

粘接剂对 CO₂ 激光器 Pt/SnO₂ 催化剂性能的影响

李恒强 李时瑶 李北芦

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 116023)

摘要: 就不同的粘接剂对小型封离式 CO₂ 激光器内 CO 转化催化剂的物理性能和反应性能的影响进行了研究。得出用铝基型粘接剂比用硅基型粘接剂制备出的催化剂其机械强度几乎高 1 倍, 但用硅基型粘接剂制出的催化剂其反应活性好。如以硅溶胶或硅溶胶加碳纤维作粘接剂制备出的催化剂, 在室温和 -20℃ 时, 于 $1 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ 空速条件下, 其 CO 的转化率都是 100%, 在 -35℃ 时也有很好的反应活性, 其 CO 的转化率为 79.3% 和 95%。

关键词: 粘接剂 CO₂ 激光器催化剂 Pt/SnO₂ 低温催化剂 催化剂成型

Effect of various adhesive agent on the performance of Pt/SnO₂ CO₂ laser catalyst

Li Hengqiang, Li Shiyao, Li Beilu

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023)

Abstract: With silicasol, alumina hydrogel, polyethylene glycol, nitric acid, etc, as adhesive agents while catalyst foming, Pt/SnO₂ catalyst used in closed CO₂ laser is prepared. The effect of adhesive agents on physical characters and activity of catalyst for CO oxidation are investigated. It is concluded that the conversion of CO on the Pt/SnO₂ catalyst which is prepared by containing silica-base adhesion agent is 100% at room temperature of -20℃ as well as space velocity of $1 \times 10^4 \text{h}^{-1}$. The catalyst still has an excellent activity for CO oxidation at -35℃.

Key words: adhesion agent CO₂ laser catalyst Pt/SnO₂ low temperature catalyst catalyst foming

引 言

小型封离式 CO₂ 激光器在军事上有着重要和广泛的应用。但在激光器工作过程中, 由于放电会使 CO₂ 分解而产生 CO 和 O₂。CO₂ 的减少不但损失了激光器输出功率, 而且也大大影响了激光器的工作寿命; O₂ 的存在对 CO₂ 激光器的放电热稳定性又有很大影响。由于 CO₂ 激光器是密闭系统, 工作过程中不能添加工作气体, 也不能除去分解的产物。因此, 解决该问题的重要方法就是在激光器中使用低温高效催化剂^[1], 将 CO₂ 分解产生的 CO 和 O₂ 再重新反应生成 CO₂, 以保证激光器内的气体组成稳定。另外, 对该催化剂又有抗冲击和振动的严格要求, 即催化剂的机械强度要好。因为催化剂在激光器放电使用过程中, 任何脱落的微粒都会严重影响激光器的输出功率和工作寿命。为此, 我们就封离式 CO₂ 激光器中催化剂的成型条件及粘接剂对催化剂的机械强度和性能影响进行了研究。

1 实验方法

将一定量成型用的粘接剂与粉末状催化剂混合、搅拌和研磨。然后称取适量的该物料加到模具中加压成型。干燥、焙烧后再用 H₂-N₂ 混合气还原, 即得成品催化剂样品。催化剂的强

度在 QCY-600 型电动强度测定仪上测定; 催化剂比表面积用 BET 法测定; 微粒大小用 SM-1 型显微镜拍片测定; 催化剂的评价在流动反应装置上进行; 组分用气相色谱法分析。

2 结果与讨论

2.1 粘接剂对 SnO₂ 载体物理性能的影响

将 SnO₂ 载体(比表面积 139m²/g) 研磨成 20~ 50μm 均匀粉末, 加入 5wt% 和 10wt% 的成型粘结剂, 其中包括硅溶胶、铝溶胶、聚乙烯醇、拟薄水铝石、硝酸等, 来考察不同粘结剂及成型条件对 SnO₂ 载体的机械强度、吸水量和比表面积等物理性能的影响, 其结果如表 1 所示。

Table 1 Effect of adhesive and molding condition on substrate

adhesive	adhesive amount (wt%)	molding pressure (MPa/ cm ²)	crush intensity (MPa/ cm ²)	water absorbed (wt%)	specific surface area (m ² /g)
silicasol	10	5.0	2.59	12.0	151.4
	10	10.0	2.51	11.0	156.3
	5	5.0	2.56	11.8	147.6
	5	10.0	2.64	11.4	150.2
aluminasol	10	5.0	1.30	9.6	122.6
	10	10.0	1.48	10.6	—
	5	5.0	3.11	10.1	152.0
	5	10.0	4.00	11.5	142.9
α-Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	5	10.0	2.49	—	132
PVA*	—	5.0	2.85	11.9	131.4
	—	10.0	2.67	13.0	—
HNO ₃ **	—	5.0	2.53	11.8	155
	—	10.0	2.02	10.8	—

* 1g PVA (polyvinyl alcohol) in 100mL water, solution amount added is 18wt%

** HNO₃(30%), in solution is 10wt%

由表 1 可以看出, 不同粘结剂及不同成型条件对其吸水量没有什么影响, 对比表面积影响也不大, 而对载体的机械强度却有较大的影响。对于硅溶胶粘结剂来说, 其粘结剂加入 5wt% 和 10wt%, 成型压力为 5.0MPa/ cm² 和 10.0MPa/ cm² 时, 其载体的破碎强度基本一样, 为 2.55MPa/ cm² 左右。但对铝溶胶粘结剂则不同, 当粘结剂加入量为 10wt% 时, 成型压力从 5.0MPa/ cm² 提高到 10.0MPa/ cm² 时, 其破碎强度从 1.3MPa/ cm² 增加到 1.48wt% MPa/ cm²; 当粘结剂为 5wt% 时, 成型压力从 5.0MPa/ cm² 提高到 10.0MPa/ cm² 时, 其破碎强度从 3.11MPa/ cm² 提高到 4.0MPa/ cm²。很明显, 铝溶胶粘结剂的加入量严重地影响着载体的强度。当铝溶胶加入量由 10wt% 降到 5wt% 时, 在相同的成型条件下, 其机械强度增加了 1.4~ 1.7 倍。这主要是由于铝溶胶粘结剂加入量较多时, 在成型后的焙烧过程中, 生成较多的水和 OH 基而影响了它的强度。表中其它 3 种粘结剂, 其破碎强度基本上都与硅溶胶粘结剂成型载体的破碎强度相差不多。

2.2 粘结剂对催化剂物理性能的影响

表 2 列出了不同粘结剂成型所制备出的相同 Pt 含量催化剂样品的机械强度和比表面积

的数据。可以看出,铝基型粘结剂比硅基型粘结剂制备出催化剂的机械强度高出1倍多。将表2与表1的数据对比还可以发现,在相同粘结剂及成型条件下,除了拟薄水铝石粘结剂制备的催化剂外,催化剂的机械强度和比表面积都比载体的机械强度和比表面积有明显的下降。比表面积一般在 $88\text{m}^2/\text{g}$ 到 $132\text{m}^2/\text{g}$ 之间,而多数是在 $100\text{m}^2/\text{g}$ 左右,但国外同类催化剂其表面积仅为 $6.8\sim 60\text{m}^2/\text{g}$ ^[2,3]。一般来说, Pt/SnO₂ 催化剂比 SnO₂ 载体的机械强度下降了约50%。这就说明 SnO₂ 载体与硅和铝氧化物之间的粘结作用远比浸金属后的载体的粘结作用强。当然,这种粘结作用和催化剂中金属活性组分的量有很大关系,金属活性组分含量越高,这种影响越大。催化剂还原后,金属表面由氧化态变成了还原态,又使其粘结强度减弱。催化剂C还原后其机械强度约减少了50%,这可能是由于原来金属活性组分与载体之间相互作用生成的氧桥键连接被破坏所致。

Table 2 Effect of adhesive on catalyst

catalyst	adhesive	adhesive amount (wt%)	molding pressure (MPa/cm ²)	crush intensity (MPa/cm ²)	specific surface area (m ² /g)
A	H ₂ O	—	10.0	easy broken	105
B	silicasol, carbon fiber	5	10.0	1.02	88
C	α' -Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	5	10.0	2.49 1.53*	132
D	silicasol	5	10.0	1.31 1.16*	96 89*
E	HNO ₃	—	10.0	easy broken	134
F	PVA	—	10.0	1.31	—
impregnating catalyst on					
G	molded α' -Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	—	10.0	1.15	108
H	α' -Al ₂ O ₃ ·H ₂ O, acetic acid	5	10.0	2.24	—
I	aluminumsol	5	5.0	2.30	90.4

* catalyst after reduction

2.3 不同粘结剂成型催化剂的反应性能

采用不同粘结剂,在相同成型条件下和相同Pt含量的Pt/SnO₂催化剂上,CO在其上面的反应性能见图1。由图1可以看出,不加任何粘结剂的催化剂A,在室温至-35℃以及空速 $1 \times 10^4\text{h}^{-1}$ 条件下,CO的转化率均为100%。但其机械强度最差。当加入粘接剂之后,其机械强度明显增加,但其催化剂的活性有不同程度的下降。机械强度较高的催化剂C, H, I, 其催化活性差别较大,只有催化剂H有较好的活性,在室温和-20℃时,CO的转化率为100%,但在-35℃时反应活性太低。催化剂B, D在室温至-20℃时,CO的转化率都是100%,但在-35℃时,它们的

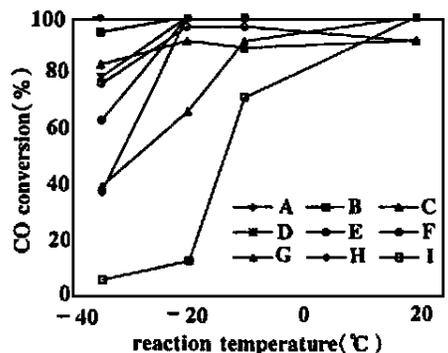


Fig. 1 Reaction activity of catalysts

反应活性太低。催化剂B, D在室温至-20℃时,CO的转化率都是100%,但在-35℃时,它们的

催化活性 CO 转化率分别为 95% 和 79.3%。所以,在这些催化剂中,以硅溶胶加碳纤维做粘结剂制备出催化剂是小型封离式 CO₂ 激光器中最理想的 CO 转化催化剂,它有特别好的低温 CO 转化性能。

2.4 催化剂的使用性能

将所研制的催化剂在小型封离式 CO₂ 激光器中进行了性能测试。在填充气体和大气压、温度都相同的条件下,没有装该催化剂的激光器工作了 5.1 万次后,激光输出从初始值的 37.

1mJ 下降为 20.0mJ,其能量下降了 46.1%,放电

开始不稳定,并有大量弧光出现。但在该激光器中装入我们所研制的催化剂后,测得激光器性能如表 3。由表 3 数据明显看出,该催化剂有较高的活性,它使激光器工作寿命在 1×10^6 次脉冲中正常运行,输出功率保持不变。

Table 3 Laser properties

times (10^4)	laser output (mJ)	percent (%)
0	31.5	100
15.7	30.8	97.8
40.7	32.3	102.5
77.5	32.1	101.9
101.1	32.2	102.2

3 结 论

不同粘结剂成型的催化剂,具有不同的物理和催化剂性能。硅基型粘结剂比铝基型粘结剂成型制备出的催化剂,其机械强度低,但它们的 CO 转化活性高。在空速 $1 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ 和室温至 -20°C 时,CO 在以硅溶胶、硅溶胶加碳纤维粘结剂制备的催化剂上的转化率都是 100%,而在 -35°C 时,CO 在其上的转化率分别是 79.3% 和 95.0%。

催化剂在小型封离式 CO₂ 激光器中使用性能的测试数据是由西南技术物理研究所提供的,特此感谢。

参 考 文 献

- 1 Schyer D R. NASA, 1989: 3076
- 2 Brown K G, Ohorodnik S K. NASA Conf Publ, 1990; 24609: 328
- 3 Koltz JH, Elliott D J, Pennella F. NASA Conf Publ, 1990; 24592: 92

作者简介:李恒强,男,1952年9月出生。工程师。主要从事无机新材料方面的研究工作。

收稿日期:2000-03-06 收到修改稿日期:2000-08-03

• 简 讯 •

敬告读者

《激光技术》为扩大信息量,从 2002 年开始,由原来的 16 开 80 页改为 A4 80 页,与国际期刊接轨。欢迎向全国各地邮局订阅。

国内刊号:CN51-1125/TN

邮发代号:62-74

(本刊通讯员)