

孔径分布对电化学 CO₂ 浓缩器空气电极性能的影响

姜大雨¹ 宋爽² 沈晋¹ 周景玲³ 周德瑞¹

(1 哈尔滨工业大学环境科学与工程系, 哈尔滨 150001)

(2 浙江工业大学环境工程系, 杭州 310032)

(3 北京航星机器制造公司, 北京 100013)

文 摘 空气电极是电化学二氧化碳浓缩器 (EDC) 的核心组件, 其极化性能的改进有利于 CO₂ 的转移和 EDC 电池稳定性的提高。通过改变 PTFE 含量和乙炔黑含量改进了电极结构, 一个组装有 Pt/C 空气电极和 Hg/HgO 参比电极的燃料电池被用于研究 C₅CO₃ 电解液中的 O₂/CO₂ 反应。孔径分布与阴极极化性能之间关系的分析结果表明: 伴随着 300 ~ 500 nm 孔径的比孔体积增加, 空气电极的极化性能提高。此外, 实验结果还表明: 空气电极中 PTFE 含量以 15% 为宜, 乙炔黑的最佳含量为 15% ~ 20%。

关键词 空气电极, 孔径分布, 二氧化碳, 浓缩器

Effect of Pore Size Distribution on Air Electrode Performance of Electrochemical Carbon Dioxide Concentrator

Jiang Dayu¹ Song Shuang² Shen Jin¹ Zhou Jingling³ Zhou Derui¹

(1 Department of Environmental Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(2 Department of Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

(3 Beijing Hangxing Machine Manufacture Co Ltd, Beijing 100013)

Abstract Air electrodes are the key components of electrochemical carbon dioxide concentrator (EDC). Therefore, the improvement of the polarization performance is beneficial to the increasing of CO₂ transfer and EDC cell stability. Electrode structure of air electrode is improved by means of changing the content of PTFE and acetylene black, and a fuel cell with porous Pt/C air electrode and Hg/HgO reference electrode is used to study O₂/CO₂ reaction in C₅CO₃ electrolyte. The analysis of the relationship between pore size distribution and cathodic polarization performance indicates that the polarization performance of air electrode increases with the increasing of the pore volume of 300 to 500 nm apertures. Besides, the experimental results reveal that the optimal content in air electrode is 15% for PTFE and 15% to 20% for acetylene black.

Key words Air electrode, Pore size distribution, Carbon dioxide, Concentrator

1 前言

CO₂ 的去除以及空气的更新是太空飞行中环境控制生命保障系统 ECLSS (Environmental Control/

Life Support System) 的一个非常重要的组成部分^[1]。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

收稿日期: 2005 - 07 - 21

基金项目: 国家自然科学基金 (50408024); 浙江省自然科学基金 (M203034); 哈尔滨工业大学校基金 (HIT 2002. 66) 资助项目

作者简介: 姜大雨, 1972 年出生, 博士研究生, 主要从事环境电化学的研究工作

CO₂中回收 O₂。

美国短期航天飞行如 Mercury飞船、Gemini飞船、Apollo飞船和航天飞机均采用消耗性的 LiOH来吸收空气中的 CO₂,而前苏联的太空站用 KO₂作为 CO₂吸收剂。但是随着飞行时间的加长,乘员的增多,以上非再生式的方法必将带来消耗品质量和体积的增加,因而非再生式方法不再适用。为此,NASA提出了再生式的电化学 CO₂浓缩 EDC(Electrochemical Depolarized CO₂ Concentrating)子系统和水蒸气脱附的固态胺 SAWD(Solid Amine/Water Vapor Desorbed)子系统^[2-3]。电化学 CO₂浓缩子系统易于与 CO₂还原子系统(Sabattier或 Bosch过程)和水电解产 O₂子系统集成为一个单的空气更新系统^[4-5],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^[6]。本文重点研究了孔径分布对电化学 CO₂浓缩器空气电极性能的影响。

2 电化学 CO₂浓缩技术的原理

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^[7]。当空气流过 EDCM的阴极时,CO₂被除去,图 1是 EDCM的结构示意图。

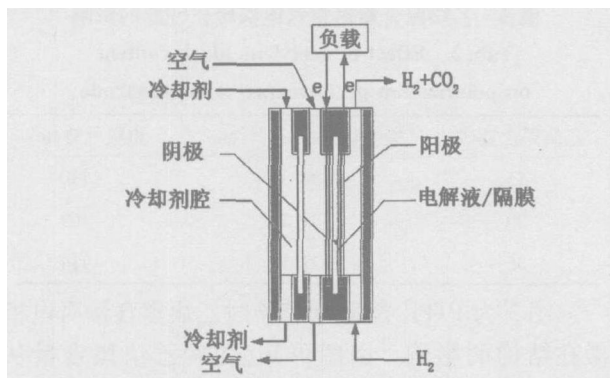
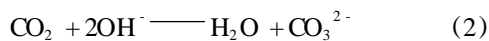
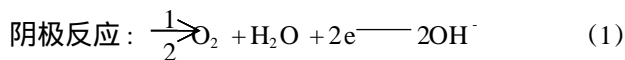


图 1 EDCM的结构示意图

Fig 1 Schematic of EDCM

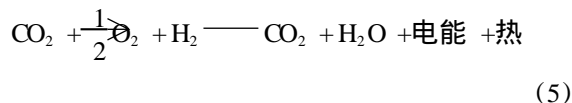
每个 EDCM包括两个多孔性电极,中间由含有碳酸盐水溶液的隔膜隔开,与电极相邻的多孔层为气体和电流在电极表面分布的通道,其中的电化学反应和化学反应如下:



宇航材料工艺 2006年 第 1期



总反应:



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⁻,从阴极气室流出的空气所含 CO₂浓度下降。

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,且伴随着电能的生产。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。

从式(5)可见,理论上每消耗单位质量的 O₂能转移 2.75单位质量的 CO₂,工程中每消耗单位质量的 O₂所去除的 CO₂质量数定义为 CO₂转移指数 T_l。

从 EDC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电层进入到阴极反应区与 H₂O的电化学反应生成 OH⁻,因此空气电极的催化能力和孔径分布将直接影响 CO₂的转移指数和转移速率。

3 实验

3.1 空气电极的制备

将预烘过的 5~6 g活性炭加到浓度为 10 g/L的 350~400 mL氯铂酸水溶液中,在室温下浸搅 2 h,然后在此混合液中逐渐加入过量的 5%水合肼溶液,继续搅拌 1 h,静置后洗涤,90 °C下真空烘干。将上述 Pt/C粉与乙炔黑及聚四氟乙烯(PTFE)乳液调成团状,在滚压机上滚压成 0.45 mm厚的面积为 300 cm²的 Pt/C催化膜,此膜与 0.32 mm Ni网在压机上复合后即得所需气体扩散电极。鉴于用该工艺

将电极制作成型要求 PTFE 含量不低于 15%,故本研究探讨相关影响时 PTFE 含量需大于 15%。

3.2 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 Ni 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 溶液。在工作电极的一侧通入空气。工作电极的表观面积为 4 cm^2 。

3.3 孔径分布的测定

孔径分布的测定采用压汞测孔仪,用于测试的电极样品去除导电 Ni 网。

4 结果与讨论

4.1 PTFE 含量的影响

表 1 是在表观电流密度为 20 mA/cm^2 ,乙炔黑含量为 20%,电极载铂量为 8 mg/cm^2 条件下,PTFE 含量对氧电极极化性能的影响。由表可知,随 PTFE 含量的增加,电极电势逐渐变得更负,说明氧气体扩散电极的极化性能变差,这是因为随 PTFE 含量的增加,电极的透气性逐渐变差,因此为了得到好的透气性,氧电极需要较小的 PTFE 含量,由于用本工艺将电极制作成型要求 PTFE 含量不低于 15%,所以根据表 1,PTFE 含量以 15% 为宜。

表 1 PTFE 含量对空气电极极化性能的影响

Tab 1 Effect of PTFE content on polarization performance of air electrode

PTFE 含量 / %	透气量 / $\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	电极电势 / mV
15	33.23	-109
25	28.31	-121
35	19.60	-130
40	16.22	-138

图 2 为乙炔黑含量为 20% 时 PTFE 含量对电极微孔结构的影响。由图可知,随着 PTFE 含量的上升,单位质量电极的总孔体积下降,其中半径为 $300 \sim 2000\text{ nm}$ 的比孔体积逐渐减少,而减少最明显的是 $300 \sim 500\text{ nm}$ 范围内的孔,但是 $20 \sim 100\text{ nm}$ 范围内孔所占的体积变化不大。因此, $300 \sim 500\text{ nm}$ 范围内的比孔体积的大幅度减小直接导致了空气电极极化性能的恶化,因为此时没有足够的“气孔”使反应气体容易传递到电极内部各处,同时由于 PTFE

的憎水特性又减少了覆盖在催化剂表面上的薄膜,而且固相电阻也在增大。

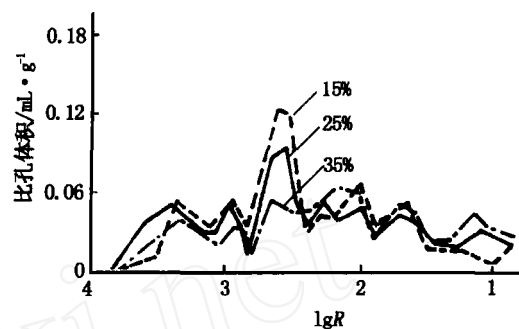


图 2 PTFE 含量对空气电极孔径分布的影响

Fig 2 Effect of PTFE content on aperture distribution of air electrode

4.2 乙炔黑含量的影响

表 2 是表观电流密度为 20 mA/cm^2 ,电极载铂量为 8 mg/cm^2 ,PTFE 含量为 15% 条件下,乙炔黑含量对氧电极极化性能的影响。由表可知,乙炔黑含量为 15% ~ 20% 时,电极电势更正一些,说明此时电极的极化性能较好,因为乙炔黑含量过多则透气性变差,过少则不利于对电极微孔结构的调节,增加固相电子传递阻力。

表 2 乙炔黑含量对空气电极极化性能的影响

Tab 2 Effect of acetylene black content on polarization performance of air electrode

乙炔黑含量 / %	透气量 / $\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	电极电势 / mV
15	34.31	-110
20	33.23	-109
35	27.19	-114

图 3 为 PTFE 含量为 15% 时乙炔黑含量对电极微孔结构的影响。由图可知,随着乙炔黑含量从 15%、20% 上升到 35%,半径在 $20 \sim 200\text{ nm}$ 之间的孔所占的体积逐渐变大,这个范围的孔是乙炔黑形成的特征孔,当乙炔黑的含量由 15%、20% 上升到 35% 时,虽然单位质量电极的总孔体积上升,但在 $300 \sim 500\text{ nm}$ 范围内的比孔体积下降,前已述及,乙炔黑含量为 15%、20% 时电极的极化性能较好,此时电极在 $20 \sim 200\text{ nm}$ 之间虽具有较小的比孔体积,但在 $300 \sim 500\text{ nm}$ 范围内却具有较大的比孔体积,说明 $20 \sim 200\text{ nm}$ 之间的比孔体积增大并不能优化电极性能,只有具备较大 ($300 \sim 500\text{ nm}$) 的比

孔体积的电极才能获得较好的电极极化性能。

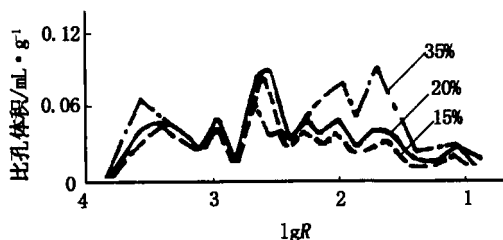


图 3 乙炔黑含量对电极微孔结构的影响

Fig 3 Effect of acetylene black content on aperture distribution of air electrode

5 结论

分析认为,在不考虑电解液对隔膜的影响的前提下,就 50% (质量分数)的 C_2CO_3 电解液中, Pt/C 空气电极上的 O_2/CO_2 反应而言,随着 PTFE 和乙炔黑含量的变化,电极孔径分布中主要是半径 300 ~ 500 nm 范围内的孔的变化趋势与电极极化性能相关联,半径 300 ~ 500 nm 范围内的孔的体积越大,则空气电极的极化性能越好。

参考文献

- 1 宋爽,周定,张全生. 电化学 CO_2 去除方法的可行性研究. 高技术通讯, 1997; 7(10): 48 ~ 51 (E1)
- 2 Boehm A M. Development status of regenerable solid amine concentrator for space station SAE 820847, 1982
- 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 851374, 1985
- 4 Heppner D B, Hallick T M, Schubert F H. Advanced air revitalization system testing NASA CR - 210961, 1981
- 5 Quattrone P D, Schubert F H, Heppner D B. Air revitalization system integration SAE 840959, 1984
- 6 Lin c h, Winnick j. An electrochemical device for carbon dioxide concentration-system design Performance and Steady State Analysis SAE - 74 - 932, 1974
- 7 Song Shuang, Wang Dahui. Elementary investigation of increasing polarization performance of air electrode for CO_2 transfer High Technology Letters, 2000; 6(3): 44 ~ 48

(编辑 任涛)

(上接第 4 页)

- 5 袁朝龙,钟约先,马庆贤,曹起骧. 孔隙性缺陷拟生自修复机制研究. 中国科学 (E辑), 2002; 32(6): 747 ~ 753
- 6 钟约先,袁朝龙,马庆贤. 材料内部裂纹自修复中组织生长机制. 清华大学学报 (自然科学版), 2002; 42(4): 512 ~ 515
- 7 梁世强,徐靖中. 在金属表面络合网格状高分子膜实现滴状冷凝的 MD 模拟研究. 中国科学院研究生院学报, 2004; 21(1): 26 ~ 32
- 8 李建保. 跨世纪的智能新材料——现状与未来. 自然辩证法研究, 1995; 11(10): 1 ~ 7
- 9 孔向阳,李建保,黄勇. 添加 NbN 的氮化硅陶瓷高温氧化自适应性. 科学通报, 1998; 43(11): 570 ~ 572
- 10 Chen X X, Dan M A, Kono et al. A thermally re-mendable cross-linked polymeric material Science, 2002; 295: 1 698 ~ 1 702
- 11 Chen X X, Fred Wudl, Ajit Mal et al. New thermally re-mendable highly cross-linked polymeric material Macromolecules, 2003; 36: 1 802 ~ 1 807
- 12 姚康德,成国祥. 智能材料. 北京: 化学工业出版社, 2002: 1
- 13 Dry C, Corsaw M. A comparison of bending strength between adhesive and steel reinforced concrete with steel only reinforced concrete Cement and Concrete Research, 2003; 33: 1 723 ~ 1 727

- 14 杨红,陶宝祺,梁大开等. 空心光纤用于机敏结构自诊断、自修复的研究. 材料导报, 2000; 14(11): 25 ~ 27
- 15 杨红,梁大开,陶宝祺等. 光纤智能结构自诊断、自修复的研究. 功能材料, 2001; 32(4): 419 ~ 424
- 16 杨红,陶宝祺,梁大开等. 树脂基复合材料中埋入大直径光纤性能的研究. 玻璃钢复合材料, 2000; (5): 10 ~ 13
- 17 杨红,陶宝祺,梁大开等. 光纤应用于结构自修复的研究. 材料保护, 2001; 34(1): 40 ~ 42
- 18 Yang Hong, Liang Dakai et al. Application and influence of hollow optical fiber embedded in fiber glass/epoxy composite materials Transactions of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2000; 17(2): 178 ~ 183
- 19 White S R, Sottos N R, Geubelle P H et al. Autonomic healing of polymer composites Nature, 2001; 409: 794 ~ 797
- 20 陈大柱,何平笙,杨海洋. 具有自修复能力的聚合物材料. 化学通报, 2004; (2): 138 ~ 142

(编辑 李洪泉)