



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110624552 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 08

(21) 申请号 201911016551.6

C07C 215/76 (2006.01)

(22) 申请日 2019.10.24

C01B 32/198 (2017.01)

C01B 32/184 (2017.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110624552 A

(43) 申请公布日 2019.12.31

(73) 专利权人 南京苏展智能科技有限公司

地址 210000 江苏省南京市仙林大学城羊山北路1号

(72) 发明人 马延文 蒋旭 晏少侠

(74) 专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任公司 32112

专利代理师 赵青霞

(56) 对比文件

CN 104028272 A, 2014.09.10

US 2014154770 A1, 2014.06.05

US 2017341939 A1, 2017.11.30

CN 103007963 A, 2013.04.03

US 2013252135 A1, 2013.09.26

CN 108355661 A, 2018.08.03

审查员 孙玉乾

(51) Int. Cl.

B01J 23/755 (2006.01)

C07C 213/02 (2006.01)

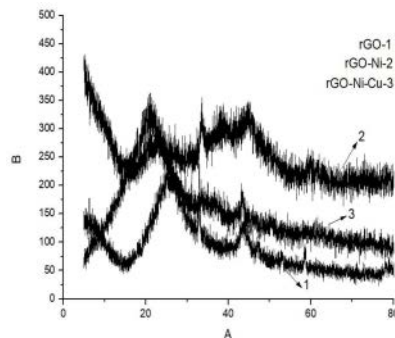
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种石墨烯纳米金属复合材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种石墨烯纳米金属复合材料的制备方法,经过三步实现最终石墨烯纳米金属复合材料的制备:第一步,将天然鳞片石墨制备成大片径氧化石墨烯;第二步,以大片径氧化石墨烯作为载体,制备成还原氧化石墨烯与镍的复合体即Ni/rGO;第三步,在Ni/rGO的基础上制备出含有一定铜纳米粒子的石墨烯纳米金属复合材料即Cu@Ni/rGO。该制备方法不仅可以提高所得复合材料作为催化剂的性能,还能够降低合成该类型材料的成本。



1. 一种石墨烯纳米金属复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 化学法制备大片径氧化石墨烯:取天然鳞片石墨采用改进的Hummers法进行一阶插层制备大片径氧化石墨烯;

所述天然鳞片石墨的目数为50-325目;

所述改进的Hummers法为:采用98wt%的浓 H_2SO_4 和 $NaNO_3$ 体系,以 $KMnO_4$ 为氧化剂,在 $<10^\circ C$, $30-50^\circ C$, $80-95^\circ C$ 三个反应温度阶段进行氧化反应,每个温度阶段的反应时间分别为6-12h, 2-8h, 0.5-2h;在上述的中温及高温阶段分别用去离子水将反应液稀释,使体系中浓硫酸体积为溶液总体积的20-35%及10-15%,加入30wt%双氧水,继续反应1-2h;用去离子水洗至中性,真空干燥,即得大片径氧化石墨烯;

进行氧化反应之前,在小于 $10^\circ C$ 的低温下将天然鳞片石墨单独置于浓 H_2SO_4 中超声预处理6h;

每1g天然鳞片石墨加入30-100ml浓 H_2SO_4 , 0.5-2g $NaNO_3$, 4-10g $KMnO_4$, 5-20ml双氧水;

所述大片径氧化石墨烯的片径尺寸为5-30 μm ;

(2) Ni/rGO的制备:向步骤(1)制备得到的大片径氧化石墨烯中加入去离子水,制备得到浓度为0.5-2mg/ml的GO水分散液;每取100ml GO水分散液,加入0.5-2g的Ni源,反应温度逐渐上升至 $70-85^\circ C$,缓慢加入12-30g还原剂A,并持续搅拌20-40min,缓慢加入10-30ml 1M NaOH溶液,搅拌1.5-3h;反应完成后,产物用去离子水和乙醇清洗分离,去除杂质,干燥得到Ni/rGO;

所述还原剂A为水合肼、六亚甲基四胺、邻羟基苯胺或盐酸羟胺中的一种或几种;

(3) Cu@Ni/ rGO的合成:向步骤(2)制备得到的Ni/rGO中加入去离子水,制备得到浓度为0.5-4mg/ml的Ni/rGO的水溶液;将Ni/rGO的水溶液进行超声,每100ml Ni/rGO的水溶液,加入0.2-0.8g铜源,搅拌10-30min;在上述溶液中加入10-30ml 1M NaOH溶液,调整体系pH,常温搅拌10-30min;搅拌后的沉淀物经分离重新分散到去离子水中超声,缓慢加入2-8g还原剂B,搅拌20-40min;反应完全后的产物经过滤,洗涤,在室温下干燥,即得Cu@Ni/ rGO纳米复合材料;

所述还原剂B为硼氢化钠、甲醛、次磷酸钠或二氧化硫脲中的一种或者几种。

2. 根据权利要求1所述的石墨烯纳米金属复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述Ni源为氯化镍、硝酸镍、硫酸镍及其含水化合物中的任一种。

3. 根据权利要求1所述的石墨烯纳米金属复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述铜源为氯化铜、硝酸铜、硫酸铜及其含水化合物中的任一种。

一种石墨烯纳米金属复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机纳米金属复合材料制备技术领域,具体涉及一种石墨烯纳米金属复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 石墨烯是一种单层碳原子紧密堆积的二维蜂窝状晶格结构的碳纳米新型材料,是由碳原子以SP²杂化轨道组成;自发现以来,由于其具有优异的力学、热学、光学、电学性能,目前对其的研究十分广泛,包括对其金属纳米复合材料的研究。同时纳米金属粒子由于其特殊的结构也展现出特殊的性质,常用于超级电容、导电浆料、高性能电极材料、表面导电涂层,催化剂等,其中作为催化剂的研究是近年来的热点。

[0003] 但纳米金属粒子目前多以贵金属为主,贵金属由于价格昂贵、资源有限,并不适用于工业化应用,因此考虑采用非贵金属来改善现状。在所有的纳米非贵金属催化剂中,镍的催化活性最高,能够与贵金属铂等材料相媲美,而且价格方面较低。但是,镍的单独使用在催化方面仍然存在一些问题,如积碳效应。单独使用纳米金属材料由于其粒径小、比表面积大,极易团聚也限制了其应用。目前对于该问题的研究主要以双金属催化的思路进行,双金属纳米粒子能够改变金属基体的几何和电子效应等,一般会带来比单金属纳米材料更优越的催化性能。

[0004] 目前对于纯非贵金属的纳米材料的研究较少,有研究指出一定含量的铜纳米粒子的引入,能够改变镍原子的电子效应,有利于提高其催化活性。因此需要将无机纳米材料作为功能性填料的方式与其他基体相结合制备出新型的功能性材料,结合目前石墨烯的研究的深入,将其作为纳米金属材料的基体的潜力已经日趋显著,即石墨烯纳米金属复合材料。

[0005] 无机纳米金属复合材料目前的制备方法大致分为非原位杂化法和原位结晶法。其中非原位杂化法往往需要引入新的其他材料,多数以有机材料来达到表面改性的状态,再混合以达到无机材料之间的有效结合。此方法可预先选择功能化的纳米材料,而且适用范围广,但在纳米材料表面的覆盖度可能无法保证均匀,且对于第三种材料的引入本身也会影响纳米材料的性能。而采用原位结晶法,既可以避免表面活性剂的影响,同时也能制备出覆盖均匀的纳米材料。

[0006] 目前为止,以石墨烯纳米片作为载体所制备的石墨烯纳米金属复合材料,不仅在催化剂方面能够有效的提高无机纳米粒子的应用效果,而且在能量储存、生物材料、电子器件、传感器等领域也具有广阔的应用前景。因此,研究石墨烯纳米金属复合材料的制备方法具有重要的意义。

发明内容

[0007] 发明目的:本发明目的在于针对现有技术的不足,提供一种石墨烯纳米金属复合材料的制备方法,该制备方法不仅可以提高所得复合材料作为催化剂的性能,还能够降低合成该类型材料的成本。

[0008] 技术方案:本发明的目的通过下述技术方案实现:

[0009] 本发明提供了一种石墨烯纳米金属复合材料的制备方法。经过三步实现最终石墨烯纳米金属复合材料的制备:第一步,将天然鳞片石墨制备成大片径氧化石墨烯;第二步,以大片径氧化石墨烯作为载体,制备成还原氧化石墨烯与镍的复合体即Ni/rGO;第三步,在Ni/rGO的基础上制备出含有一定铜纳米粒子的石墨烯纳米金属复合材料即Cu@Ni/rGO。

[0010] 本发明以大片径石墨烯作为载体,铜镍颗粒合金作为催化主体,利用化学法制备的石墨烯会存在一定的含氧官能团的特征,为金属纳米颗粒成核提供有效的锚点,从而有利于其生长并形成纳米复合材料。具体的过程为以改进hummer法制备出合适的大片径氧化石墨烯,再利用水热还原的方式先后将镍纳米颗粒及铜纳米颗粒接入在石墨烯的体系中。该方法形成的纳米复合材料,因纳米金属颗粒在石墨烯表面吸附的成键特征呈现出很强的共价键行为,使该纳米复合材料具有较强的热力学稳定性及提高其表面的覆盖均匀度,进而提高其催化活性。

[0011] 具体的说,本发明制备方法包括以下步骤:

[0012] (1) 化学法制备大片径氧化石墨烯:取天然鳞片石墨采用改进的Hummers法进行一阶插层制备大片径氧化石墨烯;

[0013] (2) Ni/rGO的制备:向步骤(1)制备得到的大片径氧化石墨烯中加入去离子水,制备得到浓度为0.5-2mg/ml的GO水分散液;每取100ml GO水分散液,加入0.5-2g的Ni源,反应温度逐渐上升至70-85℃,缓慢加入12-30g还原剂A,并持续搅拌20-40min,缓慢加入10-30ml 1M NaOH溶液,搅拌1.5-3h;反应完成后,产物用去离子水和乙醇清洗分离,去除杂质,干燥得到Ni/rGO;

[0014] (3) Cu@Ni/rGO的合成:向步骤(2)制备得到的Ni/rGO中加入去离子水,制备得到浓度为0.5-4mg/ml的Ni/rGO的水溶液;将Ni/rGO的水溶液进行超声,每100mlNi/rGO的水溶液,加入0.2-0.8g铜源,搅拌10-30min;在上述溶液中加入10-30ml 1MNaOH溶液,调整体系pH,常温搅拌10-30min;搅拌后的沉淀物经分离重新分散到去离子水中超声,缓慢加入2-8g还原剂B,搅拌20-40min;反应完全后的产物经过滤,洗涤,在室温下干燥,即得Cu@Ni/rGO纳米复合材料。

[0015] 本发明步骤(1)采用氧化法对石墨进行一阶插层进而制备得到纳米氧化石墨,最后转变为大片径氧化石墨烯;所述一阶插层是指在石墨每层原子层之间实现插层,石墨原子层的层间距增加;一阶插层进而制备得到纳米氧化石墨是指纳米石墨在氧化剂作用下实现在每个石墨原子层之间引入含氧基团,使原子层层间距增大,含氧官能团为羟基、环氧基、羧基和羰基。

[0016] 本发明中,石墨烯纳米金属复合材料的制备采用了原位结晶法,不仅可以克服石墨烯层间巨大的范德华力,防止其片层间团聚,同时由于化学法制备石墨烯会存在一定的含氧官能团,可为金属纳米颗粒结晶成核提供锚点,利用第一性原理我们得知过渡金属在石墨烯表面吸附的成键特征呈现出很强的共价键行为,具有很好的热力学稳定性,这种超常的热力学稳定性以及特殊的生长形貌可以大幅度提高表面的覆盖均匀度,并提高其表面催化性能。本发明中所采用的还原剂在还原材料的同时,也可以作为其表面活性保护剂。

[0017] 本发明步骤(1)中,所述天然鳞片石墨的目数为50-325目。

[0018] 本发明步骤(1)中,所述改进的Hummers法为:采用98wt%的浓H₂SO₄和NaNO₃体系,

以 KMnO_4 为氧化剂,在 $<10^\circ\text{C}$, $30-50^\circ\text{C}$, $80-95^\circ\text{C}$ 三个反应温度阶段进行氧化反应,每个温度阶段的反应时间分别为6-12h,2-8h,0.5-2h;在上述的中温及高温阶段分别用去离子水将反应液稀释,使体系中浓硫酸体积为溶液总体积的20-35%及10-15%,加入30wt%双氧水,继续反应1-2h;用去离子水洗至中性,真空干燥,即得大片径氧化石墨烯。大片径氧化石墨烯单片能够负载更多的纳米颗粒,同时研究发现吸附的过渡金属对于石墨烯晶格的影响较大,可形成较强的相互作用,同时依据密度泛函理论的第一性原理可知过渡金属吸附原子在石墨烯表面生长形成较高的金属岛密度和热力学稳定性的纳米粒子,这些均对于表面的催化十分有利。

[0019] 本发明中,所述大片径氧化石墨烯的片径尺寸为5-30 μm 。

[0020] 本发明进行氧化反应之前,在小于 10°C 的低温下将天然鳞片石墨单独置于浓 H_2SO_4 中超声预处理6h,能够得到充分混合均匀的石墨。

[0021] 天然鳞片石墨与各物料的投料情况为:每1g天然鳞片石墨加入30-100ml浓 H_2SO_4 ,0.5-2g NaNO_3 ,4-10g KMnO_4 ,5-20mL双氧水。

[0022] 本发明步骤(2)中所述Ni源为氯化镍,硝酸镍、硫酸镍及其含水化合物中的任一种。

[0023] 步骤(2)中所述还原剂A为水合肼、六亚甲基四胺、邻羟基苯胺或盐酸羟胺中的一种或几种。

[0024] 本发明步骤(3)中所述Cu源为氯化铜、硝酸铜、硫酸铜及其含水化合物中的任一种。

[0025] 步骤(3)中所述还原剂B为硼氢化钠、甲醛、次磷酸钠或二氧化硫脲中的一种或者几种。

[0026] 步骤(3)中所述搅拌后的沉淀物分离洗涤再进行下一步反应,以提高反应的可靠性。

[0027] 有益效果:

[0028] (1)本发明通过三步实现了含有石墨烯基的非贵金属铜镍合金纳米复合材料的制备,制备方法简单易行,降低了合成该类型材料的成本;将石墨烯制备为大片径氧化石墨烯,一定程度上提高了石墨烯的负载量,提高了其催化效果。

[0029] (2)本发明解决了石墨烯分散性较差的问题,因含有一定的亲水基团,提高了材料的应用范围。

[0030] (3)本发明石墨烯与金属纳米材料的复合极大的提高了单纯金属材料的催化性能。

[0031] (4)本发明所得到的石墨烯与金属纳米材料,其金属为常规金属,降低了材料的成本,同时双金属对于材料的性能提高具有较强的协同效应。

附图说明

[0032] 图1为本发明实施例1制备的大片径GO的XRD图谱;

[0033] 图2为本发明实施例1制备的rGO,rGO-Ni,rGO-Ni-Cu的XRD图谱;

[0034] 图3为本发明实施例1制备的GO,rGO,rGO-Ni,rGO-Ni-Cu的XPS图谱;其中,图①为大片径GO的XPS图谱,图②为rGO的XPS图谱,图③为rGO-Ni的XPS图谱,图④为rGO-Ni-Cu的

XPS图谱；

[0035] 图4为本发明实施例1制备的大片径GO的TEM图；

[0036] 图5为本发明实施例1制备的rGO-Ni-Cu纳米复合材料的TEM图。

具体实施方式

[0037] 下面通过具体实施例和附图对本发明技术方案进行详细说明,但是本发明的保护范围不局限于所述实施例。

[0038] 实施例1

[0039] 第一步:采用改进的Hummers法制备大片径氧化石墨烯,取98wt%的浓硫酸100ml,搅拌加入1g 50目的天然鳞片石墨,对其进行低于10℃的低温超声预处理,时长6h;之后加入0.5g的硝酸钠,控制反应液温度在10℃以下,缓慢加入4g KMnO_4 粉体,搅拌反应6h;再将温度升至30℃,反应8h;再加入185ml去离子水,将反应物温度提高到80℃,反应0.5h;用382ml去离子水将反应液稀释后,再加5ml 30wt%的 H_2O_2 ,搅拌2h;最后用去离子水洗涤至中性,40℃真空干燥12h,即所得大片径氧化石墨烯1.1g,片径在5-15 μm 。

[0040] 第二步:采用第一步制得的大片径氧化石墨烯GO,用去离子水制备100ml GO水分散液(2mg/ml)放入四颈圆底烧瓶机械搅拌。加入2g的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,反应温度逐渐上升到85℃。进一步缓慢加入30g水合肼并持续搅拌40min。最后,缓慢加入30ml NaOH溶液(1M),再搅拌3h。反应完成后,产物用去离子水和乙醇清洗分离,去除杂质,干燥得到Ni/rGO。

[0041] 第三步:利用上一步的物质Ni/rGO,加入去离子水制备4mg/ml Ni/rGO的水溶液100ml,超声15min,加入0.8g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 搅拌混合30min。在上述溶液中加入30ml的NaOH溶液(1M)调整体系pH,常温搅拌30min。搅拌后的沉淀物经分离重新分散到100ml去离子水中超声15min。最后缓慢加入4g二氧化硫脲,搅拌40min。反应完全后的产物经过滤,洗涤,在室温下干燥,即得Cu@Ni/rGO纳米复合材料。

[0042] 本实施例中,大片径GO的XRD图谱见图1;制备的rGO,rGO-Ni,rGO-Ni-Cu的XRD图谱见图2;制备的GO,rGO,rGO-Ni,rGO-Ni-Cu的XPS图谱见图3,其中,图①为大片径GO的XPS图谱,图②为rGO的XPS图谱,图③为rGO-Ni的XPS图谱,图④为rGO-Ni-Cu的XPS图谱;制备的大片径GO的TEM图见图4;;制备的rGO-Ni-Cu纳米复合材料的TEM图见图5。

[0043] 将本实施例制备的rGO-Cu-Ni纳米复合材料进行催化活性实验:

[0044] Cu/rGO纳米复合材料的制备方法:

[0045] 采用本实施例第一步制得的大片径氧化石墨烯GO,用去离子水制备100ml GO水分散液(2mg/ml)放入四颈圆底烧瓶机械搅拌。加入0.8g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 搅拌混合30min。在上述溶液中加入30ml的NaOH溶液(1M)调整体系pH,常温搅拌30min。搅拌后的沉淀物经分离重新分散到100ml去离子水中超声15min。最后缓慢加入4g二氧化硫脲,搅拌40min。反应完全后的产物经过滤,洗涤,在室温下干燥,即得Cu/rGO纳米复合材料。

[0046] 取10ml的(1.0mM)的对硝基苯酚和3.5mM NaBH_4 到烧杯中,混合均匀,常温下超声2min之后,加入50mg本实施例制备的催化剂:rGO-Cu-Ni纳米复合材料,再超声均匀,开始在常温下反应10min。测试对硝基苯酚的含量,得出参与反应的对硝基苯酚的比例。通过对rGO-Cu,rGO-Ni,rGO-Cu-Ni三种纳米复合材料的测试,发现参与催化反应的对硝基苯酚的量分别占65.4%,85.5%,99.3%。实验证明:本发明rGO-Cu-Ni复合材料的催化活性强于单

个金属铜和镍复合材料的催化活性,且催化活性强。

[0047] 实施例2

[0048] 第一步:采用改进的Hummers法制备大片径氧化石墨烯,取98wt%的浓硫酸30ml,搅拌加入1g 325目的天然鳞片石墨,对其进行低于10℃的低温超声预处理,时长6h;之后加入2g的硝酸钠,控制反应液温度在10℃以下,缓慢加入10g KMnO_4 粉体,搅拌反应12h;再将温度升至30℃,反应2h;再加入120ml去离子水,将反应物温度提高到95℃,反应1h;用150ml去离子水将反应液稀释后,再加20ml 30wt%的 H_2O_2 ,搅拌2h;最后用去离子水洗涤至中性,40℃真空干燥12h,即所得大片径氧化石墨烯1.35g,片径在20-30 μm 。

[0049] 第二步:采用第一步制得的大片径氧化石墨烯G0,用去离子水制备100ml G0水分散液(0.5mg/ml)放入四颈圆底烧瓶机械搅拌。加入0.5g的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,反应温度逐渐上升到70℃。进一步缓慢加入12g邻羟基苯胺,并持续搅拌20min。最后,缓慢加入10ml NaOH溶液(1M),再搅拌1.5h。反应完成后,产物用去离子水和乙醇清洗分离,去除杂质,干燥得到Ni/rGO。

[0050] 第三步:利用上一步的物质Ni/rGO,加入去离子水制备0.5mg/ml Ni/rGO的水溶液100ml,超声15min,加入0.2g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 搅拌混合10min。在上述溶液中加入10ml的NaOH溶液(1M)调整体系pH,常温搅拌10min。搅拌后的沉淀物经分离重新分散到100ml去离子水中超声15min。最后缓慢加入2g次磷酸钠,搅拌20min。反应完全后的产物经过滤,洗涤,在室温下干燥,即得Cu@Ni/rGO纳米复合材料。

[0051] 将本实施例制备的rGO-Cu-Ni纳米复合材料进行催化活性实验:

[0052] Cu/rGO纳米复合材料的制备方法:

[0053] 采用第一步制得的大片径氧化石墨烯G0,用去离子水制备100ml G0水分散液(0.5mg/ml)放入四颈圆底烧瓶机械搅拌。加入0.2g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 搅拌混合10min。在上述溶液中加入10ml的NaOH溶液(1M)调整体系pH,常温搅拌10min。搅拌后的沉淀物经分离重新分散到25ml去离子水中超声15min。最后缓慢加入2g次磷酸钠,搅拌20min。反应完全后的产物经过滤,洗涤,在室温下干燥,即得Cu/rGO纳米复合材料。

[0054] 取10ml的(1.0mM)的对硝基苯酚和3.5mM NaBH_4 到烧杯中,混合均匀,常温下超声2min之后,加入50mg本实施例制备的催化剂:rGO-Cu-Ni纳米复合材料,再超声均匀,开始在常温下反应10min。测试对硝基苯酚的含量,得出参与反应的对硝基苯酚的比例。通过对rGO-Cu,rGO-Ni,rGO-Cu-Ni三种纳米复合材料的测试,发现参与催化反应的对硝基苯酚的量分别占55.6%,75.5%,95.3%。实验证明:本发明rGO-Cu-Ni复合材料的催化活性强于单个金属铜和镍复合材料的催化活性,且催化活性强。

[0055] 实施例3

[0056] 第一步:采用改进的Hummers法制备大片径氧化石墨烯,取98wt%的浓硫酸80ml,搅拌加入1g 100目的天然鳞片石墨,对其进行低于10℃的低温超声预处理,时长6h;之后加入1.5g的硝酸钠,控制反应液温度在10℃以下,缓慢加入6g KMnO_4 粉体,搅拌反应6h;再将温度升至40℃,反应4h;再加入240ml去离子水,将反应物温度提高到90℃,反应2h;用347ml去离子水将反应液稀释后,再加15ml 30wt%的 H_2O_2 ,搅拌1h;最后用去离子水洗涤至中性,40℃真空干燥12h,即所得大片径氧化石墨烯1.2g,片径在10-20 μm 。

[0057] 第二步:采用第一步制得的大片径氧化石墨烯G0,用去离子水制备100ml G0水分

散液(1mg/ml)放入四颈圆底烧瓶机械搅拌。加入1g的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,反应温度逐渐上升到80℃。进一步缓慢加入20g六亚甲基四胺,并持续搅拌30min。最后,缓慢加入20ml NaOH溶液(1M),再搅拌2h。反应完成后,产物用去离子水和乙醇清洗分离,去除杂质,干燥得到Ni/rGO。

[0058] 第三步:利用上一步的物质Ni/rGO,加入去离子水制备2mg/ml Ni/rGO的水溶液100ml,超声15min,加入0.6g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 搅拌混合20min。在上述溶液中加入20ml的NaOH溶液(1M)调整体系pH,常温搅拌20min。搅拌后的沉淀物经分离重新分散到100ml蒸馏水中超声15分钟。最后缓慢加入8g甲醛,搅拌30min。反应完全后的产物经过滤,洗涤,在室温下干燥,即得Cu@Ni/rGO纳米复合材料。

[0059] 将本实施例制备的rGO-Cu-Ni纳米复合材料进行催化活性实验:

[0060] Cu/rGO纳米复合材料的制备方法:

[0061] 采用第一步制得的大片径氧化石墨烯GO,用去离子水制备100ml GO水分散液(1mg/ml)放入四颈圆底烧瓶机械搅拌。加入0.6g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 搅拌混合20min。在上述溶液中加入20ml的NaOH溶液(1M)调整体系pH,常温搅拌20min。搅拌后的沉淀物经分离重新分散到100ml去离子水中超声15min。最后缓慢加入6g甲醛,搅拌30min。反应完全后的产物经过滤,洗涤,在室温下干燥,即得Cu/rGO纳米复合材料。

[0062] 取10ml的(1.0mM)的对硝基苯酚和3.5mM NaBH_4 到烧杯中,混合均匀,常温下超声2min之后,加入50mg本实施例制备的催化剂:rGO-Cu-Ni纳米复合材料,再超声均匀,开始在常温下反应10min。测试对硝基苯酚的含量,得出参与反应的对硝基苯酚的比例。通过对rGO-Cu,rGO-Ni,rGO-Cu-Ni三种纳米复合材料的测试,发现参与催化反应的对硝基苯酚的量分别占60.4%,80.7%,97.6%。实验证明:本发明rGO-Cu-Ni复合材料的催化活性强于单个金属铜和镍复合材料的催化活性,且催化活性强。

[0063] 实施例4

[0064] 第一步:采用改进的Hummers法制备大片径氧化石墨烯,取98wt%的浓硫酸50ml,搅拌加入1g 200目的天然鳞片石墨,对其进行低于10℃的低温超声预处理,时长6h;之后加入1g的硝酸钠,控制反应液温度在10℃以下,缓慢加入8g KMnO_4 粉体,搅拌反应8h;再将温度升至35℃,反应6h;再加入200ml去离子水,将反应物温度提高到80℃,反应1.5h;用250ml去离子水将反应液稀释后,再加15ml 30wt%的 H_2O_2 ,搅拌1h;最后用去离子水洗涤至中性,40℃真空干燥12h,即所得大片径氧化石墨烯1.3g,片径在15-30 μm 。

[0065] 第二步:采用第一步制得的大片径氧化石墨烯GO,用去离子水制备100ml GO水分散液(1.5mg/ml)放入四颈圆底烧瓶机械搅拌。加入1.5g的 NiCl_2 ,反应温度逐渐上升到80℃。进一步缓慢加入24g盐酸羟胺,并持续搅拌30min。最后,缓慢加入20ml NaOH溶液(1M),再搅拌2.5h。反应完成后,产物用去离子水和乙醇清洗分离,去除杂质,干燥得到Ni/rGO。

[0066] 第三步:利用上一步的物质Ni/rGO,加入去离子水制备3mg/ml Ni/rGO的水溶液100ml,超声15min,加入0.6g CuCl_2 搅拌混合20min。在上述溶液中加入20ml的NaOH溶液(1M)调整体系pH,常温搅拌20min。搅拌后的沉淀物经分离重新分散到100ml蒸馏水中超声15min。最后缓慢加入2g硼氢化钠,搅拌30min。反应完全后的产物经过滤,洗涤,在室温下干燥,即得Cu@Ni/rGO纳米复合材料。

[0067] 将本实施例制备的rGO-Cu-Ni纳米复合材料进行催化活性实验:

[0068] Cu/rGO纳米复合材料的制备方法:

[0069] 采用第一步制得的大片径氧化石墨烯G0,用去离子水制备100ml G0水分散液(3mg/ml)放入四颈圆底烧瓶机械搅拌。加入0.6g CuCl_2 搅拌混合20min。在上述溶液中加入20ml的NaOH溶液(1M)调整体系pH,常温搅拌20min。搅拌后的沉淀物经分离重新分散到100ml去离子水中超声15min。最后缓慢加入2g硼氢化钠,搅拌30min。反应完全后的产物经过滤,洗涤,在室温下干燥,即得Cu/rGO纳米复合材料。

[0070] 取10ml的(1.0mM)的对硝基苯酚和3.5mM NaBH_4 到烧杯中,混合均匀,常温下超声2min之后,加入50mg本实施例制备的催化剂:rGO-Cu-Ni纳米复合材料,再超声均匀,开始在常温下反应10min。测试对硝基苯酚的含量,得出参与反应的对硝基苯酚的比例。通过对rGO-Cu,rGO-Ni,rGO-Cu-Ni三种纳米复合材料的测试,发现参与催化反应的对硝基苯酚的量分别占63.4%,82.7%,98.6%。实验证明:本发明rGO-Cu-Ni复合材料的催化活性强于单个金属铜和镍复合材料的催化活性,且催化活性强。

[0071] 实施例5

[0072] 第一步:采用改进的Hummers法制备大片径氧化石墨烯,取98wt%的浓硫酸50ml,搅拌加入1g 325目的天然鳞片石墨,对其进行低于 10°C 的低温超声预处理,时长6h;之后加入2g的硝酸钠,控制反应液温度在 10°C 以下,缓慢加入10g KMnO_4 粉体,搅拌反应12h;再将温度升至 40°C ,反应8h;再加入117ml去离子水,将反应物温度提高到 90°C ,反应1h;用333ml去离子水将反应液稀释后,再加15ml 30wt%的 H_2O_2 ,搅拌1h;最后用去离子水洗涤至中性, 40°C 真空干燥12h,即所得大片径氧化石墨烯1.4g,片径在10-30 μm 。

[0073] 第二步:采用第一步制得的大片径氧化石墨烯G0,用去离子水制备100ml G0水分散液(1mg/ml)放入四颈圆底烧瓶机械搅拌。加入2g的 NiSO_4 ,反应温度逐渐上升到 80°C 。进一步缓慢加入30g水合肼,并持续搅拌30min。最后,缓慢加入30ml NaOH溶液(1M),再搅拌3h。反应完成后,产物用去离子水和乙醇清洗分离,去除杂质,干燥得到Ni/rGO。

[0074] 第三步:利用上一步的物质Ni/rGO,加入去离子水制备2mg/ml Ni/rGO的水溶液100ml,超声15min,加0.4g CuSO_4 搅拌混合15min。在上述溶液中加入15ml的NaOH溶液(1M)调整体系pH,常温搅拌10min。搅拌后的沉淀物经分离重新分散到100ml蒸馏水中超声15min。最后缓慢加入3g硼氢化钠,搅拌30min。反应完全后的产物经过滤,洗涤,在室温下干燥,即得Cu@Ni/rGO纳米复合材料。

[0075] 将本实施例制备的rGO-Cu-Ni纳米复合材料进行催化活性实验:

[0076] Cu/rGO纳米复合材料的制备方法:

[0077] 采用第一步制得的大片径氧化石墨烯G0,用去离子水制备100ml G0水分散液(1mg/ml)放入四颈圆底烧瓶机械搅拌。加入0.4g CuSO_4 搅拌混合15min。在上述溶液中加入15ml的NaOH溶液(1M)调整体系pH,常温搅拌10min。搅拌后的沉淀物经分离重新分散到100ml去离子水中超声15min。最后缓慢加入3g硼氢化钠,搅拌30min。反应完全后的产物经过滤,洗涤,在室温下干燥,即得Cu/rGO纳米复合材料。

[0078] 取10ml的(1.0mM)的对硝基苯酚和3.5mM NaBH_4 到烧杯中,混合均匀,常温下超声2min之后,加入50mg本实施例制备的催化剂:rGO-Cu-Ni纳米复合材料,再超声均匀,开始在常温下反应10min。测试对硝基苯酚的含量,得出参与反应的对硝基苯酚的比例。通过对rGO-Cu,rGO-Ni,rGO-Cu-Ni三种纳米复合材料的测试,发现参与催化反应的对硝基苯酚的

量分别66.4%,77.6%,96.9%。实验证明:本发明rGO-Cu-Ni复合材料的催化活性强于单个金属铜和镍复合材料的催化活性,且催化活性强。

[0079] 如上所述,尽管参照特定的优选实施例已经表示和表述了本发明,但其不得解释为对本发明自身的限制。在不脱离所附权利要求定义的本发明的精神和范围前提下,可对其在形式上和细节上作出各种变化。

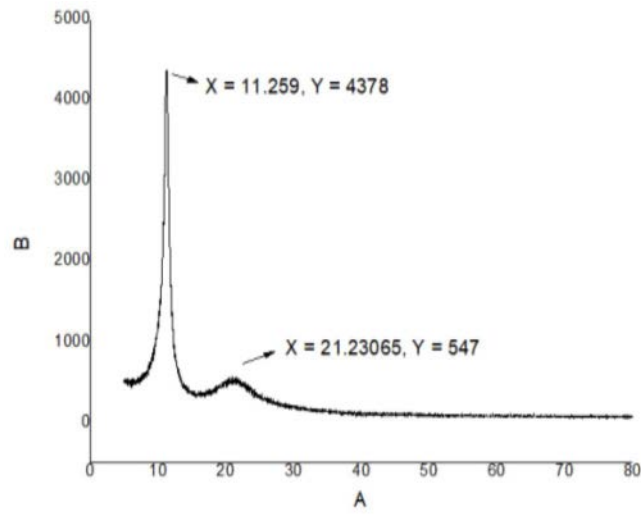


图1

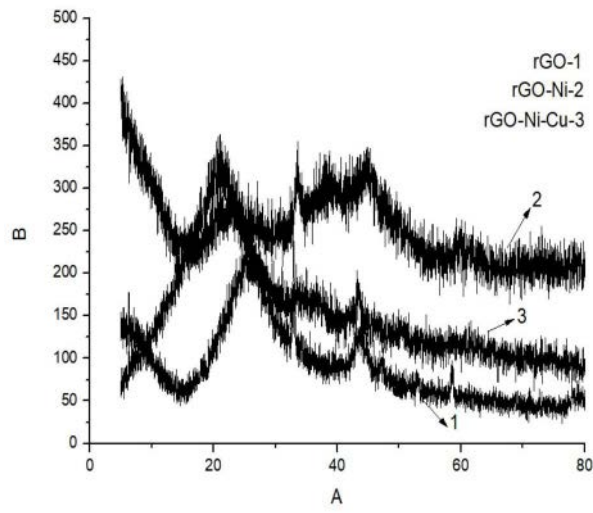


图2

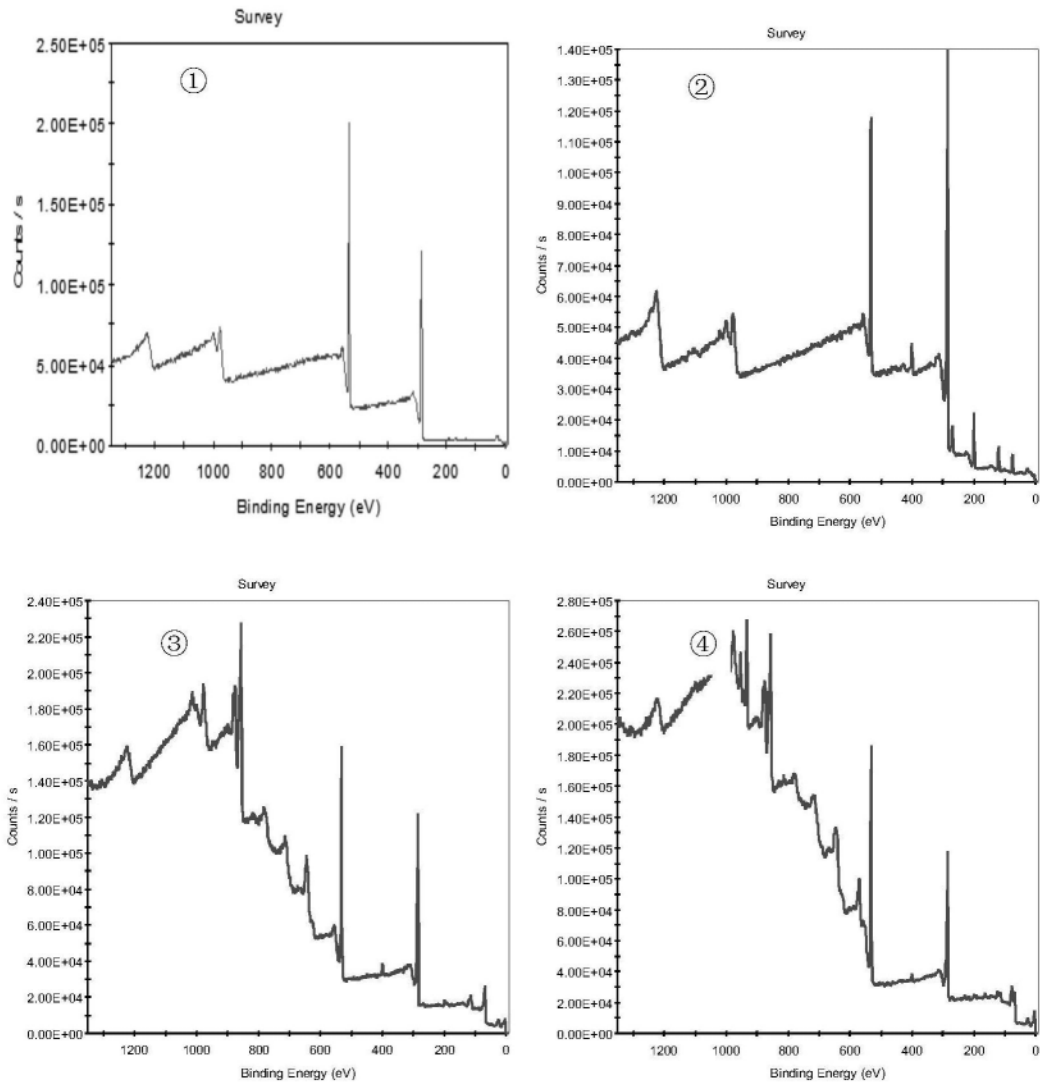


图3

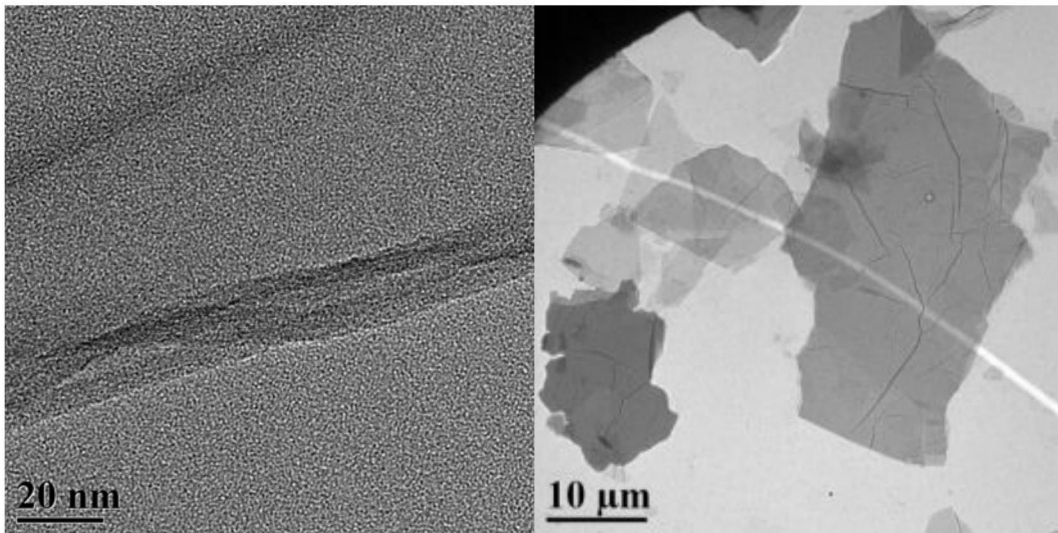


图4

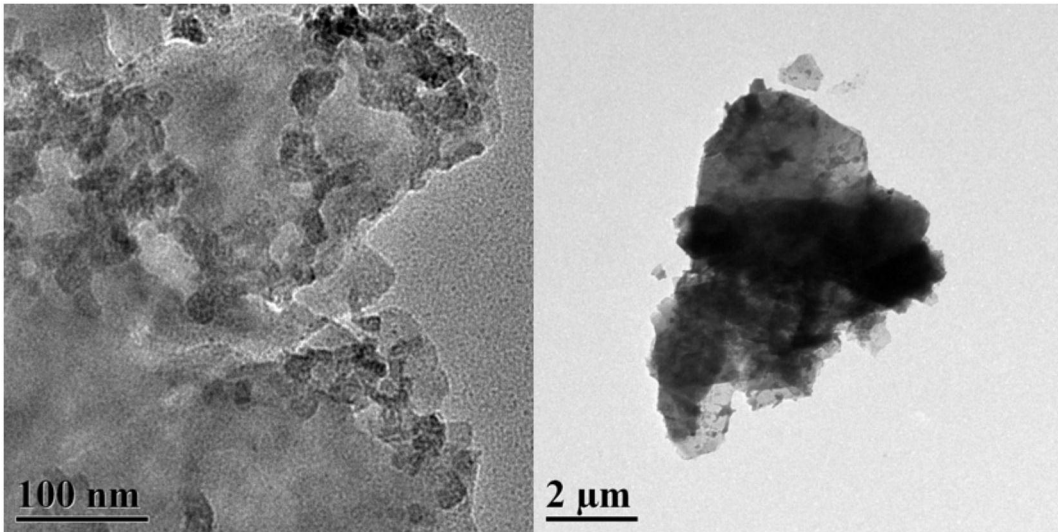


图5