



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115266858 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 01

(21) 申请号 202210739565.6

G01N 27/42 (2006.01)

(22) 申请日 2022.06.28

(71) 申请人 山东省科学院海洋仪器仪表研究所

地址 266200 山东省青岛市即墨区鳌山卫
街道青岛蓝色硅谷核心区蓝色硅谷创
业中心一期2号楼

(72) 发明人 周雪松 陈志刚 盖志刚 姜辛

王宜豹 柴旭 郭风祥 张妹
刘寿生 孙小玲 王韶琰 胡鼎
张丽丽 张学宇 夏广森

(74) 专利代理机构 青岛华慧泽专利代理事务所

(普通合伙) 37247

专利代理师 马千会

(51) Int. Cl.

G01N 27/30 (2006.01)

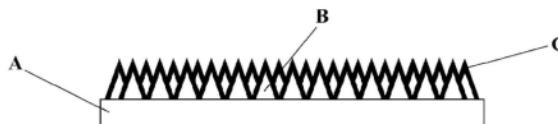
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列
电极及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于重金属检测技术领域,具体涉及
BDD电极及其制备方法。一种基于MOFs衍生碳基
模板的BDD纳米阵列电极,该电极由下到上依次
包括多孔电极基底、MOFs衍生碳基阵列和硼掺杂
金刚石膜;所述硼掺杂金刚石膜与MOFs衍生碳基
阵列具有相似形态。本发明提供基于MOFs衍生碳
基模板的BDD纳米阵列电极,大幅度提高了电极
的比表面积,增强重金属离子的检测灵敏度;
MOFs衍生物中含有类石墨烯组分,可以优化BDD
的载流子传输路径,从而获得更快的信号响应速
度。



1. 一种基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极,其特征在于:该电极由下到上依次包括多孔电极基底、MOFs衍生碳基阵列和硼掺杂金刚石膜;所述硼掺杂金刚石膜与MOFs衍生碳基阵列具有相似形态。

2. 根据权利要求1所述的基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极,其特征在于:所述的多孔电极基底为泡沫镍。

3. 根据权利要求1所述的基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极,其特征在于:所述的MOFs衍生碳基阵列由原位MOFs热解获得。

4. 根据权利要求1所述的基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极,其特征在于:所述MOFs衍生碳基阵列的厚度约为 $5\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求1所述的基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极,其特征在于:所述硼掺杂金刚石膜的厚度约为 $2\mu\text{m}$ 。

6. 一种如权利要求1-5任一项所述的基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 对多孔电极基底的表面进行预处理;

(2) 采用水热/溶剂热的方法,以过渡金属盐为金属源,以芳香化合物为有机配体,在多孔电极基底表面原位生长MOFs阵列;其中,金属源与有机配体的摩尔配比范围为 $1:1.5\sim 1:4$,体系pH范围为 $5.0\sim 7.0$;反应温度范围为 $85^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$;

(3) 采用热解法,将MOFs阵列转化为多孔碳基模板;

(4) 采用热丝化学气相沉积的方法,在MOFs衍生碳基阵列上沉积硼掺杂金刚石膜。

7. 根据权利要求6所述的基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,表面进行预处理包括:采用先物理抛光、后化学清洗的方法,对电极基底表面进行清理;其中,物理抛光包括砂纸或抛光布抛光;化学清洗包括稀盐酸水溶液、超纯水、无水乙醇各超声清洗10分钟。

8. 根据权利要求6所述的基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,以硝酸镍为金属源,以对苯二甲酸为有机配体;或者硝酸锌为金属源,以二甲基咪唑为有机配体;或者以氯化铜为金属源,以均苯三甲酸为有机配体。

9. 根据权利要求6所述的基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,在氩和氢混合气氛下, 900°C 热解MOFs阵列,使其转化为多孔碳骨架。

10. 根据权利要求6所述的基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中,使用甲烷、氢气、三甲基硼烷,热丝15根,电流250A,沉积气压3Kpa,沉积硼掺杂金刚石膜。

一种基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电化学技术领域,具体涉及用于重金属检测的BDD电极及其制备方法。

背景技术

[0002] 为了满足社会对于工业化的需求,人类对重金属的开采、冶炼、加工以及相关商业生产制造活动日益增多,导致大量重金属以各种化合物形式进入到环境中,造成严重的重金属污染。作为生态系统中最重要天然淡水供应源,河流和湖泊的重金属污染势必会引起农作物和水生生物体内的离子富集。这些剧毒的重金属离子一旦通过食物链进入人体,即使在微量浓度下,也会对人体健康造成巨大损害。因此,开发高灵敏度、高准确性的水介质重金属离子检测技术对于保障人类生命安全具有重要意义。近年来,硼掺杂金刚石(BDD)薄膜作为一种新型的绿色无毒重金属离子检测电极受到广泛的关注,其具有较宽的电化学窗口、较低的背景电流以及明显高于 Hg 电极的物理/化学稳定性,显示出良好的实际应用前景。然而,目前现有技术制备的 BDD 电极的 sp^3 碳内部结构紧凑,且表面形貌相对平坦,对应的电活性比表面积有限,不能满足更高响应灵敏度和选择性的要求。

发明内容

[0003] 本发明的目的是解决现有BDD 电极在阳极溶出法检测痕量重金属离子时所面临的电活性比表面积受限的问题,提供一种MOFs衍生碳基模板诱导纳米阵列结构BDD复合电极的制备方法,该方法制备的BDD复合电极具有优良的性能。

[0004] 为了实现上述目的,本发明提供的技术方案是:一种基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极,该电极由下到上依次包括多孔电极基底、MOFs衍生碳基阵列和硼掺杂金刚石膜;所述硼掺杂金刚石膜与MOFs衍生碳基阵列具有相似形态。

[0005] 进一步地,所述多孔电极基底的材质为泡沫镍。

[0006] 进一步地,所述MOFs衍生碳基阵列由原位MOFs热解获得。

[0007] 进一步地,所述MOFs衍生碳基阵列的厚度约为 $5\mu\text{m}$ 。

[0008] 进一步地,所述硼掺杂金刚石膜的厚度约为 $2\mu\text{m}$ 。

[0009] 进一步地,本发明还提供一种基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极的制备方法,包括如下步骤:

(1)对多孔电极基底的表面进行预处理;

(2)采用水热/溶剂热的方法,以过渡金属盐为金属源,以芳香羧酸化合物为有机配体,在多孔电极基底表面原位生长MOFs阵列;

(3)采用热解法,将MOFs阵列转化为碳基模板;

(4)采用热丝化学气相沉积的方法,在MOFs衍生碳基阵列上沉积硼掺杂金刚石膜。

[0010] 进一步地,所述步骤(1)中,表面进行预处理包括:采用先物理抛光、后化学清洗的方法,对电极基底表面进行清理;

其中,物理抛光包括砂纸或抛光布抛光;化学清洗包括稀盐酸水溶液、超纯水、无水乙醇各超声清洗10分钟。

[0011] 进一步地,所述步骤(2)中,金属源为过渡金属盐,有机配体为芳香化合物,金属源与有机配体的摩尔配比范围为1:1.5~1:4,体系pH范围为5.0~7.0;反应温度范围为85℃~160℃。

[0012] 进一步地,所述步骤(2)中,以硝酸镍为金属源,以对苯二甲酸为有机配体;或者硝酸锌为金属源,以二甲基咪唑为有机配体;或者以氯化铜为金属源,以均苯三甲酸为有机配体。

[0013] 进一步地,所述步骤(3)中,在氩和氢混合气氛下,900℃热解MOFs阵列,使其转化为多孔碳骨架。

[0014] 进一步地,所述步骤(4)中,使用甲烷、氢气、三甲基硼烷,热丝15根,电流250A,沉积气压3Kpa,沉积硼掺杂金刚石膜。

[0015] 本发明的基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极及其制备方法,与现有技术相比,具有以下有益效果:

1、MOFs衍生物以碳元素为核心,与BDD同源,相比于金属基底更有利于薄膜的生长;

2、MOFs衍生物具有一定的柔韧性,可以为薄膜层间内应力提供缓冲作用,使整体结构更加稳定;

3、MOFs衍生物以阵列形式分布在基底表面,对BDD的生长起着模板效果,终态薄膜与MOFs衍生物形态互补,大幅度提高了电极的比表面积,增强重金属离子的检测灵敏度;

4、MOFs衍生物中含有类石墨烯组分,可以优化BDD的载流子传输路径,从而获得更快的信号响应速度。

附图说明

[0016] 图1为本发明提供的基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极的结构示意图;

图2为本发明提供的基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极的三维模型图;

图3为本发明提供的基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极与现有的BDD电极的差分脉冲溶出伏安曲线。

具体实施方式

[0017] 为了便于理解本发明,下面结合附图和具体实施例,对本发明进行更详细的说明。附图中给出了本发明的较佳的实施例。但是,本发明可以以许多不同的形式来实现,并不限于本说明书所描述的实施例。相反地,提供这些实施例的目的是使对本发明公开内容的理解更加透彻全面。

[0018] 实施例1 本发明提供了一种基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极,如图1所示,该电极由下到上依次包括电极多孔基底A、MOFs衍生碳基阵列B和硼掺杂金刚石膜C。其中MOFs衍生碳基阵列在电极多孔基底上的排列方式如图2所示。

[0019] 本实施例中多孔电极基底A为泡沫镍,MOFs衍生碳基阵列B由原位MOFs热解获得,MOFs衍生碳基阵列B的厚度约为5μm,硼掺杂金刚石膜C与MOFs衍生碳基阵列B具有相似形

态,硼掺杂金刚石膜C的厚度约为2 μm 。

[0020] 实施例2 本实施例提供一种基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极的制备方法,包括如下步骤:

(1)多孔电极基底的表面预处理:顺序采用物理抛光、后化学清洗的方法,对多孔电极基底表面进行清理。物理抛光包括砂纸和抛光布抛光,化学清洗包括稀盐酸水溶液、超纯水、无水乙醇各超声清洗10分钟。

[0021] (2)采用水热/溶剂热的方法,在多孔电极基底表面原位生长MOFs阵列,本实施例中,以硝酸锌为金属源,以二甲基咪唑为有机配体,在水热/溶剂热条件下合成 MOFs 阵列。其中,硝酸锌与二甲基咪唑的摩尔配比为1:4;体系 pH为5.0,反应温度为85 $^{\circ}\text{C}$ 。制备出的MOFs 阵列如图1中B所示。

[0022] 通过改变基底和反应物类型、溶剂配比、体系 pH、反应温度等实验参数,可以调控MOFs 阵列的具体结构。

[0023] (3)采用热解法,将MOFs阵列转化为碳基模板。该步骤在管式炉中进行,在氩和氢混合气氛下,900 $^{\circ}\text{C}$ 热解步骤(2)制备的MOFs 阵列,使其转化为多孔碳骨架。

[0024] (4)采用热丝化学气相沉积的方法,在MOFs衍生碳基阵列上沉积硼掺杂金刚石膜,该步骤使用甲烷、氢气、三甲基硼烷,热丝15根,电流250A,沉积气压3Kpa,沉积硼掺杂金刚石膜。最终制备的基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极如图1所示。

[0025] 实施例3 本实施例提供一种基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极的制备方法,包括如下步骤:

(1)多孔电极基底的表面预处理:顺序采用物理抛光、后化学清洗的方法,对多孔电极基底表面进行清理。物理抛光包括砂纸和抛光布抛光,化学清洗包括稀盐酸水溶液、超纯水、无水乙醇各超声清洗10分钟。

[0026] (2)采用水热/溶剂热的方法,在多孔电极基底表面原位生长MOFs阵列,本实施例中,以硝酸镍为金属源,以对苯二甲酸为有机配体,在水热/溶剂热条件下合成 MOFs 阵列。其中,硝酸镍与对苯二甲酸的摩尔配比为1:2;体系 pH为5.5,反应温度为120 $^{\circ}\text{C}$ 。制备出的MOFs 阵列如图1中B所示。

[0027] 通过改变基底和反应物类型、溶剂配比、体系 pH、反应温度等实验参数,可以调控MOFs 阵列的具体结构。

[0028] (3)采用热解法,将MOFs阵列转化为碳基模板。该步骤在管式炉中进行,在氩和氢混合气氛下,900 $^{\circ}\text{C}$ 热解步骤(2)制备的MOFs 阵列,使其转化为多孔碳骨架。

[0029] (4)采用热丝化学气相沉积的方法,在MOFs衍生碳基阵列上沉积硼掺杂金刚石膜,该步骤使用甲烷、氢气、三甲基硼烷,热丝15根,电流250A,沉积气压3Kpa,沉积硼掺杂金刚石膜。最终制备的基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极如图1所示。

[0030] 实施例4 本实施例提供一种基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极的制备方法,包括如下步骤:

(1)多孔电极基底的表面预处理:顺序采用物理抛光、后化学清洗的方法,对多孔电极基底表面进行清理。物理抛光包括砂纸和抛光布抛光,化学清洗包括稀盐酸水溶液、超纯水、无水乙醇各超声清洗10分钟。

[0031] (2)采用水热/溶剂热的方法,在多孔电极基底表面原位生长MOFs阵列,本实施例

中,以氯化铜为金属源,以均苯三甲酸为有机配体,在水热/溶剂热条件下合成 MOFs 阵列。其中,氯化铜与均苯三甲酸的摩尔配比为1:1.5;体系pH为7.0,反应温度为160℃。制备出的 MOFs 阵列如图1中B所示。

[0032] 通过改变基底和反应物类型、溶剂配比、体系pH、反应温度等实验参数,可以调控 MOFs 阵列的具体结构。

[0033] (3)采用热解法,将MOFs阵列转化为碳基模板。该步骤在管式炉中进行,在氩和氢混合气氛下,900℃热解步骤(2)制备的MOFs 阵列,使其转化为多孔碳骨架。

[0034] (4)采用热丝化学气相沉积的方法,在MOFs衍生碳基阵列上沉积硼掺杂金刚石膜,该步骤使用甲烷、氢气、三甲基硼烷,热丝15根,电流250A,沉积气压3Kpa,沉积硼掺杂金刚石膜。最终制备的基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极如图1所示。

[0035] 实施例5 采用本发明提供的基于MOFs衍生碳基模板的BDD纳米阵列电极进行测试,以传统的BDD电极作为对比例,如图3所示,对于同等浓度的重金属离子(50 $\mu\text{g L}^{-1}$),本发明的电极显示出更强的溶出电流信号,这源于本发明电极的特殊结构,使得电活性比表面积增大以及类石墨烯组分的电荷传输增效。

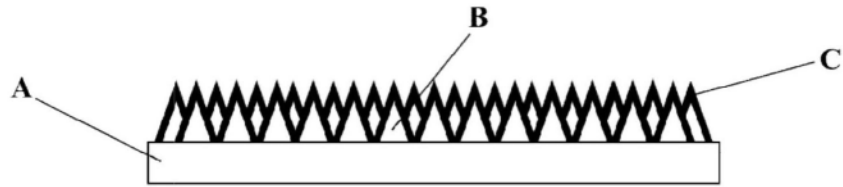


图1

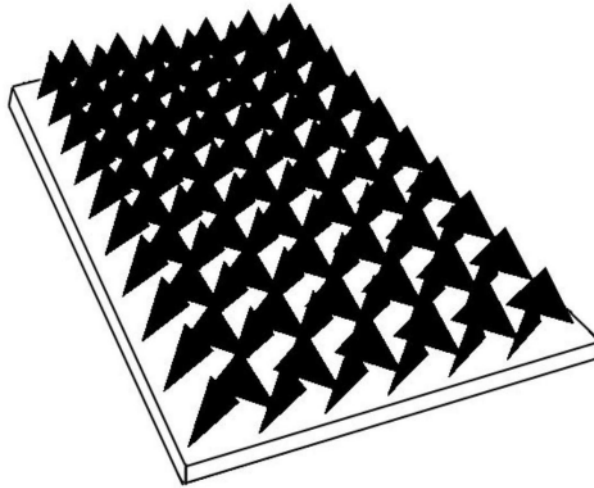


图2

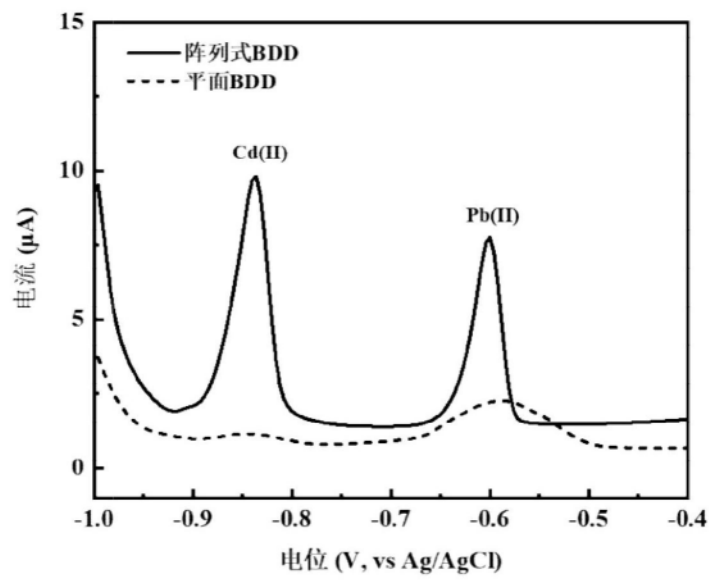


图3