

# 碳布负载 PEDOT 在 SPE 电解池中 高效合成过氧化氢的研究

秦祺月, 王佳蓓, 彭创\*

(武汉大学资源与环境科学学院, 湖北 武汉 430079)

**摘要:** 为了实现高效、实际规模的  $H_2O_2$  电合成, 催化材料和电化学反应器设计发挥着同样重要的作用。通过电沉积方式在碳布 (Carbon Cloth, CC) 上聚合导电聚合物聚 3,4-乙炔二氧噻吩 (PEDOT) 用于原位合成过氧化氢 ( $H_2O_2$ ), 利用扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 对电极形貌结构进行表征。将电极制作为膜电极组件 (MEA) 并应用于固体聚合物电解质 (SPE) 电解池, 探究其合成  $H_2O_2$  的性能。结果表明, PEDOT/CC 具有良好的催化氧还原合成  $H_2O_2$  的性能, 并且在 SPE 电解池中表现出更短的极板距离、更高的  $H_2O_2$  产量 (1 152.38 mg/L) 以及更优的电流效率 (89%)。

**关键词:** 氧还原; 过氧化氢合成; PEDOT

中图分类号: X131

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)01-0199-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.036

## Efficient synthesis of hydrogen peroxide by carbon cloth-supported PEDOT/CC in SPE electrolytic cell

QIN Qi-yue, WANG Jia-bei, PENG Chuang\*

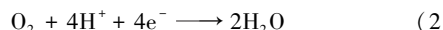
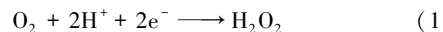
(School of Resource and Environmental Sciences, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

**Abstract:** To achieve efficient and practical scale electrosynthesis of  $H_2O_2$ , the designs of both catalytic material and electrochemical reactor play an equally important role. PEDOT (poly 3,4-ethylene dioxythiophene), a conductive polymer, is polymerized on carbon cloth via electrodeposition method, and used in situ synthesis of hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ). Scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) are employed to characterize the morphology and structure of the electrode. The electrode is made into a membrane electrode assembly (MEA) that is applied to the solid polymer electrolyte (SPE) electrolytic cell to explore its performance in synthesizing  $H_2O_2$ . The results show that PEDOT/carbon cloth has good catalytic performance for oxygen reduction to synthesize  $H_2O_2$ , and exhibits shorter electrode plate distances, higher  $H_2O_2$  production (1,152.38 mg·L<sup>-1</sup>), and better current efficiency (89%) in SPE electrolytic cells.

**Key words:** oxygen reduction reaction; synthesis of hydrogen peroxide; PEDOT

过氧化氢 ( $H_2O_2$ ) 作为一种有价值且环保的氧化剂广泛应用于纺织制造、消毒剂、半导体清洁剂、油田污泥和硫化物处理等领域<sup>[1-2]</sup>。 $H_2O_2$  可替代氢气作为燃料电池的潜在能源载体, 推动碳中和发展<sup>[3]</sup>。因此, 开发低成本、清洁、高效制备  $H_2O_2$  的方法是当前研究的重点<sup>[4]</sup>。传统上, 工业  $H_2O_2$  生产主要依赖于间接蒽醌氧化工艺 (AOP), 该过程不仅需要庞大的基础设施和巨大的能量, 而且会有副反应发生, 易造成二次污染; 此外生产的高浓度  $H_2O_2$  有待储存和运输, 从而额外增加管理和运输成本<sup>[5]</sup>。最近, 通过两电子途径 [方程 (1)] 电化学还原氧气 (ORR) 原位生产  $H_2O_2$  因其高效、可持续、环境友好而备受关注<sup>[6]</sup>。然而, 完全还原氧气的四电子途径 [方程 (2)] 会与其形成竞争, 从而降低  $H_2O_2$  的生产效率。因此, 开发具有高催化活性和选择性

的电极材料以及优化反应器的设计对于电化学生成  $H_2O_2$  至关重要<sup>[7]</sup>。



已有大量文献报道碳材料作为一种具有良好导电性、稳定性的电极材料用于电催化  $2e^-$  ORR 反应合成  $H_2O_2$ <sup>[8-9]</sup>。同时, 有文献报道导电聚合物材料作为一种新型催化材料具有导电率高、环境稳定性好等特点, 并且在催化  $2e^-$  ORR 途径具有巨大潜力<sup>[10]</sup>。目前关于电化学生成大多集中在催化材料的研究, 而对于反应器优化也同样重要。固体聚合物电解质 (SPE) 电解池于 20 世纪 50 年代发展起来, 逐步应用于水电解制氢领域并且成为水制氢的一个重要方法。SPE 电解池具有效率高、能耗低、电解质稳定等优点<sup>[11]</sup>, 其核心部件在于膜电极组件

收稿日期: 2023-03-21; 修回日期: 2023-11-09

作者简介: 秦祺月 (1998-), 女, 硕士生, 研究方向为电化学生成过氧化氢, qinqiyue2016@whu.edu.cn; 彭创 (1982-), 男, 博士, 教授, 研究方向为电催化及超级电容器等, 通讯联系人, chuang.peng@whu.edu.cn。

(MEA), 包含阳极催化层、阴极催化层以及固体聚合物膜<sup>[12]</sup>。只利用氧气、电和水将 SPE 电解池用于生产  $H_2O_2$  被视作一种有效提高  $H_2O_2$  产量的途径<sup>[13-14]</sup>。

笔者通过电沉积方式在碳布 (Carbon Cloth, CC) 上聚合聚 3,4-乙炔二氧噻吩 (PEDOT)<sup>[15]</sup>, 制备出一种可以高效合成  $H_2O_2$  的电极材料 PEDOT/CC, 探究了 PEDOT/CC 氧还原合成  $H_2O_2$  的性能, 并将 PEDOT/CC 制作成为膜电极组件 (MEA) 应用于 SPE 电解池中以提高  $H_2O_2$  产量。调整 SPE 电解池的操作条件以获得最佳运行条件, 并通过更换供气方式获得更加具有经济效益的运行方式。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料、试剂及仪器

实验材料和试剂: 3,4 乙炔二氧噻吩 (EDOT)、高氯酸锂 ( $LiClO_4$ )、草酸钛钾 [ $K_2TiO(C_2O_4)_2$ ], 均为分析纯, 阿拉丁试剂有限公司生产; 乙腈 ( $C_2H_3N$ )、无水硫酸钠 ( $Na_2SO_4$ )、硫酸 ( $H_2SO_4$ ), 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 碳布 (Carbon Cloth), 武汉高仕睿联科技有限公司生产; Nafion 117 膜, 上海三麝实业有限公司生产。本实验中所用水溶液均为去离子水。

实验仪器: 电化学工作站 (CHI760E), 上海辰华有限公司生产; 紫外-可见分光光度计 (A560), 上海翱艺仪器有限公司生产。

### 1.2 实验材料制备

#### 1.2.1 碳布 (Carbon Cloth) 和 PEDOT/CC 的制备

CC 的预处理: 将碳布裁剪成  $1\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$  小块, 在浓硝酸中浸泡 3 h 以去除杂质并改善亲水性, 用乙醇和去离子水冲洗干净后烘干备用。

PEDOT/CC 的制备: PEDOT 采用在三电极体系中电沉积方式制备。其中工作电极为预处理后的 CC, 对电极为铂片, 参比电极为银/氯化银电极, 电解液为含有  $0.1\text{ mol/L LiClO}_4$  和  $0.01\text{ mol/L EDOT}$  的乙腈溶液, 使用电化学工作站施加  $1.2\text{ V}$  的恒电位处理  $200\text{ s}$ 。电聚合后的 CC 用去离子水清洗后晾干备用。

#### 1.2.2 膜电极组件 (MEA) 的制备

Nafion 膜的预处理: 将剪裁合适的 Nafion 膜置于  $5\%$  的  $H_2O_2$  溶液中, 在  $85^\circ\text{C}$  条件下加热  $1\text{ h}$ , 以去除膜上杂质。用大量清水冲洗干净后再置于  $1\text{ mol/L}$  的  $H_2SO_4$  溶液中, 于  $85^\circ\text{C}$  加热  $1\text{ h}$  使膜完全变成  $H^+$  型。最后再于  $85^\circ\text{C}$  去离子水中加热  $1\text{ h}$ , 并保存在

去离子水中。

MEA 的制备: 将处理好的阴极 PEDOT/CC 和阳极 CC 分别置于已处理的 Nafion 膜两侧, 保证热压机支撑面干净, 设置热压温度及热压时间完成热压, 获得的样品命名为 PEDOT/CC-MEA。

### 1.3 PEDOT/CC 的表征

通过扫描电子显微镜 (SEM) 来表征 PEDOT/CC 的微观形貌及结构特征, 通过 X 射线能量色谱仪 (EDS) 分析表面的元素组成及元素分布。通过傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 在  $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$  光谱范围内分析 PEDOT 以及 EDOT 单体的表面官能团。

### 1.4 实验装置和方法

#### 1.4.1 实验装置

实验采用普通电解池和 SPE 电解池 2 种装置, 具体如图 1 所示。

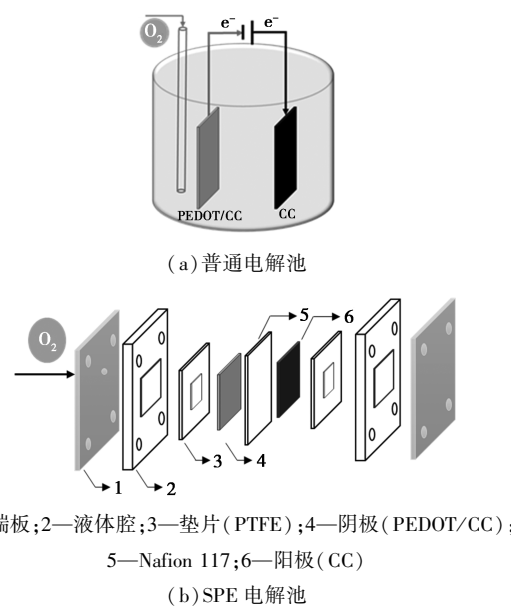


图 1 普通电解池和 SPE 电解池装置示意图

#### 1.4.2 电化学性能测试

在三电极体系中测试了 PEDOT/CC 和 PEDOT/CC-MEA 的电化学性能。其中制备的 PEDOT/CC 为工作电极, CC 为对电极和参比电极, 电解液为  $0.05\text{ mol/L Na}_2SO_4$ , 且预先通入氮气/氧气进行吹扫曝气。首先通过线性扫描伏安法 (LSV) 测试其在不同电压下的反应动力学特征, 扫速为  $10\text{ mV/s}$ 。然后在开路电位 ( $0.2\text{ V}$ ) 下通过交流阻抗 (EIS) 测试其电荷传质阻力和离子扩散能力, 频率范围为  $0.01\text{ Hz} \sim 100\text{ kHz}$ , 振幅为  $10\text{ mV}$ 。

#### 1.4.3 合成 $H_2O_2$ 效果测试

向工作电极下方通入氧气或空气, 调节电化学

工作站电压,固定时间取样测定  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度,以测试  $\text{H}_2\text{O}_2$  合成效果。

## 1.5 分析方法

### 1.5.1 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度测定

采用草酸钛钾分光光度计法测定  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度。酸性环境下,草酸钛钾可以和  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成稳定的橙色配合物,通过紫外分光光度计测量其吸光度。实验中取样后加入 0.1 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液和 0.05 mol/L 的草酸钛钾溶液,稀释后静置 5 min 显色,测定样品吸光度并根据标准曲线计算  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度。

### 1.5.2 电流效率计算

电流效率计算式为:

$$CE\% = [(nFC_{\text{H}_2\text{O}_2}V)/Q] \times 100\%$$

其中: $n$  为转移电子数,2; $F$  为法拉第常数,96 500 C/mol; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$  为过氧化氢质量浓度,mg/L; $V$  为电解液体积,L; $Q$  为反应过程电量变化,C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极结构表征

CC 和 PEDOT/CC 的 SEM 图及 PEDOT/CC 的 EDS Mapping 图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,原始碳布上的碳纤维表面光滑,无明显附着物。电聚合后的 CC 上出现了大量网状结构,呈现出疏松多孔的形貌。这些网状结构均匀交织,形成了大量孔洞。这些网状结构一方面可以促进氧气的传输和吸附,在表面形成固-液-气三相界面;另一方面可

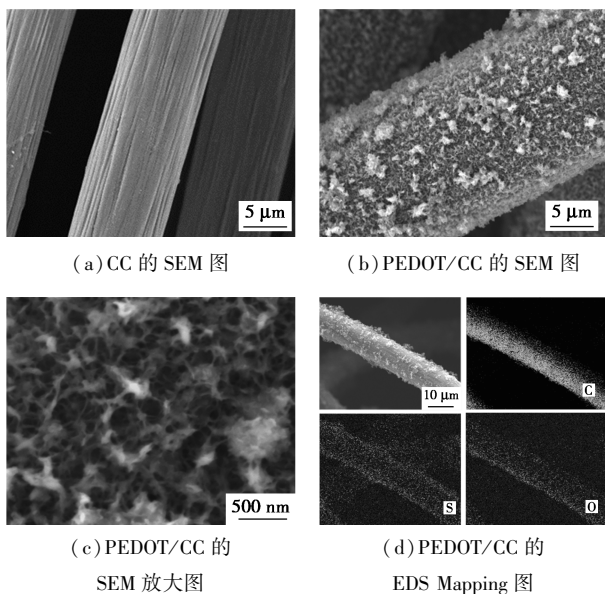
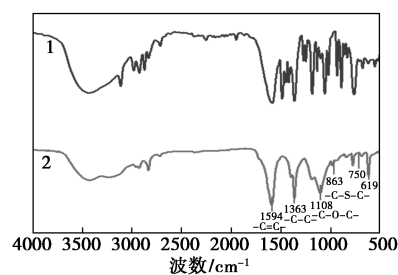


图2 CC 和 PEDOT/CC 的 SEM 图及 PEDOT/CC 的 EDS Mapping 图

以提供更多的催化活性位点,两者共同促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  的高效合成<sup>[16]</sup>。EDS-mapping 表征结果显示,表面存在 C、O、S 3 种元素,且 3 种元素均匀分布在碳布上。

为进一步探讨是否成功电聚合出 PEDOT,利用傅里叶变换红外光谱仪检测合成的 PEDOT 和 EDOT 单体的表面官能团,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,电聚合后样品在  $619\text{ cm}^{-1}$  和  $750\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应于官能团 C—S—C,在  $863\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 108\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应于 C—O—C<sup>[17-18]</sup>,而 EDOT 单体中不存在这些官能团对应的特征峰,说明通过电聚合反应已经成功地在碳布上制备得到 PEDOT。



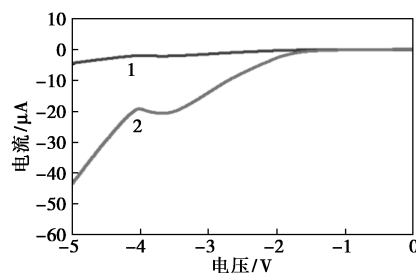
1—EDOT;2—PEDOT

图3 EDOT 和 PEDOT 的 FT-IR 光谱图

### 2.2 电化学性能测试

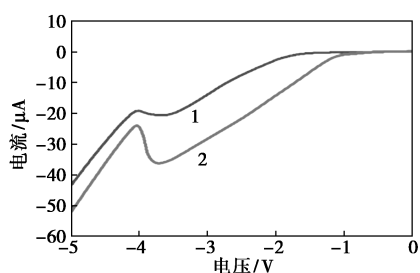
在普通电解池中采用三电极体系进行测试,其中工作电极为制备的 PEDOT/CC,对电极和参比电极为碳布;SPE 电解池以制备的含有 PEDOT/CC 为阴极、碳布为阳极的 MEA 进行测试。电解液均采用 0.05 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液。PEDOT/CC 在饱和  $\text{O}_2/\text{N}_2$  下 0.05 mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解液中的 LSV 曲线和 PEDOT/CC 在普通电解池和 SPE 电解池中的 LSV 曲线如图 4 所示。

从图 4(a)中可以看出,PEDOT/CC 在饱和氧气氛围中电流响应高于饱和氮气氛围,说明氧气在阴极参与了反应,也表明 PEDOT/CC 可以促进氧还原反应。从图 4(b)中可以看出,两者均出现还原峰,



1—饱和  $\text{N}_2$ ;2—饱和  $\text{O}_2$

(a) 在饱和  $\text{O}_2/\text{N}_2$  下的 LSV 曲线



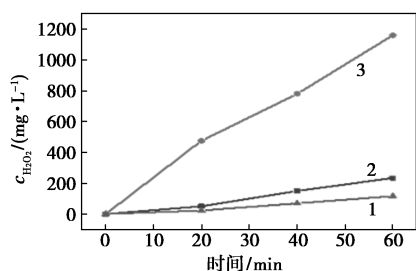
1—PEDOT/CC;2—PEDOT/CC in SPE  
(b)在普通电解池和 SPE 电解池中的 LSV 曲线

图 4 PEDOT/CC 在饱和 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 下的 LSV 曲线和 PEDOT/CC 在普通电解池和 SPE 电解池中的 LSV 曲线

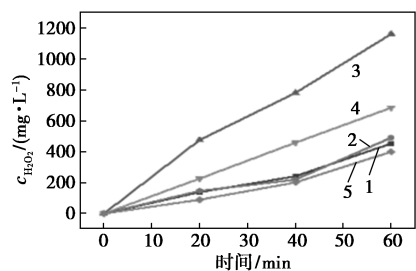
且峰值分压位于-4~-3 V 之间,说明在此区间内氧气发生了还原反应。此外,相比于普通电解池, PEDOT/CC 在 SPE 电解池中有更大的电流响应,说明制备的膜电极组件(PEDOT/CC-MEA)具有更高的氧还原能力和更快的反应速率。

### 2.3 PEDOT/CC 合成过氧化氢的效果

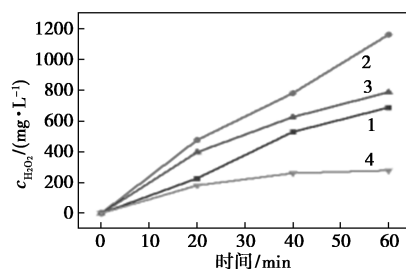
首先分别在普通电解池(CC 和 PEDOT/CC)以及 SPE 电解池(PEDOT/CC-MEA)中进行 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合成实验;随后探究了不同电压、溶液 pH 和膜的热压时间下 PEDOT/CC-MEA 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合成效果,结果如图 5 所示。其中,电解液选用 0.05 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液(通过 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液调节电解液 pH),通过气管向工作电极下方曝氧气,分别在不同电位下进行恒电位电解实验,且在不同时间取一定量的电解液进行 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度测定以分析 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合成效果。



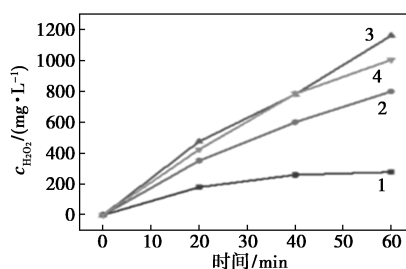
1—CC;2—PEDOT/CC;3—PEDOT/CC-MEA  
(a)CC、PEDOT/CC 和 PEDOT/CC-MEA 合成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 效果



1—-2.9 V;2—-3.2 V;3—-3.5 V;4—-3.8 V;5—-4.1 V  
(b)不同电压下 SPE 电解池中 PEDOT/CC-MEA 合成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 效果



1—pH=1.02;2—pH=3.15;3—pH=4.09;4—pH=7.12  
(c)不同电解液 pH 下 SPE 电解池中 PEDOT/CC-MEA 合成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 效果



1—30 s;2—60 s;3—90 s;4—120 s  
(d)不同热压时间下 SPE 电解池中 PEDOT/CC-MEA 合成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 效果

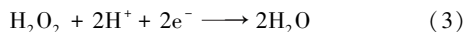
图 5 PEDOT/CC 合成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的效果及不同参数下 SPE 电解池中 PEDOT/CC-MEA 合成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的效果

#### 2.3.1 电压对合成过氧化氢效果的影响

由图 5(a)中可以看出,原始 CC 和 PEDOT/CC 在普通电解池中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合成量远低于 PEDOT/CC-MEA 在 SPE 电解池中的产量。在 SPE 电解池中设置不同电压条件电催化合成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,每 20 min 取样测定 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度,实验时间持续 1 h。由图 5(a)和图 5(b)中可以看出, PEDOT/CC 在普通电解池和 SPE 电解池中均有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成,并且在 SPE 电解池中效果明显优于普通电解池,其 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 质量浓度 1 h 内可以积累到 1 152.38 mg/L。两者极大的差距是因为普通电解池中阴阳两极在同一个池体,阴极氧还原生成的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 会重新在阳极氧化又生成 O<sub>2</sub>,而 SPE 电解池中阴阳两极分别在 2 个池体,避免了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的进一步氧化,从而使得阴极池体中有更高质量浓度的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 积累。

从图 5(b)中可以看出,随着电压的增大,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的合成质量浓度先增加后减小。其中,电压在-3.5 V 以上时,随着电压向更负方向移动,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的合成质量浓度增加,因为电压增大促进了 O<sub>2</sub> 的还原,从而有利于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的合成。而电压小于-3.5 V 时,随电压的进一步增大,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的合成质量浓度增加明显降低,主要原因:一是过负的电压会促进氧气的四电子

还原途径;二是过负的电位会同步促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  的自分解[见方程(3)]。因此,产生最佳  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度的电解电压为  $-3.5\text{ V}$ 。



### 2.3.2 pH 对合成过氧化氢效果的影响

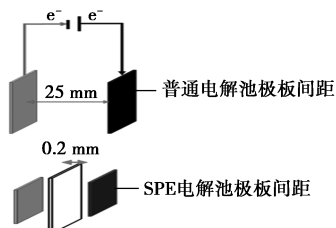
氧还原合成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的路径中需要  $\text{H}^+$  的参与,所以溶液的 pH 对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的合成具有一定影响。实验采用  $0.1\text{ mol/L}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节溶液 pH,在不同 pH 条件下探究 PEDOT/CC-MEA 在 SPE 电解池中的  $\text{H}_2\text{O}_2$  合成效果。从图 5(c) 中可以看出, pH 对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的合成质量浓度影响较大,随着 pH 的降低,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的合成质量浓度先增加后减小。当 pH 由 7.12 减小到 3.15 时,由于电解液中  $\text{H}^+$  浓度增加,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的合成质量浓度明显增加。而当 pH 进一步降低到 1.01 时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的合成质量浓度明显降低,因为过低的 pH 会促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  的自分解过程[见方程(3)],从而降低电解液中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的质量浓度。因此,最适电解液 pH 为 3.15。

### 2.3.3 热压时间对合成过氧化氢效果的影响

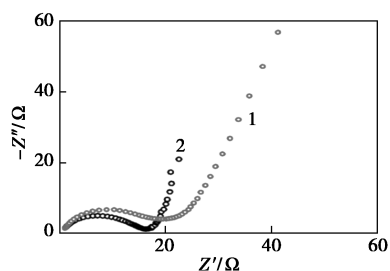
控制膜的热压时间可以有效改善 MEA 各组件的结合力以获得更加紧密的 MEA,对合成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的性能也有所提升。从图 5(d) 中可以看出,热压时间为 30 s 时,合成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度非常低。这是由于热压时间太短,阴极催化层、Nafion 膜和阳极催化层之间的粘接不够紧密,影响质子在 MEA 中的扩散速率,从而导致  $\text{H}_2\text{O}_2$  产量不高;当热压时间增加到 90 s 时,合成  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度增加到最大;而热压时间继续增加到 120 s 时,合成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度略有下降,这是因为热压时间过长后膜失水较多, Nafion 膜的结构和孔道发生改变。此外,热压时间过长,消耗的能量也越多。因此,MEA 最佳的热压时间为 90 s。

## 2.4 PEDOT/CC 合成 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的分析

PEDOT/CC 在普通电解池和 SPE 电解池中的极板距离和 EIS 图如图 6 所示, PEDOT/CC 在普通电解池和 SPE 电解池中的性能对比结果如表 1 所示。



(a) PEDOT/CC 在普通电解池和 SPE 电解池中的极板距离



1—PEDOT/CC;2—PEDOT/CC in SPE

(b) PEDOT/CC 在普通电解池和 SPE 电解池中的 EIS 图像

图 6 PEDOT/CC 在普通电解池和 SPE 电解池中的极板距离和 EIS 图

表 1 PEDOT/CC 在普通电解池和 SPE 电解池中的性能对比

	极板间距/ mm	$\text{H}_2\text{O}_2$ 质量浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	法拉第效率/ %
普通电解池	25.0	234.15	71
SPE 电解池	0.2	1152.38	89

由图 6(a) 中可以看出,在普通电解池中阴极和阳极的距离为 25 mm,而在 SPE 电解池中两极板距离只是膜的厚度,约为 0.2 mm,极板距离即传质路径大幅缩短,有利于  $\text{H}^+$  在两极板间的穿梭。并且由于 PEDOT/CC-MEA 是由膜将阴极阳极分隔开,可以避免合成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  进一步在阳极继续氧化为  $\text{H}_2\text{O}$ ,从而导致  $\text{H}_2\text{O}_2$  的产量下降。由图 6(b) 中可以看出,高频区中,半圆的半径体现了电荷转移电阻的大小,可以清晰看到 PEDOT/CC-MEA 的电荷转移电阻小于 PEDOT/CC,有助于提高电荷转移效率。低频区的直线斜率代表了离子扩散速率, PEDOT/CC-MEA 的斜率更大,表明在 SPE 电解池中具有更快的离子扩散速率,有利于反应动力学速率的加快,促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  的合成。这与 Jeyong Yoon 等<sup>[19]</sup> 的研究结果一致。

从表 1 中可以看出,极板距离大幅缩小到 0.2 mm,单位时间合成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  从 234.15  $\text{mg/L}$  提升到 1 152.38  $\text{mg/L}$ ,电流效率也从 71% 提升到 89%,说明 PEDOT/CC-MEA 在促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  合成具有明显效果。

### 2.5 供气方式

将 PEDOT/CC-MEA 合成  $\text{H}_2\text{O}_2$  实验中的供气方式由氧气变为空气,探究使用更低成本的空气进行  $\text{H}_2\text{O}_2$  合成的可行性,见图 7。利用空气合成  $\text{H}_2\text{O}_2$  在 1 h 内质量浓度仍达到 765.69  $\text{mg/L}$ 。因此,供气方式由氧气变为空气仍然可以合成较高质

量浓度的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 且使用空气大幅降低了实验运行成本。

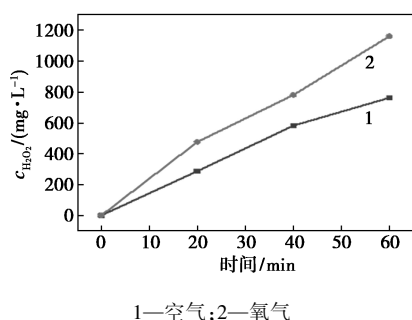


图 7 在氧气/空气条件下 PEDOT/CC-MEA 合成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的效果

### 3 结论

通过电沉积方式在碳布表面聚合 PEDOT, 形貌结构表征结果证实了 PEDOT 的成功负载。并且将 PEDOT/CC 制作为膜电极组件应用于 SPE 电解池中, 探究 PEDOT/CC 高效合成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的可行性。通过改善 SPE 电解池操作参数确定最佳运行条件, 对 PEDOT/CC 在普通电解池和 SPE 电解池中合成  $\text{H}_2\text{O}_2$  效果进行对比发现, PEDOT/CC-MEA 对增强传质效果、提升  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度以及提高电流效率方面均有贡献。通过改变供气方式, PEDOT/CC-MEA 利用空气合成  $\text{H}_2\text{O}_2$  方面也具有巨大潜力, 可以有效降低运行成本。

### 参考文献

- [1] Anantharaj S, Pitchaimuthu S, Noda S. A review on recent developments in electrochemical hydrogen peroxide synthesis with a critical assessment of perspectives and strategies [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2021, 287: 102331.
- [2] Hu Y, Hojamberdiev M, Geng D. Recent advances in enzyme-free electrochemical hydrogen peroxide sensors based on carbon hybrid nanocomposites [J]. *Journal of Materials Chemistry C, Materials for Optical and Electronic Devices*, 2021, 9(22): 697–699.
- [3] Li H, Quispe-Cardenas E, Yang S, et al. Electrosynthesis of >20 g/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  from Air [J]. *ACS ES T Eng*, 2022, 2(2): 242–250.
- [4] Jeon T H, Kim B, Kim C, et al. Solar photoelectrochemical synthesis of electrolyte-free  $\text{H}_2\text{O}_2$  aqueous solution without needing electrical bias and  $\text{H}_2$  [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(5): 3110–3119.
- [5] Qin M, Fan S, Wang L, et al. Oxygen and nitrogen co-doped ordered mesoporous carbon materials enhanced the electrochemical selectivity of  $\text{O}_2$  reduction to  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 562: 540–549.
- [6] Zhou W, Xie L, Gao J, et al. Selective  $\text{H}_2\text{O}_2$  electrosynthesis by O-doped and transition-metal-O-doped carbon cathodes via  $\text{O}_2$  electroreduction: A critical review [J]. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland)*, 2021, 410: 128368.
- [7] Xie J X, Jing J A, Gu J Y, et al. Hydrogen peroxide generation from gas diffusion electrode for electrochemical degradation of organic pollutants in water: A review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 13797–13808.
- [8] Ding Y, Zhou W, Xie L, et al. Pulsed electrocatalysis enables an efficient 2-electron oxygen reduction reaction for  $\text{H}_2\text{O}_2$  production [J]. *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, 2021, 9(29): 15948–15954.
- [9] Li N, An J, Zhou L, et al. A novel carbon black graphite hybrid air-cathode for efficient hydrogen peroxide production in bioelectrochemical systems [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 306: 495–502.
- [10] Ravit R, Abdullah J, Ahmad I, et al. Electrochemical performance of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/nanocrystalline cellulose (PEDOT/NCC) film for supercapacitor [J]. *Carbohydr Polym*, 2019, 203: 128–138.
- [11] You S, Wang J, Ren N, et al. Sustainable conversion of glucose into hydrogen peroxide in a solid polymer electrolyte microbial fuel cell [J]. *ChemSusChem*, 2010, 3(3): 334–338.
- [12] 王倩倩, 郑俊生, 裴冯来, 等. 质子交换膜燃料电池膜电极的结构优化 [J]. *材料工程*, 2019, 47(4): 1–14.
- [13] Yamanaka I, Murayama T. Neutral  $\text{H}_2\text{O}_2$  synthesis by electrolysis of water and  $\text{O}_2$  [J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2008, 47(10): 1900–1902.
- [14] Murayama T, Yamanaka I, Murayama T, et al. Neutral  $\text{H}_2\text{O}_2$  synthesis by electrolysis of  $\text{O}_2$  and water [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 115(18): 5792–5799.
- [15] Wang J B, Li S Z, Qin Q Y, et al. Sustainable and feasible reagent-free electro-Fenton via sequential dual-cathode electrocatalysis [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2021, 118(34): No. e2108573118.
- [16] Jing M, Song Q F, Zhang F B, et al. Improvement on the catalytic activity of the flexible PEDOT counter electrode in dye-sensitized solar cells [J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 100: 213–219.
- [17] Chen H W, Li C. PEDOT: Fundamentals and its nanocomposites for energy storage [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 38(5): 435–448.
- [18] Cetin M Z, Camurlu P. An amperometric glucose biosensor based on PEDOT nanofibers [J]. *RSC Adv*, 2018, 8(35): 19724–19731.
- [19] Choi J, Hwang S H, Jang J, et al. High yield hydrogen peroxide production in a solid polymer electrolyte electrolyzer with a carbon fiber coated mesh substrate [J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 30: 95–98. ■