

## 二甲醚的电催化氧化反应

王世忠<sup>1</sup>, Tatsumi ISHIIHARA<sup>2</sup>

(1 厦门大学化学系, 福建厦门 361005; 2 大分大学应用化学系, 大分 870-1192, 日本)

**摘要:** 考察了负载于镓酸镧基电解质上的镍电极与镍-钐掺杂氧化铈复合电极电催化二甲醚氧化反应的特性. 结果表明, 反应的主要产物均为 CO, H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>, 同时生成少量完全氧化的产物 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>. 在开路电位下二甲醚发生裂解反应, 生成的 CO, H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 三种主要产物的比例接近于 1. 在有电泵氧存在下, 二甲醚的电催化氧化反应强烈地依赖于阳极及电解质材料的组成. Ni/La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> 界面上发生的主反应是二甲醚的部分氧化, 且存在有严重的积碳现象. 电极中掺入 SDC (15% Sm<sup>3+</sup>-掺杂的 CeO<sub>2</sub>) 后, 二甲醚完全氧化性能明显增强; 随着电流的增大, 氢的生成速率显著减小, 并生成大量的 H<sub>2</sub>O. 采用掺钐镓酸镧基电解质后, Ni/SDC 主要表现为催化二甲醚部分氧化反应, 且显著抑制了积碳的发生. Ni/SDC/La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.11</sub>Co<sub>0.09</sub>O<sub>3</sub> 上二甲醚电催化氧化反应的主要产物为 1:1 的 CO 和 H<sub>2</sub>. 掺钐电解质引起 Ni/SDC 具有特殊的催化性能, 可能与电解质中 p 型电导的存在有关.

**关键词:** 二甲醚, 氧化, 电催化, 固体氧化物燃料电池, 阳极, 镍

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Electrocatalytic Oxidation of Dimethyl Ether

WANG Shizhong<sup>1\*</sup>, Tatsumi ISHIIHARA<sup>2</sup>

(1 Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;

2 Department of Applied Chemistry, Oita University, Oita 870-1192, Japan)

**Abstract:** As potential fuel for solid oxide fuel cells, electrocatalytic oxidation of dimethyl ether (DME) was studied on nickel and nickel-samarium-doped CeO<sub>2</sub> composite anodes supported on series lanthanum gallate electrolytes. The reaction was characterized in a single solid oxide fuel cell, and the electrolytes were La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.11</sub>Co<sub>0.09</sub>O<sub>3</sub> (LSGM C9), La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.13</sub>Co<sub>0.07</sub>O<sub>3</sub> (LSGM C7), La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.15</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> (LSGM C5), and La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (LSGM). The composition of composite anode was 75% Ni+25% SDC (SDC — 15% Sm<sup>3+</sup>-doped CeO<sub>2</sub>). The main products were CO, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> with small amounts of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. DME was decomposed into CO, H<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> under open circuit voltage. The product distribution depended strongly on the composition of anode and electrolyte. The major reaction on Ni/LSGM was partial oxidation of DME, and significant coke deposition was observed during the reaction. With the addition of SDC into Ni anode, complete oxidation was preferred on the catalyst. The formation rate of H<sub>2</sub> decreased with the increase of current on Ni/SDC/LSGM, and large amount of H<sub>2</sub>O was formed in the reaction. While using Ce-doped LSGM electrolytes, the major reaction changed to partial oxidation of DME, and the coke deposition was significantly decreased. The main products on Ni/SDC/LSGM C9 were CO and H<sub>2</sub>. The special property of Ce-doped LSGM electrolyte could be due to the high p-type conductivity. Ni/SDC/LSGM C is a kind of ideal anode for electrocatalytic partial oxidation of DME.

**Key words:** dimethyl ether, oxidation, electrocatalysis, solid oxide fuel cell, anode, nickel

收稿日期: 2003-01-14. 第一作者: 王世忠, 男, 1970 年生, 博士, 副教授.

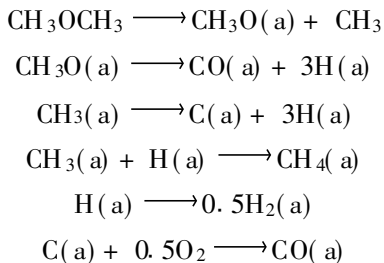
联系人: 王世忠. Tel: (0592)2184968; E-mail: shizwang@sohu.com.

基金项目: 日本教育部资助项目(12307).

固体氧化物燃料电池是一种能量转换装置,可以高效地将化学能直接转换为电能. 该装置除具有高效、环境友好、高可靠性及模块化等优点外,还具有可用燃料多样化的特点. 除氢以外,甲烷、甲醇和丁烷等均作为电池的燃料被进行了初步研究<sup>[1,2]</sup>. 二甲醚可能是另外一种潜在的替代燃料. 同氢相比,二甲醚容易液化,在实际操作条件下以液态存在,便于储存及运输. 同时,二甲醚在氧化气氛下具有较高的活性,可以直接作为燃料利用,避免使用复杂的重整装置.

Wang 等<sup>[3]</sup>率先报道了以二甲醚为燃料的 Ni/La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>/Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 电池的性能. 初步结果表明,二甲醚是一种优良的中温固体氧化物燃料电池燃料. 在高温(1 073 K)下电池的性能与以氢为燃料时相近,但随着温度的降低,以二甲醚为燃料的电池的性能显著低于氢电池. 因此,镍电极电催化二甲醚氧化的活性有待进一步提高.

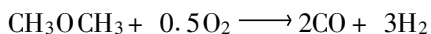
二甲醚的氧化可能通过两种机制进行:一种为二甲醚的分解<sup>[4-9]</sup>及分解产物的进一步氧化或分解,另一种为二甲醚的直接氧化. Solymosi 等<sup>[4-6]</sup>在 K 修饰的 Rh(111) 表面通过 TPD 及 HREELS 观察到吸附的 CH<sub>3</sub>O 及 CH<sub>3</sub> 物种,并且吸附的物种进一步解离为 CO 和 H<sub>2</sub>. 具体的步骤可以表述为:



其中 a 表示吸附物种. 其他的吸附中间体,如 CH<sub>x</sub>-O-CH<sub>x</sub> 同样可能存在于 Rh(111) 表面. Francisco<sup>[9]</sup>利用量化计算研究了二甲醚的氧化反应,发现分子氧直接夺取二甲醚的氢相对于二甲醚的 C-O 键裂解要容易得多. 因此,在氧气存在下,二甲醚的反应可能通过失氢过程进行.

以 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂时,二甲醚氧化在 673~723 K 下的转化率可达 100%; γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 6% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 同样具有较高的催化活性<sup>[10]</sup>.

二甲醚的部分氧化反应



被认为是一种潜在的制氢过程,可为燃料电池提供

燃料氢. 该过程具有操作温度低、二甲醚易储存和处理等优点.<sup>[11,12]</sup>

Wang 等<sup>[13]</sup>发现,负载于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 LaGaO<sub>3</sub> 系列载体上的多种金属对二甲醚部分氧化具有高的催化活性,反应产物强烈地依赖于活性金属及载体. 在氧化铝负载的催化剂上,生成的主要产物为 CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, HCHO, CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O; 但 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.15</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> 负载的催化剂上无 HCHO 生成. 本文研究了负载于 LaGaO<sub>3</sub> 系列电解质载体的纯镍及镍-钐掺杂的氧化铈阳极催化剂上二甲醚的电催化氧化反应.

1 实验部分

实验采用厚度为 0.3 mm, 直径为 17 mm 的 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.11</sub>Co<sub>0.09</sub>O<sub>3</sub> (LSGMC9), La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.13</sub>Co<sub>0.07</sub>O<sub>3</sub> (LSGMC7), La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.15</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> (LSGMC5) 和 La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (LSGM) 圆片作为电解质,电解质的合成采用固相合成法<sup>[11]</sup>. 阳极催化剂为纯镍电极或 75% Ni+25% SDC 金属陶瓷 (SDC 为 15% Sm<sup>3+</sup> 掺杂的 CeO<sub>2</sub>). 镍电极为粒度为 10 μm 的氧化镍粉末, Ni+SDC 金属陶瓷以粒度为 10 μm 的 SDC 粉末及硝酸镍为原料采用浸渍法制备. Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> (SSC) 阴极参照文献<sup>[1~3]</sup>制备. 阴极和阳极分别采用丝网印刷技术制备于电解质的两侧,阳极的焙烧条件为 1 473 K/1 h, 阴极的焙烧条件为 1 273 K/0.5 h. 电极的有效面积均为 0.5 cm<sup>2</sup>.

反应装置如图 1 所示. 阴极、阳极、电解质三合一片分别用玻璃胶粘在两根氧化铝管的末端,电极

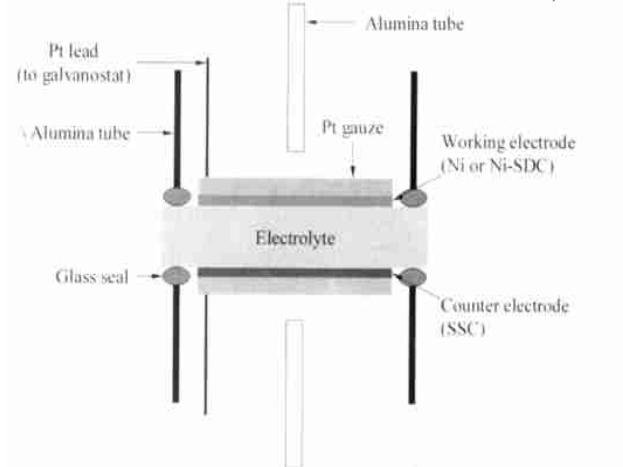


图 1 二甲醚电催化氧化反应装置

Fig 1 Set-up for electrocatalytic oxidation of dimethyl ether

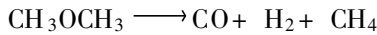
上面铺有铂导电网, 由铂丝引入恒电流仪, 在外电路接通的情况下氧气由阴极向阳极传输, 电泵氧在阳极室与还原气体反应. 阴极和阳极的反应气体由氧化铝管输送至电极表面. 阳极反应物为  $N_2$  (25 ml/min)- $CH_3OCH_3$  (25 ml/min) 混合物, 阴极反应物为纯  $O_2$  (100 ml/min).

反应中的电流利用 HA-303 型恒电流仪 (Hokuto Denko) 施加. 反应产物用带 TCD 检测器的岛津色谱检测.  $CO$ ,  $H_2$  和  $CH_4$  用 5 Å 分子筛在室温下分离,  $CO_2$ ,  $HCHO$  和  $CH_3OCH_3$  用 Porapak-Q 在 398 K 下分离. 产物中的  $H_2O$  用氧平衡估算, 误差约为 10%.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ni/LSGM 界面上二甲醚的氧化反应

图 2 为二甲醚在 Ni/LSGM 界面上氧化反应产物随电流变化的曲线. 可以看出, 反应的主要产物为  $H_2$ ,  $CO$  和  $CH_4$ , 同时生成少量的完全氧化产物  $H_2O$  和  $CO_2$ . 值得注意的是, 即使在没有电泵氧进入阳极 (没有外电流通过) 的条件下, 仍然有大量的二甲醚发生转化. 在开路电位下, 二甲醚的消耗速率与  $H_2$ ,  $CO$  或  $CH_4$  的生成速率接近, 分别约为 0.46, 0.51, 0.42 和 0.40 mmol/min. 这表明二甲醚在催化剂的表面发生了裂解反应:



反应后的催化剂表面有黑色的碳, 说明催化剂表面

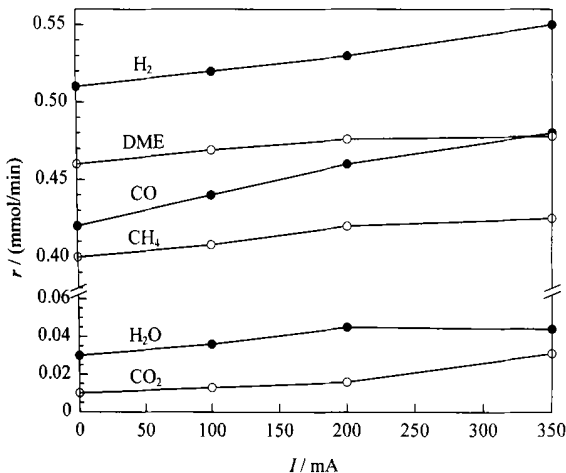


图 2 Ni/LSGM 界面上二甲醚氧化反应产物的生成速率

Fig. 2 Formation rate of reaction products of DME oxidation over Ni/LSGM interface under DC current at 973 K

( $r$  is formation rate of the reaction products, but  $r$  (DME) is DME consumption rate;

DME — dimethyl ether, LSGM —  $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ )

发生了积碳反应. 这与文献 [13] 报道的结果相一致.

由图 2 还可以看出, 随着电流的增强,  $H_2$  和  $CO$  的生成速率迅速增大, 而  $CH_4$ ,  $H_2O$  和  $CO_2$  的生成速率仅略有增大. 由此可以推断, 在电泵氧存在的条件下, 二甲醚部分氧化是主要反应, 但有小部分二甲醚发生完全氧化反应. 由于反应存在较严重的积碳现象 (碳平衡在 90% 左右), 故很难对反应进行定量分析.

### 2.2 Ni+SDC/LSGM 界面上二甲醚的氧化反应

镍电极在电池运行过程中容易烧结, 而且与电解质的相容性较差, 掺杂混合导体或高电导电解质可以提高电极的活性、稳定性及其与电解质的相容性. 图 3 为二甲醚在 Ni+SDC/LSGM 界面上氧化反应产物随电流变化的曲线. 与纯镍电极上的反应相似, 在没有电泵氧的情况下, 二甲醚仍然存在有大量的转化, 产物仍然主要为  $H_2$ ,  $CO$  和  $CH_4$ , 同时生成少量的完全氧化产物  $H_2O$  和  $CO_2$ . 与纯镍电极上明显不同的是, 产物中  $H_2$  的生成速率相对于  $CO$  和  $CH_4$  的生成速率明显减小, 而  $H_2O$  的生成速率明显增大. 在开路状态下, Ni+SDC 电极表面  $H_2$  的生成速率与甲烷的生成速率相近, 而在 Ni 电极上  $H_2$  的生成速率明显大于甲烷的生成速率.

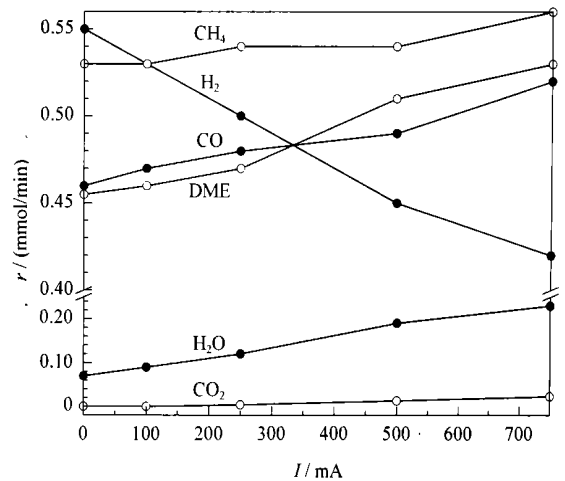


图 3 Ni+SDC/LSGM 界面上二甲醚氧化反应产物的生成速率  
Fig. 3 Formation rate of reaction products of DME oxidation over Ni+SDC/LSGM interface under DC current at 973 K

(SDC — 15%  $Sm^{3+}$ -doped  $CeO_2$ )

在直流电流的作用下, Ni+SDC 电极上二甲醚的氧化反应同样与纯镍电极上的反应存在着明显的不同. 在 Ni+SDC/LSGM 界面, 随着电流的增强,  $H_2$  的生成速率显著减小, 而  $H_2O$  的生成速率显著增

大. 这表明部分电泵氧参与氢的氧化反应. 图 3 结果表明, 甲烷的生成速率随电流的变化较小, 而二甲醚的消耗速率及 CO 的生成速率均随电流的变化较大, 且二甲醚的消耗速率与 CO 的生成速率相近. 这表明有一部分电泵氧参与二甲醚的部分氧化反应. Ni 及 Ni+SDC 电极上反应产物分布的差别表明, SDC 显著提高了 Ni 电极催化 DME 完全氧化反应的活性. Ni+SDC 电极上二甲醚的氧化反应仍然有一定的积碳现象, 反应后的催化剂上可以观察到黑色的碳.

### 2.3 电解质对二甲醚氧化反应的影响

LSGM 电解质掺杂钴以后, 其离子电导显著提高, 是优良的中低温燃料电池电解质. 但是, 钴掺杂量过高将引起电子电导的增加及氧迁移数的减少, 目前的研究结果表明钴的掺杂量应小于 9%. 因此, 我们进一步考察了负载于 LSGM C5, LSGM C7 和 LSGM C9 电解质的 Ni+SDC 电极上二甲醚氧化反应的特性, 以了解该反应对电解质载体的依赖性.

由图 4 可以看出, 随着 LSGM 电解质中掺钴量的增加, 二甲醚消耗速率逐渐增大, 即四种电极上二甲醚消耗速率的大小顺序为 LSGM C9 > LSGM C7 > LSGM C5 > LSGM. 在开路电位下, 二甲醚在不同电极/电解质界面上消耗速率的差别是由电解质的电导性能不同造成的. 高掺钴量的 LSGM 电解质由

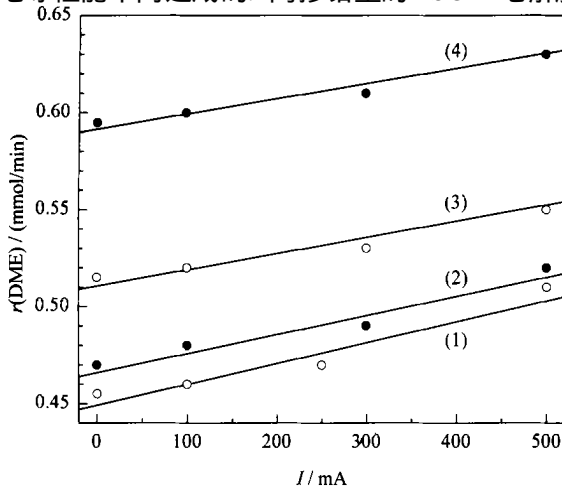


图 4 不同电极/电解质界面上二甲醚的消耗速率

Fig 4 Consumption rate of DME over various interfaces under DC current at 973 K

- (1) Ni+SDC/LSGM, (2) Ni+SDC/LSGM C5,
- (3) Ni+SDC/LSGM C7, (4) Ni+SDC/LSGM C9
- (LSGM C5 —  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ ,
- LSGM C7 —  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.13}\text{Co}_{0.07}\text{O}_3$ ,
- LSGM C9 —  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.11}\text{Co}_{0.09}\text{O}_3$ )

于引入了较高的电子电导, 使电解质内部形成短路, 造成开路电位下氧从阴极渗透到阳极, 从而直接参与二甲醚的氧化反应.

表 1 是四种电解质电池的开路电位、氧迁移数及开路电位下二甲醚的消耗速率. 很明显, 开路状态下高的二甲醚氧化速率对应于低开路电位, 即大的电子电导及高的透氧量. 虽然开路电位下四种电解质的 Ni+SDC 电极上二甲醚氧化的速率不同, 但二甲醚氧化速率随电流增加的速率相近. 这表明在不同电极/电解质界面上二甲醚的电催化氧化机制可能相近.

表 1 不同电池的开路电位、氧迁移数以及二甲醚消耗速率  
Table 1 Open circuit voltage, oxygen transfer number and DME consumption rate of various cells

Cell	$V_0$ /mV	$N(\text{O})$	$r(\text{DME}) / (\text{mmol}/\text{min})$
Ni+SDC/LSGM	1180	1	0.46
Ni+SDC/LSGM C5	1150	0.98	0.47
Ni+SDC/LSGM C7	1100	0.93	0.52
Ni+SDC/LSGM C9	950	0.81	0.60

$V_0$  — Open circuit voltage,  $N(\text{O})$  — Oxygen transfer number

图 5(a) 是四种电极/电解质界面上氢生成速率随电流的变化. 可以看出, 在 Ni+SDC/LSGM 上氢生成速率随电流的增强而减小, 表明发生了氢的完全氧化反应. Ni+SDC/LSGM C5, Ni+SDC/LSGM C7 及 Ni+SDC/LSGM C9 上氢的生成速率随电流的增强而增大, 但几种电极/电解质界面上氢的生成速率各不相同, 表明电极/电解质界面性质对二甲醚氧化反应有一定的影响, 低掺钴量的电解质与 Ni+SDC 形成的界面具有较强的完全氧化能力. 图 5(b) 是四种电极/电解质界面上甲烷生成速率随电流的变化. 可以看出, 500 mA 电流引起的甲烷生成速率的变化量的大小顺序为 Ni+SDC/LSGM > Ni+SDC/LSGM C5 > Ni+SDC/LSGM C7 > Ni+SDC/LSGM C9. Ni+SDC/LSGM C9 界面上甲烷生成速率随着电流的增强基本保持不变. 由图 5(c) 可以看出, CO 生成速率在电流作用下变化量的大小顺序为 Ni+SDC/LSGM C9 > Ni+SDC/LSGM C7 > Ni+SDC/LSGM C5 > Ni+SDC/LSGM, 与氢生成速率的变化规律相近.

500 mA 电流下不同电极/电解质界面上二甲醚氧化反应产物生成速率及二甲醚消耗速率的变化量列于表 2. 碳平衡数据同时列于表中. 由于透过掺钴电解质的渗透氧无法准确估计, 故未对反应中生成的水进行估算. 由表中的数据可以看出, 随着电

表 2 不同电极/电解质界面上二甲醚消耗速率及产物生成速率的变化量

Table 2 The changes of DME consumption rate and product formation rate over various interfaces under DC current of 500 mA at 973 K

Interface	$\Delta r / (\text{mmol}/\text{min})$					C balance (%)
	DME	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	
Ni-SDC/LSGM	0.042	0.016	-0.100	0.027	0.021	80
Ni-SDC/LSGMC5	0.040	0.015	0.048	0.050	0.035	98
Ni-SDC/LSGMC7	0.041	0.004	0.038	0.053	0.022	97
Ni-SDC/LSGMC9	0.041	-0.006	0.075	0.073	0.015	100

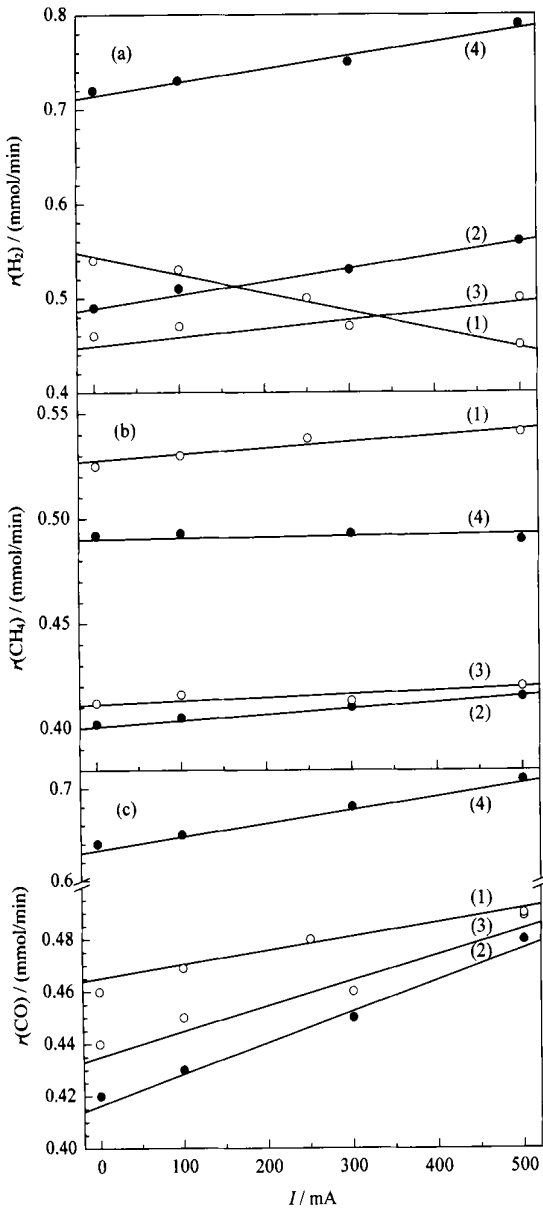


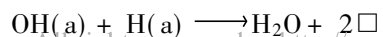
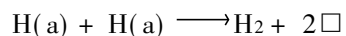
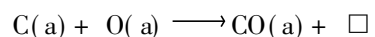
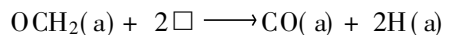
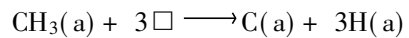
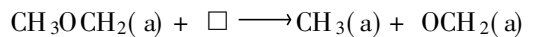
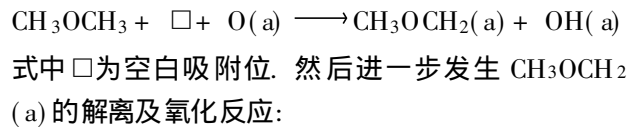
图 5 不同电极/电解质界面上二甲醚氧化中反应产物的生成速率

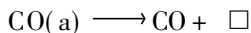
Fig 5 Formation rate of products in DME oxidation over various interfaces under DC current at 973 K  
 (a) H<sub>2</sub> formation rate, (b) CH<sub>4</sub> formation rate, (c) CO formation rate  
 (1) Ni-SDC/LSGM, (2) Ni-SDC/LSGMC-5, (3) Ni-SDC/LSGMC-7, (4) Ni-SDC/LSGMC-9

解质中钴含量的增加, 电泵氧所产生的部分氧化产物(CO, H<sub>2</sub>)显著增加, 而甲烷及完全氧化产物相对减少. 也就是说, 高钴含量电解质有利于二甲醚的部分氧化. 由反应的碳平衡数据看, 随着钴的加入, 积碳量显著减少, 反应后的催化剂上也没有积碳现象. 不同电极/电解质界面特殊的催化性能可能与掺钴后引起电解质 p 型电导的增加有关. 另外, 电泵氧可能造成电极/电解质界面氧的活度远高于气相氧的活度, 掺钴的 LSGM 电解质在高氧活度下, p 型电导的增加远多于未掺钴的 LSGM, 可能导致 LSGM 及 LSGMC 在电泵氧下的差异, 从而导致电极/电解质界面催化活性的差异.<sup>[14, 15]</sup>

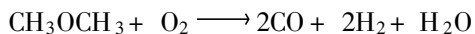
LSGMC 电解质混合电导所引起的渗透氧同样会导致不同电解质催化剂表观性能的差异. 由表 1 可以看出, Ni-SDC/LSGMC5 的氧迁移数接近于 Ni-SDC/LSGM 的氧迁移数, 电子电导及透氧量均非常小, 但其生成氢的动力学特性与透氧量较大的 Ni-SDC/LSGMC9 更为相近, 而与 Ni-SDC/LSGM 相反. 因此, 开路电位下渗透氧对反应造成的影响应该是次要的.

二甲醚被电泵氧氧化的反应机制目前仍未见报道. 由于理论上分子氧直接夺取二甲醚的氢相对于二甲醚 C-O 键裂解要容易得多, 故可推测二甲醚的氧化通过失氢过程进行<sup>[9]</sup>. 由于实验中发现不同电极/电解质界面上二甲醚反应速率的变化相近, 故二甲醚被电泵氧氧化的最初一步可能均为:





在理想状况下,总的反应为:



其n(CO)/ n(H<sub>2</sub>) 值与表 2 中 N<sup>+</sup>SDC/LSGMC9 上的反应结果一致. 随着催化剂性能的不同,产物中的 H<sub>2</sub> 和 CO 均可被氧化为完全氧化产物,使反应进一步复杂化.

由于该反应非常复杂,在引入电泵氧之前,二甲醚已部分分解,反应物是较为复杂的混合物,而且在 N<sup>+</sup>SDC/LSGMC7 及 N<sup>+</sup>SDC/LSGMC9 中存在有较多的渗透氧,故详细的动力学过程需要设计进一步的实验来考察.

参 考 文 献

1 Hiei Y, Ishihara T, Takita Y. *Solid State Ionics*, 1996, **86-88**(Pt 2): 1267

2 Sahibzada M, Steele B C H, Helgardt K, Barth D, Effendi A, Mantzavinos D, Metcalfe I S. *Chem Eng Sci*, 2000, **55**(16): 3077

3 Wang S Z, Ishihara T, Takita Y. *Electrochem Solid-State*

*Lett*, 2002, **5**(8): A177

4 Solymosi F, Cserenyi J, Ovari L. *Catal Lett*, 1997, **44**(1/2): 89

5 Bugyi L, Solymosi F. *Surf Sci*, 1997, **385**(2/3): 365

6 Solymosi F, Klivenyi G. *Surf Sci*, 1998, **409**(2): 241

7 Leifer E, Urey H C. *J Am Chem Soc*, 1942, **64**: 994

8 Manthorne K C, Pacey P D. *Can J Chem*, 1978, **56**(10): 1307

9 Francisco J S. *Combust Flame*, 1999, **118**(1/2): 312

10 Masters S G, Chadwick D. *Appl Catal B*, 1999, **23**(4): 235

11 Ishihara T, Furutani H, Honda M, Yamada T, Shibayama T, Akbay T, Sakai N, Yokokawa H, Takita Y. *Chem Mater*, 1999, **11**(8): 2081

12 Ishihara T, Shibayama T, Honda M, Nishiguchi H, Takita Y. *Mater Res Soc Symp Proc*, 2000, **575**: 283

13 Wang S, Ishihara T, Takita Y. *Appl Catal A*, 2002, **228**(1/2): 167

14 Kim J-H, Yoo H-H. *Solid State Ionics*, 2001, **140**(1/2): 105

15 Trofimenko N, Ullmann H. *Solid State Ionics*, 1999, **124**(3/4): 263

(Ed WGZh)