



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116177689 B

(45) 授权公告日 2023. 12. 19

(21) 申请号 202310426127.9

CN 109081427 A, 2018.12.25

(22) 申请日 2023.04.20

CN 111206259 A, 2020.05.29

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 114426320 A, 2022.05.03

申请公布号 CN 116177689 A

CN 113401981 A, 2021.09.17

(43) 申请公布日 2023.05.30

CN 109216717 A, 2019.01.15

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

钟名湖.电子产品结构工艺.高等教育出版社,2004,全文.

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

上海市印染工业公司.印染手册.中国纺织出版社,1978,全文.

(72) 发明人 廖鹏 谢世伟 李易

姚嘉雄等.基于空气扩散阴极的过流式反应器产单线态氧降解水中亚甲基蓝.环境工程.2022,全文.

(74) 专利代理机构 北京盛广信合知识产权代理有限公司 16117

专利代理师 李娜

Li, Y et al..Singlet oxygen generation for selective oxidation of emerging pollutants in a flow-by electrochemical system based on natural air diffusion cathode.ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH.2022,17854-17864页.

(51) Int. Cl.

G25B 11/032 (2021.01)

(56) 对比文件

CN 106745529 A, 2017.05.31

US 2022048801 A1, 2022.02.17

US 2021087082 A1, 2021.03.25

审查员 陶小庆

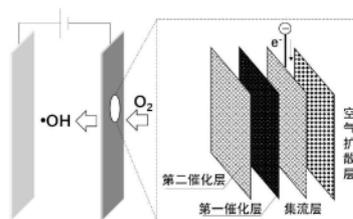
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种四层结构电芬顿阴极、制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种四层结构电芬顿阴极、制备方法及其应用,四层结构电芬顿阴极,包括:空气扩散层、集流层、一级催化层以及二级催化层;空气扩散层,用于将空气中的氧气扩散进四层结构电芬顿阴极;集流层,用于传递电子;一级催化层,用于基于电子,将氧气还原为过氧化氢;二级催化层,用于将过氧化氢还原为羟自由基。并且,本发明的四层结构电芬顿阴极经空气扩散层进入的氧气在一级催化层被集流层传递的电子还原为过氧化氢,过氧化氢在二级催化层被还原为羟自由基,从而氧化水中污染物。



1. 一种四层结构电芬顿阴极,其特征在于,包括:空气扩散层、集流层、一级催化层以及二级催化层;

所述空气扩散层,用于将空气中的氧气扩散进四层结构电芬顿阴极;

所述集流层,用于传递电子;

所述一级催化层,用于基于所述电子,将所述氧气还原为过氧化氢;

所述二级催化层,用于将所述过氧化氢还原为羟自由基;

还提供一种四层结构电芬顿阴极的制备方法,包括以下步骤:

将空气扩散层、集流层、一级催化层以及二级催化层,按照从上到下的顺序叠放,并压制成片,在320~360℃温度下烧制20~60min,获得样品;

将所述样品裁剪为预设尺寸,获得四层结构电芬顿阴极;

所述集流层以及所述二级催化层均由不锈钢丝网制备而成;

还提供一种四层结构电芬顿阴极的应用,将四层结构电芬顿阴极接入电源负极,构建电芬顿体系,用于处理水中污染物;

所述四层结构电芬顿阴极通过曝气或将空气扩散层面向空气,接触氧气;

利用电芬顿体系的四层结构阴极的电芬顿系统处理有机废水的装置,包括四层结构电芬顿阴极即四层结构阴极,阳极,直流电源,电解池,空气孔以及进、出水口;直流电源的正极端与阳极通过导线连接,负极端与四层结构阴极通过导线连接;四层结构阴极的空气扩散层紧贴空气孔安装,以便于空气中氧气扩散进入四层结构阴极;直流电源调节提供0和3安培之间的电流,调整电流直到阴极获得具有足够的电子以实现以下多个过程:

还原 O_2 产生过氧化氢;

活化过氧化氢产生羟自由基;

促进铁离子循环;

氧化水中有机或无机污染物;

反应条件:磺胺甲恶唑初始浓度5mg/L,电解质为0.25M Na_2SO_4 ,四层结构阴极几何面积为7cm×7cm,阳极为Pt片电极,电流200mA;

装置30分钟内过氧化氢浓度 $100mg L^{-1}$ 且电流效率保持在75%以上;无需投加任何药剂,30分钟内完全去除磺胺甲恶唑,去除率是传统电芬顿方法的1.6倍。

2. 根据权利要求1所述的四层结构电芬顿阴极的制备方法,其特征在于,所述空气扩散层以及一级催化层的制备方法均为:

将导电炭黑溶于无水乙醇中,逐滴加入固含量为60%的PTFE乳液,混合并搅拌均匀,获得混合物;

加热所述混合物,并搅拌,使所述混合物成为胶团状;

将所述胶团状的混合物辊压成片状,获得所述空气扩散层以及所述一级催化层。

3. 根据权利要求2所述的四层结构电芬顿阴极的制备方法,其特征在于,制备所述空气扩散层时,使用的所述导电炭黑与所述PTFE乳液的质量比为1:(2~5)。

4. 根据权利要求2所述的四层结构电芬顿阴极的制备方法,其特征在于,制备一级催化层时,使用的所述导电炭黑与所述PTFE乳液的质量比为(1~3):1。

一种四层结构电芬顿阴极、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于电芬顿阴极制备技术领域,具体涉及一种四层结构电芬顿阴极、制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 传统芬顿法能有效降解污染物,但需要使用大量双氧水和铁盐,而双氧水是危化品,存在储存和运输困难的问题。大量使用铁盐会导致铁泥产生,在芬顿处理后形成危险废弃物,处理成本高。电芬顿技术是一种改进型的芬顿氧化技术,一般利用阴极还原氧气原位生成 H_2O_2 ,并可通过阴极促进铁离子循环,从而减少铁泥产生。尽管如此,目前的电芬顿工艺仍存在 H_2O_2 产生效率低、需要外加铁盐且pH应用范围窄等问题。

[0003] 现有技术中,提出了一种三层结构的电芬顿阴极片制备方法,但其只能实现 H_2O_2 的原位生成,需要外加 Fe^{2+} 或催化剂才能发生芬顿反应,增加了系统的复杂度。而同时具备产生 H_2O_2 和活化 H_2O_2 产羟自由基功能的电芬顿阴极常需要引入贵金属或者纳米材料,其制备工艺复杂,难以规模化应用。即使现有技术也公开了一种PdFe纳米合金碳气凝胶阴极,可实现 H_2O_2 的原位产生与活化,但是其制备材料需要贵金属Pd,且制备过程需要高温无氧环境。

发明内容

[0004] 本发明旨在解决现有技术的不足,提出一种四层结构电芬顿阴极、制备方法及其应用。该阴极除了能产生过氧化氢外,还可以通过二级催化层的催化作用产生羟自由基,从而氧化污染物。另外本发明阴极主要使用普通的碳材料和不锈钢丝网材料,成本较低,还具备耐用和可扩展的优点。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供了如下方案:

[0006] 一种四层结构电芬顿阴极,包括:空气扩散层、集流层、一级催化层以及二级催化层;

[0007] 所述空气扩散层,用于将空气中的氧气扩散进四层结构电芬顿阴极;

[0008] 所述集流层,用于传递电子;

[0009] 所述一级催化层,用于基于所述电子,将所述氧气还原为过氧化氢;

[0010] 所述二级催化层,用于将所述过氧化氢还原为羟自由基。

[0011] 本发明还提供一种四层结构电芬顿阴极的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 将空气扩散层、集流层、一级催化层以及二级催化层,按照从上到下的顺序叠放,并压制成片,在 $320 \sim 360^\circ C$ 温度下烧制 $20 \sim 60min$,获得样品;

[0013] 将所述样品裁剪为预设尺寸,获得四层结构电芬顿阴极。

[0014] 优选的,所述空气扩散层以及一级催化层的制备方法均为:

[0015] 将导电炭黑溶于无水乙醇中,逐滴加入固含量为60%的PTFE乳液,混合并搅拌均匀,获得混合物;

[0016] 加热所述混合物,并搅拌,使所述混合物成为胶团状;

- [0017] 将所述胶团状的混合物辊压成片状,获得所述空气扩散层以及所述一级催化层。
- [0018] 优选的,制备所述空气扩散层时,使用的所述导电炭黑与所述PTFE乳液的质量比为1:(2~5)。
- [0019] 优选的,制备一级催化层时,使用的所述导电炭黑与所述PTFE乳液的质量比为(1~3):1。
- [0020] 优选的,所述集流层以及所述二级催化层均由不锈钢丝网制备而成。
- [0021] 本发明还提供一种四层结构电芬顿阴极的应用,将四层结构电芬顿阴极接入电源负极,构建电芬顿体系,用于处理水中污染物。
- [0022] 优选的,所述四层结构电芬顿阴极通过曝气或将空气扩散层面向空气,接触氧气。
- [0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:该阴极除了能产生过氧化氢外,还可以通过二级催化层的催化作用产生羟自由基,从而氧化污染物。另外本阴极主要使用普通的碳材料和不锈钢丝网材料,成本较低,还具备耐用和可扩展的优点。四层结构电芬顿阴极的制备不需要添加化学药剂;将电能和空气中的氧气转化为羟自由基,氧化性强;不产生铁泥;无需调节pH;源材料廉价、来源广泛;制备过程简单,易于大规模生产。

附图说明

- [0024] 为了更清楚地说明本发明的技术方案,下面对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。
- [0025] 图1为本发明实施例一四层结构电芬顿阴极的结构示意图;
- [0026] 图2为本发明实施例三四层结构电芬顿阴极的应用的结构示意图;
- [0027] 图3为本发明实施例三的过氧化氢产量;
- [0028] 图4为本发明实施例三的磺胺甲恶唑去除效果;
- [0029] 图5为本发明实施例四的剖视示意图。
- [0030] 附图说明:1-四层结构阴极,2-阳极,3-直流电源,4-电解池,5-空气孔;6-曝气管。

具体实施方式

- [0031] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。
- [0032] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。
- [0033] 实施例一
- [0034] 如图1所示,一种四层结构电芬顿阴极,包括:空气扩散层、集流层、一级催化层以及二级催化层;
- [0035] 空气扩散层,用于将空气中的氧气扩散进四层结构电芬顿阴极;
- [0036] 集流层,用于传递电子;
- [0037] 一级催化层(第一催化层),用于基于电子,将氧气还原为过氧化氢;

[0038] 二级催化层(第二催化层),用于将过氧化氢还原为羟自由基。

[0039] 实施例二

[0040] 本发明还提供一种四层结构电芬顿阴极的制备方法,包括以下步骤:

[0041] 将空气扩散层、集流层、一级催化层以及二级催化层,按照从上到下的顺序叠放,并压制成片,在320~360℃温度下烧制20~60min,获得样品;

[0042] 将样品裁剪为预设尺寸,获得四层结构电芬顿阴极。

[0043] 具体的,空气扩散层以及一级催化层的制备方法均为:

[0044] 将导电炭黑溶于无水乙醇中,逐滴加入固含量为60%的PTFE乳液,混合并搅拌均匀,获得混合物;

[0045] 加热混合物,并搅拌,使混合物成为胶团状;

[0046] 将胶团状的混合物辊压成片状,获得空气扩散层以及一级催化层。

[0047] 具体的,制备空气扩散层时,使用的导电炭黑与PTFE乳液的质量比为1:(2~5)。

[0048] 具体的,制备一级催化层时,使用的导电炭黑与PTFE乳液的质量比为(1~3):1。

[0049] 具体的,集流层以及二级催化层均由不锈钢丝网制备而成。

[0050] 实施例三

[0051] 本发明还提供一种四层结构电芬顿阴极的应用,将四层结构电芬顿阴极接入电源负极,构建电芬顿体系,用于处理水中污染物。

[0052] 具体的,四层结构电芬顿阴极通过曝气或将空气扩散层面向空气,接触氧气。

[0053] 如图2所示,利用电芬顿体系的四层结构阴极的电芬顿系统用于处理有机废水的装置,包括四层结构电芬顿阴极1(四层结构阴极),阳极2,直流电源3,电解池4,空气孔5以及进、出水口。直流电源3的正极端与阳极2通过导线连接,负极端与四层结构阴极1通过导线连接。四层结构阴极1的空气扩散层紧贴空气孔5安装,以便于空气中氧气扩散进入四层结构阴极。

[0054] 四层结构阴极制备方法如下:

[0055] 将市场购买的60目304不锈钢丝网裁剪并清洗除油后,用于制作集流层和二级催化层。将导电炭黑溶于无水乙醇中,再逐滴加入固含量为60%的PTFE乳液,并混合、搅拌均匀。获得的混合物进行加热,并搅拌使其成为胶团状。在辊压机上将胶团辊压成片状。其中制作扩散层和一级催化层所需的炭黑:PTFE质量比分别为1:3和1:1。将空气扩散层、集流层、一级催化层和二级催化层按照从上到下的顺序叠放,并压制成片,然后在340℃温度下烧制40min,将高温烧制后的样品裁剪为所需尺寸,即制得所述四层结构电芬顿阴极。

[0056] 直流电源3可调节以提供0和3安培之间的电流,调整电流直到阴极获得具有足够的电子以实现以下多个过程:

[0057] (i) 还原 O_2 产生过氧化氢;

[0058] (ii) 活化过氧化氢产生羟自由基;

[0059] (iii) 促进铁离子循环;

[0060] (iv) 氧化水中有机或无机污染物。

[0061] 反应条件:磺胺甲恶唑初始浓度5mg/L,电解质为 $0.25MNa_2SO_4$,四层结构阴极几何面积为 $7cm \times 7cm$,阳极为Pt片电极,电流200mA。

[0062] 参考图3所示,本发明能高效产生过氧化氢,装置30分钟内过氧化氢浓度 $100mgL^{-1}$

且电流效率保持在75%以上。

[0063] 参考图4所示,本发明无需投加任何药剂,30分钟内完全去除磺胺甲恶唑,去除率是传统电芬顿方法的1.6倍。

[0064] 对比例:

[0065] 其他条件与本实施例中四层结构阴极制备过程相同情况下,不安装二级催化层,制得三层结构阴极,在与本实施例相同的实验条件下,30min内磺胺甲恶唑没有明显的去除效果(图4),证明三层结构阴极缺少产生羟自由基的能力。

[0066] 实施例四

[0067] 如图5所示,一种四层结构阴极的电芬顿系统用于处理有机废水的装置示意图,与实施例三不同的是该装置采用曝气管提供阴极所需氧气。装置包括四层结构阴极1,阳极2,直流电源3,电解池4,曝气管6以及进、出水口。

[0068] 四层结构阴极制备方法如下:

[0069] 将市场购买的60目304不锈钢丝网裁剪并清洗除油后,用于制作集流层和二级催化层。将导电炭黑溶于无水乙醇中,再逐滴加入固含量为60%的PTFE乳液,并混合、搅拌均匀。获得的混合物进行加热,并搅拌使其成为胶团状。在辊压机上将胶团辊压成片状。其中制作扩散层和一级催化层所需的炭黑:PTFE质量比分别为1:4和2:1。将空气扩散层、集流层、一级催化层和二级催化层按照从上到下的顺序叠放,并压制成片,然后在340℃温度下烧制60min,将高温烧制后的样品裁剪为所需尺寸,即制得所述四层结构电芬顿阴极。

[0070] 实施例五、六均采用与实施例三相同的装置,但阴极制备方法有所不同。下面将主要讲述阴极制备方法中不同的地方。

[0071] 实施例五

[0072] 制作扩散层和一级催化层所需的炭黑:PTFE质量比分别为1:2和2:1。将空气扩散层、集流层、一级催化层和二级催化层按照从上到下的顺序叠放,并压制成片,然后在320℃温度下烧制40min,将高温烧制后的样品裁剪为所需尺寸,即制得所述四层结构电芬顿阴极。

[0073] 实施例六

[0074] 制作扩散层和一级催化层所需的炭黑:PTFE质量比分别为1:5和3:1。将空气扩散层、集流层、一级催化层和二级催化层按照从上到下的顺序叠放,并压制成片,然后在360℃温度下烧制20min,将高温烧制后的样品裁剪为所需尺寸,即制得所述四层结构电芬顿阴极。

[0075] 以上所述的实施例仅是对本发明优选方式进行的描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案做出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。

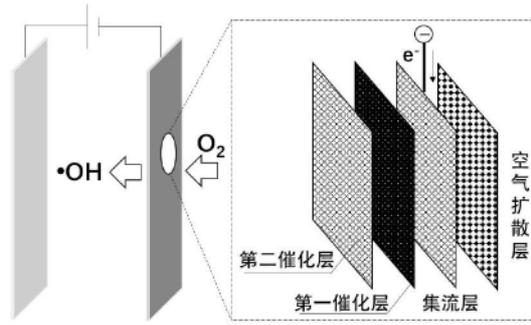


图1

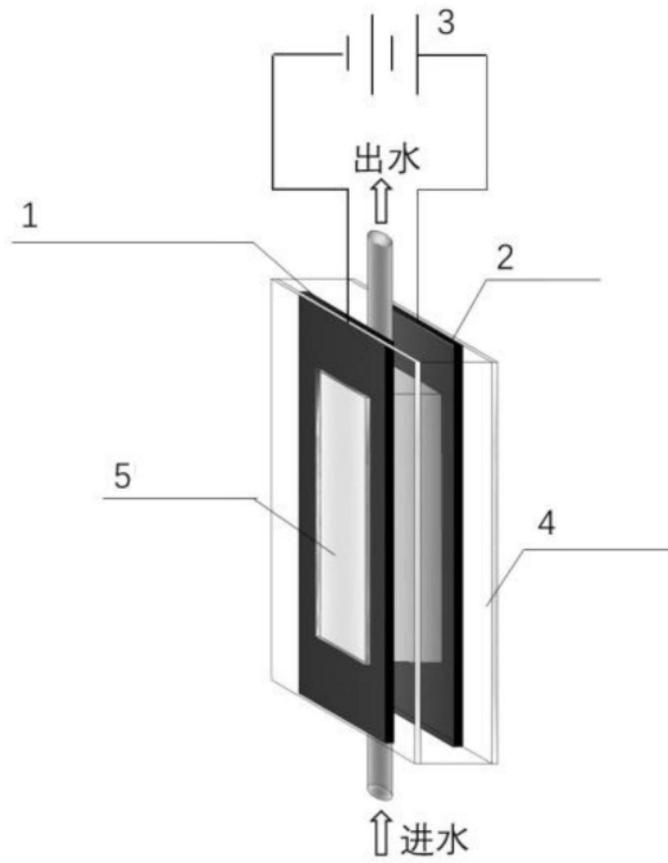


图2

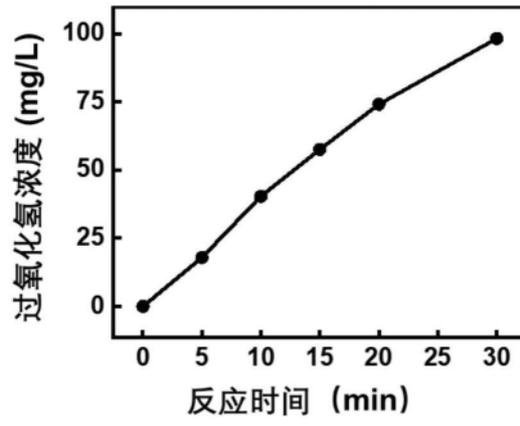


图3

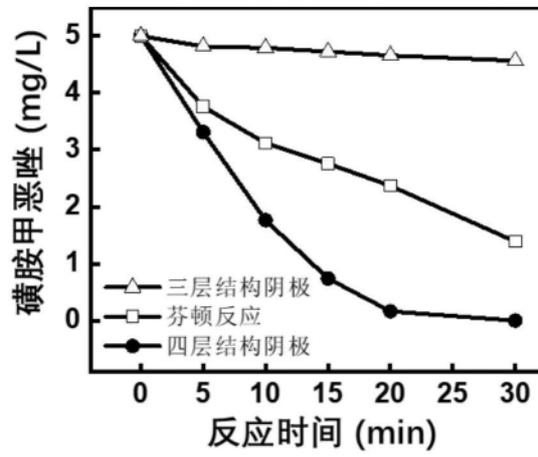


图4

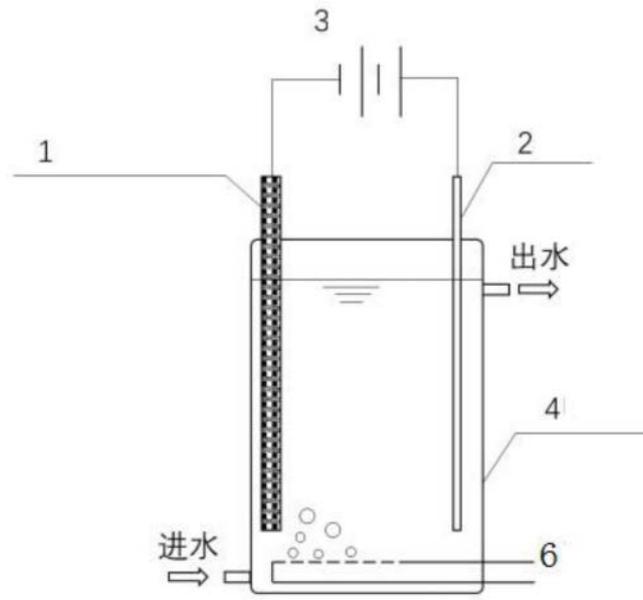


图5