

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2014年7月3日 (03.07.2014)



(10) 国际公布号  
WO 2014/100912 A1

- (51) 国际专利分类号:  
C25B 11/08 (2006.01) C25B 11/03 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/001722
- (22) 国际申请日: 2012年12月24日 (24.12.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 北京化工大学 (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (71) 申请人: 王峰 (WANG, Feng) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。曹寅亮 (CAO, Yinliang) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。刘景军 (LIU, Jingjun) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。李志林 (LI, Zhilin) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。
- (74) 代理人: 北京五月天专利商标代理有限公司 (BEIJING MAYSKY PATENT & TRADEMARK

AGENT LTD.); 中国北京市昌平区立汤路188号北方明珠大厦1座2810, Beijing 102218 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:  
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: GAS DIFFUSION ELECTRODE AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种气体扩散电极及其制备方法

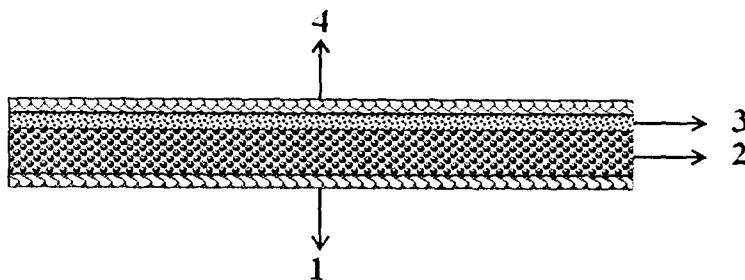


图1 / FIG.1

(57) Abstract: Provided are a gas diffusion electrode and a preparation method thereof. The gas diffusion electrode comprises a current collector 1, a gas diffusion layer 2, a gas catalyst layer 3 coated on the gas diffusion layer, and a liquid phase diversion layer 4 located on the gas catalyst layer. The gas diffusion layer comprises carbon black of high degree of graphitization and polytetrafluoroethylene. The gas catalyst layer comprises a catalyst, acidified carbon black of high degree of graphitization, and polytetrafluoroethylene. The carbon black of high degree of graphitization has a Raman spectrum Id/Ic peak intensity ratio of 0.3 to 1.0. The degree of graphitization of the gas diffusion layer may be identical to or different from that of the gas catalyst layer. The gas diffusion electrode has good corrosion resistance and excellent and stable electrochemical performance in alkali solutions, and therefore, is suitable for electrolytic reactions in the chlorine alkali industry.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2014/100912 A1



---

提供了一种气体扩散电极及其制备方法，所述的气体扩散电极包括电流收集体 1、气体扩散层 2、涂覆于气体扩散层上的气体催化层 3 以及位于气体催化层上的液相导流层 4。所述气体扩散层包括高石墨化度炭黑、聚四氟乙烯；气体催化层包括催化剂、酸化的高石墨化度炭黑、聚四氟乙烯；所述的高石墨化度炭黑的拉曼光谱  $I_d/I_c$  峰强度比值在 0.3-1.0 之间，气体扩散层和气体催化层石墨化程度可以相同，也可以不相同。该气体扩散电极在碱液中耐蚀性好、电化学性能优异且稳定，适用于氯碱工业中的电解反应。

## 一种气体扩散电极及其制备方法

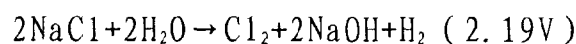
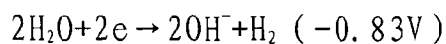
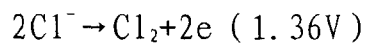
### 技术领域

本申请属于化工领域，具体而言，涉及一种适用于氯碱工业中的气体扩散电极及其制备方法。

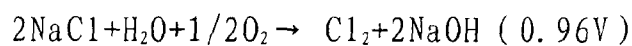
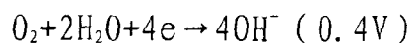
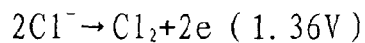
### 背景技术

氯碱工业是基础的化学工业，对推动国民经济发展发挥着重要的作用。同时，氯碱工业是属于高能耗的产业，最大限度地降低氯碱工业的能耗一直都是各国关注的课题。

近年来，以氧气阴极替代析氢阴极的离子膜食盐电解法逐步得到重视，其实质是以氧气还原反应替代析氢反应。传统的以析氢电极作为阴极的离子膜制碱法的反应式为：



而以采用氧气阴极的离子膜制碱法其电化学反应式为：



可见以氧气阴极替代析氢阴极后的离子膜制碱法，其理论分解电压能够降低 1.23V，理论节能能够达到 40%，电解吨碱能够节省 700KWh 的电能，具有非常可观的应用价值。

而气体扩散电极起初源于燃料电池以及锌空电池的发展，应用在氯碱工业的研究相对较少，主要是由于有以下几方面的难点：

- 1) 氯碱工业实际电解工况条件比较苛刻，通常在 30%以上的碱浓度和 80-90℃ 的温度下运行，对电极的材料以及电极的制备要求较高；
- 2) 氧气阴极在电化学反应过程中，由于受催化剂电催化机制的影响，会存在一定程度二电子的副反应，产生一定量的  $\text{HO}_2^-$ ，其存在对碳材料有一定的刻蚀能力，这对电极的结构、寿命及电化学性能带来负面影响；
- 3) 氧气阴极的电化学反应过程实际上是气液固多相催化反应的过程，气液固三相反应平衡难于控制，因而会影响氧气阴极电催化效率。
- 4) 氧气阴极的机械强度低，安装难度大，难以满足大规模工业化生产的需要；
- 5) 氧气阴极的浆料分散过程以及成膜过程复杂，而且，对干燥要求较高，难以获得表面状态良好且无裂纹的电极。

目前，围绕以上难点，各国科研工作者进行了大量的工作，其中，日本专利特開 2007-327092 中采用 AB-6 炭黑作为疏水性炭黑，以 AB-12 炭黑作为亲水性炭黑，以银粉作为催化剂进行了气体扩散电极的制备，得到了耐水压能力强，劣化速率慢的气体扩散电极；日本专利特開 2004-300451 采用 AB-6 炭黑作为疏水性炭黑，以镀银的金属网作为催化剂层，通过对疏水性炭黑与粘合剂的分散、过

滤、干燥步骤后，将镀银的金属网进行热压成型制备了性能稳定的气体扩散电极，但该电极很难满足工业化生产大电极的要求；专利 CN101736360A 中公开了以镀银镍网作为支撑体，将镀银镍网置于气体扩散层以及催化层之间结构的气体扩散电极，但该电极存在自身的机械强度弱，在生产过程中电极表面容易产生裂纹以及在热压阶段难于脱模等问题，也难以实现工业化生产的要求。

### 发明内容

本发明的目的在于解决现有技术的问题，提供一种简易高效的适用于氯碱工业中的气体扩散电极及其制备方法。为了实现本发明的目的，采用如下技术方案：本发明一方面涉及一种气体扩散电极，包括电流收集体、气体扩散层、涂覆于气体扩散层之上的气体催化层以及位于气体催化层上的液相导流层；其特征在于气体扩散层包括高石墨化度炭黑、聚四氟乙烯；气体催化层包括催化剂、酸化的高石墨化度炭黑、聚四氟乙烯；所述的高石墨化度炭黑是拉曼光谱的  $I_D/I_G$  峰强度比值在 0.3~1.0 之间的炭黑，气体扩散层和气体催化层的石墨化程度可以相同，也可以不相同；电流收集体和液相导流层均为镀银泡沫金属，所述镀银泡沫镍金属银镀层的厚度在 0.1~20  $\mu\text{m}$ ；镀银泡沫金属可以相同也可以不相同。

在本发明的一个优选实施方式中，其特征在于气体扩散层中高石墨化度炭黑、聚四氟乙烯的质量比(0.01~1) : (0.01~0.1)。

在本发明的一个优选实施方式中，其特征在于气体催化层中催化剂、酸化的高石墨化度炭黑、聚四氟乙烯质量比为(0.1~1):

(0.1~1): (0.1~1)。

在本发明的一个优选实施方式中，其特征在于镀银泡沫金属选自镀银的泡沫镍、钛、钨、钴或其合金。

在本发明的一个优选实施方式中，其特征在于气体催化层中的催化剂选自银粉或银/碳复合催化剂，优选的，催化剂的粒径介于0.01~5 μm之间。

在本发明的一个优选实施方式中，其特征在于所述的扩散电极是应用于氯碱工业的气体扩散电极。

在本发明的一个优选实施方式中，其特征在于气体扩散电极制备过程中气体扩散层由包含高石墨化度炭黑、水、曲拉通、聚四氟乙烯乳液、异丙醇的原料所制成，其中以曲拉通的异丙醇水溶液为分散介质，上述原料的质量比为：(0.01~1) : (0.1~1) : (0.01~0.1) : (0.01~0.1) : 1。

本发明的一个优选实施方式中，其特征在于在气体扩散电极制备过程中所述的气体催化层由包含催化剂、酸化的高石墨化度炭黑、水、曲拉通、聚四氟乙烯溶液、异丙醇的原料所制成，其中以曲拉通的水溶液为分散介质，上述原料的质量比为：(0.1~1) : (0.1~1) : (1~10) : (0.1~1) : (0.1~1) : 1。

在本发明所述的气体扩散电极的制备方法的一个优选实施方式中，其特征在于气体扩散层的制备方法包括如下步骤：(1)将高石墨化度炭黑分散在含有表面活性剂曲拉通的异丙醇水溶液中，得到气体扩散层浆料，将此浆料超声剪切分散10~200min，然后加

入质量分数为 40~80%的聚四氟乙烯乳液,继续进行剪切分散 10~150min; 气体扩散层浆料分散过程的温度控制在 10~100℃之间; 气体扩散层浆料中的粉体分散后的平均粒度控制在 0.2~10 μm 之间; 气体扩散层浆料分散后静置 5~100h; 气体扩散层的浆料固含量控制在 5~40 wt%; (2) 将气体扩散层浆料均匀涂抹在电流收集体镀银泡沫金属上; 气体扩散层的浆料涂抹后, 在 40~120℃下干燥 5~10h; 气体扩散层浆料涂抹以及干燥处理后, 对其进行初步冷压成型处理, 冷压压力 0.1~2MPa、温度控制在-10~50℃, 保压时间 10~300s, 得到和电流收集体 1 和气体扩散层 2 的组合物。

在本发明所述气体扩散电极的制备方法的一个优选实施方式中, 其特征在于所述的气体催化层的制备方法包括如下步骤: (1) 将催化剂、酸化的石墨化炭黑分散在含有表面活性剂曲拉通的异丙醇水溶液中, 得到催化层浆料, 将此浆料超声剪切分散 10~200 min, 然后加入质量分数为 40~80%的聚四氟乙烯乳液, 继续进行剪切分散 10~150 min; 催化层浆料分散过程的温度控制在 10~100℃之间; 催化层浆料中的粉体分散后的平均粒度控制在 0.2~10 μm 之间; (2) 将催化层浆料均匀涂抹在电流收集体和气体扩散层组合体的气体扩散层上; 催化层的浆料涂抹结束后, 在 40~120℃下干燥 0.5~1h; 催化层浆料涂抹以及干燥处理后, 对组合物进行二次冷压成型处理, 冷压压力 0.1~2MPa, 温度控制在-10~50℃, 保压时间 10~300s, 得到初步成型的气体扩散电极; 将初步成型的气体扩散电极进行高温烘烤, 烘烤温度控制在 270~290℃, 烘

烤时间 1~20h; 将液相导流层镀银泡沫金属置于烘烤后初步成形的  
气体扩散电极上进行热压成形, 热压压力控制在 2~12MPa, 热  
压温度 330~450℃, 保压时间 10~300s, 得到所述的气体扩散电  
极。

在上述气体扩散电极的制备方法的一个优选实施方式中, 其特  
征在于所述镀银泡沫金属通过在泡沫金属上用电镀法、化学镀法、  
置换镀法镀银制备。

本发明所使用的催化剂包括银粉或银/碳复合催化剂(其制备  
可以参见 CN 101745390A), 下文中所提及到的银/碳复合催化剂均  
为公开专利 CN 101745390A 中所制备的催化剂。

本发明具有以下有益效果:

本发明将高石墨化度的炭黑分散在含有一定表面活性剂的异  
丙醇水溶液中, 通过超声剪切分散以及静置过程, 得到分散均匀的  
气体扩散层浆料, 将气体扩散层浆料均匀涂抹于镀银泡沫金属上,  
经干燥后, 进行冷压得到气体扩散层, 此气体扩散层不仅具有良好的  
导电能力、气体透过能力, 而且还具有优良的耐水压能力; 将催  
化剂、酸化的高石墨化度炭黑分散在含有一定表面活性剂的异丙醇  
水溶液中, 通过超声剪切分散, 得到分散均匀的催化层浆料, 将催  
化层浆料均匀涂抹于气体扩散层上, 经干燥后, 进行冷压得到初步  
成形的电极。用此方法得到的催化层不仅具有适当的亲  
疏水能力, 从而有利于气液固三相反应的进行, 而且还具有降低过  
氧化氢副反应发生能力以及抗刻蚀的能力, 从而有利于电极长期稳

定的运行。通过将初步成形的电极进行高温烘烤，以彻底除去残留于电极内部的表面活性剂，从而有利于在热压成型阶段孔结构的均匀；通过在热压阶段，将镀银泡沫金属置于催化剂层表面进行热压，形成夹心结构的气体扩散电极，不仅有利于在催化过程中三相反应的进行，而且镀银泡沫金属还能够提高电极在碱性溶液下的电催化能力以及电极自身的机械强度。因此本发明所提供的气体扩散电极在碱性溶液中的耐蚀性和导电性好、运行稳定，适用于氯碱工业中的电解反应。

## 附图说明

图 1、本发明所提供的气体扩散电极结构示意图，1 为电流收集体、2 为扩散层、3 为催化层、4 为液相导流层。

图 2、本发明所提供的气体扩散层中高石墨化度炭黑的拉曼光谱图。

图 3、催化剂为银粉在碱性溶液中旋转环盘测试结果。

图 4、实施例 1 与对比实施例 1 所制备的气体扩散电极电解槽实际电解试验数据。

(测试条件为 30%NaOH 溶液中电流密度为  $3\text{KA}/\text{m}^2$ )

## 具体实施方式

### 实施例 1

所使用的高石墨化度炭黑是将炭黑 (Vulcan XC-72) 在高温石墨化炉中于  $2700^\circ\text{C}$  石墨化 6~10 h 得到的，测试石墨化程度的拉曼光谱如图 2 所示，其拉曼光谱  $I_D/I_G$  为 0.67，镀银泡沫镍采用电

镀法制备，泡沫镍采购自菏泽天宇科技开发有限责任公司，酸化的高石墨化度炭黑是将石墨化炭黑在 120℃下在硝酸（质量分数为 68%）溶液中冷凝回流 6~10 h 得到的。

- 1) 称取 0.4~2g 高石墨化度炭黑分散在含有 0.4~1g 曲拉通的异丙醇水溶液中，其中异丙醇为 40mL，水为 10~25mL，后将此浆料溶液超声剪切 60 min 后，加入质量分数为 60%的聚四氟乙烯乳液（D-110）1~2g，继续进行剪切分散 10 min，待分散完成以后，将气体扩散层浆料均匀涂抹于 90mm×90mm 的镀银泡沫镍上，经烘箱 60℃烘干 30 min 后，对其进行初步冷压成形，冷压压力为 0.1~2MPa，室温压制 60s，得到电流收集体 1 和气体扩散层 2 的组合物；
- 2) 将 1~2g 催化剂银粉、2~3g 酸化的石墨化炭黑分散在含有 2.5~3g/L 曲拉通的异丙醇水溶液中，使酸化石墨化炭黑表面含氧官能团浓度为 0.5~2mmol/g；其中异丙醇为 3mL，水为 15~30mL，后将此浆料溶液超声剪切 60min 后，加入质量分数为 60%的聚四氟乙烯乳液 2.5~3g，继续进行剪切分散 10min，待分散完成以后，将催化层浆料均匀涂抹于电流收集体 1 和气体扩散层 2 组合体的气体扩散层上，经干燥后，对其进行二次冷压成形处理，冷压压力 0.1~2MPa、温度控制在室温，保压时间 30s，得到初步成形的电极，其中催化剂银粉在碱性溶液中的旋转环盘测试结果如图 3 所示，可以发现其电催化机制都近乎于四电子反应；
- 3) 将上述步骤中得到的初步成形的电极进行高温烘烤，烘烤温度控制在 290℃，烘烤时间 2h；

4) 将导流层镀银泡沫镍置于烘烤后初步成形的电极上进行热压成形, 热压压力控制在 5~8MPa, 热压温度 360℃, 保压时间 60s; 得到气体扩散电极。所得到的气体扩散电极电解槽实际电解试验数据如图 4 所示, 电极在碱性溶液中表现出耐蚀性好、电化学性能优异且稳定的特点, 适用于氯碱工业中的电解反应。

#### 实施例 2

所使用的高石墨化度炭黑是将炭黑 (Vulcan XC-72) 在 2600℃ 石墨化 2~15h 得到的, 其拉曼光谱  $I_D/I_G$  为 0.7~1.0, 镀银泡沫镍采用电镀法制备, 泡沫镍采购自菏泽天宇科技开发有限责任公司, 酸化的高石墨化度炭黑是将石墨化炭黑在 140℃ 下在硝酸 (质量分数为 68%) 溶液中冷凝回流 6~10 小时得到的。

1) 称取 1~3g 高石墨化度炭黑分散在含有 0.4~3g 曲拉通的异丙醇水溶液中, 其中异丙醇为 40mL, 水为 4~16mL, 后将此浆料溶液超声剪切 60min 后, 加入质量分数为 60% 的聚四氟乙烯乳液 (D-110) 0.4~1.5g, 继续进行剪切分散 10min, 待分散完成以后, 将气体扩散层浆料均匀涂抹于 90mm×90mm 的镀银泡沫镍上, 经烘箱 60℃ 烘干 30min 后, 对其进行初步冷压成型, 冷压压力为 0.1~2MPa, 室温压制 60s, 得到电流收集体 1 和气体扩散层 2 的组合体;

2) 将 0.3~1.5g 催化剂银粉或银/碳复合催化剂、0.5~2g 酸化的高石墨化度炭黑分散在含有 0.3~1.8g/L 曲拉通的异丙醇水溶液中, 使酸化的高石墨化度炭黑表面含氧官能团浓度为 1.5~4mmol/g, 其中异丙醇为 3mL, 水为 3~8mL, 后将此浆料溶液超声

剪切 60min 后, 加入质量分数为 60% 的聚四氟乙烯乳液 0.3~1.5g, 继续进行剪切分散 10min, 待分散完成以后, 将催化层浆料均匀涂抹于电流收集体 1 和气体扩散层 2 组合体的气体扩散层上, 经干燥后, 对其进行二次冷压成型处理, 冷压压力 0.1~2MPa、温度控制在室温, 保压时间 30s, 得到初步成形的的气体扩散电极;

3) 将上述步骤中得到的初步成形的的气体扩散电极进行高温烘烤, 烘烤温度控制在 280℃, 烘烤时间 4h;

4) 将导流层镀银泡沫镍置于烘烤后初步成形的的气体扩散电极上进行热压成形, 热压压力控制在 2~5MPa, 热压温度 370℃, 保压时间 180s; 得到气体扩散电极。

### 实施例 3

所使用的高石墨化度炭黑是将炭黑 (Vulcan XC-72) 在高温石墨化炉中于 2900℃ 石墨化 2~15h 得到的, 其拉曼光谱  $I_D/I_G$  为 0.3~0.6, 镀银泡沫镍采用电镀法制备, 泡沫镍采购自菏泽天宇科技开发有限责任公司, 酸化的高石墨化度炭黑是将石墨化炭黑在 160℃ 下在硝酸 (质量分数为 68%) 溶液中冷凝回流 6~10h 得到的。

1) 称取 2~4g 高石墨化度炭黑分散在含有 2.5~4g 曲拉通的异丙醇水溶液中, 其中异丙醇为 40mL, 水为 20~40mL, 后将此浆料溶液超声剪切 60min 后, 加入质量分数为 60% 的聚四氟乙烯乳液 (D-110) 1.8~4g, 继续进行剪切分散 10min, 待分散完成以后, 将气体扩散层浆料均匀涂抹于 90mm×90mm 的镀银泡沫镍上, 在 60℃ 干燥 30min 后, 采用冷压机对其进行初步冷压成形, 冷压压力

为 1.5~2MPa, 室温压制 60s, 得到电流收集体 1 和气体扩散层 2 的组合体;

2) 将 2~3g 催化剂银粉或银/碳复合催化剂、0.3~1g 酸化的高石墨化度炭黑分散在含有 1.5~2.8g/L 曲拉通的异丙醇水溶液中, 使酸化的高石墨化度炭黑表面含氧官能团浓度为 3.5~5mmol/g, 其中异丙醇为 3mL, 水为 5~15mL, 后将此浆料溶液超声剪切 60min 后, 加入质量分数为 60%的聚四氟乙烯乳液 1.4~2.8g, 继续进行剪切分散 10min, 待分散完成以后, 将催化层浆料均匀涂抹于电流收集体 1 和气体扩散层 2 组合体的气体扩散层上, 经干燥后, 对其进行二次冷压成形处理, 冷压压力 1.5~2MPa、温度控制在室温, 保压时间 30s, 得到初步成形的电极;

3) 将上述步骤中得到的初步成形的电极置于烘箱中烘烤, 烘烤温度控制在 270℃, 烘烤时间 6h;

4) 将导流层镀银泡沫镍置于烘烤后初步成形的电极上进行热压成形, 热压压力控制在 8~12MPa, 热压温度 350℃, 保压时间 30s; 得到气体扩散电极。

#### 对比实施例 1

所使用的高石墨化度炭黑是将炭黑 (Vulcan XC-72) 在高温石墨化炉中于 2700℃石墨化 6~10h 得到的; 测试石墨化程度的拉曼光谱如图 2 所示, 其以拉曼光谱  $I_D/I_G$  为 0.67, 镀银泡沫镍采用电镀法制备, 泡沫镍采购自菏泽天宇科技开发有限责任公司, 酸化的高石墨化度炭黑是将石墨化炭黑在 120℃下在硝酸 (质量分数为

68%) 溶液中冷凝回流 6~10h 得到的。

- 1) 称取 0.4~2g 高石墨化度炭黑分散在含有 0.4~1g 曲拉通的异丙醇水溶液中, 其中异丙醇为 40mL, 水为 10~25mL, 后将此浆料溶液超声剪切 60min 后, 加入质量分数为 60%的聚四氟乙烯乳液 (D-110) 1~2g, 继续进行剪切分散 10min, 待分散完成以后, 将气体扩散层浆料均匀涂抹于 90mm×90mm 的镀银泡沫镍上, 经烘箱 60℃烘干 30min 后, 对其进行初步冷压成形, 冷压压力为 0.1~2MPa, 室温压制 60s, 得到电流收集体 1 和气体扩散层 2 的组合物;
- 2) 将 1~2g 催化剂银粉、2~3g 酸化的石墨化炭黑分散在含有 2.5~3g/L 曲拉通的异丙醇水溶液中, 使酸化石墨化炭黑表面含氧官能团浓度为 0.5~2mmol/g; 其中异丙醇为 3mL, 水为 15~30mL, 后将此浆料溶液超声剪切 60min 后, 加入质量分数为 60%的聚四氟乙烯乳液 2.5~3g, 继续进行剪切分散 10min, 待分散完成以后, 将催化层浆料均匀涂抹于电流收集体 1 和气体扩散层 2 组合体的气体扩散层上, 经干燥后, 对其进行二次冷压成形处理, 冷压压力 0.1~2MPa、温度控制在室温, 保压时间 30s, 得到初步成形的的气体扩散电极;
- 3) 将上述步骤中得到的初步成形的的气体扩散电极进行高温烘烤, 烘烤温度控制在 290℃, 烘烤时间 2h;
- 4) 对烘烤后初步成形的的气体扩散电极直接置于热压机上进行热压成形, 热压压力控制在 5~8MPa, 热压温度 360℃, 保压时间 60s; 得到气体扩散电极。所得到的气体扩散电极电解槽实际电解试验数

据如图 4 中所示,在碱性溶液中电解性能随时间延长而出现劣化现象,不能满足氯碱工业中的长期电解反应。

应当理解的是,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,而所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求要求的保护范围。

1、一种气体扩散电极，包括电流收集体、气体扩散层、涂覆于气体扩散层之上的气体催化层以及位于气体催化层上的液相导流层；其特征在于气体扩散层包括高石墨化度炭黑、聚四氟乙烯；气体催化层包括催化剂、酸化的高石墨化度炭黑、聚四氟乙烯；所述的高石墨化度炭黑是拉曼光谱的  $I_b/I_c$  峰强度比值在 0.3~1.0 之间的炭黑，优选的酸化石墨化炭黑表面含氧官能团浓度为 0.5~2mmol/g，气体扩散层和气体催化层的石墨化程度可以相同，也可以不相同；电流收集体和液相导流层均为镀银泡沫金属，所述镀银泡沫金属银镀层的厚度在 0.1~20  $\mu\text{m}$ ；镀银泡沫金属可以相同也可以不相同。

2、根据权利要求 1 所述的气体扩散电极，其特征在于气体扩散层中高石墨化度炭黑、聚四氟乙烯的质量比为 (0.01~1) : (0.01~1)。

3、根据权利要求 1 所述的气体扩散电极，其特征在于气体催化层中催化剂、酸化的高石墨化度炭黑、聚四氟乙烯质量比为 (0.1~1) : (0.1~1) : (0.1~1)。

4、根据权利要求 1-3 任意一项所述的气体扩散电极，其特征在于镀银泡沫金属选自镀银的泡沫镍、钛、钨、钴或其合金。

5、根据权利要求 1 所述的气体扩散电极，其特征在于气体催化层中的催化剂选自银粉或银/碳复合催化剂，优选的，催化剂的粒径介于 0.01~5  $\mu\text{m}$  之间。

6、权利要求 1-5 任意一项所述的气体扩散电极，其特征在于所述的扩散电极是应用于氯碱工业的气体扩散电极。

7、权利要求 6 所述的气体扩散电极的制备方法，其特征在于气体扩散层由包含高石墨化度炭黑、水、曲拉通、聚四氟乙烯乳液、异丙醇的原料所制成，其中以曲拉通的异丙醇水溶液为分散介质，上述原料的质量比为： $(0.01 \sim 1) : (0.1 \sim 1) : (0.01 \sim 0.1) : (0.01 \sim 0.1) : 1$ 。

8、根据权利要求 6 所述的气体扩散电极的制备方法，其特征在于所述的气体催化层由包含催化剂、酸化的高石墨化度炭黑、水、曲拉通、聚四氟乙烯溶液、异丙醇的原料所制成，其中以曲拉通的异丙醇水溶液为分散介质，上述原料的质量比为： $(0.1 \sim 1) : (0.1 \sim 1) : (1 \sim 10) : (0.1 \sim 1) : (0.1 \sim 1) : 1$ 。

9、根据权利要求 7 所述的气体扩散电极的制备方法，其特征在于气体扩散层的制备方法包括如下步骤：（1）将高石墨化度炭黑分散在含有表面活性剂曲拉通的异丙醇水溶液中，得到气体扩散层浆料，将此浆料超声剪切分散 10~200min，然后加入质量分数为 40~80%的聚四氟乙烯乳液，继续进行剪切分散 10~150min；气体扩散层浆料分散过程的温度控制在 10~100℃之间；气体扩散层浆料中的粉体分散后的平均粒度控制在 0.2~10 μm 之间；气体扩散层浆料分散后静置 5~100h；气体扩散层的浆料固含量控制在 5~40 wt%；（2）将气体扩散层浆料均匀涂抹在电流收集体镀银泡沫金属上；气体扩散层的浆料涂抹后，在 40~120℃下干燥 5~10h；气体扩散层浆料涂抹以及干燥处理后，对其进行初步冷压成型处理，冷压压力 0.1~2MPa、温度控制在 -10~50℃，保压时间 10~300s，

得到电流收集体和气体扩散层的组合体。

10、根据权利要求 8 所述的气体扩散电极的制备方法，其特征在于所述的气体催化层的制备方法包括如下步骤：(1)将催化剂、酸化的石墨化炭黑分散在含有表面活性剂曲拉通的异丙醇水溶液中，得到催化层浆料，将此浆料超声剪切分散 10~200 min，然后加入质量分数为 40~80%的聚四氟乙烯乳液，继续进行剪切分散 10~150 min；催化层浆料分散过程的温度控制在 10~100℃之间；催化层浆料中的粉体分散后的平均粒度控制在 0.2~10 μm 之间；(2)将催化层浆料均匀涂抹在电流收集体和气体扩散层组合体的气体扩散层上；催化层的浆料涂抹结束后，在 40~120℃下干燥 0.5~1h；催化层浆料涂抹以及干燥处理后，对形成的组合体进行二次冷压成形处理，冷压压力 0.1~2MPa，温度控制在-10~50℃，保压时间 10~300s，得到初步成形的电极；将初步成形的电极进行高温烘烤，烘烤温度控制在 270~290℃，烘烤时间 1~20h；将液相导流层镀银泡沫金属置于烘烤后初步成型的电极上进行热压成形，热压压力控制在 2~12MPa，热压温度 330~450℃，保压时间 10-300s，得到所述的气体扩散电极。

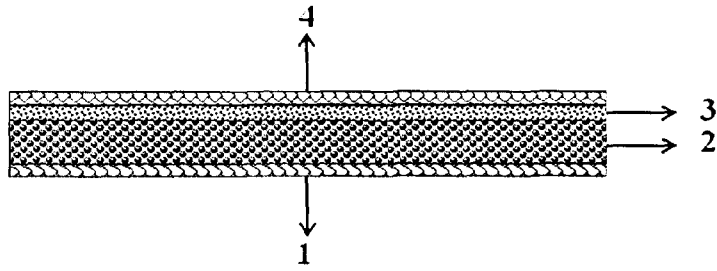


图 1

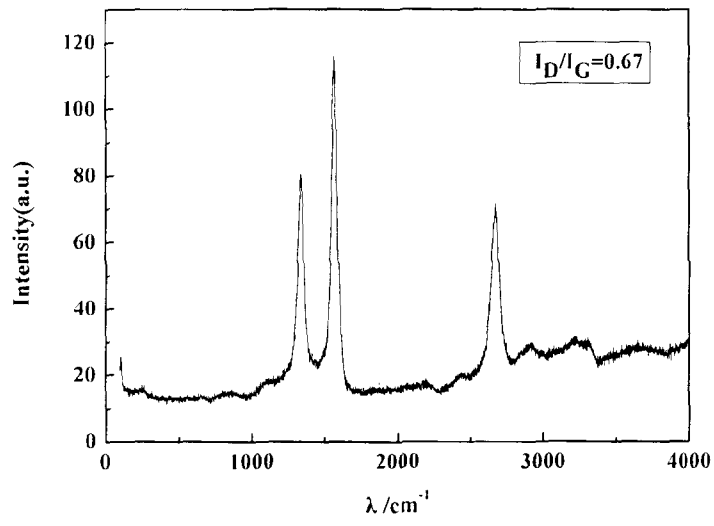


图 2

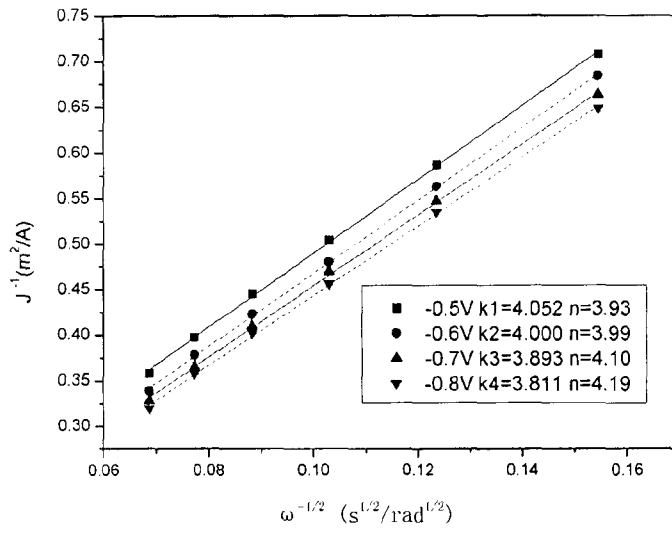


图 3

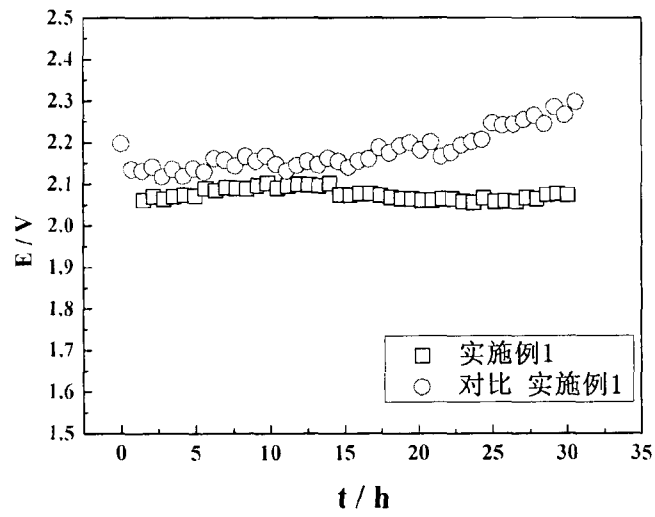


图 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2012/001722

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25B 11/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN, CNABS, CNTXT, CNKI, CA: Beijing University of Chemical Technology, Wang Feng, Cao Yinliang, Liu Jingjun, Li Zhilin, gas, diffuse+, electrode, porous, surfactant, Ag, silver, catalys+

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101736360 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 16 June 2010 (16.06.2010) description, paragraphs [0006] to [0009]	1-6
Y	CN 101736360 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 16 June 2010 (16.06.2010) description, paragraphs [0006] to [0009]	7-10
Y	CN 102517602 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 27 June 2012 (27.06.2012) description, paragraphs [0007] to [0013]	7-10
A	CN 101774666 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 14 July 2010 (14.07.2010) description, paragraphs [0006] to [0011]	1-10
A	EP 0014896 A1 (ASAHI GLASS COMPANY LTD.) 03 September 1980(03.09.1980) embodiment	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;”document member of the same patent family</p>
---	--

Date of the actual completion of the international search  
28 June 2013 (28.06.2013)

Date of mailing of the international search report  
25 July 2013 (25.07.2013)

Name and mailing address of the ISA  
State Intellectual Property Office of the P. R. China  
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao  
Haidian District, Beijing 100088, China  
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer  
Fan, Li  
Telephone No. (86-10) 82245990

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.  
PCT/CN2012/001722

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101736360 A	16 06 2010	CN 101736360 B	01 06 2011
CN 102517602 A	27 06 2012	None	
CN 101774666 A	14 07 2010	CN 101774666 B	21 12 2011
EP 0014896 A1	03 09 1980	EP 0014896 B1	25 07 1984
		JP 55119187 A	12 09 1980
		DE 3068641 D1	30 08 1984
		JP 58044156 B	01 10 1983
		JP 55115983 A	06 09 1980
		US 4299682 A	10 11 1981
		JP 58049639 B	05 11 1983

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/001722

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

C25B 11/08 (2006.01) i

C25B 11/03 (2006.01) i

<b>A. 主题的分类</b>		
参见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
<b>B. 检索领域</b>		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
C25B11/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
VEN,CNABS,CNXTX,CNKI,CA: 北京化工大学,王峰,曹寅亮,刘景军,李志林,气体,扩散,电极,多孔,表面活性剂,银,催化,gas, diffuse+, electrode, porous, surfactant, Ag, silver,catalys+		
<b>C. 相关文件</b>		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN101736360A (北京化工大学) 16. 6 月 2010 (16.06.2010) 说明书第 [0006]-[0009]段	1-6
Y	CN101736360A (北京化工大学) 16. 6 月 2010 (16.06.2010) 说明书第 [0006]-[0009]段	7-10
Y	CN102517602A (北京化工大学) 27.6 月 2012 (27.06.2012) 说明书第 [0007]-[0013]段	7-10
A	CN101774666A (北京化工大学) 14.7 月 2010 (14.07.2010) 说明书第 [0006]-[0011]段	1-10
A	EP0014896A1 (ASAHI GLASS COMPANY LTD.) 03.9 月 1980 (03.09.1980) 实施例	1-10
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件		“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件
国际检索实际完成的日期 28.6 月 2013 (28.06.2013)		国际检索报告邮寄日期 25.7 月 2013 (25.07.2013)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		授权官员  范丽  电话号码: (86-10) 82245990

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
**PCT/CN2012/001722**

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101736360A	16.06.2010	CN101736360B	01.06.2011
CN102517602A	27.06.2012	无	
CN101774666A	14.07.2010	CN101774666B	21.12.2011
EP0014896A1	03.09.1980	EP0014896B1	25.07.1984
		JP55119187A	12.09.1980
		DE3068641D1	30.08.1984
		JP58044156B	01.10.1983
		JP55115983A	06.09.1980
		US4299682A	10.11.1981
		JP58049639B	05.11.1983

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

C25B11/08 (2006.01) i

C25B11/03 (2006.01) i