



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111426734 B

(45) 授权公告日 2023.06.09

(21) 申请号 202010363427.3

B82Y 40/00 (2011.01)

(22) 申请日 2020.04.30

B82Y 30/00 (2011.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111426734 A

(56) 对比文件

CN 107936916 A, 2018.04.20

CN 109970038 A, 2019.07.05

(43) 申请公布日 2020.07.17

CN 110950661 A, 2020.04.03

(73) 专利权人 榆林学院
地址 719000 陕西省榆林市榆阳区西沙文
化北路2号

审查员 谢玉兰

(72) 发明人 张亚 邢艳 马向荣 焦玉荣
卢翠英 弓莹 严彪 王燕

(74) 专利代理机构 西安永生专利代理有限责任
公司 61201
专利代理师 高雪霞

(51) Int. Cl.

G01N 27/30 (2006.01)

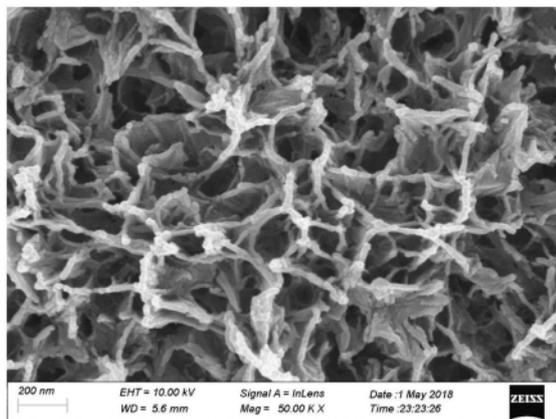
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

纳米Cu/石墨烯复合材料修饰电极及其制备方法和检测对苯二酚的应用

(57) 摘要

本发明公开了一种纳米Cu/石墨烯复合材料修饰电极及其制备方法和检测对苯二酚的应用,首先以中低温煤焦油沥青为原料、丁基橡胶为改性剂、KOH为活化剂、纳米MgO为模板通过共碳化制备三维多孔网状石墨烯,然后采用表面滴涂法制备石墨烯修饰玻碳电极(GE/GCE),最后采用多电位阶跃法在GE/GCE表面沉积纳米Cu,得到纳米Cu/石墨烯复合材料修饰玻碳电极(Cu/GE/GCE)。本发明实现了中低温煤焦油沥青的资源化利用,所得石墨烯比表面积较大,为多孔网状结构,能有效控制电极表面沉积纳米Cu的粒径大小进而提高电极的电子传递效率。在本发明Cu/GE/GCE上,对苯二酚的氧化峰电流与浓度在 $2.0 \times 10^{-9} \sim 1.2 \times 10^{-6}$ mol/L范围内呈线性关系,检出限为 1.0×10^{-9} mol/L。



1. 一种纳米Cu/石墨烯复合材料修饰电极的制备方法,其特征在于所述方法由下述步骤组成:

(1) 将平均粒径小于10 mm的中低温煤焦油沥青、丁基橡胶、平均粒度40~60 nm的MgO和KOH按质量比为3:2:18:6混合均匀后装入铁槽,并将铁槽置于管式炉中,在氮气保护下,将管式炉以3~8 °C/min的升温速率加热到140~160 °C,保温30~50 min;再以20~25 °C/min的升温速率升温至750~850 °C,保温60~90 min;所得产物用盐酸和蒸馏水清洗后干燥,得到石墨烯;

(2) 将步骤(1)制备的石墨烯超声分散于N,N-二甲基甲酰胺中,所得分散液滴涂在玻碳电极表面制备石墨烯修饰电极,再采用多电位阶跃法在石墨烯修饰玻碳电极表面电沉积纳米Cu,制备纳米Cu/石墨烯复合材料修饰电极。

2. 根据权利要求1所述的纳米Cu/石墨烯复合材料修饰电极的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,在氮气保护下,将管式炉以5 °C/min的升温速率加热到150 °C,保温30 min;再以22 °C/min的升温速率升温至800 °C,保温1 h。

3. 根据权利要求2所述的纳米Cu/石墨烯复合材料修饰电极的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,氮气的流速为50~70mL/min。

4. 权利要求1~3任意一项方法制备得到的纳米Cu/石墨烯复合材料修饰电极。

5. 权利要求4所述的纳米Cu/石墨烯复合材料修饰电极在检测对苯二酚中的用途。

纳米Cu/石墨烯复合材料修饰电极及其制备方法和检测对苯二酚的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米Cu/石墨烯复合材料修饰电极,以及该修饰电极的制备方法和在对苯二酚检测中的应用。

背景技术

[0002] 随着化工行业的大力发展,产生的废水会对环境造成巨大的污染,尤其是含酚废水,酚类物质毒性大、难降解,有引起癌变、畸变、突变的潜在威胁,被许多环境卫生组织列入污染物黑名单之中。对苯二酚广泛应用于化工生产、食品添加剂、化妆品和医药等领域,在人类生活中扮演着重要的角色,但当其含量过高时,严重威胁人体健康。因此,建立一种快速、简便、灵敏的检测对苯二酚含量的方法具有重要的意义。

[0003] 检测对苯二酚的方法有色谱法、分光光度法、荧光法、极谱法、化学发光法等,近几年有报道使用纳米材料修饰电极来测定对苯二酚,且取得了比较理想的效果。如:2014年汪雪(石墨烯/纳米材料化学修饰电极的构建及应用研究[D].上海:华东师范大学,2014:3-6.)发现石墨烯/纳米材料化学修饰电极对对苯二酚具有电催化活性,可降低其氧化电位并提高峰电流。

[0004] 以中低温干馏为核心技术进行的煤炭分质分级利用会产生大量煤焦油,煤焦油经过分离提纯可得到众多高附加值的精细化学品,最后剩余超过煤焦油含量50%的残留物为煤焦油沥青。长期以来,煤焦油沥青仅仅用在涂料、燃料和铺路等领域,造成资源浪费严重、附加值低。因此,开展中低温煤焦油沥青深加工已成为废弃物资源化利用的重要途径,其中以煤焦油沥青为原料制备石墨烯,以及以石墨烯为载体制备纳米复合材料是一个很有发展前景的研究方向。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种纳米Cu/石墨烯复合材料修饰电极,以及该修饰电极的制备方法,并为该修饰电极提供一种新的应用。

[0006] 针对上述目的,本发明的纳米Cu/石墨烯复合材料修饰电极由下述方法制备得到:

[0007] 1、将平均粒径小于10mm的中低温煤焦油沥青、丁基橡胶、平均粒度40~60nm的MgO和KOH按质量比为3:1.5~3:12~20:3~6混合均匀后装入铁槽,并将铁槽置于管式炉中,在氮气保护下,将管式炉以3~8°C/min的升温速率加热到140~160°C,保温30~50min;再以20~25°C/min的升温速率升温至750~850°C,保温60~90min;所得产物用盐酸和蒸馏水清洗后干燥,得到石墨烯。

[0008] 2、将步骤1制备的石墨烯超声分散于N,N-二甲基甲酰胺中,所得分散液滴涂在玻碳电极表面制备石墨烯修饰电极,再采用多电位阶跃法在石墨烯修饰玻碳电极表面电沉积纳米Cu,制备纳米Cu/石墨烯复合材料修饰电极。

[0009] 上述步骤1中,优选中低温煤焦油沥青、丁基橡胶、MgO和KOH的质量比为3:2:18:6。

[0010] 上述步骤1中,进一步优选在氮气保护下,将管式炉以5℃/min的升温速率加热到150℃,保温30min;再以22℃/min的升温速率升温至800℃,保温1h。其中氮气的流速优选50~70mL/min。

[0011] 本发明纳米Cu/石墨烯复合材料修饰电极在检测对苯二酚中的用途。

[0012] 本发明的有益效果如下:

[0013] 1、本发明以中低温煤焦油沥青为原料、丁基橡胶为改性剂、KOH为活化剂、纳米MgO为模板,通过共碳化制备三维多孔网状石墨烯,然后采用滴涂法制备石墨烯修饰玻碳电极(GE/GCE),最后采用多电位阶跃法在GE/GCE表面电沉积纳米Cu,得到纳米Cu/石墨烯复合材料修饰玻碳电极(Cu/GE/GCE)。本发明方法制备的石墨烯比表面积较大,包括大孔、介孔以及微孔,以其为载体能有效的控制电极表面沉积Cu的粒径大小进而有效提高电极表面的电子传递效率。

[0014] 2、在本发明制备的Cu/GE/GCE上,对苯二酚的氧化峰电流与其浓度在 $2.0 \times 10^{-9} \sim 1.2 \times 10^{-6}$ mol/L范围内呈线性关系,检测灵敏度高,检出限为 1.0×10^{-9} mol/L。

[0015] 3、本发明以中低温煤焦油沥青为原料制备石墨烯,实现了中低温煤焦油沥青的资源化利用。

附图说明

[0016] 图1是实施例1制备的石墨烯的SEM图。

[0017] 图2是对比例1制备的石墨烯的SEM图。

[0018] 图3是实施例1制备的石墨烯的EDS图。

[0019] 图4是实施例1制备石墨烯的红外光谱图。

[0020] 图5是实施例1制备的石墨烯的N₂吸-脱附等温线图。

[0021] 图6是实施例1制备的石墨烯的孔径分布图。

[0022] 图7是对比例1制备的多孔碳的N₂吸-脱附等温线图。

[0023] 图8是对比例1制备的多孔碳的孔径分布图。

[0024] 图9是实施例1制备的Cu/GE/GCE和对比例1制备的Cu/C/GCE检测对苯二酚的循环伏安图。

[0025] 图10是实施例1制备的Cu/GE/GCE检测不同浓度对苯二酚的方波伏安图(浓度:a.0.2;b.20;c.40;d.55;e.70;f.120($\times 10^{-8}$ mol/L))。

具体实施方式

[0026] 下面结合附图和实施例对本发明进一步详细说明,但本发明的保护范围并不限于这些实施例。

[0027] 实施例1

[0028] 1、将3.0g平均粒径小于10mm的中低温煤焦油沥青(软化点60~80℃;喹啉不溶物<10%;甲苯不溶物含量<15%)、2.0g丁基橡胶、18.0g平均粒度50nm的MgO和6.0g KOH混合均匀后装入铁槽,并将铁槽置于管式炉中,在室温下以60mL/min的流速通氮除氧,然后将管式炉以5℃/min的升温速率加热到150℃,并在150℃下保持30min;再以22℃/min的升温速率将管式炉炉温升温至800℃,并在800℃下保持1h。期间一直用相同流速的氮气保护。所

得产物用2mol/L HCl水溶液和蒸馏水清洗除去无机杂质,然后在烘箱中109℃干燥24h,得到石墨烯。

[0029] 2、将玻碳电极(GCE)先用金相砂纸抛光,然后依次用0.1 μm 和0.05 μm 的 Al_2O_3 粉末在麂皮上抛光至镜面,移入超声水浴中清洗,最后依次用乙醇与二次蒸馏水体积比1:1的混合液、浓硝酸和二次蒸馏水体积比1:1的混合液、二次蒸馏水各超声清洗5min。取0.001g步骤1制备的石墨烯加入到1mL N,N-二甲基甲酰胺中,超声分散30min,直至溶液变成黑色均匀的石墨烯悬浮液。取预先处理好的GCE电极,用25 μL 规格的移液枪移取5.0 μL 石墨烯悬浮液滴涂在GCE电极表面,自然风干,得到石墨烯修饰玻碳电极(GE/GCE),最后采用多电位阶跃法在GE/GCE表面电沉积纳米Cu,得到纳米Cu/石墨烯复合材料修饰玻碳电极(Cu/GE/GCE)。

[0030] 对比例1

[0031] 在实施例1的步骤1中,不添加丁基橡胶,其他步骤与实施例1相同,制备成多孔碳。然后按照实施例1步骤2的方法制备纳米Cu/多孔碳复合材料修饰玻碳电极,记为Cu/C/GCE。

[0032] 如图1所示,实施例1所得石墨烯片层分布比较均匀,呈三维网状多孔结构。而对比例1中未添加丁基橡胶制备的产物主要是多孔碳(见图2)。图3表明实施例1所得石墨烯中仅含C、Au元素,由于石墨烯在测试前进行喷金处理,因此,在其结构中不仅出现了C的特征峰还出现了Au的特征峰,且这两种元素分布均匀,说明实施例1制备的石墨烯组成均一,元素分散达到原子水平,其EDS图谱分析及其元素含量表(表1)分析表明石墨烯含量较高。由图4可见,石墨烯产生了四个吸收峰。在a处3446 cm^{-1} 和b处2364 cm^{-1} 的吸收峰是石墨烯样品在放置中吸收了空气中的水分子所产生的-OH键的伸缩振动峰;另外,在c处1630 cm^{-1} 是烷烃C-C单键的骨架伸缩振动峰;在d处660 cm^{-1} 是烷烃C-C双键的骨架伸缩振动峰。IR谱图说明样品具有石墨烯的特征峰。

[0033] 表1实施例1制备的石墨烯的元素的面积分布

	元素	重量百分比	原子百分比
[0034]	C	47.59%	93.71%
	Au	52.41%	6.29%
	总量	100.00%	

[0035] 由图5和图7可见,实施例1制备的石墨烯和对比例1制备的多孔碳的 N_2 吸-脱附等温线都可以近似看成为IV型吸附等温线,在相对压力较高时(0.5~0.9),均出现了平台和迟滞环,依据IUPAC这个迟滞环为H3型。说明实施例1制备的石墨烯和对比例1制备的多孔碳均具有介孔材料的特征,包括微孔、介孔和大孔,但实施例1制备的石墨烯的孔径大小在4.1nm处数量最多,平均孔径为13.3nm(见图6)、比表面积为991.6 m^2/g ,而对比例1中不添加丁基橡胶制备的多孔碳的孔径大小在5.0nm处数量最多,平均孔径大小为15.5nm(见图8)、比表面积为430.9 m^2/g 。由此可见,添加丁基橡胶不但可以得到石墨烯,而且明显降低了材料的孔径、提高了比表面积。

[0036] 实施例2

[0037] 本实施例的步骤1中,将3.0g平均粒径小于10mm的中低温煤焦油沥青(软化点60~80℃;喹啉不溶物<10%;甲苯不溶物含量<15%)、1.5g丁基橡胶、12.0g平均粒度50nm的

MgO和3.0g KOH混合均匀后装入铁槽,并将铁槽置于管式炉中,在室温下以60mL/min的流速通氮除氧,然后将管式炉以3°C/min的升温速率加热到140°C,并在140°C下保持50min;再以20°C/min的升温速率将管式炉炉温升温至750°C,并在750°C下保持90min。期间一直用相同流速的氮气保护。所得产物用2mol/L HCl水溶液和蒸馏水清洗除去无机杂质,然后在烘箱中109°C干燥24h,得到石墨烯。其他步骤与实施例1相同,得到纳米Cu/石墨烯复合材料修饰玻碳电极(Cu/GE/GCE)。

[0038] 实施例3

[0039] 本实施例的步骤1中,将3.0g平均粒径小于10mm的中低温煤焦油沥青(软化点60~80°C;喹啉不溶物<10%;甲苯不溶物含量<15%)、3.0g丁基橡胶、20.0g平均粒度50nm的MgO和6.0g KOH混合均匀后装入铁槽,并将铁槽置于管式炉中,在室温下以60mL/min的流速通氮除氧,然后将管式炉以8°C/min的升温速率加热到160°C,并在160°C下保持30min;再以25°C/min的升温速率将管式炉炉温升温至850°C,并在850°C下保持1h。期间一直用相同流速的氮气保护。所得产物用2mol/L HCl水溶液和蒸馏水清洗除去无机杂质,然后在烘箱中109°C干燥24h,得到石墨烯。其他步骤与实施例1相同,得到纳米Cu/石墨烯复合材料修饰玻碳电极(Cu/GE/GCE)。

[0040] 实施例4

[0041] 将实施例1和对比例1制备的修饰电极插入 2.0×10^{-5} mol/L对苯二酚的PBS缓冲溶液(pH=7.2)中,进行循环伏安扫描(扫描速率为0.1V/s),得到的循环伏安图见图9。结果表明,在实施例1制备的Cu/GE/GCE上,对苯二酚峰电流显著增大,说明纳米Cu/石墨烯复合材料修饰电极有良好的电催化效果。

[0042] 用pH=7.2的PBS缓冲液分别配制6个不同浓度的对苯二酚溶液,以实施例1制备的Cu/GE/GCE作为工作电极用方波伏安法进行测定,结果如图10所示。结果表明,对苯二酚的氧化峰电流(I_p)与其浓度(c)在 $2.0 \times 10^{-9} \sim 1.2 \times 10^{-6}$ mol/L范围内呈线性关系,线性回归方程为: $I_p = 6.592 \times 10^7 c + 0.2015$, $r = 0.9985$, I_p 是氧化峰电流以 μA 为单位,c是对苯二酚浓度以mol/L为单位,检出限为 1.0×10^{-9} mol/L(S/N=3)。

[0043] 进一步对上述对苯二酚检测方法的抗干扰性、实际应用性以及可靠性进行试验:

[0044] 1、干扰实验

[0045] 考察了对苯二酚测定中常见干扰离子对其测定的影响。当对苯二酚溶液为 2.0×10^{-3} mol/L时,700倍的 $C_2O_4^{2-}$,620倍的 K^+ ,450倍的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} ,400倍的 NO_2^+ ,100倍的 Ca^{2+} ,30倍的 Fe^{3+} 不干扰。加入 7.0×10^{-5} mol/L EDTA溶液,可允许26倍 Mg^{2+} 、90倍的 Al^{3+} 存在。大于2倍的邻苯二酚、0.5倍的苯酚会产生干扰。

[0046] 2、实际样品测定

[0047] 对某医用皮肤膏(标示值:3%(w/w))中的对苯二酚含量进行检测。称取一定量的样品,与PBS(pH=7.2)缓冲溶液超声15min充分混合,用PBS在容量瓶中稀释至刻度。用实施例2的方法对样品中的对苯二酚含量进行检测,结果见表2。

[0048] 表2医用皮肤膏中对苯二酚的测定

样品(μg)	检测值(% w/w)	平均值(%w/w)	RSD (%) (n = 5)
12.3	2.94, 3.03, 3.07,	2.99	1.8%
	2.98, 2.95		
24.6	2.98, 3.09, 2.96,	3.02	1.7%
	3.03, 3.02		
36.9	2.97, 3.04, 3.09,	3.03	2.2%
	2.96, 3.11		

[0050] 由表2可见,测得样品中对苯二酚的平均含量为3.01% (RSD=1.4%),与标示值符合性良好。

[0051] 3、加标试验

[0052] 为了考察该方法的可靠性能,在样品中加了回收试验,结果见表3。

[0053] 表3回收率实验结果

样品	加标量(10^{-6} mol/L)	测量量(10^{-6} mol/L)	回收率(%)	平均回收率(%)
1	10.00	9.86	98.6	98.0
2	10.00	10.26	102.6	
3	10.00	9.83	98.3	
4	10.00	9.56	95.6	
5	10.00	9.48	94.8	

[0055] 由表3可见,此方法的回收率在94.8%~102.6%,说明该方法可用于样品中对苯二酚含量的测定。

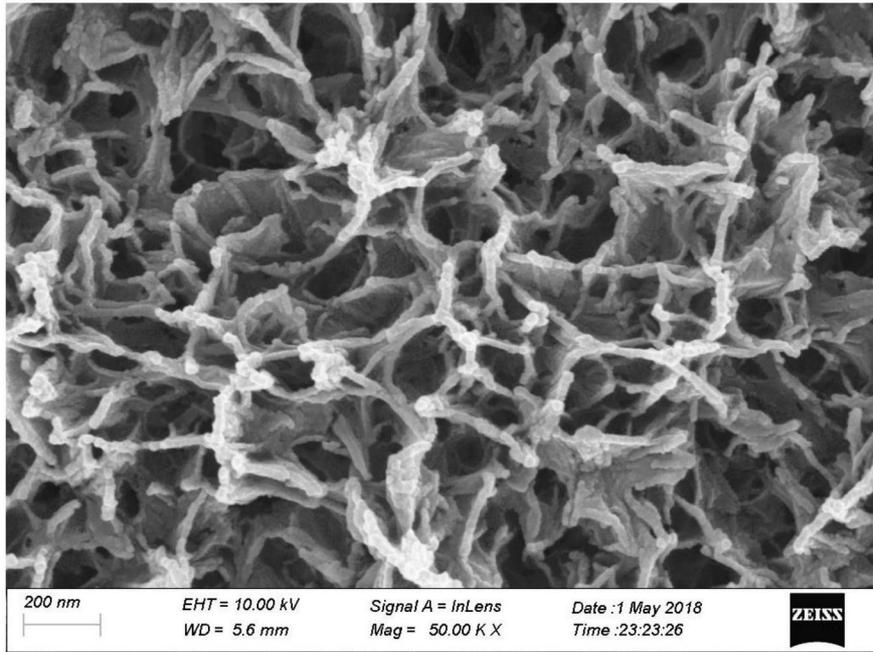


图1

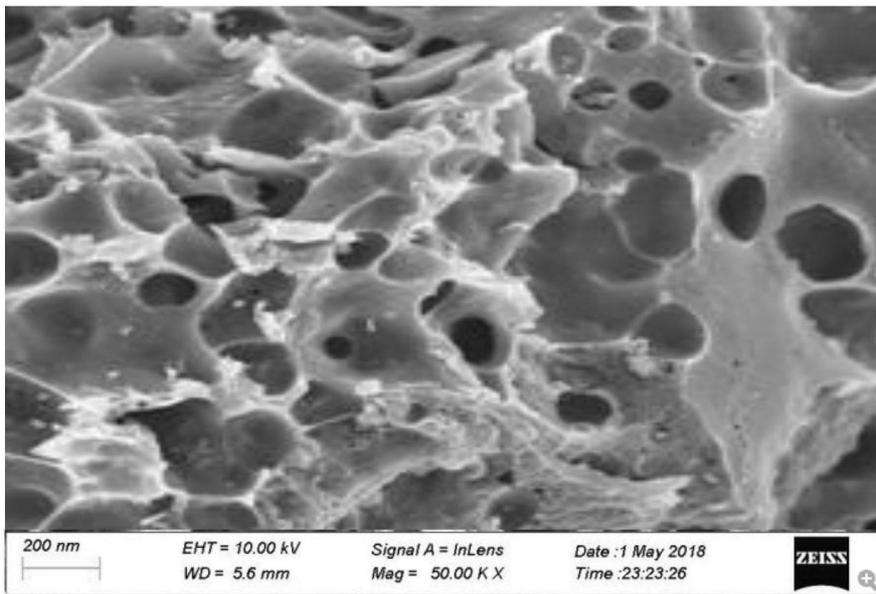


图2

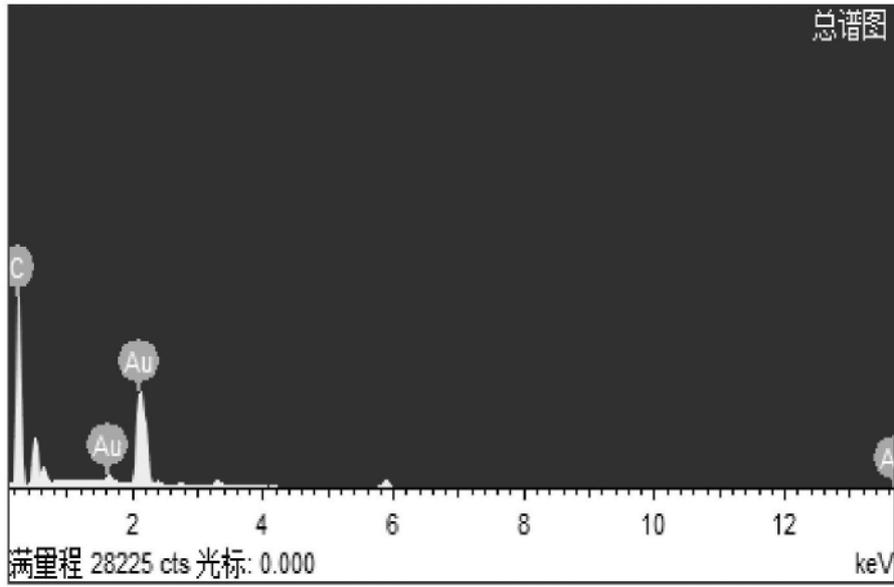


图3

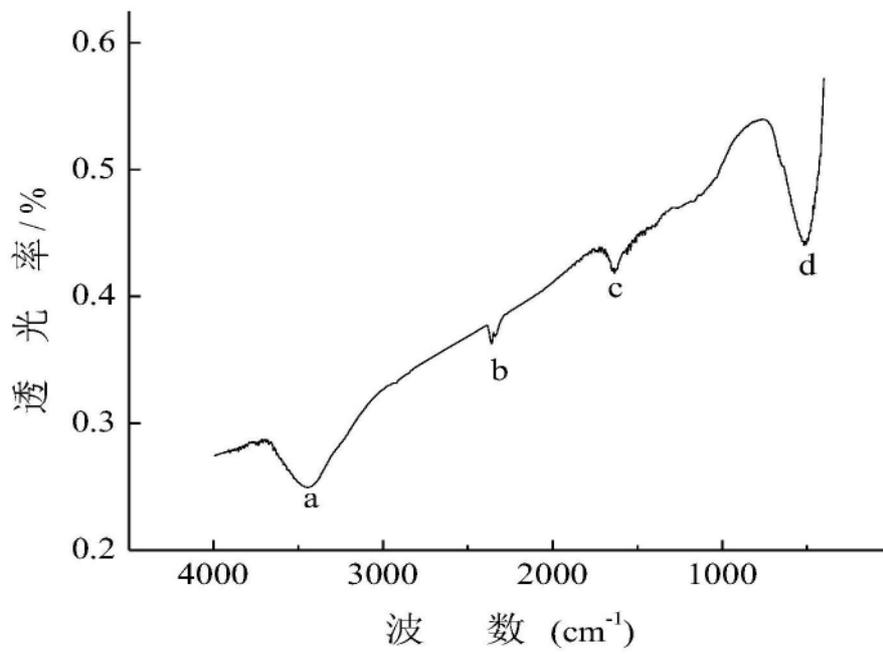


图4

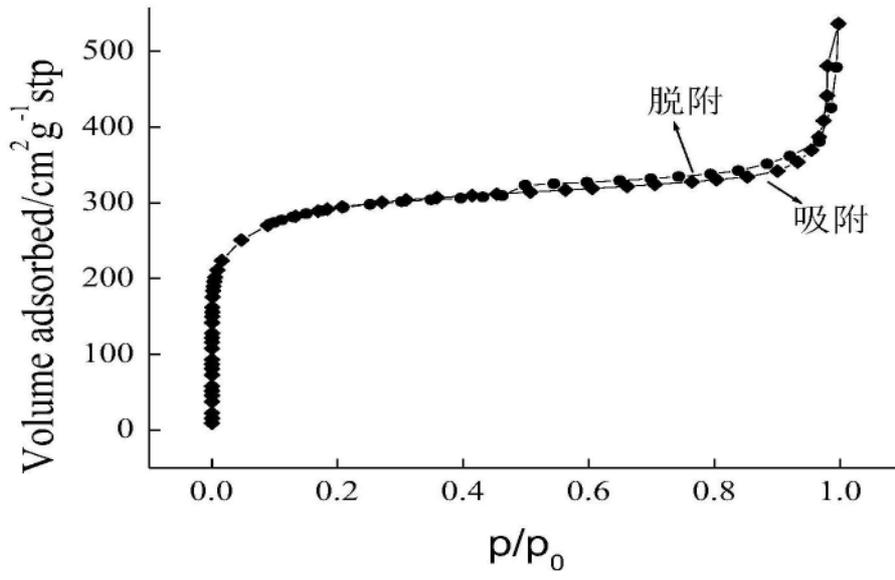


图5

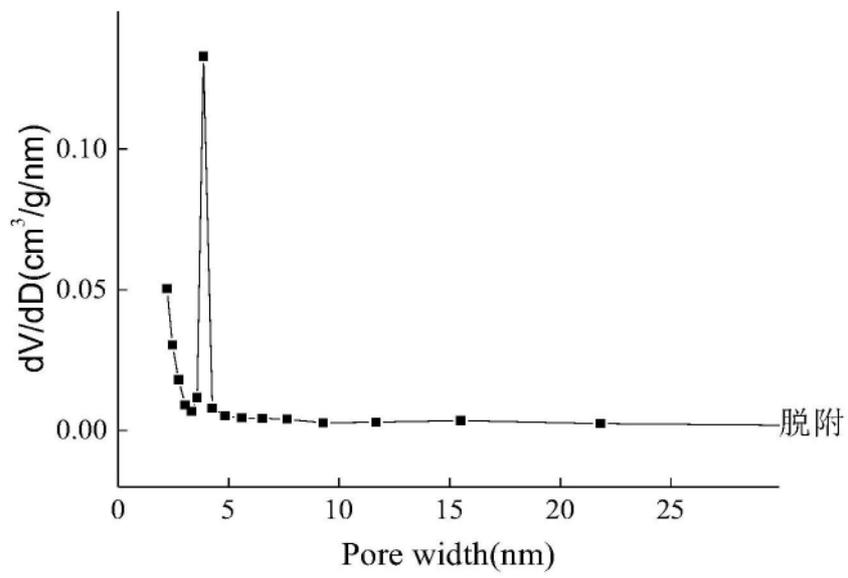


图6

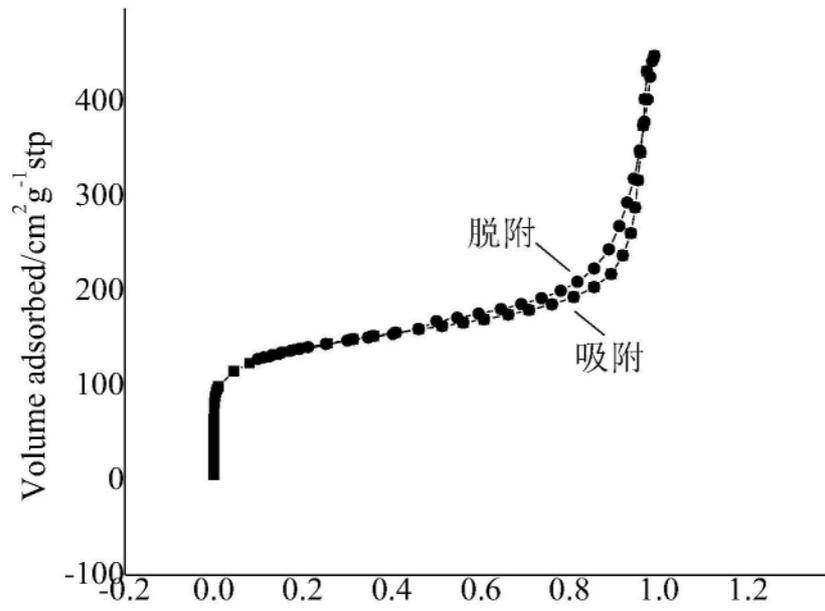


图7

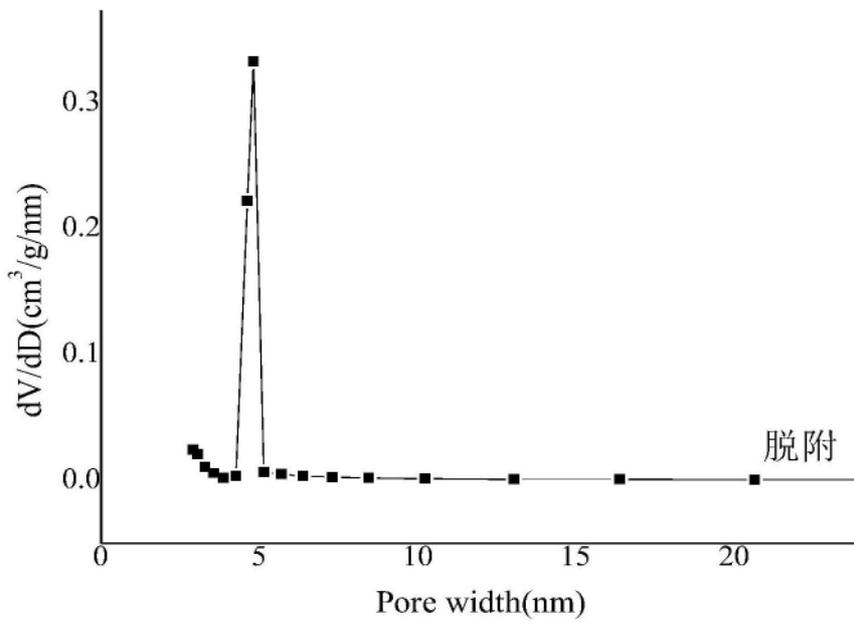


图8

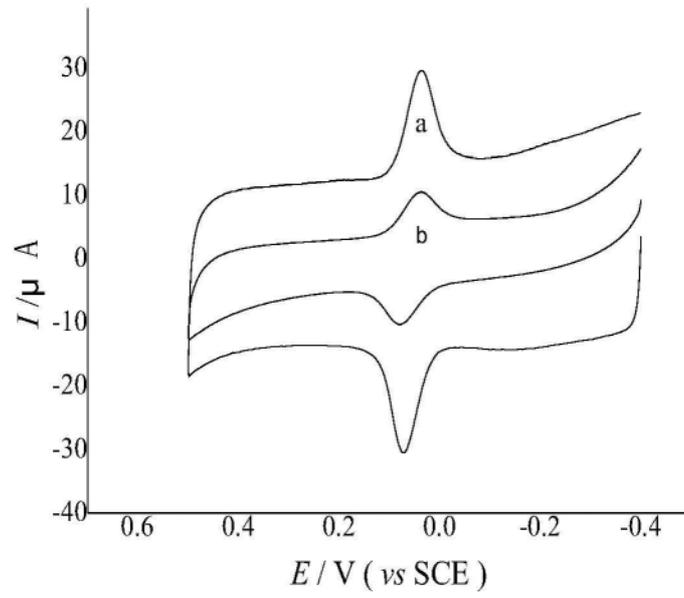


图9

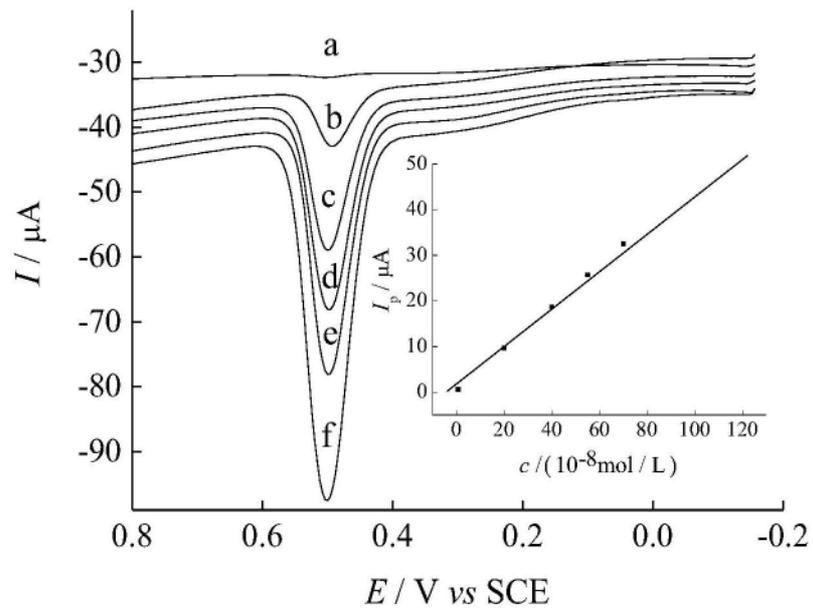


图10