



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106881155 B

(45)授权公告日 2019.11.12

(21)申请号 201611241748.6

B01D 53/72(2006.01)

(22)申请日 2016.12.29

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106881155 A

CN 105879919 A, 2016.08.24,

WO 2010085108 A2, 2010.07.29,

CN 104492381 A, 2015.04.08,

(43)申请公布日 2017.06.23

JP 特开平6-39285 A, 1994.02.15,

(73)专利权人 广州凯耀资产管理有限公司

地址 510000 广东省广州市天河区天河北

路689号2303房

CN 105833918 A, 2016.08.10,

审查员 岳晓宁

(72)发明人 曹蓓蓓

(74)专利代理机构 北京联瑞联丰知识产权代理

事务所(普通合伙) 11411

代理人 张清彦

(51) Int. Cl.

B01J 31/38(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

一种Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂及制备方法与应用

(57)摘要

本发明属于复合光催化材料制备及应用领域,具体涉及一种Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂及制备与应用。本发明以苯乙烯、甲基丙烯酰氧基三甲基氯化铵为单体,制得单分散阳离子聚苯乙烯微球,然后以聚苯乙烯微球为模板,通过层层组装法,在聚苯乙烯微球表面形成钴金属有机骨架,制得苯乙烯-钴金属有机骨架核壳结构;再在氨水的催化下,通过钛酸四丁酯水解制得负载TiO₂的单苯乙烯-钴金属有机骨架核壳结构;进一步通过紫外线照射将Au³⁺光催化还原成Au从而对TiO₂改性;最后去除聚苯乙烯核,得到Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂,该催化剂具有低密度、高比表面积、不团聚、催化性能稳定、光催化活性强等特点。

1. 一种Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂的制备方法,其特征在于,所述方法包含如下步骤:

(1) 将聚乙烯吡咯烷酮溶于分散介质中,然后水浴加热至60~65℃,依次加入苯乙烯、甲基丙烯酰氧基三甲基氯化铵和偶氮二异丁腈,氮气保护下反应6~10h,分离产物,洗涤,得到聚苯乙烯微球;

(2) 将步骤(1)制得的聚苯乙烯微球与乙醇水溶液混合,超声处理10~30min;然后加入硝酸钴、1,3,5-苯三甲酸和三乙胺,混合均匀,在130~190℃的温度下水热反应12~20h;冷却,洗涤,干燥,得到聚苯乙烯-钴金属有机骨架核壳结构;

(3) 将步骤(2)制得的聚苯乙烯-钴金属有机骨架核壳结构分散于水中,然后加入钛酸四丁酯搅拌10~30min,再滴加氨水,滴加完成后搅拌反应2~3h,分离产物,洗涤,干燥,得到TiO₂/聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂;所述钛酸四丁酯和聚苯乙烯-钴金属有机骨架核壳结构中钴金属有机骨架核壳结构质量比为(2~4):1;

(4) 将步骤(3)制得的TiO₂/聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂加入到HAuCl₄水溶液中,避光静置1~4h,再将其置于紫外线下照射2~3h;分离产物,洗涤,得到Au/TiO₂/聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂;

(5) 将步骤(4)制得的Au/TiO₂/聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂加入到有机溶剂中,溶解去除聚苯乙烯核,分离产物,洗涤,干燥,得到Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂。

2. 根据权利要求1所述的Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂的制备方法,其特征在于:

步骤(1)中所述的苯乙烯的用量为总反应体系质量的10~20%;步骤(1)中所述的甲基丙烯酰氧基三甲基氯化铵的用量为总反应体系质量的0.2~0.4%;

步骤(1)中所述的偶氮二异丁腈的用量为总反应体系质量的0.1~0.2%;步骤(1)中所述的聚乙烯吡咯烷酮的用量为总反应体系质量的1.5~2.5%。

3. 根据权利要求1所述的Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述的分散介质为乙醇水溶液;所述的乙醇水溶液中乙醇的质量分数为60~80%。

4. 根据权利要求1所述的Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂的制备方法,其特征在于:

步骤(2)中所述的聚苯乙烯微球与乙醇水溶液的质量比为1:8~20;

步骤(2)中所述的乙醇水溶液中乙醇的质量分数为40~80%。

5. 根据权利要求1所述的Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂的制备方法,其特征在于:

步骤(2)中所述的硝酸钴和1,3,5-苯三甲酸的摩尔比为1:1;

步骤(2)中所述的硝酸钴和三乙胺的摩尔比为10:1;

步骤(2)中所述的硝酸钴在反应体系中的初始浓度为0.05~0.2mol·L⁻¹。

6. 根据权利要求1所述的Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂的制备方法,其特征在于:

步骤(3)中所述的钛酸四丁酯和聚苯乙烯-钴金属有机骨架核壳结构中钴金属有机骨

架核壳结构质量比为2~4:1。

7. 根据权利要求1所述的Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂的制备方法,其特征在
于:

步骤(3)中所述的氨水的用量为总反应体系质量的30~70%。

8. 根据权利要求1所述的Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂的制备方法,其特征在
于:

步骤(4)中所述的HAuCl₄水溶液的浓度为5~15g/L;

步骤(5)中所述的有机溶剂为四氢呋喃或N,N-二甲基甲酰胺。

9. 一种Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂,其特征在在于通过权利要求1~8任一项所
述的制备方法制备得到。

10. 权利要求9所述的Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂作为降解气态苯乙烯光催化
剂中的应用。

一种Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂及制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于复合光催化材料制备及应用领域,具体涉及一种Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂及制备方法与应用。

背景技术

[0002] 随着全球环境问题日益严峻和环境标准的不断提高,半导体多相催化技术以其廉价高效、有机物矿化程度高等优点,在处理难降解有机污染物和净水深度处理方面发挥着越来越重要的作用。TiO₂ (俗称钛白粉) 是一种重要金属氧化物半导体材料,具有化学稳定性好、催化活性强、廉价无毒、耐光腐蚀、对有机污染物选择性小和矿化程度较高等特点,其光催化性能和化学稳定性优于ZnO、WO₃和CdS等其他光催化剂。自1972年Fujishima等发现TiO₂作为光催化剂可用于分解水产氢以来,关于TiO₂在有机物降解方面的研究也逐渐深入,成为环境领域研究的热点。

[0003] 然而,TiO₂光催化剂应用也有一些不足之处。首先,TiO₂的光催化反应需要使用紫外光,对可见光的利用率低。其次,材料上激发电子与空穴的复合过程,能够降低光催化剂的活性。最后,TiO₂材料的比表面积较小,对有机物的吸附能力有限。以上这些都限制了TiO₂在环境净化方面的应用。

[0004] 吸附剂负载型TiO₂就是以吸附剂为载体,通过物理或是化学方法将半导体 TiO₂进行负载,提高TiO₂的光催化活性。吸附是光催化的前提,因为TiO₂光催化剂比表面积有限,对污染物的吸附性差,所以光催化降解低浓度污染物时效率较低。多孔吸附剂作为TiO₂光催化剂的载体可增加其对污染物的吸附,提高 TiO₂的光催化活性。

[0005] 金属有机骨架材料(MOF)是近十年来发展迅速的一种配位聚合物,具有三维的孔结构,一般以金属离子为连接点,有机配体位支撑构成空间3D延伸,系沸石和碳纳米管之外的又一类重要的新型多孔材料,在催化、储能和分离中都有广泛应用,目前,大多数研究人员致力于氢气储存的实验和理论研究。MOF 材料比表面积远远大于无机吸附剂,且目前已合成的MOF材料成千上万,很多 MOF材料具有优越的稳定性和大的孔径,因此,MOF材料作为吸附剂载体具有重要研究意义。

发明内容

[0006] 为了克服现有技术的不足与缺点,本发明的首要目的在于提供一种Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂的制备方法。

[0007] 本发明的另一目的在于提供上述制备方法制备得到的Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂。

[0008] 本发明的再一目的在于提供上述Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂的应用。

[0009] 本发明的目的通过下述技术方案实现:

[0010] 一种Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂的制备方法,包含如下步骤:

[0011] (1) 将聚乙烯吡咯烷酮溶于分散介质中,然后水浴加热至60~65℃,依次加入苯乙

烯、甲基丙烯酰氧基三甲基氯化铵和偶氮二异丁腈,氮气保护下反应 6~10h,分离产物,洗涤,得到聚苯乙烯(PS)微球;

[0012] (2) 将步骤(1)制得的聚苯乙烯微球与乙醇水溶液混合,超声处理10~30min;然后加入硝酸钴、1,3,5-苯三甲酸和三乙胺,混合均匀,在130~190℃的温度下水热反应12~20h;冷却,洗涤,干燥,得到聚苯乙烯-钴金属有机骨架核壳结构;

[0013] (3) 将步骤(2)制得的聚苯乙烯-钴金属有机骨架核壳结构分散于水中,然后加入钛酸四丁酯搅拌10~30min,再滴加氨水,滴加完成后搅拌反应2~3h,分离产物,洗涤,干燥,得到TiO₂/聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂;

[0014] (4) 将步骤(3)制得的TiO₂/聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂加入到 H₂AuCl₄水溶液中,避光静置1~4h,再将其置于紫外线下照射2~3h;分离产物,洗涤,得到Au/TiO₂/聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂;

[0015] (5) 将步骤(4)制得的Au/TiO₂/聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂加入到有机溶剂中,溶解去除聚苯乙烯核,分离产物,洗涤,干燥,得到Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂;

[0016] 步骤(1)中所述的苯乙烯的用量优选为总反应体系质量的10~20%;

[0017] 步骤(1)中所述的甲基丙烯酰氧基三甲基氯化铵的用量优选为总反应体系质量的0.2~0.4%;

[0018] 步骤(1)中所述的偶氮二异丁腈的用量优选为总反应体系质量的0.1~0.2%;

[0019] 步骤(1)中所述的聚乙烯吡咯烷酮的用量优选为总反应体系质量的1.5~2.5%;

[0020] 步骤(1)中所述的分散介质优选为乙醇水溶液;所述的乙醇水溶液中乙醇的质量分数优选为60~80%;

[0021] 步骤(2)中所述的聚苯乙烯微球与乙醇水溶液的质量比优选为1:(8~20);

[0022] 步骤(2)中所述的乙醇水溶液中乙醇的质量分数优选为40~80%;

[0023] 步骤(2)中所述的硝酸钴和1,3,5-苯三甲酸的摩尔比优选为1:1;

[0024] 步骤(2)中所述的硝酸钴和三乙胺的摩尔比优选为10:1;

[0025] 步骤(2)中所述的硝酸钴在反应体系中的初始浓度优选为0.05~0.2mol·L⁻¹;

[0026] 步骤(3)中所述的钛酸四丁酯和聚苯乙烯-钴金属有机骨架核壳结构中钴金属有机骨架核壳结构质量比为(2~4):1;

[0027] 步骤(3)中所述的氨水的用量为总反应体系质量的30~70%;

[0028] 步骤(4)中所述的H₂AuCl₄水溶液的浓度优选为5~15g/L;

[0029] 步骤(5)中所述的有机溶剂为四氢呋喃或N,N-二甲基甲酰胺。

[0030] 一种Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂,通过上述制备方法制备得到。

[0031] 一种Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂在环保领域中的应用。

[0032] 本发明的原理:

[0033] 本发明首先采用分散聚合法,以苯乙烯(St)、甲基丙烯酰氧基三甲基氯化铵(DMC)为单体,制备得到单分散阳离子聚苯乙烯微球,然后以单分散阳离子聚苯乙烯微球为模板,通过层层组装法,使得硝酸钴、1,3,5-苯三甲酸通过配位作用在单分散阳离子聚苯乙烯微球表面形成至少一层钴金属有机骨架,进而制备得到单苯乙烯-钴金属有机骨架核壳结构;然后在氨水的催化下,通过钛酸四丁酯水解制备得到负载TiO₂的单苯乙烯-钴金属有机骨

架核壳结构;由于TiO₂表面有大量带正电的钛离子和带负电的氧离子,因此可以有效吸附HAuCl₄水溶液中的AuCl⁴⁻和Au³⁺,本发明通过紫外线照射将含Au³⁺光催化还原成Au单质;最后在有机溶剂中溶解去除聚苯乙烯核,得到中空的Au/TiO₂/金属有机骨架复合微球。

[0034] 本发明相对于现有技术具有如下的优点及效果:

[0035] (1) 本发明将金属有机骨架对挥发性有机物的吸附富集作用、Au对可见光的量子化方式吸收与纳米TiO₂的光催化矿化作用相结合,制备出一种新型高效的光催化剂。

[0036] (2) 本发明制备得到的Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂具有低密度、高比表面积、不团聚、催化性能稳定、光催化活性强等特点,对挥发性有机物气态苯乙烯展现出良好的吸附和可见光催化活性。

[0037] (4) 本发明制备方法简单,复合微球壳厚度易控制,成本低,可适用于工业化生产。

[0038] (3) 本发明制备得到的Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂可以在环保领域作为降解挥发性有机物的光催化剂,具有广阔的应用范围。

具体实施方式

[0039] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0040] 实施例1

[0041] (1) 将聚乙烯吡咯烷酮溶于乙醇质量分数为70%的乙醇水溶液中,然后水浴加热至63℃,依次加入苯乙烯、甲基丙烯酰氧基三甲基氯化铵和偶氮二异丁腈,氮气保护下反应8h,分离产物,洗涤,得到聚苯乙烯微球;其中,苯乙烯、甲基丙烯酰氧基三甲基氯化铵、偶氮二异丁腈和聚乙烯吡咯烷酮的用量分别为总反应体系质量的15%、0.3%、0.15%和2%;

[0042] (2) 将步骤(1)制得的聚苯乙烯微球与乙醇质量分数为70%的乙醇水溶液按照质量比1:10混合,超声处理20min;然后加入硝酸钴、1,3,5-苯三甲酸和三乙胺,混合均匀,在160℃的温度下水热反应16h;冷却,洗涤,干燥,得到聚苯乙烯-钴金属有机骨架核壳结构;其中,硝酸钴在反应体系中的初始浓度为0.1mol·L⁻¹;硝酸钴和1,3,5-苯三甲酸的摩尔比为1:1;硝酸钴和三乙胺的摩尔比为10:1;

[0043] (3) 将步骤(2)制得的聚苯乙烯-钴金属有机骨架核壳结构分散于水中,然后加入钛酸四丁酯搅拌20min,再滴加氨水,滴加完成后搅拌反应2.5h,分离产物,洗涤,干燥,得到TiO₂/聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂;其中,钛酸四丁酯和聚苯乙烯-钴金属有机骨架核壳结构中钴金属有机骨架核壳结构质量比为3:1;氨水的用量为总反应体系质量的40%;

[0044] (4) 将步骤(3)制得的TiO₂/聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂加入到浓度为10g/L的HAuCl₄水溶液中,避光静置2h,再将其置于紫外线下照射2.5h;分离产物,洗涤,得到Au/TiO₂/聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂;

[0045] (5) 将步骤(4)制得的Au/TiO₂/聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂加入到四氢呋喃中,溶解去除聚苯乙烯核,分离产物,洗涤,干燥,得到Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂。

[0046] 催化剂活性测试:称取0.5g所制得的Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂置于光催化反应器(ACS Appl.Mater.Interfaces 2012,4,5988-5996),反应前避光静置900min,以达到吸附脱附平衡;所使用的光源为300W氙灯,并用滤光片过滤紫外光,光照开始以后,

每隔5min取0.2mL气态样品,利用装备有火焰离子化检测器的气相色谱仪分析底物浓度变化,采用C/C₀来评价降解率,其中C为光照一定时间后样品的苯乙烯浓度,C₀为样品的初始苯乙烯浓度。光照时间180min后,气态苯乙烯的降解率可达97.7%。

[0047] 实施例2

[0048] (1) 将聚乙烯吡咯烷酮溶于乙醇质量分数为60%的乙醇水溶液中,然后水浴加热至60℃,依次加入苯乙烯、甲基丙烯酰氧基三甲基氯化铵和偶氮二异丁腈,氮气保护下反应6h,分离产物,洗涤,得到聚苯乙烯微球;其中,苯乙烯、甲基丙烯酰氧基三甲基氯化铵、偶氮二异丁腈和聚乙烯吡咯烷酮的用量分别为总反应体系质量的10%、0.2%、0.1%和1.5%;

[0049] (2) 将步骤(1)制得的聚苯乙烯微球与乙醇质量分数为40%的乙醇水溶液按照质量比1:8混合,超声处理10min;然后加入硝酸钴、1,3,5-苯三甲酸和三乙胺,混合均匀,在130℃的温度下水热反应20h;冷却,洗涤,干燥,得到聚苯乙烯-钴金属有机骨架核壳结构;其中,硝酸钴在反应体系中的初始浓度为 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;硝酸钴和1,3,5-苯三甲酸的摩尔比为1:1;硝酸钴和三乙胺的摩尔比为10:1;

[0050] (3) 将步骤(2)制得的聚苯乙烯-钴金属有机骨架核壳结构分散于水中,然后加入钛酸四丁酯搅拌10min,再滴加氨水,滴加完成后搅拌反应2h,分离产物,洗涤,干燥,得到TiO₂/聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂;其中,钛酸四丁酯和聚苯乙烯-钴金属有机骨架核壳结构中钴金属有机骨架核壳结构质量比为2:1;氨水的用量为总反应体系质量的30%;

[0051] (4) 将步骤(3)制得的TiO₂/聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂加入到浓度为5g/L的HAuCl₄水溶液中,避光静置1h,再将其置于紫外线下照射2h;分离产物,洗涤,得到Au/TiO₂/聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂;

[0052] (5) 将步骤(4)制得的Au/TiO₂/聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂加入到N,N-二甲基甲酰胺中,溶解去除聚苯乙烯核,分离产物,洗涤,干燥,得到Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂。

[0053] 催化剂活性测试:称取0.5g所制得的Au/TiO₂/金属有机骨架复合光催化剂置于光催化反应器(ACS Appl.Mater.Interfaces 2012,4,5988-5996),反应前避光静置900min,以达到吸附脱附平衡;所使用的光源为300W氙灯,并用滤光片过滤紫外光,光照开始以后,每隔5min取0.2mL气态样品,利用装备有火焰离子化检测器的气相色谱仪分析底物浓度变化,采用C/C₀来评价降解率,其中C为光照一定时间后样品的苯乙烯浓度,C₀为样品的初始苯乙烯浓度。光照时间180min后,气态苯乙烯的降解率可达95.7%。

[0054] 实施例3

[0055] (1) 将聚乙烯吡咯烷酮溶于乙醇质量分数为80%的乙醇水溶液中,然后水浴加热至65℃,依次加入苯乙烯、甲基丙烯酰氧基三甲基氯化铵和偶氮二异丁腈,氮气保护下反应10h,分离产物,洗涤,得到聚苯乙烯微球;其中,苯乙烯、甲基丙烯酰氧基三甲基氯化铵、偶氮二异丁腈和聚乙烯吡咯烷酮的用量分别为总反应体系质量的20%、0.4%、0.2%和2.5%;

[0056] (2) 将步骤(1)制得的聚苯乙烯微球与乙醇质量分数为80%的乙醇水溶液按照质量比1:20混合,超声处理30min;然后加入硝酸钴、1,3,5-苯三甲酸和三乙胺,混合均匀,在190℃的温度下水热反应12h;冷却,洗涤,干燥,得到聚苯乙烯-钴金属有机骨架核壳结构;

其中,硝酸钴在反应体系中的初始浓度为 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;硝酸钴和1,3,5-苯三甲酸的摩尔比为1:1;硝酸钴和三乙胺的摩尔比为10:1;

[0057] (3) 将步骤(2)制得的聚苯乙烯-钴金属有机骨架核壳结构分散于水中,然后加入钛酸四丁酯搅拌30min,再滴加氨水,滴加完成后搅拌反应3h,分离产物,洗涤,干燥,得到 $\text{TiO}_2/\text{聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂}$;其中,钛酸四丁酯和聚苯乙烯-钴金属有机骨架核壳结构中钴金属有机骨架核壳结构质量比为4:1;氨水的用量为总反应体系质量的70%;

[0058] (4) 将步骤(3)制得的 $\text{TiO}_2/\text{聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂}$ 加入到浓度为15g/L的 HAuCl_4 水溶液中,避光静置4h,再将其置于紫外线下照射3h;分离产物,洗涤,得到 $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂}$;

[0059] (5) 将步骤(4)制得的 $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{聚苯乙烯-金属有机骨架复合光催化剂}$ 加入到N,N-二甲基甲酰胺中,溶解去除聚苯乙烯核,分离产物,洗涤,干燥,得到 $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{金属有机骨架复合光催化剂}$ 。

[0060] 催化剂活性测试:称取0.5g所制得的 $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{金属有机骨架复合光催化剂}$ 置于光催化反应器(ACS Appl.Mater.Interfaces 2012,4,5988-5996),反应前避光静置900min,以达到吸附脱附平衡;所使用的光源为300W氙灯,并用滤光片过滤紫外光,光照开始以后,每隔5min取0.2mL气态样品,利用装备有火焰离子化检测器的气相色谱仪分析底物浓度变化,采用 C/C_0 来评价降解率,其中C为光照一定时间后样品的苯乙烯浓度, C_0 为样品的初始苯乙烯浓度。光照时间180min后,气态苯乙烯的降解率可达96.9%。

[0061] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。