



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110308186 A

(43)申请公布日 2019.10.08

(21)申请号 201910582903.8

(22)申请日 2019.07.01

(71)申请人 湘潭大学

地址 411105 湖南省湘潭市雨湖区羊牯塘
27号

(72)发明人 易捷 邱婷 杨穗

(74)专利代理机构 湘潭市汇智专利事务所(普
通合伙) 43108

代理人 冷玉萍

(51)Int.Cl.

G01N 27/30(2006.01)

B82Y 15/00(2011.01)

B82Y 30/00(2011.01)

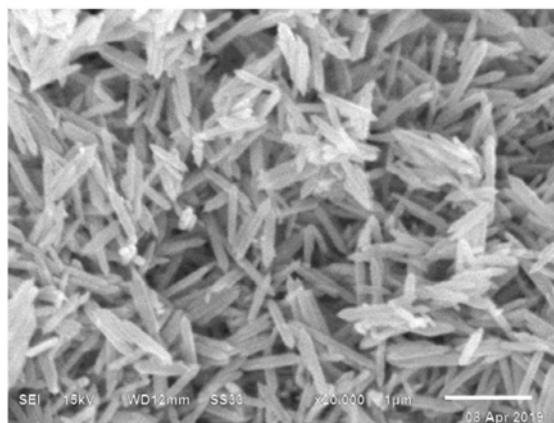
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种基于MIL-88-Fe/Ni的电化学传感器的
制备方法及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种基于MIL-88-Fe/Ni的电化学传感器的制备方法及其应用。本发明采用三种不同的方式对MIL-88-Fe/Ni热解分别制备Fe, Ni@NC-CNTs、Fe, Ni@C、Fe, Ni@NC-powder复合材料,并用来改性玻碳电极,制备出对水合肼具有非常高的电催化活性的电极,碳氮元素与铁镍氧化物相互作用增强了三种复合材料对水合肼的电催化性能。本发明涉及的电化学传感器对水合肼的检测具有高的灵敏度,快的响应时间,宽的检测范围和低的检测限,还具有非常好的稳定性和抗干扰能力,在电化学传感器领域具有广泛的应用前景。



1. 一种基于MIL-88-Fe/Ni的电化学传感器的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) MIL-88-Fe/Ni溶液的制备:将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和对苯二甲酸溶解于N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺溶液中,搅拌或超声15~30min使其充分溶解,在搅拌条件下加入氢氧化钠溶液继续搅拌10~20min形成均匀悬浊液, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和对苯二甲酸的质量比为0.0892~0.5352:0.0727~0.1919:0.1096~0.4386;

(2) MIL-88-Fe/Ni纳米棒的制备:将步骤(1)所得混合悬浊液转到水热反应釜中,在100~150℃温度下反应3~48h,反应结束后冷却到室温,再将反应溶液进行离心分离,将分离得到固体沉淀物进行干燥,得到MIL-88-Fe/Ni纳米棒;

(3) Fe,Ni@NC-CNTs的制备:将步骤(2)所得MIL-88-Fe/Ni纳米棒与二聚氰胺混合研磨均匀,然后放入管式炉中,在600~900℃温度下煅烧2~4h得到碳氮掺杂Fe,Ni@NC-CNTs;

(4) Fe,Ni@C的制备:将步骤(2)所得MIL-88-Fe/Ni纳米棒研磨均匀,然后放入管式炉中,在600~900℃温度下煅烧2~4h得到Fe,Ni@C;

(5) Fe,Ni@NC-powder的制备:将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、对苯二甲酸和二聚氰胺混合研磨成均匀粘性固体,然后放入管式炉中,在600~900℃温度下煅烧2~4h,得到Fe,Ni@NC-powder;

(6) 改性电极的制备:将玻碳电极依次用颗粒直径为0.05μm和0.03μm的α-氧化铝粉末在麂皮上进行抛光打磨,然后依次用硝酸溶液、无水乙醇以及去离子水进行超声清洗,将步骤(3)、(4)、(5)所得Fe,Ni@NC-CNTs、Fe,Ni@C、Fe,Ni@NC-powder分别超声分散于水溶液中,制得Fe,Ni@NC-CNTs、Fe,Ni@C、Fe,Ni@NC-powder中任一种的样品悬分散液,取样品悬分散液3~7μL滴加到处理好的玻碳电极上,然后滴加质量分数为0.02~0.05%Nafion溶液1~2μL,自然干燥后获得Fe,Ni@NC-CNTs、Fe,Ni@C、Fe,Ni@NC-powder电极;所述悬分散液的浓度为5~8g/L;

(7) 电化学传感器的制备:以步骤(6)所得电极为工作电极,构建基于Fe,Ni@NC-CNTs、Fe,Ni@C、Fe,Ni@NC-powder的电化学传感器。

2. 根据权利要求1所述的电化学传感器的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,干燥为真空干燥,温度为60~80℃,时间为12~18h。

3. 根据权利要求1所述的电化学传感器的制备方法,其特征在于,步骤(3)、(4)、(5)中,煅烧均在惰性气氛进行。

4. 根据权利要求1所述的电化学传感器的制备方法,其特征在于,所述惰性气氛为氮气、氩气或氩氢气。

5. 权利要求1至4任一项所述的制备方法得到的电化学传感器在水合肼的检测中的应用。

一种基于MIL-88-Fe/Ni的电化学传感器的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学传感器,尤其涉及一种基于MIL-88-Fe/Ni电化学传感器的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 水合肼,又叫水合联氨,具有强碱性和还原性,是一种还原性极强的还原剂,与氧化剂接触会引起燃烧和爆炸。水合肼是一种重要的精细化工原料,作为还原剂,在农化产品、医药产品、化学产品和发泡剂等领域具有广泛的应用,同时,也可用于贵金属的清洗精炼,金属的回收和镶嵌,火箭燃料的配方,还可生产多种衍生物产品。但是,水合肼具有强腐蚀性和渗透性,有剧毒,影响人体健康,多数情况下会致死。空气中残余水合肼的浓度国家是有明确的规定和要求的。常用水合肼的检测方法主要有光谱法、色谱法、化学滴定法、电化学法等。电化学方法具有成本低、快速简便,灵敏准确的优点,已经应用于水合肼的检测。

[0003] 过渡金属氧化物纳米材料具有优越的催化活性和稳定性,常被用来做主催化剂、助催化剂和载体。相比于单金属纳米材料,双金属合金纳米材料具有更优异的电催化活性。研究表明,MIL-88-Fe/Ni煅烧后的复合材料比未煅烧的MIL-88-Fe/Ni具有更高的稳定性和电催化活性。所以采用MIL-88-Fe/Ni退火处理来制备碳、氮掺杂MIL-88-Fe/Ni复合材料并将其应用于水合肼电化学传感器具有十分重要的应用价值。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种基于MIL-88-Fe/Ni电化学传感器的制备方法及其应用。

[0005] 本发明的技术方案为:

[0006] 一种基于MIL-88-Fe/Ni的电化学传感器的制备方法,包括如下步骤:

[0007] (1) MIL-88-Fe/Ni溶液的制备:将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和对苯二甲酸溶解于N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺溶液中,搅拌或超声15~30min使其充分溶解,在搅拌条件下加入氢氧化钠溶液继续搅拌10~20min形成均匀悬浊液, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和对苯二甲酸的质量比为0.0892~0.5352:0.0727~0.1919:0.1096~0.4386;

[0008] (2) MIL-88-Fe/Ni纳米棒的制备:将步骤(1)所得混合悬浊液转到水热反应釜中,在100~150℃温度下反应3~48h,反应结束后冷却到室温,再将反应溶液进行离心分离,将分离得到固体沉淀物进行干燥,得到MIL-88-Fe/Ni纳米棒;

[0009] (3) Fe,Ni@NC-CNTs的制备:将步骤(2)所得MIL-88-Fe/Ni纳米棒与二聚氰胺混合研磨均匀,然后放入管式炉中,在600~900℃温度下煅烧2~4h得到碳氮掺杂Fe,Ni@NC-CNTs;

[0010] (4) Fe,Ni@C的制备:将步骤(2)所得MIL-88-Fe/Ni纳米棒研磨均匀,然后放入管式炉中,在600~900℃温度下煅烧2~4h,得到Fe,Ni@C;

[0011] (5) Fe,Ni@NC-powder的制备:将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、对苯二甲酸和二聚氰胺混合研磨成均匀粘性固体,然后放入管式炉中,在 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 温度下煅烧 $2 \sim 4\text{h}$,得到 Fe,Ni@NC-powder;

[0012] (6) 改性电极的制备:将玻碳电极依次用颗粒直径为 $0.05\mu\text{m}$ 和 $0.03\mu\text{m}$ 的 α -氧化铝粉末在麂皮上进行抛光打磨,然后依次用硝酸溶液、无水乙醇以及去离子水进行超声清洗,将步骤(3)、(4)、(5)所得Fe,Ni@NC-CNTs、Fe,Ni@C、Fe,Ni@NC-powder分别超声分散于水溶液中,制得Fe,Ni@NC-CNTs、Fe,Ni@C、Fe,Ni@NC-powder中任一种的样品悬分散液,取样品悬分散液 $3 \sim 7\mu\text{L}$ 滴加到处理好的玻碳电极上,然后滴加质量分数为 $0.02 \sim 0.05\%$ Nafion溶液 $1 \sim 2\mu\text{L}$,自然干燥后获得Fe,Ni@NC-CNTs、Fe,Ni@C、Fe,Ni@NC-powder电极;所述悬分散液(是指Fe,Ni@NC-CNTs悬分散液、Fe,Ni@C悬分散液、Fe,Ni@NC-powder悬分散液中的任意一个)的浓度为 $5 \sim 8\text{g/L}$;

[0013] (7) 电化学传感器的制备:以步骤(6)所得电极为工作电极,构建基于Fe,Ni@NC-CNTs、Fe,Ni@C、Fe,Ni@NC-powder的电化学传感器。

[0014] 进一步地,步骤(2)中,干燥为真空干燥,温度为 $60 \sim 80^\circ\text{C}$,时间为 $12 \sim 18\text{h}$ 。

[0015] 进一步地,步骤(3)、(4)、(5)中,煅烧均在惰性气氛进行,所述惰性气氛为氮气、氩气或氩氢气。

[0016] 上述制备方法得到的电化学传感器应用于水合肼的检测中。

[0017] 本发明的有益效果在于:

[0018] 本发明的电化学传感器,将含碳和氮元素的二聚氰胺混合得到MIL-88-Fe/Ni,然后退火处理制备Fe,Ni@NC-CNTs复合材料。碳、氮掺杂Fe,Ni@NC-CNTs复合材料比未掺杂的MIL-88-Fe/Ni直接退火有更高的电催化活性,表现在其对水合肼有更强的电化学响应信号。本发明的电化学传感器对水合肼的检测具有非常宽的检测范围和低的检测限,响应快,而且具有很好的稳定性、重复性和抗干扰能力。

附图说明

[0019] 图1为实施例1制得的MIL-88-Fe/Ni纳米棒的扫描电镜图。

[0020] 图2为实施例1制得的碳氮掺杂Fe,Ni@NC-CNTs复合材料的扫描电镜图。

[0021] 图3为实施例1制得的Fe,Ni@NC-CNTs复合材料的能谱图。

[0022] 图4为实施例1制得的电化学传感器对水合肼的检测得到的不同水合肼浓度与响应电流值的线性关系图。

具体实施方式

[0023] 为了更好的理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0024] 实施例1

[0025] (1) MIL-88-Fe/Ni溶液的制备:将 $0.1811\text{g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.096\text{g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1661g BDC (对苯二甲酸)溶解于 10mL N,N -二甲基甲酰胺溶液中,搅拌 30min 使其充分溶解,在搅拌条件下加入 2.0mL 氢氧化钠溶液(浓度为 0.4mol/L)继续搅拌 15min 形成均匀悬浊液;

[0026] (2) MIL-88-Fe/Ni纳米棒的制备:将步骤(1)所得混合悬浊液溶液转到水热反应釜中,在100℃温度下反应48h,反应结束后冷却到室温,再将反应溶液进行离心分离,将分离得到固体沉淀物在60℃下真空干燥15h,得到MIL-88-Fe/Ni纳米棒;

[0027] (3) Fe,Ni@NC-CNTs的制备:将步骤(2)所得MIL-88-Fe/Ni纳米棒与等量的二聚氰胺混合研磨均匀,然后放入管式炉中,在氮气保护下,在800℃温度下煅烧3h得到碳氮掺杂Fe,Ni@NC-CNTs;

[0028] (4) Fe,Ni@NC-CNTs电极的制备:将直径3mm玻碳电极分别用0.05μm和0.03μm的α-氧化铝粉末在鹿皮上进行抛光打磨,然后依次用硝酸溶液、无水乙醇以及去离子水进行超声清洗。将步骤(3)所得Fe,Ni@NC-CNT超声分散于水溶液中(浓度为5.0g/L),取5μL Fe,Ni@NC-CNTs悬分散液滴加到处理好的玻碳电极上,然后滴加2μL 0.02wt%的Nafion溶液,自然干燥后获得Fe,Ni@NC-CNTs电极;

[0029] (5) 电化学传感器的制备:以步骤(4)所制备的碳氮掺杂Fe,Ni@NC-CNTs电极为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极构建电化学传感器。

[0030] 图1为实施例1制得的MIL-88-Fe/Ni纳米棒的扫描电镜图。MIL-88-Fe/Ni纳米棒长度约为600nm,宽度约为100nm,其形貌大小均匀。

[0031] 图2为实施例1制得的碳氮掺杂Fe,Ni@NC-CNTs复合材料的扫描电镜图。MIL-88-Fe/Ni与二氰二胺等量混合研磨均匀,在800℃高温下退火3h处理后由于研磨的作用使得Fe,Ni@NC-CNTs复合材料变成颗粒状。

[0032] 图3为实施例1制得的Fe,Ni@NC-CNTs复合材料的能谱图。最终产物含有C、N、O、Fe、Ni五种元素,他们的原子百分比为10.35:2.42:43.25:26.98:17.00。

[0033] 图4为实施例1制得的电化学传感器对水合肼的检测得到的不同水合肼浓度与响应电流值的线性关系图。其电化学传感器检测水合肼(N₂H₄)的氧化电流随着水合肼浓度的增加呈线性增长,线性方程为 $I=0.07314c-0.01739$ ($R^2=0.99863$)。

[0034] 实施例2

[0035] (1) MIL-88-Fe/Ni溶液的制备:将0.1811g FeCl₃·6H₂O,0.1919gNi(NO₃)₂·6H₂O和0.2193g BDC(对苯二甲酸)溶解于12mL N,N-二甲基乙酰胺溶液中,超声15min使其充分溶解;

[0036] (2) MIL-88-Fe/Ni纳米棒的制备:将步骤(1)所得混合溶液转到带聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,在150℃温度下反应12h,反应结束后冷却到室温,再将反应溶液进行离心分离,将分离得到固体沉淀物在70℃下真空干燥15h,得到MIL-88-Fe/Ni纳米棒;

[0037] (3) Fe,Ni@NC-CNTs的制备:将步骤(2)所得MIL-88-Fe/Ni纳米棒与等量的二聚氰胺混合研磨均匀,然后放入管式炉中,在氮气保护下,在700℃温度下煅烧3h得到碳氮掺杂Fe,Ni@NC-CNTs;

[0038] (4) Fe,Ni@NC-CNTs电极的制备:将直径3mm玻碳电极分别用0.05μm和0.03μm的α-氧化铝粉末在鹿皮上进行抛光打磨,然后依次用硝酸溶液、无水乙醇以及去离子水进行超声清洗。将步骤(3)所得Fe,Ni@NC-CNT超声分散于水溶液中(浓度为4.5g/L),取5μL Fe,Ni@NC-CNTs悬分散液滴加到处理好的玻碳电极上,然后滴加6μL 0.05wt%的Nafion溶液,自然干燥后获得Fe,Ni@NC-CNTs电极;

[0039] (5) 电化学传感器的制备:以步骤(4)所制备的碳氮掺杂Fe,Ni@NC-CNTs电极为工

作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极构建电化学传感器。

[0040] 实施例3

[0041] (1) MIL-88-Fe/Ni溶液的制备:将0.5352g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1919g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.4386g BDC (对苯二甲酸) 溶解于20mL N,N-二甲基甲酰胺溶液中,超声30min使其充分溶解,在搅拌条件下加入4.0mL氢氧化钠溶液(浓度为0.4mol/L) 搅拌形成均匀悬浊液。

[0042] (2) MIL-88-Fe/Ni纳米棒的制备:将步骤(1) 所得混合悬浊液液转到带聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,在120℃温度下反应24h,反应结束后冷却到室温,再将反应溶液进行离心分离,将分离得到固体沉淀物在80℃下真空干燥15h,得到MIL-88-Fe/Ni纳米棒;

[0043] (3) Fe,Ni@NC-CNTs的制备:将步骤(2) 所得MIL-88-Fe/Ni纳米棒与等量的二聚氰胺混合研磨均匀,然后放入管式炉中,在氮气保护下,在600℃温度下煅烧3h得到碳氮掺杂Fe,Ni@NC-CNTs;

[0044] (4) Fe,Ni@NC-CNTs电极的制备:将直径3mm玻碳电极分别用0.05μm和0.03μm的α-氧化铝粉末在麂皮上进行抛光打磨,然后依次用硝酸溶液、无水乙醇以及去离子水进行超声清洗。将步骤(3) 所得Fe,Ni@NC-CNT超声分散于水溶液中(浓度为5.5g/L),取4μL Fe,Ni@NC-CNTs悬分散液滴加到处理好的玻碳电极上,然后滴加2μL 0.05wt%的Nafion溶液,自然干燥后获得Fe,Ni@NC-CNTs电极;

[0045] (5) 电化学传感器的制备:以步骤(4) 所制备的碳氮掺杂Fe,Ni@NC-CNTs电极为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极构建电化学传感器。

[0046] 实施例4

[0047] (1) MIL-88-Fe/Ni溶液的制备:将0.1811g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.096g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.1661g BDC (对苯二甲酸) 溶解于10mL N,N-二甲基甲酰胺溶液中,搅拌30min使其充分溶解,在搅拌条件下加入2.0mL氢氧化钠溶液(浓度为0.4mol/L) 继续搅拌15min成均匀悬浊液。

[0048] (2) MIL-88-Fe/Ni纳米棒的制备:将步骤(1) 所得混合悬浊液溶液转到水热反应釜中,在100℃温度下反应24h,反应结束后冷却到室温,再将反应溶液进行离心分离,将分离得到固体沉淀物在60℃下真空干燥15h,得到MIL-88-Fe/Ni纳米棒;

[0049] (3) Fe,Ni@C的制备:将步骤(2) 所得MIL-88-Fe/Ni纳米棒研磨均匀,然后放入管式炉中,在氮气保护下,在800℃温度下煅烧3h得到碳氮掺杂Fe,Ni@C;

[0050] (4) Fe,Ni@C电极的制备:将直径3mm玻碳电极分别用0.05μm和0.03μm的α-氧化铝粉末在麂皮上进行抛光打磨,然后依次用硝酸溶液、无水乙醇以及去离子水进行超声清洗。将步骤(3) 所得Fe,Ni@C超声分散于水溶液中(浓度为5.0g/L),取5μL Fe,Ni@C悬分散液滴加到处理好的玻碳电极上,然后滴加2μL 0.02wt%的Nafion溶液,自然干燥后获得Fe,Ni@C电极;

[0051] (5) 电化学传感器的制备:以步骤(4) 所制备的碳氮掺杂Fe,Ni@C电极为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极构建电化学传感器。

[0052] 实施例5

[0053] (1) Fe,Ni@NC-powder前驱体的制备:将0.1811g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.096g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1661g 对苯二甲酸(BDC) 和0.185g二聚氰胺混合研磨成均匀粘性固体;

[0054] (2) Fe,Ni@NC-powder的制备:将步骤(2) 所得均匀粘性固体放入管式炉中,在氮气

保护下,在600℃温度下煅烧3h得到碳氮参杂Fe,Ni@NC-powder;

[0055] (3) Fe,Ni@NC-powder电极的制备:将直径3mm玻碳电极分别用0.05μm和0.03μm的α-氧化铝粉末在麂皮上进行抛光打磨,然后依次用硝酸溶液、无水乙醇以及去离子水进行超声清洗。将步骤(3)所得Fe,Ni@NC-powder超声分散于水溶液中(浓度为5.0g/L),取5μL Fe,Ni@NC-powder悬分散液滴加到处理好的玻碳电极上,然后滴加2μL 0.05wt%的Nafion溶液,自然干燥后获得Fe,Ni@NC-powder电极;

[0056] (4) 电化学传感器的制备:以步骤(4)所制备的碳氮参杂Fe,Ni@NC-powder电极为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极构建电化学传感器。

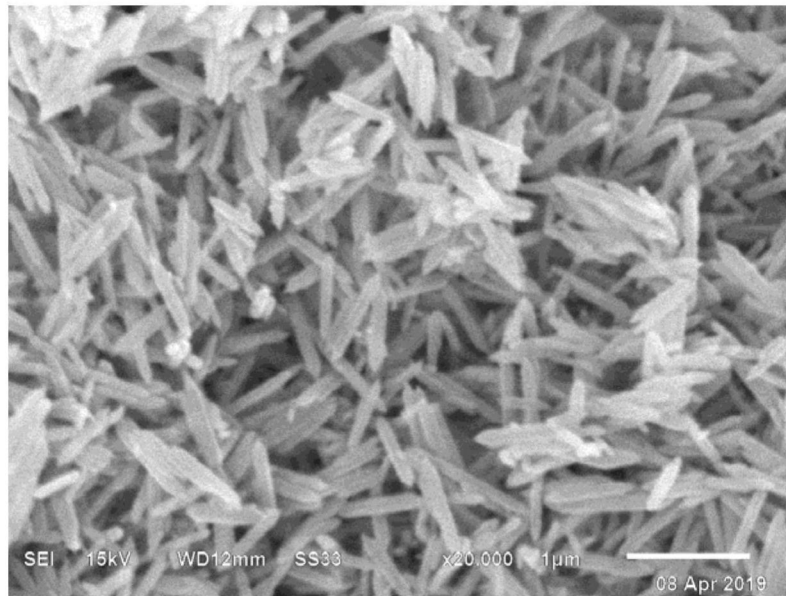


图1

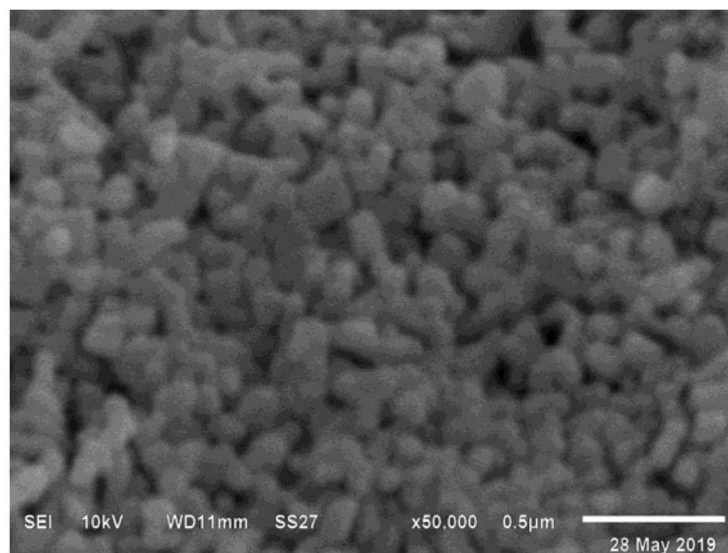


图2

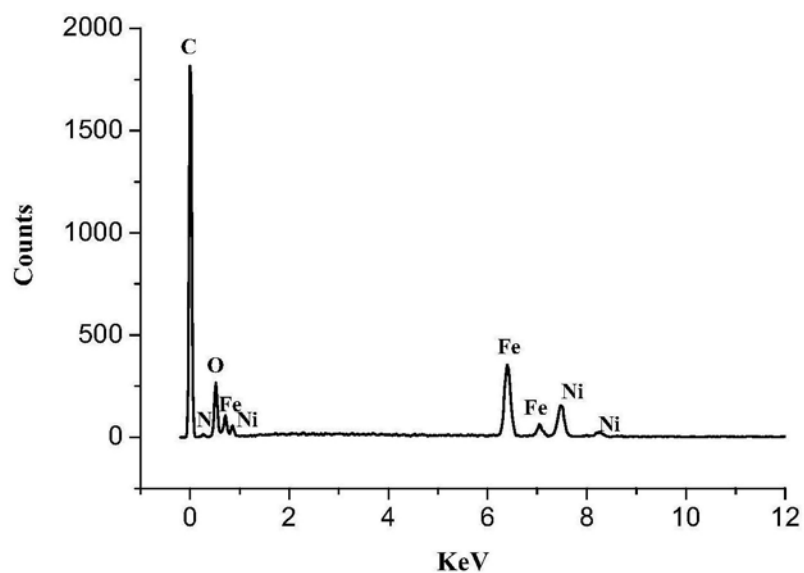


图3

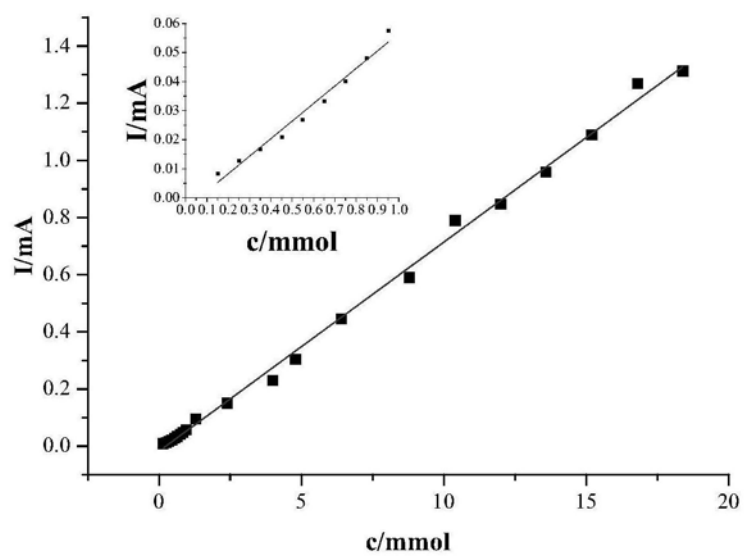


图4