



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104163474 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 04

(21) 申请号 201410409172. 4

(22) 申请日 2014. 08. 19

(73) 专利权人 中山大学

地址 510275 广东省广州市海珠区新港西路
135 号

(72) 发明人 王毅 刘裕辉 宋树芹 刘鸿

(74) 专利代理机构 广州新诺专利商标事务所有
限公司 44100

代理人 张玲春

(51) Int. Cl.

H01M 4/88(2006. 01)

C02F 1/46(2006. 01)

C02F 1/72(2006. 01)

审查员 李欣

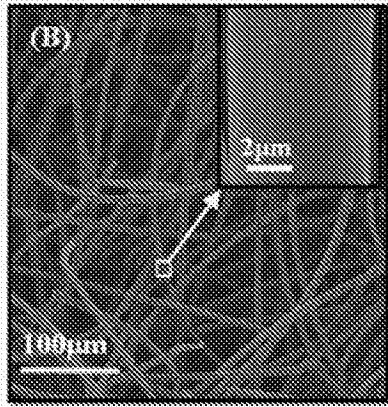
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种应用于电芬顿体系阴极的石墨毡活化方
法

(57) 摘要

本发明公开了一种高效可行的电芬顿体系石
墨毡阴极的活化处理方法。在该方法中，将石墨毡
与氢氧化钠、氢氧化钾等强碱性氧化剂均匀混合，
在惰性气氛保护下，经高温处理，可获得活化石墨毡。
经本发明技术活化处理过的石墨毡，作为阴极
材料应用于电芬顿体系，能有效提升阴极氧还原
生成 H₂O₂反应的电催化活性，显著提高有机污染
物的降解能力，而且该活化材料具有优良的稳定
性和重复使用性能。本发明方法，不需使用有毒和
易挥发试剂，工艺简单，方便可控，具有较好的应
用前景。



1. 一种应用于电芬顿体系阴极的石墨毡活化方法,其特征在于:将石墨毡与强碱性氧化剂均匀混合,在惰性气氛保护下,经高温处理,可获得活化石墨毡材料;具体包括以下步骤:

1) 除油处理:

将石墨毡浸泡于有机溶剂中室温超声清洗 30-60 分钟,后用去离子水超声清洗除去残留的有机溶剂,干燥,得除油处理石墨毡;

2) 活化预处理:

将步骤 1) 所得的除油后石墨毡浸泡于适量的碱溶液活化,超声处理 1-3 小时,让碱溶液充分浸润石墨毡;85℃恒温加热,挥发溶剂,析出晶体,将晶体均匀涂覆于石墨毡表面;

3) 高温活化处理:

将步骤 2) 所得的晶体包覆石墨毡材料置于高温炉中,在惰性气氛保护下,升温至 700℃ -1000℃,恒温处理 30min-150min,再降温至室温;

4) 洗涤干燥:

将步骤 3) 处理所得的石墨毡材料,用去离子水浸泡,超声清洗数次,除去石墨毡上残留的碱晶体,真空干燥 1-3 小时,得活化石墨毡材料。

2. 根据权利要求 1 所述的应用于电芬顿体系阴极的石墨毡活化方法,其特征在于:步骤 1) 中,所述石墨毡是由微米级尺寸的碳纤维交织而成;所述有机溶剂包含乙醇、丙酮。

3. 根据权利要求 1 所述的应用于电芬顿体系阴极的石墨毡活化方法,其特征在于:步骤 2) 中,所述碱溶液采用浓度为 0.5-5.0mol/L 的 NaOH 或 KOH,所述晶体为 NaOH 或 KOH 固体。

4. 根据权利要求 1 所述的应用于电芬顿体系阴极的石墨毡活化方法,其特征在于:步骤 3) 中,升温的速度为 5-10℃ /min;降温的速度为 10-20℃ /min。

5. 根据权利要求 1 所述的应用于电芬顿体系阴极的石墨毡活化方法,其特征在于:步骤 4) 中,真空干燥是在 -0.1Mpa,60℃ -100℃ 温度下进行的。

6. 一种活化石墨毡材料,其特征在于:是由权利要求 1-5 中任一项所述的应用于电芬顿体系阴极的石墨毡活化方法制备的。

7. 权利要求 5 所述的应用于电芬顿体系阴极的石墨毡活化方法,其特征在于:在电芬顿有机污水处理系统中,所使用的阴极材料为所述活化石墨毡材料。

一种应用于电芬顿体系阴极的石墨毡活化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氧还原电催化电极材料的活化处理技术领域，具体涉及到一种应用于电芬顿体系阴极的石墨毡活化方法。

背景技术

[0002] 电芬顿技术，因其能通过阴极氧还原反应原位生成过氧化氢 (H_2O_2)，与外加的 Fe^{2+} 反应产生具有强氧化能力的羟基自由基 ($\cdot OH$)，能无选择性的，迅速高效地降解水中有毒污染物，引起了人们的广泛关注。

[0003] 如何实现电芬顿阴极高效地原位生成 H_2O_2 ，是该技术研究领域的一个关键问题，阴极材料是 H_2O_2 高效原位生成的决定性因素。由于碳素类材料具有较好的稳定性、导电性、无毒、析氢电位高，而且对于 H_2O_2 的分解催化活性低，而被广泛应用与研究。其中，石墨毡由于比表面积大、稳定性好、易于规模化生产，在电芬顿体系中具有良好的应用前景。通过对石墨毡表面进行改性修饰，可进一步提升其氧还原生成 H_2O_2 反应的电催化活性，使其具有更为优良的电芬顿阴极性能。

[0004] 目前，石墨毡的改性处理方法主要有：电化学氧化 (Electrochimica Acta 89 (2013) 429–435)、酸处理 (Electrochimica Acta 37 (1992) 2459–2465)、贵金属修饰 (Electrochimica Acta 52 (2007) 6755–6762) 等，但这些处理方法的效果均不太理想。酸处理，会容易导致电极材料的过氧化而降低其稳定性和寿命。电化学氧化法，由于目前大多使用硫酸作为电解液，同样也会导致石墨毡纤维表面氧化剧烈，从而降低材料的稳定性和使用寿命。贵金属修饰，需要多次高温烧结，步骤复杂，不容易实现，且大大提高的材料的成本，不适宜于大规模的应用。

[0005] 因此，如何开发出新型高效、简易可行的石墨毡改性处理方法，提高其氧还原电催化活性，对促进其作为阴极材料，在电芬顿体系中的应用，以及电芬顿有机废水处理技术的实用化进程都具有重要的意义。

发明内容

[0006] 针对改善石墨毡作为电芬顿体系阴极材料时的氧还原电催化活性，本发明提出了一种新型高效、简易可行的应用于电芬顿体系阴极的石墨毡活化方法。

[0007] 本发明的目的及解决其技术问题是采用以下技术方案来实现的。依据本发明提出的一种应用于电芬顿体系阴极的石墨毡活化方法，是将石墨毡与强碱性氧化剂均匀混合，在惰性气氛保护下，经高温处理，可获得活化石墨毡材料。

[0008] 本发明的应用于电芬顿体系阴极的石墨毡活化方法，包括以下步骤：

[0009] 1) 除油处理：

[0010] 将石墨毡浸泡于有机溶剂中室温超声清洗 30–60 分钟，后用去离子水超声清洗除去残留的有机溶剂，干燥，得除油处理石墨毡；

[0011] 2) 活化预处理：

[0012] 将步骤 1) 所得的除油后石墨毡浸泡于适量的碱溶液活化, 超声处理 1-3 小时, 让碱溶液充分浸润石墨毡; 85℃恒温加热, 挥发溶剂, 析出晶体, 将晶体均匀涂覆于石墨毡表面;

[0013] 3) 高温活化处理:

[0014] 将步骤 2) 所得的晶体包覆石墨毡材料置于高温炉中, 在惰性气氛保护下, 升温至 700℃ -1000℃, 恒温处理 30min-150min, 再降温至室温;

[0015] 4) 洗涤干燥:

[0016] 将步骤 3) 处理所得的石墨毡材料, 用去离子水浸泡, 超声清洗数次, 除去石墨毡上残留的碱晶体, 真空干燥 1-3 小时, 得活化石墨毡材料。

[0017] 本发明的应用于电芬顿体系阴极的石墨毡活化方法, 步骤 1) 中, 所述石墨毡是由微米级尺寸的碳纤维交织而成; 所述有机溶剂包含乙醇、丙酮等。

[0018] 本发明的应用于电芬顿体系阴极的石墨毡活化方法, 步骤 2) 中, 所述碱溶液采用浓度为 0.5-5.0mol/L 的 NaOH 或 KOH, 所述晶体为 NaOH 或 KOH 固体;

[0019] 本发明的应用于电芬顿体系阴极的石墨毡活化方法, 步骤 3) 中, 升温的速度为 5-10℃ /min; 降温的速度为 10-20℃ /min。

[0020] 本发明的应用于电芬顿体系阴极的石墨毡活化方法, 步骤 4) 中, 真空干燥是在 -0.1Mpa, 60℃ -100℃ 温度下进行的。

[0021] 另外, 本发明还提出了一种上述应用于电芬顿体系阴极的石墨毡活化方法制备得到的活化石墨毡材料。

[0022] 进一步, 本发明的应用于电芬顿体系阴极的石墨毡活化方法的应用, 是在电芬顿有机污水处理系统中, 所使用的阴极材料为所述活化石墨毡材料。

[0023] 借由上述技术方案, 本发明具有下列优点:

[0024] 1、本发明的处理工艺简单, 处理过程无需使用有毒、易挥发试剂, 便于规模化生产, 易于推广应用。

[0025] 2、通过本发明方法所得的活化石墨毡, 作为阴极应用到电芬顿系统中, 反应活性位点增加和物质传输性能得以改善, 具有优良的氧还原电催化活性, 从而显著的提高电芬顿法降解水中有机污染物的性能。

[0026] 3、采用本发明方法处理石墨毡, 克服了传统的酸处理法控制不当, 容易导致石墨毡纤维表面的过氧化而降低材料稳定性的缺点, 具有优良的稳定性和重复使用性能。

附图说明

[0027] 图 1(A)、图 1(B) 分别为本发明方法活化前后石墨毡材料表面的扫描电镜图 (图 1(A) 活化前, 图 1(B) 活化后实施例)。

[0028] 图 2(A)、图 2(B) 分别为本发明方法活化前后石墨毡表面接触角的测试结果 (图 2(A) 活化前, 图 2(B) 活化后实施例)。

[0029] 图 3 为本发明方法活化前后石墨毡作为电芬顿体系阴极降解邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 的效果。

[0030] 图 4 为本发明活化石墨毡作为电芬顿体系阴极材料的重复使用性能。

具体实施方式

[0031] 本发明是将石墨毡与氢氧化钠、氢氧化钾等强碱性氧化剂均匀混合，在惰性气氛保护下，经高温处理，可获得活化石墨毡。本发明对于石墨毡的改性处理主要包括：去油处理、活化预处理、高温活化处理、清洗和干燥等工艺过程。

[0032] 本发明实施例所采用石墨毡材料是由微米级尺寸的碳纤维交织而成，为湖南九华碳素高科有限公司生产，厚度为3mm。

[0033] 本发明的活化方法具体包括以下步骤：

[0034] 1) 除油处理：

[0035] 将石墨毡浸泡于乙醇、丙酮等有机溶剂中室温超声清洗30-60分钟，后用去离子水超声清洗除去残留的有机溶剂，干燥，得除油处理石墨毡。

[0036] 2) 活化预处理：

[0037] 将步骤1)所得的除油后石墨毡浸泡于适量的0.5-5.0mol/L的NaOH或KOH溶液中，超声处理1-3小时，让NaOH(KOH)溶液充分浸润石墨毡。恒温加热，挥发溶剂，析出NaOH(KOH)晶体，将晶体均匀涂覆于石墨毡表面。

[0038] 3) 高温活化处理：

[0039] 将步骤2)所得的NaOH(KOH)包覆的石墨毡材料置于高温炉中，在惰性气氛保护下，以5-10°C/min升温至700°C-1000°C，恒温处理30min-150min，10-20°C/min降温至室温。

[0040] 4) 洗涤干燥：

[0041] 将步骤3)处理所得的石墨毡材料，用去离子水浸泡，超声清洗数次，除去石墨毡上残留的NaOH(KOH)，-0.1Mpa, 60°C-100°C真空干燥1-3小时，得活化石墨毡材料。

[0042] 本发明的活化方法能有效的增加石墨毡表面的结构缺陷，提高材料的比表面积，增加反应活性位点；同时可在石墨毡表面进一步的引入含氧官能团，改善表面的亲水性能，提高其作为电芬顿阴极的表面物质传输性能。

[0043] 经本发明技术活化处理过的石墨毡，作为阴极材料应用于电芬顿体系，能有效提升阴极氧还原生成H₂O₂反应的电催化活性，显著提高有机污染物的降解能力，而且该活化材料具有优良的稳定性和重复使用性能。

[0044] 下面结合附图和较佳实施例对本发明作进一步详细说明，但本发明并不仅限于以下的实施例。

[0045] 实施例1

[0046] 本发明活化石墨毡的制备方法，如下：

[0047] 将石墨毡浸泡于丙酮中室温超声清洗60分钟，后用去离子水超声清洗除去残留的有机溶剂，干燥，得除油处理石墨毡。再浸泡于适量的1.5mol/L的KOH溶液中，超声处理1小时，让KOH溶液充分浸润石墨毡。85°C恒温加热，挥发溶剂，析出KOH晶体，将晶体均匀涂覆于石墨毡表面。将KOH涂覆的石墨毡材料置于高温炉中，在N₂气氛保护下，以5°C/min升温至900°C，恒温处理60min，10°C/min降温至室温。再用去离子水浸泡，超声清洗数次，除去石墨毡上残留的KOH，-0.1Mpa, 80°C真空干燥2小时，得活化石墨毡材料。

[0048] 实施例2

[0049] 本发明活化石墨毡的制备方法，如下：

[0050] 将石墨毡浸泡于乙醇中室温超声清洗 30 分钟,后用去离子水超声清洗除去残留的有机溶剂,干燥,得除油处理石墨毡。将所得的除油后石墨毡浸泡于适量的 3.0mol/L 的 NaOH 溶液中,超声处理 2 小时,让 NaOH 溶液充分浸润石墨毡。85℃恒温加热,挥发溶剂,析出 NaOH 晶体,将晶体均匀涂覆于石墨毡表面。NaOH 涂覆的石墨毡材料置于高温炉中,在 N₂ 气氛保护下,以 5℃ /min 升温至 800℃,恒温处理 90min,20℃ /min 降温至室温。将处理所得的石墨毡材料,用去离子水浸泡,超声清洗数次,除去石墨毡上残留的 NaOH, -0.1Mpa,80℃ 真空干燥 3 小时,得活化石墨毡材料。

[0051] 实施例 3

[0052] 本发明活化石墨毡的制备方法,如下:

[0053] 将石墨毡浸泡于体积比为 1 :1 的丙酮与乙醇的混合溶液中,室温超声清洗 60 分钟,用去离子水超声清洗除去残留的有机溶剂,干燥,得除油处理石墨毡。将所得的除油后石墨毡浸泡于适量的 4.0mol/L 的 KOH 溶液中,超声处理 2 小时,让 KOH 溶液充分浸润石墨毡。85℃恒温加热,挥发溶剂,析出 KOH 晶体,将晶体均匀涂覆于石墨毡表面。将所得的 KOH 包覆的石墨毡材料置于高温炉中,在惰性气氛保护下,以 10℃ /min 升温至 700℃,恒温处理 150min,15℃ /min 降温至室温。将所得的石墨毡材料,用去离子水浸泡,超声清洗数次,除去石墨毡上残留的 KOH, -0.1Mpa,100℃ 真空干燥 3 小时,得活化石墨毡材料。

[0054] 实施例 4

[0055] 本发明活化石墨毡的制备方法,如下:

[0056] 将石墨毡浸泡于体积比为 1 :2 的丙酮与乙醇的混合溶液中,室温超声清洗 45 分钟,用去离子水超声清洗除去残留的有机溶剂,干燥,得除油处理石墨毡。将所得的除油后石墨毡浸泡于适量的 5.0mol/L 的 NaOH 溶液中,超声处理 2 小时,让 NaOH 溶液充分浸润石墨毡。85℃恒温加热,挥发溶剂,析出 NaOH 晶体,将晶体均匀涂覆于石墨毡表面。将所得的 NaOH 包覆的石墨毡材料置于高温炉中,在惰性气氛保护下,以 10℃ /min 升温至 800℃,恒温处理 120min,20℃ /min 降温至室温。将所得的石墨毡材料,用去离子水浸泡,超声清洗数次,除去石墨毡上残留的 KOH, -0.1Mpa,90℃ 真空干燥 3 小时,得活化石墨毡材料。

[0057] 效果应用试验例

[0058] 将上述实施例 1 制备的活化石墨毡,采用下面的方法测试性能。

[0059] 1、活化石墨毡的表面特性

[0060] 如附图 1(B) 所示,本发明方法制备的活化石墨毡,表面缺陷增加,这使其具有更多的电化学反应位点。

[0061] 如附图 2 所示,本发明方法活化后,石墨毡表面接触角由活化前的 149.10° 减小为 131.40°,这表明其亲水性能增加,更有利于电芬顿阴极氧还原反应时物质的传输。

[0062] 2、活化石墨毡的电芬顿阴极性能

[0063] 将该实施例 1 获得的活化石墨毡作为阴极材料应用于电芬顿体系,能有效提升阴极氧还原生成 H₂O₂ 反应的电催化活性。该体系在外加 Fe²⁺ 浓度为 0.5mM, 阴极电位为 -0.7V (vs SCE), 初始 pH 为 3 时, 降解含有 50mg/L 的 DMP 溶液的模拟有机废水的处理效果。

[0064] 如附图 3 所示,在 15min 时,溶液中 DMP 的去除率高达 83%,较未活化石墨毡阴极的 DMP 去除率有了极大的提高,处理 45min 后,溶液中的 DMP 基本被完全去除。活化后石墨

毡阴极的 DMP 降解表观速率常数为 0.177min^{-1} , 较活化前的 0.02min^{-1} 有了近 9 倍的提高, 这说明本活化方法能显著的提高基于石墨毡阴极的电芬顿体系的有机污染物降解能力。

[0065] 从附图 4 可知, 该活化石墨毡阴极在电芬顿体系中经 20 次重复使用后, 其有机物降解性能未出现明显的衰减, 这表明该活化石墨毡阴极具有优良的稳定性和重复使用性能。

[0066] 以上所述, 仅是本发明的较佳实施例而已, 并非对本发明作任何形式上的限制, 故凡是未脱离本发明技术方案内容, 依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰, 均仍属于本发明技术方案的范围内。

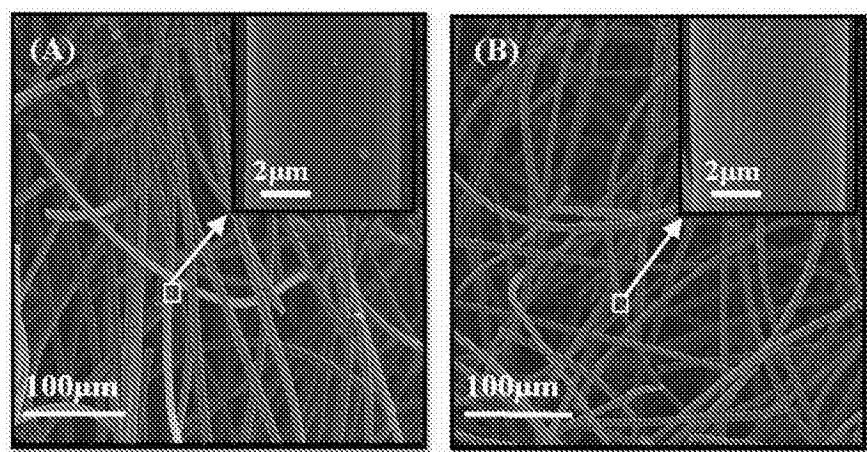


图 1

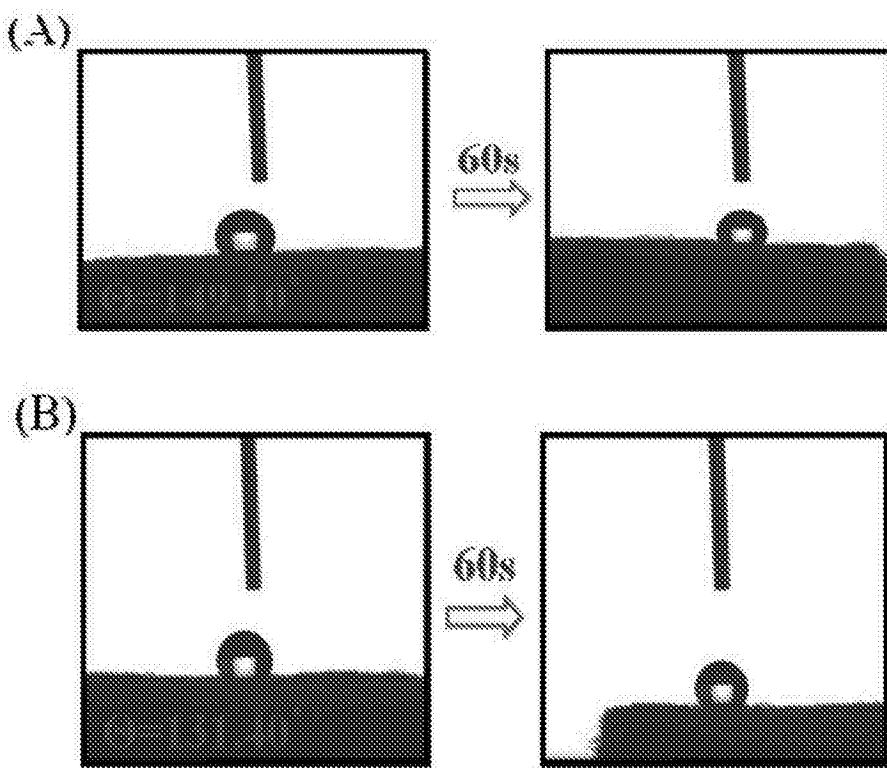


图 2

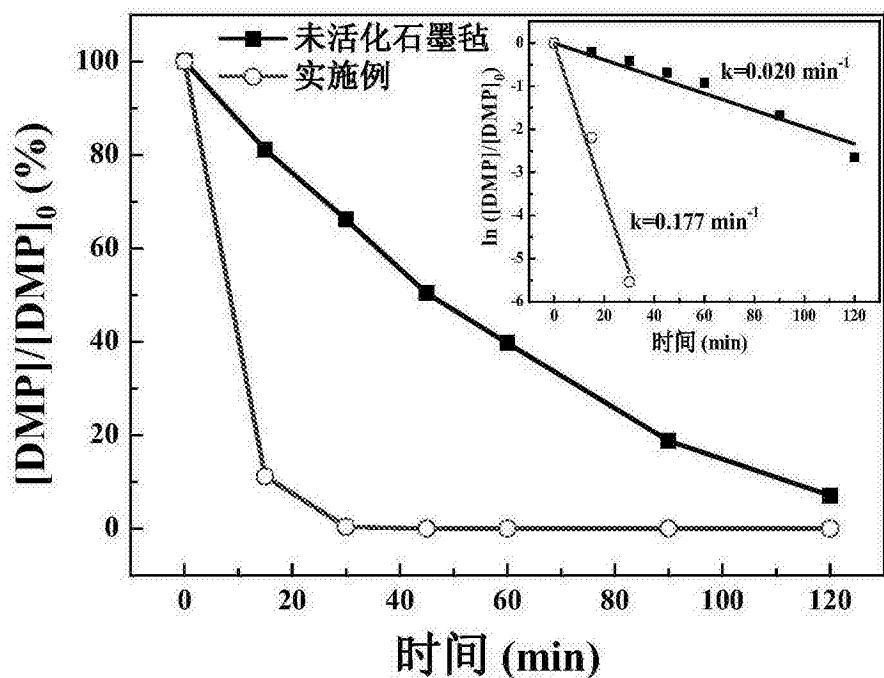


图 3

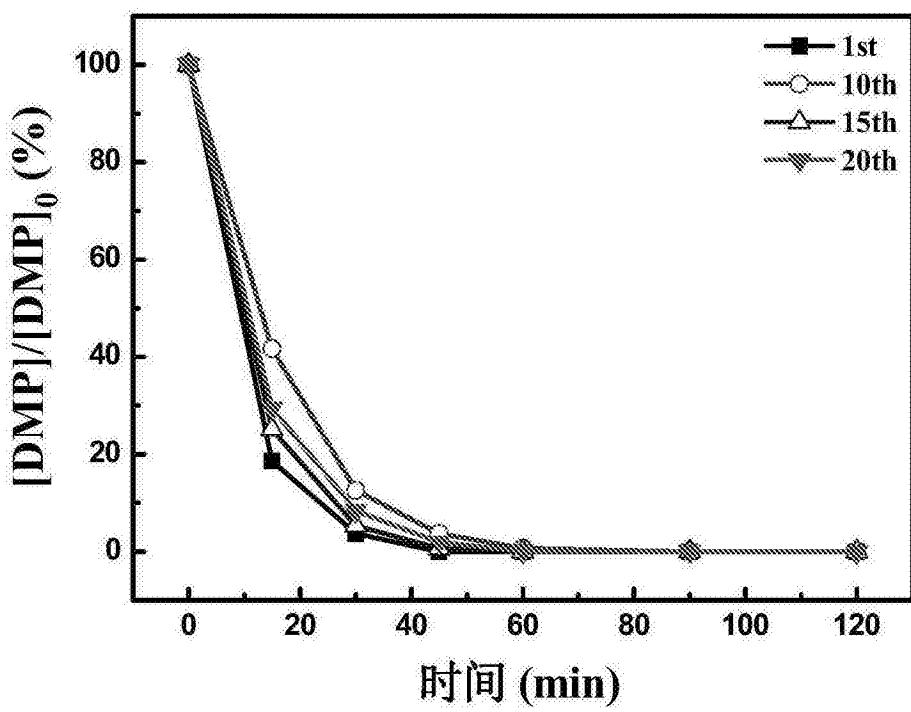


图 4