



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111039388 A

(43)申请公布日 2020.04.21

(21)申请号 201911310350.7

C08L 87/00(2006.01)

(22)申请日 2019.12.18

C02F 101/30(2006.01)

(71)申请人 中钢集团鞍山热能研究院有限公司

地址 114044 辽宁省鞍山市高新区鞍千路
301号

(72)发明人 宋迪慧 杨爽 张立涛 李红欣
屈泽鹏 刘合鑫 安路阳 尹健博

(74)专利代理机构 鞍山嘉讯科技专利事务所
(普通合伙) 21224

代理人 张群

(51)Int.Cl.

C02F 3/00(2006.01)

C02F 3/12(2006.01)

C08J 5/18(2006.01)

C08L 79/08(2006.01)

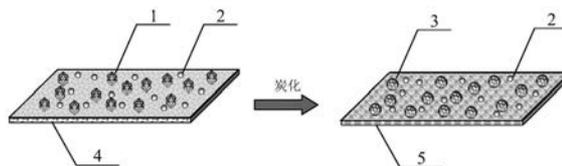
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜及其应用

(57)摘要

本发明提供了一种负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜及其应用,利用MOF基原位衍生单原子催化剂的原理,以聚酰亚胺为炭膜前驱体,将制备好的MOF前体、导电纳米材料混合并分散到有机溶剂当中,然后将上述溶液加入聚酰胺酸溶液,并在玻璃板上刮涂成MOF聚酰胺酸杂化膜;最后,利用程序升温法在惰性气体氛围下进行碳化,碳化过程中MOF中的金属离子原位热解还原为单原子催化剂,聚酰胺酸则先转变为聚酰亚胺然后再进一步形成炭膜。本发明制备机械性能高、耐化学腐蚀、稳定性高、ORR活性高的导电阴极催化膜。用于EMBR系统、微生物燃料电池系统、电催化系统中,适用于高浓度难降解有机工业废水膜处理。



1. 负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜,其特征在于,采用MOF基原位衍生单原子催化剂的原理,以聚酰亚胺前驱体制备功能性炭膜。

2. 根据权利要求1所述的负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜,其特征在于,所述催化阴极炭膜的孔径为1.5-30nm,孔隙率为30%-80%,电导率为10-300S/cm;所述催化阴极炭膜的拉伸强度为5-100MPa,最大可承受压力为3-5MPa。

3. 如权利要求1或2所述的负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜的制备方法,其特征在于,将制备好的MOF前体、导电纳米材料混合并分散到有机溶剂当中,然后将上述溶液加入聚酰胺酸溶液,并在玻璃板上刮涂成MOF聚酰胺酸杂化膜;最后,利用程序升温法在惰性气体氛围下进行碳化,碳化过程中MOF中的金属离子原位热解还原为单原子催化剂,聚酰胺酸则先转变为聚酰亚胺然后再进一步形成炭膜。

4. 根据权利要求3所述的负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜的制备方法,其特征在于,制备方法包括以下步骤:

1) ZnM-BMOFs的制备:将目标金属M盐甲醇溶液和 Zn^{2+} 盐甲醇溶液与2-甲基咪唑有机配体甲醇溶液进行混合,调控pH,超声混合溶解并搅拌,烘干4h后,沉淀物采用甲醇溶液洗涤,然后于70-80°C下干燥;

2) ZnM-BMOFs/碳纳米管/聚酰胺酸杂化膜的制备:将步骤1)制得的ZnM-BMOFs粉末和碳纳米管粉末超声分散到N,N-二甲基乙酰胺溶剂中,制得溶液A备用;取4,4'-二氨基二苯醚溶于N,N-二甲基乙酰胺溶剂中,并搅拌至4,4'-二氨基二苯醚完全溶解,然后再向该溶液中多次加入均苯四甲酸二酐,使均苯四甲酸二酐完全溶解,制得预聚体聚酰胺酸溶液B;将溶液A和溶液B均匀混合,强力搅拌12-14h并超声处理1-2h;将上述溶液倾注在带有加热器的水平玻璃板上,并刮涂成膜,之后于35-40°C下干燥;

3) 目标金属M单原子催化剂/碳纳米管/聚酰亚胺基催化炭膜的制备:将步骤2)制备得到的ZnM-BMOFs/碳纳米管/聚酰胺酸杂化膜放入到真空管式炉中,在惰性气体的氛围下进行碳化,气流速控制在60-100mL/min,采用程序升温方式,升温程序如下:升温速度为2-5°C/min,升温至 $100 \pm 5^\circ\text{C}$ 、 $200 \pm 5^\circ\text{C}$ 和 $350 \pm 5^\circ\text{C}$ 分别停留1-1.5h,此时形成ZnM-BMOFs/碳纳米管/聚酰亚胺膜;继续加热直至800-900°C,停留2-3h,此时MOF原位生成M金属单原子催化剂,聚酰亚胺膜则进一步碳化成聚酰亚胺基炭膜,最终自然冷却,即得目标金属M单原子催化剂/碳纳米管/聚酰亚胺基催化炭膜。

5. 根据权利要求4所述的负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜的制备方法,其特征在于,所述的目标金属M为Fe、Co、Ni、Cu的一种或者两种。

6. 根据权利要求4所述的负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜的制备方法,其特征在于,上述步骤1)中的目标金属M盐和 Zn^{2+} 盐为硝酸盐、氯化盐、醋酸盐中的一种或两种以上。

7. 根据权利要求4所述的负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜的制备方法,其特征在于,上述步骤1)中的目标金属M盐甲醇溶液的摩尔浓度为0.01-0.15mol/L, Zn^{2+} 盐甲醇溶液的摩尔浓度为0.02-0.3mol/L,2-甲基咪唑有机配体甲醇溶液摩尔浓度为0.1-3mol/L, Zn^{2+} 与目标金属M盐的混合摩尔比为1:1-2:1。

8. 根据权利要求4所述的负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜的制备方法,其特征在于,上述步骤2)中溶液A的质量分数为10wt%-25wt%,ZnM-BMOFs与碳纳米管的质

量比为1:1-2:1,预聚体聚酰胺酸溶液B的质量分数为12wt%-30wt%,预聚体聚酰胺酸溶液B中4,4'-二氨基二苯醚与均苯四甲酸二酐的摩尔比为1:1-1:1.5。

9.根据权利要求4所述的负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜的制备方法,其特征在于,上述步骤3)中的惰性气体为氮气或氩气。

10.如权利要求1所述的负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜的应用,其特征在于,用于EMBR系统、微生物燃料电池系统、电催化系统中,对高浓度难降解有机废水进行净化处理。

负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于高分子聚合物/单原子催化剂功能复合材料构造和应用领域以及污水净化与废水资源化利用技术领域,尤其涉及一种适用于高浓度难降解有机工业废水膜处理的负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜,提供一种提高碳基微生物燃料电池催化活性的膜电极及其制备方法。

背景技术

[0002] 水是一切生命的源泉,同时也是发展国民经济不可或缺的重要资源。随着我国工业化进程的快速发展,越来越多的有机化合物被广泛应用于人类的生产或生活,伴随而来的是大量的有毒有害有机污染物进入到水体当中,尤其是印染、化工、制药、有机合成等工业生产会排放大量的难降解有机废水。高浓度难降解有机废水污染已经升级成为严重的环境问题,也是目前环境领域研究的热点与难点。这类废水的主要特征是成分复杂、污染物浓度高、色度高、毒性大、可生化性差。采用常规的生化方法处理,很难达到满意的处理效果,尤其对于难降解有机物的去除效果差,处理后COD含量仍然较高,出水水质差;另外,简单的物化法作为预处理和后续处理工艺,所需条件苛刻,同时存在投加药剂、运行成本高及二次污染的问题;此外,目前研究的一系列高科技处理实验设备要求高、成本高,不切合工业化生产,不适宜大宗废水的处理。所以,为解决水污染的问题,开发经济有效的难降解有机废水处理新材料、新技术势在必行。

[0003] 目前,解决难降解有机工业废水问题主要是从提高废水可生化性和降低成本的角度着手,改进废水处理的原有方式。另一方面,污水中的有机物中蕴含着大量的化学能,从能量的角度分析,如何在污水净化的过程中实现资源化利用将是环境技术发展的新方向。

[0004] 生物电化学系统作为一种利用电化学活性微生物氧化分解污染物并产生电能的反应器,是一种新型的污水处理及能源回收技术。可以直接将污水中有机物的化学能转化为电能,避免能量多级传递产生损失,在水处理和能量回收领域存在巨大潜力,近年来也受到了环境及能源领域众多学者的广泛关注。

[0005] 膜分离技术在近几十年得到了迅猛的发展和广泛的应用,目前已经成为解决环境污染及能源问题的重要手段。它具有高效、节能、设备紧凑、过程易控制、操作方便、环境安全、便于放大、易与其他技术集成等优点。膜生物反应器(MBR)是将膜技术与生物技术相结合的一种先进的废水处理方法,主要是先利用生物技术去除水中可生物降解的有机污染物,然后利用膜技术过滤悬浮物和水溶性大分子物质,降低水浊度,起到生化处理和反渗透处理的双重作用。MBR具有处理效率高、占地面积小、自动化程度高等优点,是21世纪最具有发展前景的污水处理和中水回用技术。

[0006] 为了强化MBR对污水中有机物的去除,有研究者尝试将膜分离技术与生物电化学系统进行耦合。电辅助膜生物反应器(EMBR)是将微生物燃料电池(MFC)和膜生物反应器耦合到一起,在废水处理的同时可以产电,不仅可以利用微生物代谢作用降解有机污染物,而且可利用微生物的无氧呼吸作用,分解为二氧化碳、电子和质子,电子由外电路传递至阴

极,产生电势差,形成电流,使阴极和带负电的活性污泥、胶体等产生近静电排斥力,从而控制膜污染;另外,这种利用微生物在温和的环境下将有机物的化学能以电能的形式进行回收、利用的方式具有巨大的潜能,对今后可持续能源与处理环境问题有着重要的现实意义。目前,已经有学者对该种耦合技术进行研究,如申请号为201210081071.X的专利文件公开了一种“一种直接耦合生物反应器和微生物燃料电池的反应器和废水处理方法”,将导电材料作为膜生物反应器的过滤介质,同时作为微生物燃料电池的阴极,实现MBR和MFC的直接耦合,可以实现较好的出水水质以及膜污染的控制,说明该耦合技术具有较好的发展前景。

[0007] 在整个耦合的体系当中,最核心的组件便是膜电极,其对有机物反应的催化活性、微生物燃料电池的输出功率以及使用寿命都起着决定性的作用。电催化氧化还原反应(ORR)是发生在阴极的半反应,在反应器运行期间,阴极一直处于曝气状态,阴极氧气传质效率越高,所获得电池电势越高,产电效率就越高。但是,氧化还原反应的动力学速率比阳极反应速率要慢得多,它是制约微生物燃料电池性能的主要因素;因此,提高氧化还原反应速率便成为推动燃料电池发展进程的关键问题之一。催化剂在化学转换过程中主要起到增加反应速率、效率和选择性的作用,所以催化剂在电极反应中起着至关重要的作用,如何制备高活性、高稳定性的阴极催化膜便成为提高EMBR反应体系效能的核心。

[0008] 单原子催化剂(Single-atom catalysts,SACs)是近年来新兴的催化材料,它是比纳米颗粒和亚纳米团簇尺寸级别更小的新型催化剂,其粒子分散度可达到单个原子的级别,能够获得最大的原子利用率和优越的催化性能。它是一种负载型金属催化剂,仅含有孤立的单个金属原子作为主活性中心,并且单个原子之间没有相互作用和空间排序,而这种原子尺度的结构会产生金属活性位点的不饱和环境、量子尺寸效应以及金属-载体的相互作用等,使得单原子催化剂具有十分优异的催化性能。但同样也面临着棘手的问题,当金属粒子减小到单原子水平时,由于金属表面自由能急剧增加,单原子催化剂的合成过程中极易发生团聚。所以,单原子催化剂的稳定性和负载量仍然是单原子催化剂发展所需解决的两大挑战。此外,单原子催化剂负载到分离膜方面的文献报道较少,大部分的研究基本上都集中在单原子催化剂材料的制备上,而粉末状的催化剂在水处理过程中极易出现稳定性差、易流失、收集困难、不易实现长期循环利用等问题。

发明内容

[0009] 本发明提供了一种适用于高浓度难降解有机工业废水膜处理的负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜及其应用,本发明利用MOF基原位衍生单原子催化剂的原理,以聚酰亚胺为炭膜前驱体,制备机械性能高、耐化学腐蚀、稳定性高、ORR活性高的导电阴极催化膜。

[0010] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案实现:

[0011] 负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜,采用MOF基原位衍生单原子催化剂的原理,以聚酰亚胺前驱体制备功能性炭膜。

[0012] 所述催化阴极炭膜的孔径为1.5-30nm,孔隙率为30%-80%,电导率为10-300S/cm;所述催化阴极炭膜的拉伸强度为5-100MPa,最大可承受压力为3-5MPa。

[0013] 负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜的制备方法,将制备好的MOF前体、导电纳米材料混合并分散到有机溶剂当中,然后将上述溶液加入聚酰胺酸溶液,并在玻璃

板上刮涂成MOF聚酰胺酸杂化膜；最后，利用程序升温法在惰性气体氛围下进行碳化，碳化过程中MOF中的金属离子原位热解还原为单原子催化剂，聚酰胺酸则先转变为聚酰亚胺然后再进一步形成炭膜。

[0014] 制备方法包括以下步骤：

[0015] 1) ZnM-BMOFs的制备：将目标金属M盐甲醇溶液和 Zn^{2+} 盐甲醇溶液与2-甲基咪唑有机配体甲醇溶液进行混合，调控pH，超声混合溶解并搅拌，烘干4h后，沉淀物采用甲醇溶液洗涤，然后于70-80℃下干燥；

[0016] 2) ZnM-BMOFs/碳纳米管/聚酰胺酸杂化膜的制备：将步骤1)制得的ZnM-BMOFs粉末和碳纳米管粉末超声分散到N,N-二甲基乙酰胺溶剂中，制得溶液A备用；取4,4'-二氨基二苯醚溶于N,N-二甲基乙酰胺溶剂中，并搅拌至4,4'-二氨基二苯醚完全溶解，然后再向该溶液中多次加入均苯四甲酸二酐，使均苯四甲酸二酐完全溶解，制得预聚体聚酰胺酸溶液B；将溶液A和溶液B均匀混合，强力搅拌12-14h并超声处理1-2h；将上述溶液倾注在带有加热器的水平玻璃板上，并刮涂成膜，之后于35-40℃下干燥；

[0017] 3) 目标金属M单原子催化剂/碳纳米管/聚酰亚胺基催化炭膜的制备：将步骤2)制备得到的ZnM-BMOFs/碳纳米管/聚酰胺酸杂化膜放入到真空管式炉中，在惰性气体的氛围下进行碳化，气流速控制在60-100mL/min，采用程序升温方式，升温程序如下：升温速度为2-5℃/min，升温至 $100 \pm 5^\circ\text{C}$ 、 $200 \pm 5^\circ\text{C}$ 和 $350 \pm 5^\circ\text{C}$ 分别停留1-1.5h，此时形成ZnM-BMOFs/碳纳米管/聚酰亚胺膜；继续加热直至800-900℃，停留2-3h，此时MOF原位生成M金属单原子催化剂，聚酰亚胺膜则进一步碳化成聚酰亚胺基炭膜，最终自然冷却，即得目标金属M单原子催化剂/碳纳米管/聚酰亚胺基催化炭膜。

[0018] 所述的目标金属M为Fe、Co、Ni、Cu的一种或者两种。

[0019] 上述步骤1)中的目标金属M盐和 Zn^{2+} 盐为硝酸盐、氯化盐、醋酸盐中的一种或两种以上。

[0020] 上述步骤1)中的目标金属M盐甲醇溶液的摩尔浓度为0.01-0.15mol/L， Zn^{2+} 盐甲醇溶液的摩尔浓度为0.02-0.3mol/L，2-甲基咪唑有机配体甲醇溶液摩尔浓度为0.1-3mol/L， Zn^{2+} 与目标金属M盐的混合摩尔比为1:1-2:1，优选范围为1.25:1-1.5:1。

[0021] 上述步骤2)中溶液A的质量分数为10wt%-25wt%，ZnM-BMOFs与碳纳米管的质量比为1:1-2:1，预聚体聚酰胺酸溶液B的质量分数为12wt%-30wt%，预聚体聚酰胺酸溶液B中4,4'-二氨基二苯醚与均苯四甲酸二酐的摩尔比为1:1-1:1.5。

[0022] 上述步骤3)中的惰性气体为氮气或氩气。

[0023] 所述的负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜用于EMBR系统、微生物燃料电池系统、电催化系统中，对高浓度难降解有机废水进行净化处理。

[0024] 本发明利用配位化学制备金属有机骨架材料，以金属离子与2-甲基咪唑形成配合物，并且为了增加目标金属原子之间的间距，引入 Zn^{2+} 离子保护，避免了目标金属原子之间相互成键而形成大的金属原子纳米颗粒，在Zn的“栅栏”作用保护下，防止了金属原子团聚及不均匀的微观结构现象的出现。在高温热解过程中，由于Zn沸点较低的特性，直接挥发，而目标金属M则从离子状态原位热解还原为金属单原子，大幅提高膜电极的催化活性。同时，在高温热处理的过程中，有机配体2-甲基咪唑碳化，氮源逐渐分解产生氮气掺杂到碳上，形成吡啶氮和吡咯氮，作为单原子金属的锚定位点，使得物化结构稳定；而且杂原子掺

杂的碳材料也可以进一步提高ORR催化活性,使得ORR活性位点暴露的更多,也有利于物质传输性能优化。

[0025] 本发明采用目前公认的研究最多、性能最好的聚酰亚胺作为功能炭膜的前驱体制备碳分子筛膜,可以获得传统聚合物无法比拟的良好的渗透性、耐腐蚀性、尺寸稳定性和机械性能,催化阴极炭膜的拉伸强度范围为5-100MPa,最大可承受压力为3-5MPa,尤其适用于高浓度难降解有机废水的处理,延长了催化阴极炭膜的使用寿命。同时,引入碳纳米管纳米材料,提高膜电极的导电性能,电导率的范围为10-300S/cm。

[0026] 本发明将MOF前体材料和碳纳米管导电材料在制备前期引入到聚酰胺酸溶液中,制成聚酰胺酸杂化膜后再进一步碳化形成聚酰亚胺基催化炭膜,采用的是催化材料与基膜同步生成的思路,而不是在基膜上附上导电层或者催化层,增强催化颗粒与基膜之间的作用力,提高膜电极及其上催化剂的稳定性,避免出现水处理过程中催化剂脱落、流失等现象引起的阴极电流效率低,ORR活性差,电子传输效率低等问题。

[0027] 与现有的技术相比,本发明的有益效果是:

[0028] 1) 本发明提供的负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜的制备方法简单,易于实际生产,利用MOF原位衍生单原子催化剂的原理,使用金属有机框架与Zn的“栅栏”作用的协同保护下,避免高温热解过程出现金属原子团聚及不均匀的微观结构的现象,有效解决了金属原子利用率低的问题,并大幅提高膜电极的ORR活性,促进阴极氧还原反应的进行,增加阴极电势,提高反应器产电效率。

[0029] 2) 本发明提供的负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜,使用聚酰亚胺作为碳分子筛膜的前驱体,通过控制前驱体合成以及碳化升温过程可以获得机械性能、稳定性、耐腐蚀性、渗透性良好的功能炭膜;同时,引入碳纳米管纳米材料,降低电子传递阻力,减小欧姆损失,能够实现连续的电子传输,增加了阴极膜的导电率,提高燃料电池电流效率。

[0030] 3) 本发明提供的负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜,采用金属单原子催化剂与基膜同步转化制备的思路,与传统的阴极膜材料制备工艺相比,整体功能炭膜网络通过化学键作用相互结合,催化颗粒与基膜之间的作用力更强,膜电极及催化剂的稳定性更高,有效解决了水处理过程中催化剂脱落、流失等问题,适用于高浓度有机废水处理,能够提高抗污染性能,减少清洗频率,延长使用寿命。

附图说明

[0031] 图1是负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜的设计思路示意图。

[0032] 图中:1-MOFs、2-碳纳米管、3-目标金属M单原子催化剂、4-ZnM-BMOFs/碳纳米管/聚酰胺酸杂化膜、5-目标金属M单原子催化剂/碳纳米管/聚酰亚胺基催化炭膜。

具体实施方式

[0033] 下面结合具体实施例对本发明的实施方式进一步说明:

[0034] 如图1所示,负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜,采用MOF基原位衍生单原子催化剂的原理,以聚酰亚胺前驱体制备功能性炭膜。

[0035] 所述催化阴极炭膜的孔径为1.5-30nm,孔隙率为30%-80%,电导率为10-300S/

cm;所述催化阴极炭膜的拉伸强度为5-100MPa,最大可承受压力为3-5MPa。

[0036] 负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜的制备方法,将制备好的MOF前体、导电纳米材料混合并分散到有机溶剂当中,然后将上述溶液加入聚酰胺酸溶液,并在玻璃板上刮涂成MOF聚酰胺酸杂化膜;最后,利用程序升温法在惰性气体氛围下进行碳化,碳化过程中MOF中的金属离子原位热解还原为单原子催化剂,聚酰胺酸则先转变为聚酰亚胺然后再进一步形成炭膜。

[0037] 制备方法包括以下步骤:

[0038] 1) ZnM-BMOFs的制备:将目标金属M盐甲醇溶液和 Zn^{2+} 盐甲醇溶液与2-甲基咪唑有机配体甲醇溶液进行混合,调控pH,超声混合溶解并搅拌,烘干4h后,沉淀物采用甲醇溶液洗涤,然后于70-80°C下干燥;

[0039] 2) ZnM-BMOFs/碳纳米管/聚酰胺酸杂化膜的制备:将步骤1)制得的ZnM-BMOFs粉末和碳纳米管粉末超声分散到N,N-二甲基乙酰胺溶剂中,制得溶液A备用;取4,4'-二氨基二苯醚溶于N,N-二甲基乙酰胺溶剂中,并搅拌至4,4'-二氨基二苯醚完全溶解,然后再向该溶液中多次加入均苯四甲酸二酐,使均苯四甲酸二酐完全溶解,制得预聚体聚酰胺酸溶液B;将溶液A和溶液B均匀混合,强力搅拌12-14h并超声处理1-2h;将上述溶液倾注在带有加热器的水平玻璃板上,并刮涂成膜,之后于35-40°C下干燥;

[0040] 3) 目标金属M单原子催化剂/碳纳米管/聚酰亚胺基催化炭膜的制备:将步骤2)制备得到的ZnM-BMOFs/碳纳米管/聚酰胺酸杂化膜放入到真空管式炉中,在惰性气体的氛围下进行碳化,气流速度控制在60-100mL/min,采用程序升温方式,升温程序如下:升温速度为2-5°C/min,升温至 $100 \pm 5^\circ\text{C}$ 、 $200 \pm 5^\circ\text{C}$ 和 $350 \pm 5^\circ\text{C}$ 分别停留1-1.5h,此时形成ZnM-BMOFs/碳纳米管/聚酰亚胺膜;继续加热直至800-900°C,停留2-3h,此时MOF原位生成M金属单原子催化剂,聚酰亚胺膜则进一步碳化成聚酰亚胺基炭膜,最终自然冷却,即得目标金属M单原子催化剂/碳纳米管/聚酰亚胺基催化炭膜。

[0041] 所述的目标金属M为Fe、Co、Ni、Cu的一种或者两种。

[0042] 上述步骤1)中的目标金属M盐和 Zn^{2+} 盐为硝酸盐、氯化盐、醋酸盐中的一种或两种以上。

[0043] 上述步骤1)中的目标金属M盐甲醇溶液的摩尔浓度为0.01-0.15mol/L, Zn^{2+} 盐甲醇溶液的摩尔浓度为0.02-0.3mol/L,2-甲基咪唑有机配体甲醇溶液摩尔浓度为0.1-3mol/L, Zn^{2+} 与目标金属M盐的混合摩尔比为1:1-2:1,优选范围为1.25:1-1.5:1。

[0044] 上述步骤2)中溶液A的质量分数为10wt%-25wt%,ZnM-BMOFs与碳纳米管的质量比为1:1-2:1,预聚体聚酰胺酸溶液B的质量分数为12wt%-30wt%,预聚体聚酰胺酸溶液B中4,4'-二氨基二苯醚与均苯四甲酸二酐的摩尔比为1:1-1:1.5。

[0045] 上述步骤3)中的惰性气体为氮气或氩气。

[0046] 所述的负载单原子催化剂的聚酰亚胺基催化阴极炭膜用于EMBR系统、微生物燃料电池系统、电催化系统中,对高浓度难降解有机废水进行净化处理。

[0047] 实施例1:

[0048] 1、目标金属Co单原子催化剂/碳纳米管/聚酰亚胺基催化炭膜的制备:

[0049] 1) 取1.86g的 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和1.455g的 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶解于50mL甲醇溶液中,震荡溶解;将2.05g的2-甲基咪唑溶解于50mL甲醇溶液中,溶解并混合均匀。然后将配制好

的金属盐混合溶液加入到有机配体甲醇溶液中,并且超声溶解15min,搅拌12h;得到的混合溶液置于烘箱120℃下4h,并将冷却至室温的沉淀物离心,再用甲醇洗涤3-5次,最后置于70℃下干燥8h,即得ZnCo-BMOFs材料。

[0050] 2) 分别取1g的ZnCo-BMOFs粉末和1g的碳纳米管粉末分散到10mL的N,N-二甲基乙酰胺溶剂中,磁力搅拌2h,超声分散2h,制得溶液A备用;取5.4g的4,4'-二氨基二苯醚溶于50mL的N,N-二甲基乙酰胺溶剂中,并搅拌至其完全溶解,然后再向该溶液中分三批加入5.886g的均苯四甲酸二酐,搅拌2h,制得聚酰胺酸溶液B;将溶液A和溶液B均匀混合,强力搅拌12h并超声处理2h。将上述混合溶液倾注在带有加热器的水平玻璃板上,并刮涂成膜,在湿度不高于40%的环境下于40℃干燥24h,即得ZnCo-BMOFs/碳纳米管/聚酰胺酸杂化膜。

[0051] 3) 将ZnCo-BMOFs/碳纳米管/聚酰胺酸杂化膜放入到真空管式炉中,在N₂气体的氛围下进行碳化,氮气流速控制在60-100mL/min,采用程序升温方式,升温程序如下:升温速度为2℃/min,升温至100℃、200℃和350℃分别停留1h,此时形成ZnCo-BMOFs/碳纳米管/聚酰亚胺膜;继续加热直至800℃,停留2-3h,此时MOF原位生成Co金属单原子催化剂(Co-SACs),最终自然冷却,即得Co-SACs/碳纳米管/聚酰亚胺基催化炭膜。

[0052] 2、Co-SACs/碳纳米管/聚酰亚胺基催化炭膜在EMBR系统的应用

[0053] 本实施例中,应用EMBR系统对焦化废水原水进行处理。

[0054] 某焦化厂废水的原水水质如表1所示。

[0055] 表1某焦化厂废水的原水水质

水质指标	COD(mg/L)	氨氮	挥发酚(mg/L)	pH	色度(倍)
数值	5800-6900	>80	1300-1400	8-10	240-260

[0057] 以焦化厂的高浓度焦化废水作为进水,以自制的Co-SACs/碳纳米管/聚酰亚胺基催化炭膜作为阴极膜电极,并在阴极表面进行曝气。废水先经过阳极室的微生物处理,再进入阴极室进行阴极膜的催化过滤处理。利用蠕动泵控制进出水流速,水力停留时间为48h,定期测定水质中COD和氨氮的浓度,稳定运行一周后出水COD低于100mg/L,COD去除率可达98%以上,氨氮浓度低于15mg/L。

[0058] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

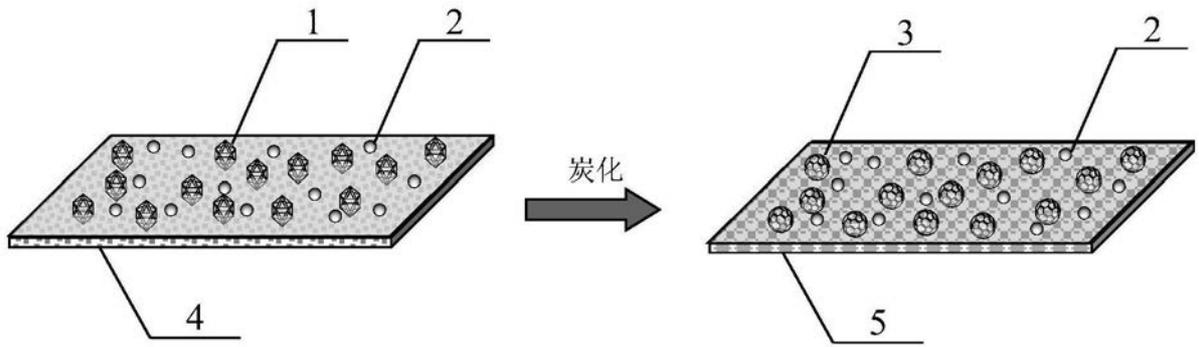


图1