



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115180690 A

(43) 申请公布日 2022.10.14

(21) 申请号 202210843379.7

(22) 申请日 2022.07.18

(71) 申请人 四川大学

地址 610065 四川省成都市武侯区一环路  
南一段24号

(72) 发明人 楚英豪 舒松 向虹宇 龚永超  
方宁杰

(74) 专利代理机构 成都华复知识产权代理有限  
公司 51298

专利代理师 麦迈

(51) Int. Cl.

C02F 1/461 (2006.01)

C25B 11/091 (2021.01)

C25B 11/065 (2021.01)

C02F 101/16 (2006.01)

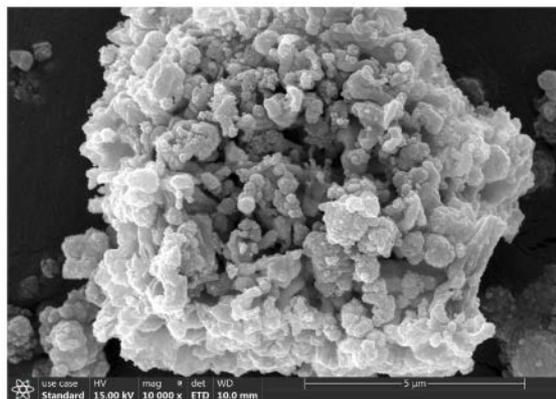
权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

一种氮掺杂石墨烯包覆金属铜纳米催化剂  
及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种用于去除废水中硝酸盐的氮掺杂石墨烯包覆金属铜纳米催化剂及其制备方法,其制备方法是基于金属铜离子,通过核糖类配位辅助共组装策略,以构建Cu嵌入有序介孔碳催化剂;其中柠檬酸钠(SOD)作为缓冲剂,提供弱碱环境,鸟嘌呤核苷作为碳源和氮源与金属螯合,在煅烧处理后转化为含氮介孔碳载体制备得到Cu@NG-NC催化剂。该催化剂在-1.2V电压下(以Ag/AgCl为参比电极)的硝酸盐转化率能达到75%以上,其制备方法具有成本较低、合成较为简单可工业化扩大规模应用的特点,具有工业化生产前景。



1. 一种氮掺杂石墨烯包覆金属铜纳米催化剂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:
  - (1) 选择并称取铜盐,并与柠檬酸钠和鸟嘌呤核苷按照摩尔比为Cu:SOD:鸟嘌呤核苷=(2~2.5):5:1,混合均匀作为混合物备用;
  - (2) 将步骤(1)所得混合物与蒸馏水进行混合,以每毫升蒸馏水需加入14~15mg的柠檬酸钠为比例进行添加,充分混合均匀后作为A液;
  - (3) 将步骤(2)所得A液于185~195℃温度条件下反应至少80h;反应时间到达后,过滤洗涤并干燥,得到前驱体Cu-C-pre;
  - (4) 将步骤(3)所得前驱体Cu-C-pre经焙烧处理,即得催化剂Cu@NG-NC。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述铜盐,包括水合硝酸铜、水合醋酸铜以及水合氯化铜其中任意一种。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(4)所述将步骤(3)所得前驱体Cu-C-pre经焙烧处理,所述焙烧处理的工艺条件为:以2~5℃/min焙烧升温速率,升温至500~700℃,到达目标温度后继续焙烧1~4小时。
4. 权利要求1~3任一项所述氮掺杂石墨烯包覆金属铜纳米催化剂的制备方法,制备所得Cu@NG-NC催化剂。
5. 权利要求4所述Cu@NG-NC催化剂应用于水处理用电催化技术领域。
6. 应用权利要求4所述Cu@NG-NC催化剂的电极制备方法,其特征在于主要包括以下步骤:
  - (I) 称取Cu@NG-NC催化剂和碳系导电粉末,Cu@NG-NC催化剂与碳系导电粉末的质量比为(1~1.5):1;
  - (II) 备料有机溶剂,作为A液;
  - (III) 将粘结剂添加入A液中,粘接剂的添加量为A液体积的1%,作为B液;
  - (IV) 将步骤(I)称取的Cu@NG-NC催化剂和碳系导电粉末添加入B液中进行混合,以每1mL的B液中加入2~2.5mgCu@NG-NC催化剂的方式进行添加,混合均匀并充分分散处理后得到混合悬浮液;
  - (V) 将步骤(IV)所得混合悬浊液均匀滴加在阴极片两面上,待溶剂挥发完全,即得负载有Cu@NG-NC催化剂的电极;其中,控制阴极片的面积每1cm<sup>2</sup>需负载有0.33~1.33mg的Cu@NG-NC催化剂。
7. 根据权利要求6所述制备方法,其特征在于:步骤(I)中所述碳系导电粉末包括导电炭黑粉末、导电石墨粉末、短切碳纤维粉末、碳纳米管粉末和石墨烯粉末其中任意一种或多种。
8. 根据权利要求6所述制备方法,其特征在于:步骤(II)中所述有机溶剂包括乙醇、异丙醇及甲醇其中任意一种。
9. 根据权利要求8所述制备方法,其特征在于:步骤(II)中所述有机溶剂为异丙醇和乙醇的混合溶液,其中异丙醇和乙醇的体积比为(1~1.2):4。
10. 根据权利要求6所述制备方法,其特征在于:步骤(V)中所述阴极片包括碳纸材质阴极片、碳毡材料阴极片以及碳布材料阴极片其中任意一种。

## 一种氮掺杂石墨烯包覆金属铜纳米催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于水处理电催化剂技术领域,具体涉及一种氮掺杂石墨烯包覆金属铜纳米催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 在城市化、工业化的背景下,工农业废水以及生活污水等带来的水污染一直是社会主要问题,废水的有效处理是当今世界面临的重大挑战。水体中高浓度硝酸盐不仅会引起水体水质恶化、削减生物多样性甚至威胁人体健康。如何安全、高效的去除水中硝酸盐成为目前水体污染治理研究领域的热点之一。

[0003] 去除硝酸盐的方法主要包括生物反硝化法、物理化学法(膜分离、离子交换、电渗析、吸附)、化学还原法(零价铁、零价铝)及催化还原法等。膜分离和离子交换的成本很高,会产生高盐废水,需要进一步处理。化学还原法需要不断添加还原剂,并产生大量亚硝酸盐,对环境产生二次污染。生物反硝化是最常见的处理技术,具有良好的去除效果和低能耗等优点,但需要额外添加碳源并产生大量污泥。电催化反硝化技术不需要另外添加还原剂,降低运行成本的同时,排除了使用外加氢源的安全隐患,同时易于控制、绿色高效、不产生二次污染。故由可再生电能驱动的电催化还原硝酸盐为 $\text{NH}_3$ 被认为是传统方法的一种有前途的替代方法。此外,硝酸盐还原获得的 $\text{NH}_3$ 可以回收以实现增值产品(如铵基肥料)或通过进一步的 $\text{NH}_3$ 氧化消除,以在阳极实现无害 $\text{N}_2$ 。研究催化剂来调控最终的反应速率和 $\text{NH}_3$ 选择性是目前电催化反硝化的主要研究方向。

[0004] 不同阴极材料的导电性、稳定性及耐腐蚀性各不相同,电催化反硝化的产物组成很大程度上取决于阴极材料特性。贵金属催化剂耐腐蚀性强、电催化活性较高,但催化剂的高成本和稀缺性限制了它们在电催化反硝化中的应用。非贵金属催化剂具有储量丰富、价格便宜等优点,广泛应用于电催化反硝化中,金属铜因其成本低和氨选择性高而成为研究重点。然而,铜基催化剂在长期运行中可能存在浸出、腐蚀和钝化等问题,需要有效的措施保护活性铜物种,以提高其使用年限。有研究学者成功制备出暴露(111)晶面的铜纳米片,发现其可以有效抑制析氢反应(HER)并显著提高硝酸盐电催化还原的限速步骤(X Fu, X Zhao, X Hu, et al. Alternative route for electrochemical ammonia synthesis by reduction of nitrate on copper nanosheets. Applied Materials Today, Volume 19, 2020, 100620, ISSN2352-9407)。然而此类制备工艺过程通常较为复杂且成本较高,难以实现工业化。

[0005] 鉴于上述现状,制备一种具有高性能和低成本的非贵金属电催化剂是当前电催化还原废水中硝酸盐亟待解决的问题。

### 发明内容

[0006] 本发明为了解决上述背景技术中的问题,提供一种氮掺杂石墨烯包覆金属铜纳米催化剂及其制备方法,该氮掺杂石墨烯包覆金属铜纳米催化剂在-1.2V电压下(以 $\text{Ag}/\text{AgCl}$

为参比电极)的硝酸盐转化率能达到75%以上,且氨选择性较高,同时该催化剂寿命较长,具有工业化生产前景。

[0007] 为实现上述目的,本发明是采用由以下技术措施构成的技术方案来实现的。

[0008] 一种氮掺杂石墨烯包覆金属铜纳米催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 选择并称取铜盐,并与柠檬酸钠(SOD)和鸟嘌呤核苷按照摩尔比为Cu:SOD:鸟嘌呤核苷=(2~2.5):5:1,混合均匀作为混合物备用;

[0010] (2) 将步骤(1)所得混合物与蒸馏水进行混合,以每毫升蒸馏水需加入14~15mg的柠檬酸钠(SOD)为比例进行添加,充分混合均匀后作为A液;

[0011] (3) 将步骤(2)所得A液于185~195℃温度条件下反应至少80h;反应时间到达后,过滤洗涤并干燥,得到前驱体Cu-C-pre;

[0012] (4) 将步骤(3)所得前驱体Cu-C-pre经焙烧处理,即得催化剂Cu@NG-NC。

[0013] 上述制备方法所得催化剂为新型电催化剂,是由羟基碳酸盐复合前驱体和层状氮掺杂石墨烯封装的金属铜(表示为Cu@NG-NC)构成。

[0014] 通过上述制备方法制备所得Cu@NG-NC催化剂可用于电催化去除水体中的硝酸盐,尤其是硝酸盐氮污染物。

[0015] 通常地,步骤(1)中所述铜盐,为本技术领域为配置铜离子溶液常规所使用的铜盐,包括但不限于水合硝酸铜、水合醋酸铜以及水合氯化铜其中任意一种;为简化实验操作方便设计对照实验方案,本发明下述技术方案所选用的铜盐为三水合硝酸铜( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ),本领域技术人员应清楚认识到,步骤(1)中所述铜盐主要为提供铜离子,其具体阴离子根的选择通常不会对本发明所取得的技术效果造成影响。

[0016] 需要说明的是,步骤(1)中所述摩尔比为Cu:SOD:鸟嘌呤核苷=(2~2.5):5:1,为通过实验确认的最大产品得率比例范围,若铜盐与柠檬酸钠和鸟嘌呤核苷的摩尔比超出上述范围,将会对所述前驱体Cu-C-pre的合成形貌、性能及得率产生显著影响。需要说明的是,上述配比中,Cu为指代铜盐中铜元素摩尔量,SOD为指代柠檬酸钠的摩尔量。

[0017] 还需要说明的是,步骤(1)中所述各组摩尔比及步骤(2)中所述混合物与蒸馏水的质量体积比的限定,还需基于铜金属盐能够在蒸馏水中进行充分溶解的前提下。

[0018] 通常地,步骤(1)中所述充分混合均匀,为本领域公知常识中通过机械或磁力搅拌等方式使得溶液中各组分溶解且均匀分散即可,通常可通过肉眼观察方式确认即可。

[0019] 其中,步骤(3)中所述将步骤(2)所得A液于185~195℃温度环境下反应至少80h,为避免蒸发现象造成配比变化,可选择将A液放置于封闭容器内进行反应。

[0020] 通常地,步骤(2)中所述185~195℃温度环境,其加热及保温方式,本领域技术人员可根据现有实验条件或工业条件选择适宜的工艺方式。在实验室条件下,配合封闭容器优选为溶剂热法,具体为置于恒温箱进行溶剂热反应。

[0021] 通常地,步骤(3)中所述过滤、洗涤、干燥处理为本领域公知常识的处理方式,优选通过蒸馏水和有机试剂(例如酒精)进行离心洗涤;优选通过真空干燥处理。

[0022] 其中,步骤(4)所述将步骤(3)所得前驱体Cu-C-pre经焙烧处理,经本发明的发明人通过对比实验发现,退火温度可以很大程度上影响纳米粒子周围石墨烯层的含量和厚度。优选地,所述焙烧处理的工艺条件为:以2~5℃/min焙烧升温速率,升温至500~700℃,到达目标温度后继续焙烧1~4小时;此时最终所得的催化剂Cu@NG-NC具有相对更高的催化

活性。

[0023] 经上述技术方案最终制备所得催化剂Cu@NG-NC,在电解质为50mM/L电解质溶液 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , -1.2V恒电压条件下,对模拟硝酸盐废水70mg/L-N转化率达75%以上;在电解质为50mM电解质溶液 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , -1.4V恒电压条件下,对模拟硝酸盐废水70mg/L-N转化率达75%以上;在电解质为50mM/L电解质溶液 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , -1.0V恒电压条件下,对模拟硝酸盐废水70mg/L-N转化率达70%以上。

[0024] 本发明的发明原理在于,相对成本合理的Cu基电催化剂,具有相对较高的活性,一直是电催化还原硝酸盐的研究重点,其被广泛认为具备良好的实际应用前景。然而Cu基电催化剂面临金属聚集或浸出引起的催化活性下降和再现性下降等问题,因此本发明的发明人尝试制备得到Cu基复合材料以期解决上述现有技术问题。

[0025] 本发明尝试选择通过将金属铜封装在碳层中,保护金属免受恶劣环境影响的同时,碳材料协同促进催化反应,以实现提高催化性能的结果。但经检索查询,大多数传统的Cu多孔碳复合材料通常是通过后置颗粒和简单的碳前驱体混合来制备的,这导致了颗粒尺寸、形状和重量不可控,以及催化性能提高幅度较小和组分均一性差。

[0026] 为了进一步解决这些技术问题,本发明开发了一种核糖类配位辅助共组装策略,以构建Cu嵌入有序介孔碳催化剂。在本发明中,柠檬酸钠(SOD)作为缓冲剂,提供弱碱环境,鸟嘌呤核苷作为碳源和氮源与金属螯合,在煅烧处理后转化为含氮介孔碳载体,提高了电导率。

[0027] 经推测,在其反应过程中,按照以下顺序进行反应:①在水热过程中,鸟苷逐渐分解为戊糖和鸟嘌呤,戊糖脱水碳化产生碳相;②随后 $\text{Cu}^{2+}$ 通过配位或静电相互作用部分吸附到无定形碳相的亲水表面上;③鸟嘌呤通过水解缓慢释放 $\text{OH}^-$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ ,其中柠檬酸钠(SOD)作为pH缓冲剂维持弱碱环境;④ $\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{OH}^-$ 离子和 $\text{CO}_3^{2-}$ 离子反应生成羟基碳酸铜;⑤ $\text{Cu}^{2+}$ 可以被碳还原为结晶铜。最终经过以上反应,获得Cu、羟基碳酸铜以及无定相碳在内的最终成分,通过以上反应,Cu嵌入有序介孔碳催化剂被包裹在碳层中。

[0028] 通过上述技术方案的实际实验结果证实,在引入了柠檬酸钠(SOD)作为缓冲剂,与铜离子、鸟嘌呤核苷共同构建前驱体Cu-C-pre,在经焙烧处理后所得催化剂Cu@NG-NC,在电镜观察下颗粒呈纳米花状结构,且颗粒质地均一,大小、形状、重量趋于一致。独特的花状多孔结构可以提供更大的表面积,增加催化剂的活性位点,且金属核和石墨烯壳之间的协同作用使催化剂具有较强的电催化活性,并有效解决了现有技术中Cu基电催化剂金属聚集和浸出引起的催化活性下降和再现性下降等问题。

[0029] 因本发明所提供的Cu@NG-NC催化剂为一种电催化剂,本领域技术人员可基于电催化水处理领域相关现有技术进行应用,包括但不限于应用于电催化水处理设备的电极制备。

[0030] 但需要说明的是,因本发明所提供的Cu@NG-NC催化剂同时也为一种新型的电催化剂,其应用方法中的工艺参数显著区别于现有电催化剂,为了更好地说明本发明,并提供一种可供参考的应用方法:

[0031] 应用上述Cu@NG-NC催化剂的电极制备方法,主要包括以下步骤:

[0032] (I) 称取Cu@NG-NC催化剂和碳系导电粉末,Cu@NG-NC催化剂与碳系导电粉末的质量比为(1~1.5):1;

[0033] (II) 备料有机溶剂,作为A液;

[0034] (III) 将粘结剂添加入A液中,粘接剂的添加量为A液体积的1%,作为B液;

[0035] (IV) 将步骤(I)称取的Cu@NG-NC催化剂和碳系导电粉末添加入B液中进行混合,以每1mL的B液中加入2~2.5mgCu@NG-NC催化剂的方式进行添加,混合均匀并充分分散处理后得到混合悬浮液;

[0036] (V) 将步骤(IV)所得混合悬浊液均匀滴加在阴极片两面上,待溶剂挥发完全,即得负载有Cu@NG-NC催化剂的电极;其中,控制阴极片的面积每 $1\text{cm}^2$ 需负载有0.33~1.33mg的Cu@NG-NC催化剂。

[0037] 通常地,步骤(I)中所述碳系导电粉末为电催化水处理领域中常规使用的导电用粉末,起到与电催化剂混合后,提高电催化剂的导电性。本领域技术人员可根据现有文献记载或实际工艺条件选择适宜的碳系导电粉末,包括但不限于导电炭黑粉末、导电石墨粉末、短切碳纤维粉末、碳纳米管粉末和石墨烯粉末其中任意一种或多种。

[0038] 通常地,步骤(II)中所述有机溶剂为电催化水处理领域中常规使用的有机溶剂,本领域技术人员可根据现有文献记载或实际工艺条件选择适宜的有机溶剂,包括但不限于乙醇、异丙醇及甲醇其中任意一种。

[0039] 优选地,步骤(II)中所述有机溶剂为异丙醇和乙醇的混合溶液,其中异丙醇和乙醇的体积比为(1~1.2):4。

[0040] 通常地,步骤(III)中所述粘接剂为电催化水处理领域中常规使用的粘接剂,本领域技术人员可根据现有文献记载或实际工艺条件选择适宜的粘接剂,包括常规市售的粘接剂或是一些常规有机粘接剂(例如壳聚糖)。

[0041] 其中,步骤(IV)中所述混合均匀并充分分散处理后得到混合悬浮液,因所得液体为混合悬浮液,为保障充分分散处理,优选采用超声处理的方式进行分散处理。

[0042] 通常地,步骤(V)中所述阴极片为电催化水处理领域中常规使用的阴极片,本领域技术人员可根据现有文献记载或实际工艺条件选择适宜的阴极片,包括但不限于碳纸材质阴极片、碳毡材料阴极片以及碳布材料阴极片其中任意一种。

[0043] 其中,步骤(V)中所述待溶剂挥发完全,本领域技术人员可根据现有文献记载或实际工艺条件通过直接或间接的技术方式促进溶剂挥发,例如可选择在阴极片下方放置加热装置,通过提高温度促进溶剂挥发。

[0044] 需要说明的是,为更好地保障Cu@NG-NC催化剂的负载效果,步骤(V)中所述阴极片,可根据其具体的材质选择,参考本领域现有技术文献进行预处理或直接购买经过了预处理的阴极片。例如,当阴极片选择为碳纸材质阴极片时,需对碳纸材质阴极片进行亲水处理,具体为将碳纸材质阴极片在放置于 $80^\circ\text{C}$ 浓硝酸中亲水处理至少6h。

[0045] 需要注意的是,为确保阴极片上Cu@NG-NC催化剂负载量准确,在滴加时应防止液体外溢或滴下造成定量损失;在滴加过程中,需要尽量保证混合悬浊液呈分散悬浮状态,以确保Cu@NG-NC催化剂尽可能在电极表面分散均匀。

[0046] 本发明具有如下有益效果:

[0047] 1、本发明所提供的Cu@NG-NC催化剂在较低电压(-1.0~-1.2V,参比电极为Ag/AgCl)、较高硝酸盐浓度( $70\text{mg/L NO}_3^-$ -N)下,硝酸盐电催化转化率为75%以上。

[0048] 2、本发明氮掺杂石墨烯包覆金属铜纳米催化剂在制备过程中不使用贵金属及稀

土金属,仅使用本市面上较为常见的铜盐,其他所使用的试剂也是常规化工试剂,原料整体成本相较市面上贵金属催化剂大幅下降,相较市面上非贵金属催化剂催化效果更佳、成本更低,具有极佳的市场应用前景。

[0049] 3、本发明制备方法具有成本较低、工艺步骤适于连续化生产的特点,具有工业化生产前景。

#### 附图说明

[0050] 图1为实施例1制备所得Cu@NG-NC催化剂在进行硝酸盐去除时-0.8V电压硝酸盐去除率曲线图。

[0051] 图2为实施例1制备所得Cu@NG-NC催化剂在进行硝酸盐去除时-1.0V电压硝酸盐去除率曲线图。

[0052] 图3为实施例1制备所得Cu@NG-NC催化剂在进行硝酸盐去除时-1.2V电压硝酸盐去除率曲线图。

[0053] 图4为实施例1制备所得Cu@NG-NC催化剂在进行硝酸盐去除时-1.4V电压硝酸盐去除率曲线图。

[0054] 图5为实施例1制备所得Cu@NG-NC催化剂在进行硝酸盐去除时不同电压下硝酸盐去除率对比曲线图。

[0055] 图6为实施例1制备所得前驱体Cu-C-pre的电镜扫描图。从图中可以明显的观察到纳米花状结构。

[0056] 图7为实施例1制备所得Cu@NG-NC催化剂的电镜扫描图。从图中可以明显的观察到纳米花状结构。

[0057] 图8为实施例1制备所得Cu@NG-NC催化剂的电镜扫描图。可以看出,制备所得Cu@NG-NC催化剂颗粒尺寸、形状较为均一。

[0058] 图9为实施例1~3制备所得Cu@NG-NC催化剂在进行硝酸盐去除时-1.2V电压硝酸盐去除率曲线对比图。

#### 具体实施方式

[0059] 下面通过实施例并结合附图对本发明作进一步说明。值得指出的是,给出的实施例不能理解为对本发明保护范围的限制,该领域的技术人员根据本发明的内容对本发明作出的一些非本质的改进和调整仍应属于本发明保护范围。

[0060] 电催化剂对去除硝酸盐废水的测试通过辰华CHI660e电化学工作站进行,采用单室容积为250mL的H型双室电解池反应器进行性能测试,在不同电压下模拟对硝酸盐废水的催化转化,通过三氮快速检测仪检测反应过程中的硝酸盐氮、氨氮以及亚硝酸盐并进行去除率的计算。

[0061] 下述实施例中,所采用的试剂分别为:分析级氢氧化钠(NaOH)、硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ )、三水合硝酸铜( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )购于上海麦林生化有限公司。优级纯柠檬酸三钠( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )购自成都市科隆化学品有限公司。鸟嘌呤核苷购自Aladdin公司。Nafion 117溶液(5%wt%)购自Sigma Aldrich公司。炭黑(Vulcan XC 72R)购自Cabot。

[0062] 以上所有化学品均使用,未作进一步纯化。选用东丽090碳纸作为工作电极的衬

底,使用前在 $\text{HNO}_3$ 溶液中煮沸。

[0063] 实施例1

[0064] 实施例1中Cu@NG-NC催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0065] (1) 称取231.9mg三水合硝酸铜、588.0mg柠檬酸三钠和124.8mg鸟嘌呤核苷,混合均匀作为混合物备用;

[0066] (2) 将步骤(1)所得混合物与40ml去离子水进行混合,搅拌20min充分混合均匀后作为A液;

[0067] (3) 将步骤(2)所得A液于添加到50mL反应釜中,密封并在190℃温度条件下反应80h,得合成产物;将所得合成产物过滤,再分别用去离子水和乙醇洗涤数次,再经40℃条件下烘干2h得到前驱体Cu-C-pre;

[0068] (4) 将步骤(3)所得前驱体Cu-C-pre置于马弗炉中,在空气气氛下以5℃/min升温速率升温至700℃,再继续焙烧2小时,即得催化剂Cu@NG-NC。

[0069] 采用上述方法制备的Cu@NG-NC催化剂,进一步处理制成电极,在电化学活性评价装置中测试催化剂的硝酸盐还原活性。

[0070] 电极制备方法为:8mg Cu@NG-NC催化剂,8mg导电炭黑粉末,3.2mL乙醇以及0.8mL异丙醇,40uL粘接剂Nafion 117,在溶液分散状态下缓慢滴加到碳纸(3×2cm规格)双面上,待溶剂挥发完全,即得负载有Cu@NG-NC催化剂的电极。

[0071] 测试条件为:电解质溶液为50mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,硝酸盐浓度为70mg/L,电压为-0.8V,阳极采用Pt电极,参比电极为Ag/AgCl电极,所制备的催化剂电极为工作电极。硝酸盐去除率见说明书附图1。

[0072] 测试条件为:电解质溶液为50mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,硝酸盐浓度为70mg/L,电压为-1.0V,阳极采用Pt电极,参比电极为Ag/AgCl电极,所制备的催化剂电极为工作电极。硝酸盐去除率见说明书附图2。

[0073] 测试条件为:电解质溶液为50mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,硝酸盐浓度为70mg/L,电压为-1.2V,阳极采用Pt电极,参比电极为Ag/AgCl电极,所制备的催化剂电极为工作电极。硝酸盐去除率见说明书附图3。

[0074] 测试条件为:电解质溶液为50mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,硝酸盐浓度为70mg/L,电压为-1.4V,阳极采用Pt电极,参比电极为Ag/AgCl电极,所制备的催化剂电极为工作电极。硝酸盐去除率见说明书附图4。

[0075] 实施例2

[0076] 实施例2在电极制备方法中仅加入了4mg Cu@NG-NC催化剂,Cu@NG-NC催化剂的制备及电极制备方法中的其他条件均与实施例1一致。

[0077] 实施例3

[0078] 实施例3在电极制备方法中仅加入了16mgCu@NG-NC催化剂,Cu@NG-NC催化剂的制备及电极制备方法中的其他条件均与实施例1一致。

[0079] 将实施例1~3制备所得电极进行对比测试:

[0080] 测试条件为:电解质溶液为50mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,硝酸盐浓度为70mg/L,电压为-1.2V,阳极采用Pt电极,参比电极为Ag/AgCl电极,所制备的催化剂电极为工作电极。硝酸盐去除率的对比见说明书附图9。

[0081] 很惊讶的发现,在实际对比测试结果中,仅在电极制备方法中加入4mg Cu@NG-NC催化剂的实施例2,其硝酸盐去除率即可达到最高,甚至略高于8mg和16mg的实施例1和3,充分说明制备所得Cu@NG-NC催化剂具有极佳的电催化性能及应用潜力,其特殊的纳米花状结构具有极佳的表面催化活性,仅需在电极制备中少量添加即可达到最佳效果,大幅降低了其实用成本,具有良好的工业化应用前景。

[0082] 实施例4

[0083] 本实施例一种氮掺杂石墨烯包覆金属铜纳米催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0084] (1) 选择并称取水合醋酸铜,并与柠檬酸钠(SOD)和鸟嘌呤核苷按照摩尔比为Cu:SOD:鸟嘌呤核苷=2:5:1,混合均匀作为混合物备用;

[0085] (2) 将步骤(1)所得混合物与蒸馏水进行混合,以每毫升蒸馏水需加入14mg的柠檬酸钠(SOD)为比例进行添加,充分混合均匀后作为A液;

[0086] (3) 将步骤(2)所得A液于185℃温度条件下反应100h;反应时间到达后,过滤洗涤并干燥,得到前驱体Cu-C-pre;

[0087] (4) 将步骤(3)所得前驱体Cu-C-pre经焙烧处理,即得催化剂Cu@NG-NC;所述焙烧处理的工艺条件为:以2℃/min焙烧升温速率,升温至500℃,到达目标温度后继续焙烧4小时。

[0088] 应用上述Cu@NG-NC催化剂的电极制备方法,主要包括以下步骤:

[0089] (I) 称取Cu@NG-NC催化剂和导电石墨粉末,Cu@NG-NC催化剂与碳系导电粉末的质量比为1:1;

[0090] (II) 备料乙醇,作为A液;

[0091] (III) 将粘结剂(壳聚糖)添加入A液中,粘接剂的添加量为A液体积的1%,作为B液;

[0092] (IV) 将步骤(I)称取的Cu@NG-NC催化剂和导电石墨粉末添加入B液中进行混合,以每1mL的B液中加入2mgCu@NG-NC催化剂的方式进行添加,混合均匀并充分分散处理后得到混合悬浮液;

[0093] (V) 将步骤(IV)所得混合悬浊液均匀滴加在阴极片两面上,待溶剂挥发完全,即得负载有Cu@NG-NC催化剂的电极;其中,控制阴极片的面积每1cm<sup>2</sup>需负载有0.5mg的Cu@NG-NC催化剂。

[0094] 实施例5

[0095] 本实施例一种氮掺杂石墨烯包覆金属铜纳米催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0096] (1) 选择并称取水合氯化铜,并与柠檬酸钠(SOD)和鸟嘌呤核苷按照摩尔比为Cu:SOD:鸟嘌呤核苷=2.3:5:1,混合均匀作为混合物备用;

[0097] (2) 将步骤(1)所得混合物与蒸馏水进行混合,以每毫升蒸馏水需加入14.5mg的柠檬酸钠(SOD)为比例进行添加,充分混合均匀后作为A液;

[0098] (3) 将步骤(2)所得A液于190℃温度条件下反应85h;反应时间到达后,过滤洗涤并干燥,得到前驱体Cu-C-pre;

[0099] (4) 将步骤(3)所得前驱体Cu-C-pre经焙烧处理,即得催化剂Cu@NG-NC;所述焙烧处理的工艺条件为:以4℃/min焙烧升温速率,升温至600℃,到达目标温度后继续焙烧3小时。

[0100] 应用上述Cu@NG-NC催化剂的电极制备方法,主要包括以下步骤:

[0101] (I) 称取Cu@NG-NC催化剂和短切碳纤维粉末,Cu@NG-NC催化剂与碳系导电粉末的质量比为1.2:1;

[0102] (II) 备料异丙醇,作为A液;

[0103] (III) 将粘结剂(Nafion 117)添加入A液中,粘接剂的添加量为A液体积的1%,作为B液;

[0104] (IV) 将步骤(I)称取的Cu@NG-NC催化剂和短切碳纤维粉末添加入B液中进行混合,以每1mL的B液中加入2.2mgCu@NG-NC催化剂的方式进行添加,混合均匀并充分分散处理后得到混合悬浮液;

[0105] (V) 将步骤(IV)所得混合悬浊液均匀滴加在阴极片两面上,待溶剂挥发完全,即得负载有Cu@NG-NC催化剂的电极;其中,控制阴极片的面积每 $1\text{cm}^2$ 需负载有1mg的Cu@NG-NC催化剂。

[0106] 实施例6

[0107] 本实施例一种氮掺杂石墨烯包覆金属铜纳米催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0108] (1) 选择并称取水合硝酸铜,并与柠檬酸钠(SOD)和鸟嘌呤核苷按照摩尔比为Cu:SOD:鸟嘌呤核苷=2.5:5:1,混合均匀作为混合物备用;

[0109] (2) 将步骤(1)所得混合物与蒸馏水进行混合,以每毫升蒸馏水需加入15mg的柠檬酸钠(SOD)为比例进行添加,充分混合均匀后作为A液;

[0110] (3) 将步骤(2)所得A液于 $195^\circ\text{C}$ 温度条件下反应80h;反应时间到达后,过滤洗涤并干燥,得到前驱体Cu-C-pre;

[0111] (4) 将步骤(3)所得前驱体Cu-C-pre经焙烧处理,即得催化剂Cu@NG-NC;所述焙烧处理的工艺条件为:以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 焙烧升温速率,升温至 $700^\circ\text{C}$ ,到达目标温度后继续焙烧1小时。

[0112] 应用上述Cu@NG-NC催化剂的电极制备方法,主要包括以下步骤:

[0113] (I) 称取Cu@NG-NC催化剂和石墨烯粉末,Cu@NG-NC催化剂与碳系导电粉末的质量比为1.5:1;

[0114] (II) 备料甲醇,作为A液;

[0115] (III) 将粘结剂添(壳聚糖)加入A液中,粘接剂的添加量为A液体积的1%,作为B液;

[0116] (IV) 将步骤(I)称取的Cu@NG-NC催化剂和石墨烯粉末添加入B液中进行混合,以每1mL的B液中加入2.5mgCu@NG-NC催化剂的方式进行添加,混合均匀并充分分散处理后得到混合悬浮液;

[0117] (V) 将步骤(IV)所得混合悬浊液均匀滴加在阴极片两面上,待溶剂挥发完全,即得负载有Cu@NG-NC催化剂的电极;其中,控制阴极片的面积每 $1\text{cm}^2$ 需负载有1.2mg的Cu@NG-NC催化剂。

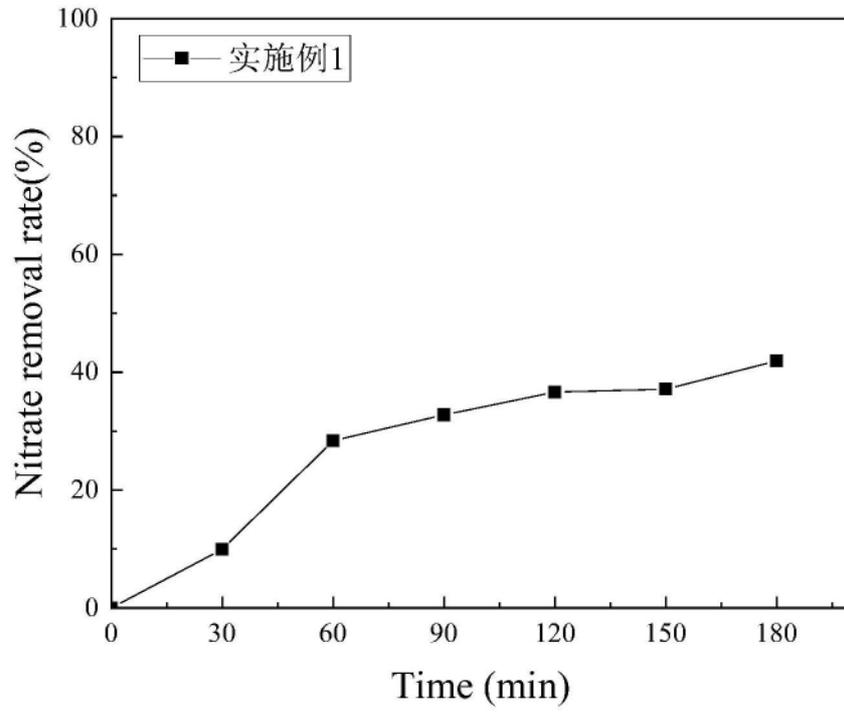


图1

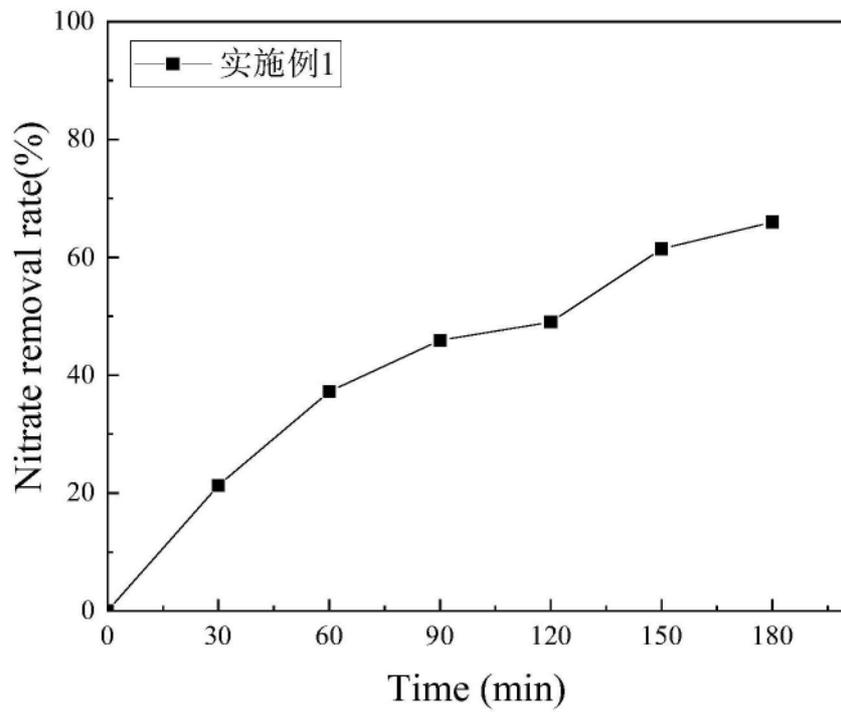


图2

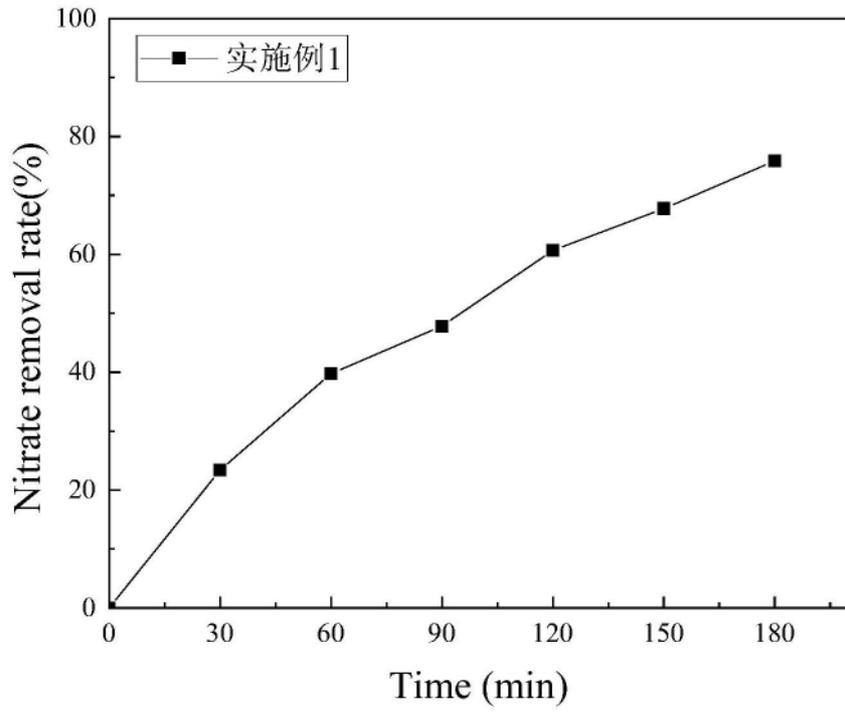


图3

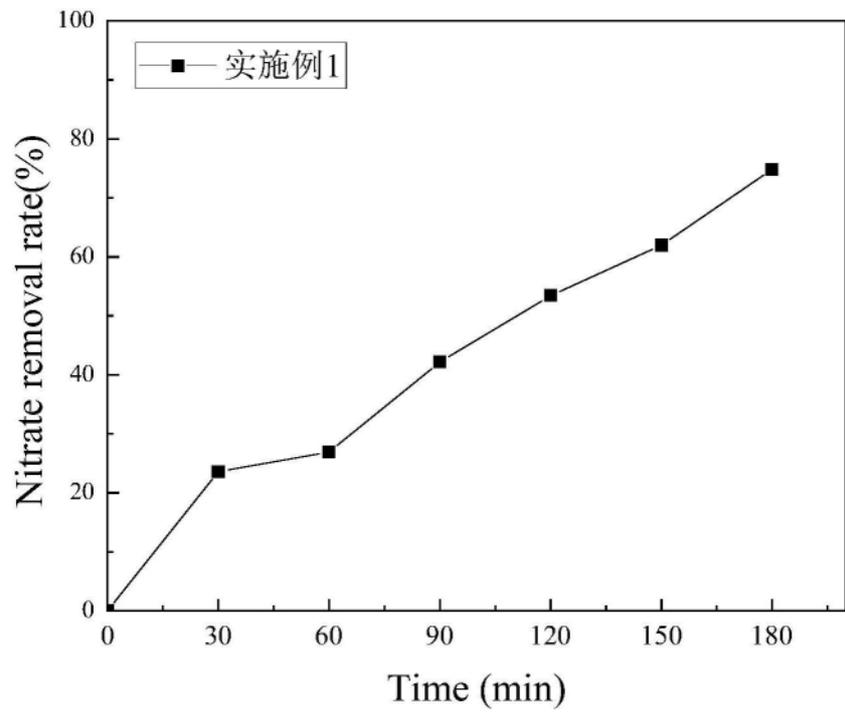


图4

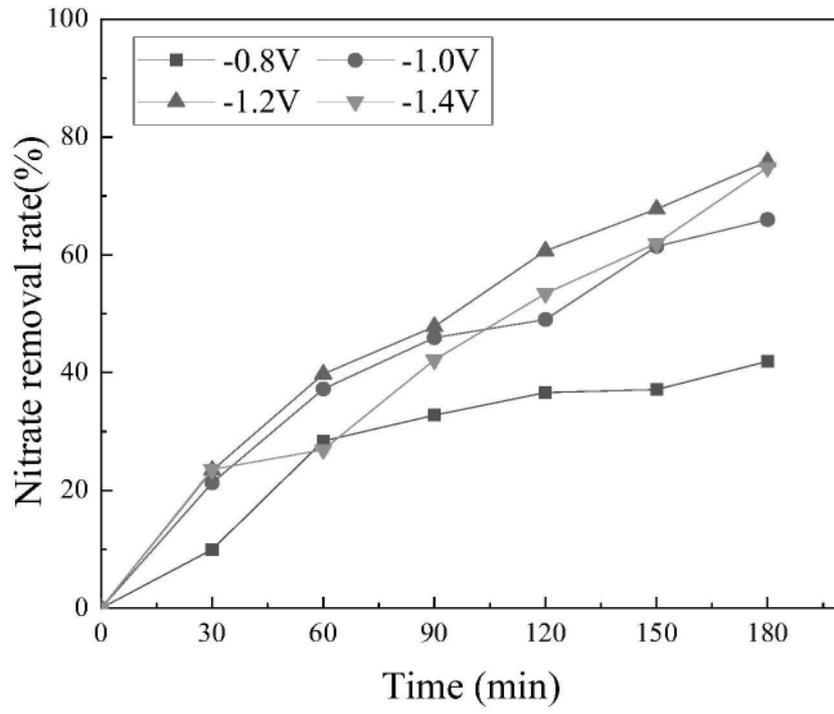


图5

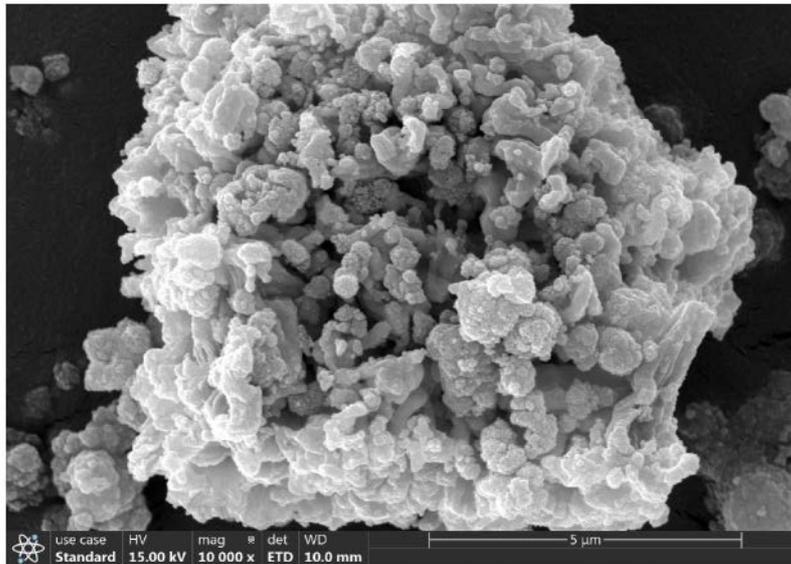


图6

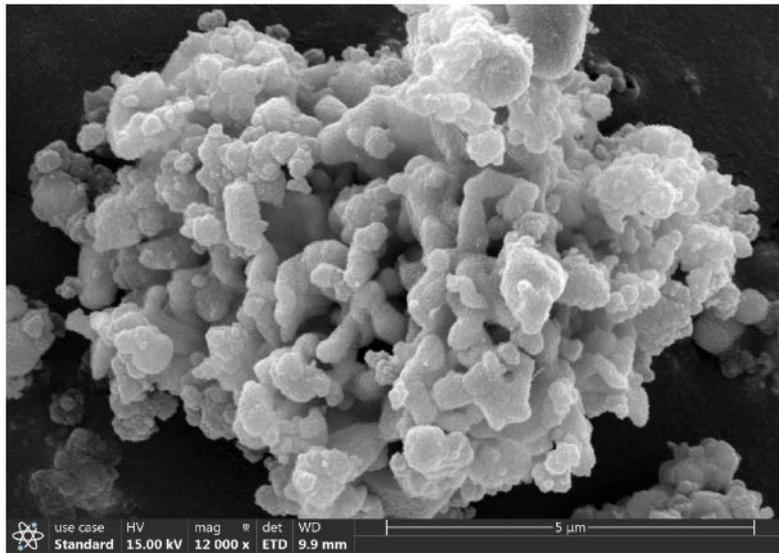


图7

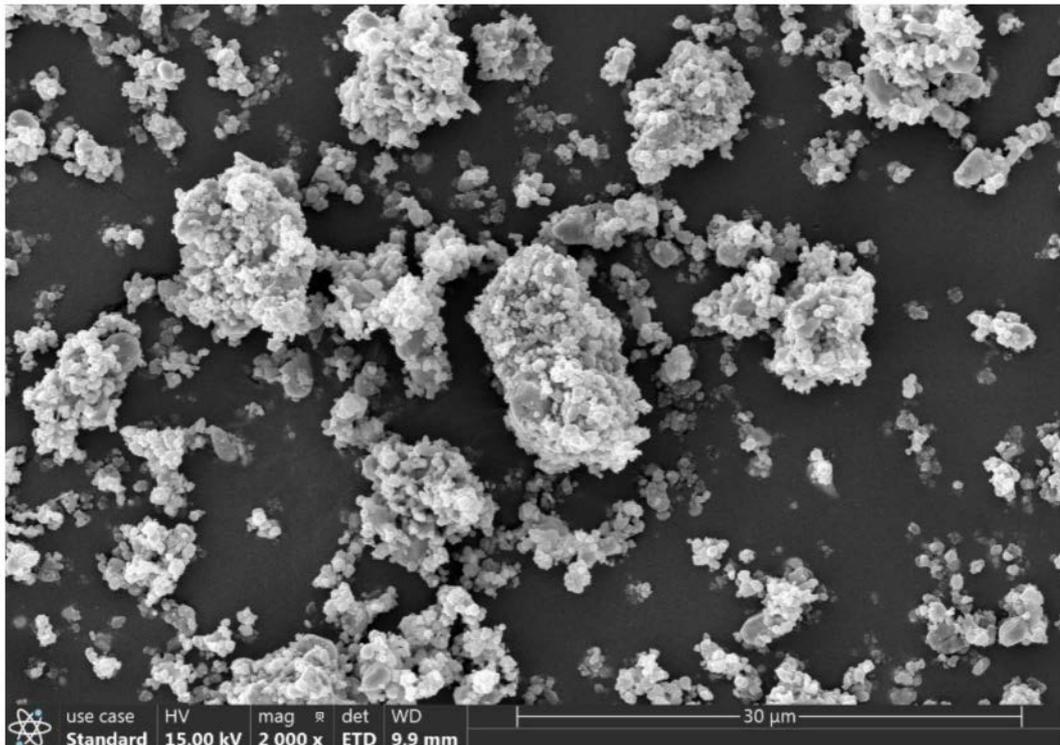


图8

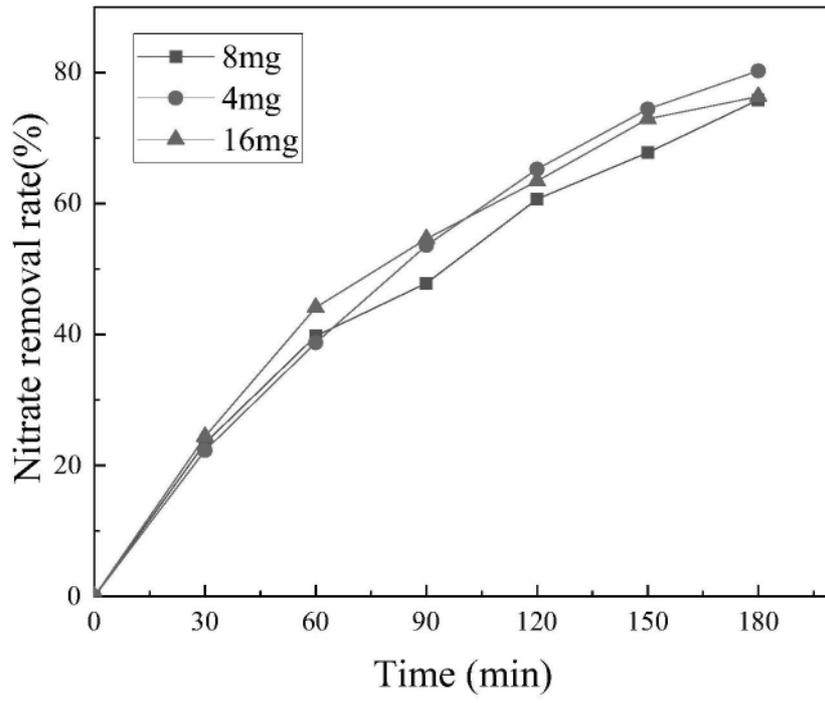


图9