

金属纳米颗粒/多孔碳复合材料的制备及性能研究

田梦蕾¹, 黄可欣¹, 高翔¹, 宁晓辉¹, 鲍琳^{1*}, 刘丹^{2*}

(1. 西北大学化学与材料科学学院, 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 陕西 西安 710127;
2. 湖南食品药品职业学院药学院, 湖南 长沙 410208)

摘要:以不同碳源和不同金属硝酸盐为原料, 采用膨胀法分别制备了不同碳源的不同金属纳米颗粒/多孔碳纳米复合材料。重点对不同碳源的银纳米颗粒/多孔碳复合材料的微观形貌、结构、组成等进行了表征; 同时, 对不同碳源的银纳米颗粒/多孔碳复合材料进行了无酶 H₂O₂ 电化学传感器的性能研究, 讨论了其作为无酶 H₂O₂ 电化学传感器的可行性。在此基础上, 对通用型金属/多孔碳复合材料的性能进行了研究。

关键词:金属纳米复合材料; 多孔碳; 膨胀法; 过氧化氢传感器; 电催化

中图分类号: TQ150.7; TQ150.1; O657.14

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S1-0246-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.045

Preparation and performance study of metal nanoparticles/porous carbon composites

TIAN Meng-lei¹, HUANG Ke-xin¹, GAO Xiang¹, NING Xiao-hui¹, BAO Lin^{1*}, LIU Dan^{2*}

(1. Key Laboratory for Synthetic and Natural Functional Molecular Chemistry of the Ministry of Education, College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China;
2. School of Pharmacy, Hunan Food and Drug Vocational College, Changsha 410208, China)

Abstract: Different metal nanoparticles/porous carbon nanocomposites with different carbon sources and metal nitrates are prepared via the expansion method. The microstructure, structure, and composition of silver nanoparticles/porous carbon composites with different carbon sources are characterized. Meanwhile, the performance of enzyme-free H₂O₂ electrochemical sensors is studied upon silver nanoparticles/porous carbon composite materials with different carbon sources, and the feasibility of using them as enzyme-free H₂O₂ electrochemical sensors is discussed. On this basis, the performance of universal metal/porous carbon composites is studied.

Key words: metal nanocomposites; porous carbon; expansion method; hydrogen peroxide sensor; electrocatalysis

自 20 世纪以来, 随着工业的发展、传统化石能源的广泛应用, 人们的生活质量得到了显著提高, 然而煤炭、石油和天然气这些化石能源是不可再生的, 其过度使用也导致了全球范围内二氧化碳 (CO₂)、甲烷 (CH₄) 等温室气体的排放量急剧增加, 给全球生态环境造成了严重的影响。生物质能就是一种可再生资源, 在生产高附加值能源和化学品方面具有独特优势^[1]。生物质作为一种碳源, 具有易得性、低成本、环保等优点。另外, 由于生物质中含有许多非均相物质 (如 O、N、S 等), 是碳的重要掺杂物^[2-5]。然而, 仅仅通过简单的热处理制备出的无定形碳材料具有低的比表面积和孔隙率, 这对其催化和电化学性能都非常不利。因此, 生物质衍生碳的孔隙率和比表面积的提高, 对于满足各种实际需求至关

重要。而生物质碳也是一类新兴的高碳物质, 来源广泛。Duan 等^[6]成功地用葡萄酒残渣和氯化锌制备了一种具有高 BET 比表面积 (1 103 m²/g) 的活性炭材料, 该材料的比电容为 186 F/g, 具有良好的稳定性, 这要高于碳纳米管和石墨等其他碳材料。据研究, 葡萄糖、蔗糖、淀粉等也是制备多孔碳的理想前驱体, 具有高孔隙率和高比表面积, 可促进电子转移和离子扩散^[7-8]。随着纳米技术的快速发展, 近年来多种纳米复合材料被开发出来, 更小尺寸的金属纳米颗粒也被成功制备, 其中, 具有优异的催化性能的负载型金属纳米催化剂引起了许多研究人员的关注。多孔碳具备许多优点, 包括比表面积大、高电导率、良好的耐腐蚀性和孔隙通道发达, 被广泛应用于催化、传感、吸附、储氢和超级电容器领域^[9]。过

收稿日期: 2024-03-22; 修回日期: 2024-07-15

基金项目: 国家自然科学基金 (21706214); 陕西省教育厅自然科学专项 (18JK0766)

作者简介: 田梦蕾 (2003-), 女, 本科生; 鲍琳 (1988-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为电化学和新能源材料, 通讯联系人, baolin@nwu.edu.cn; 刘丹 (1989-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为碳材料, 通讯联系人, liudan0129@foxmail.co。

氧化氢(H_2O_2)是一种重要的化学材料,广泛应用于石油、食品加工工业和环境中,所以构建一种高灵敏的 H_2O_2 感应器是至关重要的。银纳米颗粒(AgNPs)是一种新型的催化剂,具有良好的催化功能,被广泛用于电化学性质传感器中^[10-13]。多孔碳在催化剂载体、吸附、纳米反应器、能源电极等领域的应用前景十分广阔^[14-19]。在近年来,多孔性材料又因为其拥有高度开放的气孔结构、机械稳定性,以及易于功能化的孔壁结构和催化功能,而被认为是材料传感器件中最富有吸引力的材料。而多孔性的整体组合构造也为分析物质的化学反应过程提供了更多的功能结合位点和边界。

基于以上了解,本研究提出的金属纳米颗粒/多孔碳的合成方法以蔗糖、淀粉、葡萄糖等为碳源,与金属化合物混合后通过浓硫酸碳化^[20],再经过一系列后续处理后得到一些不同碳源的金属纳米颗粒/多孔碳复合材料。

1 研究方法

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:硝酸银(AgNO_3),葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$),蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$),淀粉 $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n]$,氢氧化钠(NaOH),过氧化氢(H_2O_2),磷酸缓冲溶液(PBS),浓硫酸(H_2SO_4),硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$,硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$,硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$,硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$,硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3]$,硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$,硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$,硝酸锰 $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$,蒸馏水。

主要仪器:分析天平,恒温干燥箱,磁力搅拌器,高速离心机,管式电炉(OTF-1200X),X射线粉末衍射仪(Bruker D8 Advance),冷场发射扫描电子显微镜(SU8010),电化学工作站(CHI1760)。

1.2 Ag/p-C 复合材料以及通用型金属/C 复合材料的制备

称取蔗糖 20 g 放入研钵中,加入 5 g 硝酸银(AgNO_3),充分研磨至混合均匀,将混合物转移至 200 mL 烧杯中,向烧杯中加入 20 mL 浓硫酸,迅速用玻璃棒进行搅拌,得到碳化后的前驱体材料。取部分碳化材料于 100 mL 烧杯中,加入适量配好的 6 mol/L 氢氧化钠溶液,放入磁子,磁力搅拌 1 h,静置 12 h,用去离子水进行抽滤、离心、洗涤至滤液洗涤液中检测不到硫酸根离子为止,然后在 80℃ 条件下干燥 12 h。在氮气氛围下 400℃ 煅烧 3 h,得到负载银纳米颗粒的多孔碳复合材料,命名为 Ag/p-C-

1 复合材料。同时采用相同办法,将蔗糖换为淀粉、葡萄糖、铜氨纤维、麻布(需要剪碎)得到不同碳源的 Ag/p-C 复合材料,命名为 Ag/p-C-2、Ag/p-C-3、Ag/p-C-4、Ag/p-C-5 复合材料。将硝酸银用相同质量的硝酸铜、硝酸钴、硝酸镍、硝酸铁、硝酸铅、硝酸铋、硝酸锌、硝酸锰(溶液)替换,煅烧温度换为 900℃,采用同样的方法制得了均匀负载金属纳米颗粒的多孔碳复合材料,可得到不同金属纳米颗粒/多孔碳复合材料。

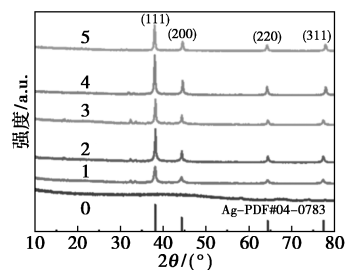
1.3 电化学性能测试

利用 CHI1760 电化学工作站对 Ag/p-C 复合材料进行电化学性能测试,利用循环伏安法来评估不同碳源的 Ag/p-C 复合材料的电化学性能,扫描电压为 -0.1~0.1 V。在 0.1 mol/L 磷酸缓冲剂(PBS, pH=7.0)中,以 50 mV/s 的扫描速度进行 CV 测试。在 -0.85 V 的电势下,在不同 H_2O_2 浓度下进行 Ag/p-C 电极随时间的安培响应测试。

2 Ag/p-C 复合材料的结构及其性能研究

2.1 Ag/p-C 复合材料的组分研究

用 X 射线粉末衍射仪(XRD)检测了多孔碳(葡萄糖)和 5 种 Ag/p-C 复合材料的结晶性质,其 XRD 谱图如图 1 所示。

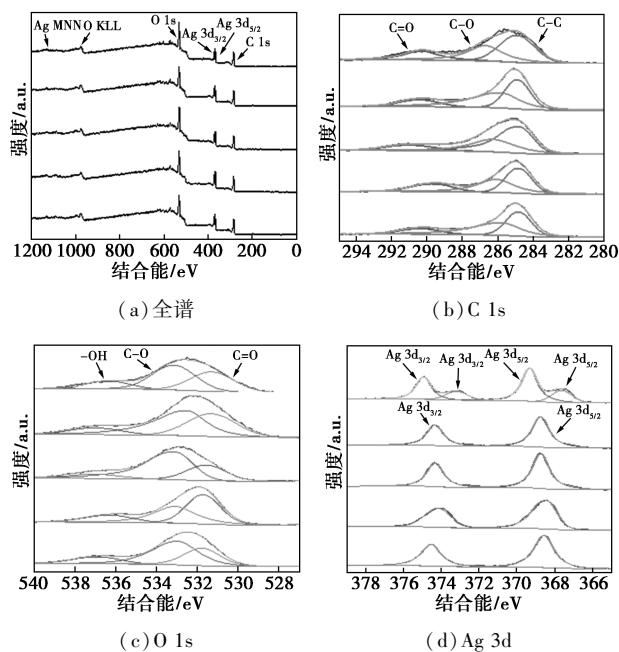


0—多孔碳;1—Ag/p-C-1;2—Ag/p-C-2;3—Ag/p-C-3;
4—Ag/p-C-4;5—Ag/p-C-5

图 1 多孔碳(葡萄糖)和 5 种 Ag/p-C 复合材料的 XRD 谱图

由图 1 可以发现,在 26° 左右出现了代表无定形碳基底的非晶态的宽阔衍射峰,表明了葡萄糖被成功碳化。同时,这 5 种 Ag/p-C 的复合材料中在 $2\theta=38.1^\circ$ 、 44.2° 、 64.3° 和 77.3° 处的 4 种明显的衍射峰,分别对应金属 Ag 面心立方构造中的 (111)、(200)、(220) 以及 (311) 晶面。结果表明,所有 Ag 离子均被顺利地还原为银纳米粒子(AgNPs),并存在着良好的结晶性。这个结论进一步说明了 Ag 纳米颗粒成功地负载到了无定形碳基底上。

为了探究在碳基底上 Ag 纳米颗粒的装饰机制,用 X 射线光电子能谱(XPS)分析了元素的化学状态。图 2 是不同碳源制成的 Ag/p-C 复合材料的全谱、C 1s、O 1s 和 Ag 3d 的 XPS 光谱图,由上至下分别为 Ag/p-C-1、Ag/p-C-2、Ag/p-C-3、Ag/p-C-4、Ag/p-C-5 复合材料。图 2(a)表明了主要的 C 1s、O 1s 和 Ag 3d 峰的存在;图 2(b)中 C 1s 在 284.8 eV、286.6 eV 和 289.9 eV 处有 3 个峰,它们分别归属于 C—C 键、C—O 键和 C=O 键;此外, O 1s(图 2(c))的 XPS 谱图中处于 531.4 eV (C=O)、532.9 eV(C—O)和 536.9 eV(—OH)的峰对应于无定形碳基底边缘残留的一些不规则的键;图 2(d)中可以观察到在结合能为 368.5 eV 和 374.5 eV 处有两个明显的峰,其对应于金属 AgO 中 Ag 3d_{5/2}和 3d_{3/2}轨道,表明银以零价存在,证明了银离子已经通过热还原被成功还原。Ag/p-C-1 复合材料中可以观察到在 367.2 eV 与 369.2eV、373.4 eV、374.5 eV 处有 4 个明显的峰值,这表明复合材料中有很少量的银离子未被还原,也有可能是金属银单质表面很容易受到氧气等环境因素的影响而出现氧化作用。



从上至下依次是:Ag/p-C-1、Ag/p-C-2、Ag/p-C-3、Ag/p-C-4、Ag/p-C-5

图 2 5 种碳源制备的 Ag/p-C 复合材料的 XPS 图谱

图 3 为多孔碳材料的 XPS 光谱图,图 3(a)显示了多孔碳主要的特征 C 1s、O 1s 峰的存在,其中 C 1s 和 O 1s XPS 谱图与不同碳源的 Ag/p-C 复合

材料的 XPS 谱图基本一致,分析同上。

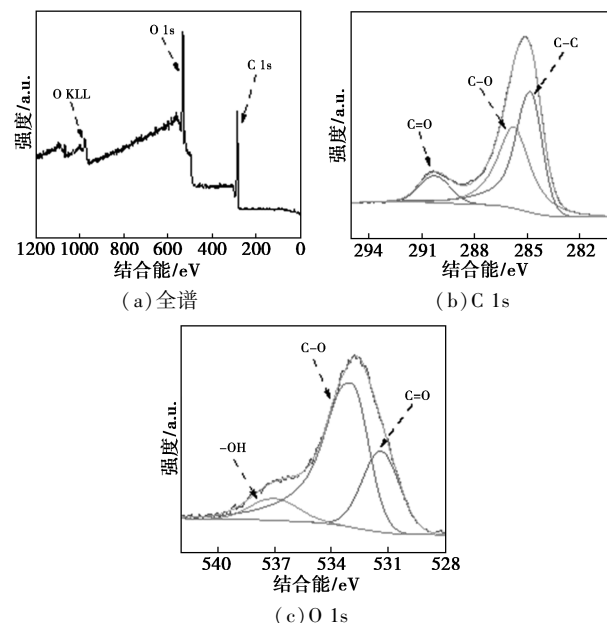


图 3 多孔碳(葡萄糖)材料 XPS 图谱

2.2 Ag/p-C 复合材料的形貌分析

对不同碳源制得的 Ag/p-C 复合材料通过扫描电镜进行结构表征得到其微观形貌信息,如图 4 所示。

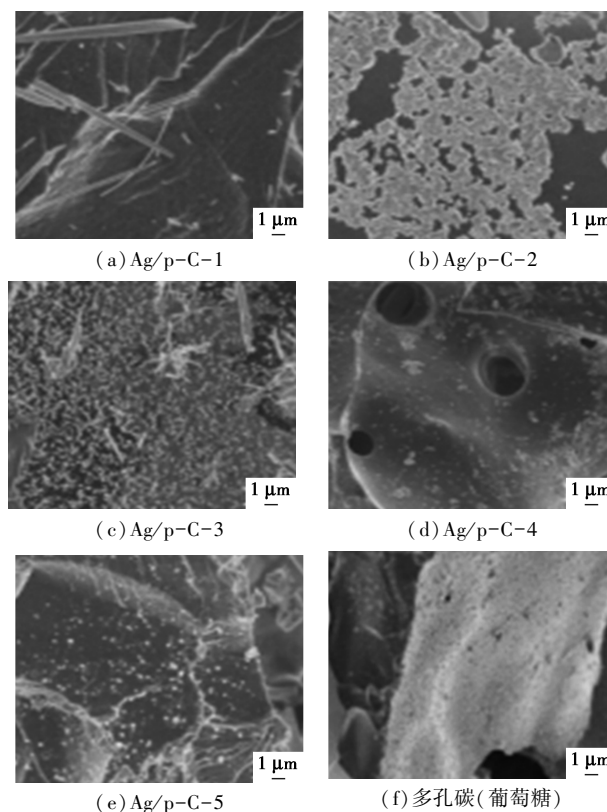


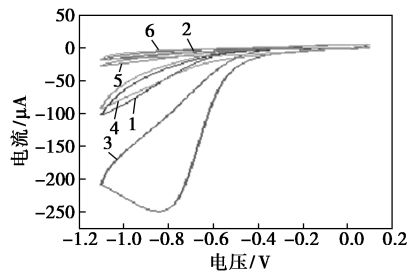
图 4 5 种 Ag/p-C 复合材料及多孔碳(葡萄糖)的 SEM 图

对比空白多孔碳(葡萄糖碳化处理所得)的 SEM 图,其他 Ag/p-C 复合材料均可以观察到 Ag 纳

米颗粒负载到基底碳材料上。其中,Ag/p-C-1复合物的载量相对较小;在Ag/p-C-3、Ag/p-C-5复合物中的银纳米粒子的平均大小约在10~30 nm,且分布也比较平均,无明显的聚合过程。这表明银纳米颗粒具有良好的分散性能和均匀分布状态。Ag/p-C-4复合材料的SEM图中可以观察到小孔结构,推测是由于浓硫酸碳化过程中铜氨纤维脱水并且产生大量气体迅速膨胀而形成的(浓硫酸脱水是把物质中的H原子和O原子按照2:1的比例脱出)。该研究以一种简单易行的方法合成了银纳米颗粒/多孔碳材料,并期望得到的复合材料金属颗粒负载情况良好且具有良好的电化学性能。

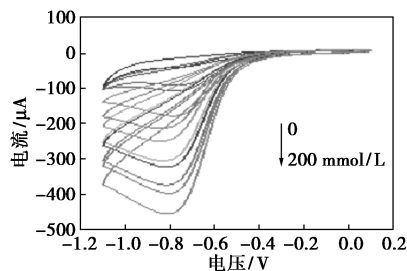
2.3 Ag/p-C复合材料的电化学性能分析

利用CHI1760电化学工作站对Ag/p-C复合材料进行电化学性能测试。首先,利用循环伏安法来评估不同碳源的Ag/p-C复合材料的电化学性能,扫描电压为-0.1~0.1 V。在0.1 mol/L磷酸缓冲液(PBS,pH=7.0)中,以50 mV/s的扫描速度进行CV测试,所得曲线如图5所示。

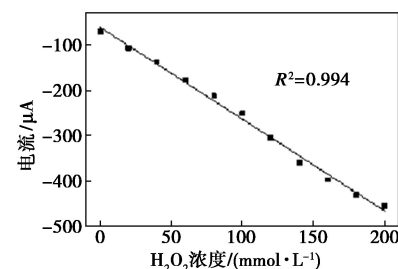


1—Ag/p-C-1;2—Ag/p-C-2;3—Ag/p-C-3;4—Ag/p-C-4;
5—Ag/p-C-5;6—p-C

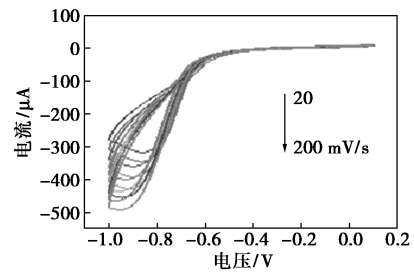
(a) 不同碳源的Ag/p-C电极和多孔碳电极的CV曲线



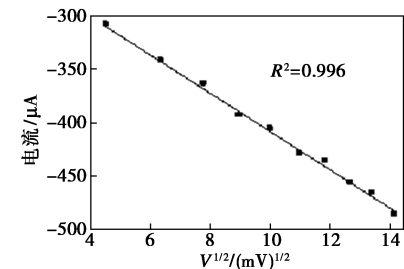
(b) Ag/p-C-3电极扫描速率为50 mV/s时在不同浓度H₂O₂(0~200 mmol/L)时的CV曲线



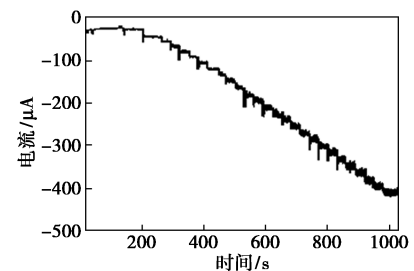
(c) Ag/p-C-3电极随H₂O₂浓度变化的线性拟合图



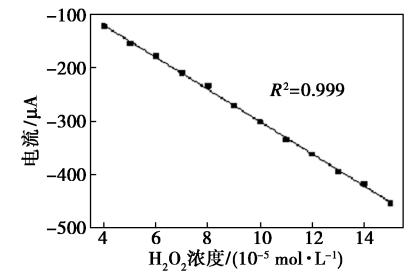
(d) H₂O₂浓度为50 mmol/L时Ag/p-C-3电极在不同扫描速率(20~200 mV/s)下测量的CV曲线



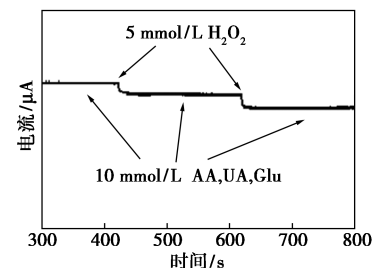
(e) Ag/p-C-3电极随扫描速率的线性拟合图



(f) Ag/p-C-3电极在连续添加H₂O₂条件下的安培电流响应曲线



(g) 安培电流响应曲线的线性拟合图



(h) Ag/p-C-3上的不同分解物质的安培反应曲线

图5 Ag/p-C复合材料的电化学性能测试

如图5(a)所示,在-0.85 V处Ag/p-C-3电极表现出最明显的电化学反应,而其他碳源制备的Ag/p-C电极对H₂O₂的电化学反应相对弱。可得出结论,Ag/p-C-3电极对H₂O₂的响应明显强于其

他碳源制备的 Ag/p-C 电极,所以我们选择 Ag/p-C-3 电极进行了后续测试。图 5(b) 显示了 Ag/p-C-3 电极在扫描速率为 50 mV/s 时,在不同浓度 H_2O_2 (0~200 mmol/L) 时的 CV 曲线,来表征 H_2O_2 浓度对传感器电催化性能的影响,可以看出,还原电流的峰值随着 H_2O_2 浓度的增加而逐渐增大。图 5(c) 表示了 Ag/p-C-3 电极峰值电流和 H_2O_2 浓度的线性拟合曲线,在 0~200 mmol/L 范围内峰值电流和 H_2O_2 浓度间具有比较好的线性关系 ($R^2 = 0.994$)。

Ag/p-C-3 在 0.1 mol/L PBS (pH=7.0) 中(扫描电压为 -1.0~0.1 V) 不同扫描速率下的电催化反应如图 5(d) 所示。可以观察到随着扫描速率的增加,还原峰值电压也会随之增加,这也表明了随着扫描速率的增加,催化剂的质量和稳定性也将提高。图 5(e) 显示了 Ag/p-C-3 电极随扫描速率的线性拟合图,在扫描速为 20~200 mV/s 的范围内,峰值额定容量和扫描速率均方根数之间存在良好的线性关系 ($R^2 = 0.996$)。在图 5(a) 中,Ag/p-C-3 电极在 -0.85 V 时获得了最显著的电化学响应。因此,选择 -0.85 V 作为检测电位,以保证足够的电流响应、较低的背景干扰和良好的信噪比。图 5(f) 表示出了在 -0.85 V 的电势下,在不同 H_2O_2 浓度下,Ag/p-C-3 电极随时间的安培响应,电流对 H_2O_2 浓度响应的线性拟合如图 5(g) 所示。结果显示,所构建的电化学传感器在 H_2O_2 浓度为 $3 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ mol/L 的区域内与电流密度呈现良好的线性关系 ($R^2 = 0.999$)。采用线性拟合计算得到灵敏度为 $106.86 \mu\text{A}/(\text{mmol/L} \cdot \text{cm}^2)$,检测限为 6.79×10^{-9} mol/L ($S/N=3$)。该高压电极具有较广的线性范围、较小的检测限和更多的灵敏度,这主要得益于 AgNPs 和碳基底之间良好的协调效应。如图 5(h) 所示,通过计时安培法分析评估了 Ag 电极的抗干扰性能。 H_2O_2 (5 mmol/L) 与 3 种电活性化合物(抗坏血酸(AA)、尿酸(UA)和葡萄糖(GLU, 10 mmol/L) 在 -0.85 V、0.1 mol/L PBS 中共同测定。在注入另外 3 种电活性物质时,几乎没有电流响应,但对 H_2O_2 有明显的响应。结果表明,Ag/p-C-3 电极具有良好的抗干扰性能。

3 通用型金属/C 复合材料的结构及其性能研究

3.1 通用型金属/C 复合材料的组分研究

用 X 射线粉末衍射仪(XRD)检测了 8 种金属

纳米颗粒/多孔碳复合材料的结晶性质,如图 6 所示。

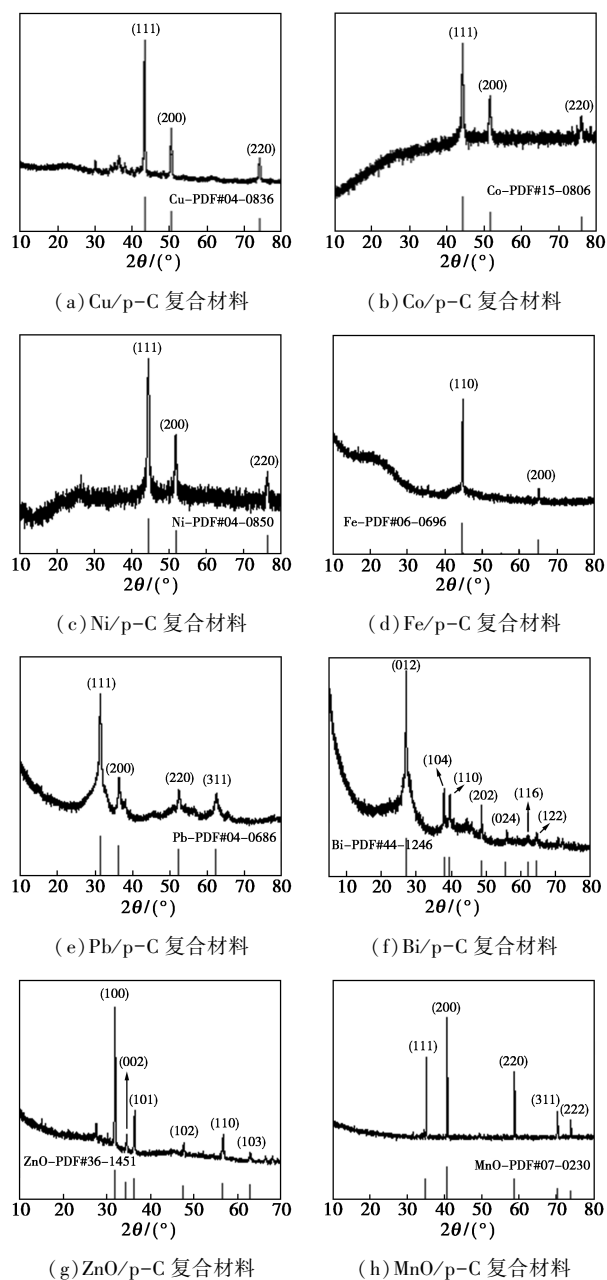


图 6 8 种金属纳米颗粒/多孔碳复合材料的 XRD 图

从图 6(a)~图 6(f) 可以看出,金属 Cu、金属 Co、金属 Ni、金属 Fe、金属 Pb、金属 Bi 均出现了金属单质峰,而以硝酸锌和硝酸锰做为金属源制得的复合材料的 XRD 谱图中出现了金属氧化物的衍射峰。推测是因为金属 Zn 单质和金属 Mn 单质的还原温度过高所导致。图 6(a) 中显示的 Cu/p-C 复合材料在 $2\theta = 42.3^\circ$ 、 50.4° 和 74.1° 处的明显衍射峰对应于金属 Cu 单质的 (111)、(200)、(220) 晶面;图 6(b) 中显示的 Co/p-C 复合材料在 $2\theta = 44.2^\circ$ 、

51.5°和75.8°处的明显衍射峰对应于金属Co单质的(111)、(200)、(220)晶面;图6(c)中显示的Ni/p-C复合材料在 $2\theta=44.5^\circ$ 、51.8°和76.4°处的明显衍射峰分别与金属Ni单质的(111)、(200)、(220)晶面相一致;图6(d)中显示的金屬Fe/p-C复合材料在 $2\theta=44.7^\circ$ 和65.0°处的明显衍射峰对应于金属Fe单质的(110)、(200)晶面;图6(e)中显示的Pb/p-C复合材料在 $2\theta=31.3^\circ$ 、36.3°、62.1°和52.2°处的明显衍射峰对应于金属Pb单质的(111)、(200)、(220)和(311)晶面;图6(f)中显示的Bi/p-C复合材料在 $2\theta=27.2^\circ$ 、37.9°、39.6°、48.7°、55.6°、62.2°和64.5°处的明显衍射峰对应于金属Bi单质的(012)、(104)、(110)、(202)、(024)、(116)和(122)晶面;图6(g)中显示的ZnO/p-C复合材料在 $2\theta=31.8^\circ$ 、34.4°、36.2°、47.5°、56.6°和62.9°处的明显衍射峰对应于ZnO的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)晶面;图6(h)中MnO/p-C复合材料在 $2\theta=34.9^\circ$ 、40.5°、58.7°、70.2°和73.8°处的明显衍射峰对应于MnO的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面。结果表明,Cu离子、Co离子、Ni离子、Pb离子、Bi离子均被成功地还原为了金属纳米颗粒,而以硝酸锌、硝酸锰为金属源制得的复合材料中是金属氧化物负载在了无定形碳基底上,均具有良好的结晶性。

利用X射线光电子能谱仪(XPS)对碳材料中各元素的化学形态进行表征,进而揭示其对碳材料表面的修饰机理。5种金属纳米颗粒/多孔碳复合材料XPS图谱如图7所示。

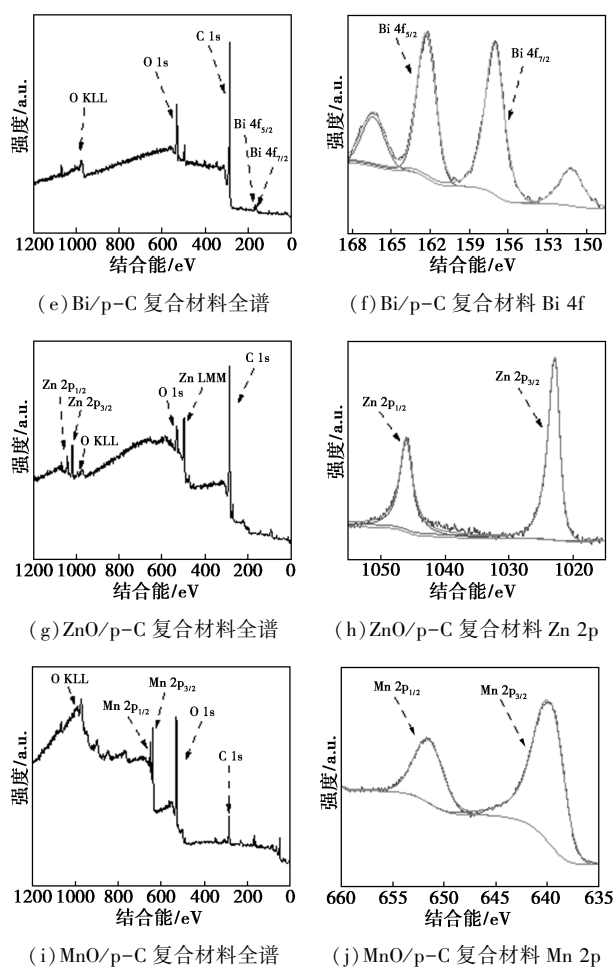
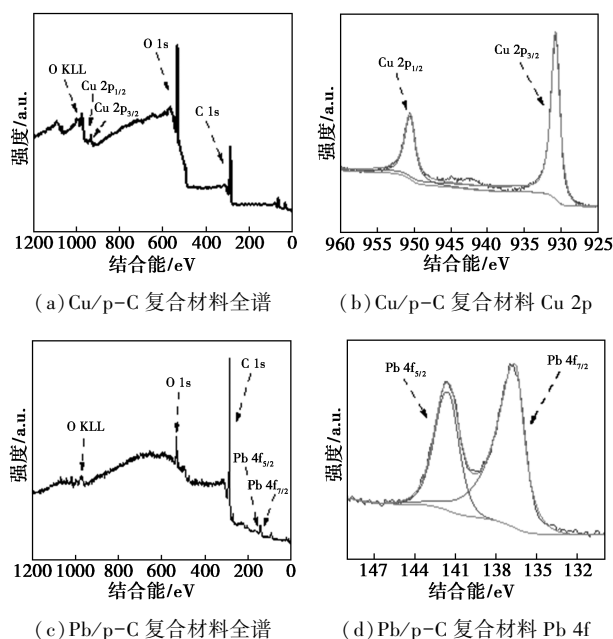


图7 5种金属纳米颗粒/多孔碳复合材料XPS图

图7(a)~图7(b)是Cu/p-C复合材料的全谱和Cu 3d的XPS光谱图,全谱显示了主要的C 1s、O 1s和Cu 2p峰的存在。图7(b)中可以观察到在结合能为932.5 eV和952.4 eV处有两个明显的峰值,这归属于金属CuO中Cu的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道,表明铜是以零价存在的。图7(c)是Pb/p-C复合材料的全谱,显示了主要的C 1s、O 1s和Pb 4f峰的存在,图7(d)中结合能为136.5 eV和141.5 eV处两个明显的峰值归属于金属PbO中Pb的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 轨道,这表明了铅是以零价存在的。图7(e)是Bi/p-C复合材料的全谱,显示了主要的C 1s、O 1s和Bi 4f峰的存在,图7(f)是Bi 4f的精细谱,其中有4个峰值,其中157.0 eV和162.3 eV可归属于金属BiO中Bi的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 轨道,这揭示了铋离子已经通过热还原被成功还原,而在151.18 eV和166.38 eV处的两个峰对应于 Bi^{3+} 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 轨道,这表明复合材料中有很少量的铋离子未被还原,也有可能是金属Bi单质表面很容易受到氧气等环境因素的影响而出现氧化作用。图7(g)是ZnO/p-

C 复合材料的全谱,显示了主要的 C 1s、O 1s 和 Zn 2p 峰的存在,图 7(h)中结合能为 1 022.7 eV 和 1 046.0 eV 的两个峰值可以对应于 Zn^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$,这表明在 ZnO/p-C 复合材料中,锌确实是以二价形式存在的。图 7(i)是 MnO/p-C 复合材料的全谱,显示了主要的 C 1s、O 1s 和 Mn 2p 峰的存在,图 7(j)中结合能为 639.6 eV 和 651.5 eV 的两个峰值可以对应于 Mn^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$,这表明在 MnO/p-C 复合材料中,锰确实是以二价形式存在的。这些分析结果也可以与 XRD 图谱相对应。

3.2 通用型金属/C 复合材料的形貌分析

利用扫描电子显微镜 (SEM) 对不同金属纳米颗粒/多孔碳材料进行了形貌和结构的观察,不同金属纳米颗粒/多孔碳复合材料的 SEM 图见图 8。

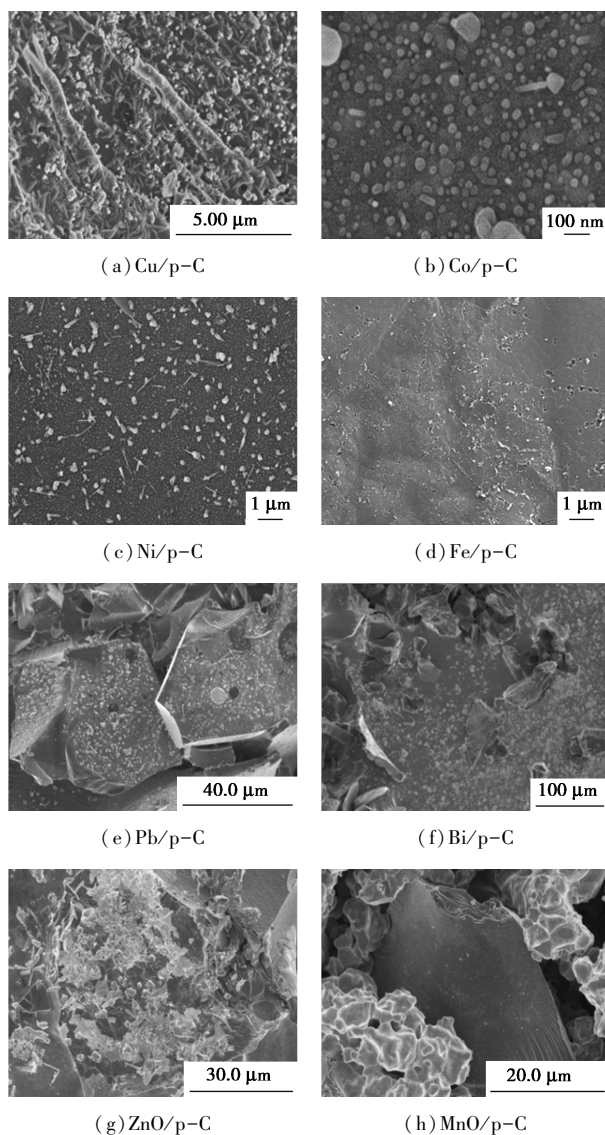


图 8 不同金属纳米颗粒/多孔碳复合材料的 SEM 图

从图 8(a)~图 8(h)可以看出,金属纳米颗粒较为均匀地分布在碳基底的表面,没有明显的聚集。这说明本研究具有普适性,同时得到的材料金属负载情况良好。

4 结论

利用不同碳源和不同金属硝酸盐,采用膨胀法分别制备了不同碳源的银纳米颗粒/多孔碳复合材料、不同金属纳米颗粒/多孔碳纳米复合材料。并对不同碳源的银纳米颗粒/多孔碳复合材料进行了无酶 H_2O_2 电化学传感器的性能研究,结果显示,Ag/p-C-3 复合材料所修饰的工作电极,使用在过氧化氢传感器中可以展现出良好的化学感应特性,在 $3.0 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ mol/L 范围内与电流密度呈现良好线性关系,灵敏度为 $106.86 \mu A / (mmol/L \cdot cm^2)$,检测限为 6.79×10^{-9} mol/L ($S/N=3$)。采用膨胀法制备的不同金属纳米颗粒/多孔碳复合材料,其中,金属纳米颗粒较为均匀地分布在碳基底的表面,没有明显的聚集。XRD 图谱也显示金属纳米颗粒均具有良好的结晶性。此方案简便易行,同时得到的材料金属负载情况良好,可解决金属纳米颗粒负载材料合成困难的问题。

参考文献

- [1] Lai L, Zhang Y. The effect of imidazolium ionic liquid on the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural, and a room temperature catalytic system [J]. *ChemSusChem*, 2010, 3 (11): 1257-1259.
- [2] 房瑞琪. 金属有机骨架基复合材料催化生物质呋喃类平台分子转化研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [3] Gu Y Y, Miao L, Yin Y, et al. Properties of $BO_3 : Eu^{3+}$ phosphors synthesized by microwave heating method [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(4), 1491.
- [4] More P S, Kholam Y B, Deshpande S B, et al. High-performance temperature-selective $SnO_2 : Cu$ -based sensor [J]. *Materials Letters*, 2003, 57(15): 2177-2184.
- [5] 赵晓玲, 曾丹林, 黄刚, 等. 生物质多孔碳的制备、掺杂及应用 [J]. *化工新型材料*, 2023, 51(7): 49-54.
- [6] Duan D C, Su W, Tan X Y, et al. Porous carbon electrode derived from waste wine industry for supercapacitors [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 14(11): 10198-10212.
- [7] Qu W H, Xu Y Y, Lu A H, et al. Converting biowaste corncob residue into high value added porous carbon for supercapacitor electrodes [J]. *Bioresour Technol*, 2015, 189: 285-291.

(下转第 256 页)

由于试验用的酸化塔是水浴加热,CO₂ 进气口温度较低,运行过程中进气口容易堵塞,特别是当液位控制超过进气口时,容易发生废碱液倒灌,引起堵塞。后来将 CO₂ 进行预热,但预热效果有限,进气口温度仍然较低,不过堵塞问题明显得到改善^[14]。如果不可避免地发生了堵塞,其结晶物主要为 NaHCO₃,用热水浸泡或循环冲洗即可^[15]。

4 结论

通过工业模拟试验确定酚钠酸化过程控制参数,研究结果显示,不同反应温度条件下 pH 值变化规律一致,温度越高酸化速率越快;通气量对反应效率的影响不是很明显,随着通气时间的延长,塔器中溶液 pH 降低,但在 pH>10 之前溶液不分层,当溶液 pH 从 10 降至 9.75 的过程中酚类迅速析出,而当 pH 继续降低至 9.5 以下时,逐渐开始结晶;工业生产运行反应终点 pH 值宜控制在 9.3~9.8;反应温度的升高能抑制 NaHCO₃ 的结晶,提高 CO₂ 进气口温度可以有效降低塔体的堵塞。

参考文献

- [1] 李焕新,李雪平,沈乐,等.煤气化副产物粗酚的初步研究与模拟计算[J].现代化工,2014,34(5):157-160.
- [2] 吴限,韩洪军,方芳.高酚氨煤化工废水处理创新技术分析[J].中国给水排水,2017,33(4):26-32.
- [3] 汪高春,卢元俭,胡定华.用烟道废气代替硫酸分解酚盐[J].燃料与化工,2001,32(3):152.
- [4] 刘静颖,贾阳杰,杨凤玲,等.燃煤电厂脱硫废水零排放预处理工艺研究进展[J].无机盐工业,2023,55(12):12-25.
- [5] 左仲美.高浓度 CO₂ 酸化酚钠制粗酚顺利投产[J].安徽化工,1983,(2):75.
- [6] 秦飞飞,熊杰明,孙培志,等.粗酚的间歇精馏分离模拟[J].现代化工,2017,37(9):184-187.
- [7] 曹宏斌,许高洁,宁朋歌,等.酚油共萃协同解毒技术及其在煤化工高浓废水中的应用[J].过程工程学报,2019,19(S1):81-92.
- [8] 李一冰, Ali J, Aimal K, 等.负载型铜钴氧化物协同催化 H₂O₂/HCO₃⁻降解苯酚[J].催化学报,2016,37(6):963-970.
- [9] 钱宇,周志远,陈赞,等.煤气化废水酚氨分离回收系统的流程改造和工业实施[J].化工学报,2010,61(7):1821-1828.
- [10] Gai H, Feng Y, Lin K, *et al.* Heat integration of phenols and ammonia recovery process for the treatment of coal gasification wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327: 1093-1101.
- [11] 麦子豪.煤气化高浓酚氨污水处理过程工艺设计与节能优化[D].广州:华南理工大学,2016.
- [12] 刘文昭,许高洁,董强,等.煤化工废水中二元酚处理方法的研究进展[J].过程工程学报,2018,18(2):232-240.
- [13] 张小宝,孙宝平,付进.基于模糊控制的粗酚生产装置改造[J].煤化工,2022,50(5):98-100.
- [14] 徐大鹏.低温煤焦油中低级酚的精制研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2021.
- [15] 赵永红,张力明,张胜利,等.中油碱洗酚钠中酚含量降低的原因分析及解决措施[J].河北工业科技,2012,29(5):311-313. ■
- [8] 于亚兰,邸明伟.玉米秸秆木质素的去甲基化改性研究[J].现代化工,2020,40(7):109-112.
- [9] 李雪娜.空心碳球的可控制备及其在 CO₂ 吸附领域的研究[D].北京:北京工业大学,2016.
- [10] 罗彩秀.基于多孔碳材料负载银纳米粒子过氧化氢传感器的构建及应用[D].兰州:西北师范大学,2022.
- [11] 叶银坚.石墨烯基多级纳米复合材料的构建及其电化学应用研究[D].南昌:江西师范大学,2014.
- [12] 陈瑞雪.石墨烯-无机纳米复合材料的制备及在电化学传感器中的应用[D].长春:吉林大学,2015.
- [13] 宋洁琼.基于纳米镍氧化物自支撑电极构建的无酶葡萄糖传感器[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2021.
- [14] 龚志远.基于 Mn_{0.5}Cd_{0.5}S 固溶体光催化复合材料的合成及其性能研究[D].新乡:河南师范大学,2023.
- [15] 蔡奕康,陈才,庞峰飞,等.基于不同还原剂体系银粉的可控制备[J].无机化学学报,2014,30(6):1339-1344.
- [16] 李永霞.几种新型微纳材料的合成及其光催化性能研究[D].太原:山西大学,2022.
- [17] 陆斌,李辉,张日方,等.高活性铈银介孔复合抗菌剂的制备[J].中国稀土学报,2008,(1):125-128.
- [18] Li B. Progress on synthesis and applications of porous carbon materials[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020, 15(2):1363-1377.
- [19] 孔妍妍,张熊,安亚斌,等.MOF 衍生多孔碳基材料的制备及其在锂离子电池负极中的应用进展[J/OL].储能科学与技术,1-13 [2024-07-06]. <https://doi.org/10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0050>.
- [20] 阳志高,易富饶,隆坤明,等.黑面包实验废弃物催化乙酸乙酯合成的探究[J].化学教与学,2011,1:72-73. ■

(上接第 252 页)