

技术进展

燃料电池型反应器生产过氧化氢的研究进展

宋天顺, 徐 源, 徐夫元, 陈英文, 沈树宝

(南京工业大学制药与生命科学学院, 江苏 南京 210009)

摘要:燃料电池型反应器合成过氧化氢是一种环境友好的制备方法。详细地介绍了其工作原理和特点,并阐述了催化剂、电极制备、反应工艺的研究进展,提出了今后工作重点,展望了其发展前景。

关键词:过氧化氢;燃料电池;反应器

中图分类号:TQ052.5;TE123.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)07-0009-04

Progress in hydrogen peroxide production through fuel cell reactor

SONG Tian-shun, XU Yuan, XU Fu-yuan, CHEN Ying-wen, SHEN Shu-bao

(College of Life-Science and Pharmacy, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Hydrogen peroxide production through fuel cell reactor is an environment-friendly preparation process. In this paper, the principle and characteristics of fuel cell reactor are introduced in detail, with the emphasis on the research progress in catalysts, electrode manufacture and reaction process. Furthermore, efforts that will be made are put forward and its development prospect is also presented.

Key words: hydrogen peroxide; fuel cell; reactor

过氧化氢是一种环境友好的强氧化剂、化学漂白试剂,同时是一系列重要的过氧化物的源头产品。随着环保要求的提高,它广泛应用于化工、医药、食品、电子、环保等领域,正取代传统的重铬酸钾、高锰酸钾成为一种新兴的“清洁氧化剂”,越来越受到人们的关注。通常使用的过氧化氢是由化学蒽醌法生产的,该方法缺点是:一方面包括数个单元操作,生产过程成本投资非常高;另一方面,过程中不但使用多种高毒性有机原料和溶剂,而且还产生三氯甲烷、二氯乙烷等有机致癌物质。因此,发展一种生产过氧化氢的绿色合成过程已经势在必行。电催化合成过氧化氢是 20 世纪 80 年代初发展起来的一种绿色合成工艺^[1],但电化学合成的价格较贵。因此一种环境友好的制备方法——用燃料电池型反应器合成过氧化氢被提出,因其具有绿色、节能、环保等特点,吸引了广大国内外科研人员对其进行研究,并且随着国家对能源环境问题的重视,企业也对此项技术十分关注。

1 反应原理及特点

燃料电池型反应器产过氧化氢的工作原理如图 1。

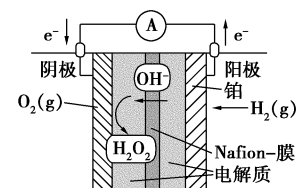
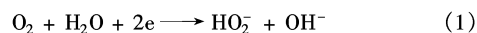
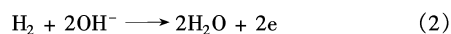


图 1 燃料电池型反应器产过氧化氢的工作原理

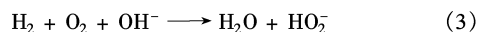
在阴极上,氧分子得到 2 个电子被还原成过氧化氢,见反应式(1):



而在阳极上氢分子失去 2 个电子被氧化成水,见反应式(2):



总反应方程式为:



燃料电池型反应器与燃料电池只产电能最大的区别在于希望阴极发生两电子还原反应,而抑制其发生四电子反应,即不是以获得最大的电流密度为目的,而是需要获得一定的有用化学品。该方法有如下优点^[2]:①简化复杂的化学工业过程,代之以一步直接合成;②反应器被离子膜所隔离,因此底物不

收稿日期:2007-03-21

基金项目:江苏省自然科学基金资助项目(BK2006181)

作者简介:宋天顺(1981-),男,博士生;沈树宝(1957-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为酶工程、多肽合成、环境工程,通讯联系人,025-83587349, zsbshen@njut.edu.cn。

会在同样的催化位点发生竞争,爆炸危险减少,安全性提高,反应器体积小,产物能被简单地从反应物中分离;③电能和化学产品的协同获得是高效的;④电化学反应器可操作的温度要远低于常规的催化过程的温度;⑤过程的选择性主要通过改变外电阻来改变电极电势或者是改变电极的催化剂来实现;⑥从电解池和原电池的电极极化曲线^[3]可知,随着电流密度的增加,电解池端电压增大,电解时电流密度若增加,消耗的能量也增多。而原电池恰恰相反,原电池端电压随着电流密度的增大而减小,即随着放电电流密度的增大,原电池做出的电功减小,因此减少了副反应的发生,并且通过控制端电压来控制反应的发生。

影响过氧化氢产率的主要因素有催化剂、电极制备、反应工艺等,下面就这 3 个方面的研究进展做一评述。

2 催化剂

由于燃料电池型反应器与燃料电池最大的区别在于阴极氧气还原机理的不同,因此对于阴极催化剂的研究比较多。Otsuka 等^[4]最早研究了在酸性条件下铂、钨、金、石墨协同产生过氧化氢和电能的关系,最后发现金电极合成过氧化氢的浓度最高。由于催化剂的成本很高,他们开始寻找廉价的可替代金的催化剂,又研究了活性炭 + 气相生长碳纤维(AC + VGCF)的电极^[5],获得了 1.1% (质量分数)的过氧化氢,并发现 AC 和 VGCF 是协同作用的,AC 主要是作为将氧气还原成过氧化氢的还原位点,而 VGCF 主要是作为电子传导。在此基础上,他们在碱性条件下^[6]研究了燃料电池型反应器产过氧化氢,并用比表面积大的 XC-72 碳黑代替普通的 AC,获得了 7% (质量分数)的过氧化氢,并且最佳的配比为 70 mg VGCF、10 mg XC-72、7 mg PTFE。李俊等^[7]研究了“石墨 | 钢网”、“Pt/石墨 | 钢网”以及“石墨 | 环化网”3 种电极,考察了电极对电流效率、过氧化氢累计量和电流大小的影响,发现“Pt/石

墨 | 钢网”电极的电流效率最小,且始终小于 5%,这说明 Pt 不宜作为氧还原成过氧化氢的催化剂,而更适合作为氧深度还原(还原成水)的催化剂;“石墨 | 钢网”电极电流效率较小,即始终小于 9%,所以氧在这种电极下也主要被还原成水;这是由于钢网压入电极,操作过程中电解质溶液能与钢网接触,钢网能使氧深度还原或使过氧化氢进一步还原和分解;“石墨 | 环状网”电极的电流效率显著高于前 2 种电极,这说明在该电极上生成过氧化氢是氧还原的主要反应之一,且生成过氧化氢的电流效率可达 42%。Alcaide 等^[8-10]以自制的碳材料为主的氧气体扩散电极来研究产过氧化氢的规律。也有部分研究者^[11-12]购买了美国 E-TEK 公司的产过氧化氢专用电极作为阴极来研究燃料电池型反应器制备过氧化氢的规律,并获得了较高的过氧化氢浓度,其电极就是以碳布涂布不含催化剂的碳/聚四氟乙烯层。笔者所在课题组在实验中也以 XC-72 碳黑为催化剂,将其涂覆到碳布上,并通过调节外电阻来研究不同的电极电位对过氧化氢制备的影响,并用此过氧化氢和复合催化剂协同处理苯胺废水,COD 和苯胺的去除率都接近 100%,这证明了碳材料是一种有利于氧气发生两电子还原的催化剂。

阳极对过氧化氢的产率也有影响。Alcaide 等^[13]研究了在碱性燃料电池中产过氧化氢离子的限制因素。线形扫描图谱发现,随着 KOH 浓度从 1.0 mol/L 变化到 6.0 mol/L,氢电极的电流显示为一个极限电流,而氧电极的电流密度增加为 1 A/cm²,这说明了进一步改进阳极可以增加过氧化氢的浓度。

3 电极制备

随着燃料电池的发展,电极的制备工艺也在不断改进,并向提高催化剂的利用率、降低电极本身电阻方向发展。

Otsuka 等^[14]最早采用热压法(Hot-Press),即先将 VGCF、XC72 和 Teflon 粉末混合在一起,然后研碎,

(上接第 8 页)

- [8] 国家发改委. 生物产业发展“十一五”规划[DB/OL]. [2007-04-20] http://www.gov.cn/zwqk/2007-04/23/content_592879.htm, 2007.
- [9] 财政部等. 关于发展生物能源和生物化工财税扶持政策的实施意见[DB/OL]. [2007-04-22] http://www.mof.gov.cn/news/20061114_1551_21521.htm, 2006.
- [10] 李胜, 路明. 农业产业化企业循环经济模式研究: 以河南天冠企

业集团为例[J]. 中国农业大学学报, 2004, 9(5): 79-83.

- [11] Narodslawsky M. Renewable resources: New challenges for process integration and synthesis[J]. Chem Biochem Eng Q, 2003, 17(1): 55-64.
- [12] 张治山, 袁希钢. 玉米燃料乙醇生命周期碳平衡分析[J]. 环境科学, 2006, 27(4): 616-619.
- [13] 胡志远, 谭丕强, 楼狄明, 等. 不同原料制备生物柴油生命周期能耗和排放评价[J]. 农业工程学报, 2006, 22(11): 141-146. ■

混合物用不锈钢滚筒在 393 K 下滚压成型。Brillas 等^[15]用 0.63 g 的卡博特 XC-72 和 0.63 g 的 PTFE 混合,用 60 mL 质量分数为 3% 的异丙醇将其分散。混合液经过滤后得到湿饼,被均匀涂刷到 12.5 cm × 12.5 cm 的碳布一面,经热空气干燥后用双筒在 125 N·m 压力下辊压,在 350℃ 下加热 30 min。Foller 等^[16]将质量比为 1:1 的卡博特 XC-72 和 PTFE 用超声进行分散,然后将其过滤产生滤饼。滤饼用手工涂布的方式涂到碳布的两侧,直至碳的负载量为 45 ~ 75 mg/cm²,然后将此碳布在 340℃ 下煅烧 20 ~ 30 min 成型。

李俊等^[7]量取适量 50% PTFE 乳液,用 5 ~ 6 倍体积的去离子水稀释,搅拌均匀后备用,称取一定量的催化剂。加入稀释后的 PTFE 乳液,充分搅拌后制成糊状体,然后将糊状体均匀铺于包有铝箔的钢板上,催化剂负载量为 28 mg/cm²。PTFE 含量为催化剂的 20%,将铺有糊状物的钢板置于烘箱里,在 90℃ 下烘 30 min,取出后在其上放置 60 目不锈钢网电流收集器,再在钢网上放置 2 层铝箔,最后压上另一钢板,将此层状体置于 250℃ 压力机下在 15 MPa 下热压 10 min,取出后放置于马弗炉中,大约在 360℃ 下烧结 30 min 后取出,冷却后取下钢板,在 90℃、20% 氢氧化钠水溶液中浸泡约 30 min,以除去铝箔,最后用离子水洗净备用。

笔者所在课题组在此基础上采用厚层憎水电极结构来制备过氧化氢的电极,即先用将碳黑粉和一定量的异丙醇、水、PTFE 乳液混合,然后超声分散均匀,形成的油墨涂布到已疏水化的碳布上,以形成扩散层,然后在此扩散层上涂覆一定的催化剂,在 340℃ 下热压成型。

4 反应工艺

Otsuka 等^[4]在质子膜型燃料电池反应器(见图 2)中成功地生产出过氧化氢。实验中他们先在阴极室充满稀的酸性水溶液,然后使氧气以鼓泡

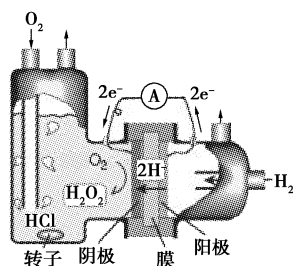


图 2 Otsuka 等早期设计的燃料电池反应器

方式通入阴极液,阴极液中溶解的氧传递至阴极,并在阴极上被还原成过氧化氢,其最高质量分数达到了 0.2%。

由于阴极室溶液中溶解的氧非常有限,因而出现较为严重的氧传质限制。在此基础上他们对反应器进行了改进(见图 3)^[5],在阴极室氧气直接与阴极发生反应,提高了氧气传质浓度,其最后的过氧化氢质量分数为 1.1%。由于酸性条件下的副反应过多,他们考虑在碱性条件下来产生过氧化氢,电解液为 NaOH,获得了 2.2% (质量分数) 的过氧化氢,并发现由于阳极用的铂电极容易分解过氧化氢,因此在反应器中间加上 Nafion 膜,防止过氧化氢离子迁移到阳极,最终获得 7% (质量分数) 的过氧化氢。

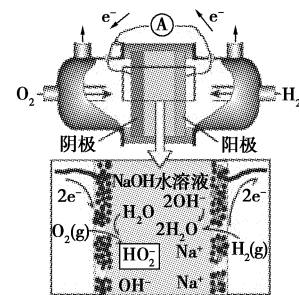


图 3 Otsuka 等改进的燃料电池反应器

在此基础上,Brillas 等^[17]在自行设计的反应器(见图 4)上研究了整个反应的工艺条件,选用 KOH 为电解质代替 NaOH,这是因为:首先,KOH 比 NaOH 的传导性高,在相同的操作条件下可以获得更大的电流密度和 HO₂⁻ 产率;其次,NaOH 会产生 Na₂O₂·8H₂O 沉淀,会堵塞电极的空隙率;最后,在外电阻为 0.10Ω 时,可获得最大的电流密度和 HO₂⁻ 产率,其参数是随着 OH⁻ 浓度、温度、氧气压力的增加而增加的。

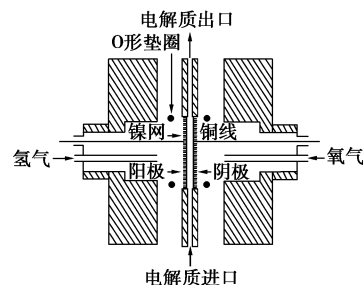
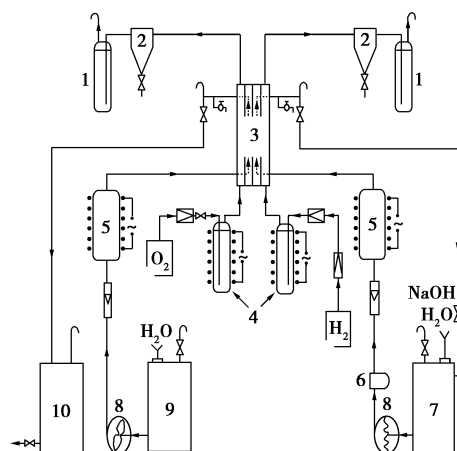


图 4 Brillas 等设计的燃料电池反应器

Piela 等^[12]研究用 Nafion 膜把反应器(见图 5)分隔开产过氧化氢的数据,在气体的进口分别加上了润湿设备,这样可以消除气体中 CO₂ 的影响,在电解质的进口增加了加热设备,最终获得了 7% (质量分

数)的氢氧化氢。



1—水封装置;2—缓冲罐;3—燃料电池反应器;4—气体加湿器;
5—加热器;6—压力缓冲罐;7—阳极罐;8—泵;9—阴极罐;
10—产物罐

图5 Piela等设计的燃料电池反应器

5 结语

燃料电池型反应器制备过氧化氢作为一种环境友好的制备方法,因其具有特有的高效率 and 环保性具有广阔的应用前景。目前国内外对其反应机理和电极制备工艺的研究都取得长足的进展,但是产生的过氧化氢浓度还不高,电极成本还有待进一步降低,因此还需要在以下3个方面进行进一步研究:

(1)研究高效廉价产过氧化氢氧电极的催化剂,主要包括:①有利于氧气发生两电子还原的主催化剂;②有利于氧气在电极上吸附的辅助催化剂,选择具有较高氧吸附和交换能力的物质作为助剂可对氧起到富集和活化作用,强化氧的电还原过程;③提高电子传递速率。在主催化成分中加入导电材料,加速电子传递的速率,从而提高氧在阴极还原成过氧化氢的能力。

(2)合适、高效的燃料电池型反应器的研究,特别要求其在气体传质、电子传导、离子转移等方面具有优良的性能。

(3)新的电极制备技术,从而提高催化剂的利用率,加快反应速率。

相信随着燃料电池技术的不断发展,以燃料电池型反应器产过氧化氢技术也会有着广阔的发展前景,为国家推广节能环保技术做出贡献。

参考文献

- [1] 杨明,孙鲲鹏,杜俊岐,等.碱性燃料电池型反应器中过氧化氢的合成[J].北京化工大学学报,2002,29(2):91-93.
- [2] Alcaide F, Cabot P L, Brillas E. Fuel cells for chemical and energy co-generation[J]. Journal of Power Sources, 2006, 153:47-60.
- [3] 马淳安.有机电化学合成导论[M].北京:科学出版社,2003.
- [4] Otsuka K, Yamanaka C. One step synthesis of hydrogen peroxide through fuel cell reaction[J]. Electrochemical Acta, 1990, 35(2):319-322.
- [5] Yamanaka I, Hashimoto T, Otsuka K. Direct synthesis of hydrogen peroxide (> 1 wt%) over the cathode prepared from active carbon and vapor-grown-carbon-fiber by a new H₂-O₂ fuel cell system[J]. Chemistry Letters, 2002, 31(8):852-853.
- [6] Yamanaka I, Hashimoto T, Takenaka S, et al. Direct and continuous production of hydrogen peroxide with 93% selectivity using a fuel-cell system[J]. Angew Chem Int Ed, 2003, 42:3653-3655.
- [7] 李俊,赵玲,张新胜,等.燃料电池反应器中过氧化氢的生产: I. 实验研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2001, 17(3):222-227.
- [8] Alcaide F, Brillas E, Cabot P L. Electrogeneration of hydroperoxide ion using an alkaline fuel cell[J]. The Electrochemical Society, 1998, 145(10):3444-3449.
- [9] Alcaide F, Brillas E, Cabot P L. Oxygen reduction on uncatalyzed carbon-PTFE gas diffusion cathode in alkaline medium[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(2):64-70.
- [10] Piela P, Wrona P K. Modeling the electrical behavior of an alkaline hydrogen peroxide generating flow-through electrochemical reactor[J]. J Phys Chem, 2001, 105(7):1494-1502.
- [11] Alcaide F, Brillas E, Cabot P L. An impedance study of the O₂ | HO₂⁻ system in equilibrium on a gas diffusion electrode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(1):52-58.
- [12] Piela P, Wrona P K. Some anion-transport properties of Nafion™ 117 from fuel cell hydrogen peroxide generation data[J]. Journal of Power Sources, 2006, 158(2):1262-1269.
- [13] Alcaide F, Brillas E, Cabot P L. Limiting behaviour during the hydroperoxide ion generation in a flow alkaline fuel cell[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 566:235-240.
- [14] Otsuka K, Shimizu Y, Yamanaka I. Selective synthesis of acetaldehyde applying a fuel cell system in the gas phase[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1990, 137(7):2076-2081.
- [15] Brillas E, Calpe J C, Casado J. Mineralization of 2, 4-D by advanced electrochemical oxidation processes[J]. Water Research, 2000, 34(8):2253-2262.
- [16] Foller P C, Bombard R T. Processes for the production of mixtures of caustic soda and hydrogen peroxide via the reduction of oxygen[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1995, 25:613-627.
- [17] Brillas E, Alcaide F, Cabot P L. A small-scale flow alkaline fuel cell for on-site production of hydrogen peroxide [J]. Electrochemical Acta, 2002, 48:331-340. ■