



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110565112 B

(45) 授权公告日 2021.10.26

(21) 申请号 201910762855.0	CN 102002724 A, 2011.04.06
(22) 申请日 2019.08.19	CN 101736360 A, 2010.06.16
(65) 同一申请的已公布的文献号	CN 1396122 A, 2003.02.12
申请公布号 CN 110565112 A	CN 101003905 A, 2007.07.25
(43) 申请公布日 2019.12.13	CN 101328591 A, 2008.12.24
(73) 专利权人 天津大学	CN 101736360 A, 2010.06.16
地址 300072 天津市南开区卫津路92号	CN 103276404 A, 2013.09.04
(72) 发明人 李楠 赵倩 安敬昆 乔羽婕	CN 103682377 A, 2014.03.26
王鑫	CN 105696018 A, 2016.06.22
(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代	贾涛涛等. “石墨气体扩散电极的制备与性能优化”. 《环境工程学报》. 2014, (第06期), 第
理事务所 12201	2262-2266页. (续)
代理人 程小艳	审查员 席晓丽

(51) Int. Cl.
G25B 11/095 (2021.01) (续)

(56) 对比文件

CN 108411333 A, 2018.08.17

CN 110306205 A, 2019.10.08

CN 108977847 A, 2018.12.11

CN 109666949 A, 2019.04.23

CN 104603331 A, 2015.05.06

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

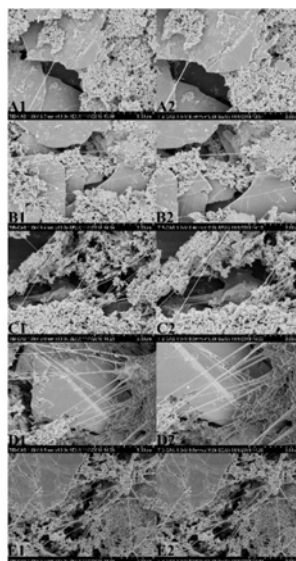
(54) 发明名称

一种通过调控亲疏水性改变阴极氧还原活性的方法

(57) 摘要

本发明公开一种通过调控亲疏水性改变阴极氧还原活性的方法, 炭黑-石墨-PTFE空气扩散阴极是由扩散层, 催化层和用作集电器的钢网组成; 所述催化层的具体步骤: 1) 将5g石墨粉末和1g炭黑粉末超声下分散于45mL无水乙醇中; 2) 逐滴加入0.57-4.56mLPTFE乳浊液, 在超声、80℃水浴条件下继续搅拌至膏状; 3) 在辊压机下, 将膏状催化剂和0.3mm的不锈钢网平行通过辊轴, 使其成为厚度为0.5mm的片状, 室温环境下放置, 制成催化层。通过控制阴极催化层中PTFE的使用, 调控阴极亲疏水性, 从而改变石墨-炭黑-PTFE空气呼吸阴极的氧还原活性。

CN 110565112 B



[接上页]

(51) Int.Cl.

C25B 1/30 (2006.01)

B01J 31/06 (2006.01)

(56) 对比文件

Zhao, Qian 等. "Superhydrophobic Air-Breathing Cathode for Efficient Hydrogen Peroxide Generation through Two-Electron Pathway Oxygen Reduction Reaction".《ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES》.2019,第11

卷(第38期),第35410-35419页.

谭畅 等. "气体扩散电极制备条件与氧还原反应活性关系的研究".《北京化工大学学报(自然科学版)》.2013,(第04期),第51-56页.

盛义平等. "新型高效气体扩散电极的制备与性能".《环境工程学报》.2009,(第06期),第1084-1088页.

郁青红 等. "新型气体扩散电极体系高效产H₂O₂的研究".《物理化学学报》.2006,(第07期),第883-887页.

1. 一种通过调控亲疏水性改变阴极氧还原活性的方法,其特征在于,炭黑-石墨-PTFE 空气呼吸阴极是由扩散层,催化层和用作集电器的钢网组成;所述催化层的具体步骤:

- 1) 将5g 石墨粉末和1g 炭黑粉末超声下分散于45mL 无水乙醇中;
- 2) 逐滴加入0.57-4.56mL PTFE 乳浊液,在超声、80°C 水浴条件下继续搅拌至膏状;
- 3) 在辊压机下,将膏状催化剂和0.3 mm 的不锈钢网平行通过辊轴,使其成为厚度为0.5 mm 的片状,室温环境下放置,制成催化层;

所述催化层中 PTFE 含量分别为 12.5%,22.2%质量分数;

所述扩散层制备步骤:将4 g 炭黑粉末超声下分散于80 mL 无水乙醇中,逐滴加入6 mL PTFE 乳浊液,在超声、80 °C 水浴下继续搅拌至膏状,经过辊压机不断辊压,辊压成0.5 mm 薄片状,在马弗炉中340 °C 下煅烧25 min后,制成扩散层,辊压在钢网的另一面,制成炭黑-石墨-PTFE 空气呼吸阴极,最终厚度为1 mm。

2. 根据权利要求 1 所述的一种通过调控亲疏水性改变阴极氧还原活性的方法,其特征在于,所述 PTFE 乳浊液的浓度为1.5 g/mL。

3. 根据权利要求 1 所述的一种通过调控亲疏水性改变阴极氧还原活性的方法,其特征在于,所述扩散层中PTFE 含量为 69.2%。

一种通过调控亲疏水性改变阴极氧还原活性的方法

技术领域

[0001] 本发明所涉及的领域是电化学合成领域,特别涉及一种由石墨、炭黑、聚四氟乙烯辊压制成的超疏水的催化层,以及其高效电催化合成过氧化氢的研究,具体涉及一种通过调控亲疏水性改变阴极氧还原活性的方法。

背景技术

[0002] 过氧化氢(H_2O_2)是一种对环境无害的强化学氧化剂,分解时只有水(H_2O)和氧气(O_2)生成,不会产生有害残留物,在纸浆漂白、纺织等许多制造业以及电子工业、废水处理、化学氧化(包括大规模丙烯氧化生产丙烯氧化物)等都具有极其广泛的应用。

[0003] 工业上,过氧化氢是通过蒽醌氧化(AO)工艺得到的。不过,这种方法由于能量输入大、步骤繁杂、产生的废弃物多,不被认为是一种绿色、环保的生产方法。此外,过氧化氢的运输、储存和处理都存在潜在的危险和额外的成本。通过氧还原反应(ORR)的两电子途径将 O_2 电化学还原为 H_2O_2 ,为原位生产 H_2O_2 提供了很大的潜力。碳基材料(如活性炭、富勒烯、碳纳米管、碳纳米管、碳气凝胶、石墨、石墨烯、石墨烯等)的存在形式多种多样,包括粉末、纤维、气凝胶、复合材料、薄片状、单体、管等形式,由于其具有比表面积大、导电性好、耐腐蚀性、丰度大、价格低廉等优点,被广泛用作催化材料。近年来,许多研究均表明无金属掺杂的碳基材料表现出良好的两电子ORR活性。

[0004] 目前在电化学体系中,空气扩散阴极是一种很有潜力的阴极形式。空气扩散阴极由暴露于空气的疏水气体扩散层(GDL)和浸没于电解质溶液的催化层(CL)组成,空气中的氧气会从扩散层扩散进入催化层,结合氢离子,在活性位点的催化下反应生成过氧化氢。从碳基材料到成型的空气扩散阴极,粘结剂必不可少。聚四氟乙烯(PTFE)作为一种常用的粘结剂,因其低成本、疏水性、优异的热稳定性和化学稳定性而更受欢迎。

[0005] 众所周知,亲水性和疏水性的平衡可以在电解质溶液、 O_2 和催化层中的催化位点之间形成稳定的三相界面(TPIS),从而实现 H_2O_2 的可持续产生。然而聚四氟乙烯作为一种粘结剂,其本身不具有化学活性,但是PTFE的使用会改变空气扩散阴极的亲疏水性,本发明正是探索出一种通过调节催化层中PTFE含量实现高效生成过氧化氢的超疏水空气呼吸阴极。

发明内容

[0006] 本发明的目的就是针对上述存在的问题,通过改变催化剂层中PTFE含量调控电极材料的疏水性,提供一种用于高效合成过氧化氢的超疏水空气呼吸阴极,该阴极制作成本低、制备方法简单,并且高效合成过氧化氢。

[0007] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:一种通过调控亲疏水性改变阴极氧还原活性的方法,炭黑-石墨-PTFE空气扩散阴极是由扩散层,催化层和用作集电器的钢网组成;

[0008] 所述催化层的具体步骤:

[0009] 1) 将5g石墨粉末和1g炭黑粉末超声下分散于45mL无水乙醇中;

- [0010] 2) 逐滴加入0.57-4.56mLPTFE乳浊液,在超声、80℃水浴条件下继续搅拌至膏状;
- [0011] 3) 在辊压机下,将膏状催化剂和0.3mm的不锈钢网平行通过辊轴一次,使其成为一个厚度为0.5mm的片状,室温环境下放置,制成催化层。
- [0012] 所述聚四氟乙烯乳液的浓度为 1.5g mL^{-1} 。
- [0013] 所述催化层中PTFE含量分别为12.5%,22.2%,36.3%,46.1%,53.3%(质量分数)。
- [0014] 所述扩散层制备步骤:将4g炭黑粉末超声下分散于80mL无水乙醇中,逐滴加入6mLPTFE乳浊液,在超声、80℃水浴下继续搅拌至膏状,经过辊压机不断辊压,辊压成0.5mm薄片状,在马弗炉中340℃下煅烧25min后,制成扩散层,辊压在钢网的另一面,制成炭黑-石墨-PTFE空气呼吸阴极,最终厚度为1mm。
- [0015] 所述聚四氟乙烯乳液的浓度为 1.5g mL^{-1} 。
- [0016] 所述扩散层中PTFE含量为69.2%。
- [0017] 有益效果
- [0018] 本发明与现有技术相比,具有的优点和效果如下:
- [0019] 1.通过控制阴极催化层中PTFE的使用,调控阴极亲疏水性,从而改变石墨-炭黑-PTFE空气呼吸阴极的氧还原活性。
- [0020] 2.以石墨和炭黑有电活性催化剂,PTFE为粘结剂,PTFE的少量使用,不仅满足了空气扩散电极的成型,同时节约了电极的制作成本。
- [0021] 3.催化层中PTFE含量的减少不仅可以形成超疏水的反应界面,而且对过氧化氢合成起主要作用的3-10nm范围内的介孔活性比表面积和孔体积增多,电极的阻抗较小,促进过氧化氢的合成。
- [0022] 4.上述制成的超疏水呼吸阴极在较大的电流密度下也可以表现出较高的催化过氧化氢合成的催化效率,在 20mA cm^{-2} 和 25mA cm^{-2} 电流密度下,过氧化氢产率分别为 $2792 \pm 66\text{mg L}^{-1}\text{h}^{-1}$ 和 $3005 \pm 58\text{mg L}^{-1}\text{h}^{-1}$,电流效率分别为 $(84 \pm 3)\%$ 和 $(76 \pm 2)\%$ 。

附图说明

- [0023] 图1.不同PTFE含量的催化层的扫描电学显微镜(SEM)图:
- [0024] 其中,A1,B1,C1,D1,E1分别为放大倍数为10K时的SEM图;
- [0025] A2,B2,C2,D2,E2分别为放大倍数为15K时的SEM图)。
- [0026] 图2.不同PTFE含量的催化层的接触角(Contactangle,CA)。

具体实施方式

- [0027] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。
- [0028] 空气呼吸阴极扩散层的制备方法:
- [0029] 将4g炭黑粉末超声下分散于80mL无水乙醇中,逐滴加入6mLPTFE乳浊液,在超声、80℃水浴下继续搅拌至膏状,经过辊压机不断辊压,辊压成0.5mm薄片状,在马弗炉中340℃下煅烧25min后,制成扩散层。

[0030] 石墨粉末40 μm ,HTF0325,>99.9%,Huatai Chemical Reagent Co.Ltd.,Qingdao, China。

[0031] 炭黑粉末30nm,Vulcan XC-72R,Cabot Corporation,US。

[0032] 不锈钢网Type 304N,60meshes,Detiannuo Commercial Trade Co.Ltd., Tianjin,China。

[0033] 实施例1

[0034] 一种电催化合成过氧化氢的空气呼吸阴极的制备方法,步骤如下:

[0035] 将5g石墨粉末和1g炭黑粉末超声下分散于45mL无水乙醇中,逐滴加入0.57mLPTFE乳浊液,PTFE含量为12.5%,在超声、80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下继续搅拌至膏状,在辊压机下和0.3mm的不锈钢网一起通过辊轴一次,成为一个厚度为0.5mm的片状,室温环境下放置,制成催化层PTFE_{0.57}。

[0036] 实施例2

[0037] 一种电催化合成过氧化氢的空气呼吸阴极的制备方法,步骤如下:

[0038] 将5g石墨粉末和1g炭黑粉末超声下分散于45mL无水乙醇中,逐滴加入1.14mLPTFE乳浊液,PTFE含量为22.2%,在超声、80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下继续搅拌至膏状,在辊压机下和0.3mm的不锈钢网一起通过辊轴一次,成为一个厚度为0.5mm的片状,室温环境下放置,制成催化层PTFE_{1.14}。

[0039] 实施例3

[0040] 一种电催化合成过氧化氢的空气呼吸阴极的制备方法,步骤如下:

[0041] 将5g石墨粉末和1g炭黑粉末超声下分散于45mL无水乙醇中,逐滴加入2.28mLPTFE乳浊液,PTFE含量为36.3%,在超声、80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下继续搅拌至膏状,在辊压机下和0.3mm的不锈钢网一起通过辊轴一次,成为一个厚度为0.5mm的片状,室温环境下放置,制成催化层PTFE_{2.28}。

[0042] 实施例4

[0043] 一种电催化合成过氧化氢的空气呼吸阴极的制备方法,步骤如下:

[0044] 将5g石墨粉末和1g炭黑粉末超声下分散于45mL无水乙醇中,逐滴加入3.42mLPTFE乳浊液,PTFE含量为46.1%,在超声、80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下继续搅拌至膏状,在辊压机下和0.3mm的不锈钢网一起通过辊轴一次,成为一个厚度为0.5mm的片状,室温环境下放置,制成催化层PTFE_{3.42}。

[0045] 实施例5

[0046] 一种电催化合成过氧化氢的空气呼吸阴极的制备方法,步骤如下:

[0047] 将5g石墨粉末和1g炭黑粉末超声下分散于45mL无水乙醇中,逐滴加入4.56mLPTFE乳浊液,PTFE含量为53.3%,在超声、80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下继续搅拌至膏状,在辊压机下和0.3mm的不锈钢网一起通过辊轴一次,成为一个厚度为0.5mm的片状,室温环境下放置,制成催化层PTFE_{4.56}。

[0048] 实施例6

[0049] 分别用剪刀剪取制备好的、干燥的催化层PTFE_{0.57}-PTFE_{4.56}1 \times 1 cm^2 ,并且对样品做好标记。进行扫描电子显微镜分析前,需要对催化层样品表面镀射一层薄薄的金膜。

[0050] 图1.不同PTFE含量的催化层的扫描电化学显微镜(SEM)图:

[0051] 其中,A1,B1,C1,D1,E1分别为放大倍数为10K时的SEM图;

[0052] A2,B2,C2,D2,E2分别为放大倍数为15K时的SEM图。

[0053] 实施例7

[0054] 分别取制备得到的催化层PTFE_{0.57}-PTFE_{4.56}1cm×1cm,用双面胶分别粘在一块载玻片上,使用接触角测量仪(JC2000D,China)分别测试各个催化剂层的接触角,得到PTFE_{0.57},PTFE_{1.14},PTFE_{2.28},PTFE_{3.42}和PTFE_{4.56}的接触角分别为141.11°,139.63°,118.94°,111.92°和107.12°。接触角>90°时,表示材料疏水,接触角越大,疏水性越强;接触角<90°时,表示材料亲水,接触角越小,亲水性越强。由各个催化层的接触角数据看出,接触角均大于90°,且随催化层中PTFE含量的减少而增大,表明了催化层中PTFE含量越少,疏水性越大,其中PTFE_{0.57}疏水性最好,PTFE_{4.56}亲水性最好。

[0055] 图2.不同PTFE含量的催化层的接触角(Contactangle,CA)。

[0056] 实施例8

[0057] 将制备得到的催化层PTFE_{0.57}-PTFE_{4.56}分别与60目不锈钢网一起通过辊压机的辊轴,以使催化层能够充分嵌入到不锈钢网中,然后连同扩散层一起通过辊压机的辊轴,使扩散层压到不锈钢网的另一面,即可制得空气呼吸阴极片样品PTFE_{0.57}-PTFE_{4.56}。将所制备的空气呼吸阴极片分别转入电解池(28mL)中,以1cm²铂片电极为阳极,以0.05molL⁻¹Na₂SO₄溶液为电解质溶液,阴极和阳极分别连接到一个直流电源(KD3005D digital-control, Korad, Shenzhen, China)负极和正极,对阴阳极之间分别施加电流密度5-25mA cm⁻²,每20min取样一次,测过氧化氢浓度,计算过氧化氢的产率和电流效率。在各个电流密度下,空气呼吸阴极PTFE_{0.57}的性能最佳。在20mA cm⁻²时,空气呼吸阴极PTFE_{0.57}的产率是2792±66mg L⁻¹h⁻¹,法拉第电流效率是(84±3)%;在25mA cm⁻²时,空气呼吸阴极PTFE_{0.57}的产率是3005±58mg L⁻¹h⁻¹,法拉第电流效率是(76±2)%,产率比PTFE_{1.14},PTFE_{2.28},PTFE_{3.42}和PTFE_{4.56}分别高8%,15%,31%和41%。

[0058] 应当理解的是,这里所讨论的实施方案及实例只是为了说明,对本领域技术人员来说,可以加以改进或变换,而所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

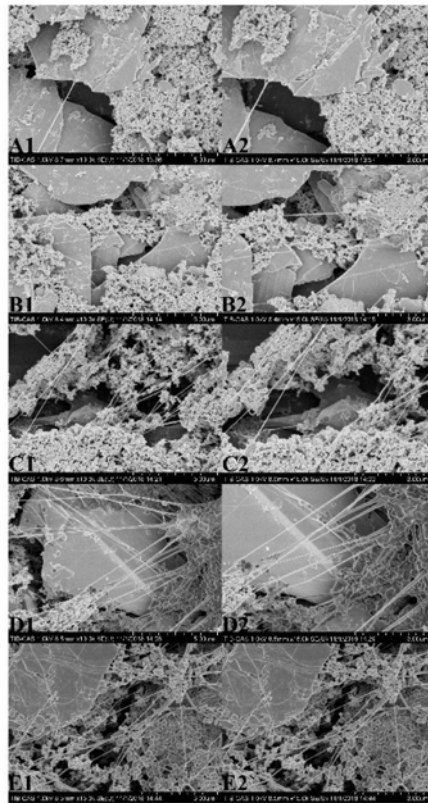


图1

CA (PTFE_{0.57}) = 141.11°



CA (PTFE_{1.14}) = 139.63° CA (PTFE_{2.28}) = 118.94°



CA (PTFE_{3.42}) = 111.92° CA (PTFE_{4.56}) = 107.12°



图2