的浓度为0.5 mol/L,水蒸气的质量分数约为10%,载气总流量为200 mL/min。在此基础上考查了对电化学反应速率影响较为显著的3个因素——反应物浓度、反应温度、阴极电势,对电催化苯加氢反应过程进行了全面分析。

1 实验

1.1 试剂及电极制备

本实验采用的Nafion117膜为杜邦公司生产;试剂苯、硫酸、去离子水均为市售商品(分析纯);镀铂碳布是由北京有色金属研究总院采用离子束溅射法制备的单面镀铂碳布。

离子束溅射的工艺条件是:溅射电流0.8 A,溅射电压250 V,氩气气压2~4 mPa,溅射时间15 min。碳布的镀铂量为60 g/m²,镀铂碳布的扩散电极就是将镀铂碳布与预处理后的Nafion膜压制成的扩散电极——铂碳电极。

1.2 电解反应及工作条件

电解装置见文献^[6],电极面积10 cm²,以银-氯化银为参比电极,铂网为辅助电极。本实验使用电化学工作站CHI650A通过测定恒电位电解(BEC)曲线来测量反应电流*i*,*i*是加氢电流*i_h*和析氢电流*i_e*的总和,表示苯加氢反应和析氢副反应叠加后的

总反应速度。用气相色谱测定电解反应混合物中反应产物及副产物的含量,并计算各电极电势下的电流效率。可将ln*i*对1/*T*作图得直线的斜率求出表观活化能。

2 结果与讨论

2.1 苯的质量分数对反应速率的影响

通过测量BEC曲线得到铂碳电极上不同苯蒸气质量分数下的反应电流,选取电位-0.8 V时的实验数据进行分析,如图1所示。随着苯蒸气质量分数的增加,传质推动力增大,使得扩散到电极表面的苯分子数增加,反应速率加快。在一定范围内,反应速率随苯蒸气的质量分数增加而显著提升。该现象仅存在于一定范围内,原因是本实验中的电催化苯加氢反应速率不仅仅与反应物浓度有关,还受到其他因素的影响。苯分子的浓度增至一定值后,传质推动力足够大,此时的传质速度不会因为反应物浓度增加而有较大变化。此后,在其他条件不变的情况下,反应物浓度的增加对反应速率的促进作用减弱,反应速率更多地受到电极反应过程中其他相关因素的影响。因此,当苯蒸气的质量分数增加到25.76%时,加氢电流的上升趋势变缓。

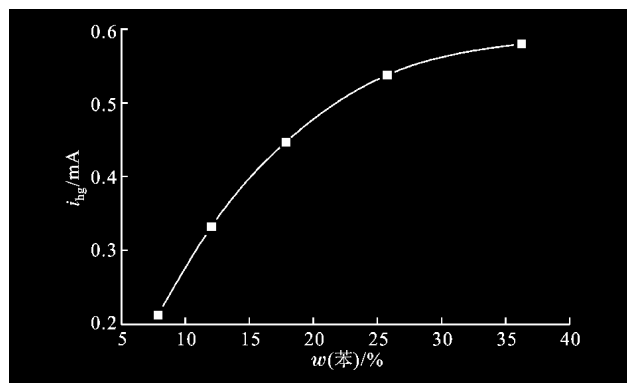


图1 铂碳电极上反应物苯的质量分数对加氢反应速率的影响

2.2 反应温度对反应速率的影响

通过测量BEC曲线得到铂碳电极上不同反应温度下的反应电流,选取恒电位-0.8 V时的实验数据进行分析,如图2所示。随着反应温度的升高,加氢电流呈现稳定增加的趋势。本实验中,电极表面存在2个竞争反应:苯加氢反应和析氢反应。将电流的对数对温度的倒数作图,如图3和图4所示,求解得到铂碳电极上苯加氢反应的表现活化能为32.88 kJ/mol,析氢反应的表现活化能为18.08 kJ/mol。

通过比较铂碳电极上苯加氢反应和析氢反应的表观活化能可以看到,苯加氢反应表观活化能较大,其反应竞争性比析氢反应差,电极反应的电流效率较低。此外,反应温度升高会使反应速率增加,其中活化能较大的反应相对于活化能较小的反应对温度变化更为敏感,反应速率较后者增加得更快,这表现为苯加氢反应的竞争性随反应温度升高而增加,即电流效率随温度的升高而增加。

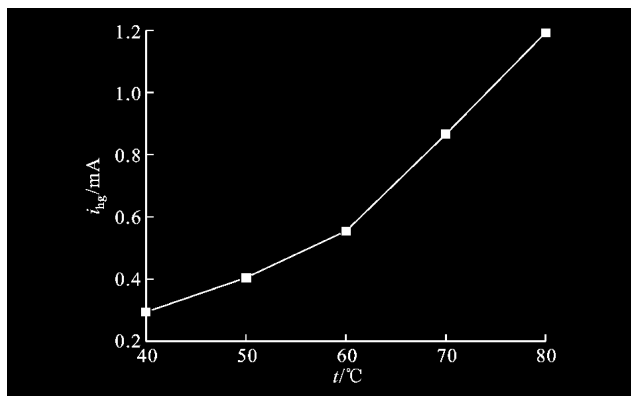


图2 铂碳电极上不同反应温度对苯加氢反应的影响

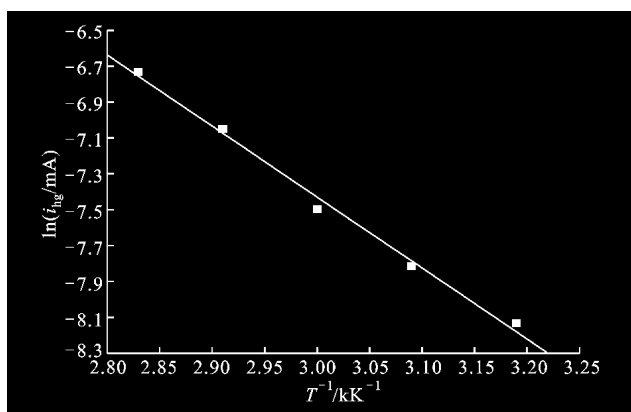


图3 铂碳电极上苯加氢电流-温度特性图

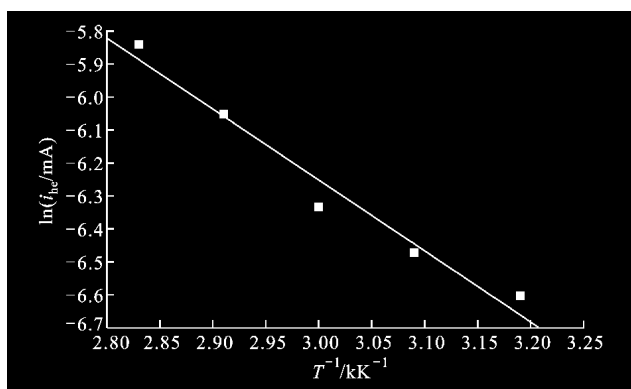


图4 铂碳电极上的析氢电流-温度特性图

2.3 阴极电势对反应速率的影响

与一般化学反应不同,电化学反应的速率是和

电极电势相关的,有时电极电势少量的变化会引起反应速率呈数量级倍数的增长。对于电极上存在多个反应竞争的情况,可通过控制电极电势来控制电极反应速率的大小以及抑制不希望发生的副反应,提高电极的选择性。测量 BEC 曲线得到铂碳电极上不同阴极电势下的电催化苯加氢反应电流,如图 5 所示。由图 5 可以看出,反应电流随电势的增加增长显著,而加氢电流在 -1.0 V 时出现一个最大值,而后略有下降。从电化学理论可知,反应速率随电极电势的增大而增大,实际的结果是加氢电流出现了极大值,这主要是由于高电势时,析氢反应产生的气泡将影响苯在电极上的吸附,使得电极表面苯的有效吸附量降低,同时氢原子复合生成氢气,降低了反应中所需的氢原子,导致反应速率随电极电势的增加而变小。

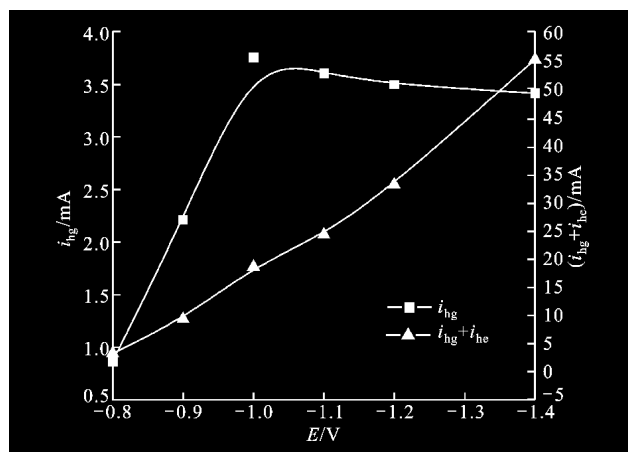


图5 不同阴极电势对苯加氢反应的影响

3 结 论

铂/碳电极上苯/水体系阴极电催化加氢反应的基本规律如下:

(1)随着苯蒸气质量分数的增加,加氢电流呈逐渐增加的趋势,当苯蒸气的质量分数增至 25% 左右时,加氢电流的上升趋势减缓;

(2)随着反应温度的升高,加氢电流持续增加,苯加氢反应的表观活化能为 32.88 kJ/mol ,析氢反应的表观活化能为 18.08 kJ/mol ,苯加氢反应的竞争性不及析氢反应,而同时加氢反应的竞争性随反应温度的上升而有所增强;

(3)随着阴极电势的增加,加氢电流在 -1.0 V 时出现一个最大值,而后略有下降,而析氢电流持续增加。

参考文献:

- [1] PATZELT G, WANNER M. Large-scale hydrogenation liquefaction in Germany [J]. *International Journal Hydrogen Energy*, 1994, 19 (1): 53-59.
- [2] TAN T, SEKIGUCHI N, SAKAI M, et al. Optimization of solar hydrogen system based on hydrogen production cost [J]. *Solar Energy*, 2000, 68(2): 143-149.
- [3] KIVANA D, CHAOUKI J, KUSOHORSKY D, et al. Catalytic storage of hydrogen: hydrogenation of toluene over a nickel/silica aerogel catalyst in integral flow conditions [J]. *Applied Catalysis*, 1988, 42(1): 121-130.
- [4] GRUNENFELDER N F, SCHVCAN T H. Seasonal storage of hydrogen in liquid organic hydrides: description of the second prototype vehicle [J]. *International Journal Hydrogen Energy*, 1989, 14 (8): 579-586.
- [5] ITOH N, XU W C, HARA S, et al. Electrochemical coupling of benzene hydrogenation and water electrolysis [J]. *Catalysis Today*, 2000, 56(1/3): 307-314.
- [6] HUANG Haiyan, YU Ying, WANG Jing. Study of gas diffusion electrodes for coupled reaction of electrocatalytic benzene hydrogenation and water electrolysis [J]. *Petroleum Science*, 2005, 2(1):86-89.
- [7] 俞英,黄海燕. 制氢与储氢一体化的方法:中国, 200410033882.8 [P]. 2004-04-15.

(编辑 刘杨 赵大良)