

电化学 CO₂ 浓缩器氧气体扩散电极 Pt/ C 粉的研制*

宋 爽

(浙江大学 杭州 310027)

周景玲

(北京航星机器制造公司 北京 100013)

文 摘 氧气体扩散电极是电化学 CO₂ 浓缩器的关键因素之一,氧电极催化能力的研究有利于提高 CO₂ 的转移指数和转移速率。通过活性炭的预处理及 Pt/ C 粉制备方法的选择,改进了氧电极的制备工艺。此外,以正交试验的结果分析为基础,得到了氧电极 Pt/ C 粉的最佳制作条件。

关键词 电化学 CO₂ 浓缩器,氧气体扩散电极,Pt/ C 粉

Investigation and Preparation of Pt/ C Powders in Oxygen Gas Diffusion Electrode for Electrochemical Depolarized CO₂ Concentrator

Song Shuang

(Zhejiang University Hangzhou 310027)

Zhou Jingling

(Beijing Hangxing Machine Manufacture Co.Ltd. Beijing 100013)

Abstract Oxygen gas diffusion electrode is one of the key factors of electrochemical CO₂ concentrator, therefore, further studies on catalytic ability of O₂ electrode are beneficial to increasing of CO₂ transfer index and velocity. Preparing process of the oxygen gas diffusion electrode is improved by means of the pretreatment of active carbon and the selection of preparing method of Pt/ C powders. Based on analysis of orthogonal experiment results, the optimum preparing conditions of Pt/ C powder in O₂ electrode are achieved in this paper.

Key words Electrochemical depolarized CO₂ concentrator, Oxygen gas diffusion electrode, Pt/ C powder

1 引言

在长期太空飞行的密闭航天器中,如果宇航员呼出的 CO₂ 不能及时去除,会导致舱内 CO₂ 浓度升高,引起宇航员的疲劳和工作效率的降低,因此空气更新过程中的一个重要步骤是去除和浓缩 CO₂,使空气中的 CO₂ 浓度低于某一设定值,且从 CO₂ 中回收 O₂。

美国的天空实验室用填装沸石分子筛 MS (Molecular Sieve)的循环吸附/脱附床来去除 CO₂,它标志着再生式 CO₂ 浓缩技术的开端^[1]。但是随后 NASA 提出了两项目标,一是把座舱内的 CO₂ 最大允许分压从 1 013 Pa 降到 400 Pa,这使沸石系统在当时技术水平下不再具有吸引力,因为质量和体积代价太大。为此,NASA 提出的第二个目标就是用

收稿日期:2000 - 06 - 21

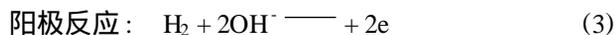
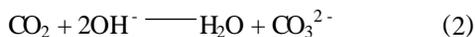
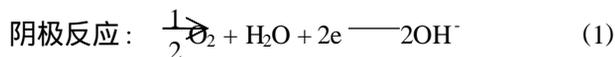
*863 计划资助项目

宋爽,1970 年出生,博士后,主要从事太空生态保护系统、环境工程方面的研究工作

电化学 CO₂ 浓缩 EDC (Electrochemical Depolarized-CO₂ Concentrating) 子系统取代分子筛 CO₂ 去除子系统。电化学 CO₂ 浓缩子系统易于与 CO₂ 还原子系统 (Sabatier 或 Bosch 过程) 和水电解产 O₂ 子系统集成为一个单一的空气更新系统^[2], 此外电化学 CO₂ 浓缩系统的优越性还表现在它的工作连续性和低 CO₂ 分压下的低等效质量, 另一种有竞争力的再生式 CO₂ 去除方法是采用水蒸气脱附的固态胺 SAWD (Solid Amine/ Water Vapor Desorbed) 子系统^[3], 在周期性工作中, CO₂ 首先被吸附到固态胺中, 然后用蒸气加热固态胺床使固态胺脱附 CO₂。

2 电化学 CO₂ 浓缩技术原理

电化学 CO₂ 浓缩过程发生在由一系列单电池叠堆而成的电化学模件 EDCM 中, EDCM 是 CO₂ 浓缩子系统的核心。当空气流过 EDC 电池的阴极时, CO₂ 被从空气中除去, 图 1 是 EDC 单电池的结构示意图, 每个单电池包括两个多孔性电极, 中间由含有碳酸盐水溶液的隔膜隔开, 与电极相邻的多孔层为气体和电流在电极表面分布的通道, 其中的电化学反应和化学反应如下:



总反应:

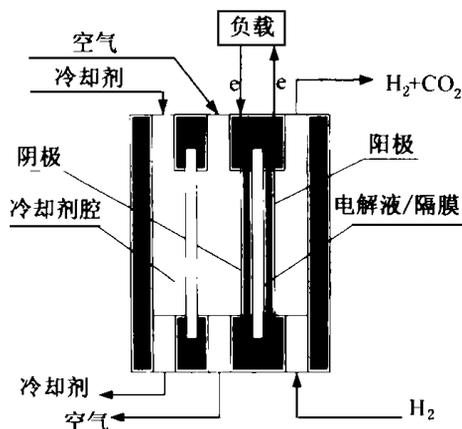
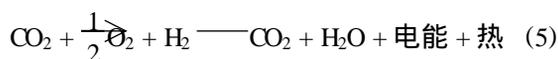


图 1 EDC 单电池的结构示意图

Fig. 1 Schematic of EDC single cell

含 CO₂ 的潮湿空气被引入到阴极气室, 在此 O₂ 和 H₂O 的电化学反应生成 OH⁻, OH⁻ 与 CO₂ 反应形成 CO₃²⁻, 从阴极气室流出的是含有较少 CO₂ 的湿空气。

H₂ 被引入到电池的阳极气室, H₂ 与 OH⁻ 的电化学反应生成 H₂O。这降低了阳极附近电解液中的 OH⁻ 浓度, 其结果是 CO₃²⁻ / CO₂ 的平衡移动, CO₂ 释放到阳极气室中与过剩的 H₂ 混合一起流出电池, 这样就完成了 CO₂ 从空气中向 H₂ 中的转移。

总反应是放热的, 且伴随着电能的产生。所产生的热的一部分由流过两气室的气流带走, 剩余部分由分离的冷却流体除去, 所产生的电流由外部的负载来控制。

整个浓缩过程实质上是 H₂、O₂ 的燃料电池反应与 CO₂ 的化学吸收和化学解吸的结合, H₂、O₂ 的电化学反应通过在碳酸盐电解液中的电流方向上产生并维持一定的 pH 梯度来推动 CO₂ 的化学过程。

EDC 电池的目标是浓缩转移 CO₂, 因此 EDC 中 EDCM 的性能主要由 CO₂ 的去除能力来表示。CO₂ 转移指数 TI 被用来表征 EDCM 的 CO₂ 浓缩转移能力, 其被定义为:

$$\text{CO}_2 \text{ 转移指数 TI} = \frac{\text{电池转移 CO}_2 \text{ 的质量}}{\text{电池消耗 O}_2 \text{ 的质量}} \quad (6)$$

从 EDC 电池浓缩转移 CO₂ 的原理看, 首先进行的反应即是氧气通过电极导气层进入到阴极反应区与 H₂O 的电化学反应生成 OH⁻, 因此氧电极的催化能力将直接影响 CO₂ 的转移指数和转移速率。近年来, 随着电催化原理的发展和薄层疏水气体扩散电极的出现, 空气电极的电化学性能大大提高, 应用范围更加广泛。

3 实验方法

3.1 Pt/C 粉的制备

3.1.1 吸附沉淀法

将活性炭粉与氯铂酸水溶液于室温下浸搅 2 h 后, 在不断搅拌的过程中逐滴加入还原剂水合肼, 继续搅拌 1 h 左右后静置, 待 Pt/C 粉沉淀后洗涤并于 90 °C 真空干燥后待用。

3.1.2 沉淀附着法

将氯铂酸水溶液在一定的水浴温度下预热 2 h, 然后在不断搅拌过程中迅速加入水合肼还原剂, 待

溶液颜色由桔黄色转为黑色后立即添加活性炭,继续搅拌 1 h 左右后静置,分离沉淀并加以洗涤,90 烘干后待用。

3.2 活性炭的氧化处理

对北京光华木材厂生产的 GH-92 果壳活性炭进行了适当的表面氧化处理。用不同浓度的 HNO_3 于 60 处理活性炭约 3 h。

3.3 正交试验

在 Pt/C 粉的制备过程中,水合肼浓度、载铂量、氯铂酸浓度及水浴温度是影响铂粒大小的重要因素,实验中采用四因素三水平的正交设计,以铂的粒径作为分析指标。

3.4 极化性能的测试

电极的极化性能是在半电池内进行的,测试中镍箔为辅助电极, Hg/HgO (1 mol/L KOH) 为参比电极,测试中电解质溶液为 50% (质量分数) 的 C_2CO_3 溶液。采用鲁金毛细管以减小溶液中电势降的影响,毛细管内的溶液也是 50% (质量分数) 的 C_2CO_3 水溶液。在工作电极的一侧通入空气。工作电极的有效面积为 4 cm^2 。

3.5 Pt 粒径的测定

铂粒径的测定采用日本理光电机 D/max θ B 自动 X 射线衍射仪, Cu 阳极, 石墨单色器, 电压 50 kV, 电流 50 mA, 测试后分析半峰宽并用式 (7) 和式 (8) 计算粒径。

$$D = \frac{K}{\cos} \quad (7)$$

式中: D 为铂颗粒粒径; K 为常数, 0.94; λ 为 X 射线波长, 0.15405 nm; θ 为布拉格角。

式 (7) 中的 θ 可用式 (8) 求得

$$\theta = \frac{1}{180} \sqrt{B^2 - b^2} \quad (8)$$

式中: B 为计算样半峰宽; b 为标样半峰宽。

4 结果与讨论

4.1 Pt/C 粉制备方法比较

两种不同方法制备的氧电极极化性能比较如图 2。由图可知,沉淀附着法在相同载铂量 ($4\text{ mg}/\text{cm}^2$) 和电极结构 (15% PTFE, 20% 乙炔黑) 条件下,具有较低的过电势,从而表现出较高的电化学活性。两种制备方法的不同导致了铂在炭载体上载持位置的差别,用吸附沉淀法,干燥时大孔内蒸气压较高,而孔径越小的孔毛细管压力越高,致使许多铂颗粒位于

活性炭载体的微孔之中,而不是三相界面所需要的外表面,使铂的催化潜力得不到充分发挥;而沉淀附着法先制成铂黑,而后铂从活性炭的外表面开始扩散,易于使铂载持于载体的外壳,从而充分发挥铂的催化能力。

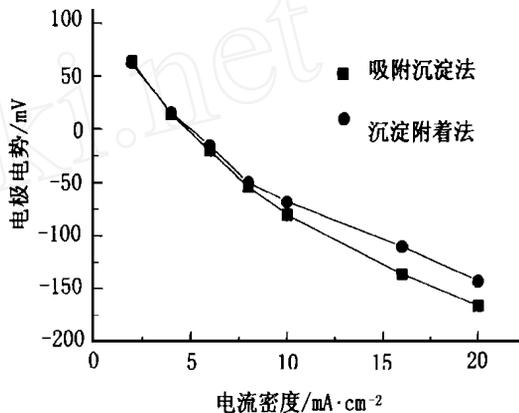


图 2 不同制备方法对氧电极性能的影响

Fig. 2 Effect of different preparation methods on characteristics of O_2 electrodes

4.2 活性炭载体的氧化处理

以氧化处理前后的活性炭作为载体,所制作的氧气体扩散电极的极化性能如图 3 所示。

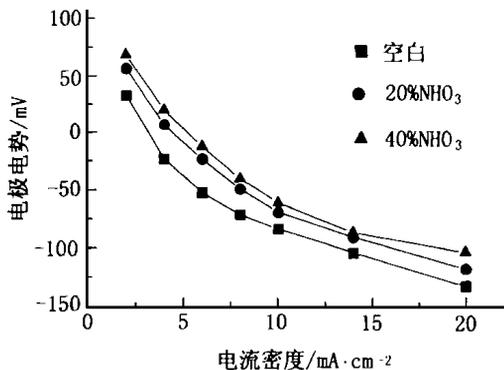


图 3 氧化处理对氧电极性能的影响

Fig. 3 Effect of oxidation treatment on characteristics of O_2 electrodes

由图可知,用 40% HNO_3 处理过的活性炭作为氧气体扩散电极催化剂的载体效果较好。这是因为活性炭表面在进行不同的氧化处理后可产生大量的表面基团,如羧基、酚基、醌基、内酯基等,由于活性炭具有亲水性,这类基团的存在对活性组分具有较强的锚定作用^[4],对提高贵金属在载体表面的分散

度具有重要的作用。这些基团的存在还有利于发挥活性炭的催化作用,有助于 EDC 电池碱性体系中氧的还原。

4.3 正交试验结果

Pt/C 粉制备的正交试验条件及结果见表 1,从正交表的极差分析看,水浴温度和载铂量最重要,而氯铂酸浓度和水合肼浓度对粒径的影响不大。由于粒径是越小越好,所以按平均粒径计算,水浴温度是一水平最好,即为 40,载铂量是三水平最好,即每

毫克活性炭载 0.1 mg 铂。而水合肼浓度为 5% ~ 10% 时对铂粒径影响不大,氯铂酸浓度为 5 mg/mL ~ 10 mg/mL 时对粒径的影响也不大。从表 1 可以看出,Pt/C 催化粉制备工艺的最佳水平搭配是 A₁B₃C₃D₁ 或 A₂B₃C₃D₁,在该水平搭配各实验条件下所制得 Pt/C 粉粒径较小。但是,载铂量的增加也会增大铂的表面积,所以 EDC 电池氧电极载铂量又不宜过小,在不影响浓缩转移 CO₂ 的前提下,经综合分析,选定氧电极的载铂量为 8 mg/cm²。

表 1 Pt/C 粉制备的正交实验条件及结果*

Tab.1 Conditions and results of orthogonal tests of Pt/C powder preparations

编号	A 水合肼浓度/%	B 载铂量/mgPt·(mgC) ⁻¹	C 氯铂酸浓度/mg·(mL) ⁻¹	D 水浴温度/	粒径 /nm
1	(1) 10	(1) 0.2	(1) 5.0	(1) 40	8.9
2	(1) 10	(2) 0.4	(2) 20.0	(2) 50	10.0
3	(1) 10	(3) 0.1	(3) 10.0	(3) 60	9.6
4	(2) 5	(1) 0.2	(2) 20.0	(3) 60	10.1
5	(2) 5	(2) 0.4	(3) 10.0	(1) 40	9.6
6	(2) 5	(3) 0.1	(1) 5.0	(2) 50	8.8
7	(3) 15	(1) 0.2	(3) 10.0	(2) 50	9.3
8	(3) 15	(2) 0.4	(1) 5.0	(3) 60	10.8
9	(3) 15	(3) 0.1	(2) 20.0	(1) 40	9.1
K _{1j}	28.5	28.3	28.5	27.6	
K _{2j}	28.5	30.4	29.2	28.1	
K _{3j}	29.2	27.5	28.2	30.5	
k _{1j}	9.5	9.4	9.5	9.2	
k _{2j}	9.5	10.1	9.7	9.4	
k _{3j}	9.7	9.2	9.4	10.2	
R _j	0.2	0.9	0.3	1.0	

* 表中括号中数据为水浴温度水平。K_{ij}表示j列因子第i水平铂粒径之和;k_{ij}表示j列因子第i水平铂粒径的平均值;R_j表示j列因子铂粒径平均值的极差。

5 结论

(1) 氧气体扩散电极的催化能力将直接影响 EDC 电池中的 CO₂ 转移指数和转移速率。

(2) EDC 电池氧电极的载铂方法选用沉淀附着法优于吸附沉淀法。

(3) 用 40% HNO₃ 预处理作为铂载体的活性炭可改善氧电极的性能。

(4) 以正交试验为基础,经综合分析,EDC 电池氧电极 Pt/C 粉制备的最优条件为:水合肼浓度:5% ~ 10%,载铂量 8 mg/cm²,氯铂酸浓度 10.0 mg/mL,

水浴温度 40。

参考文献

- 1 Noyer G P. An integrated regenerative air revitalization system for spacecraft. SAE 820 846, 1982
- 2 Boyda R B, Miller C W, Schwartz M R. Integrated air revitalization system for space station. SAE 860 946, 1986
- 3 Lin C H, Cusick R J. Performance and endurance testing of a prototype carbon dioxide and humidity control system for space shuttle extended mission capability. SAE 851 374, 1985
- 4 胡学武. HPO 法合成羟胺催化剂 Pd + Pt/C 的制备研究. 工业催化, 1997; (1): 30 ~ 35