



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113019447 B

(45) 授权公告日 2022.03.18

(21) 申请号 202110246220.2

C08L 79/02 (2006.01)

(22) 申请日 2021.03.05

审查员 李素燕

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113019447 A

(43) 申请公布日 2021.06.25

(73) 专利权人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路130号

(72) 发明人 周亮 雷菊英 蔡燕楠 丁宁恺

刘勇弟 张金龙

(51) Int. Cl.

B01J 31/06 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C07H 19/207 (2006.01)

C07H 1/00 (2006.01)

C08L 61/06 (2006.01)

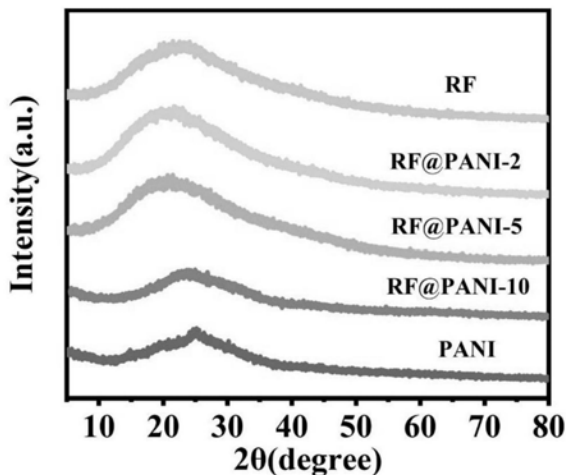
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种核壳结构的聚苯胺包覆酚醛树脂催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种基于酚醛树脂材料上包覆聚苯胺的催化剂及其制备方法,该催化剂在光催化再生烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NADH)中得到良好的应用。本发明通过光沉积法,在酚醛树脂表面光沉积聚苯胺物质,即得到聚苯胺包覆酚醛树脂材料的核壳结构催化剂。本发明所述方法可以通过简单的改变物质的量来改变核壳结构的内核直径以及壳层厚度,制备的核壳结构聚苯胺包覆酚醛树脂材料具有快速传递电子空穴和特殊的带隙结构,表现出优异的催化活性。通过将其应用于光催化再生NADH体系,发现高效的再生效率,并以非金属的特性较之其他昂贵的金属材料,有更低的经济成本和良好的催化活性。



1. 一种聚苯胺包覆酚醛树脂核壳结构复合材料的制备方法,其特征在于,步骤如下:

1) 将间苯二酚、甲醛作为酚醛树脂单体加入到含无水乙醇的水溶液A中混合搅拌,加入氨水作为活性位点引发剂合成球状酚醛树脂;

2) 将球状酚醛树脂加入到含无水乙醇的水溶液B中,充分混合后再加入聚苯胺搅拌,在氙灯照射下持续搅拌,得到聚苯胺包覆的酚醛树脂复合材料。

2. 根据权利要求1所述的聚苯胺包覆酚醛树脂核壳结构复合材料的制备方法,其中步骤1) 具体为:将间苯二酚加入到含无水乙醇的水溶液A中搅拌均匀20min,再缓慢滴入甲醛溶液,混合搅拌1h后,滴入氨水溶液,并将反应体系移至40℃水浴槽内进行恒温搅拌24h,得到球状酚醛树脂。

3. 根据权利要求1所述的聚苯胺包覆酚醛树脂核壳结构复合材料的制备方法,其中步骤2) 具体为:将一定量的球状酚醛树脂加入到含无水乙醇的水溶液B中均匀搅拌30min,再加入聚苯胺后搅拌10min,然后使用300w的氙灯继续照射,并持续搅拌得到聚苯胺包覆的酚醛树脂核壳结构材料。

4. 根据权利要求1所述的聚苯胺包覆酚醛树脂核壳结构复合材料的制备方法,其特征在于:间苯二酚和甲醛的物质的量摩尔比为1:1.5-1:2.5;甲醛溶液的浓度为36wt%;氨水的浓度为18wt%。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的聚苯胺包覆酚醛树脂核壳结构复合材料的制备方法,其特征在于:所述水溶液A中无水乙醇与水的体积比为1:4;所述水溶液B中无水乙醇和水的体积比为1:1。

6. 根据权利要求1-4任一项所述的聚苯胺包覆酚醛树脂核壳结构复合材料的制备方法,其特征在于:酚醛树脂和聚苯胺的质量比为100:1-10。

7. 根据权利要求1-4任一项所述的聚苯胺包覆酚醛树脂核壳结构复合材料的制备方法,其特征在于:氙灯照射时长为2h,照射波段为全波段。

8. 一种聚苯胺包覆酚醛树脂核壳结构复合材料,其特征在于采用权利要求1-7任一项所述的制备方法制备得到。

9. 一种用权利要求1-7任一项所述制备方法得到的复合材料在光催化再生烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NADH)中的应用;将所述复合材料,加入到石英管内,再加入三乙醇胺溶液,再加入 $[Cp^*Rh(bpy)_2]^{2+}$ 溶液、 $NAD^+$ 和pH=7.5的磷酸盐缓冲液构成反应体系,在室温下超声搅拌混合均匀,在利用300w的氙灯在 $\lambda > 420nm$ 的可见光下进行照射,光催化再生烟酰胺腺嘌呤二核苷酸。

## 一种核壳结构的聚苯胺包覆酚醛树脂催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种光催化再生烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (NADH) 的催化剂及其制备方法,属于光催化领域。

### 背景技术

[0002] 烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (NADH) 在作为一种重要的辅酶,在生物催化行业起着重要作用,例如在化学和制药行业生产中,多数氧化还原酶促反应中都需要NADH提供电子和氢。因此,构建高效再生NADH体系为反应持续提供电子和氢,可以极大的推进生物催化的工业化进程。

[0003] 在再生NADH的体系中,光催化反应由于其能源的清洁绿色环保性备受研究人员的关注,光催化再生NADH反应是一种基于光照激发催化剂进行反应的清洁技术,它充分利用了光能,在光催化剂表面产生响应,高效产生光生载流子电荷,并分离传递电子达到再生NADH的作用。这种方法具有方便、高效,无二次污染的特点,属于绿色环保处理技术。合适的光催化反应剂是该技术的重点。目前,大部分光催化剂大量引用金属,对酶促反应有一定抑制作用,同时金属对生物的毒害作用不可忽略,而非金属光催化剂再生NADH则鲜见报道。另外,材料的形貌结构在一定程度上决定了它的催化性能,如材料的电荷吸附性能、分离及催化等特点都与结构密切相关,将特定的结构形貌引入到光催化再生NADH反应体系中具有重要的研究意义。

### 发明内容

[0004] 一种基于酚醛树脂材料上包覆聚苯胺的催化剂及其制备方法,该催化剂在光催化再生烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (NADH) 中得到良好的应用。本发明通过光沉积法,在酚醛树脂表面光沉积聚苯胺物质,即得到聚苯胺包覆酚醛树脂材料的核壳结构催化剂。本发明所述方法可以通过简单的改变物质的量来改变核壳结构的内核直径以及壳层厚度,制备的核壳结构聚苯胺包覆酚醛树脂材料具有快速传递电子空穴和特殊的带隙结构,表现出优异的催化活性。通过将其应用于光催化再生NADH体系,发现高效的再生效率,并以非金属的特性较之其他昂贵的金属材料,有更低的经济成本和良好的催化活性。

[0005] 具体的方案如下:

[0006] 一种聚苯胺包覆酚醛树脂核壳结构复合材料的制备方法,其特征在于,步骤如下:

[0007] 1) 将间苯二酚、甲醛作为酚醛树脂单体加入到含无水乙醇的水溶液A中混合搅拌,加入氨水作为活性位点引发剂合成球状酚醛树脂;

[0008] 2) 将球状酚醛树脂加入到含无水乙醇的水溶液B中,充分混合后再加入聚苯胺搅拌,在氙灯照射下持续搅拌,得到聚苯胺包覆的酚醛树脂复合材料。

[0009] 进一步的,其中步骤1) 具体为:将间苯二酚加入到含无水乙醇的水溶液A中搅拌均匀20min,再缓慢滴入甲醛溶液,混合搅拌1h后,滴入氨水溶液,并将反应体系移至40℃水浴槽内进行恒温搅拌24h,得到球状酚醛树脂。

[0010] 进一步的,其中步骤2)具体为:将一定量的球状酚醛树脂加入到含无水乙醇的水溶液B中均匀搅拌30min,再加入聚苯胺后搅拌10min,然后使用300w的氙灯继续照射,并持续搅拌得到聚苯胺包覆的酚醛树脂核壳结构材料。

[0011] 进一步的,其特征在于:间苯二酚和甲醛的物质的量摩尔比为1:1.5-1:2.5;进一步优选的,甲醛溶液的浓度为36wt%;进一步优选的,氨水的浓度为18wt%。

[0012] 进一步的,其特征在于:所述水溶液A中无水乙醇与水的体积比为1:4;所述水溶液B中无水乙醇和水的体积比为1:1。

[0013] 进一步的,其特征在于:酚醛树脂和聚苯胺的质量比为100:1-10。

[0014] 进一步的,其特征在于:氙灯照射时长为2h,照射波段为全波段。

[0015] 进一步的,一种聚苯胺包覆酚醛树脂核壳结构复合材料,其特征在于采用所述的制备方法制备得到。

[0016] 进一步的,一种用所述复合材料在光催化再生烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NADH)中的应用;进一步优选的,将所述复合材料,加入到石英管内,再加入三乙醇胺溶液,再加入 $[Cp^*Rh(bpy)_2H_2O]^{2+}$ 溶液、 $NAD^+$ 和pH=7.5的磷酸盐缓冲液构成反应体系,在室温下超声搅拌混合均匀,在利用300w的氙灯在 $\lambda > 420nm$ 的可见光下进行照射,光催化再生烟酰胺腺嘌呤二核苷酸。

[0017] 本发明具有如下有益效果:

[0018] 1) 相对于酚醛树脂材料,表面包覆聚苯胺能增强可见光响应范围,且聚苯胺作为p型半导体与n型的酚醛树脂有助于构成异质结,提高光生电子空穴对的产生。

[0019] 2) 聚苯胺包覆后的酚醛树脂材料显示出的表面电荷呈现负电荷,有助于利用静电吸附作用吸附正电荷的 $NAD^+$ 转化为NADH。

[0020] 3) 聚苯胺本身具有吸附光生空穴作用,能加快光生电子的分离,加快电子的转移利用,达到高效再生NADH的效果。

[0021] 4) 此发明中涉及的原料经济易得,所制备的材料为非金属纯有机材料,所进行的实验步骤操作简单方便。

## 附图说明

[0022] 图1为实施例2,实施例4,实施例5所制备样品以及RF和PANI的XRD图谱

[0023] 图2为实施例2,实施例5所制备样品以及RF和PANI的FT-TR图谱

[0024] 图3为实施例2,实施例4,实施例5的SEM、TEM和HRTEM图

[0025] 图4为不同含量RF@PANI以及RF和PANI的光催化再生NADH产率

[0026] 图5为为实施例2所制备得到样品以及RF和PANI的荧光光谱图

[0027] 图6为实施例2在不同pH条件下的Zeta电位

## 具体实施方式

[0028] 本发明下面将通过具体的实施例进行更详细的描述,但本发明的保护范围并不受限于这些实施例。

[0029] 实施例1

[0030] 制备RF@PANI-1,加入的PANI含量为1%:

[0031] 将1.5mmol的间苯二酚加入到含40mL水、10mL乙醇的混合溶液内搅拌20min,再逐滴加入浓度为36wt%的甲醛溶液1.5mmol在室温下搅拌60min后,最后加入18wt%的氨水0.2mL,并将其在40℃下搅拌24h,离心洗涤后得到酚醛树脂球;将250mg酚醛树脂球加入到含20mL水、20mL乙醇的混合溶液捏超声搅拌30min,然后加入2.5mg的聚苯胺搅拌10min,然后使用300w的氙灯全波段持续搅拌下继续照射2h,最后离心洗涤得到得到RF@PANI-1。

[0032] 实施例2

[0033] 制备RF@PANI-2,加入的PANI含量为2%:

[0034] 将1.5mmol的间苯二酚加入到含40mL水、10mL乙醇的混合溶液内搅拌20min,再逐滴加入浓度为36wt%的甲醛溶液1.5mmol在室温下搅拌60min后,最后加入18wt%的氨水0.2mL,并将其在40℃下搅拌24h,离心洗涤后得到酚醛树脂球;将250mg酚醛树脂球加入到含20mL水、20mL乙醇的混合溶液捏超声搅拌30min,然后加入5mg的聚苯胺搅拌10min,然后使用300w的氙灯全波段持续搅拌下继续照射2h,最后离心洗涤得到得到RF@PANI-2。

[0035] 实施例3

[0036] 制备RF@PANI-3,加入的PANI含量为3%:

[0037] 将1.5mmol的间苯二酚加入到含40mL水、10mL乙醇的混合溶液内搅拌20min,再逐滴加入浓度为36wt%的甲醛溶液1.5mmol在室温下搅拌60min后,最后加入18wt%的氨水0.2mL,并将其在40℃下搅拌24h,离心洗涤后得到酚醛树脂球;将250mg酚醛树脂球加入到含20mL水、20mL乙醇的混合溶液捏超声搅拌30min,然后加入7.5mg的聚苯胺搅拌10min,然后使用300w的氙灯全波段持续搅拌下继续照射2h,最后离心洗涤得到得到RF@PANI-3。

[0038] 实施例4

[0039] 制备RF@PANI-5,加入的PANI含量为5%:

[0040] 将1.5mmol的间苯二酚加入到含40mL水、10mL乙醇的混合溶液内搅拌20min,再逐滴加入浓度为36wt%的甲醛溶液1.5mmol在室温下搅拌60min后,最后加入18wt%的氨水0.2mL,并将其在40℃下搅拌24h,离心洗涤后得到酚醛树脂球;将250mg酚醛树脂球加入到含20mL水、20mL乙醇的混合溶液捏超声搅拌30min,然后加入12.5mg的聚苯胺搅拌10min,然后使用300w的氙灯全波段持续搅拌下继续照射2h,最后离心洗涤得到得到RF@PANI-5。

[0041] 实施例5

[0042] 制备RF@PANI-10,加入的PANI含量为10%:

[0043] 将1.5mmol的间苯二酚加入到含40mL水、10mL乙醇的混合溶液内搅拌20min,再逐滴加入浓度为36wt%的甲醛溶液1.5mmol在室温下搅拌60min后,最后加入18wt%的氨水0.2mL,并将其在40℃下搅拌24h,离心洗涤后得到酚醛树脂球;将250mg酚醛树脂球加入到含20mL水、20mL乙醇的混合溶液捏超声搅拌30min,然后加入25mg的聚苯胺搅拌10min,然后使用300w的氙灯全波段持续搅拌下继续照射2h,最后离心洗涤得到得到RF@PANI-10。

[0044] 对比例1

[0045] 将1.5mmol的间苯二酚加入到含40mL水、10mL乙醇的混合溶液内搅拌20min,再逐滴加入浓度为36wt%的甲醛溶液1.5mmol在室温下搅拌60min后,最后加入18wt%的氨水0.2mL,并将其在40℃下搅拌24h,离心洗涤后得到酚醛树脂球。

[0046] 对比例2

[0047] 聚苯胺PANI

[0048] 实验及数据

[0049] 本发明提供的光催化再生NADH的活性考察方法如下：

[0050] 将100mg制备的复合材料,加入到石英管内,再量取4mL 15%vt的三乙醇胺溶液加入,加入1mL 10mM的 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 溶液、1mM的 $\text{NAD}^+$ 和20mLpH=7.5的磷酸盐缓冲液构成反应体系,在室温下超声搅拌混合均匀20min,在利用300w的氙灯在可见光下( $\lambda > 420\text{nm}$ )进行照射,每间隔一定时间取样置于离心管内离心,取上层清液通过紫外-可见光漫反射光谱测试其吸光度。与原始 $\text{NAD}^+$ 溶液的吸光度的比值对应NADH的再生。

[0051] 图1为实施例2,实施例4,实施例5所制备样品以及RF和PANI的XRD图谱。RF和PANI两者均为无定型,其中RF在 $24^\circ$ 左右出峰对应它的(002)面,PANI的特征峰约为 $25^\circ$ ,极其接近,负载了PANI的RF@PANI中也仅能观察到近似的峰型。

[0052] 图2为实施例2,实施例5所制备样品以及RF和PANI的FT-TR图谱。观察到RF@PANI在 $1613, 1445, 1227\text{cm}^{-1}$ 处较与RF的醌型单元、苯环等结构都得以保留,而RF@PANI在出现了PANI特有的 $2100\text{cm}^{-1}$ 特征峰,以及在 $577\text{cm}^{-1}$ 出峰的质子化胺基。证明了PANI在RF表面的存在。

[0053] 图3为实施例2,实施例4,实施例5的SEM、TEM和HRTEM图。从图中可以清晰看到,实施例2制备的样品中最薄处可达3.5nm的聚苯胺薄膜被均匀覆盖在酚醛树脂上,而实施例4、实施例5中均能看出不同厚度的聚苯胺的包覆核壳结构。

[0054] 图4为实施例1,实施例2,实施例3,实施例4,实施例5以及RF和PANI对光催化再生NADH的反应实验对比,从图中可以观察到在同样的条件下,过高的PANI沉积包覆层会降低NADH的再生活性,其中原因可能是壳层太厚而致使酚醛树脂内核不能很好的被光激发响应产生电子。相比较商品化聚苯胺以及不同厚度的RF@PANI,RF@PANI-2的再生效率表现出明显的优势。

[0055] 图5为为实施例2所制备得到样品以及RF和PANI的荧光光谱图,从图可以看出在395nm激光激发下,三者有在612nm处有一个很强的峰。RF@PANI的峰明显低于RF和PANI,PL强度的进一步减弱,表明光生电子和空穴的复合几率大大降低。

[0056] 图6为实施例2在不同pH条件下的Zeta电位,从图中可以看出在 $\text{pH} < 4$ 之前,RF@PANI-2表面表现为正的 $\zeta$ 电势,而 $\text{pH} > 4$ 之后,RF@PANI-2表面表现为负的 $\zeta$ 电势。而在NADH反应体系中pH值约为7-9,这样的环境下,有利于RF@PANI-2表面呈现负电荷,而静电吸附 $\text{NAD}^+$ 进行再生反应NADH反应,具有明显的反应优势。

[0057] 尽管本发明的内容已经通过上述优选实施例作了详细介绍,但是应当认识到上述的描述不应被认为是对本发明的限制。

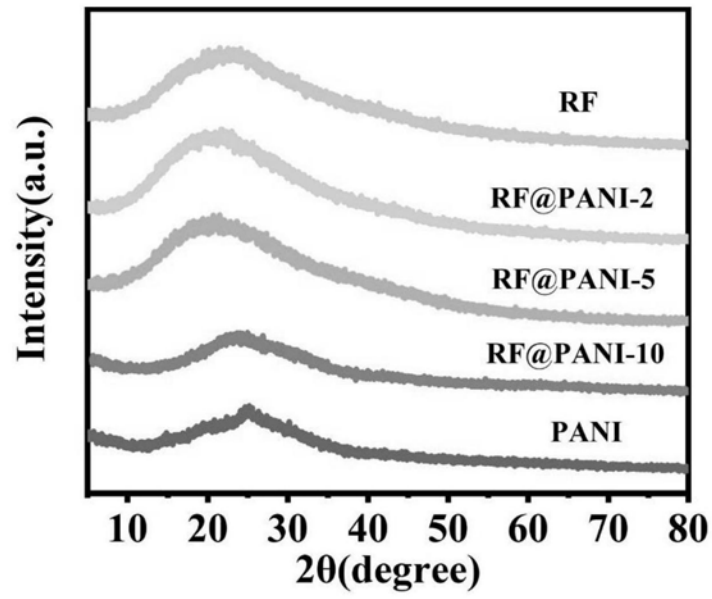


图1

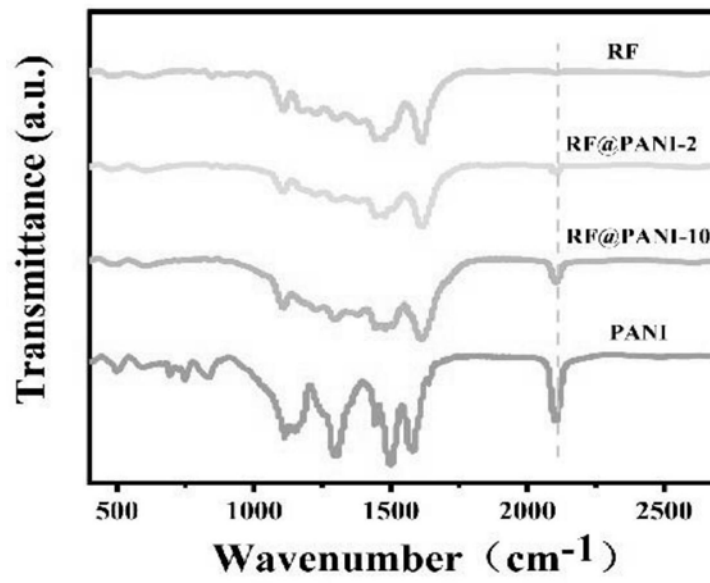


图2

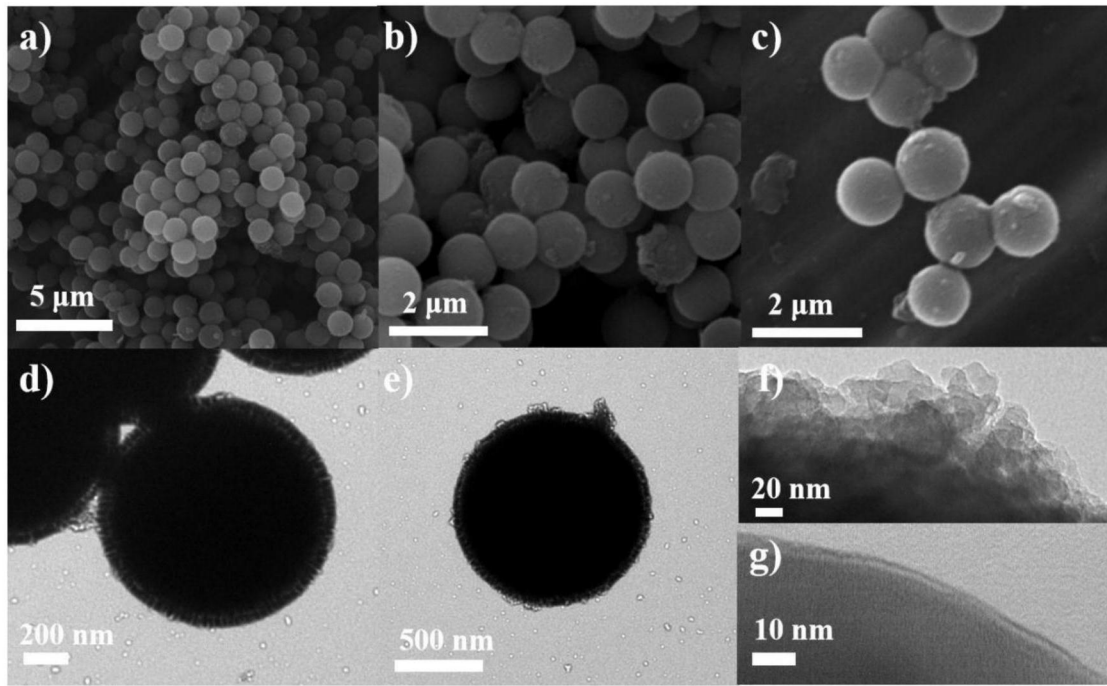


图3

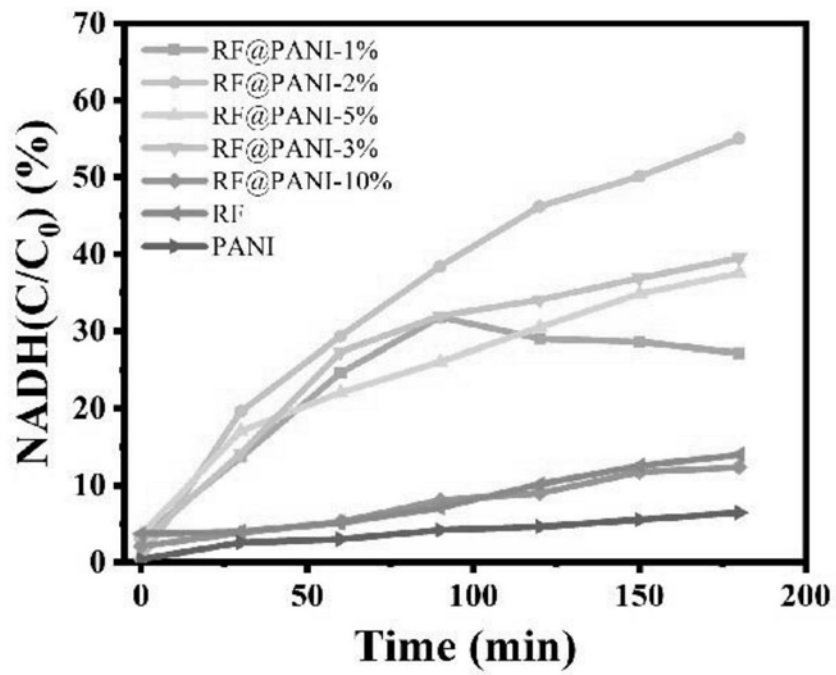


图4



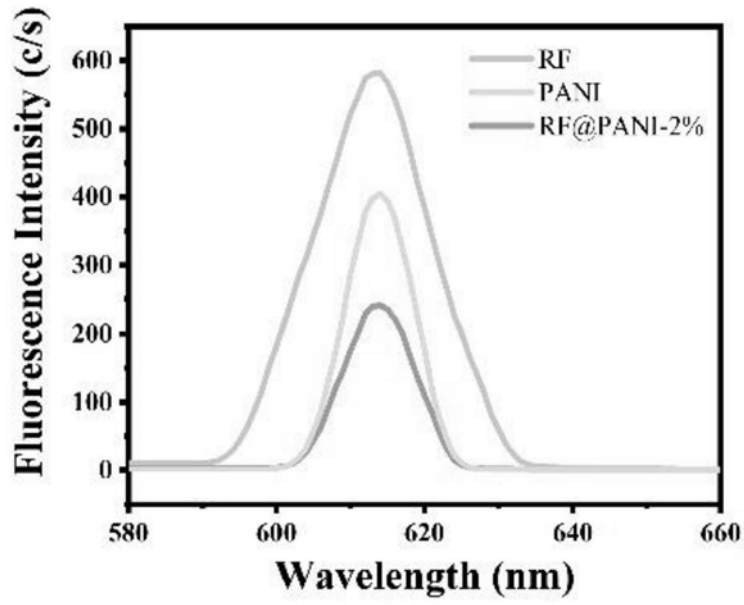


图5

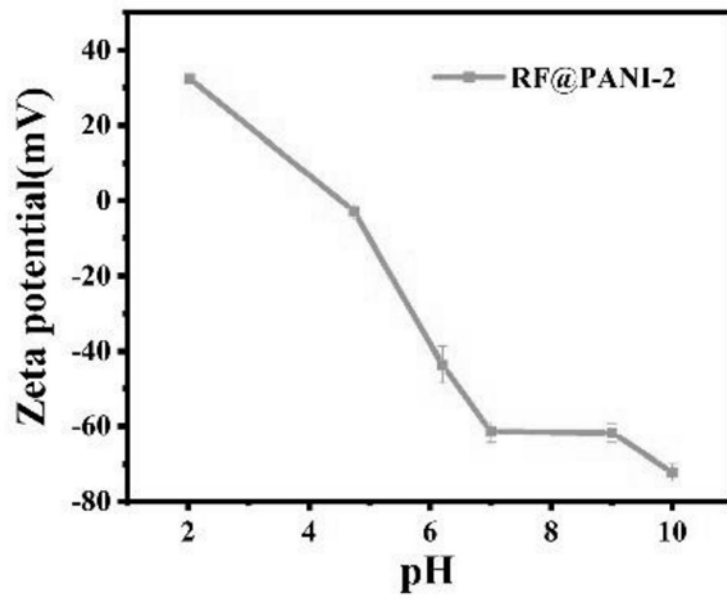


图6