

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 3 月 31 日 (31.03.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/062801 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 27/06 (2006.01) *C02F 1/72* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *C02F 101/30* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/114262

(22) 国际申请日: 2021 年 8 月 24 日 (24.08.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202011028627.X 2020 年 9 月 24 日 (24.09.2020) CN

(71) 申请人: 南京大学 (NANJING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210046 (CN)。南京大学盐城环保技术与工程研究院 (NANJING

UNIVERSITY & YANCHENG ACADEMY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION TECHNOLOGY AND ENGINEERING) [CN/CN]; 中国江苏省盐城市亭湖区环保大道环保科技城科技众创中心 E 座, Jiangsu 224001 (CN)。南环盐城环保科技有限公司 (NANHUAN YANCHENG ENVIRONMENTAL PROTECTION TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省盐城市经济技术开发区希望大道南路 5 号软件园 4#1501-1, Jiangsu 224000 (CN)。

(72) 发明人: 王津南 (WANG, Jinnan); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210046 (CN)。谢志群 (XIE, Zhiqun); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210046 (CN)。陈利芳 (CHEN, Lifang); 中国江苏省盐城市亭湖区环

(54) Title: FENTON-LIKE CATALYTIC MATERIAL HAVING ELECTRON-DEFICIENT CU CENTER, AND PREPARATION METHOD AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料及其制备方法和应用

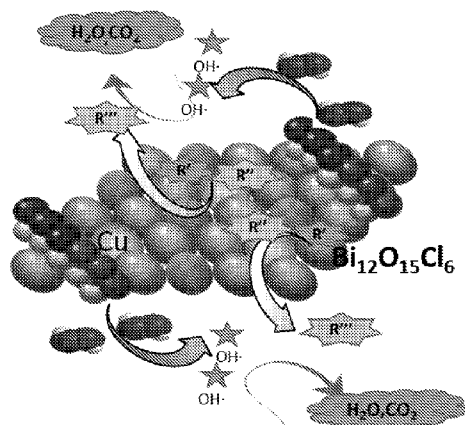


图 13

(57) Abstract: Disclosed are a fenton-like catalytic material having an electron-deficient Cu center, and a preparation method and an application thereof. The preparation method comprises the following steps: step 1, dissolving bismuth nitrate pentahydrate in a nitric acid solution, and diluting the obtained solution with deionized water to form a solution A; step 2, adding citric acid into the solution A, and adjusting the solution with ammonia water to form a solution B; step 3, dissolving aluminum isopropoxide, copper chloride dihydrate and glucose in the solution B to form a turbid liquid C; step 4, stirring and evaporating the turbid liquid C at a high temperature till a solid is completely separated out to form a solid D; and step 5, calcining the solid D in a muffle furnace to obtain the fenton-like catalytic material. The catalytic material has a very good removal effect on various toxic organic pollutants, especially phenolic pollutants, under a neutral condition, and can achieve high-selectivity conversion of H₂O₂.

(57) 摘要: 本发明公开了一种有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料及其制备方法和应用, 制备方法包括如下步骤: 步骤一、将五水合硝酸铋溶解于硝酸溶液中, 并使用去离子水将溶液稀释形成溶液 A; 步骤二、将柠檬酸加入到溶液 A 中, 并用氨水调节溶液形成溶液 B; 步骤三、将异丙醇铝、二水合氯化铜和葡萄糖溶解于溶液 B 中形成悬浊液 C; 步骤四、将悬浊液 C 在高温下搅拌蒸发至固体完全析出形成固体 D; 步骤五、将固体 D 放入马弗炉中煅烧后得到所述类芬顿催化材料。该催化材料在中性条件下对各类毒害有机污染物都具有很好的去除效果尤其是酚类污染物, 并且能够实现 H₂O₂ 的高选择性转化。

保大道环保科技城科技众创中心E座, Jiangsu 224001 (CN)。周嘉丽(ZHOU, Jiali); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道163号, Jiangsu 210046 (CN)。吕治平(LYU, Zhiping); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道163号, Jiangsu 210046 (CN)。李爱民(LI, Aimin); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道163号, Jiangsu 210046 (CN)。

(74) 代理人: 南京钟山专利代理有限公司(NANJING ZHONGSHAN PATENT AGENT CO., LTD.); 中国江苏省南京市玄武区玄武大道699-1号徐庄管委会行政楼8楼刘佳慧, Jiangsu 210042 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于材料领域，涉及一种类芬顿催化材料，尤其涉及一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料及其制备方法和应用。

背景技术

传统芬顿氧化包括均相芬顿法和非均相芬顿法，其中均相芬顿是利用 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应产生具有超强氧化能力的羟基自由基 ($\text{HO}\cdot$) 来降解水中污染物的过程。然而，传统芬顿技术存在诸多缺陷，如严格的酸性条件 ($\text{pH}<3$)，反应过程中铁泥的产生，以及对氧化剂极低的利用率都大大限制了传统芬顿法在实际废水处理中的应用。于是，多相芬顿催化引起广泛关注，在多相芬顿催化研究中，一种双反应活性中心机理因其独特的优势如氧化剂利用率高，催化稳定性等引起了研究人员极大的兴趣。然而，传统富电子 Cu 中心类芬顿催化剂依然存在许多不足之处阻碍其发展，如对酚类污染物的矿化度低，对分子量大的有机污染物降解效果差等。现有的涉及相关专利如下：

申请号为 20110856060.7 的发明公开了一种基于含铁粘土矿物负载钨催化剂的电芬顿水处理方法，该发明通过还原反应负载到含铁粘土矿物上得到把铁一体化催化剂，将钨铁一体化催化剂加入电芬顿水处理装置中催化产生经自由基，进而降解水中的有机污染物。实验表明，该催化剂可将 0.5mmol/L 苯甲酸钠在 60 分钟内去除 92%，然而该装置需要用到稳定直流电源，消耗大量电能。另外，贵金属的使用使得该催化剂的制备成本极大，且传统类芬顿的电子转移机理必将造成贵金属的严重流失。这些缺陷严重限制了该催化剂在实际废水处理中的应用。

申请号为 201611147885.3 的发明公开了一种铁铜双金属负载介孔硅非均相芬顿催化材料的制备方法，用该方法制备的介孔硅负载铁铜复合金属氧化物催化剂材料具有孔径分布广，比表面积大，金属分布比较均匀的特点。然而在降解染料废水过程中，需投加大量的氧化剂和催化剂。该实验中，在待降解染料废水中投加 0.15M 的 H_2O_2 和 2g/L 的催化剂反应 300min 后才得到 62.3% 的降解率。这种催化效率将大量消耗氧化剂的量，造成高额的治理成本。同时处理效果也不显著。

申请号为 201510939912.X 公开了一种铁—铜—铝氧化物复合催化剂的制备方法，该发明通过对介孔材料一进行修饰，获得良好纳米层，继续负载双金属组分和之后，活性组分继续保持高度分散的纳米层。然而，整个芬顿反应过程需要耗费较长时间才能污染物有效去除，整个反应仍然是遵守着经典芬顿反应的机理。且并且这种催化剂还是依靠金属单位点的氧化还原反应实现过氧化氢的活化，体系中过氧化氢的利用率仍然很低。

申请号为 CN201811311154.7 公开了一种具有双反应活性中心的类芬顿催化材料的制备方法。该催化材料呈现完整的球花状介孔结构，比表面积较大，能够暴露较多的催化活性位点，使得在反应过程中 H_2O_2 尽可能的在富电子中心发生还原反应产生羟基自由基，新型催化材料在中性条件下对各类毒害有机污染物具有很好的去除效果，并且能够实现对 H_2O_2 的高选择性转化。然而该催化材料在催化降解酚类物质时矿化度很低，且在降解染料等大分子物质时催化效果也不好。

传统富电子 Cu 中心类芬顿催化剂依然存在对酚类污染物矿化度较低，催化大分子污染物效果差的缺陷；新近研究发现，由于酚羟基与表面铜之间形成 $\sigma\text{-Cu-ligand}$ 作用。Cu (II) 在 $\sigma\text{-Cu(II)}$ 复合物中可以通过氧化 HO- 加成自由基为羟基化产物而被还原为 Cu (I)，这不仅

阻止了 Cu(II) 氧化 H₂O₂ 为 H₂O₂·/O₂·⁻，而且还促进了 Cu(II)/Cu(I) 的氧化还原循环。因此 σ-Cu-ligand 作用在酚类化合物的选择性降解和 H₂O₂ 的有效利用中起着重要作用。然而要实现双反应活性中心与 σ-Cu-ligand 的协同作用存在几个技术难题需要解决：(1) 传统富电子 Cu 中心类芬顿催化剂的构建会阻碍酚类物质与表面 Cu 的作用因此限制 σ-Cu-ligand 作用；(2) 足够强的极化差异才能实现双反应活性中心机理，因此要选择合适的金属或金属氧化物进行负载或掺杂；(3) Cu 在催化剂的晶格掺杂形式对双反应活性中心的建立起着重要作用，如何改善和提高 Cu 的晶格掺杂是一个难题。

发明内容

本发明提供一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料及其制备方法和应用，以克服现有技术的缺陷。

为实现上述目的，本发明提供一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法，具有这样的特征：包括如下步骤：

步骤一、将五水合硝酸铋溶解于硝酸溶液中，并使用去离子水将溶液稀释形成溶液 A；

步骤二、将柠檬酸加入到溶液 A 中，并用氨水调节溶液形成溶液 B；

步骤三、将异丙醇铝、二水合氯化铜和葡萄糖溶解于溶液 B 中形成悬浊液 C；

步骤四、将悬浊液 C 在高温下搅拌蒸发至固体完全析出形成固体 D；

步骤五、将固体 D 放入马弗炉中煅烧后得到所述类芬顿催化材料。

进一步，本发明提供一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法，还可以具有这样的特征：其中，步骤一中，所述硝酸溶液的浓度为 1mol/L-2 mol/L，所述五水合硝酸铋与硝酸溶液之比为 0.32-3.28g：5mL。

进一步，本发明提供一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法，还可以具有这样的特征：其中，所述柠檬酸与所述五水合硝酸铋的添加比为 0.3-0.9g：0.32-3.28g。

进一步，本发明提供一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法，还可以具有这样的特征：其中，步骤二中，氨水调节溶液 pH 至 5-9。

进一步，本发明提供一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法，还可以具有这样的特征：其中，步骤三中，所述异丙醇铝、二水合氯化铜和葡萄糖的添加量之比为 6.0-9.0g：0.1-0.8g：4.0-8.0g。

进一步，本发明提供一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法，还可以具有这样的特征：其中，步骤四中，高温温度为 100℃，搅拌速度为 100-200r/min。

进一步，本发明提供一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法，还可以具有这样的特征：其中，步骤五中，马弗炉煅烧温度为 400-600℃，煅烧时间为 3-7 h，煅烧过程中的升温速率为 5-10℃/min。

由上述的制备方法制得的具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料，也在本发明的保护范围内，所述催化材料整体呈现蓬松的棉花状多孔形貌。根据氮气吸脱附等温线和孔径分布图可知合成的类芬顿催化剂中主要存在介孔结构，且孔径分布在 7.1nm 左右；所述催化材料的结构式为 (Bi,Cu)Al₂O₃，其中 Cu 的质量分数为 3.0-9.0%，Bi₁₂O₁₅Cl₆ 的质量分数为 5.4-50.4%；所述催化材料由于缺电子 Cu 中心的形成，使得在催化降解酚类污染物时可以实现双反应活性中心

与 σ -Cu-ligand 的协同作用。

本发明还提供上述具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的应用，具有这样的特征：所述类芬顿催化材料与 H_2O_2 在水中联用处理降解有机污染物。

进一步，本发明提供一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的应用，还可以具有这样的特征：其中，所述有机污染物为罗丹明 B、双酚 A 和二氯苯酚中的任一种。

本发明公开了一种缺电子 Cu 中心类芬顿催化材料及其制备方法，基于 γ -Cu- Al_2O_3 和 $Bi_{12}O_{15}Cl_6$ 两种催化剂的掺杂，通过改良的蒸发诱导自组装反应一步合成 γ -Cu- Al_2O_3 并负载 $Bi_{12}O_{15}Cl_6$ ，利用强电负性的 Bi 与使催化剂形成缺电子的 Cu 中心。与传统的富电子铜中心催化剂不同，缺电子铜中心有利于与酚类化合物形成 σ -Cu-ligand 作用。这样的 σ -Cu-ligand 可以通过 H_2O_2 氧化生成 HO-加合自由基，生成 $\cdot OH$ ，并通过 HO-加合自由基将 Cu(II) 配合物中的 Cu(II) 同时还原成 Cu(I)。值得注意的是，虽然随着反应时间的延长，由于酚类化合物的减少， σ -Cu-ligand 效应逐渐减弱，但随后双反应中心在催化反应中起主导作用。通过降解模拟的双酚 A 和二氯苯酚废水试验，表明新型 γ -Cu- Al_2O_3 - $Bi_{12}O_{15}Cl_6$ 具有极高的芬顿催化效果和稳定性。

本发明的有益效果在于：

一、制备的类芬顿催化材料具有蓬松多孔的结构、比表面积较大，能够暴露出更多的有效活性位点。

二、制备出的催化材料能够在中性条件下对有机污染物，如双酚 A(BPA)、罗丹明 B 和二氯苯酚表现出良好的催化活性和稳定性。

三、缺电子 Cu 中心的形成使得该催化剂极易与酚类物质形成 σ -Cu-ligand 作用，大大提高的酚类物质的降解速率，同时 σ -Cu-ligand 与双反应活性中心的协同作用使得该体系对酚类污染物的矿化度也大大提高。

四、双反应活性中心的建立也使得该催化剂能够有效利用体系中的氧化剂，因此在该体系中双氧水的利用率很高。

附图说明

图 1 为 $(Bi, Cu)Al_2O_3$ 的扫描电镜图；

图 2 为 $(Bi, Cu)Al_2O_3$ 中各元素分布 EDS 图谱；

图 3 为 $(Bi, Cu)Al_2O_3$ 的透射电镜图；

图 4 为 $(Bi, Cu)Al_2O_3$ 的 N_2 吸脱附曲线和孔径分布图谱；

图 5 为 $(Bi, Cu)Al_2O_3$ 的 X 射线衍射图谱；

图 6 为 $(Bi, Cu)Al_2O_3$ 的 Bi 4f、Cu 2p 和 Al 2p 轨道的 XPS 图谱；

图 7 为 $(Bi, Cu)Al_2O_3$ 中 Cu 元素电子自旋共振图谱；

图 8 为 $(Bi, Cu)Al_2O_3$ 降解双酚 A 各阶段的红外图谱；

图 9 中，A 为 DMP0 捕获悬浮液中 $HO_2\cdot/O_2\cdot-$ 的 EPR 信号图；B 为 DMP0 捕获悬浮液中 $\cdot OH$ 的 EPR 信号图；

图 10 为不同 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 含量的 $(\text{Bi}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_3$ 对初始浓度为 20ppm 的双酚 A 降解去效果图；

图 11 为不同 H_2O_2 含量的 $(\text{Bi}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_3$ 对双酚 A 降解去效果图；

图 12 为 $(\text{Bi}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_3$ 在不同有机物体系下的原位拉曼图谱；

图 13 为 $(\text{Bi}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_3$ 与过氧化氢水溶液相互作用的机理图。

具体实施方式

以下结合具体实施例对本发明作进一步说明。

实施例 1

本实施例提供一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将 0.32g 五水合硝酸铋溶解在 5 mL 硝酸溶液 (2 M) 中，加入去离子水稀释至 100mL 得到溶液 A；

(2) 将 0.3g 柠檬酸溶解于步骤 (1) 所得的溶液 A 中，以 100r/min 的速率搅拌并用氨水调节 pH 至 6.5，得到溶液 B；

(3) 在所得步骤 (2) 所得的溶液 B 中加入 8.4g 异丙醇铝、0.4g 二水合氯化铜和 7.2g 葡萄糖，以 100r/min 的速率搅拌 12h 形成溶液 C；

(4) 将步骤 (3) 所得的所得溶液 C 放置于电热炉上以 100℃ 加热搅拌至水分完全蒸干得到固体 D；

(5) 将步骤 (4) 所得的固体 D 放入刚玉坩埚中，于马弗炉中以 5℃/min 的升温速率，升温至 600℃ 进行煅烧后保温 6h，得到所述缺电子 Cu 中心类芬顿催化材料，其中 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 在该体系内的质量分数为 5.4%。

对上述制得的催化材料进行扫描电镜以及 EDS 表征，由图 1 可知经改良的蒸发诱导自组装反应和煅烧而成的催化剂呈现棉花状非晶态结构，结构蓬松多孔，为催化反应提供大量活性位点；由图 2 可知，Cu、C、Bi、O、Cl、Al 元素均匀的分布在体相中，表明掺入的 Cu 元素以及生成的 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 很好的分布在基体材料 Al_2O_3 的结构中。

配置 20mg/L 的双酚 A 溶液于 150mL 的锥形瓶中，在锥形瓶中加入由步骤 (5) 制备的催化材料 0.1g，放置于 35℃ 的恒温水浴锅中搅拌 30min 后达到吸附平衡，然后加入 0.1mL 的质量分数为 30% 的过氧化氢溶液，每隔 5min 取出反应溶液 1mL 过 0.45 μm 滤膜后用高效液相色谱 HPLC 测定不同反应时间下的 BPA 的浓度，结果如图 10 所示。

实施例 2

本实施例提供一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将 0.64g 五水合硝酸铋溶解在 5 mL 硝酸溶液 (2 M) 中，加入去离子水稀释至 100mL 得到溶液 A；

(2) 将 0.3g 柠檬酸溶解于步骤 (1) 所得的溶液 A 中，以 100r/min 的速率搅拌并用氨水调节 pH 至 6.5，得到溶液 B；

(3) 在所得步骤(2)所得的溶液 B 中加入 8.4g 异丙醇铝、0.4g 二水合氯化铜和 7.2g 葡萄糖,以 100r/min 的速率搅拌 12h 形成溶液 C;

(4) 将步骤(3)所得的所得溶液 C 放置于电热炉上以 100℃加热搅拌至水分完全蒸干得到固体 D;

(5) 将步骤(4)所得的固体 D 放入刚玉坩埚中,于马弗炉中以 5℃/min 的升温速率,升温至 600℃进行煅烧后保温 6h,得到所述缺电子 Cu 中心类芬顿催化材料,其中 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 在该体系内的质量分数为 10.3%。

对上述制得的催化材料进行透射电镜表征,由图 3 可知 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 纳米粒子粘附在 $\gamma\text{-Cu-Al}_2\text{O}_3$ 表面,形成异质结构。值得注意的是,HRTEM 图像清楚地表明,铜完全嵌入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格中。晶面间距为 0.21nm 的晶格条纹对应于 Cu 的 (111) 面,而没有晶格条纹的云状结构是非晶态结构的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

配置 20mg/L 的双酚 A 溶液于 150mL 的锥形瓶中,在锥形瓶中加入由步骤(5)制备的催化材料 0.1g,放置于 35℃的恒温水浴锅中搅拌 30min 后达到吸附平衡,然后加入 0.1mL 的质量分数为 30%的过氧化氢溶液,每隔 5min 取出反应溶液 1mL 过 0.45 μm 滤膜后用高效液相色谱 HPLC 测定不同反应时间下的 BPA 的浓度,结果如图 10 所示。

实施例 3

本实施例提供一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将 1.28g 五水合硝酸铋溶解在 5 mL 硝酸溶液(2 M)中,加入去离子水稀释至 100mL 得到溶液 A;

(2) 将 0.3g 柠檬酸溶解于步骤(1)所得的溶液 A 中,以 100r/min 的速率搅拌并用氨水调节 pH 至 6.5,得到溶液 B;

(3) 在所得步骤(2)所得的溶液 B 中加入 8.4g 异丙醇铝、0.4g 二水合氯化铜和 7.2g 葡萄糖,以 100r/min 的速率搅拌 12h 形成溶液 C;

(4) 将步骤(3)所得的所得溶液 C 放置于电热炉上以 100℃加热搅拌至水分完全蒸干得到固体 D;

(5) 将步骤(4)所得的固体 D 放入刚玉坩埚中,于马弗炉中以 5℃/min 的升温速率,升温至 600℃进行煅烧后保温 6h,得到所述缺电子 Cu 中心类芬顿催化材料,其中 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 在该体系内的质量分数为 29.6%。

对上述制备的催化材料进行 N_2 吸脱附曲线和孔径分布的测试,由图 4 可知, $(\text{Bi}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 N_2 吸/脱附等温线是带有 H3 滞回曲线的 IV 等温线,表明狭缝状中孔结构,第一个位于相对压力 $P/P_0=0.4-0.8$ 的滞后环表明合成的样品中主要存在的是介孔;第二个较小的在相对压力 $P/P_0=0.8-1.0$ 之间的滞后环,表明催化剂中存在着一小部分较大的介孔。由孔径分布图可知棉花状 $(\text{Bi}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_3$ 中的介孔孔径主要分布在 7.1nm 左右,且由氮气吸脱附等温线计算得到的 $(\text{Bi}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积为 $240\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.454\text{cm}^3/\text{g}$ 。

配置 20mg/L 的双酚 A 溶液于 150mL 的锥形瓶中,在锥形瓶中加入由步骤(5)制备的催化材料 0.1g,放置于 35℃的恒温水浴锅中搅拌 30min 后达到吸附平衡,然后加入 0.1mL 的质量分

数为 30%的过氧化氢溶液，每隔 5min 取出反应溶液 1mL 过 0.45 μm 滤膜后用高效液相色谱 HPLC 测定不同反应时间下的 BPA 的浓度，结果如图 10 所示。

实施例 4

本实施例提供一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将 2g 五水合硝酸铋溶解在 5 mL 硝酸溶液 (2 M) 中，加入去离子水稀释至 100mL 得到溶液 A；

(2) 将 0.3g 柠檬酸溶解于步骤 (1) 所得的溶液 A 中，以 100r/min 的速率搅拌并用氨水调节 pH 至 6.5，得到溶液 B；

(3) 在所得步骤 (2) 所得的溶液 B 中加入 8.4g 异丙醇铝、0.4g 二水合氯化铜和 7.2g 葡萄糖，以 100r/min 的速率搅拌 12h 形成溶液 C；

(4) 将步骤 (3) 所得的所得溶液 C 放置于电热炉上以 100℃加热搅拌至水分完全蒸干得到固体 D；

(5) 将步骤 (4) 所得的固体 D 放入刚玉坩埚中，于马弗炉中以 5℃/min 的升温速率，升温至 600℃进行煅烧后保温 6h，得到所述缺电子 Cu 中心类芬顿催化材料，其中 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 在该体系内的质量分数为 30.3%。

对上述制备的催化材料进行 X 射线衍射测试，由图 5 可知， $(\text{Bi}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 X 射线衍射图中没有观察到与铜相对应的衍射峰。然而掺杂 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 后的催化剂的 XRD 图谱中出现新的峰，其中大多数峰对应于 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 。 $2\theta = 30.12^\circ$ 处的最强衍射峰归因于 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 的 (413) 面，表明 (413) 面是该晶体晶面形成的择优取向。

配置 20mg/L 的双酚 A 溶液于 150mL 的锥形瓶中，在锥形瓶中加入由步骤 (5) 制备的催化材料 0.1g，放置于 35℃的恒温水浴锅中搅拌 30min 后达到吸附平衡，然后加入 0.1mL 的质量分数为 30%的过氧化氢溶液，每隔 5min 取出反应溶液 1mL 过 0.45 μm 滤膜后用高效液相色谱 HPLC 测定不同反应时间下的 BPA 的浓度，结果如图 10 所示。

实施例 5

本实施例提供一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将 2.64g 五水合硝酸铋溶解在 5 mL 硝酸溶液 (2 M) 中，加入去离子水稀释至 100mL 得到溶液 A；

(2) 将 0.3g 柠檬酸溶解于步骤 (1) 所得的溶液 A 中，以 100r/min 的速率搅拌并用氨水调节 pH 至 6.5，得到溶液 B；

(3) 在所得步骤 (2) 所得的溶液 B 中加入 8.4g 异丙醇铝、0.4g 二水合氯化铜和 7.2g 葡萄糖，以 100r/min 的速率搅拌 12h 形成溶液 C；

(4) 将步骤 (3) 所得的所得溶液 C 放置于电热炉上以 100℃加热搅拌至水分完全蒸干得到固体 D；

(5) 将步骤(4)所得的固体 D 放入刚玉坩埚中, 于马弗炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 升温至 600°C 进行煅烧后保温 6h, 得到所述缺电子 Cu 中心类芬顿催化材料, 其中 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 在该体系内的质量分数为 42.1%。

对上述制备的催化材料进行 XPS 表征, 由图 6 可知, $(\text{Bi}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_3$ 谱中 74.2 和 75.3eV 处 Al^{3+} 的两个结合能 (BEs) 分配分别对应 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 和 $\text{Al}-\text{O}-\text{Cu}$ 。此外, 测定 0.64CAB 中 Cu 的 XPS, 拟合所得的三个峰 932.7eV、934.0eV 和 942.4eV 分别对应于铜的还原态、氧化态和波动峰。当 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 掺杂到 $\gamma-\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 中后, Bi 有两个特征峰 $\text{Bi } 4f_{7/2}$ (158.3eV) 和 $\text{Bi } 4f_{5/2}$ (163.7eV)。另外氧空位 (OVs) 可以在 BiOCl 的煅烧过程中形成, 并且随着低电荷 Bi 离子 ($\text{Bi}^{(3-x)+}$) [28, 29] 的产生, OVs 上的局域电子会转移给 Bi^{3+} 。因此, 在 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 的光谱中会出现结合能较低的新峰 (157.3eV, 162.7eV)。

配置 20mg/L 的双酚 A 溶液于 150mL 的锥形瓶中, 在锥形瓶中加入由步骤(5)制备的催化材料 0.1g, 放置于 35°C 的恒温水浴锅中搅拌 30min 后达到吸附平衡, 然后加入 0.1mL 的质量分数为 30% 的过氧化氢溶液, 每隔 5min 取出反应溶液 1mL 过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜后用高效液相色谱 HPLC 测定不同反应时间下的 BPA 的浓度, 结果如图 10 所示。

从图 10 中可知, 所述 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 质量分数为 9% 的类芬顿催化剂在中性 pH 条件下对 BPA 的降解效果较好, 30min 内的去除率达到 95% 以上。

实施例 6

本实施例提供一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 将 3.28g 五水合硝酸铋溶解在 5 mL 硝酸溶液 (2 M) 中, 加入去离子水稀释至 100mL 得到溶液 A;

(2) 将 0.3g 柠檬酸溶解于步骤 (1) 所得的溶液 A 中, 以 100r/min 的速率搅拌并用氨水调节 pH 至 6.5, 得到溶液 B;

(3) 在所得步骤 (2) 所得的溶液 B 中加入 8.4g 异丙醇铝、0.4g 二水合氯化铜和 7.2g 葡萄糖, 以 100r/min 的速率搅拌 12h 形成溶液 C;

(4) 将步骤 (3) 所得的所得溶液 C 放置于电热炉上以 100°C 加热搅拌至水分完全蒸干得到固体 D;

(5) 将步骤 (4) 所得的固体 D 放入刚玉坩埚中, 于马弗炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 升温至 600°C 进行煅烧后保温 6h, 得到所述缺电子 Cu 中心类芬顿催化材料, 其中 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 在该体系内的质量分数为 50.4%。

对上述制备的催化材料进行固体 EPR 表征, 由图 7 可知, Cu 元素固体 EPR 显示出很强的伴有超精细耦合结构的信号, 这是自旋为 $I=3/2$ 的 Cu(II) 的典型特征。 $(\text{Bi}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品的 g 因子和 A 值如下表所示:

样品	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}/(\text{G})$
$\gamma\text{-Cu-Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$	2.403	2.130	130

其中 $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.0023$ (ge), 表明催化剂表面存在的未成对电子位于 Cu(II) 的 $\text{dx}^2\text{-y}^2$ 轨道上, 并且 g 因子所在数值范围和 $(\text{Bi}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 EPR 信号形状符合处于六配位的八面体几

何结构中的 Cu(II) 存在形式。上述结果表明, 由于 Bi 和 Cu 的电负性差异, 在对 Al_2O_3 进行 Cu 的共晶格掺杂并负载 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 引起了催化剂表面电子的非均匀分布, 并且由于 Bi 的电负性高于 Cu, 使得 Cu 周围电子云密度减弱产生缺电子 Cu 中心, 相对应的产生了富电子 Bi 中心。

实施例 7

本实施例提供一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 将 0.64g 五水合硝酸铋溶解在 5 mL 硝酸溶液 (2 M) 中, 加入去离子水稀释至 100mL 得到溶液 A;

(2) 将 0.6g 柠檬酸溶解于步骤 (1) 所得的溶液 A 中, 以 100r/min 的速率搅拌并用氨水调节 pH 至 6.5, 得到溶液 B;

(3) 在所得步骤 (2) 所得的溶液 B 中加入 8.4g 异丙醇铝、0.4g 二水合氯化铜和 7.2g 葡萄糖, 以 100r/min 的速率搅拌 12h 形成溶液 C;

(4) 将步骤 (3) 所得的所得溶液 C 放置于电热炉上以 100℃ 加热搅拌至水分完全蒸干得到固体 D;

(5) 将步骤 (4) 所得的固体 D 放入刚玉坩埚中, 于马弗炉中以 5℃/min 的升温速率, 升温至 600℃ 进行煅烧后保温 6h, 得到所述缺电子 Cu 中心类芬顿催化材料, 其中 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 在该体系内的质量分数为 10.3%。

配置 20mg/L 的双酚 A 溶液于 150mL 的锥形瓶中, 在锥形瓶中加入由步骤 (5) 制备的催化材料 0.1g, 放置于 35℃ 的恒温水浴锅中搅拌 30min 后达到吸附平衡, 然后加入 0.1mL 的质量分数为 30% 的过氧化氢溶液, 每隔 5min 取出反应溶液 1mL 过 0.45 μm 滤膜后用高效液相色谱 HPLC 测定不同反应时间下的 BPA 的浓度, 结果如图 10 所示。

用不同反应时间 (Bi, Cu) Al_2O_3 的 FT-IR 光谱来分析催化剂的表面反应过程 (图 8)。新制的 (Bi, Cu) Al_2O_3 在 3500.9 和 1643 cm^{-1} 处的两个吸收带分别对应于 OH 的拉伸振动和 H-O-H 的混合振动。BPA 的 -OH 和 -CH₃ 的特征峰分别出现在 3339.7 和 2970 cm^{-1} 处。1446.8、1510 和 1610 cm^{-1} 处的峰归因于双酚 A 芳香环的骨架振动, 而 1177 到 1238 cm^{-1} 范围内的特征峰代表酚羟基的 C-O 拉伸振动。吸附 BPA 后, BPA 的酚羟基与 Cu (II) 形成第一配位相。由于双酚 A 酚羟基的脱质子和周围环境的差异, -OH 的特征峰从 3339.7 cm^{-1} 移动到 3423 cm^{-1} 。此外, BPA 在吸附后的 (Bi, Cu) Al_2O_3 光谱中也出现了一些特征峰。随着反应时间的延长, BPA 芳香环的特征峰 (1446.8、1510 和 1610 cm^{-1}) 逐渐消失。反应 12h 后, 所有有机物的特征峰消失, (Bi, Cu) Al_2O_3 (0.64CAB) 的 $\nu(\text{OH})$ 带移回 3500.3 cm^{-1} , 表明 BPA 及其中间体完全矿化。

实施例 8

本实施例提供一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 将 0.64g 五水合硝酸铋溶解在 5 mL 硝酸溶液 (2 M) 中, 加入去离子水稀释至 100mL 得到溶液 A;

(2) 将 0.9g 柠檬酸溶解于步骤 (1) 所得的溶液 A 中, 以 100r/min 的速率搅拌并用氨水调节 pH 至 6.5, 得到溶液 B;

(3) 在所得步骤(2)所得的溶液B中加入8.4g 异丙醇铝、0.4g 二水合氯化铜和7.2g 葡萄糖,以100r/min的速率搅拌12h形成溶液C;

(4) 将步骤(3)所得的所得溶液C放置于电热炉上以100℃加热搅拌至水分完全蒸干得到固体D;

(5) 将步骤(4)所得的固体D放入刚玉坩埚中,于马弗炉中以5℃/min的升温速率,升温至600℃进行煅烧后保温6h,得到所述缺电子Cu中心类芬顿催化材料,其中 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 在该体系内的质量分数为10.3%。

为了进一步阐明催化机理,在相应样品的不同分散体中检测DMP0捕获的EPR信号(图9)。在没有 H_2O_2 的情况下,纯 Al_2O_3 和 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 的甲醇分散液中未检测到信号。然而,DMP0- $\text{O}_2\cdot^-$ 的六个特征峰的强度为 $\gamma\text{-Cu- Al}_2\text{O}_3 > (\text{Bi, Cu})\text{Al}_2\text{O}_3$ 。其他的峰对应于DMP0和 $\text{O}_2\cdot^-$ 反应产生的碳中心自由基。由于这些峰与DMP0- $\text{O}_2\cdot^-$ 的特征峰重叠,很难从EPR谱中识别出来。富电子中心和 O_2 的反应可以产生 $\text{O}_2\cdot^-$ 。因此,在 $(\text{Bi, Cu})\text{Al}_2\text{O}_3$ 的甲醇分散体系中, $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 可以作为富电子中心,将 O_2 还原为 $\text{O}_2\cdot^-$ 。由于缺电子Cu中心氧化 H_2O 到 $\cdot\text{OH}$,在 $\gamma\text{-Cu- Al}_2\text{O}_3$ 水溶液和 $(\text{Bi, Cu})\text{Al}_2\text{O}_3$ 水溶液中观察到了DMP0- $\text{OH}\cdot$ 的特征峰。其强度为 $(\text{Bi, Cu})\text{Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Cu- Al}_2\text{O}_3$ 。此外, $\cdot\text{OH}$ 攻击含碳化合物(DMP0),生成以碳为中心的自由基加合物[45],出现了其他六个峰。

实施例9

本实施例提供一种具有缺电子Cu中心的类芬顿催化材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将0.64g 五水合硝酸铋溶解在5 mL 硝酸溶液(2 M)中,加入去离子水稀释至100mL得到溶液A;

(2) 将0.6g 柠檬酸溶解于步骤(1)所得的溶液A中,以100r/min的速率搅拌并用氨水调节pH至6.5,得到溶液B;

(3) 在所得步骤(2)所得的溶液B中加入8.4g 异丙醇铝、0.4g 二水合氯化铜和7.2g 葡萄糖,以100r/min的速率搅拌12h形成溶液C;

(4) 将步骤(3)所得的所得溶液C放置于电热炉上以100℃加热搅拌至水分完全蒸干得到固体D;

(5) 将步骤(4)所得的固体D放入刚玉坩埚中,于马弗炉中以5℃/min的升温速率,升温至550℃进行煅烧后保温6h,得到所述缺电子Cu中心类芬顿催化材料,其中 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 在该体系内的质量分数为10.3%。

实施例10

本实施例提供一种具有缺电子Cu中心的类芬顿催化材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将0.64g 五水合硝酸铋溶解在5 mL 硝酸溶液(2 M)中,加入去离子水稀释至100mL得到溶液A;

(2) 将0.6g 柠檬酸溶解于步骤(1)所得的溶液A中,以100r/min的速率搅拌并用氨水

调节 pH 至 6.5, 得到溶液 B;

(3) 在所得步骤 (2) 所得的溶液 B 中加入 8.4g 异丙醇铝、0.4g 二水合氯化铜和 7.2g 葡萄糖, 以 100r/min 的速率搅拌 12h 形成溶液 C;

(4) 将步骤 (3) 所得的所得溶液 C 放置于电热炉上以 100℃加热搅拌至水分完全蒸干得到固体 D;

(5) 将步骤 (4) 所得的固体 D 放入刚玉坩埚中, 于马弗炉中以 5℃/min 的升温速率, 升温至 650℃进行煅烧后保温 6h, 得到所述缺电子 Cu 中心类芬顿催化材料, 其中 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 在该体系内的质量分数为 10.3%。

配置 20mg/L 的双酚 A 溶液于 150mL 的锥形瓶中, 在锥形瓶中加入由步骤 (5) 制备的催化材料 0.1g, 放置于 35℃的恒温水浴锅中搅拌 30min 后达到吸附平衡, 然后加入 0.1mL 的质量分数为 30%的过氧化氢溶液, 每隔 5min 取出反应溶液 1mL 过 0.45 μm 滤膜后用高效液相色谱 HPLC 测定不同反应时间下的 BPA 的浓度。从图 11 中可知, 所述类芬顿催化剂在中性 pH 条件下可以在双氧水浓度为 8mmol/L 时快速降解 BPA, 30min 内的去除率达到 95%以上。

实验原理为: 与传统的富电子铜中心催化剂不同, 如图 13 所示, 在 $[(\text{Bi}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{酚类化合物}]$ 体系中, 缺电子铜中心有利于与酚类化合物形成 $\sigma\text{-Cu-ligand}$ 作用。这样的 $\sigma\text{-Cu-ligand}$ 被 H_2O_2 优先氧化生成 $\cdot\text{OH}$ 和 HO- 加合自由基, HO- 加合自由基随后将 Cu(II) 还原为 Cu(I) 。因此, $\sigma\text{-Cu-ligand}$ 不仅防止 Cu(II) 氧化 H_2O_2 到 $\text{HO}_2\cdot / \text{O}_2\cdot^-$, 而且还增强了 $\text{Cu(II)} / \text{Cu(I)}$ 的氧化还原循环。值得注意的是, 虽然由于酚类化合物的降解, $\sigma\text{-Cu-ligand}$ 会随时间逐渐减少, 但双反应中心仍然可以在催化后续反应中发挥重要作用。富电子 Bi 中心能将 H_2O_2 还原为 $\cdot\text{OH}$, 降解有机物。因此, 在酚类化合物的降解过程中, 有三条电子转移路线可以产生 $\cdot\text{OH}$: (1) 第一条转移路线是从 $\sigma\text{-Cu-ligand}$ 到 H_2O_2 , 伴随着 $\cdot\text{OH}$ 的生成和 Cu(II) 的还原到 Cu(I) ; (2) 第二条转移路线是从 Cu(I) 到 H_2O_2 , 伴随着 $\cdot\text{OH}$ 的生成; (3) 第三条转移路线随着 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 从富电子 Bi 中心向 H_2O_2 转移。由于 $\sigma\text{-Cu-ligand}$ 、双反应中心的协同作用, $(\text{Bi}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_3$ 获得了较高的催化活性和过氧化氢的利用率 (η)。

权利要求书

1、一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法，其特征在于：

包括如下步骤：

步骤一、将五水合硝酸铋溶解于硝酸溶液中，并使用去离子水将溶液稀释形成溶液 A；

步骤二、将柠檬酸加入到溶液 A 中，并用氨水调节溶液形成溶液 B；

步骤三、将异丙醇铝、二水合氯化铜和葡萄糖溶解于溶液 B 中形成悬浊液 C；

步骤四、将悬浊液 C 在高温下搅拌蒸发至固体完全析出形成固体 D；

步骤五、将固体 D 放入马弗炉中煅烧后得到所述类芬顿催化材料。

2、根据权利要求 1 所述的具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法，其特征在于：

其中，步骤一中，所述硝酸溶液的浓度为 1mol/L-2 mol/L，所述五水合硝酸铋与硝酸溶液之比为 0.32-3.28g：5mL。

3、根据权利要求 1 所述的具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法，其特征在于：

其中，所述柠檬酸与所述五水合硝酸铋的添加比为 0.3-0.9g：0.32-3.28g。

4、根据权利要求 1 所述的具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法，其特征在于：

其中，步骤二中，氨水调节溶液 pH 至 5-9。

5、根据权利要求 1 所述的具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法，其特征在于：

其中，步骤三中，所述异丙醇铝、二水合氯化铜和葡萄糖的添加量之比为 6.0-9.0g：0.1-0.8g：4.0-8.0g。

6、根据权利要求 1 所述的具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法，其特征在于：

其中，步骤四中，高温温度为 100℃，搅拌速度为 100-200r/min。

7、根据权利要求 1 所述的具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的制备方法，其特征在于：

其中，步骤五中，马弗炉煅烧温度为 400-600℃，煅烧时间为 3-7 h，煅烧过程中的升温速率为 5-10℃/min。

8、一种具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料，其特征在于：由权利要求 1-7 任一项所述的方法制得，所述类芬顿催化材料的结构式为 $(\text{Bi}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_3$ ，其中 Cu 的质量分数为 3.0-9.0%， $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ 的质量分数为 5.4-50.4%。

9、如权利要求 8 所述的具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的应用，其特征在于：所述类芬顿催化材料与 H_2O_2 在水中联用处理降解有机污染物。

10、根据权利要求 9 所述的具有缺电子 Cu 中心的类芬顿催化材料的应用，其特征在于：其中，所述有机污染物为罗丹明 B、双酚 A 和二氯苯酚中的任一种。

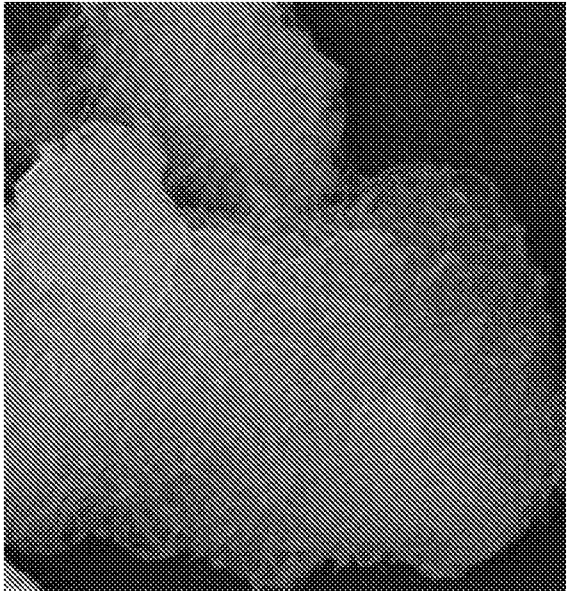


图 1

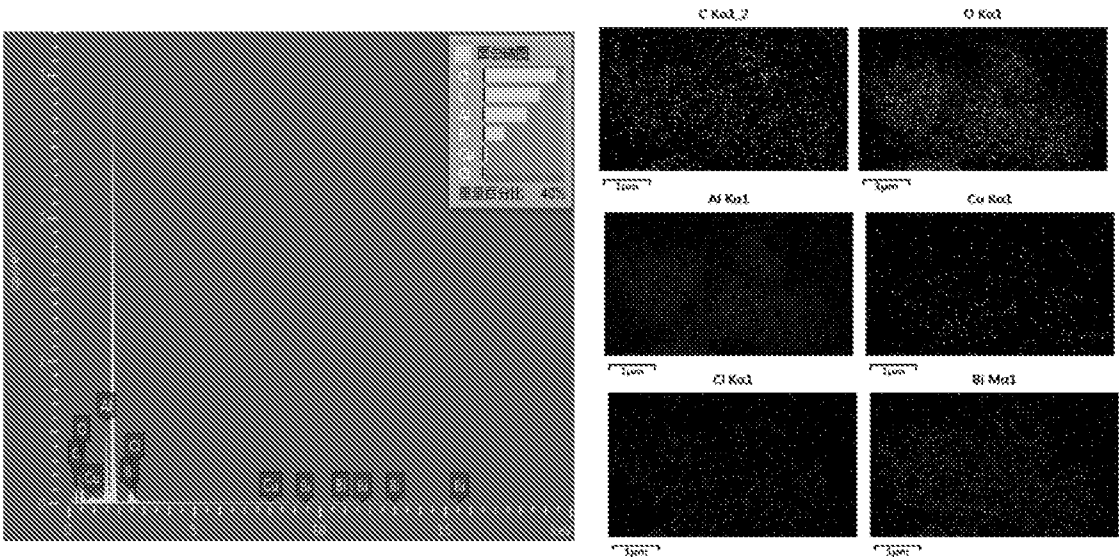


图 2

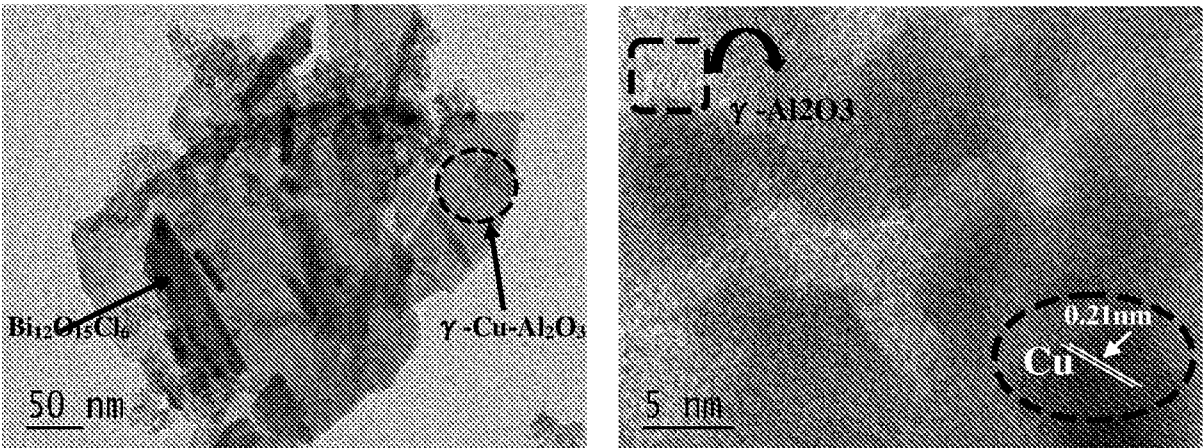


图 3

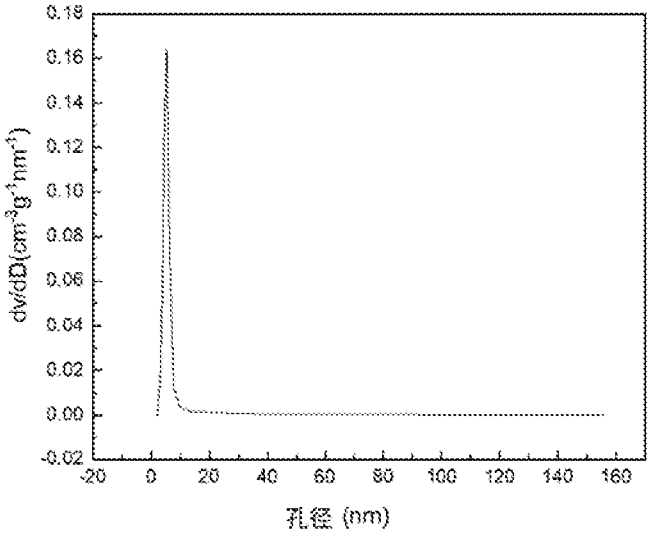
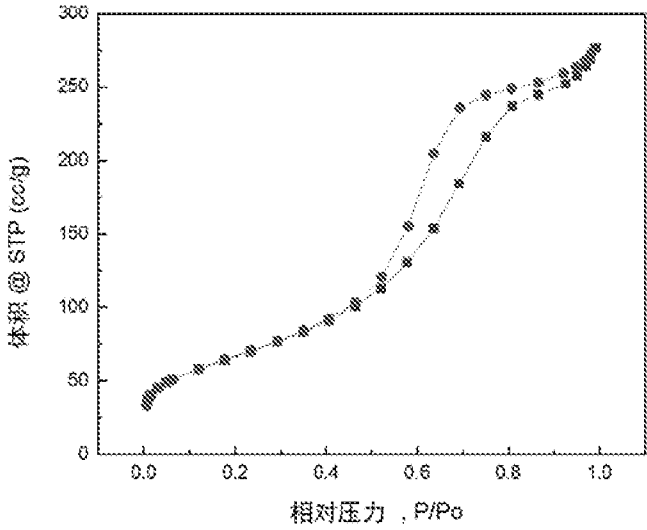


图 4

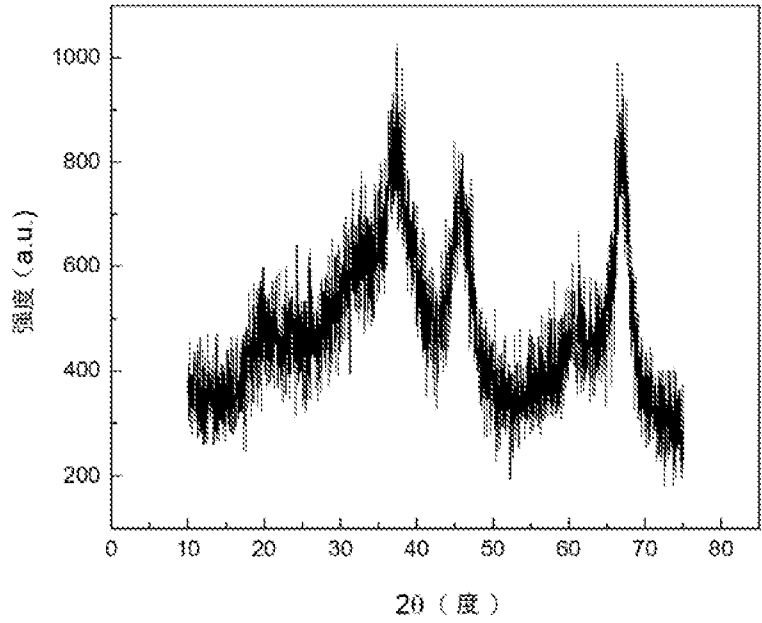


图 5

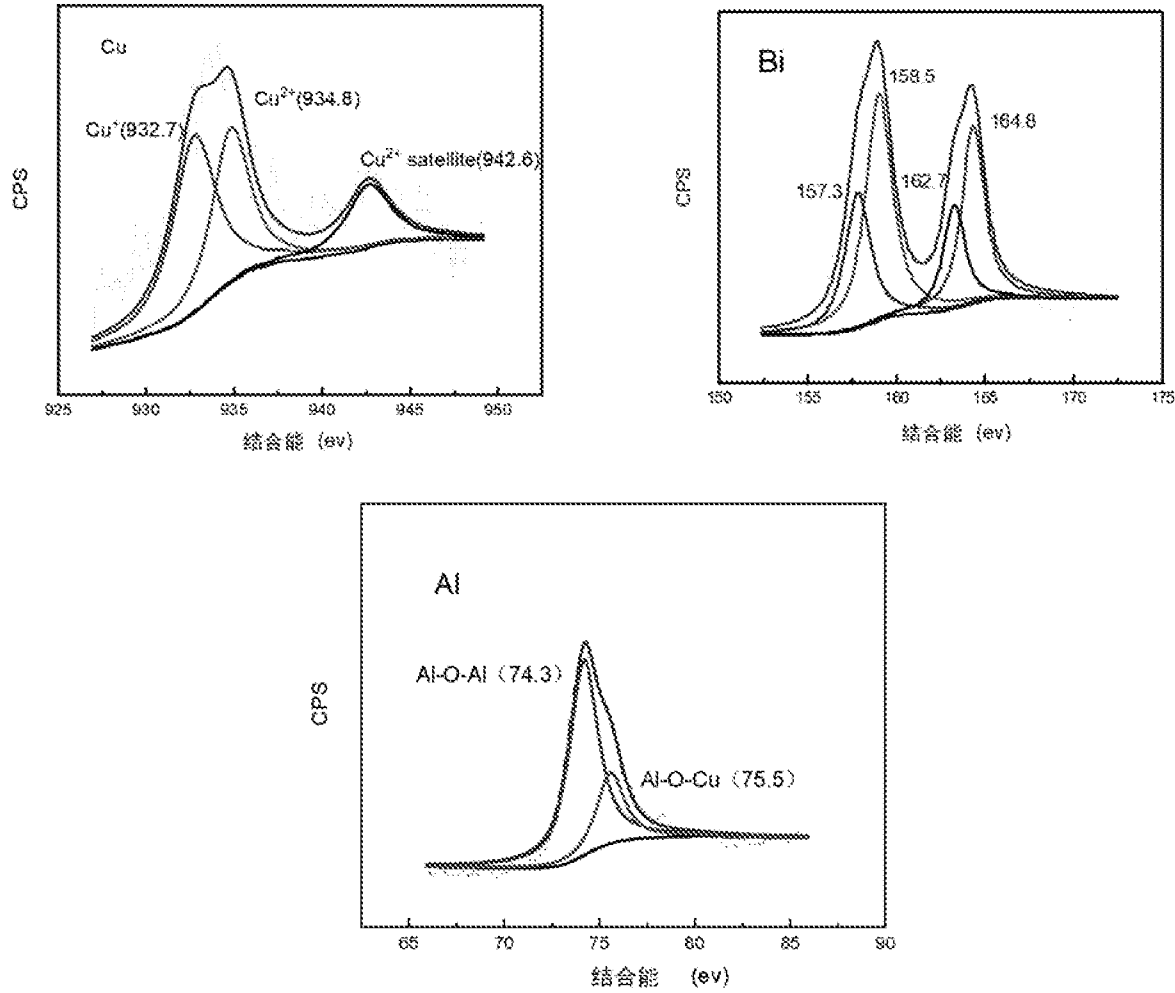


图 6

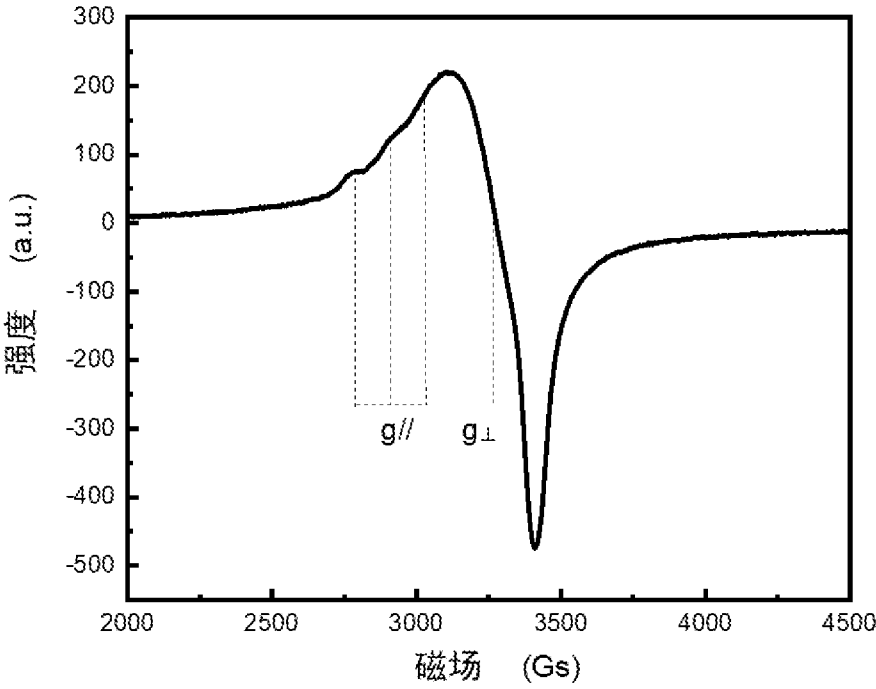


图 7

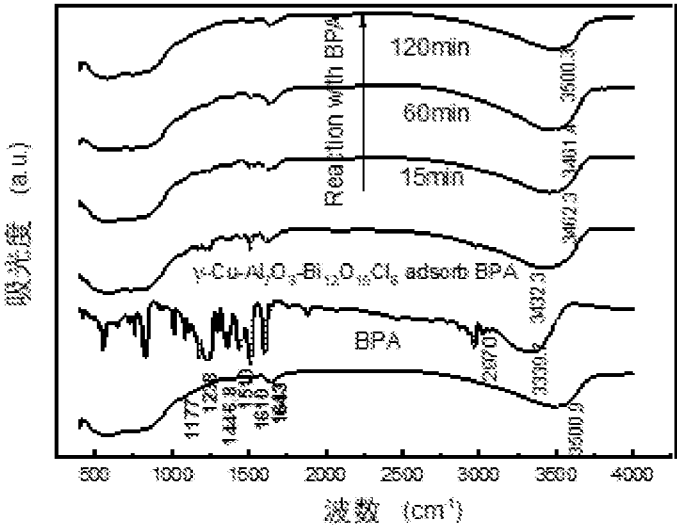


图 8

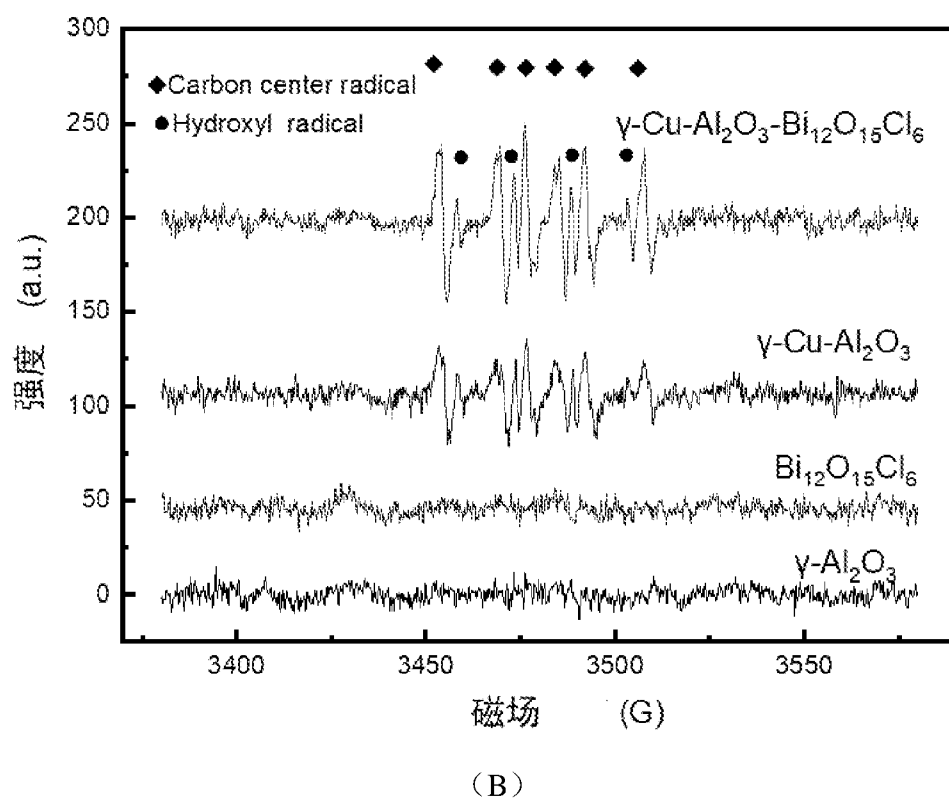
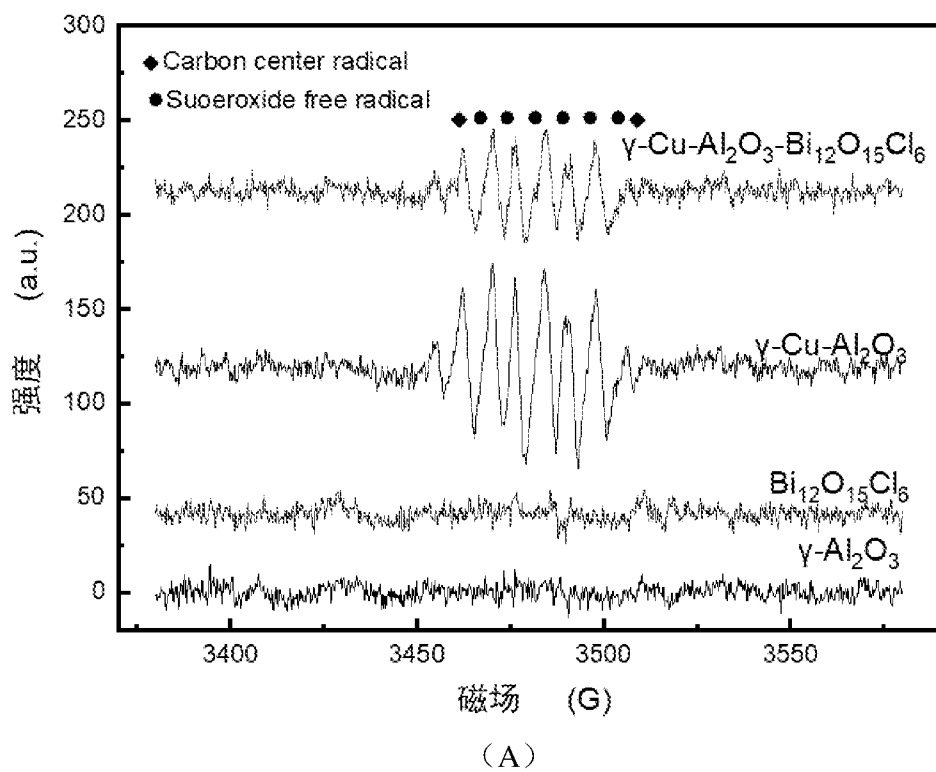


图 9

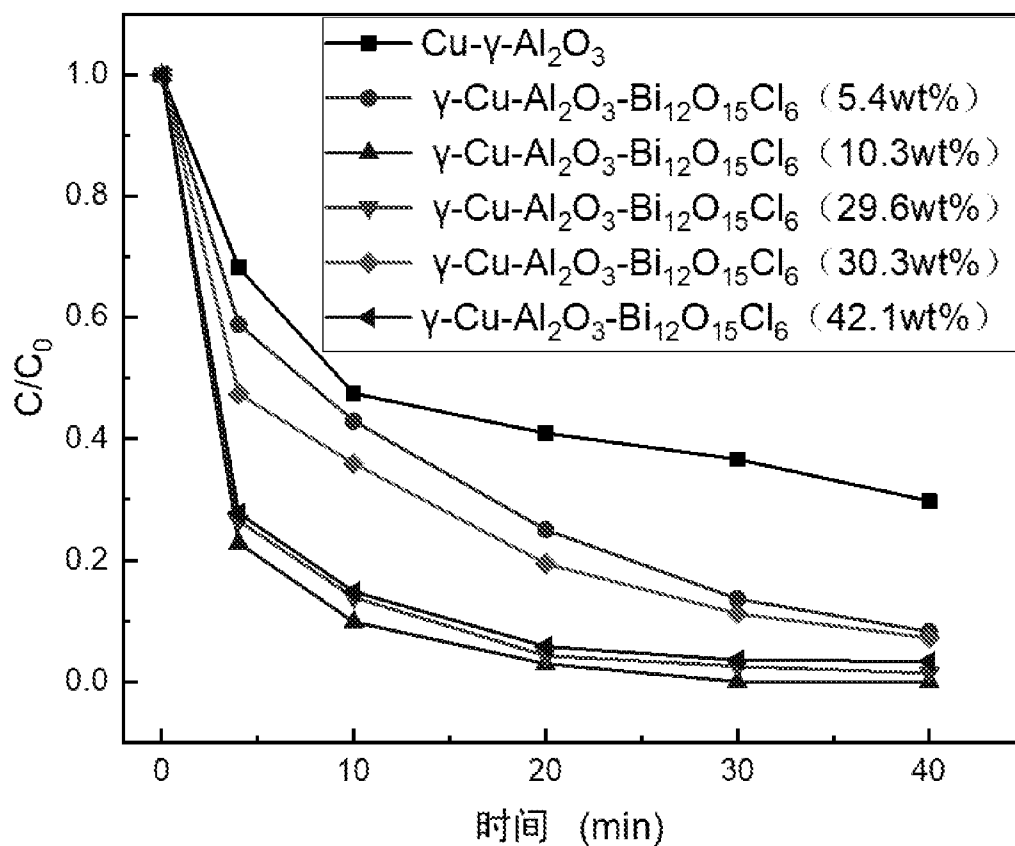


图 10

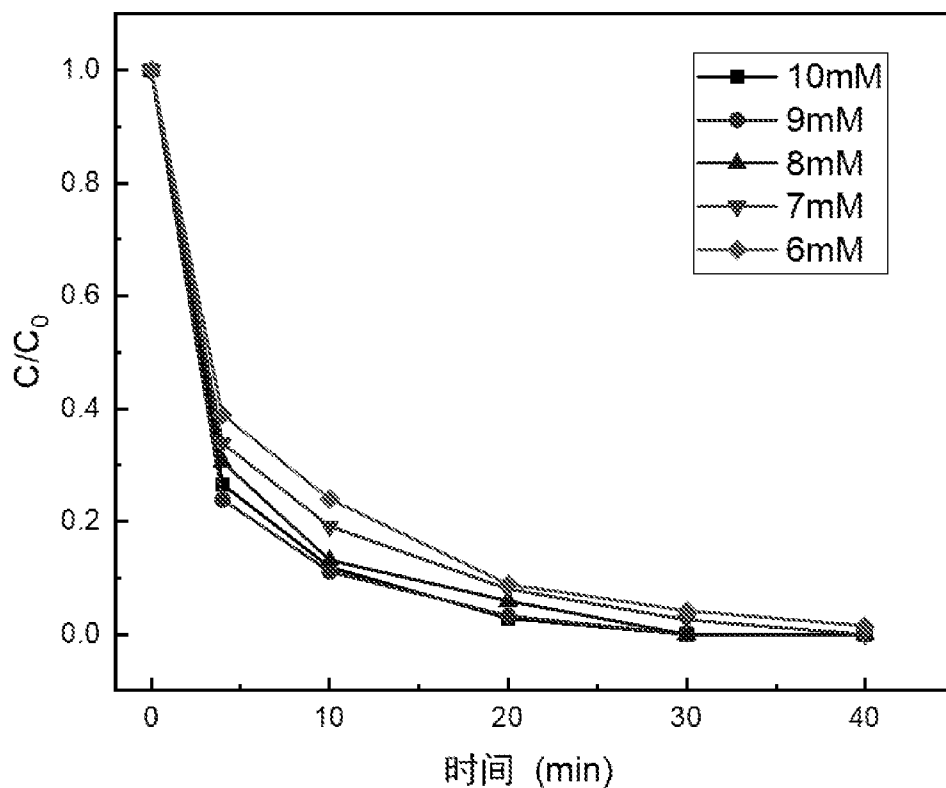


图 11

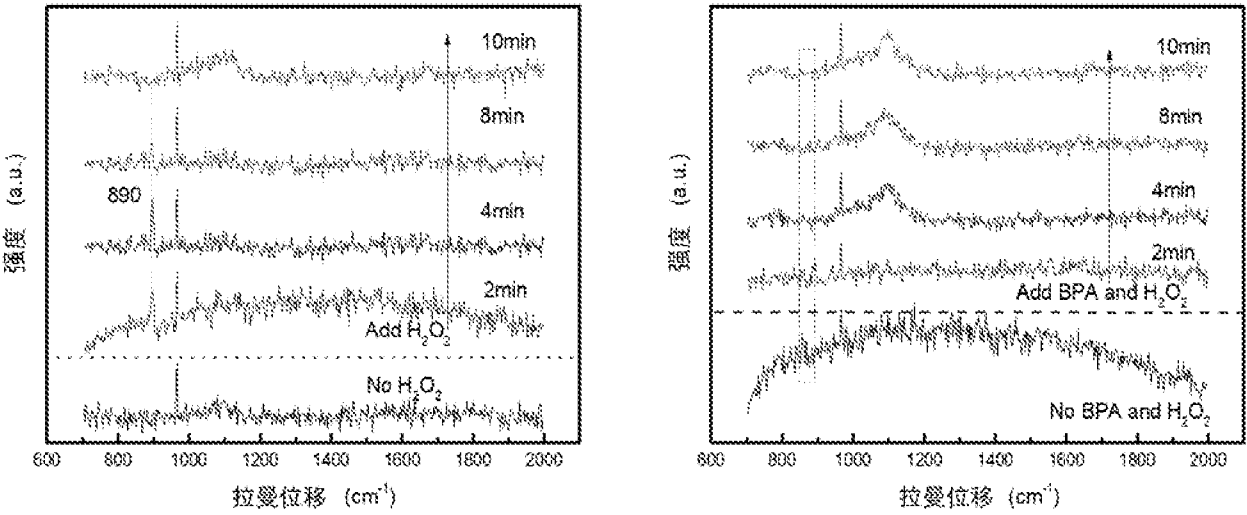


图 12

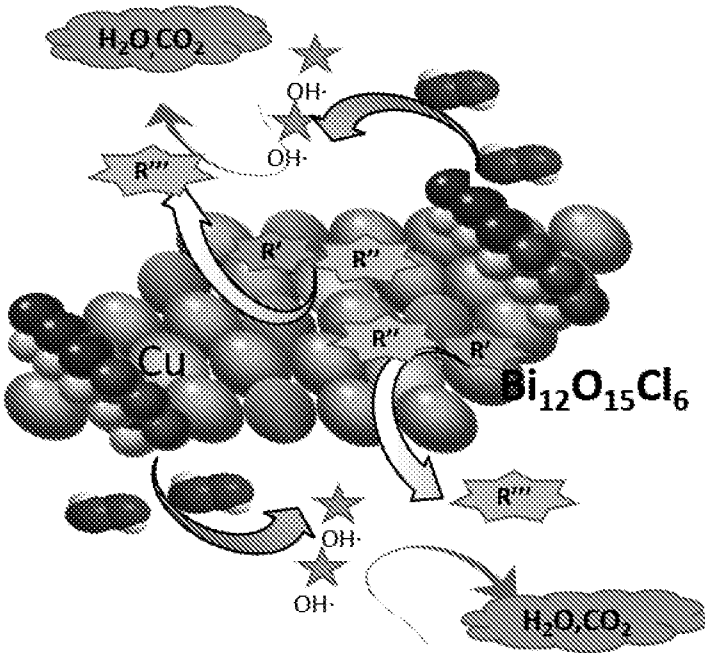


图 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/114262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 27/06(2006.01)i; B01J 35/10(2006.01)i; C02F 1/72(2006.01)i; C02F 101/30(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J27/-; B01J35/-; C02F1/-; C02F101/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, CNKI, 读秀, ENTXTC, VEN, Elsevier: 芬顿, 过氧化氢, 双氧水, 铜, 铋, 铝, 缺电子, Fenton, H₂O₂, hydrogen peroxide, Cu, copper, Bi, Al, Electron-deficient**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Zhiqun Xie, et al. "Novel Fenton-like catalyst γ -Cu-Al ₂ O ₃ -Bi ₂ O ₃ with electron-poor Cu centre and electron-rich Bi centre for enhancement of phenolic compounds degradation and H ₂ O ₂ utilization: The synergistic effects of σ -Cu-ligand, dual-reaction centres and oxygen vacancies" 《Applied Catalysis B: Environmental》, Vol. 253, 16 April 2019 (2019-04-16), ISSN: 0926-3373, pages 29-39, section 2, section 3	1-10
A	CN 103787484 A (TONGJI UNIVERSITY) 14 May 2014 (2014-05-14) entire document	1-10
A	CN 106881118 A (JIANGSU UNIVERSITY) 23 June 2017 (2017-06-23) entire document	1-10
A	CN 108940342 A (GUANGZHOU UNIVERSITY) 07 December 2018 (2018-12-07) entire document	1-10
A	US 2020290900 A1 (KING FAHD UNIVERSITY OF PETROLEUM AND MINERALS) 17 September 2020 (2020-09-17) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 2021

Date of mailing of the international search report

19 November 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/114262

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	103787484	A	14 May 2014	None	
CN	106881118	A	23 June 2017	CN 106881118	B 01 October 2019
CN	108940342	A	07 December 2018	None	
US	2020290900	A1	17 September 2020	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/114262

A. 主题的分类

B01J 27/06(2006.01)i; B01J 35/10(2006.01)i; C02F 1/72(2006.01)i; C02F 101/30(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01J27/-; B01J35/-; C02F1/-; C02F101/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTXT, CNKI, 读秀, ENTXT, VEN, Elsevier: 芬顿, 过氧化氢, 双氧水, 铜, 铋, 铝, 缺电子, Fenton, H2O2, hydrogen peroxide, Cu, copper, Bi, Al, Electron-deficient

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	Zhiqun Xie, et al. "Novel Fenton-like catalyst γ -Cu-Al2O3-Bi2015Cl6 with electron-poor Cu centre and electron-rich Bi centre for enhancement of phenolic compounds degradation and H2O2 utilization: The synergistic effects of σ -Cu-ligand, dual-reaction centres and oxygen vacancies" 《Applied Catalysis B: Environmental》, 第253卷, 2019年 4月 16日 (2019 - 04 - 16), ISSN: 0926-3373, 第29-39页, 第2部分, 第3部分	1-10
A	CN 103787484 A (同济大学) 2014年 5月 14日 (2014 - 05 - 14) 全文	1-10
A	CN 106881118 A (江苏大学) 2017年 6月 23日 (2017 - 06 - 23) 全文	1-10
A	CN 108940342 A (广州大学) 2018年 12月 7日 (2018 - 12 - 07) 全文	1-10
A	US 2020290900 A1 (UNIV KING FAHD PET & MINERALS) 2020年 9月 17日 (2020 - 09 - 17) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2021年 11月 11日

国际检索报告邮寄日期

2021年 11月 19日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)
中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

李士晓

电话号码 010-62084099

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/114262

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	103787484	A	2014年 5月 14日	无	
CN	106881118	A	2017年 6月 23日	CN 106881118	B 2019年 10月 1日
CN	108940342	A	2018年 12月 7日	无	
US	2020290900	A1	2020年 9月 17日	无	