



(21) 申请号 202311356974.9

(22) 申请日 2023.10.19

(71) 申请人 北京工业大学

地址 100022 北京市朝阳区平乐园100号

(72) 发明人 吴玉锋 徐子艺 王长龙

(74) 专利代理机构 武汉知松梁权知识产权代理

事务所(普通合伙) 42319

专利代理师 徐松

(51) Int. Cl.

C08G 83/00 (2006.01)

C25B 11/085 (2021.01)

C25B 3/07 (2021.01)

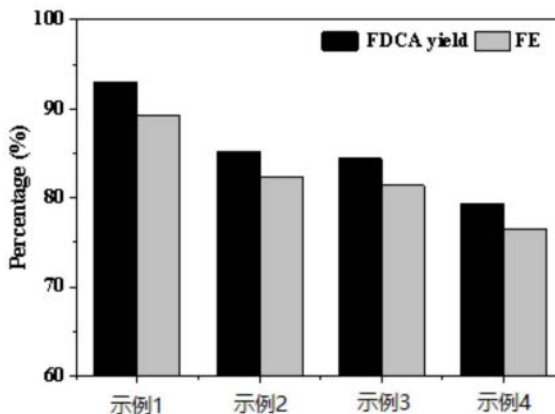
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称

一种钪金属有机骨架材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种钪金属有机骨架材料的制备方法,通过可溶性钪盐和对苯二甲酸混合后进行溶剂热反应制备得到钪金属有机骨架材料,其中可溶性钪盐包括氯化钪、硝酸钪、氯化钪的水合物和硝酸钪的水合物中的任意一种或多种。同时,本发明制备的钪金属有机骨架材料应用在电催化反应中催化氧化5-羟甲基糠醛转化为2,5-呋喃二甲酸,电催化转化效果较好。与现有技术相比,本发明制备钪金属有机骨架材料的过程简单,制备方法适用性广,可进行大规模生产,制备得到的钪金属有机骨架材料具有比表面积较大,孔径较小,电催化氧化5-羟甲基糠醛转化为2,5-呋喃二甲酸的产率和法拉第效率较高的优点。



1. 一种钪金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:
将可溶性钪盐和对苯二甲酸加入到有机溶剂中,以400~600转/分钟的搅拌速度搅拌5~30分钟,得到混合溶液A;
将得到的混合溶液A进行溶剂热反应,得到混合溶液B;
用滤膜对得到的混合溶液B进行过滤并收集固体,接着洗涤收集的固体,然后干燥,得到钪金属有机骨架材料。
2. 如权利要求1所述的一种钪金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于,所述将得到的混合溶液A进行溶剂热反应,得到混合溶液B具体包括:
将得到的混合溶液A放入反应釜中并拧紧,然后在60~200℃温度反应12~72小时,反应结束后冷却反应釜至15~30℃,得到混合溶液B。
3. 如权利要求2所述的一种钪金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于:所述可溶性钪盐与所述有机溶剂的摩尔和体积比为(0.4~1)mmol:(8~10)mL。
4. 如权利要求3所述的一种钪金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于:
所述有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺;
或,
所述有机溶剂为无水乙醇和N,N-二甲基甲酰胺体积比为5:(3~4)的混合溶液。
5. 如权利要求4所述的一种钪金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于,所述可溶性钪盐具体包括:
氯化钪、硝酸钪、氯化钪的水合物和硝酸钪的水合物中的任意一种或多种。
6. 如权利要求5所述的一种钪金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于:所述对苯二甲酸和所述可溶性钪盐的摩尔比为(0.6~1):(0.4~1)。
7. 如权利要求6所述的一种钪金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于:所述过滤使用的滤膜的孔径为0.22~0.8 μ m;所述洗涤具体包括:依次用N,N-二甲基甲酰胺和无水乙醇分别洗涤收集的固体2~4次。
8. 如权利要求7所述的一种钪金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于:所述干燥的干燥温度为60~100℃,所述干燥的干燥时间为10~18小时。
9. 一种钪金属有机骨架材料,其特征在于,采用如权利要求1~8任一项所述的一种钪金属有机骨架材料的制备方法制备而成。
10. 一种钪金属有机骨架材料的应用,其特征在于,采用钪金属有机骨架材料修饰的泡沫镍作为工作电极电催化5-羟甲基糠醛转化为2,5-呋喃二甲酸,所述钪金属有机骨架材料为权利要求9所述的一种钪金属有机骨架材料。

一种钪金属有机骨架材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料制备领域,尤其涉及一种钪金属有机骨架材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 化石燃料又名矿产资源,是不可再生资源,化石燃料因过度消耗而引发的能源枯竭问题已经引起了全球各个国家的密切关注。人类在使用化石燃料的过程不免会产生各种类型的污染物从而对环境造成一定程度上的破坏,同时导致了全球温室效应,不符合环境保护的要求。因此选择一种可再生和可持续的能源去取代化石燃料在全球能源体系中的重要占比,已经成为现在亟待解决的棘手问题。生物质作为一种新型的可再生非化石基碳源具有环保性、兼容性、来源广泛等突出的优点,已经在生产生物质基燃料和化学品方面显示出巨大潜力。5-羟甲基糠醛(HMF)被认为是目前最为重要的生物质衍生工业原料之一,由HMF经过催化后得到的有机化学品可用于生产药品、聚合物和精细化学品,已经受到了越来越多的关注。其中,通过5-羟甲基糠醛的醛基和羟甲基氧化生成的2,5-呋喃二甲酸(FDCA)具有巨大的经济价值。应用FDCA可以作为化石燃料的有效替代品,能够减少塑料行业生产所造成的环境污染,符合绿色经济的可持续发展要求。

[0003] 传统的HMF催化氧化制备FDCA的化学方法一般是应用了金、铂、钯等贵金属来作为催化剂,一般需要较高的成本并且可获得性较差,难以大规模应用的同时也不符合绿色环保的发展理念。而应用电催化氧化法来催化HMF氧化制备FDCA,具有绿色无污染、反应条件温和、成本低、操作简单便捷的优势。金属有机骨架(MOFs)材料是一种多孔结晶材料,MILs材料是一种较为特殊的MOFs材料,通过使用三价金属离子(如Fe、Al及Cr)与羧酸基配体(如对苯二甲酸、均苯三甲酸)配位可以合成不同类型的MILs材料,MILs材料具有许多优异而独特的性能,例如超低的质量密度、易修饰、高比表面积以及明晰的孔径分布。正是这些独特的特性使得MILs材料已经在催化、吸附、储氢和医药等多种领域获得了应用,极具应用前景。钪(III)离子可以形成坚固的金属有机骨架(MILs),而且合成钪金属有机骨架材料的方法和步骤较为容易和易操作。但是,钪离子在MILs材料中的合成与应用与其他离子相比要少得多。有专利公开了一种介孔金属有机骨架多中心催化剂及其制备方法和应用,通过将锆氧簇和四羧酸金属卟啉在一定的温度下通过配位作用自组装得到金属有机骨架材料,该材料具有高比表面积、热稳定性和化学稳定性优良的优点,并可实现在光热条件下高效地将葡萄糖催化转化为FDCA,但是目前关于介孔金属有机骨架材料在电催化HMF生成FDCA的应用方向上较为欠缺。

[0004] 因此,如何提供一种钪金属有机骨架材料,使其具有高比表面积,能够达到有效催化5-羟甲基糠醛转化为2,5-呋喃二甲酸的技术效果,是本领域技术人员亟需解决的技术问题。

发明内容

[0005] 有鉴于现有技术中存在的问题,本发明所要解决的技术问题是提供一种钪金属有机骨架材料,使其具有高比表面积,在电催化反应中作为催化剂,有效催化5-羟甲基糠醛转化为2,5-呋喃二甲酸。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供了一种钪金属有机骨架材料的制备方法,所述制备方法如下:

[0007] 将可溶性钪盐和对苯二甲酸加入到有机溶剂中,以400~600转/分钟的搅拌速度搅拌5~30分钟,得到混合溶液A;

[0008] 将得到的混合溶液A进行溶剂热反应,得到混合溶液B;

[0009] 用滤膜对得到的混合溶液B进行过滤并收集固体,接着洗涤收集的固体,然后干燥,得到钪金属有机骨架材料。

[0010] 在第一方面中,所述将得到的混合溶液A进行溶剂热反应,得到混合溶液B具体包括:将得到的混合溶液A放入反应釜中并拧紧,然后在60~200℃温度反应12~72小时,反应结束后冷却反应釜至15~30℃,得到混合溶液B。

[0011] 在第一方面中,所述可溶性钪盐与所述有机溶剂的摩尔和体积比为(0.4~1) mmol:(8~10) mL。

[0012] 在第一方面中,所述有机溶剂为所述有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺;或,所述有机溶剂为无水乙醇和N,N-二甲基甲酰胺体积比为5:(3~4)的混合溶液。

[0013] 在第一方面中,所述可溶性钪盐具体包括:氯化钪、硝酸钪、氯化钪的水合物和硝酸钪的水合物中的任意一种或多种。

[0014] 在第一方面中,所述对苯二甲酸和所述可溶性钪盐的摩尔比为(0.6~1):(0.4~1)

[0015] 在第一方面中,所述过滤使用的滤膜的孔径为0.22~0.8μm;所述洗涤具体包括:依次用N,N-二甲基甲酰胺和无水乙醇分别洗涤收集的固体2~4次。

[0016] 在第一方面中,所述干燥的干燥温度为60~100℃,所述干燥的干燥时间为10~18小时。

[0017] 本发明还提供了一种钪金属有机骨架材料的应用,采用钪金属有机骨架材料修饰的泡沫镍作为工作电极电催化5-羟甲基糠醛转化为2,5-呋喃二甲酸,所述钪金属有机骨架材料采用如上述所述的一种钪金属有机骨架材料的制备方法制备而成。

[0018] 有益效果:

[0019] 由于采用了以上技术方案,与现有技术相比,本发明具有以下优点:1)本发明的钪金属有机骨架材料通过可溶性钪盐进行溶剂热反应制备得到,制备方法简单,制备方法适用性广,可进行大规模生产;2)本发明制备的钪金属有机骨架材料具有较高的催化活性,在电催化反应过程中,可催化5-羟甲基糠醛转化为2,5-呋喃二甲酸,且2,5-呋喃二甲酸产率和法拉第效率较高;3)本发明制备的钪金属有机骨架材料在电催化5-羟甲基糠醛转化为2,5-呋喃二甲酸的反应中重复效率高,重复6次电催化5-羟甲基糠醛转化为2,5-呋喃二甲酸的产率和法拉第效率均较高,无明显的大尺度下降,具备优良的稳定性,可进行重复利用,节约了使用成本;4)本发明制备的钪金属有机骨架材料具有较大的比表面积,孔径较小,为明显的介孔结构,进一步提高了钪金属有机骨架材料的电催化5-羟甲基糠醛转化为2,5-呋

喃二甲酸的性能;5) 本发明制备的钪金属有机骨架材料具有较高的催化活性,在电催化5-羟甲基糠醛转化为2,5-呋喃二甲酸的过程中,电催化过程的条件温和,绿色无污染,原料5-羟甲基糠醛转化率较好,产物2,5-呋喃二甲酸的产率较高,超过90%并接近95%,法拉第效率较高,最高可超过85%并接近90%,具备良好的工业应用前景。

附图说明

[0020] 为了更清楚地说明本说明书实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0021] 图1是本发明示例1~4制备的钪金属有机骨架电催化5-羟甲基糠醛生成2,5-呋喃二甲酸的产率和法拉第效率图;

[0022] 图2是本发明示例1~4制备的钪金属有机骨架在电催化5-羟甲基糠醛生成2,5-呋喃二甲酸的过程中的线性扫描伏安法图;

[0023] 图3是本发明示例1制备的钪金属有机骨架的BET表征图;

[0024] 图4是本发明示例2制备的钪金属有机骨架的BET表征图;

[0025] 图5是本发明示例3制备的钪金属有机骨架的BET表征图;

[0026] 图6是本发明示例4制备的钪金属有机骨架的BET表征图;

[0027] 图7是本发明示例1~4制备的钪金属有机骨架的XRD表征图;

[0028] 图8是本发明示例1制备的钪金属有机骨架电催化5-羟甲基糠醛生成2,5-呋喃二甲酸反应随库仑量变化的产物分布图;

[0029] 图9是本发明示例1制备的钪金属有机骨架的透射电子显微镜图;

[0030] 图10是本发明示例1制备的钪金属有机骨架经6次电解实验催化5-羟甲基糠醛生成2,5-呋喃二甲酸的产率和法拉第效率图。

具体实施方式

[0031] 下面将结合本说明书实施例中的附图,对本说明书实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本说明书一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本说明书中的实施例,本领域普通技术人员所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0032] 实施例一

[0033] 本实施例一提供了一种钪金属有机骨架材料的制备方法,所述制备方法具体包括:将可溶性钪盐和对苯二甲酸加入到有机溶剂中,以400~600转/分钟的搅拌速度搅拌5~30分钟,得到混合溶液A;将得到的混合溶液A进行溶剂热反应,得到混合溶液B;用滤膜对得到的混合溶液B进行过滤并收集固体,接着洗涤收集的固体,然后干燥,得到钪金属有机骨架材料。

[0034] 与现有技术相比,本发明实施例一提供的一种钪金属有机骨架材料的制备方法,具有以下优点:1) 本发明的钪金属有机骨架材料通过可溶性钪盐和对苯二甲酸混合进行溶剂热反应制备得到,制备方法简单,制备方法适用性广,可进行大规模生产;2) 本发明制备

的钨金属有机骨架材料具有较高的催化活性,在电催化反应过程中,可催化5-羟甲基糠醛转化为2,5-呋喃二甲酸,且2,5-呋喃二甲酸产率和法拉第效率较高;3)本发明制备的钨金属有机骨架材料在电催化5-羟甲基糠醛转化为2,5-呋喃二甲酸的反应中重复效率高,重复6次电催化5-羟甲基糠醛转化为2,5-呋喃二甲酸的产率和法拉第效率均较高,无明显的大尺度下降,具备优良的稳定性,可进行重复利用,节约了使用成本;4)本发明制备的钨金属有机骨架材料具有较大的比表面积,孔径较小,为明显的介孔结构,进一步提高了钨金属有机骨架材料的电催化5-羟甲基糠醛转化为2,5-呋喃二甲酸的性能;5)本发明制备的钨金属有机骨架材料具有较高的催化活性,在电催化5-羟甲基糠醛转化为2,5-呋喃二甲酸的过程中,电催化过程的条件温和,绿色无污染,原料5-羟甲基糠醛转化率较好,产物2,5-呋喃二甲酸的产率较高,超过90%并接近95%,法拉第效率较高,最高可超过85%并接近90%,具备良好的工业应用前景。

[0035] 在一些可能的实现方式中,所述将得到的混合溶液A进行溶剂热反应,得到混合溶液B具体包括:将得到的混合溶液A放入反应釜中并拧紧,然后在60~200℃温度反应12~72小时,反应结束后冷却反应釜至15~30℃,得到混合溶液B;所述可溶性钨盐与所述有机溶剂的摩尔和体积比为(0.4~1)mmol:(8~10)mL;所述有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺;或,所述有机溶剂为无水乙醇和N,N-二甲基甲酰胺体积比为5:(3~4)的混合溶液。

[0036] 具体而言,在溶剂热反应过程中,溶剂对最终得到的产物具有一定的影响,使用N,N-二甲基甲酰胺或无水乙醇和N,N-二甲基甲酰胺体积比为5:(3~4)的混合溶液作为有机溶剂溶解可溶性钨盐和对苯二甲酸均可通过溶剂热反应得到钨金属有机骨架材料;其中,采用无水乙醇和N,N-二甲基甲酰胺体积比为5:(3~4)的混合溶液作为有机溶剂制备得到的钨金属有机骨架材料的性能更好。

[0037] 在一些可能实现方式中,所述可溶性钨盐具体包括:氯化钨、硝酸钨、氯化钨的水合物和硝酸钨的水合物中的任意一种或多种;所述对苯二甲酸和所述可溶性钨盐的摩尔比为(0.6~1):(0.4~1)。

[0038] 具体而言,氯化钨、硝酸钨、氯化钨的水合物和硝酸钨的水合物均可作为钨金属有机骨架材料的钨来源,其中,通过硝酸钨与对苯二甲酸制备得到的钨金属有机骨架材料性能更好。

[0039] 在一些可能实现方式中,所述过滤使用的滤膜的孔径为0.22~0.8μm;所述洗涤具体包括:依次用N,N-二甲基甲酰胺和无水乙醇分别洗涤收集的固体2~4次;所述干燥的干燥温度为60~100℃,所述干燥的干燥时间为10~18小时。

[0040] 具体而言,滤膜过滤后得到的固体为混有部分未反应物杂质的钨金属有机骨架材料,利用N,N-二甲基甲酰胺和无水乙醇可洗去钨金属有机骨架材料中的杂质,得到钨金属有机骨架材料。

[0041] 实施例二

[0042] 本发明实施例二提供了一种钨金属有机骨架材料,由上述实施例一中的制备方法制备而成,本领域技术人员可以理解,该钨金属有机骨架材料通过可溶性钨盐和对苯二甲酸混合进行溶剂热反应制备得到,具有比表面积大,电催化效率高等优点。需要说明的是,该实施例二中的钨金属有机骨架材料是通过按照实施例一种所述的制备方法制备而成,因此该实施例二的钨金属有机骨架材料的性能原理此处不在赘述,未详述部分参阅实施例一

即可。

[0043] 实施例三

[0044] 本发明实施例三提供了一种钨金属有机骨架材料的应用,具体包括,采用钨金属有机骨架材料修饰的泡沫镍作为工作电极电催化5-羟甲基糠醛转化为2,5-呋喃二甲酸,所述钨金属有机骨架材料为实施例二所述的一种钨金属有机骨架材料。需要说明的是,该实施例二中的钨金属有机骨架材料是通过按照实施例一种所述的制备方法制备而成。

[0045] 为了对本申请的技术方案作进一步详细的说明以支持本申请所要解决的技术问题,下面对制备方法进行具体的示例说明,如示例1~4。

[0046] 示例1

[0047] 将0.58mmol的硝酸钨水合物和0.64mmol的对苯二甲酸加入到4mL N,N-二甲基甲酰胺和5mL无水乙醇的混合溶液中,以500转/分钟的搅拌速度搅拌20分钟,得到混合溶液A;

[0048] 将得到的混合溶液A放入高压反应釜中并拧紧,然后在80℃温度反应24小时,反应结束后冷却反应釜至25℃,得到混合溶液B;

[0049] 用0.45μm滤膜对得到的混合溶液B进行过滤并收集固体,接着依次用N,N-二甲基甲酰胺和无水乙醇洗涤收集的固体3次,然后在60℃的条件下干燥洗涤后的固体12小时,得到钨金属有机骨架材料。

[0050] 示例2

[0051] 将0.435mmol的硝酸钨水合物、0.145mmol六水合氯化钨和0.64mmol的对苯二甲酸加入到4mL N,N-二甲基甲酰胺和5mL无水乙醇的混合溶液中,以500转/分钟的搅拌速度搅拌20分钟,得到混合溶液A;

[0052] 将得到的混合溶液A放入高压反应釜中并拧紧,然后在80℃温度反应24小时,反应结束后冷却反应釜至25℃,得到混合溶液B;

[0053] 用0.45μm滤膜对得到的混合溶液B进行过滤并收集固体,接着依次用N,N-二甲基甲酰胺和无水乙醇洗涤收集的固体3次,然后在60℃的条件下干燥洗涤后的固体12小时,得到钨金属有机骨架材料。

[0054] 示例3

[0055] 将0.29mmol的硝酸钨水合物、0.29mmol六水合氯化钨和0.64mmol的对苯二甲酸加入到4mL N,N-二甲基甲酰胺和5mL无水乙醇的混合溶液中,以500转/分钟的搅拌速度搅拌20分钟,得到混合溶液A;

[0056] 将得到的混合溶液A放入高压反应釜中并拧紧,然后在80℃温度反应24小时,反应结束后冷却反应釜至25℃,得到混合溶液B;

[0057] 用0.45μm滤膜对得到的混合溶液B进行过滤并收集固体,接着依次用N,N-二甲基甲酰胺和无水乙醇洗涤收集的固体3次,然后在60℃的条件下干燥洗涤后的固体12小时,得到钨金属有机骨架材料。

[0058] 示例4

[0059] 将0.58mmol的六水合氯化钨和0.64mmol的对苯二甲酸加入到4mL N,N-二甲基甲酰胺和5mL无水乙醇的混合溶液中,以500转/分钟的搅拌速度搅拌20分钟,得到混合溶液A;

[0060] 将得到的混合溶液A放入高压反应釜中并拧紧,然后在80℃温度反应24小时,反应结束后冷却反应釜至25℃,得到混合溶液B;

[0061] 用0.45 μ m滤膜对得到的混合溶液B进行过滤并收集固体,接着依次用N,N-二甲基甲酰胺和无水乙醇洗涤收集的固体3次,然后在60 $^{\circ}$ C的条件下干燥洗涤后的固体12小时,得到钪金属有机骨架材料。

[0062] 由示例1~4所制备的钪金属有机骨架材料的应用和性能测试如下:

[0063] 电催化氧化HMF的电解测试:首先制备工作电极,本发明采用示例1~4所制备的钪金属有机骨架材料修饰的多孔泡沫镍作为工作电极进行电催化反应测试,钪金属有机骨架材料修饰多孔泡沫镍的制备方法具体包括:取10mg本发明制备的钪金属有机骨架材料并研磨,得到钪金属有机骨架材料粉末;将100 μ L浓度为5wt%的Nafion溶液分散于900 μ L无水乙醇中,然后加入到得到的钪金属有机骨架材料粉末中去,超声处理30min后形成均匀的油墨状分散液,取分散液滴加到1cm $\times$ 2cm泡沫镍上并用红外灯照射烘干,最后将泡沫镍放置在空气中干燥即得到钪金属有机骨架材料修饰多孔泡沫镍;然后进行电催化反应测试,电催化反应测试步骤为:采用三电极体系,在H型电解槽进行催化氧化;以钪金属有机骨架材料修饰的多孔泡沫镍作为工作电极,以汞/氧化汞电极作为参比电极,以铂丝作为对电极,阴极电解室中的阴极电解液为10mL浓度为1mol/L的氢氧化钾水溶液,阳极电解室中的阳极电解液为含有5-羟甲基糠醛的10mL浓度为1mol/L的氢氧化钾水溶液,其中5-羟甲基糠醛的浓度为0.01mol/L,通过上述工作电极、参比电极、对电极、阴极电解液和阳极电解液构成电催化反应器,在阳极施加1.48V的电压,接着使用高效液相色谱仪器对反应过程中不同电荷量进行取样测试,并根据结果计算2,5-呋喃二甲酸的产率和法拉第效率,结果见图1。

[0064] 电催化过程中的线性扫描伏安曲线测试:采用上述应用在电催化反应中的测试中的钪金属有机骨架材料修饰的多孔泡沫镍作为工作电极、汞/氧化汞电极作为参比电极,铂丝作为对电极,阴极电解室中的阴极电解液为5mL浓度为1mol/L的氢氧化钾水溶液,阳极电解室中的阳极电解液为含有5-羟甲基糠醛的5mL浓度为1mol/L的氢氧化钾水溶液,其中5-羟甲基糠醛的浓度为0.01mol/L构成的电催化反应器进行线性扫描伏安曲线测试,测试过程中,在阳极施加的电压区间为0~0.7V(v.s.Hg/HgO),电压扫速为5mV/s,测试电流随电压的变化值,绘制电催化过程的线性扫描伏安曲线,结果见图2。

[0065] BET测试:采用比表面及孔隙度分析仪(BET)对示例1~4制备的钪金属有机骨架材料进行表征测试,结果见图3~6。

[0066] XRD测试:采用X射线衍射分析仪对示例1~4制备的钪金属有机骨架材料进行表征测试,表征结果见图7。

[0067] 电催化反应过程中随库伦量变化的产物分布测试:在上述应用在电解测试中,使用高效液相色谱仪器对反应过程中不同电荷量进行取样测试,结果见图8。

[0068] TEM测试:采用透射电子显微镜对示例1制备的钪金属有机骨架材料进行表征测试,表征结果见图9。

[0069] 循环测试:采用上述应用在电催化反应中的测试方法,对示例1制备的钪金属有机骨架材料进行电催化5-羟甲基糠醛转化为2,5-呋喃二甲酸的测试,重复进行同电压(1.48V)下的电解测试6次,根据结果计算2,5-呋喃二甲酸的产率和法拉第效率,结果见图10。

[0070] 通过对图1的钪金属有机骨架电催化5-羟甲基糠醛生成2,5-呋喃二甲酸的产率和法拉第效率图的分析可知,采用本发明示例1制备的钪金属有机骨架材料修饰的多孔泡沫

镍作为工作电极电催化5-羟甲基糠醛生成的2,5-呋喃二甲酸的生成率接近95%,而示例2~4的生成率均小于90%,2,5-呋喃二甲酸的生成率高低排序为:示例1>示例2>示例3>示例4;同时,示例1的法拉第效率明显优于示例2~4,法拉第效率高低排序为:示例1>示例2>示例3>示例4。

[0071] 通过对图2的钨金属有机骨架在电催化5-羟甲基糠醛生成2,5-呋喃二甲酸的过程中的线性扫描伏安法图的分析可知,示例1的电压相比其他有明显的向左偏移,这意味着在相同的电压下能够达到更高的电流密度。由此可见,本发明示例1相对于示例2~4制备的钨金属有机骨架具有较好的催化效果。

[0072] 通过对图3~6的钨金属有机骨架的BET图分析可知,示例1~4制备的钨金属有机骨架的比表面积分别为 $283.2\text{m}^2/\text{g}$ 、 $122.3\text{m}^2/\text{g}$ 、 $90.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $68.2\text{m}^2/\text{g}$,比表面积大小排序为:示例1>示例2>示例3>示例4;高比表面积能获得更高的反应速率和催化活性。同时由图3~6可知孔径分布均小于30nm,孔径较小。

[0073] 通过对图7的钨金属有机骨架的XRD表征图分析可知,示例1和示例2、3、4不属于同一种钨金属有机骨架,晶型具有一定的差距。

[0074] 通过对图8中示例1制备的钨金属有机骨架电催化5-羟甲基糠醛生成2,5-呋喃二甲酸反应随库仑量的变化图分析可知,由于钨金属有机骨架电催化氧化5-羟甲基糠醛生成2,5-呋喃二甲酸的反应分为两个途径,第一种反应途径为5-羟甲基糠醛(HMF)氧化为2,5-呋喃二甲醛(DFP),然后再被氧化为5-甲酰基-2-呋喃甲酸(FFCA),最后被氧化为2,5-呋喃二甲酸(FDCA);第二种反应途径为5-羟甲基糠醛(HMF)氧化为5-羟甲基-2-呋喃甲酸(HMFCA),然后氧化为5-甲酰基-2-呋喃甲酸(FFCA),最后被氧化为2,5-呋喃二甲酸(FDCA),而本图可以看出示例1制备的钨金属有机骨架材料电催化氧化5-羟甲基糠醛生成2,5-呋喃二甲酸的反应途径主要为第一种。

[0075] 通过对图9中本发明示例1制备的钨金属有机骨架的透射电子显微镜图分析可知,本发明示例1制备的钨金属有机骨架的结构为菱状的四方体,形状较为规则。

[0076] 通过对图10中本发明示例1制备的钨金属有机骨架经6次电催化实验催化氧化5-羟甲基糠醛生成2,5-呋喃二甲酸的产率和法拉第效率图分析可知,示例1制备的钨金属有机骨架重复进行6次循环电解测试后的产率和法拉第效率无明显的大尺度下降,且均在90%左右浮动,结果说明钨金属有机骨架材料具有较好催化效果的同时也具备优良的稳定性。

[0077] 以上详细描述了本发明的较佳具体实施例。应当理解,本领域的普通技术人员无需创造性劳动就可以根据本发明的构思做出诸多修改和变化。因此,凡本技术领域中技术人员依本发明的构思在现有技术的基础上通过逻辑分析、推理或者有限的实验可以得到的技术方案,皆应在由权利要求书所确定的保护范围内。

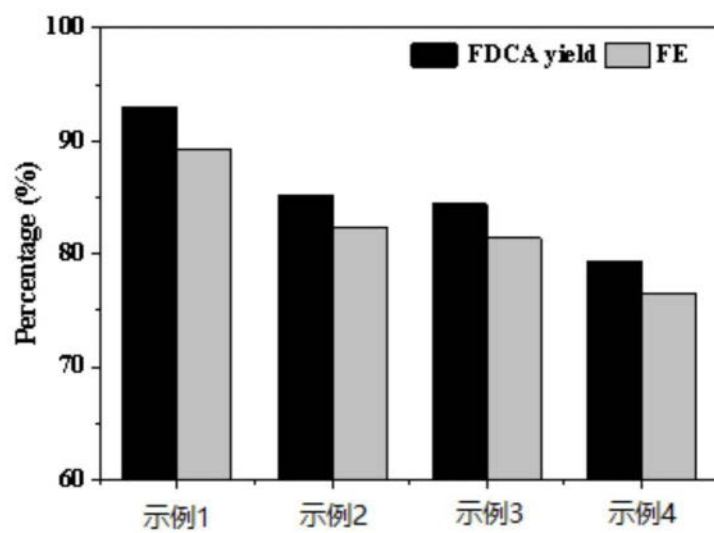


图1

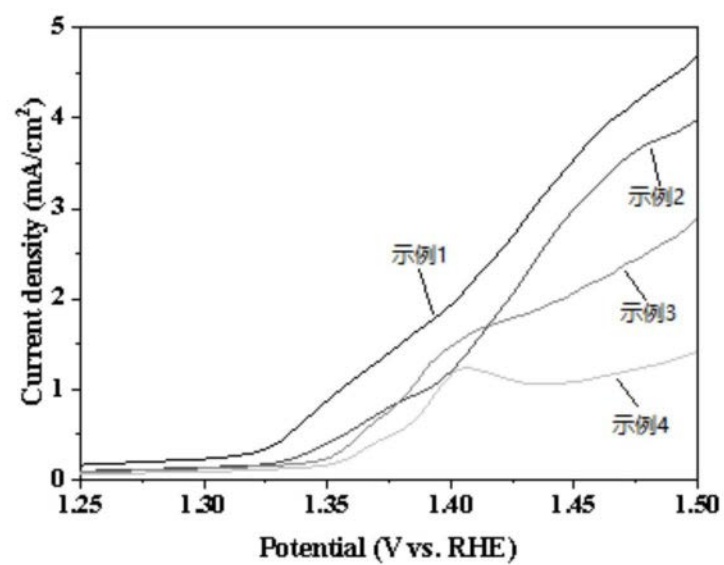


图2

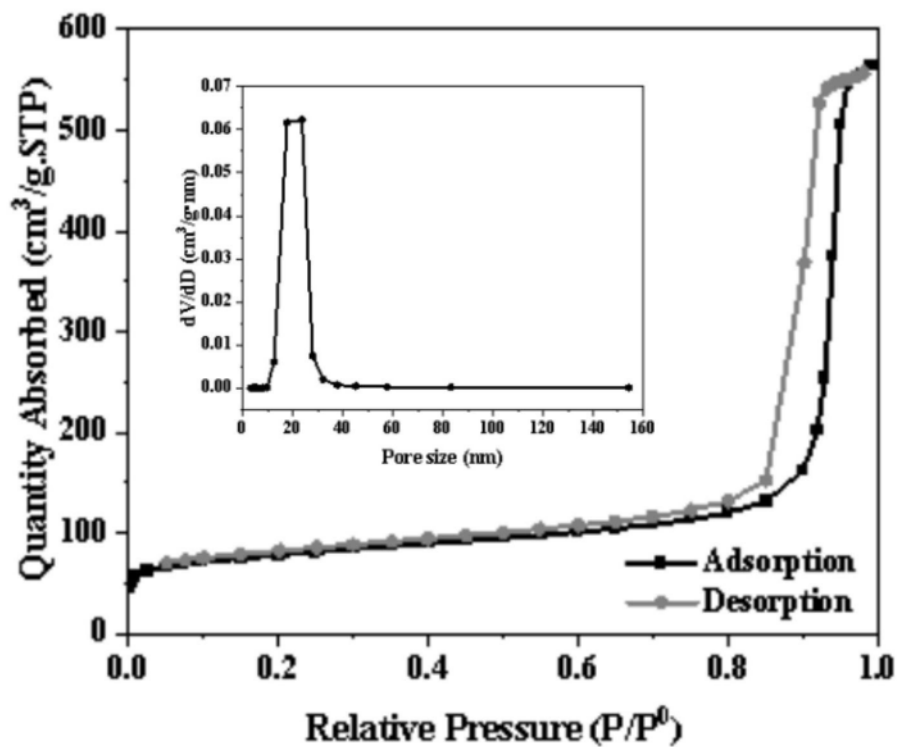


图3

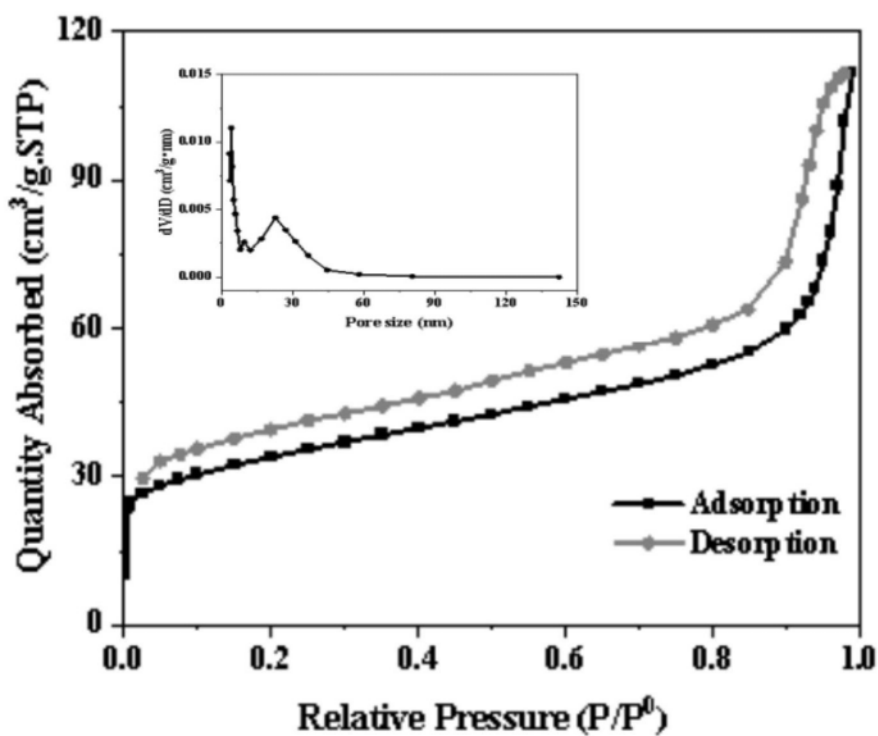


图4

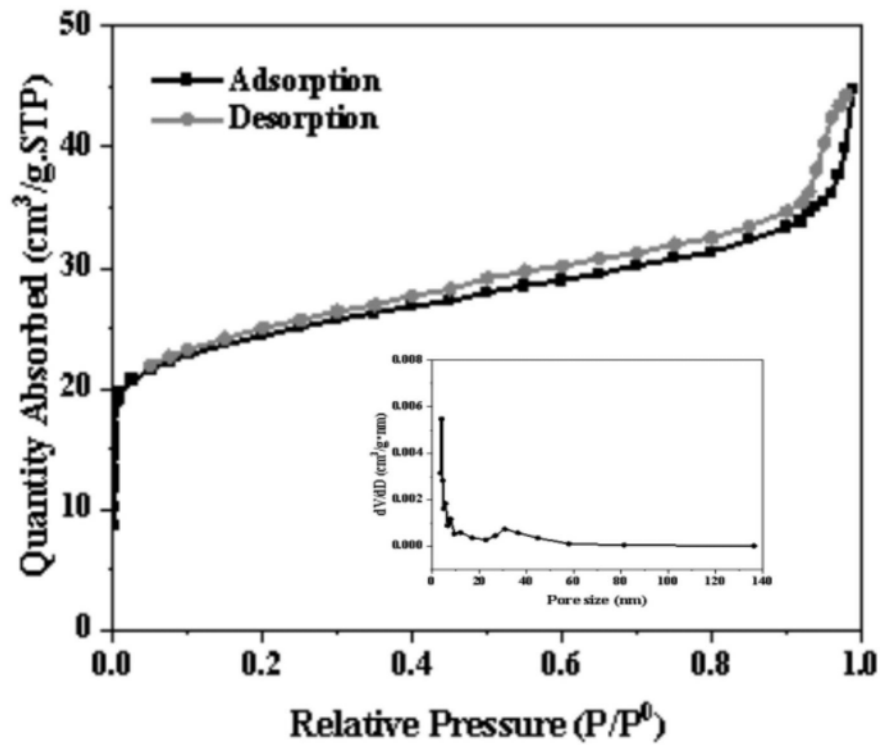


图5

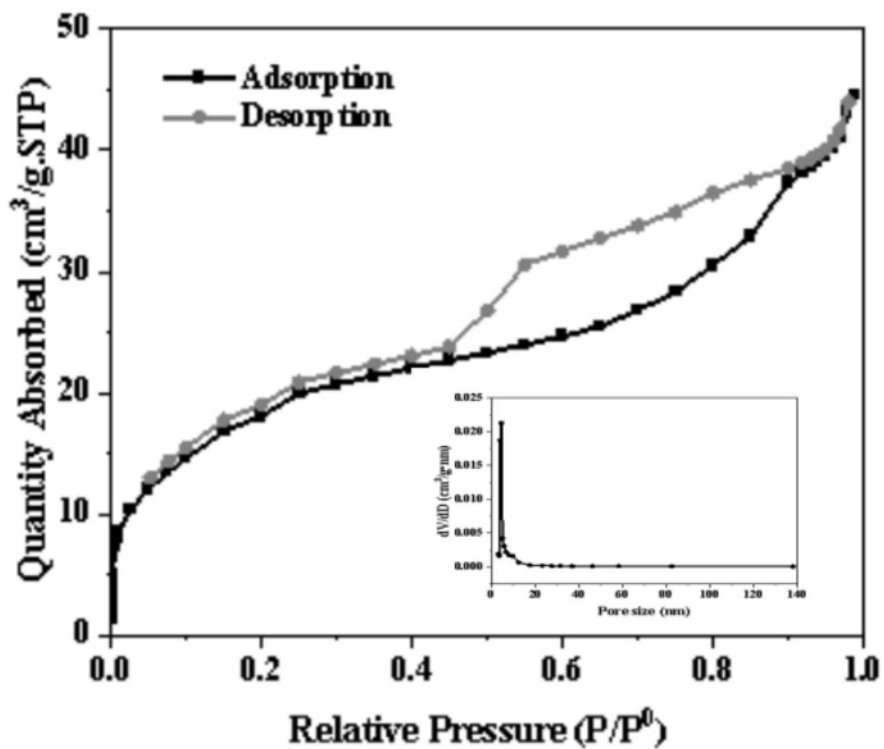


图6

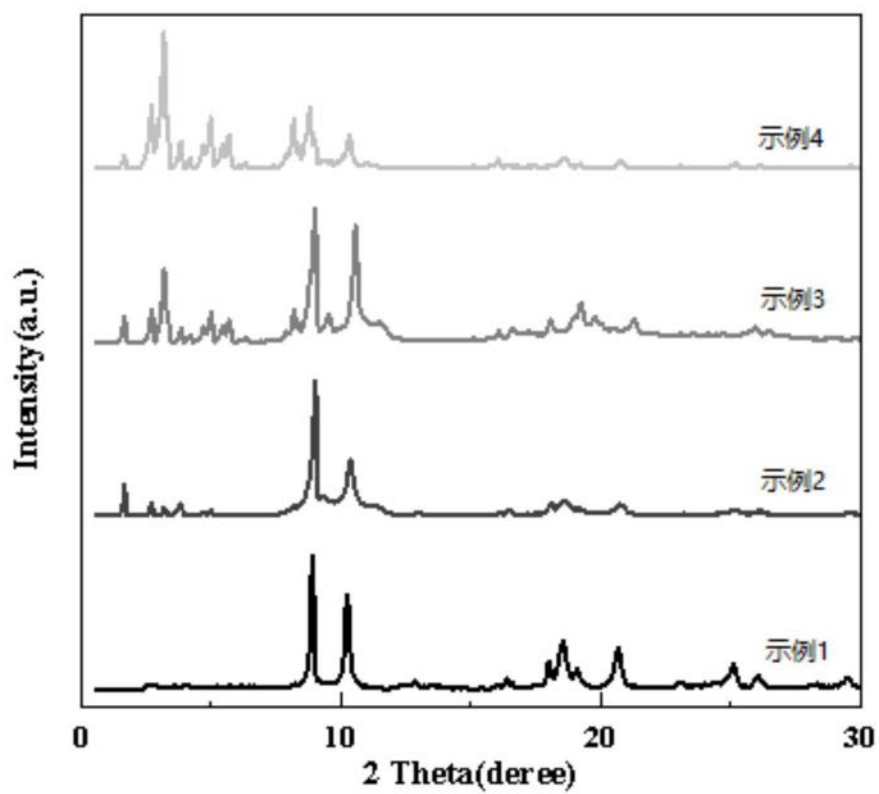


图7

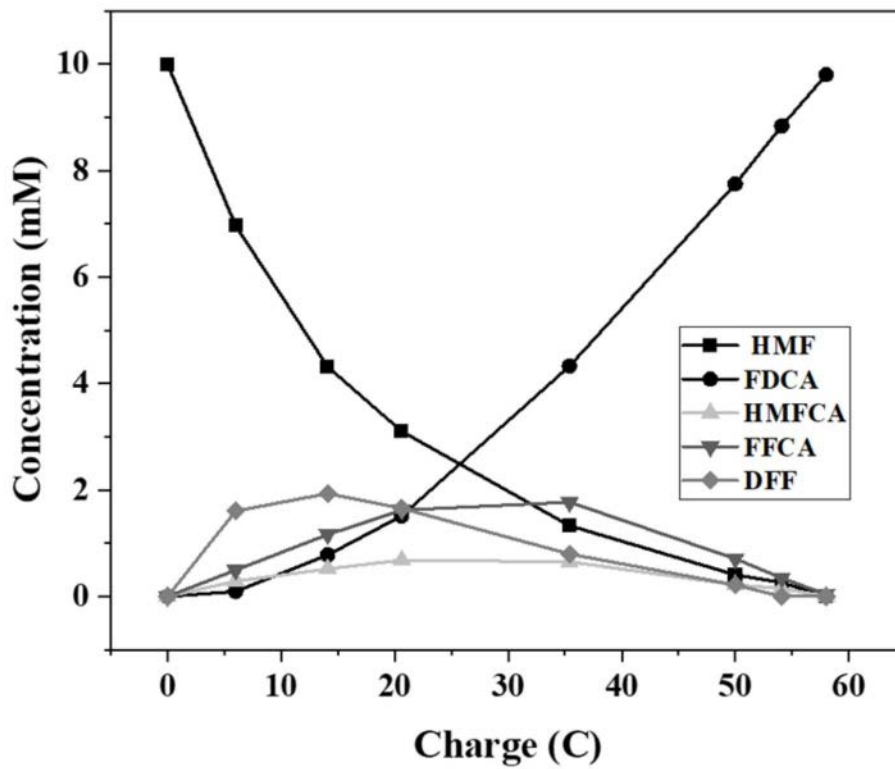


图8

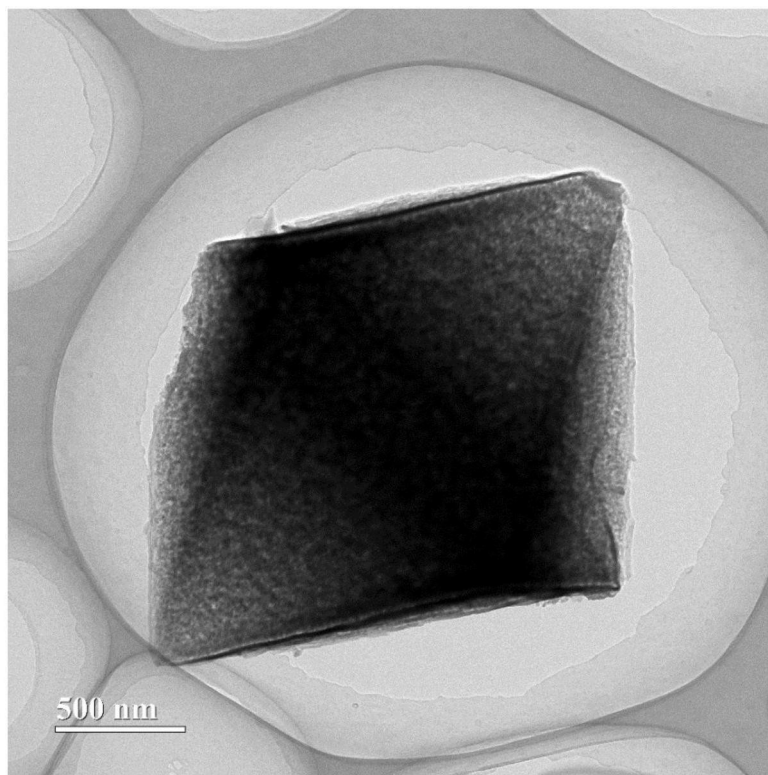


图9

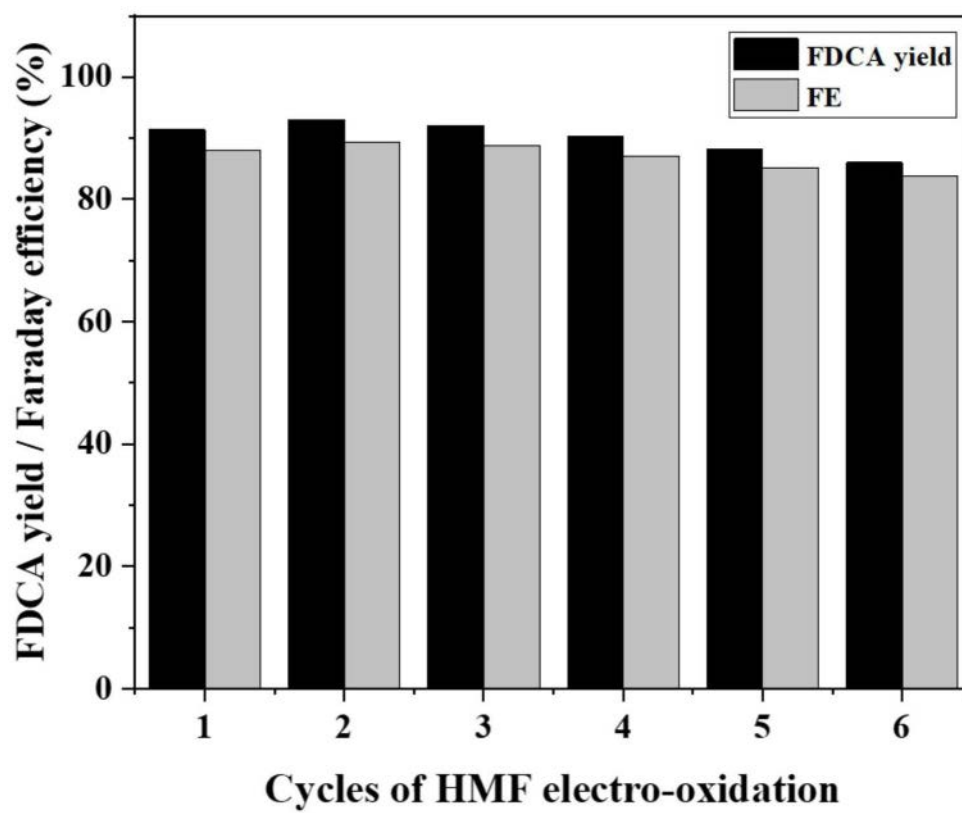


图10