**科技进步奖提名号：105-402**

|  |  |
| --- | --- |
| **项目名称** | **高性能石墨烯基纳米电极材料关键技术研发及应用** |
| **推荐单位** | **张家口科学技术局** |
| **奖励等级志愿** | **三等及以上** |
| **项目简介** | **技术领域：**无机非金属材料**主要技术内容：**传统电化学传感器寿命短、稳定性差及工业合成氨存在高耗能、高污染及单程转化率低等问题，而电催化反应对于提高电化学传感性能和电化学合成氨能源转换起着关键作用。开发经济高效的电催化剂具有重要的意义。项目组进行了高效电催化体系构建和实用化技术开发，实现了高活性石墨烯基催化剂的可控制备，大幅度提升了电化学传感器的感测能力和绿色能源的转化效率。本项目在河北省科技计划的重点支持下，由河北北方学院、中国科学院物理研究所、兰州交通大学联合攻关，经过十余年探索，开发出系列高效纳米催化剂分别用于修饰传感器电极和电化学合成氨电极，并与多家企业合作应用于电化学传感器的研制和绿色能源的高效转换，通过成果应用验证了研究成果的先进性与实用性。取得了如下自主创新成果：1.采用现代纳米掺杂、复合技术及定向创制缺陷位等方法，结合现代谱学显微技术调控前驱体微晶生长、增强活性组分与载体之间的相互作用，实现了催化剂中催化剂活性组分和催化活性位点及不同功能组分的最佳匹配，利用活性组之间的协同耦合效应有效提升了催化剂的活性和稳定性。揭示了不同构型催化剂的催化机制。降低了催化剂成本，获得了具有高活性、强稳定性和选择性的石墨烯基电极材料。满足了不同类电极对高活性催化剂的需求。2.开展有序化电极微-纳结构设计与控制制备技术研究。开展电子传输迁移行为与能量转换效率、界面兼容性与极化损失及有序化电极界面形成稳定机制研究。阐明了电极内部电子传输迁移规律与高效能量转化机制。揭示了催化剂与被探测对象之间的相互作用机理。阐明了石墨烯基材料对生物质检测的电化学传感机理。极大地缩短了设计和开发高性能新型纳米材料修饰电极的研发周期。实现了对过氧化氢的痕量和超痕量精准检测。3.研制了操作简单、低成本、高寿命、功能强大的多巴胺传感装置，很大程度地提高了电极与分析物之间的电子传递。有效放大了电化学传感器的输出信号。满足了电化学传感器广泛而重要的应用需求。为具有自主知识产权的新型生物质检测技术的开发提供科学指导和理论支撑。4.开展了催化活性高、稳定性强和成本低的石墨烯基氮还原反应电极材料。针对电催化反应目标产物，设计新型氧化/还原半反应，提高反应能量转化效率；采用原位催化剂活性位点表征技术及原位检测/监测电催化反应过程中间体的方法，充分揭示了氮还原反应过程的活性机制。阐明了催化产氨的化学反应机理和选择性调控规律。大大提高了绿色能源的转化效率，降低关键反应的生产成本。本项目获国家授权发明专利6项，发表高水平学术论文40余篇，其中7篇SCI代表性论文，他引频次162次，有 1 篇论文为ESI高被引论文。培养中青年学术带头人2名，培养硕士生12名。 |
| **主要完成单位及创新推广贡献** | 河北北方学院作为第一完成单位，负责整个项目的研发方案制定、实施和成果应用推广。学校为项目实施提供了较完善的技术支撑平台，对研究成果在企业的推广和应用提供了支持；中国科学院物理研究所为第二完成单位，拥有较完备国际一流的材料制备设备、表征仪器和大型计算服务器，对本项目的理论模拟计算、材料的精密表征及研究方案优化做出了重要贡献；兰州交通大学为第三完成单位，在增强石墨烯的电催化活性，制备工艺与活化手段以及表征技术等方面有着雄厚的研究积累，对项目创新点均作出了重要贡献。在研究工作开展期间，各单位为项目的高效执行均给予了大力支持，保证了项目顺利完成。 |
| **推广应用及经济社会效益情况** | 该技术成果自 2017年开始在多家企业推广应用，推动了企业的技术创新和设备升级，缩短了传感器的研发周期，降低了生产成本，用户满意度高；提升了企业电化学合成氨转换效率，使企业生产规模不断扩大，有效地减少了环境污染，改善了公司的生产环境，产生了良好的社会效益和经济效益。 |
| **代表性论文专著目录** |
| [1] **Y. Tian**, F. L. Wang,Y. X. Liu, F. Pang, X. Zhang\*. Green synthesis of silver nanoparticles on nitrogen-doped graphene for hydrogen peroxide detection. ***Electrochimica Acta***.(2014)146: 646–653.[2] **Y. Tian**, Y. Liu, W. P. Wang, X. Zhang, W. Peng\*. Sulfur-doped graphene supported Ag nanoparticles for nonenzymatic hydrogenperoxide detection. ***Journal of Nanoparticle Research***.(2015)17:193. [3] **K. Chu**\*, F. Wang, X. L. Zhao, X. W. Wang, Y. Tian. Electrochemical dopamine sensor based on P-doped graphene: highly active metal-free catalyst and metal catalyst support. ***Materials Science & Engineering C***. (2017)C81:452-458.[4] **K. Chu**\*, F. Wang, X. L. Zhao, X. P. Wei, X. W. Wang, Y. Tian. One-step and low-temperature synthesis of iodine-doped graphene and its multifunctional applications for hydrogen evolution reaction and electrochemical sensing. ***Electrochimica Acta***.(2017)246:1155-1162. [5] **K. Chu**\*, F. Wang, Y. Tian, Z. Wei. Phosphorus doped and defects engineered graphene for improved electrochemical sensinga:synergistic effect of dopants and defects. ***Electrochimica Acta***.(2017)231:557-564.[6] **K. Chu**\*, Y. P. Liu, Y. B. Li, H. Zhang, Y. Tian. Efficient Electrocatalytic N2 Reduction on CoO Quantum Dots. ***Journal of Materials Chemistry A***.(2019) 7:4389-4394.[7] **Y. Tian**, D. Z. Xue, K. Chu, Z. Wei\*, W. M. Liu. Metal-free N, S Co-doped Graphene for Efficient and Durable Nitrogen Reduction Reaction. [***Journal of Materials Science***](https://link.springer.com/journal/10853).(2019) 54:9088–9097. |
| **主要知识产权证明目录** |
| **发明专利：**1.专利名称：一种改性石墨烯掺杂的锰酸锂电极材料及其制备方法；专利号：ZL 2016 1 0596278.9；授权公告号：CN 106159226 B发明人：田野，魏珍，王延峰2.专利名称：一种N掺杂石墨烯生物传感器；专利号：ZL 2015 1 0660527.1；授权公告号： CN 105136890 B发明人：田野，张晓，彭伟3.专利名称：一种高灵敏度葡萄糖传感器；专利号：ZL 2015 1 0660530.3；授权公告号：CN 105181771 B发明人：张晓，田野，彭伟 |
| **主要完成人情况表（排名、姓名、技术职称、工作单位、对本项目技术创造性贡献、曾获奖励情况）** |
| **排名** | **姓名** | **技术职称** | **工作单位** | **完成单位** | **贡献** | **曾获奖情况** |
| 1 | 田野 | 教授 | 河北北方学院 | 河北北方学院 | 项目负责人，负责课题的整体实施、实验方案设计。对提名书“主要技术创新点”中所列创新点1、2、3、4做出了贡献。佐证材料为：论文1-7；专利1-3。 | 2014年获张家口市科技进步二等奖；2018年河北省科技进步三等奖 |
| 2 | 刘伍明 | 研究员 | 中国科学院物理研究所 | 中国科学院物理研究所 | 利用密度泛函理论和分子动力学模拟完成了理论模拟计算及实验方案改进，对提名书“主要技术创新点”中所列创新点1、2、3、4做出了贡献。佐证材料为：论文7 | 2010年河北省自然科学三等奖；2016年北京市科技进步一等奖；2018年河北省科技进步三等奖 |
| 3 | 褚克 | 副教授 | 兰州交通大学 | 兰州交通大学 | 完成了电极材料的电化学性能分析及催化机理研究，对提名书“主要技术创新点”中所列创新点1，2，3，4做出了贡献。佐证材料为：论文,3-6。 | 无 |
| 4 | 张晓 | 教授 | 河北北方学院 | 河北北方学院 | 完成了成果的推广应用工作，对提名书“主要技术创新点”中所列创新点1，3，4做出了贡献。佐证材料为：论文1、2；专利2。 | 2015年河北省科技进步二等奖；2017年河北省科技进步三等奖 |
| 5 | 魏珍 | 副教授 | 河北北方学院 | 河北北方学院 | 完成了材料的传感性能的实验测试及论文撰写工作对提名书“主要技术创新点”中所列创新点2,3做出了贡献。佐证材料为：论文5、7；专利1、3。 | 2018年河北省科技进步三等奖 |
| 6 | 薛大忠 | 讲师 | 河北北方学院 | 河北北方学院 | 完成了材料的XRD等表征实验测试，对提名书“主要技术创新点”中所列创新点1，2做出了贡献。佐证材料为：论文7。 | 无 |
| 7 | 王伟平 | 教授 | 河北北方学院 | 河北北方学院 | 完成了材料的制备实验。对提名书“主要技术创新点”中所列创新点1，3有贡献，旁证材料：论文2。 | 2018年河北省科技进步三等奖 |
| 8 | 刘艳霞 | 副教授 | 河北北方学院 | 河北北方学院 | 完成了材料的表征数据分析，对提名书“主要技术创新点”中所列创新点1，2有贡献，旁证材料：论文1。 | 2018年河北省科技进步三等奖 |
| 9 | 刘钰 | 讲师 | 河北北方学院 | 河北北方学院 | 完成了材料的催化机理分析，对提名书“主要技术创新点”中所列创新点1，2有贡献，旁证材料：论文2。 | 2018年河北省科技进步三等奖 |
| **完成人合作关系说明** |
| 1. 2014年9月：**田野、刘艳霞、张晓**共同发表论文“Green synthesis of silver nanoparticles on nitrogen-doped graphene for hydrogen peroxide detection, *Electrochimica Acta*.(2014)146: 646–653.”。 （见附件1.1.1）
2. 2015年4月：**田野、刘钰、王伟平、张晓**共同发表论文“Sulfur-doped graphene supported Ag nanoparticles for nonenzymatic hydrogenperoxide detection, *Journal of Nanoparticle Research*. (2015)17:193.”。（见附件1.1.2）

3. 2017年8月：**褚克、田野**共同发表论文“Electrochemical dopamine sensor based on P-doped graphene: highly active metal-free catalyst and metal catalyst support, *Materials Science & Engineering C*. (2017)C81:452-458.”（见附件1.1.4）1. 2017年3月：**褚克、田野**共同发表论文“ One-step and low-temperature synthesis of iodine-doped graphene and its multifunctional applications for hydrogen evolution reaction and electrochemical sensing.*Electrochimica Acta*.(2017)246:1155-1162”。 （见附件1.1.5）

5. 2017年2月：**褚克、田野、魏珍**共同发表论文“Phosphorus doped and defects engineered graphene for improved electrochemical sensinga:synergistic effect of dopants and defects, *Electrochimica Acta*.(2017)231:557-564.”。（见附件1.1.3）6. 2019年3月：**田野、褚克、魏珍、刘伍明**共同发表论文“ Metal-free N, S Co-doped Graphene for Efficient and Durable Nitrogen Reduction Reaction.[*Journal of Materials Science*](https://link.springer.com/journal/10853)*,*(2019) 54:9088–9097.”。 （见附件1.1.6）1. 2019年7月：**褚克、田野**共同发表论文“Efficient Electrocatalytic N2 Reduction on CoO Quantum Dots”. *Journal of Materials Chemistry* A. (2019) 7:4389-4394.”。（见附件1.1.7）
2. 2018年09月04日，**田野、张晓**合作申请发明专利“一种N掺杂石墨烯生物传感器”获得授权，专利号：ZL 2015 1 0660527.1；授权公告号：CN 105136890 B（见附件5.1.6）

9.2019年03月22日，**田野、魏珍**合作申请发明专利“一种改性石墨烯掺杂的锰酸锂电极材料及其制备方法”获得授权，专利号：ZL 2016 1 0596278.9；授权公告号：CN 106159226 B（见附件5.1.6）10.2018年09月04日，**张晓、田野**合作申请发明专利“一种高灵敏度葡萄糖传感器”获得授权，专利号：ZL 2015 1 0660530.3；授权公告号：CN 105181771 B11.2016年11月：**田野、薛大忠、张晓**共同发表论文“Enhanced electrocatalytic hydrogen evolution in graphene via defect engineering and heteroatoms co-doping.*Electrochimica Acta*.(2016)219: 781-789.”。（见附件1.1.7）12.2017年3月：**田野、魏珍、张晓、刘伍明、褚克**共同发表论文“Three-dimensional phosphorus-doped graphene as an efficient metal-free electrocatalyst for electrochemical sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*.(2017)241:584-591”。 （见附件1.1.5）13.2017年1月：**田野、魏珍、张晓、刘伍明**共同发表论文“Three-dimensional N-doped, plasma-etched graphene: Highly active metal-free catalyst for hydrogen evolution reaction. *Applied Catalysis A:General*.(2017)529:127-133”。 （见附件1.1.7）14.2017年2月：**田野、魏珍、张晓、刘伍明**共同发表论文“ S-doped graphene for effective hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*.(2017)42:4184–4192”。（见附件1.1.8）15.2018年1月-2019年12月：**田野、褚克、魏珍、王伟平**共同参与完成了河北省重点研发计划项目“掺杂石墨烯的电催化性能应用联合研究”，（18391501D），经费：30万”，已经结项验收。（见附件5.1.6） |
| **完成人合作关系情况汇总表** |
| **序号** | **合作方式** | **合作者/项目排名** | **合作时间** | **合作成果** | **备注** |
| 1 | 合著论文 | 田野/1刘艳霞/3张晓/5 | 2014年9月 | Green synthesis of silver nanoparticles on nitrogen-doped graphene for hydrogen peroxide detection,*Electrochimica Acta*.(2014)146: 646–653 |  |
| 2 | 合著论文 | 田野/1刘钰/2王伟平/3张晓/4 | 2015年4月 | Sulfur-doped graphene supported Ag nanoparticles for nonenzymatic hydrogenperoxide detection, *Journal of Nanoparticle Research*. (2015)17:193. |  |
| 3 | 合著论文 | 褚克/1田野/5 | 2017年8月 | Electrochemical dopamine sensor based on P-doped graphene: highly active metal-free catalyst and metal catalyst support, *Materials Science & Engineering C*. (2017)C81:452-458 |  |
| 4 | 合著论文 | 褚克/1田野/6 | 2017年3月 | One-step and low-temperature synthesis of iodine-doped graphene and its multifunctional applications for hydrogen evolution reaction and electrochemical sensing.*Electrochimica Acta*.(2017)246:1155-1162 |  |
| 5 | 合著论文 | 褚克/1田野/3魏珍/4 | 2017年2月 | Phosphorus doped and defects engineered graphene for improved electrochemical sensinga:synergistic effect of dopants and defects, *Electrochimica Acta*.(2017)231:557-564. |  |
| 6 | 合著论文 | 褚克/1田野/5 | 2019年7月 | Efficient Electrocatalytic N2 Reduction on CoO Quantum Dots”. *Journal of Materials Chemistry* A. (2019) 7:4389-4394. |  |
| 7 | 合著论文 | 田野/1薛大忠/2褚克/3魏珍/4刘伍明/5 | 2019年3月 | Metal-free N, S Co-doped Graphene for Efficient and Durable Nitrogen Reduction Reaction.[*Journal of Materials Science*](https://link.springer.com/journal/10853)*,*(2019) 54:9088–9097. |  |
| 8 | 合作发明专利 | 田野/1张晓/2 | 2018年09月04日 | 一种N掺杂石墨烯生物传感器”获得授权，专利号：ZL 2015 1 0660527.1；授权公告号：CN 105136890 B |  |
| 9 | 合作发明专利 | 田野/1魏珍/2 | 2019年03月22日 | “一种改性石墨烯掺杂的锰酸锂电极材料及其制备方法”获得授权，专利号：ZL 2016 1 0596278.9；授权公告号：CN 106159226 B |  |
| 10 | 合作发明专利 | 张晓/1田野/2 | 2018年09月04日 | “一种高灵敏度葡萄糖传感器”获得授权，专利号：ZL 2015 1 0660530.3；授权公告号：CN 105181771 B |  |
| 11 | 合著论文 | 田野/1薛大忠/2张晓/3 | 2016年11月 | Enhanced electrocatalytic hydrogen evolution in graphene via defect engineering and heteroatoms co-doping.*Electrochimica Acta*.(2016)219: 781-789. |  |
| 12 | 合著论文 | 田野/1魏珍/2张晓/5刘伍明/6褚克/7 | 2017年3月 | Three-dimensional phosphorus-doped graphene as an efficient metal-free electrocatalyst for electrochemical sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*.(2017)241:584-591 |  |
| 13 | 合著论文 | 田野/1魏珍/5张晓/6刘伍明/7 | 2017年1月 | Three-dimensional N-doped, plasma-etched graphene: Highly active metal-free catalyst for hydrogen evolution reaction. *Applied Catalysis A:General*.(2017)529:127-133 |  |
| 14 | 合著论文 | 田野/1魏珍/2张晓/5刘伍明/6 | 2017年2月 | Plasma-etched,S-doped graphene for effective hydrogen evolution reaction. *International* Journal *of Hydrogen Energy*.(2017)42:4184–4192 |  |
| 15 | 合作项目 | 田野/1褚克/2魏珍/4王伟平/6 | 2018年1月-2019年12月 | 共同参与完成了河北省重点研发计划项目“掺杂石墨烯的电催化性能应用联合研究”，（18391501D），经费：30万”，已经结项验收。 |  |
|  |