

# 氧掺杂碳气体扩散电极用于电催化产活性氧抗菌防污研究

李建华<sup>1,2</sup>, 王楠<sup>1</sup>, 段继周<sup>1</sup>, 侯保荣<sup>1</sup>

(1. 中国科学院海洋研究所 海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)等活性氧(ROS)物质因具有绿色高效的特点, 在废水处理、杀菌消毒等领域受到研究者广泛关注。利用电催化生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 是一种实时提供活性氧物质的有用方法。然而, 目前报道的大多数高性能催化材料都是粉体形式, 不便于在实际场景中的应用。因此, 制备可直接应用的电极材料显得尤为重要。本研究利用喷涂-热解的制备方法, 制备了高活性氧催化活性的氧化炭黑(O-CB)/多孔碳毡电极, 通过聚四氟乙烯(PTFE)的修饰优化电极表面的氧气传质, 成功制备氧掺杂碳气体扩散电极。研究结果表明, O-CB/PTFE-5 wt % 电极具有最高的催化性能, 其合成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的速率达 27.19 mg·L<sup>-1</sup>(mg catalyst)<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。海洋典型污损微生物假单胞菌(*Pseudomonas* sp.)的抗菌实验表明, 该电极电催化作用 60 min 产生的活性氧对 *Pseudomonas* sp. 的杀菌率可达到 97.69%, 作用 120 min 的杀菌率可达到 99.99%。

**关键词:** 活性氧; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 电催化杀菌; 氧化炭黑; 抗菌防污

**中图分类号:** Q958 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2023)10-0001-09

**DOI:** 10.11759/hyxx20230320001

随着我国海洋强国的建设和海洋经济的发展, 海洋中各类工程设施(海洋平台、海水管路、海洋浮标等)不断增加, 当这些设施处在高生物活性的海洋环境时, 海水中的微生物在短时间内就会在其表面附着形成微生物膜, 随之多细胞藻类及污损生物幼虫附着, 形成肉眼可见的生物污损。生物污损一旦形成, 不仅会导致船舶航行阻力增大, 增加能耗和运行成本, 而且会引起海水管路堵塞、平台载荷增加以及设施的腐蚀问题, 减少工程服役寿命, 造成巨大经济损失。过去人们基于物理、化学和生物原理开发了一系列的海洋生物污损控制技术<sup>[1]</sup>。但是, 现有防污技术仍不能完全满足对海洋环境保护的要求, 研究绿色无毒的海洋污损防控技术具有重要意义。传统电解防污方法如电解铜-铝和电解产氯, 因具备有效防污效果而广泛应用于海上平台、船舶及滨海电厂等场景<sup>[2-3]</sup>。但释放的有毒的铜离子或三氯甲烷等消毒副产物可能对海洋生物及生态环境产生直接或间接的影响<sup>[4-5]</sup>。

电催化生成活性氧杀菌, 因低能耗、高效环保, 无消毒副产物等特点, 成为一种非常具有应用前景的电化学防污技术<sup>[6]</sup>。在持续通电或者周期性通电的情况下, 电极材料通过电催化氧化还原产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等活性氧物质<sup>[7-8]</sup>, 该活性氧能阻止细菌在设施表面寄生定植形成生物膜, 在污损形成过程早期杀灭

细菌, 以进而达到防止海洋生物附着的效果, 且活性氧作用后产物为氧气和水, 绿色环保, 对水体无危害。

电催化剂的设计对电极的活性和选择性而言至关重要。已报道高性能的铂-汞、钯-金等贵金属基催化剂由于贵金属稀缺, 使用成本高等特点限制了他们的应用场景<sup>[9-11]</sup>。与之相比, 氧掺杂碳材料(oxygen-doped carbon materials)被证明在电催化氧化还原反应合成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中表现出良好的催化性能<sup>[12-14]</sup>。与其他类型的催化剂相比, 炭黑具有经济高效、成本低、易于获取等优点, 更加利于实际应用。

过去人们更多地关注于高活性催化剂材料的制备, 然而, 电极结构设计方面的研究也同样重要<sup>[15-17]</sup>。相较于传统的平面电极(如金属箔, 玻碳等), 气体扩散电极(GDE)可以使催化剂层周围保持较高的气体浓

收稿日期: 2023-03-20; 修回日期: 2023-04-21

基金项目: 中国科学院基础前沿科学研究计划从 0 到 1 原始创新项目(ZDBS-LY-DQC025); 山东省自然科学基金项目(ZR2022QD001) [Foundation: Key Research Program of Frontier Sciences, Chinese Academy of Sciences, No. ZDBS-LY-DQC025; Shandong Provincial Natural Science Youth Fund Project, No. ZR2022QD001]

作者简介: 李建华(1998—), 男, 山东泰安人, 硕士研究生, 主要从事电催化污损防治技术研究, E-mail: lijianhua20@mails.ucas.ac.cn; 王楠(1989—), 通信作者, 女, 助理研究员, 主要从事电催化防污研究, E-mail: wangnan123@qdio.ac.cn; 段继周(1972—), 通信作者, 男, 研究员, 主要从事微生物腐蚀与生物污损工作, E-mail: duanjz@qdio.ac.cn

度,从而改善传质过程<sup>[18-19]</sup>。本文利用商用炭黑作为催化原料,并经过简单的氧化处理方法进行改性制备氧化炭黑材料,并进一步通过两步“喷涂-热解”工艺将改性炭黑粉末和聚四氟乙烯粉末结合到碳毡基体上制备 O-CB/PTFE 气体扩散电极,考察了该电极在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 氯化钠溶液中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的产率,初步探索了其典型的海洋中好氧菌 *Pseudomonas* sp. 的实际抗菌效果。

## 1 实验方法

### 1.1 实验材料与试剂

炭黑粉末(XC-72R)购买自 Fuel Cell Store。碳毡购自于台湾碳能科技。质子交换膜(Nafion N117), Nafion 分散液(D520, 5 wt %)采购自美国杜邦公司。聚四氟乙烯微粉(PTFE, 5 μm), 无水硫酸铈(99.95%) 采购自上海麦克林公司。氯化钠(AR)、氯化钾(AR)、无水乙醇(AR)、浓硝酸(AR)、琼脂粉、酵母提取物、磷酸氢二钠(AR)、磷酸二氢钾(AR)均采购自国药集团,所有试剂均使用前未经进一步纯化。

### 1.2 O-CB 及 O-CB/PTFE 电极制备

#### 1.2.1 炭黑的氧化处理

将 600 mg 商用炭黑添加到 600 mL, 12.0 mol·L<sup>-1</sup> 硝酸中。然后,将上述溶液在 85 °C 温度下水浴冷凝回流 3 h。反应结束后,自然冷却后进行离心,用水和乙醇反复清洗,直到 pH 值为中性。最后,将氧化炭黑(O-CB)样品在真空干燥箱中于 70 °C 下干燥 12 h,得到氧化处理后的样品。

#### 1.2.2 “喷涂-热解”制备 O-CB/PTFE 电极

将碳毡裁剪成尺寸 1.0 cm×1.5 cm,并在去离子水和乙醇中依次超声清洗 15 min 后,将其在 2.5 wt % 的 PTFE 悬浮液中浸泡 10 min,进行疏水化处理。将处理过的碳毡用镊子取出,放入真空干燥箱中 60 °C 下进行干燥,干燥后置于管式炉中,空气条件下,360 °C 煅烧 30 min。

取 2.0 mg 的 O-CB 催化剂,1 mL 的无水乙醇制成催化剂墨水,超声 30 min 后,使用 5 mL 微型喷枪均匀喷涂在预处理后的碳毡上。待溶液干燥后,使用喷枪分别喷涂不同比重(2.5 wt %、5 wt %、10 wt %、20 wt %)PTFE 乳液,其中,PTFE 乳液的体积与催化剂墨水的体积相同为 1 mL。置于 60 °C 真空箱中干燥,干燥后,在 360 °C 下煅烧 30 min,最终制备成不同 PTFE 修饰量的 O-CB/PTFE 电极(图 1)。

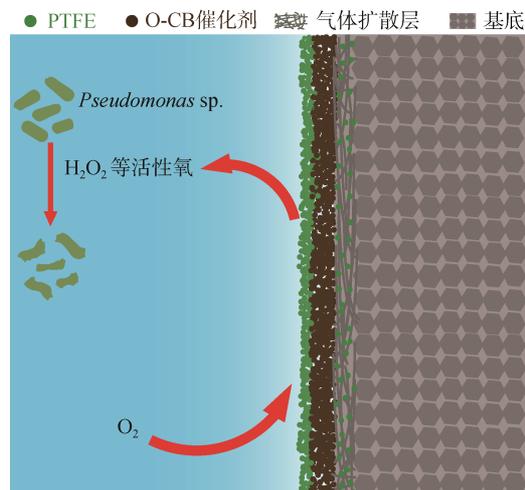


图 1 氧化炭黑(O-CB)/多孔碳毡电极示意图  
Fig. 1 Schematic of O-CB/PTFE electrode

### 1.3 表征测试

材料的成分和晶体结构通过在日本理学的 Rigaku D/max-Ultima IV 上使用 Cu Kα 辐射(λ= 0.154 06 nm)进行广角 X 射线衍射(XRD)分析来获得。X 射线光电子能谱(XPS)使用美国赛默飞世尔科技公司的 Thermo Scientific K-Alpha 进行测试,以 Al Kα 辐射源并通过 C 1s 峰能量为 284.8 eV 进行校准。样品的形貌组成及结构信息使用美国 FEI 公司的 FEI Quanta 250 型号的扫描电子显微镜(SEM)和 FEI Tecnai F20 型号的透射电子显微镜(TEM)获得。使用全自动比表面及孔隙度分析仪(Micromeritics ASAP 2460, 美国)进行 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线测试,以获取材料的比表面积和孔结构信息,测试温度为 77.300 K。紫外光谱使用日本日立公司的 HitachiU-3900H 型号紫外可见分光光度计进行测定。接触角的测量是通过德国 Dataphysics 公司的 OCA20 型号接触角测量仪完成。

### 1.4 电化学性能测试

#### 1.4.1 旋转环盘电极(RRDE)测试

室温下,在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 溶液中,分别以石墨电极和饱和甘汞电极作为对电极和参比电极,配制 O-CB 催化剂墨水,并吸取适量的催化剂滴涂到环盘电极上,等待自然干燥,作为工作电极。分别在氧气饱和和与氮气饱和条件下,进行循环伏安(CV)测试,并在 1 600 r/min 转速下进行线性扫描伏安(LSV)测试。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的选择性和转移电子数按照如下公式进行计算<sup>[20]</sup>:

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 选择性}(\%) = \frac{j_R/N}{j_D + j_R/N} \times 200.$$

$$n = \frac{4j_D}{j_D + j_R / N}$$

其中,  $j_D$  为盘电流密度( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),  $j_R$  为环电流密度( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),  $N$  为收集系数(0.37)。

#### 1.4.2 电催化生成 $\text{H}_2\text{O}_2$ 含量测试

室温下, 采用恒电位仪提供恒电位进行电化学测试, 电解池由阴极室、阳极室和 Nafion 膜组成, 阴极室和阳极室由 Nafion 膜隔开, 制备的不同 PTFE 修饰量的 O-CB/PTFE 电极、石墨和饱和甘汞电极分别为工作电极、对电极和参比电极, 以  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl 溶液为电解液。电解 30 min 后, 取出阴极室内的电解液, 将其与  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫酸铈溶液混合后, 利用紫外可见分光光度计对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度进行测定。改变给定电位值 0.1 V、0.2 V、0.3 V vs RHE, 重复相应实验过程。其中  $\text{H}_2\text{O}_2$  标准曲线的测定如下: 采用硫酸铈比色法对电催化产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$  定量分析<sup>[21-22]</sup>。所依据的原理:  $\text{H}_2\text{O}_2$  可以使黄色的  $\text{Ce}^{4+}$  被还原为无色的  $\text{Ce}^{3+}$  离子 ( $2\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + 2\text{H}^+ + \text{O}_2$ ), 且  $\text{Ce}^{4+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度之间存在化学计量关系:  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2 \times C_{\text{Ce}^{4+}}$ , 其中  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$  为  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度,  $C_{\text{Ce}^{4+}}$  为硫酸铈的浓度。通过紫外-可见分光光度计测定一系列浓度梯度的硫酸铈溶液的在 316 nm 处的吸光度值, 进而绘制出标准曲线(图 2)。

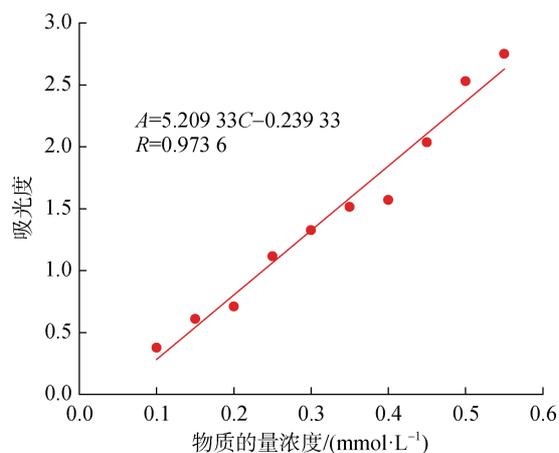


图 2 吸光度与  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  物质的量浓度的线性关系曲线图  
Fig. 2 Linear relation between the  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  concentration and absorbance

### 1.5 杀菌性能

#### 1.5.1 细菌培养

实验使用本课题组分离获得的菌株 *Pseudomonas sp.*, 并由海洋微生物菌种保藏管理中心完成菌种鉴定。实验

前进行活化, 接种到无菌 Luria-Bertani (LB) 液体培养基中, 培养基成分为: 酵母提取物 5 g, 氯化钠 5 g 和胰蛋白胨 10 g 溶于 1 000 mL 二次水中, 在 121 °C 下高压蒸汽灭菌 20 min。在摇床中 180 r/min 进行过夜培养, 培养温度为 37 °C。利用涂板计数法结合测量光密度值(OD 值)确定细菌浓度: 首先, 将培养后的菌液进行逐级浓度梯度稀释, 然后, 取 100  $\mu\text{L}$  稀释的菌液涂板, 每一个稀释浓度涂 3 个平板, 培养 12 h。同时对初始的菌液进行 OD 值的测定。最后, 根据每种细菌形成的平均菌落单元(cfu)和稀释倍数, 确定菌株的浓度。在进行电解实验前, 再次测定菌液 OD 值, 对菌液浓度进行校正。将细菌培养液, 4 000 r/min 离心 5 min, 从培养液中分离出菌株。然后, 使用磷酸盐缓冲溶液(PBS)稀释菌株, 得到浓度约为  $10^7 \text{ cfu}\cdot\text{mL}^{-1}$  的菌液。本实验以  $\sim 10^7 \text{ cfu}\cdot\text{mL}^{-1}$  的 *Pseudomonas sp.* 的 PBS 溶液进行抗菌实验。PBS 溶液的成分为: 8 g 氯化钠, 0.2 g 氯化钾, 1.44 g 磷酸氢二钠, 0.44 g 磷酸二氢钾溶于 1 000 mL 二次水中, 调节 pH 到 7.4, 在 121 °C 下高压蒸汽灭菌 20 min。

#### 1.5.2 杀菌测试

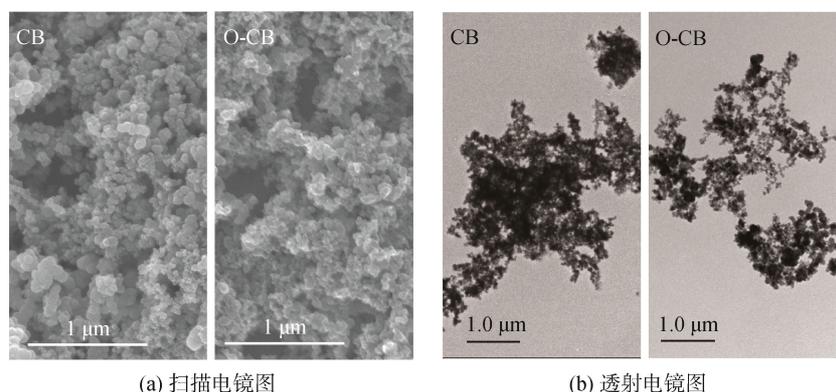
取 30 mL 约  $10^7 \text{ cfu}\cdot\text{mL}^{-1}$  的 *Pseudomonas sp.* 的 PBS 缓冲溶液作为电解质溶液。并根据 1.4.2 实验的结果, 进一步选取最高  $\text{H}_2\text{O}_2$  产量的 O-CB/PTFE 电极为工作电极, 抗菌实验在 0.1 V vs RHE 电位下进行恒电位(*i-t*)测试, 测试时间为 210 min。在 0 min、15 min、30 min、60 min、120 min、150 min、200 min 时间点间隔取样, 取出电解质溶液通过逐级浓度梯度稀释并进行涂板计数。培养一定时间后对平板观察拍照, 进而计算得出杀菌率, 评价杀菌效果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化炭黑的结构表征

氧化前后炭黑的形貌通过 SEM 和 TEM 表征, 通过结果可以看出样品整体呈现典型的不规则的球形颗粒形貌。对比观察氧化处理前后的炭黑样品, 发现氧化处理后, 催化材料原有形貌没有改变(图 3)。

XRD 结果表明 O-CB 与 CB 均在 25° 和 40° 有明显的衍射峰, 分别对应石墨碳的(002)和(100)晶面。通过 XRD 谱上(002)峰的强度可以反映碳材料的石墨化程度, 一般而言石墨化程度越高, 碳材料的导电性和化学稳定性越好<sup>[23]</sup>。因此, 氧化处理不会破坏炭黑的结构, 同时, 保留了炭黑的高石墨化度的特点(图 4)。



(a) 扫描电镜图

(b) 透射电镜图

图 3 氧化前后炭黑材料的形貌图

Fig. 3 Morphology of carbon black material before and after oxidation

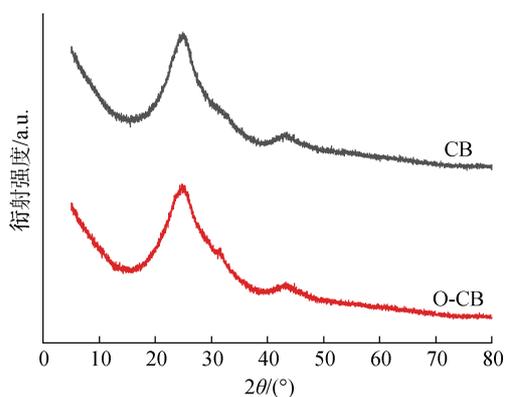


图 4 CB 和 O-CB 的 X 射线衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of CB and O-CB

此外，我们通过氮气吸脱附实验表征材料内部的孔结构和材料的比表面积。一般而言，催化剂的比表面积越高，可以承载更多的催化活性位点，因而具有更高的电催化活性<sup>[24]</sup>。结果表明 O-CB 样品的平均孔径为 95.611 Å，为介孔结构，且样品在 0.8~1.0 范围内出现回滞环(图 5)，且与 CB 的比表面积(115.500 4 m<sup>2</sup>/g)相比，处理后的 O-CB(342.876 8 m<sup>2</sup>/g)具有更高的比表面积，这表明通过化学氧化处理不仅保持材料原有结构和形貌不变，而且能够增加 O-CB 的比表面积，使其具有更高的催化活性。

羧基，羰基，醚键等含氧官能团，被认为是氧掺杂碳材料的氧还原反应产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 催化活性来源<sup>[15, 25-26]</sup>。通过 XPS 表征可以获得表面元素的种类和价态信息。XPS 结果表明，C 1s 可以分为 C=C 键(284.8 eV)，C-C 键(285.5 eV)，C-O 键(286.8 eV)，O=C-O 键(289.0 eV)(图 6a)。O 1s 可以拟合为 531.8 eV、532.9 eV、534 eV、536 eV 4 个峰，分别对应 C=O 键，C-O-C 或 COOH 键，

C-OH 键，化学吸附氧(图 6b)<sup>[27]</sup>。以上结果证明，通过硝酸氧化处理后，获得的 O-CB 表面引入了多种氧官能团，其中的 C-O-C 键或-COOH 含量最高。

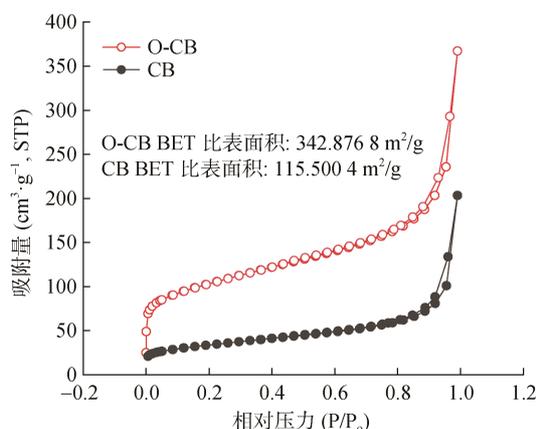


图 5 O-CB 催化剂的氮气吸脱附曲线

Fig. 5 N<sub>2</sub> absorption and desorption isotherms plots of O-CB catalyst

## 2.2 氧化炭黑电催化性能评价

为了评价 O-CB 的电催化性能，RRDE 技术被用于测定 O-CB 在中性的氯化钠溶液(pH≈7)中的电催化性能。首先，通过对比氮气饱和溶液条件和氧气饱和溶液条件下的 CV 曲线，结果发现 O-CB 对氧还原反应(ORR)具有明显的电催化活性(图 7)。

利用旋转环盘电极技术测得 O-CB 在 1 600 r/min 转速下的极化曲线，通过计算公式得出该催化材料的转移电子数为 2.7，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 选择性约为 60%(图 8)。上述电化学实验结果证明所制备的 O-CB 催化剂具有较高的催化活性和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 选择性，在中性氯化钠溶液中能够电催化氧还原反应产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。

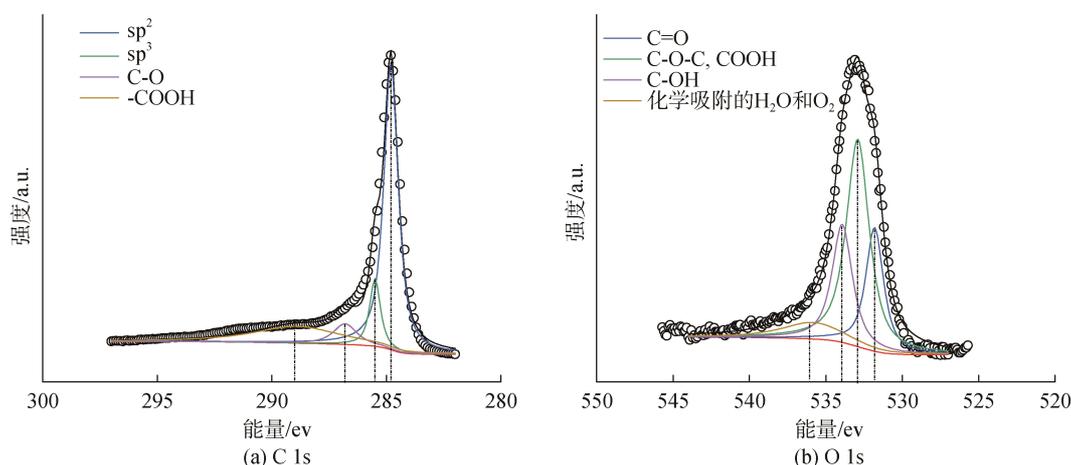


图 6 O-CB 催化剂的 XPS 精细谱图

Fig. 6 High-resolution XPS spectra of O-CB catalyst

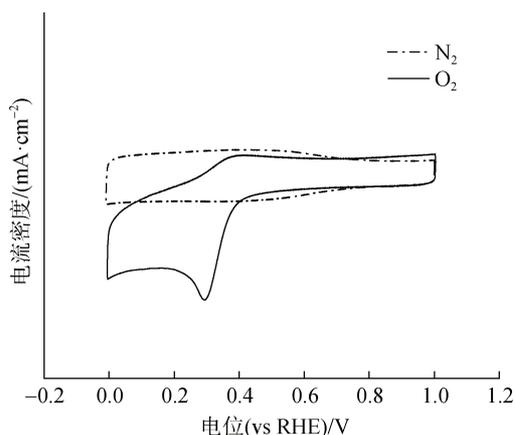


图 7 O-CB 催化剂在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的氯化钠溶液中的 CV 曲线图

Fig. 7 CV curve of O-CB catalyst in  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl solution

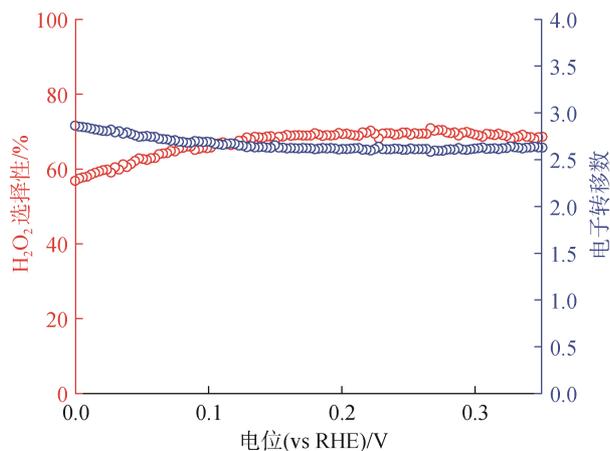


图 8 基于 RRDE 获取的极化曲线所计算的  $\text{H}_2\text{O}_2$  选择性和转移电子数结果

Fig. 8 Calculated  $\text{H}_2\text{O}_2$  selectivity and number of transferred electrons based on the polarization curve obtained using RRDE

### 2.3 O-CB/PTFE 电极的电催化性能分析

通过 SEM 观察，碳毡基底呈现光滑的碳纤维交织组成的多孔网状结构，通过喷涂-热解过程，将 O-CB 催化剂包覆到碳纤维的表面而使其表面呈现疏松多孔的形貌，对单根纤维表面进行放大观察尤为明显(图 9)。此外，当喷涂 PTFE 比重为 20 wt % 时，在碳纤维表面出现团聚现象，这是由于过多的 PTFE 会导致结块(图 9d)，这种团聚的催化剂可能会影响实际的电催化性能。

此外，为了评估 PTFE 对电极表面浸润性及气液界面调控的影响，我们测试电极表面的固-液接触角，结果表明不同 PTFE 修饰量的电极表面的接触角均大于  $130^\circ$ ，呈现为疏水化表面。这证明了 PTFE 有助于电极表面疏水界面层的形成，然而改变用量对电极表面的疏水性的影响差别并不明显(图 10)。

基于硫酸铈比色法原理，结合紫外可见吸收光谱，经过进一步计算得到  $\text{H}_2\text{O}_2$  的电催化产生速率(图 11)。对比不同含量 PTFE 修饰的电极在 0.1 V、0.2 V、0.3 V vs RHE 电位下的  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生速率，可以发现在不同电位下，喷涂 PTFE 比重为 20 wt % 的均明显低于其他用量。且 5 wt % 对应的电极产率最高，在 0.1 V vs RHE 电位下可以达到  $27.19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}(\text{mg catalyst})^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，10 wt % 的电极次之。证明 PTFE 的用量确实会影响电极实际电催化产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$  的量，与 SEM 观察到的结果相符。这可能是由于 PTFE 用量过多导致产量明显降低。另外，PTFE 本身不导电且没有电催化活性，过多的添加会阻碍电子传递，降低催化位点的暴露，从而降低实际的电催化产生  $\text{H}_2\text{O}_2$  的效果；其次，使用过少的 PTFE 修饰，

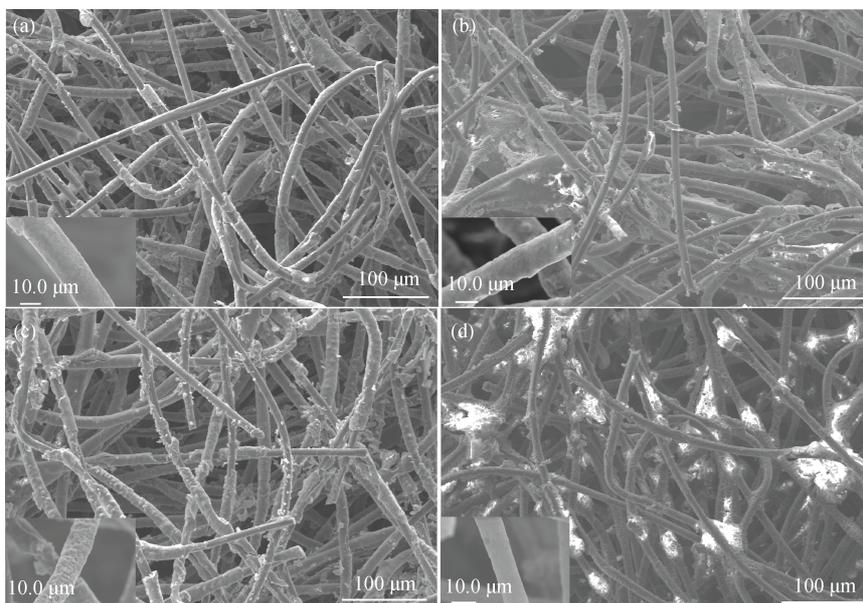


图 9 不同 PTFE 修饰量的 O-CB/PTFE 电极的扫描电镜图

Fig. 9 SEM images of O-CB/PTFE electrodes modified using different PTFE contents

注: (a) PTFE-2.5 wt %; (b) PTFE-5 wt %; (c) PTFE-10 wt %; (d) PTFE-20 wt %

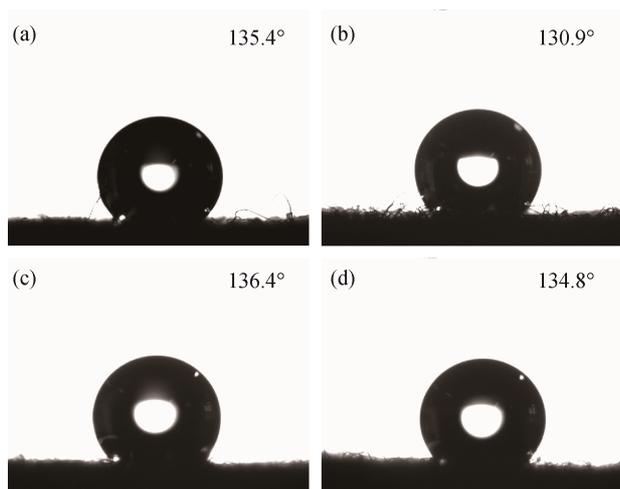


图 10 不同 PTFE 修饰量的 O-CB/PTFE 电极表面的接触角  
Fig. 10 Contact angle of O-CB/PTFE electrodes modified using different PTFE contents

注: (a) PTFE-2.5 wt %; (b) PTFE-5 wt %; (c) PTFE-10 wt %; (d) PTFE-20 wt %

导致电极表面的疏水界面层不稳定,从而不利于形成氧气扩散传质的固-液-气三相界面层,进而限制了整个电催化过程的发生<sup>[28-29]</sup>。因此,适量的 PTFE 修饰不仅有利于电子传递,而且利于氧气扩散,通过优化 PTFE 的用量,可以提高电催化产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的实际产量。当 PTFE 添加量为 5 wt % 时,对氧气扩散和电子阻碍作用达到一个相对平衡的状态,此时实现相对更大的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产量。

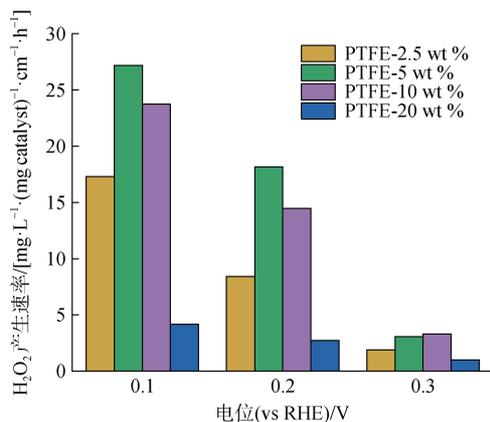


图 11 不同 PTFE 修饰量的 O-CB/PTFE 电极在相应电位下的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生速率

Fig. 11 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production rate with O-CB/PTFE electrodes modified using different PTFE contents at corresponding potentials

## 2.4 杀菌效果分析

为了测试 O-CB/PTFE-5 wt % 电极实际的电催化杀菌消毒效果,我们选择 *Pseudomonas* sp. 作为模式菌进行相关实验<sup>[30]</sup>。为防止电解液成分对细菌存活状态的影响,我们选择在中性 pH 的 PBS 电解液中进行测试。根据平板计数结果,计算得到相应电催化过程的杀菌率曲线,误差棒代表 3 个平行培养平板间误差(图 12)。从结果来看, O-CB/PTFE-5 wt % 电极在电催化

30 min 内可以杀灭 48.5% 的细菌, 60 min 内即可灭杀 97.69% 的细菌, 对 *Pseudomonas* sp. 实现较强的抗菌作用, 120 min 内可杀灭 99.99% 以上的细菌。

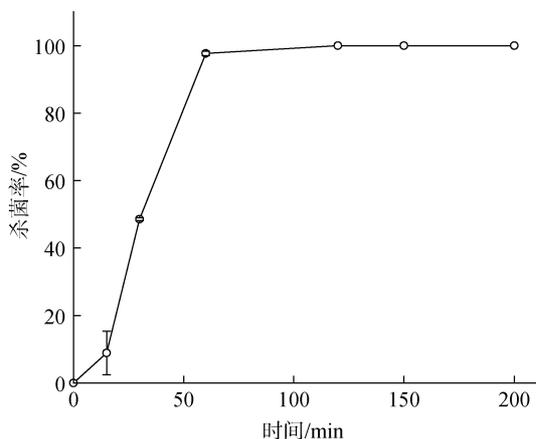


图 12 杀菌率随处理时间的关系曲线

Fig. 12 Disinfection efficiency as a function of treatment time

相同稀释倍数涂布的平板, 经过过夜培养后, 通过对比平板上细菌的菌落结果, 可以直观地看出由于活性氧逐渐积累, 细菌随着处理时间增加而被彻底杀灭。当处理时间为 60 min 时, 细菌几乎不生长。持续作用 120 min, 平板上没有细菌菌落生长。因此, O-CB/PTFE-5 wt % 电极用于电催化产生的  $H_2O_2$  等活性氧物质作用于 *Pseudomonas* sp., 在短时间内就呈现出很好的杀菌效果(图 13)。

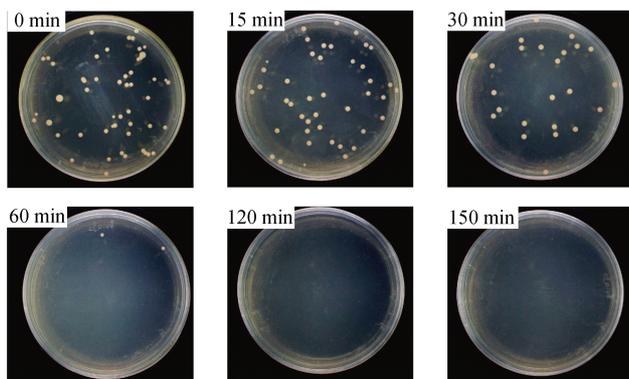


图 13 假单胞菌在不同电解时间取样涂布的平板上生长情况

Fig. 13 *Pseudomonas* sp. on plates sampled at different electrolysis time

### 3 结论

本文利用炭黑为原料, 通过化学氧化的方法在炭黑表面引入富含氧官能团并利用喷涂-热解工艺成功制备 O-CB/PTFE 电极。该电极在中性氯化

钠介质中高效电催化产  $H_2O_2$ 。研究表明, 适量的 PTFE 修饰可以有利于电极表面氧气扩散, 进而提高  $H_2O_2$  产生速率; O-CB/PTFE-5 wt % 电极最高可以达到  $27.19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot(\text{mg catalyst})^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  产生速率。以 *Pseudomonas* sp. 为海洋污损微生物的模式菌, 进一步评价 O-CB/PTFE-5 wt % 电极电催化产生活性氧的杀菌效果。杀菌实验证明利用该电极可以电催化持续不断产生活性氧, 在 60 min 内即可灭杀 97.69% 的细菌, 对 *Pseudomonas* sp. 实现较强的抗菌作用, 在 120 min 内, 对假单胞菌可达到 99.99% 的杀菌率。O-CB/PTFE 电极制备方法简单, 成本低, 为探索电催化活性氧杀菌防污装置提供了可能。利用电催化产活性氧为海洋污损防治的开展提供一种新的思路。

#### 参考文献:

- [1] 段继周, 刘超, 刘会莲, 等. 海洋水下设生物污损及其控制技术研究进展[J]. 海洋科学, 2020, 44(8): 162-177.  
DUAN Jizhou, LIU Chao, LIU Huilian, et al. Research progress of biofouling and its control technology in marine underwater facilities[J]. Marine Sciences, 2020, 44(8): 162-177.
- [2] 李长彦, 张桂芳, 付洪田. 电解海水防污技术的发展及应用[J]. 材料开发与应用, 1996, 11(1): 38-43.  
LI Changyan, ZHANG Guifang, FU Hongtian. Development and application of electrolyzing seawater antifouling technique[J]. Development and Application of Materials, 1996, 11(1): 38-43.
- [3] 逯艳英, 吴建华, 孙明先, 等. 海洋生物污损的防治——电解防污技术的新进展[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(12): 530-534.  
LU Yanying, WU Jianhua, SUN Mingxian et al. Prevention of ocean halobios fouling—development of electrolytic antifouling technology[J]. Corrosion & Protection, 2001, 22(12): 530-534.
- [4] YTREBERG E, KARLSSON J, EKLUND B. Comparison of toxicity and release rates of Cu and Zn from anti-fouling paints leached in natural and artificial brackish seawater[J]. Science of The Total Environment, 2010, 408(12): 2459-2466.
- [5] SEDLAK D L, VON GUNTEN U. The chlorine dilemma[J]. Science, 2011, 331(6013): 42-43.
- [6] ZHANG J K, SU P D, CHEN H H, et al. Impact of reactive oxygen species on cell activity and structural integrity of Gram-positive and Gram-negative bacteria in electrochemical disinfection system[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138879.

- [7] CHANG Q W, ZHANG P, MOSTAGHIMI A H B, et al. Promoting H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production via 2-electron oxygen reduction by coordinating partially oxidized Pd with defect carbon[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2178.
- [8] XIAO F, WANG Z N, FAN J Q, et al. Selective electrocatalytic reduction of oxygen to hydroxyl radicals via 3-electron pathway with FeCo alloy encapsulated carbon aerogel for fast and complete removing pollutants[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(18): 10375-10383.
- [9] JIRKOVSKÝ J S, PANAS I, AHLBERG E, et al. Single atom hot-spots at Au–Pd nanoalloys for electrocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(48): 19432-19441.
- [10] SIAHROSTAMI S, VERDAGUER-CASADEVALL A, KARAMAD M, et al. Enabling direct H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production through rational electrocatalyst design[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(12): 1137-1143.
- [11] WANG C, CHEN K, ZHANG X, et al. Optimizing the Pd sites in pure metallic aerogels for efficient electrocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(14): 2211512.
- [12] KIM H W, ROSS M B, KORNIENKO N, et al. Efficient hydrogen peroxide generation using reduced graphene oxide-based oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(4): 282-290.
- [13] CHEN S Y, LUO T, CHEN K J, et al. Chemical identification of catalytically active sites on oxygen-doped carbon nanosheet to decipher the high activity for electro-synthesis hydrogen peroxide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(30): 16607-16614.
- [14] GUO Y, ZHANG R, ZHANG S C, et al. Ultrahigh oxygen-doped carbon quantum dots for highly efficient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production via two-electron electrochemical oxygen reduction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(10): 4167-4174.
- [15] ZHENG Y S, HE J G, QIU S, et al. Boosting hydrogen peroxide accumulation by a novel air-breathing gas diffusion electrode in electro-Fenton system[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 316: 121617.
- [16] LI C, HU C Q, SONG Y, et al. Active oxygen functional group modification and the combined interface engineering strategy for efficient hydrogen peroxide electro-synthesis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(41): 46695-46707.
- [17] XU W W, LIANG Z, GONG S, et al. Fast and stable electrochemical production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by electrode architecture engineering[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(20): 7120-7129.
- [18] RABIEE H, GE L, ZHANG X Q, et al. Gas diffusion electrodes (GDEs) for electrochemical reduction of carbon dioxide, carbon monoxide, and dinitrogen to value-added products: a review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(4): 1959-2008.
- [19] WU Y M, CHARLESWORTH L, MAGLAYA I, et al. Mitigating electrolyte flooding for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction via infiltration of hydrophobic particles in a gas diffusion layer[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(9): 2884-2892.
- [20] WEN Y, ZHANG T, WANG J, et al. Electrochemical reactors for continuous decentralized H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(35): e202205972.
- [21] LU Z Y, CHEN G X, SIAHROSTAMI S, et al. High-efficiency oxygen reduction to hydrogen peroxide catalysed by oxidized carbon materials[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(2): 156-162.
- [22] WANG M J, DONG X, MENG Z D, et al. An efficient interfacial synthesis of two-dimensional metal-organic framework nanosheets for electrochemical hydrogen peroxide production[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(20): 11190-11195.
- [23] LI Z S, LI B L, YU C L, et al. Recent progress of hollow carbon nanocages: general design fundamentals and diversified electrochemical applications[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(7): 2206605.
- [24] XU H, LV X H, WANG HY, et al. Impact of pore structure on two-electron oxygen reduction reaction in nitrogen-doped carbon materials: rotating ring-disk electrode vs. Flow cell[J]. *ChemSusChem*, 2022, 15(5): e202102587.
- [25] HAN G F, LI F, ZOU W, et al. Building and identifying highly active oxygenated groups in carbon materials for oxygen reduction to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2209.
- [26] ZHANG C Y, LIU G Z, LONG Q F, et al. Tailoring surface carboxyl groups of mesoporous carbon boosts electrochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 622: 849-859.
- [27] XIA C, XIA Y, ZHU P, et al. Direct electro-synthesis of pure aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions up to 20% by weight using a solid electrolyte[J]. *Science*, 2019, 366(6462): 226-231.
- [28] YANG C W, SUN F, QU Z B, et al. Interfacial O<sub>2</sub> accumulation affects microenvironment in carbon-based electrocatalysts for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(12): 4398-4407.
- [29] ZHANG Q Z, ZHOU M H, REN G, B et al. Highly efficient electro-synthesis of hydrogen peroxide on a superhydrophobic three-phase interface by natural air diffusion[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1731.

[30] JIANG K, BACK S, AKEY A J, et al. Highly selective oxygen reduction to hydrogen peroxide on transition metal

single atom coordination[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 3997.

## Electrocatalytic production of reactive oxygen species with oxygen-doped carbon-based gas diffusion electrode for anti-bacterial antifouling

LI Jian-hua<sup>1, 2</sup>, WANG Nan<sup>1</sup>, DUAN Ji-zhou<sup>1</sup>, HOU Bao-rong<sup>1</sup>

(1. CAS Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-Fouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Received:** Mar. 20, 2023

**Key words:** reactive oxygen species; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; electrocatalytic disinfection; oxidized carbon black; antibacterial antifouling

**Abstract:** Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and other reactive oxygen species (ROS) have gained considerable attention for wastewater treatment and disinfection because they are ecofriendly and highly efficient. The electrocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is an effective method for generating reactive species in real time for on-site applications. However, most of the reported high-performance catalysts are synthesized in powder form, which is not conducive to direct application. Therefore, exploring novel electrode preparation methods for generating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ROS is particularly important. Herein, a spray-pyrolysis strategy is employed to deposit highly active oxidized carbon black (O-CB) catalysts onto a carbon felt substrate. Further, polytetrafluoroethylene (PTFE) is added to improve the oxygen diffusion on the electrode surface. The results show that the O-CB/PTFE-5 wt% electrode can achieve efficient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production (27.19 mg·L<sup>-1</sup>·(mg catalyst)<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>). Results of antibacterial experiments demonstrate that electrocatalytic production of ROS using an O-CB/PTFE electrode can achieve disinfection efficiencies of 97.69% and 99.99% within 60 and 120 min, respectively, when directly applied to the typical marine fouling microorganism *Pseudomonas* sp.

(本文编辑: 赵卫红)