



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109772465 A

(43)申请公布日 2019.05.21

(21)申请号 201910072094.6

(22)申请日 2019.01.25

(71)申请人 河北科技大学

地址 050000 河北省石家庄市裕翔街26号

申请人 中国矿业大学(北京)

(72)发明人 段二红 刘洁 王赛飞 张龙

张亦媛 竹涛

(74)专利代理机构 石家庄新世纪专利商标事务

所有限公司 13100

代理人 彭锂

(51) Int. Cl.

B01J 31/38(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

B01D 53/72(2006.01)

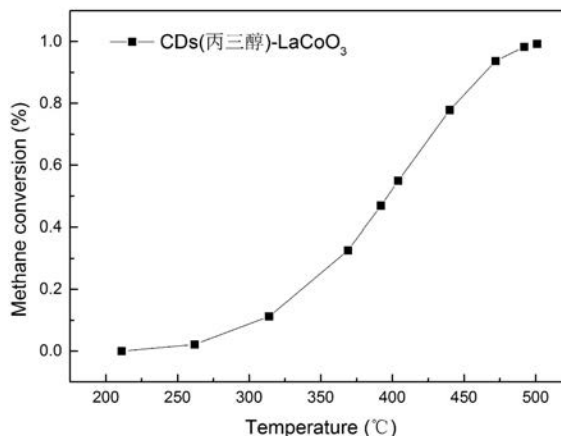
权利要求书2页 说明书9页 附图5页

(54)发明名称

一种水溶性碳点改性钙钛矿型催化材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种水溶性碳点改性的钙钛矿型催化材料的制备方法,其包括以下步骤,1将氨基酸、醇类和尿素或柠檬酸按照比例混合,搅拌均匀直至形成透明的低共熔溶剂;2称取钙钛矿金属前驱体、燃料以及燃料添加剂混合搅拌,得到前驱物混合溶液,在650~850℃焙烧3-6h,得到钙钛矿金属氧化物催化剂;3将透明的低共熔溶剂和钙钛矿金属氧化物催化剂与去离子水混合;4在180-230℃下反应3-7h;5冷却,洗涤过滤;6在80℃烘干,然后在600℃下焙烧1-3h。本发明通过添加含碳前驱体即氨基酸、醇类和尿素或柠檬酸来优化处理钙钛矿型催化材料表面的物化性质,制得的改性后的钙钛矿型催化材料能够更高效地催化降解甲烷。



1. 一种水溶性碳点改性的钙钛矿型催化材料的制备方法,其特征在于:其包括以下步骤,

(1) 将氨基酸、醇类和尿素或柠檬酸按照比例混合,搅拌均匀直至形成透明的低共熔溶剂;所述氨基酸:醇类:尿素或柠檬酸的摩尔比为1:(4~6):(1~5);

(2) 称取钙钛矿金属前驱体、燃料以及燃料添加剂,所述钙钛矿金属前驱体为稀土金属硝酸盐、过渡金属硝酸盐和碱土金属硝酸盐中的两种或两种以上;所述燃料为尿素、甘氨酸、蔗糖或柠檬酸中一种;所述燃料添加剂为乙酸铵、淀粉或聚乙二醇中的一种;

将钙钛矿金属前驱体溶于去离子水中,控制溶液中总的金属离子摩尔浓度为0.5~2.0 mol/L,然后加入燃料以及燃料添加剂;所述燃料以及燃料添加剂之和的摩尔数为之前所加全部金属离子摩尔数之和的1~2倍;所述燃料和燃料添加剂的摩尔比为(2~5):1;室温下搅拌0.5h,得到前驱物混合溶液,将所述前驱物混合溶液在650~850℃焙烧3~6h,得到钙钛矿金属氧化物催化剂;

(3) 将步骤(1)得到的透明的低共熔溶剂和步骤(2)得到的钙钛矿金属氧化物催化剂与去离子水混合,加入去离子水的量按照每克步骤(2)得到的钙钛矿金属氧化物催化剂添加2~10mL去离子水的比例添加;步骤(1)得到的透明的低共熔溶剂和步骤(2)得到的钙钛矿金属氧化物催化剂的质量比为1:(1~6);

(4) 将步骤(3)得到的产物放入反应釜中,密封后在180~230℃下反应3~7h;

(5) 自然冷却,用乙醇和去离子水交替洗涤过滤3~6次;

(6) 将步骤(5)得到的产物在80℃烘干,然后在600℃下焙烧1~3h。

2. 根据权利要求1所述的一种水溶性碳点改性的钙钛矿型催化材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述氨基酸选自甘氨酸,赖氨酸,精氨酸,半胱氨酸,苏氨酸,丝氨酸或组氨酸中的一种。

3. 根据权利要求1所述的一种水溶性碳点改性的钙钛矿型催化材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述醇类选自乙二醇,丙三醇,聚乙二醇200,聚乙二醇400或聚乙二醇800中的一种。

4. 根据权利要求1所述的一种水溶性碳点改性的钙钛矿型催化材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述氨基酸:醇类:尿素或柠檬酸的摩尔比为1:6:3。

5. 根据权利要求1所述的一种水溶性碳点改性的钙钛矿型催化材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,其特征在于:所述将步骤(1)中总的金属离子摩尔浓度为1mol/L。

6. 根据权利要求1所述的一种水溶性碳点改性的钙钛矿型催化材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,其特征在于:燃料以及燃料添加剂之和的摩尔数为所加全部金属离子摩尔数之和的1.5倍。

7. 根据权利要求1所述的一种水溶性碳点改性的钙钛矿型催化材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,其特征在于:所述燃料和燃料添加剂的摩尔比为4:1。

8. 根据权利要求1所述的一种水溶性碳点改性的钙钛矿型催化材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)中,步骤(1)得到的透明的低共熔溶剂和步骤(2)得到的钙钛矿金属氧化物催化剂的质量比为1:2。

9. 根据权利要求1所述的一种水溶性碳点改性的钙钛矿型催化材料的制备方法,其特征在于:步骤(4)中,反应温度为200℃,反应时间为4h。

10. 根据权利要求1所述的一种水溶性碳点改性的钙钛矿型催化材料的制备方法,其特征在于:步骤(6)中,产物在80℃烘干后,以3℃/min升温到600℃后在600℃下焙烧1h。

一种水溶性碳点改性钙钛矿型催化材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工、环保和催化材料技术领域,具体地说,它涉及一种改性钙钛矿型催化材料的制备方法。

背景技术

[0002] 有机物是城市环境颗粒物主要组成,也是PM和O₃重要前体物。工业排放系列挥发性有机物(VOCs)大多具有明显“三致”效应,成为影响居民健康“毒瘤”,是制约国民经济发展环保“瓶颈”。随着国家、地方和行业VOCs排放标准加严,VOCs深度矿化成为必然。

[0003] VOCs成分复杂,风速和浓度波动性大,热、紫外和等离子体等耦合催化剂净化技术成为首选。热催化氧化VOCs效率较高,可深度矿化VOCs为CO₂和H₂O,有效避免“二次污染”,但能耗大,运行成本高;如苯系物开环温度约200℃,而完全矿化则需达到350℃以上。高效催化剂成为VOCs深度矿化技术关键。

[0004] 相比于高成本的贵金属,钙钛矿催化剂由于其优异的氧化还原性能、水热稳定性和超长寿命等被越来越多的学者关注。例如将外源阳离子取代ABO₃的A或B位点用于调控催化剂表面氧空位,使其成为铂基贵金属材料(PGMs)在许多催化应用中的可行替代品。但是钙钛矿催化剂的制备需要较高温度和较长煅烧时间,导致表面积较低,表面催化反应效率较低。为了增加反应物与基质相互作用的表面积,人们致力于不同形貌的多孔钙钛矿的研究,利用模板法形成有序孔隙率材料以增加反应物与材料的活性接触面积。尽管有序孔隙率的引入可以显著提高金属氧化物的催化活性,但此合成过程复杂且不经济;其他各种湿化学反应过程,如共沉处理、溶胶凝胶、水热处理制备的钙钛矿材料也存在各种缺点,例如在共沉淀法中很难同时控制溶液中阳离子的析出,常常导致组分的分离;溶胶凝胶技术通常使用昂贵的金属醇盐作为原料;水热法通常需要长时间的反应。因此,需要进一步探索开发更简单、更便宜的钙钛矿复合金属氧化物技术。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种水溶性碳点改性钙钛矿型催化材料的制备方法,通过添加含碳前驱体即氨基酸、醇类和尿素或柠檬酸来优化处理钙钛矿型催化材料表面的物化性质,制得的改性后的钙钛矿型催化材料能够更高效地催化降解甲烷;本发明提供的制备方法简单、高效。

[0006] 为实现上述目的,本发明制备方法包括以下步骤,

(1)将氨基酸、醇类和尿素或柠檬酸按照比例混合,搅拌均匀直至形成透明的低共熔溶剂;所述氨基酸:醇类:尿素或柠檬酸的摩尔比为1:(4~6):(1~5);

(2)称取钙钛矿金属前驱体、燃料以及燃料添加剂,所述钙钛矿金属前驱体为稀土金属硝酸盐、过渡金属硝酸盐和碱土金属硝酸盐中的两种或两种以上;所述燃料为尿素、甘氨酸、蔗糖或柠檬酸中一种;所述燃料添加剂为乙酸铵、淀粉或聚乙二醇中的一种;

将钙钛矿金属前驱体溶于去离子水中,控制溶液中总的金属离子摩尔浓度为0.5~2.0

mol/L, 然后加入燃料以及燃料添加剂; 所述燃料以及燃料添加剂之和的摩尔数为之前所加全部金属离子摩尔数之和的1~2倍; 所述燃料和燃料添加剂的摩尔比为(2~5):1; 室温下搅拌0.5h, 得到前驱物混合溶液, 将所述前驱物混合溶液在650~850℃焙烧3~6h, 得到钙钛矿金属氧化物催化剂;

(3) 将步骤(1)得到的透明的低共熔溶剂和步骤(2)得到的钙钛

矿金属氧化物催化剂与去离子水混合, 加入去离子水的量按照每克步骤(2)得到的钙钛矿金属氧化物催化剂添加2~10mL去离子水的比例添加; 步骤(1)得到的透明的低共熔溶剂和步骤(2)得到的钙钛矿金属氧化物催化剂的质量比为1:(1~6);

(4) 将步骤(3)得到的产物放入反应釜中, 密封后在180~230℃下反应3~7h;

(5) 自然冷却, 用乙醇和去离子水交替洗涤过滤3~6次;

(6) 将步骤(5)得到的产物在80℃烘干, 然后在600℃下焙烧1~3h。

[0007] 进一步地, 步骤(1)中, 所述氨基酸选自甘氨酸, 赖氨酸, 精氨酸, 半胱氨酸, 苏氨酸, 丝氨酸或组氨酸中的一种。

[0008] 进一步地, 步骤(1)中, 所述醇类选自乙二醇, 丙三醇, 聚乙二醇200, 聚乙二醇400或聚乙二醇800中的一种。

[0009] 进一步地, 步骤(1)中, 所述氨基酸: 醇类: 尿素或柠檬酸的摩尔比为1:6:3。

[0010] 进一步地, 步骤(2)中, 其特征在于: 所述将步骤(1)中总的金属离子摩尔浓度为1mol/L。

[0011] 进一步地, 步骤(2)中, 其特征在于: 燃料以及燃料添加剂之和的摩尔数为所加全部金属离子摩尔数之和的1.5倍。

[0012] 进一步地, 步骤(2)中, 其特征在于: 所述燃料和燃料添加剂的摩尔比为4:1。

[0013] 进一步地, 步骤(3)中, 步骤(1)得到的透明的低共熔溶剂和步骤(2)得到的钙钛矿金属氧化物催化剂的质量比为1:2。

[0014] 进一步地, 步骤(4)中, 反应温度为200℃, 反应时间为4h。

[0015] 进一步地, 步骤(6)中, 产物在80℃烘干后, 以3℃/min升温到600℃后在600℃下焙烧1h。

[0016] 本发明积极效果如下:

本发明制备方法简单, 采用非贵金属氧化物作为催化剂主要合成材料, 成本低廉。

[0017] 本发明通过氨基酸类的低共熔溶剂进行碳点改性钙钛矿催化材料, 增加了钙钛矿表面水溶性基团, 即羧基, 羟基和酰胺, 修饰了其表面的物化性质; 同时水热处理使催化剂经过二次结晶, 改善高温焙烧带来的颗粒团聚现象, 并抑制钙钛矿金属氧化物催化剂颗粒的增大, 使该材料暴露更多的活性位点, 提高钙钛矿金属氧化物催化剂催化降解甲烷性能。本发明得到的碳点/钙钛矿复合甲烷催化剂与现有的钙钛矿催化剂相比, 甲烷T_{50%}降低了100℃左右。

附图说明

[0018] 图1为实施例1产品的活性测试图谱;

图2为实施例2产品的活性测试图谱;

图3为实施例1产品的XRD图谱;

图4为实施例2产品的XRD图谱；
图5为实施例1产品的FT-IR图谱；
图6为实施例2产品的FT-IR图谱。

具体实施方式

[0019] 实施例1

本实施例提供了一种水溶性碳点改性钙钛矿型催化材料的制备方法，其包括以下步骤，

(1)将氨基酸、醇类和尿素按照比例混合，其中尿素可以用柠檬酸替换，就是将氨基酸、醇类和柠檬酸混合，搅拌均匀直至形成透明的低共熔溶剂DES；所述氨基酸：醇类：尿素或柠檬酸的摩尔比为1：(4~6)：(1~5)；步骤(1)中，所述氨基酸选自甘氨酸，赖氨酸，精氨酸，半胱氨酸，苏氨酸，丝氨酸或组氨酸中的一种。步骤(1)中，所述醇类选自乙二醇，丙三醇，聚乙二醇200，聚乙二醇400或聚乙二醇800中的一种。

[0020] 本实施例中，选用尿素为原料，氨基酸为精氨酸，具体为L-精氨酸；醇类为丙三醇，氨基酸：醇类：尿素或柠檬酸的摩尔比为1：6：3。

[0021] (2)称取钙钛矿金属前驱体、燃料以及燃料添加剂，所述钙钛矿金属前驱体为稀土金属硝酸盐、过渡金属硝酸盐和碱土金属硝酸盐中的两种或两种以上；所述燃料为尿素、甘氨酸、蔗糖或柠檬酸中一种；所述燃料添加剂为乙酸铵、淀粉或聚乙二醇中的一种；

将钙钛矿金属前驱体溶于去离子水中，控制溶液中总的金属离子摩尔浓度为0.5~2.0 mol/L，然后加入燃料以及燃料添加剂；所述燃料以及燃料添加剂之和的摩尔数为之前所加全部金属离子摩尔数之和的1~2倍；所述燃料和燃料添加剂的摩尔比为(2~5)：1；室温下搅拌0.5h，得到前驱物混合溶液，将所述前驱物混合溶液在650~850℃焙烧3~6h，得到钙钛矿金属氧化物催化剂；

较佳地，将得到前驱物混合溶液转移至蒸发皿中并置于电炉预烧得到疏松粉末后再进行焙烧。

[0022] 本实施例中，钙钛矿金属前驱体为稀土金属硝酸盐和过渡金属硝酸盐，稀土金属硝酸盐和过渡金属硝酸盐分别选取La的硝酸盐和Co的硝酸盐；燃料为尿素；燃料添加剂为乙酸铵；溶液中总的金属离子摩尔浓度为1 mol/L；燃料以及燃料添加剂之和的摩尔数为所加全部金属离子摩尔数之和的1.5倍；燃料和燃料添加剂的摩尔比为4：1；将所述前驱物混合溶液在700℃焙烧3h，得到钙钛矿金属氧化物催化剂；

(3)将步骤(1)得到的透明的低共熔溶剂和步骤(2)得到的钙钛

矿金属氧化物催化剂与去离子水混合，加入去离子水的量按照每克步骤(2)得到的钙钛矿金属氧化物催化剂添加2~10mL去离子水的比例添加；步骤(1)得到的透明的低共熔溶剂和步骤(2)得到的钙钛矿金属氧化物催化剂的质量比为1：(1~6)；

本实施例中，加入去离子水的量按照每克钙钛矿金属氧化物催化剂添加2mL去离子水的比例添加；低共熔溶剂和钙钛矿金属氧化物催化剂的质量比为1：2。

[0023] (4)将步骤(3)得到的产物放入反应釜中，密封后在180~230℃下反应3~7h；本实施例中，步骤(4)中，反应温度为200℃，反应时间为4h；

(5)自然冷却，用乙醇和去离子水交替洗涤过滤5次；

(6) 将步骤(5)得到的产物在80℃烘干,然后在600℃下焙烧1-3h。

[0024] 本实施例中,步骤(6)中,产物在80℃烘干后,以3℃/min升温到600℃后在600℃下焙烧1h。得到实施例1水溶性碳点改性钙钛矿型催化材料LaCoO₃。

[0025] 采用催化评价装置评价本实施例1以L-精氨酸和丙三醇作为碳前驱体形成的碳点水溶液改性的钙钛矿型催化材料LaCoO₃的性能,取制备的实施例1催化剂1mL,载气流量100 mL/min,甲烷浓度10000 ppm。本实施例1最终产品的活性测试图片如图1所示,由图中可以看出,T_{50%}=396℃,说明本发明实施例1碳点改性后的钙钛矿型催化材料LaCoO₃催化降解甲烷具有明显的优势。本实施例1最终产品的XRD图谱见图3所示,从图中可以看出本实施例碳点改性后的钙钛矿型催化材料LaCoO₃表面形成了碳物质。本实施例1最终产品的FT-IR图谱见图5所示,从图中可以看出实施例1碳点改性后的钙钛矿型催化材料存在以下:C-OH的伸缩振动(3209-3426cm⁻¹),C-H(2921 cm⁻¹),C=ONR(1664 cm⁻¹)表面羟基和酰胺等水溶性基团,这种适宜的化学反应性基团有利于吸附和裂化甲烷分子,因而更高效地催化降解甲烷。

[0026] 实施例2

本实施例提供了一种水溶性碳点改性钙钛矿型催化材料的制备方法,其包括以下步骤,

(1) 将氨基酸、醇类和尿素按照比例混合,其中尿素可以用柠檬酸替换,就是将氨基酸、醇类和柠檬酸混合,搅拌均匀直至形成透明的低共熔溶剂DES;所述氨基酸:醇类:尿素或柠檬酸的摩尔比为1:(4~6):(1~5);步骤(1)中,所述氨基酸选自甘氨酸,赖氨酸,精氨酸,半胱氨酸,苏氨酸,丝氨酸或组氨酸中的一种。步骤(1)中,所述醇类选自乙二醇,丙三醇,聚乙二醇200,聚乙二醇400或聚乙二醇800中的一种。

[0027] 本实施例中,选用柠檬酸为原料,氨基酸为赖氨酸;醇类为乙二醇,氨基酸:醇类:尿素或柠檬酸的摩尔比为1:5:2.5。

[0028] (2) 称取钙钛矿金属前驱体、燃料以及燃料添加剂,所述钙钛矿金属前驱体为稀土金属硝酸盐、过渡金属硝酸盐和碱土金属硝酸盐中的两种或两种以上;所述燃料为尿素、甘氨酸、蔗糖或柠檬酸中一种;所述燃料添加剂为乙酸铵、淀粉或聚乙二醇中的一种;

将钙钛矿金属前驱体溶于去离子水中,控制溶液中总的金属离子摩尔浓度为0.5~2.0 mol/L,然后加入燃料以及燃料添加剂;所述燃料以及燃料添加剂之和的摩尔数为之前所加全部金属离子摩尔数之和的1~2倍;所述燃料和燃料添加剂的摩尔比为(2~5):1;室温下搅拌0.5h,得到前驱物混合溶液,将所述前驱物混合溶液在650~850℃焙烧3-6h,得到钙钛矿金属氧化物催化剂;优选地,将得到前驱物混合溶液转移至蒸发皿中并置于电炉预烧得到疏松粉末后再进行焙烧。

[0029] 本实施例中,钙钛矿金属前驱体为稀土金属硝酸盐、过渡金属硝酸盐和碱土金属硝酸盐,稀土金属硝酸盐、过渡金属硝酸盐和碱土金属硝酸盐分别选取La的硝酸盐、Mn的硝酸盐和Mg的硝酸盐;燃料为甘氨酸;燃料添加剂为乙酸铵;溶液中总的金属离子摩尔浓度为1.2 mol/L;燃料以及燃料添加剂之和的摩尔数为所加全部金属离子摩尔数之和的2倍;燃料和燃料添加剂的摩尔比为5:1;将所述前驱物混合溶液在800℃焙烧5h,得到钙钛矿金属氧化物催化剂;

(3) 将步骤(1)得到的透明的低共熔溶剂和步骤(2)得到的钙钛

矿金属氧化物催化剂与去离子水混合,加入去离子水的量按照每克步骤(2)得到的钙

钛矿金属氧化物催化剂添加2-10mL去离子水的比例添加；步骤(1)得到的透明的低共熔溶剂和步骤(2)得到的钙钛矿金属氧化物催化剂的质量比为1:(1~6)；

本实施例中，加入去离子水的量按照每克钙钛矿金属氧化物催化剂添加7mL去离子水的比例添加；低共熔溶剂和钙钛矿金属氧化物催化剂的质量比为1:3。

[0030] (4)将步骤(3)得到的产物放入反应釜中，密封后在180-230℃下反应3-7h；本实施例中，步骤(4)中，反应温度为230℃，反应时间为6h；

(5)自然冷却，用乙醇和去离子水交替洗涤过滤6次；

(6)将步骤(5)得到的产物在80℃烘干，然后在600℃下焙烧1-3h。

[0031] 本实施例中，步骤(6)中，产物在80℃烘干后，以3℃/min升温到600℃后在600℃下焙烧3h。得到实施例2的水溶性碳点改性钙钛矿型催化材料 $\text{LaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ 。

[0032] 采用催化评价装置评价本实施例2以赖氨酸和乙二醇作为碳前驱体形成的碳点水溶液改性的钙钛矿型催化材料 $\text{LaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ 的性能，取制备的实施例2催化剂1mL，载气流量100 mL/min，甲烷浓度10000 ppm。本实施例2得到的最终产品的活性测试图片如图2所示，由图中可以看出， $T_{50\%}=421^\circ\text{C}$ ，说明本发明实施例2水溶性碳点改性后的钙钛矿型催化材料催化降解甲烷具有明显的优势。

[0033] 本实施例2最终产品的XRD图谱见图4所示，从图中可以看出本实施例水溶性碳点改性后的钙钛矿型催化材料表面形成了碳物质。本实施例2最终产品的FT-IR图谱见图6所示，从图中可以看出实施例水溶性碳点改性后的钙钛矿型催化材料存在以下： C-OH 的伸缩振动($3209-3426\text{cm}^{-1}$)， C-H (2921cm^{-1})， C=ONR (1664cm^{-1})表面羟基和酰胺等水溶性基团，这种适宜的化学反应性基团有利于吸附和裂化甲烷分子，因而更高效地催化降解甲烷。

[0034] 实施例3

本实施例提供了一种水溶性碳点改性钙钛矿型催化材料的制备方法，其包括以下步骤，

(1)将氨基酸、醇类和尿素按照比例混合，其中尿素可以用柠檬酸替换，就是将氨基酸、醇类和柠檬酸混合，搅拌均匀直至形成透明的低共熔溶剂DES；所述氨基酸：醇类：尿素或柠檬酸的摩尔比为1:(4~6):(1~5)；步骤(1)中，所述氨基酸选自甘氨酸，赖氨酸，精氨酸，半胱氨酸，苏氨酸，丝氨酸或组氨酸中的一种。步骤(1)中，所述醇类选自乙二醇，丙三醇，聚乙二醇200，聚乙二醇400或聚乙二醇800中的一种。

[0035] 本实施例中，选用尿素为原料，氨基酸为苏氨酸；醇类为聚乙二醇200，氨基酸：醇类：尿素或柠檬酸的摩尔比为1:4:1。

[0036] (2)称取钙钛矿金属前驱体、燃料以及燃料添加剂，所述钙钛矿金属前驱体为稀土金属硝酸盐、过渡金属硝酸盐和碱土金属硝酸盐中的两种或两种以上；所述燃料为尿素、甘氨酸、蔗糖或柠檬酸中一种；所述燃料添加剂为乙酸铵、淀粉或聚乙二醇中的一种；

将钙钛矿金属前驱体溶于去离子水中，控制溶液中总的金属离子摩尔浓度为0.5~2.0 mol/L，然后加入燃料以及燃料添加剂；所述燃料以及燃料添加剂之和的摩尔数为之前所加全部金属离子摩尔数之和的1~2倍；所述燃料和燃料添加剂的摩尔比为(2~5):1；室温下搅拌0.5h，得到前驱物混合溶液，将所述前驱物混合溶液在650~850℃焙烧3-6h，得到钙钛矿金属氧化物催化剂；

较佳地，将得到前驱物混合溶液转移至蒸发皿中并置于电炉预烧得到疏松粉末后再进

行焙烧。

[0037] 本实施例中,钙钛矿金属前驱体为碱土金属硝酸盐和过渡金属硝酸盐中,碱土金属硝酸盐和过渡金属硝酸盐分别选取Ca的硝酸盐和Fe的硝酸盐;燃料为蔗糖;燃料添加剂为淀粉;溶液中总的金属离子摩尔浓度为0.5mol/L;燃料以及燃料添加剂之和的摩尔数为所加全部金属离子摩尔数之和的1倍;燃料和燃料添加剂的摩尔比为2:1;将所述前驱物混合溶液在650℃焙烧4h,得到钙钛矿金属氧化物催化剂;

(3)将步骤(1)得到的透明的低共熔溶剂和步骤(2)得到的钙

钛矿金属氧化物催化剂与去离子水混合,加入去离子水的量按照每克步骤(2)得到的钙钛矿金属氧化物催化剂添加2-10mL去离子水的比例添加;步骤(1)得到的透明的低共熔溶剂和步骤(2)得到的钙钛矿金属氧化物催化剂的质量比为1:(1~6);

本实施例中,加入去离子水的量按照每克钙钛矿金属氧化物催化剂添加10mL去离子水的比例添加;低共熔溶剂和钙钛矿金属氧化物催化剂的质量比为1:6。

[0038] (4)将步骤(3)得到的产物放入反应釜中,密封后在180-230℃

下反应3-7h;本实施例中,步骤(4)中,反应温度为210℃,反应时间为7h;

(5)自然冷却,用乙醇和去离子水交替洗涤过滤4次;

(6)将步骤(5)得到的产物在80℃烘干,然后在600℃下焙烧2h。

[0039] 本实施例中,步骤(6)中,产物在80℃烘干后,以3℃/min升温到600℃后在600℃下焙烧3h。得到实施例3水溶性碳点改性钙钛矿型催化材料CaFeO₃。

[0040] 采用催化评价装置评价本实施例3以苏氨酸和聚乙二醇200作为碳前驱体形成的碳点水溶液改性的钙钛矿型催化材料CaFeO₃的性能,取制备的实施例3催化剂1mL,载气流量100 mL/min,甲烷浓度10000 ppm。经过测试,本实施例3 T_{50%}=432℃,说明本发明实施例3碳点改性后的钙钛矿型催化材料催化降解甲烷具有明显的优势。

[0041] 实施例4

本实施例提供了一种水溶性碳点改性钙钛矿型催化材料的制备方法,其包括以下步骤,

(1)将氨基酸、醇类和尿素按照比例混合,其中尿素可以用柠檬酸替换,就是将氨基酸、醇类和柠檬酸混合,搅拌均匀直至形成透明的低共熔溶剂DES;所述氨基酸:醇类:尿素或柠檬酸的摩尔比为1:(4~6):(1~5);步骤(1)中,所述氨基酸选自甘氨酸,赖氨酸,精氨酸,半胱氨酸,苏氨酸,丝氨酸或组氨酸中的一种。步骤(1)中,所述醇类选自乙二醇,丙三醇,聚乙二醇200,聚乙二醇400或聚乙二醇800中的一种。

[0042] 本实施例中,选用柠檬酸为原料,氨基酸为半胱氨酸;醇类为聚乙二醇400,氨基酸:醇类:尿素或柠檬酸的摩尔比为1:5:5。

[0043] (2)称取钙钛矿金属前驱体、燃料以及燃料添加剂,所述钙钛矿金属前驱体为稀土金属硝酸盐、过渡金属硝酸盐和碱土金属硝酸盐中的两种或两种以上;所述燃料为尿素、甘氨酸、蔗糖或柠檬酸中一种;所述燃料添加剂为乙酸铵、淀粉或聚乙二醇中的一种;

将钙钛矿金属前驱体溶于去离子水中,控制溶液中总的金属离子摩尔浓度为0.5~2.0 mol/L,然后加入燃料以及燃料添加剂;所述燃料以及燃料添加剂之和的摩尔数为之前所加全部金属离子摩尔数之和的1~2倍;所述燃料和燃料添加剂的摩尔比为(2~5):1;室温下搅拌0.5h,得到前驱物混合溶液,将所述前驱物混合溶液在650~850℃焙烧3-6h,得到钙钛矿

金属氧化物催化剂;优选地,将得到前驱物混合溶液转移至蒸发皿中并置于电炉预烧得到疏松粉末后再进行焙烧。

[0044] 本实施例中,钙钛矿金属前驱体为稀土硝酸盐、过渡金属硝酸盐和碱土金属硝酸盐,稀土硝酸盐、过渡金属硝酸盐和碱土金属硝酸盐分别选取La的硝酸盐、Cr的硝酸盐和Sr的硝酸盐;燃料为柠檬酸;燃料添加剂为聚乙二醇;溶液中总的金属离子摩尔浓度为2mol/L;燃料以及燃料添加剂之和的摩尔数为所加全部金属离子摩尔数之和的1.6倍;燃料和燃料添加剂的摩尔比为3.8:1;将所述前驱物混合溶液在850℃焙烧65h,得到钙钛矿金属氧化物催化剂;

(3) 将步骤(1)得到的透明的低共熔溶剂和步骤(2)得到的钙钛

矿金属氧化物催化剂与去离子水混合,加入去离子水的量按照每克步骤(2)得到的钙钛矿金属氧化物催化剂添加2-10mL去离子水的比例添加;步骤(1)得到的透明的低共熔溶剂和步骤(2)得到的钙钛矿金属氧化物催化剂的质量比为1:(1~6);

本实施例中,加入去离子水的量按照每克钙钛矿金属氧化物催化剂添加3mL去离子水的比例添加;低共熔溶剂和钙钛矿金属氧化物催化剂的质量比为1:1。

[0045] (4) 将步骤(3)得到的产物放入反应釜中,密封后在180-230℃下反应3-7h;本实施例中,步骤(4)中,反应温度为180℃,反应时间为3h;

(5) 自然冷却,用乙醇和去离子水交替洗涤过滤3次;

(6) 将步骤(5)得到的产物在80℃烘干,然后在600℃下焙烧1-3h。

[0046] 本实施例中,步骤(6)中,产物在80℃烘干后,以3℃/min升温到600℃后在600℃下焙烧1.5h。得到实施例4的水溶性碳点改性钙钛矿型催化材料 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ 。

[0047] 采用催化评价装置评价本实施例4以半胱氨酸和聚乙二醇400作为碳前驱体形成的碳点水溶液改性的钙钛矿型催化材料 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ 的性能,取制备的实施例4催化剂1mL,载气流量100 mL/min,甲烷浓度10000 ppm。经过测试,本实施例4的 $T_{50\%}=445^\circ\text{C}$,说明本发明实施例4水溶性碳点改性后的钙钛矿型催化材料催化降解甲烷具有明显的优势。

[0048] 实施例5

本实施方式与实施例1不同的是不添加低共熔溶剂DES作为碳前驱体;其余步骤和参数与实施例1相同。也就是本实施例中,步骤(3)中,没有加入低共熔溶剂,将“步骤(1)得到的透明的低共熔溶剂和步骤(2)得到的钙钛矿金属氧化物催化剂与去离子水混合”改为“步骤(2)得到的钙钛矿金属氧化物催化剂与去离子水混合”。

[0049] 实施例6

本实施方式与实施例2不同的是不添加低共熔溶剂DES作为碳前驱体;其余步骤和参数与实施例2相同。也就是本实施例中,步骤(3)中,没有加入低共熔溶剂,将“步骤(1)得到的透明的低共熔溶剂和步骤(2)得到的钙钛矿金属氧化物催化剂与去离子水混合”改为“步骤(2)得到的钙钛矿金属氧化物催化剂与去离子水混合”。

[0050] 实施例1-2、实施例5-6得到的最终产品以及 LaCoO_3 原样和 $\text{LaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ 原样进行比表面积和活性测试,测试结果见表1。

[0051] 表1活性测试结果

样品	比表面积 (m ² /g)	活性测试	
		T _{50%}	T _{90%}
实施例 1	24.434	396	464
实施例 2	23.341	421	489
实施例 5	20.357	450	553
实施例 6	21.268	449	511
LaCoO ₃ 原样	8.156	492	580
LaMn _{0.9} Mg _{0.1} O ₃ 原样	15.754	486	561

由表1以及图1-6可以看出, (1) 实施例1-2和实施例5-6相比, 实施例1-2优于各自对应的实施例5-6, 同样是采用水热法, 仅仅是实施例5-6未添加低共熔溶剂DES, 也就是未添加氨基酸和醇类作为碳前驱体; 图3-4 XRD图谱可以看出实施例1-2在钙钛矿材料表面形成碳物质; 由图5-6的FT-IR图对合成的碳点改性的钙钛矿材料进行表面官能团表征, 与实施例5-6相比, 能明显发现实施例1-2存在以下: C-OH的伸缩振动(3209-3426cm⁻¹), C-H(2921 cm⁻¹), C=ONR(1664 cm⁻¹) 表面羟基和酰胺等水溶性基团, 这种适宜的化学反应性基团有利于吸附和裂化甲烷分子, 因而更高效地催化降解甲烷, 所以实施例1-2优于实施例5-6。本发明制备方法水热法避免了高温可能形成的微粒硬团聚; 所得到的粉末分散性好、无团聚、晶型好、形状可控, 可用于改善传统溶胶凝胶法制备材料的不足(低比表面积);

在二次结晶过程中可以促进基元固态粒子溶解再结晶, 当大于临界尺寸时, 该粒子会作为晶核继续生长, 并且对随后的生长起抑制作用; 同时碳物质可以引起钙钛矿金属氧化物晶体结构发生变化, 产生更多的氧空位, 暴露更多的活性位点, 因此能够更高效的降解甲烷。

[0052] (2) 实施例5-6分别和LaCoO₃原样和LaMn_{0.9}Mg_{0.1}O₃原样相比, 实施例5-6产品分别优于各自原样, 二者都没有添加碳前驱体, 仅仅是制备方法不同, 所以使用本发明的水热法使催化剂颗粒团聚现象降低, 比表面积增大, 活性位点暴露显著增强, 因而更高效地催化降解甲烷。这说明本发明制备方法避免了高温可能形成的微粒硬团聚; 所得到的粉末分散性好、无团聚、晶型好、形状可控, 可用于改善传统溶胶凝胶法制备材料的不足(低比表面积)。

[0053] 经碳点改性的钙钛矿型催化材料比表面积均达到20-25m²/g, 表面增加大量水溶性基团, 如羟基和酰胺等, 并且表面形成了含碳物质, 催化活性显著提升。比如传统的溶胶凝胶法制备的钙钛矿金属氧化物催化剂LaCoO₃ T_{50%}=492°C, 经过碳点改性水热后活性明显提升, T_{50%}值最多降低100°C左右。该催化剂的优化处理方法可以应用到多种金属氧化物材料的制备, 如六氯磷酸盐金属氧化物催化剂, 尖晶石金属氧化物催化剂等。利用金属离子和水热优化处理后的钙钛矿金属氧化物可以提高催化活性, 降低能耗, 减少工业废气, 汽车尾

气等排放,带来巨大的经济效益和社会效益。

[0054] 在此次研究中我们采用溶液燃烧法制备钙钛矿催化材料。该方法能快速形成亚稳态相,反应过程中初始反应物的混合发生在液态,便于控制反应产物的均匀性和化学计量学;工艺快速,无需特殊设备。

[0055] 通过水热或微波合成等“自下而上”的方法,以柠檬酸盐、碳水化合物和聚合物-二氧化硅纳米复合材料等分子作为碳前驱体合成的CDs通常是准球形纳米颗粒,具有均匀的分散,没有表观团聚,颗粒直径为2~6 nm。氧化的CDs氧含量范围为5至50%,表面含有大量的羧基,羟基和酰胺等水溶性基团,其优异的水溶性和适宜的化学反应性基团,用于材料进一步理化性能修饰。本方法选择的氨基酸类DES是一种低毒的绿色溶剂并且热和化学稳定性好,且无生物毒性。氨基酸分子中含有氨基和羧基两种官能团,部分氨基酸具有亲水性。氨基酸类DES作为碳前驱体形成的碳点以游离形式或键结合到钙钛矿催化剂的表面,该碳点的共轭结构能够促进甲烷与钙钛矿表面的吸附,进而被羟基和无氧基团活化。与此同时,钙钛矿金属氧化物和CDs之间存在的强相互作用以稳定复合物并促进电荷转移过程,从而导致增强的催化性能。在多相催化领域中,本发明利用CDs官能化优点修饰钙钛矿催化剂表面物化性质,从而研发能够更高效的催化降解有机废气的钙钛矿型催化材料,具有重要的意义。

[0056] 综上,本发明通过添加含碳前驱体即氨基酸、醇类和尿素或柠檬酸来优化处理钙钛矿型催化材料表面的物化性质,例如增加钙钛矿型催化材料的表面羧基,羟基和酰胺等水溶性基团,这种适宜的化学反应性基团有利于吸附和裂化甲烷分子,因而更高效地催化降解甲烷。本发明提供的制备方法简单、高效,对制备催化剂具有重要意义。

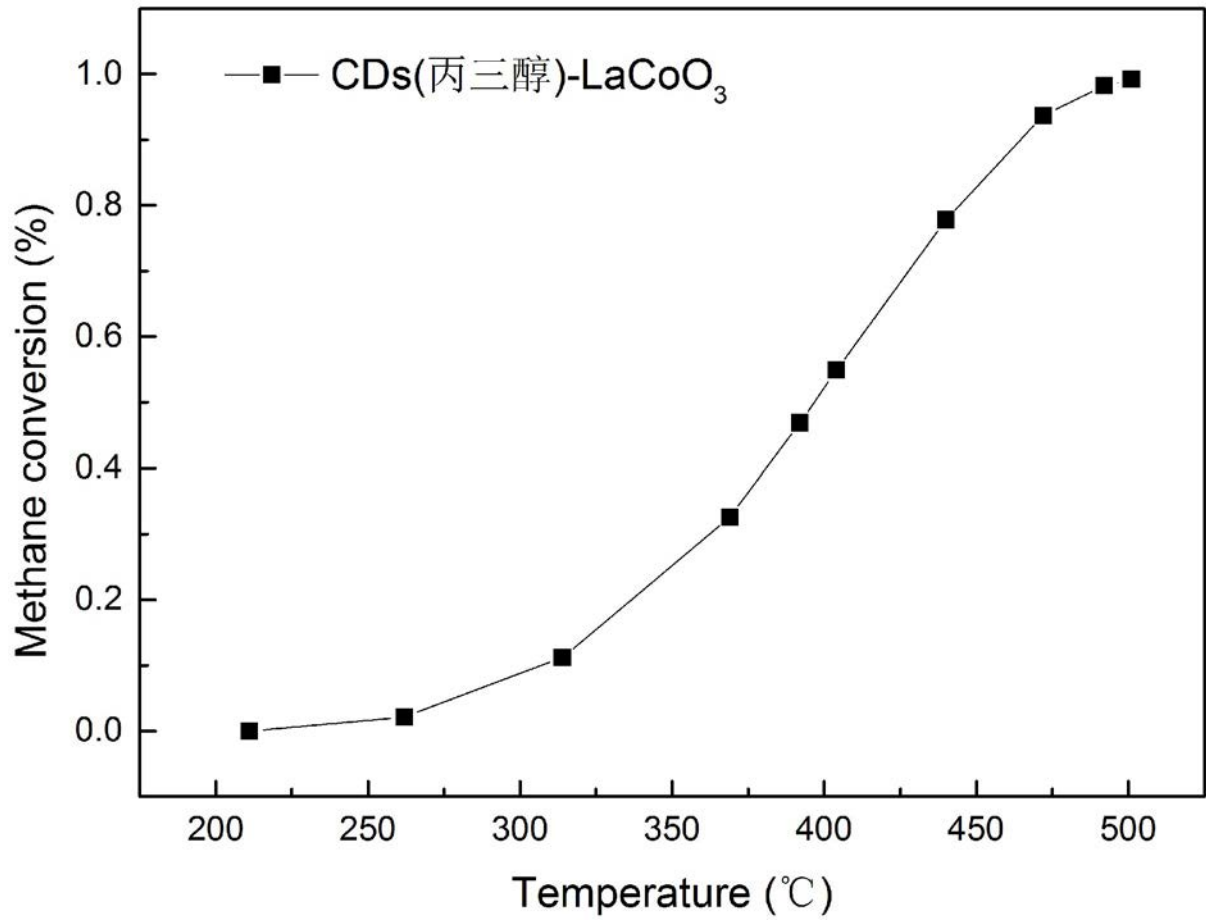


图1

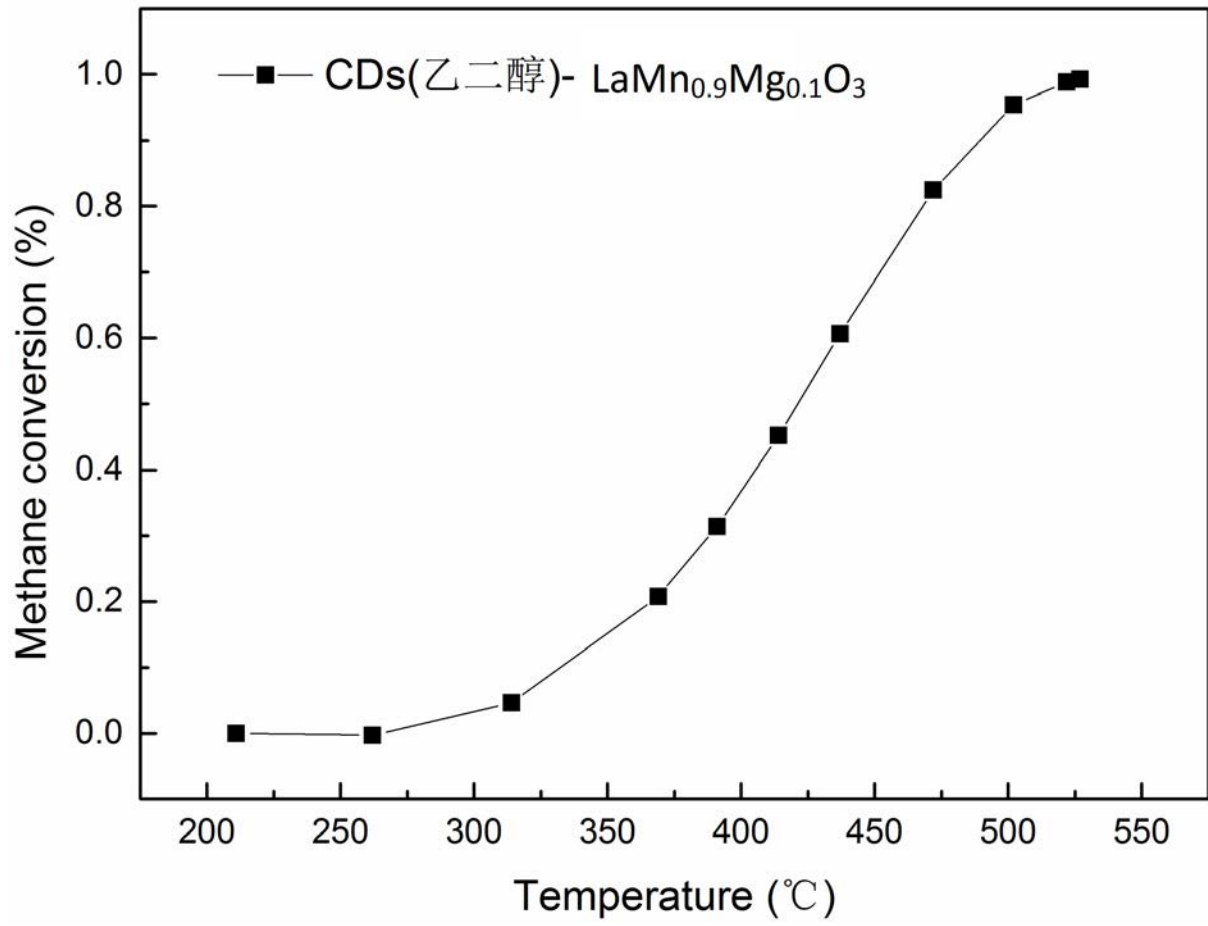


图2

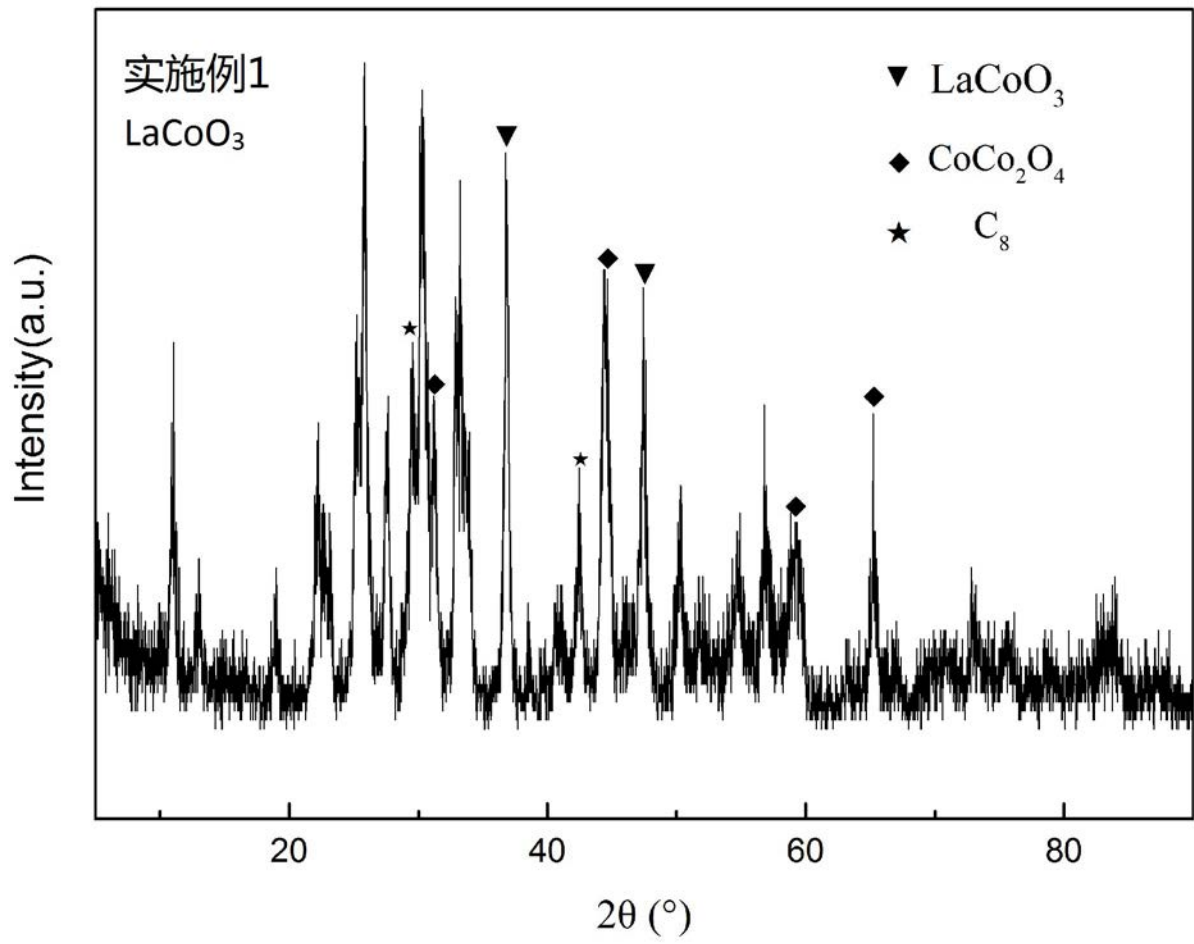


图3

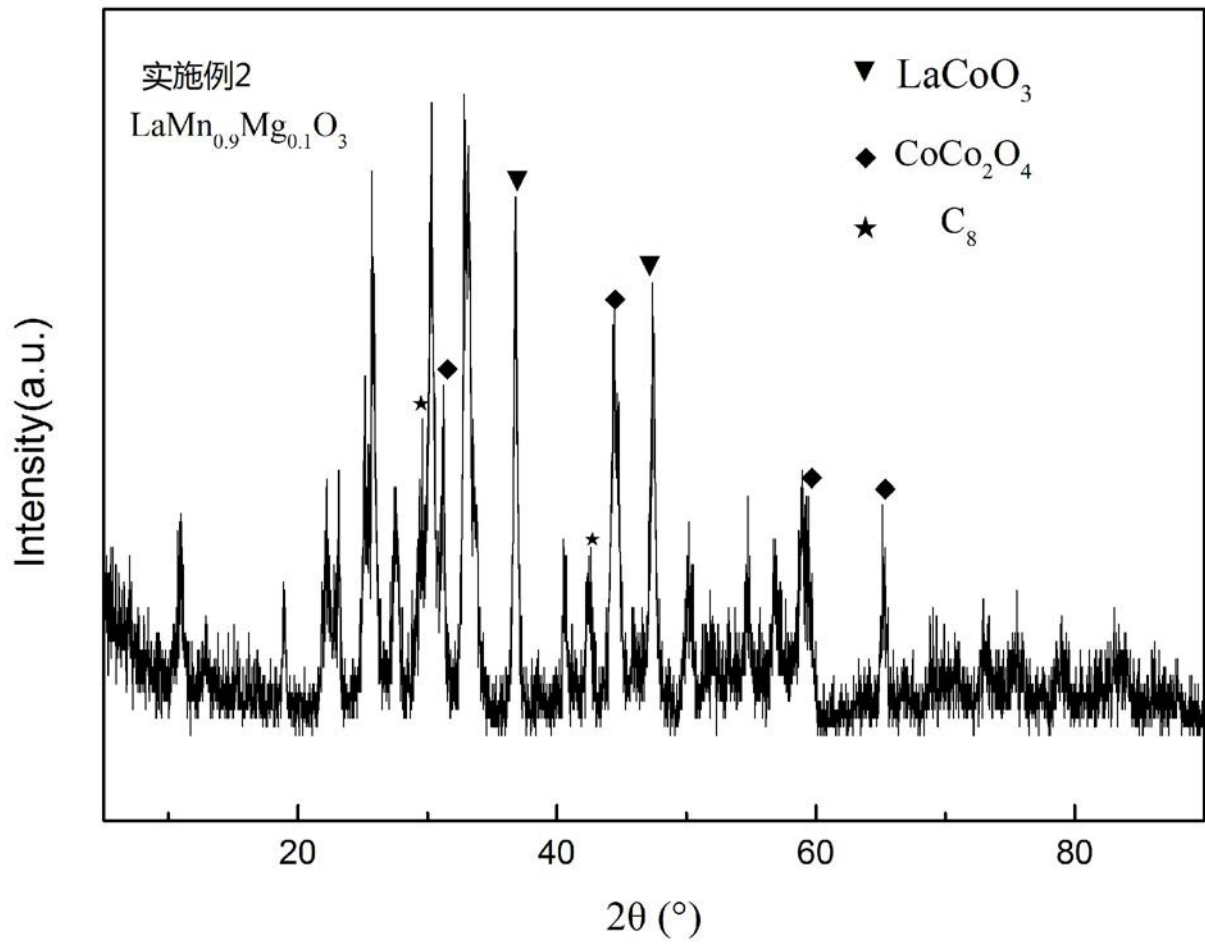


图4

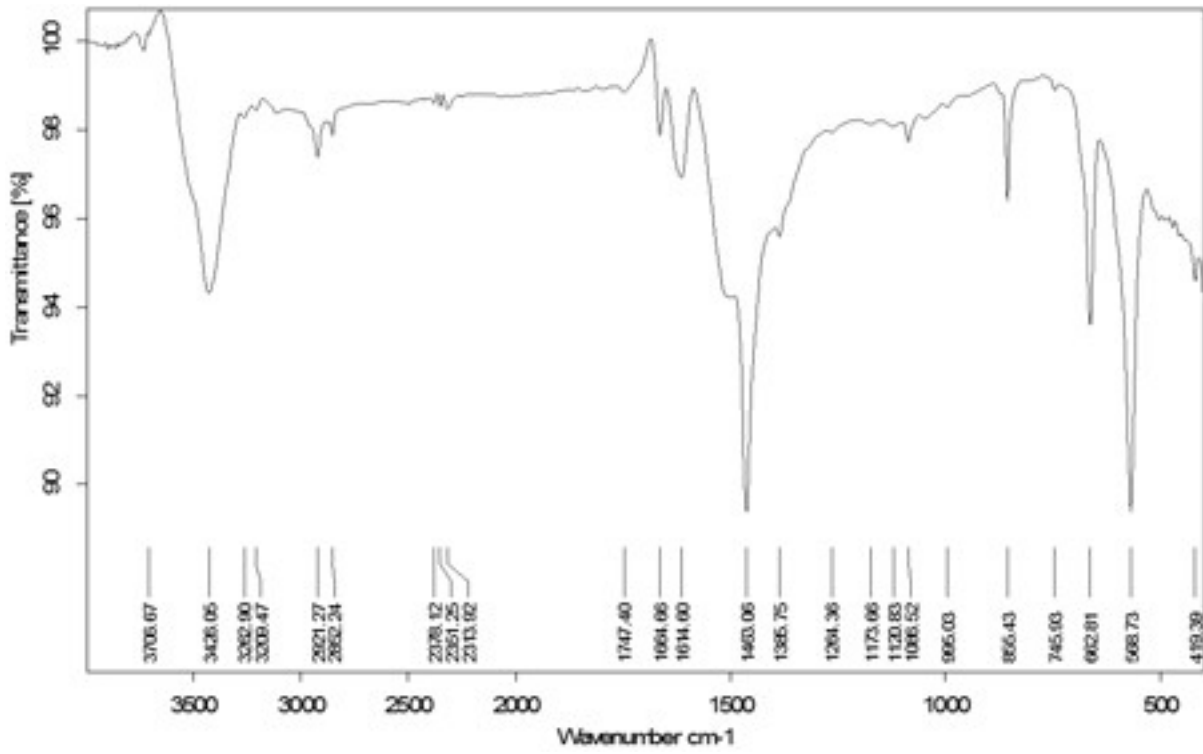


图5

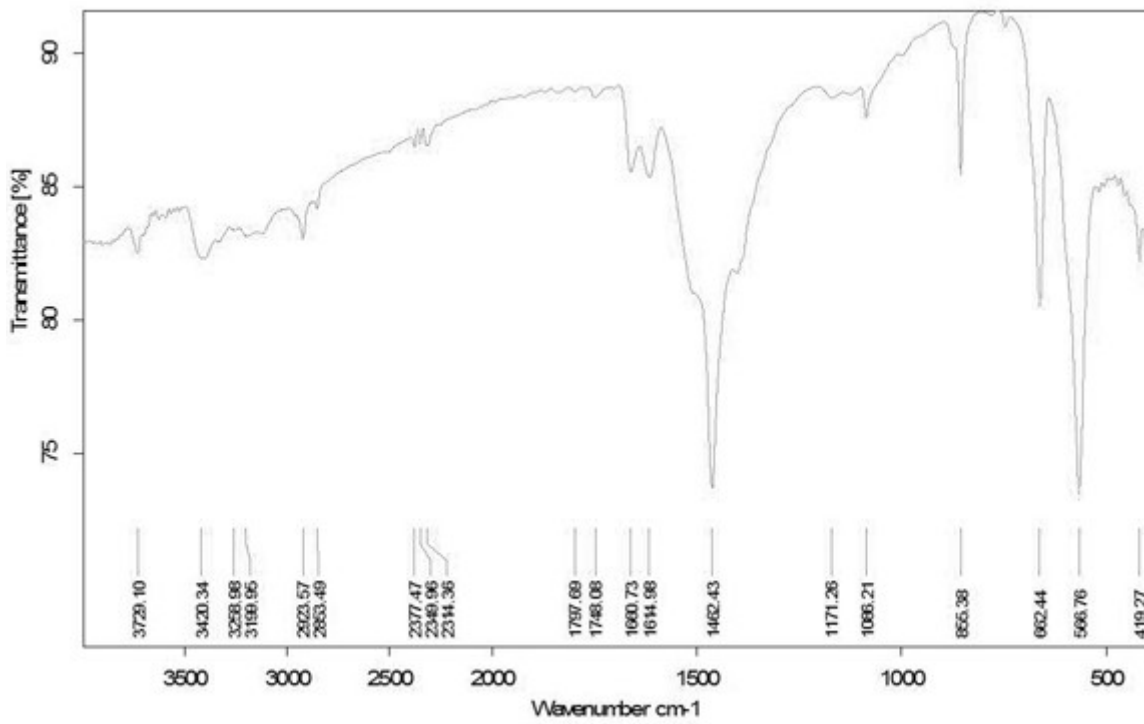


图6