



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115090286 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 23

(21) 申请号 202210530025.7

C02F 101/38 (2006.01)

(22) 申请日 2022.05.16

C02F 101/34 (2006.01)

(71) 申请人 天津大学

地址 300354 天津市津南区海河教育园区  
雅观路135号

(72) 发明人 李宁 何梦婷 陈冠益 颜蓓蓓

程占军 林法伟 崔孝强

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

专利代理师 张博

(51) Int. Cl.

B01J 23/72 (2006.01)

B01J 27/24 (2006.01)

B01J 27/22 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

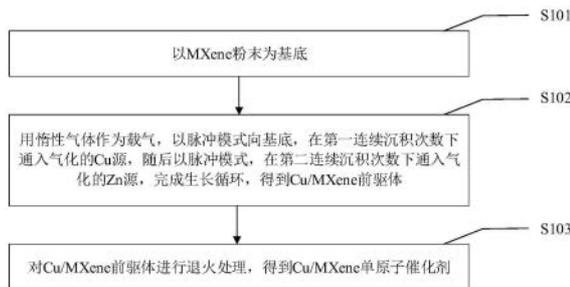
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

## (54) 发明名称

Cu/MXene单原子催化剂及其制备方法和应用

## (57) 摘要

本公开了一种Cu/MXene单原子催化剂及其制备方法和应用,其中,该Cu/MXene单原子催化剂的制备方法包括:以MXene粉末为基底;用惰性气体作为载气,以脉冲模式向基底,在第一连续沉积次数下通入气化的Cu源,随后以脉冲模式,在第二连续沉积次数下通入气化的Zn源,完成生长循环,得到Cu/MXene前驱体;对Cu/MXene前驱体进行退火处理,得到Cu/MXene单原子催化剂。



1. 一种Cu/MXene单原子催化剂的制备方法,包括:  
以MXene粉末为基底;  
用惰性气体作为载气,以脉冲模式向所述基底,在第一连续沉积次数下通入气化的Cu源,随后以脉冲模式,在第二连续沉积次数下通入气化的Zn源,完成生长循环,得到Cu/MXene前驱体;  
对所述Cu/MXene前驱体进行退火处理,得到Cu/MXene单原子催化剂。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,  
所述以脉冲模式,在第一连续沉积次数下通入气化的Cu源包括:  
Cu源的脉冲时间 $t_1$ →暴露等待时间 $t_2$ →吹扫时间 $t_3$ ;  
所述以脉冲模式,在第二连续沉积次数下通入气化的Zn源包括:  
Zn源的脉冲时间 $t_4$ →暴露等待时间 $t_5$ →吹扫时间 $t_6$ 。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中,所述Cu源和所述Zn源的脉冲时间 $t_1$ 、 $t_4$ 均为0.1-3s;  
所述暴露等待时间 $t_2$ 、 $t_5$ 均为1-240s;  
所述吹扫时间 $t_3$ 、 $t_6$ 均为5-50s。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中,  
所述第一连续沉积次数包括:1-250次;  
所述第二连续沉积次数包括:1-250次;  
连续沉积的温度包括:100-200℃。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中,  
所述Cu源包括:二(二甲胺-2-丙醇)铜;  
所述Zn源包括:Zn的烷基化物;  
其中,所述Zn的烷基化物包括二乙基锌。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述退火处理的温度包括:600-900℃;  
所述退火处理的时间包括:60-120min;  
所述退火处理的惰性气体的流速包括:0.3-1L/min。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述载气包括:高纯氮气,纯度 $\geq 99.999\%$ ;  
所述载气的流量包括:10-200sccm。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述MXene粉末包括: $Ti_3C_2$ ;  
所述MXene粉末的质量包括:0.001-0.15g。
9. 一种Cu/MXene单原子催化剂,采用权利要求1~8中任一项所述的方法得到。
10. 一种采用权利要求9所述的Cu/MXene单原子催化剂在降解污染物中的应用,其中,所述污染物包括:抗生素。

## Cu/MXene单原子催化剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本公开属于多功能材料水处理技术领域,尤其涉及一种Cu/MXene单原子催化剂及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 基于过硫酸盐(PMS)体系的类芬顿反应在废水处理方面受到越来越多的关注。PMS体系可产生羟基自由基、硫酸盐自由基、超氧自由基和单线态氧等具有高氧化活性的物种,有效降解有机污染物。均相的芬顿反应中的金属原子利用率可高约100%。然而,均相催化剂也存在难以回收,易产生二次污染,需进一步安全处理的问题。

[0003] 与均相催化剂相比,非均相催化剂具有耐受性好、可回收利用等优点。但是,非均相催化剂通常存在原子利用率较低的问题。由于成百上千的金属原子不可避免地聚集在催化剂中,只有一小部分金属原子表现出催化活性。此外,类芬顿体系中常使用过量的金属离子和金属氧化物参与反应,易导致金属泄漏。因此,迫切需开发更高效和稳定的催化剂,实现活性物种的快速释放和有效利用。

### 发明内容

[0004] 针对上述存在的技术问题,本公开提供了一种Cu/MXene单原子催化剂及其制备方法和应用,以期至少部分地解决上述技术问题。

[0005] 为了解决上述技术问题,作为本公开的一个方面,提供了一种Cu/MXene单原子催化剂的制备方法,包括:

[0006] 以MXene粉末为基底;

[0007] 用惰性气体作为载气,以脉冲模式向上述基底,在第一连续沉积次数下通入气化的Cu源,随后以脉冲模式,在第二连续沉积次数下通入气化的Zn源,完成生长循环得到Cu/MXene前驱体;对上述Cu/MXene前驱体进行退火处理,得到Cu/MXene单原子催化剂。

[0008] 在其中一个实施例中,上述以脉冲模式,在第一连续沉积次数下通入气化的Cu源包括:

[0009] Cu源的脉冲时间 $t_1$ →暴露等待时间 $t_2$ →吹扫时间 $t_3$ ;

[0010] 上述以脉冲模式,在第二连续沉积次数下通入气化的Zn源包括:

[0011] Zn源的脉冲时间 $t_4$ →暴露等待时间 $t_5$ →吹扫时间 $t_6$ 。

[0012] 在其中一个实施例中,上述Cu源和上述Zn源的脉冲时间 $t_1$ 、 $t_4$ 均为0.1-3s;

[0013] 上述暴露等待时间 $t_2$ 、 $t_5$ 均为1-240s;

[0014] 上述吹扫时间 $t_3$ 、 $t_6$ 均为5-50s。

[0015] 在其中一个实施例中,上述第一连续沉积次数包括:1-250次;

[0016] 上述第二连续沉积次数包括:1-250次;

[0017] 连续沉积的温度包括:100-200℃。

[0018] 在其中一个实施例中,上述Cu源包括:二(二甲胺-2-丙醇)铜;

- [0019] 上述Zn源包括:Zn的烷基化物;
- [0020] 其中,上述Zn的烷基化物包括二乙基锌。
- [0021] 在其中一个实施例中,上述退火处理的温度包括:600-900℃;
- [0022] 上述退火处理的时间包括:60-120min;
- [0023] 上述退火处理的惰性气体的流速包括:0.3-1L/min。
- [0024] 在其中一个实施例中,上述载气包括:高纯氮气,纯度 $\geq 99.999\%$ ;
- [0025] 上述载气的流量包括:10-200sccm。
- [0026] 在其中一个实施例中,上述MXene粉末包括: $Ti_3C_2$ ;
- [0027] 上述MXene粉末的质量包括:0.001-0.15g。
- [0028] 作为本公开的另一个方面,还提供了一种Cu/MXene单原子催化剂。
- [0029] 作为本公开的又一个方面,还提供了一种Cu/MXene单原子催化剂在降解污染物中的应用,其中,上述污染物包括:抗生素。
- [0030] 基于上述技术方案,本公开提供的一种Cu/MXene单原子催化剂及其制备方法和应用,至少包括以下之一的有益效果:
- [0031] (1) 在本公开的实施例中,通过优化原子层沉积过程的参数,将Cu单原子可控、稳定地固定在基底材料上,避免了金属Cu团聚,为Cu单原子的合成设计提供了一种可行、有效的途径,促进了其在废水处理中的应用。
- [0032] (2) 在本公开的实施例中,通过优化Cu源和Zn源连续沉积的次数,调控Cu单原子的负载量,从而得到具有较高催化活性位点的Cu/Mxene单原子催化剂,可以有效的活化过硫酸盐,提高抗生素污染物的去除效率。
- [0033] (3) 在本公开的实施例中,所制备的Cu-250/MXene在120min内对抗生素的去除率达到86%以上。
- [0034] (4) 本公开提供了一种Cu/MXene单原子催化剂的制备方法,该方法操作简单易行,合成的催化剂性质稳定,具有较强的可控性。

### 附图说明

- [0035] 图1是本公开实施例中Cu/MXene单原子催化剂的制备方法的流程示意图;
- [0036] 图2是本公开实施例1中Cu-250/MXene单原子催化剂的球差校正高角环形暗场扫描透射电镜图;
- [0037] 图3是本公开实施例1-5中不同的Cu/MXene单原子催化剂反应120分钟后对磺胺甲恶唑的降解效率图;
- [0038] 图4是本公开实施例1和实施例6-8中不同的Cu/MXene单原子催化剂反应120min后对磺胺甲恶唑的降解效率图;
- [0039] 图5是本公开对比例与实施例1的催化剂对磺胺甲恶唑的降解效果图。

### 具体实施方式

- [0040] 为使本公开的目的、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,并参照附图,对本公开作进一步的详细说明。
- [0041] 单原子催化剂(SACs)的出现,弥补了均相和非均相催化之间存在的问题。SACs不

仅显示出极高的催化活性和原子利用率,而且易于分离。SACs还具有原子分布的活性金属中心,在过硫酸盐(PMS)活化方面表现出巨大潜力。然而,单原子金属拥有较高表面自由能,促使金属容易聚集成团块或颗粒。因此,如何将单原子金属固定在基底材料上是制备SACs的关键。因此,本公开提供了一种Cu/MXene单原子催化剂及其制备方法和应用,利用Cu/MXene单原子催化剂表面较多的活性位点,可以高效活化PMS产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 等自由基,以及活性物种 $^1\text{O}_2$ 共同作用降解SMX污染物,从而有效的去除废水中的有机污染物。

[0042] 图1是本公开实施例中Cu/MXene单原子催化剂的制备方法的流程示意图。

[0043] 如图1所示,本公开提供的一种Cu/MXene单原子催化剂的制备方法,包括步骤S101~S103。

[0044] 步骤S101:以MXene粉末为基底。

[0045] 步骤S102:用惰性气体作为载气,以脉冲模式向基底,在第一连续沉积次数下通入气化的Cu源,随后以脉冲模式,在第二连续沉积次数下通入气化的Zn源,完成生长循环,得到Cu/MXene前驱体。

[0046] 步骤S103:对Cu/MXene前驱体进行退火处理,得到Cu/MXene单原子催化剂。

[0047] 本公开的实施例中,通过优化原子层沉积过程参数,将Cu单原子可控、稳定地固定在基底材料上,避免了金属Cu团聚;通过优化Cu源和Zn源连续沉积的次数,实现了Cu单原子负载量的调控,从而得到具有较高催化活性位点的Cu/Mxene单原子催化剂,使其可以有效活化PMS,促进了其在废水处理中的应用。此外,本公开实施例中的Cu/MXene单原子催化剂的制备方法操作简单易行,合成催化剂的性质稳定,可控性较强。

[0048] 根据本公开的实施例,在步骤S101中,MXene粉末具有独特的二维层状纳米结构和表面电负性,选用MXene粉末作为Cu单原子负载的基底材料,可以促进Cu单原子的均匀分布。在本公开的实施例中,MXene粉末包括: $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 。

[0049] 根据本公开的实施例,MXene粉末的质量包括:0.001-0.15g,其中,MXene粉末质量为0.0010g、0.0050g、0.0100g、0.0200g、0.0300g、0.0400g、0.0500g、0.0600g、0.0700g、0.0800g、0.0900g、0.1000g、0.1100g、0.1200g、0.1300g、0.1400g、0.1500g等。

[0050] 根据本公开的实施例,MXene粉末均是通过分散于无水乙醇中,在粉末盘烘干得到的,其中,粉末的烘干温度包括60~120℃,可选为60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、110℃、120℃。

[0051] 根据本公开的实施例,在步骤S102中,以脉冲模式,在第一连续沉积次数下通入气化的Cu源包括:Cu源的脉冲时间 $t_1$ →暴露等待时间 $t_2$ →吹扫时间 $t_3$ ;随后以脉冲模式,在第二连续沉积次数下通入气化的Zn源包括:Zn源的脉冲时间 $t_4$ →暴露等待时间 $t_5$ →吹扫时间 $t_6$ 。

[0052] 根据本公开的实施例,在第一连续沉积次数下通入气化的Cu源,其中,第一连续沉积次数包括:1-250次,可选为1次、5次、10次、20次、30次、40次、50次、100次、150次、200次、250次。

[0053] 根据本公开的实施例,在第二连续沉积次数下通入气化的Zn源,其中,第一连续沉积次数包括:1-250次,可选为1次、5次、10次、20次、30次、40次、50次、100次、150次、200次、250次。

[0054] 通过本公开的实施例,先在第一连续沉积次数下(1-250次)通入气化的Cu源,然后

在第二连续沉积次数(1-250次)下通入Zn源,可以得到Cu单原子催化剂。如果当第一、第二连续沉积次数大于1时,采用交替的方式通入Cu源和Zn源,即先沉积一次Cu源后、沉积一次Zn源再沉积一次Cu源的交替方式,将得到Cu膜,无法得到Cu单原子。

[0055] 根据本公开的实施例,连续沉积的温度为100-200℃,其中,可选为100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃、200℃。

[0056] 通过本公开的实施例,将原子层沉积设备中的连续沉积的温度限定在此范围内,可以避免Cu与含Zn、C和O等副产物相结合,而影响Cu单原子的形成。

[0057] 根据本公开的实施例,Cu源和Zn源的单个脉冲的时间 $t_1$ 、 $t_4$ 均为0.1-3s,其中,可选为0.1s、0.2s、0.3s、0.4s、0.5s、1s、1.5s、2s、2.5s、3s。

[0058] 在本公开的实施例同,通过调控Cu源、Zn源连续沉积的次数和Cu源、Zn源单个脉冲的时间,可以调控Cu源和Zn源的释放量得到负载均匀、致密的Cu单原子的Cu/MXene前驱体。

[0059] 根据本公开的实施例,Cu源暴露等待的时间 $t_2$ 和Zn源暴露等待的时间 $t_5$ 均为:1-240s,其中,可选为1s、5s、10s、20s、30s、40s、50s、60s、90s、120s、150s、180s、210s、240s。

[0060] 在本公开的实施例中,通过调控Cu源的暴露等待时间可以使Cu均分分散、负载在MXene基底材料的表面;通过调控Zn源的暴露时间,可以使Zn源与Cu源充分发生置换反应,便于得到较高负载量的Cu/MXene单原子催化剂。

[0061] 根据本公开的实施例,惰性气体的吹扫时间 $t_3$ 、 $t_6$ 为5-50s,其中,可选为5s、10s、20s、30s、40s、50s。

[0062] 在本公开的实施例中,通过控制载气的吹扫时间可以将基底表面多余的Cu源和Zn源吹扫干净。

[0063] 根据本公开的实施例,用惰性气体作为载气,其中,载气包括:氮气,纯度 $\geq 99.999\%$ ;载气的流量包括10-200sccm,其中,可选为10sccm、20sccm、50sccm、100sccm、150sccm、200sccm。

[0064] 根据本公开的实施例,Cu源包括:二(二甲胺-2-丙醇)铜( $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ );Zn源包括:Zn的烷基化物,其中,Zn的烷基化物包括二乙基锌( $\text{Et}_2\text{Zn}$ )。

[0065] 根据本公开的实施例,采用双(六氟乙酰丙酮)铜作为铜源,采用福尔马林代替锌源,也可以采用本公开提供的方法制备Cu/MXene单原子催化剂。

[0066] 根据本公开的实施例,在步骤S103中,退火处理的温度包括:600-900℃,可选为600℃、650℃、700℃、750℃、800℃、850℃、900℃;退火处理的时间包括:60-120min,其中,可选为60min、70min、80min、90min、100min、110min、120min;退火处理的惰性气体的流速包括:0.3-1L/min,其中,可选为0.3L/min、0.4L/min、0.5L/min、0.6L/min、0.7L/min、0.8L/min、1.0L/min。

[0067] 通过本公开的实施例,对Cu/MXene前驱体进行退火处理,得到Cu/MXene单原子催化剂,可以有效活化催化剂获得较高比例的O-Cu-O活性位点,便于活化过硫酸盐提升抗生素污染物的去除效率。

[0068] 根据本公开的实施例,还提供了一种Cu/MXene单原子催化剂在降解污染物中的应用,其中,污染物包括:抗生素。

[0069] 根据本公开的实施例,Cu/MXene单原子催化剂降解抗生素污染物的方法,包括:

[0070] 将Cu/MXene单原子催化剂加入到含有抗生素污染物的缓冲溶液中,并在室温下搅

拌,得到污染物混合溶液;

[0071] 在室温下,将PMS加入到污染物混合溶液中,持续搅拌反应后,完成抗生素污染物的降解。

[0072] 根据本公开的实施例,污染物混合溶液中Cu/Mxene单原子催化剂的浓度为0.1~0.5g/L,其中,Cu/MXene单原子催化剂的浓度可选为0.1g/L、0.2g/L、0.3g/L、0.4g/L、0.5g/L。

[0073] 根据本公开的实施例,在室温下搅拌得到污染物混合溶液,其中,搅拌的时间包括:10-30min,可选为10min、20min、30min;搅拌速度包括:150~300r/min,可选为150r/min、200r/min、250r/min、300r/min。

[0074] 根据本公开的实施例,PMS浓度为0.1~1.2mM,可选为0.1mM、0.2mM、0.3mM、0.4mM、0.5mM、0.6mM、0.7mM、0.8mM、0.9mM、1.0mM、1.1mM、1.2mM。

[0075] 根据本公开的实施例,抗生素污染物的降解实验的反应时间包括:5~120min,可选为5min、15min、30min、60min、90min、120min。

[0076] 根据本公开的实施例,一种Cu/MXene单原子催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0077] 首选,以 $Ti_3C_2$ 基MXene粉末为基底,在真空条件、100-200°C的沉积温度下,以脉冲形式向腔体连续沉积1~250次通入气化的Cu源,随后以脉冲形式连续沉积1~250次通入气化后的Zn源。其中,载气流量为10~200sccm。脉冲通入模式为:Cu源的脉冲时间0.1~3s→暴露等待时间1~240s→吹扫时间5~50s,Zn源的脉冲时间0.1~3s→暴露等待时间1~240s→吹扫时间5~50s,以此脉冲模式完成生长循环,得到均匀、致密Cu单原子的Cu/MXene前驱体。

[0078] 然后,将制备Cu/MXene前驱体放在管式炉中,从室温升温至700~900°C进行退火处理,在惰性气氛下维持60~120min,降温后即得到Cu/MXene单原子催化剂。

[0079] 根据本公开的实施例,Cu/MXene单原子催化剂用于降解抗生素污染物的方法,包括以下步骤:

[0080] (1) 将基于原子层沉积技术(ALD)的Cu/MXene单原子催化剂加入含有抗生素污染物的缓冲溶液中,在室温下搅拌得到污染物混合溶液;其中,污染物混合溶液中含有的单原子Cu/MXene催化剂的浓度为0.1~1g/L;得到混合污染物溶液的搅拌时间为10~30min,搅拌速度为150~300r/min。

[0081] (2) 将PMS加入混合污染物溶液中,持续搅拌反应一段时间,完成对抗生素污染物的降解;其中,PMS浓度为0.1~1.2M。

[0082] 以下通过具体实施例并结合附图对本公开的技术方案做进一步阐述说明。需要注意的是,下述的具体实施例仅是作为举例说明,本公开的保护范围并不限于此。下述实施例中使用的化学药品和原料均为市售所得或通过公知的制备方法自制得到。

[0083] 实施例

[0084] 实施例1

[0085] 本公开实施例1中的Cu/MXene单原子催化剂的制备方法的具体步骤如下:

[0086] 首先,选用 $Ti_3C_2$ 基MXene粉末为基底。

[0087] 然后在真空条件、120°C的沉积温度下,以脉冲形式向腔体连续250次通入气化后的Cu源 $Cu(dmap)_2$ ,随后以脉冲形式连续250次通入气化后的Zn源 $Et_2Zn$ 。其中,载气流量为

50sccm,载气为氮气。脉冲模式为:Cu源Cu(dmap)<sub>2</sub>脉冲时间2s→暴露等待时间5s→吹扫时间20s,Zn源Et<sub>2</sub>Zn脉冲时间0.5s→暴露等待时间5s→吹扫时间20s,以此模式完成生长循环,得到具有均匀、致密单原子Cu的Cu/MXene前驱体。

[0088] 最后,将制备Cu/MXene前驱体放在管式炉中进行退火处理,将退火温度从室温升温至700℃,在惰性气氛下维持60min,结束后自然冷却至室温,得到的单原子催化剂命名为Cu-250/MXene(或命名为Cu-2-Zn-0.5)。

[0089] 图2是本公开实施例1中Cu-250/MXene单原子催化剂的球差校正高角环形暗场扫描透射电镜图。

[0090] 如图2所示,Cu-250/MXene单原子催化剂中单原子Cu成功固定在MXene基底上,且分散均匀。

[0091] 采用实施例1中的Cu-250/MXene单原子催化剂用以活化PMS来测试该单原子催化剂对磺胺甲恶唑(SMX)的降解性能,该实验具体的反应条件和实验结果如下:

[0092] 称取50mg Cu-250/MXene单原子催化剂置于100mL磺胺甲恶唑(SMX)溶液中,其中SMX浓度为15mg/L,溶液的pH稳定在7.4左右,反应温度为25℃。加入200μL 0.6M的PMS开始催化降解反应,降解反应120min。最终的降解结果如图3所示,采用实施例1中的单原子催化剂,120分钟内SMX去除率达到86.2%。

[0093] 实施例2

[0094] 本公开实施例2中的Cu/MXene单原子催化剂的制备方法的具体步骤如下:

[0095] 首先,选用Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>基MXene粉末为基底。

[0096] 然后,在真空条件、120℃的沉积温度下,以脉冲形式向腔体连续50次通入气化后的Cu源Cu(dmap)<sub>2</sub>,随后以脉冲形式连续50次通入气化后的Zn源Et<sub>2</sub>Zn。其中,载气流量为50sccm,载气为氮气。脉冲模式为:Cu源Cu(dmap)<sub>2</sub>脉冲时间2s→暴露等待时间5s→吹扫时间20s,Zn源Et<sub>2</sub>Zn脉冲时间0.5s→暴露等待时间5s→吹扫时间20s,以此模式完成生长循环,得到具有均匀、致密单原子Cu的Cu/MXene前驱体。

[0097] 最后,将制备Cu/MXene前驱体放在管式炉中进行退火处理,将退火温度从室温升温至700℃进行热活化,在惰性气氛下维持60min,结束后自然冷却至室温,得到的单原子催化剂命名为Cu-50/MXene。

[0098] 采用实施例2中的Cu-50/MXene单原子催化剂用以活化过硫酸氢钾来测试其对磺胺甲恶唑的降解性能,该实验具体的反应条件和实验结果如下:

[0099] 称取50mg催化剂置于100mL磺胺甲恶唑溶液(SMX)中,其中SMX浓度为15mg/L,溶液的pH稳定在7.4左右,反应温度为25℃。加入200μL 0.6M的PMS开始催化降解反应。最终的降解结果如图3所示,采用实施例2中的单原子催化剂,120分钟内SMX去除率达到31.4%。

[0100] 实施例3

[0101] 本公开实施例3中的Cu/MXene单原子催化剂的制备方法的具体步骤如下:

[0102] 首先,选用Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>基MXene粉末为基底。

[0103] 然后,在真空条件、120℃的沉积温度下,以脉冲形式向腔体连续100次通入气化后的Cu源Cu(dmap)<sub>2</sub>,随后以脉冲形式连续100次通入气化后的Zn源Et<sub>2</sub>Zn。其中,载气流量为50sccm,载气为氮气。脉冲模式为:Cu源Cu(dmap)<sub>2</sub>脉冲时间2s→暴露等待时间5s→吹扫时间20s,Zn源Et<sub>2</sub>Zn脉冲时间0.5s→暴露等待时间5s→吹扫时间20s,以此模式完成生长循

环,得到具有均匀、致密单原子Cu的Cu/MXene前驱体。

[0104] 最后,将制备Cu/MXene前驱体放在管式炉中进行退火处理,将退火温度从室温升温至700℃进行热活化,在惰性气氛下维持60min,结束后自然冷却至室温,得到的催化剂命名为Cu-100/MXene。

[0105] 采用实施例3中的Cu-100/MXene单原子催化剂用以活化过硫酸氢钾(PMS)来测试该单原子催化剂对磺胺甲恶唑(SMX)的降解性能,该实验具体的反应条件和实验结果如下:

[0106] 称取50mg催化剂置于100mL磺胺甲恶唑(SMX)溶液中,其中SMX浓度为15mg/L,溶液的pH稳定在7.4左右,反应温度为25℃。加入200μL 0.6M的PMS开始催化降解反应。最终的降解结果如图3所示,采用实施例3中的Cu-100/MXene单原子催化剂,120分钟内SMX去除率达到39.8%。

[0107] 实施例4

[0108] 实施例4中的制备方法与实施例1中的制备方法相同,唯一不同的是Cu源Cu(dmap)<sub>2</sub>的连续脉冲次数为150次,随后以脉冲形式连续150次通入气化后的Zn源Et<sub>2</sub>Zn,经退火处理后的单原子催化剂命名为Cu-150/MXene。采用实施例4中的Cu-150/MXene单原子催化剂进行磺胺甲恶唑的降解实验,如图3所示,120分钟内SMX去除率达到54.6%。

[0109] 实施例5

[0110] 实施例5中的制备方法与实施例1中的制备方法相同,唯一不同的是Cu源Cu(dmap)<sub>2</sub>的连续脉冲次数为200次,随后以脉冲形式连续200次通入气化后的Zn源Et<sub>2</sub>Zn,经退火处理后的单原子催化剂命名为Cu-200/MXene。采用实施例4中的Cu-200/MXene单原子催化剂进行磺胺甲恶唑的降解实验,如图3所示,120分钟内SMX去除率达到82.0%。

[0111] 图3是本公开实施例1-5中不同的Cu/MXene单原子催化剂反应120min后对磺胺甲恶唑的降解效率图。

[0112] 如图3所示,采用实施例1中的方法制备的Cu-250/MXene单原子催化剂在120分钟后,对磺胺甲恶唑的降解效率达到了86.2%,说明Cu源连续通入的次数越多所负载的Cu单原子越多,使得Cu-250/MXene单原子催化剂表面具有较多的活性位点可以活化PMS,其中,Cu-250/MXene的活性位点分布:O-Cu-O 21.43%、C=O 7.61%、C-O 8.93%、C=C/C-C 18.21%。利用这些活性位点可以充分活化PMS产生·OH和SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>等自由基,以及活性物种<sup>1</sup>O<sub>2</sub>共同作用降解SMX污染物,进而具有较高的抗生素降解效率。

[0113] 实施例6

[0114] 实施例6中的制备方法与实施例1中的制备方法相同,唯一不同的是Cu源的Zn源的脉冲通入的模式为:Cu源Cu(dmap)<sub>2</sub>脉冲时间2s→暴露等待时间5s→吹扫时间20s,Zn源Et<sub>2</sub>Zn脉冲时间0.02s→暴露等待时间5s→吹扫时间20s,所得到的基于ALD技术的Cu/MXene单原子催化剂命名为Cu-2-Zn-0.02。将实施例6中的单原子催化剂用于降解SMX的最终降解结果如图4所示,120分钟内SMX去除率达到67.3%。

[0115] 实施例7

[0116] 实施例7中的制备方法与实施例1中的制备方法相同,唯一不同的是Cu源的Zn源的脉冲通入的模式为:Cu源Cu(dmap)<sub>2</sub>脉冲时间1s→暴露等待时间5s→吹扫时间20s,Zn源Et<sub>2</sub>Zn脉冲时间0.5s→暴露等待时间5s→吹扫时间20s,所得到的基于ALD技术的Cu/MXene单原子催化剂命名为Cu-1-Zn-0.5。将实施例7中的单原子催化剂用于降解SMX的最终降解

结果如图4所示,120分钟内SMX去除率达到75.1%。

[0117] 实施例8

[0118] 实施例8中的制备方法与实施例1中的制备方法相同,唯一不同的是Cu源的Zn源的脉冲通入的模式为:Cu源Cu(dmap)<sub>2</sub>脉冲时间1s→暴露等待时间5s→吹扫时间20s,Zn源Et<sub>2</sub>Zn脉冲时间0.02s→暴露等待时间5s→吹扫时间20s,所得到的基于ALD技术的Cu/MXene单原子催化剂命名为Cu-1-Zn-0.02。将实施例8中的单原子催化剂用于降解SMX的最终降解结果如图4所示,120分钟内SMX去除率达到59.3%。

[0119] 图4是本公开实施例1和实施例6-8中不同的Cu/MXene单原子催化剂反应120min后对磺胺甲恶唑的降解效率图。

[0120] 如图4所示,不同的Cu源和Zn源的脉冲时间对SMX去除的影响较为显著,当Cu源脉冲时间为2s,Zn源脉冲时间为0.5s时,Cu与Zn充分发生反应,可以得到负载量较高的Cu/MXene单原子催化剂,进而得到较高的SMX去除效率。

[0121] 对比例1

[0122] 为突出催化剂和PMS协同降解磺胺甲恶唑效果更好,设置对比例,对比其与实施例1中的SMX的降解效果。其他步骤与实施例1相同,区别在于催化剂Cu-250/Mxene,对比例1中未使用催化剂,只是用PMS来降解磺胺甲恶唑污染物。采用对比例1中的方法来测试该单原子催化剂对磺胺甲恶唑(SMX)的降解性能,具体的降解效果见图5。

[0123] 对比例2

[0124] 为突出原子层沉积技术负载后的催化剂和PMS协同降解磺胺甲恶唑效果更好,设置对比例2,对比其与实施例1中的SMX的降解效果。其他步骤与实施例1相同,区别在于不负载Cu单原子催化剂,只使用MXene材料活化过硫酸氢钾(PMS)来测试MXene材料对磺胺甲恶唑(SMX)的降解性能,具体降解效果见图5。

[0125] 图5是本公开对比例与实施例1的催化剂对磺胺甲恶唑的降解效果图。

[0126] 如图5所示,在相同的降解条件下,对比例1中,120分钟内PMS对SMX的降解率为30.2%;对比例2中的MXene材料在120分钟内对SMX的降解率为22.1%;而采用实施例1中的Cu-250/MXene单原子催化剂在120分钟内SMX去除率达到86.2%。由实施例1、对比例1-2的实验结果可知,基于原子层沉积技术制备的Cu-250/MXene催化剂活化PMS降解磺胺甲恶唑效果更好。

[0127] 以上所述的具体实施例,对本公开的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,应理解的是,以上所述仅为本公开的具体实施例而已,并不用于限制本公开,凡在本公开的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本公开的保护范围之内。

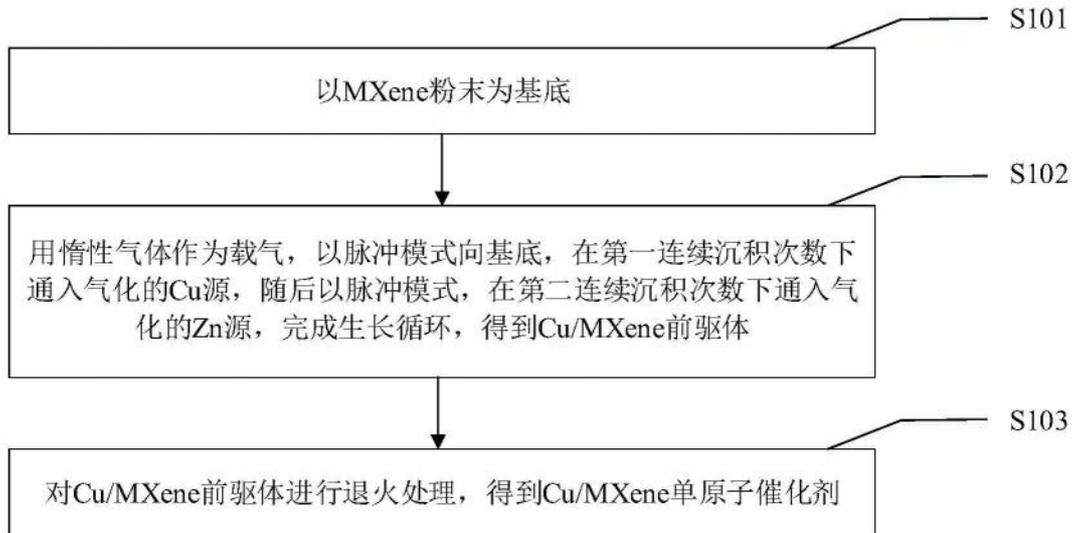


图1

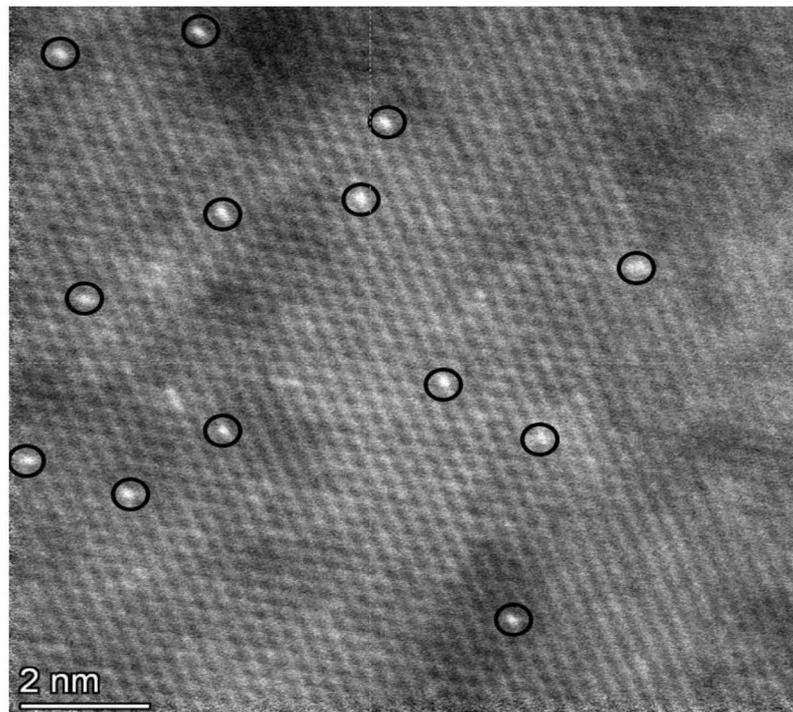


图2

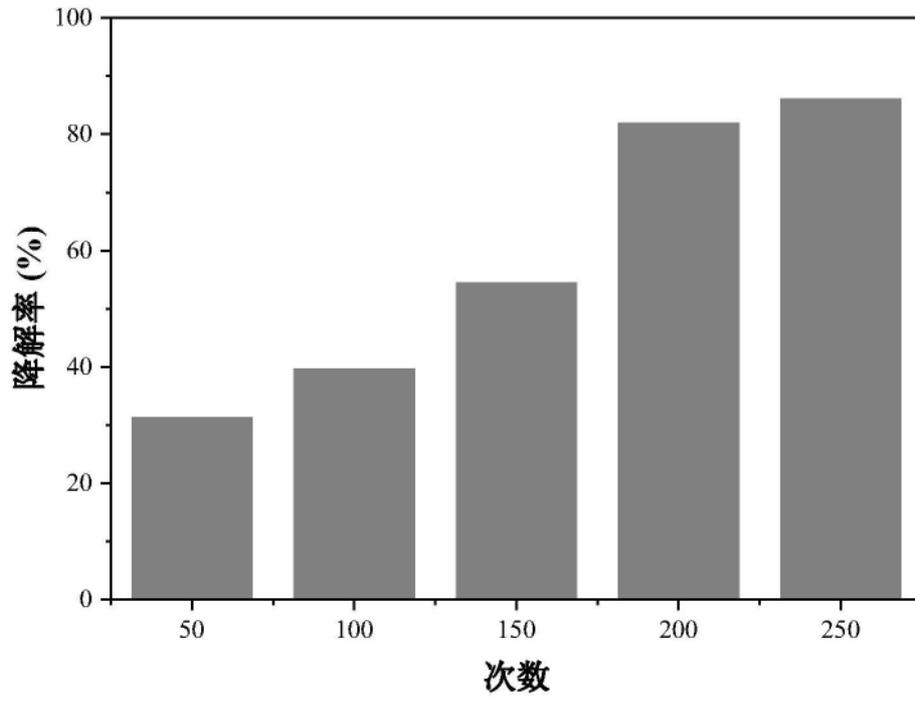


图3

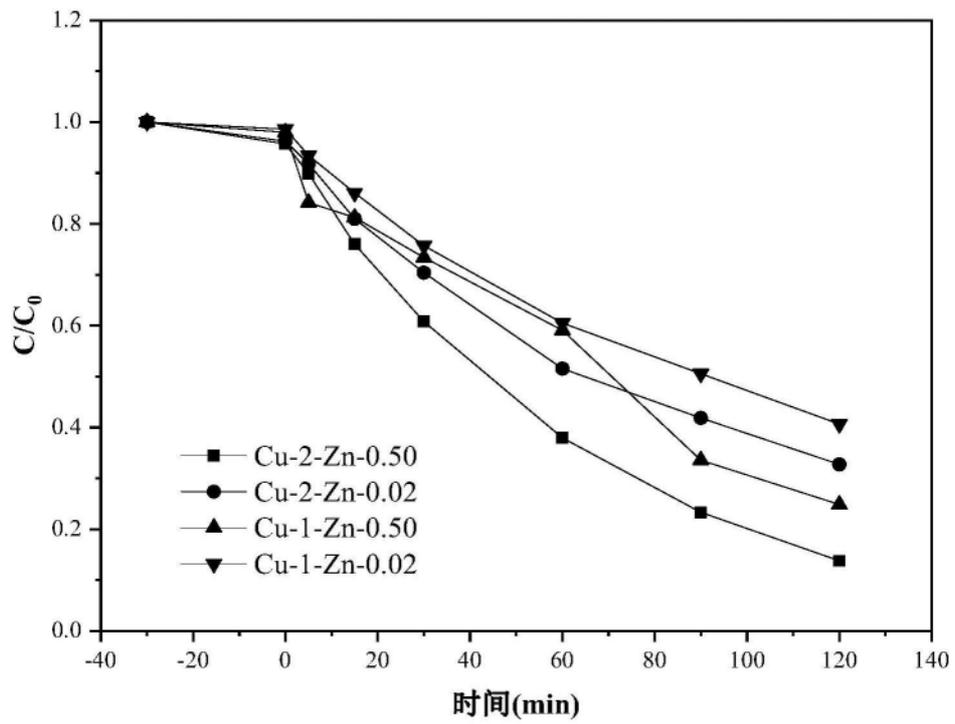


图4

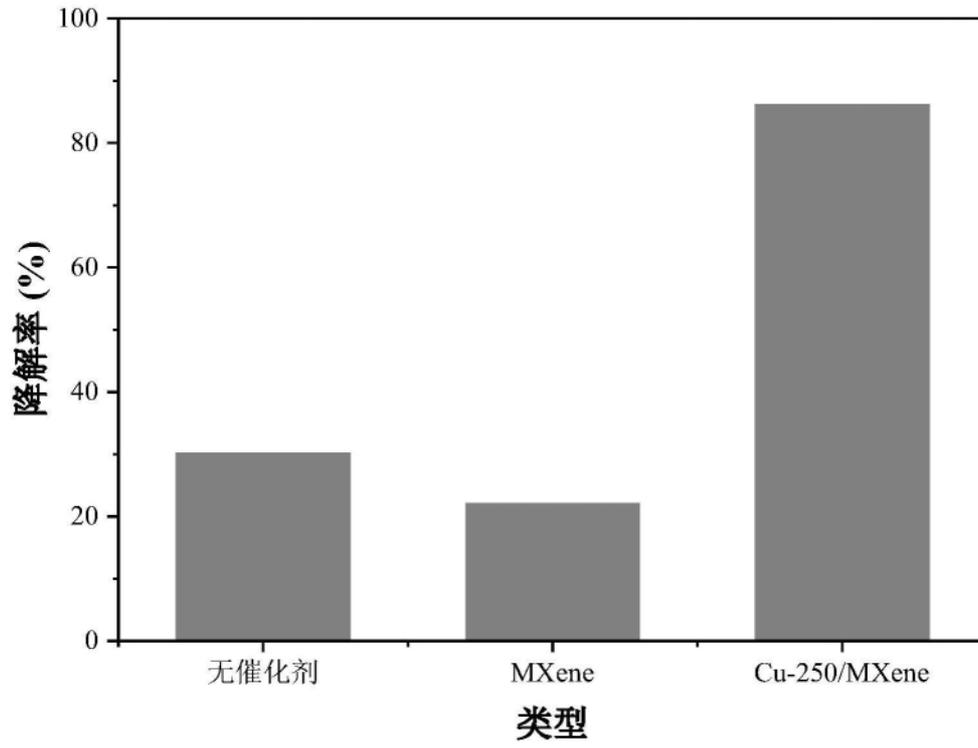


图5