



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112354559 B

(45) 授权公告日 2023. 01. 31

(21) 申请号 202011304971.7

(22) 申请日 2020.11.19

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112354559 A

(43) 申请公布日 2021.02.12

(73) 专利权人 海南大学

地址 570100 海南省海口市美兰区人民大道58号

(72) 发明人 陈逸凡 李健维 井访 国燕萌
贾春满 王梦圆 吴海妹 孔德瑞
李博 李亚东

(74) 专利代理机构 福州科扬专利事务所(普通合伙) 35001

专利代理师 何小星

(51) Int. Cl.

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

B01J 37/10 (2006.01)

C01B 3/04 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 111359635 A, 2020.07.03

CN 107311957 A, 2017.11.03

CN 107899618 A, 2018.04.13

JP 2005255810 A, 2005.09.22

CN 109880089 A, 2019.06.14

CN 106268966 A, 2017.01.04

范晓莉.“二氧化钛纳米复合材料的制备及光催化制氢性”.《中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑》.2017,(第2期),

范晓莉.“二氧化钛纳米复合材料的制备及光催化制氢性”.《中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑》.2017,(第2期),

Ana Cláudia M. Oliveira et al.
“Chitosan-modified TiO₂ as photocatalyst for ethanol reforming under visible light”.《CHEMICAL PAPERS》.2016,第71卷 (续)

审查员 朱雅光

权利要求书2页 说明书6页 附图4页

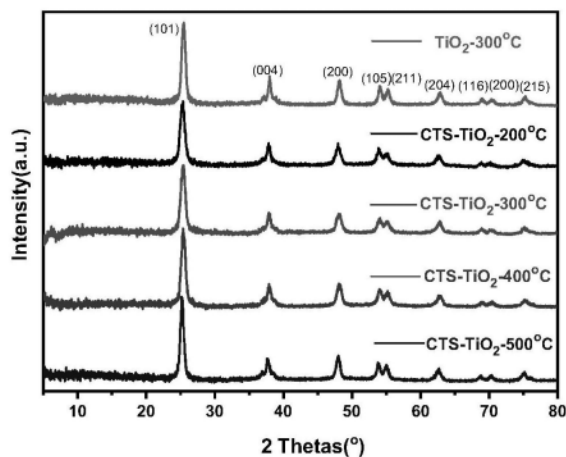
(54) 发明名称

一种二维受体分子/多级孔TiO₂复合光催化剂及其制备方法和光催化应用

(57) 摘要

本发明公开了一种二维受体分子复合多孔TiO₂获得光催化剂及其制备方法和应用,属于光催化技术领域。该二维受体分子复合多孔TiO₂光催化剂由二维受体分子负载到多孔TiO₂表面构成。其制备方法首先用降解壳聚糖做模板剂经水热法和煅烧获得具有微纳米孔道的多孔TiO₂并将其分散到溶剂中,将一定浓度的二维受体分子的溶液滴加进去,120℃温度下搅拌过夜,离心洗涤干燥即得。二维受体分子/多孔TiO₂复合光催化剂利用多孔TiO₂表面丰富的活性位点和较大的表面积与二维受体分子之间牢固键合作用,增加该类材料对太阳光的响应范围,同时二维受体

分子的引入极大促进了光生电子-空穴的分离及光电子的传输,提高光催化分解水制氢的活性和催化剂的稳定性,在光催化领域具有较好的应用前景。



[转续页]

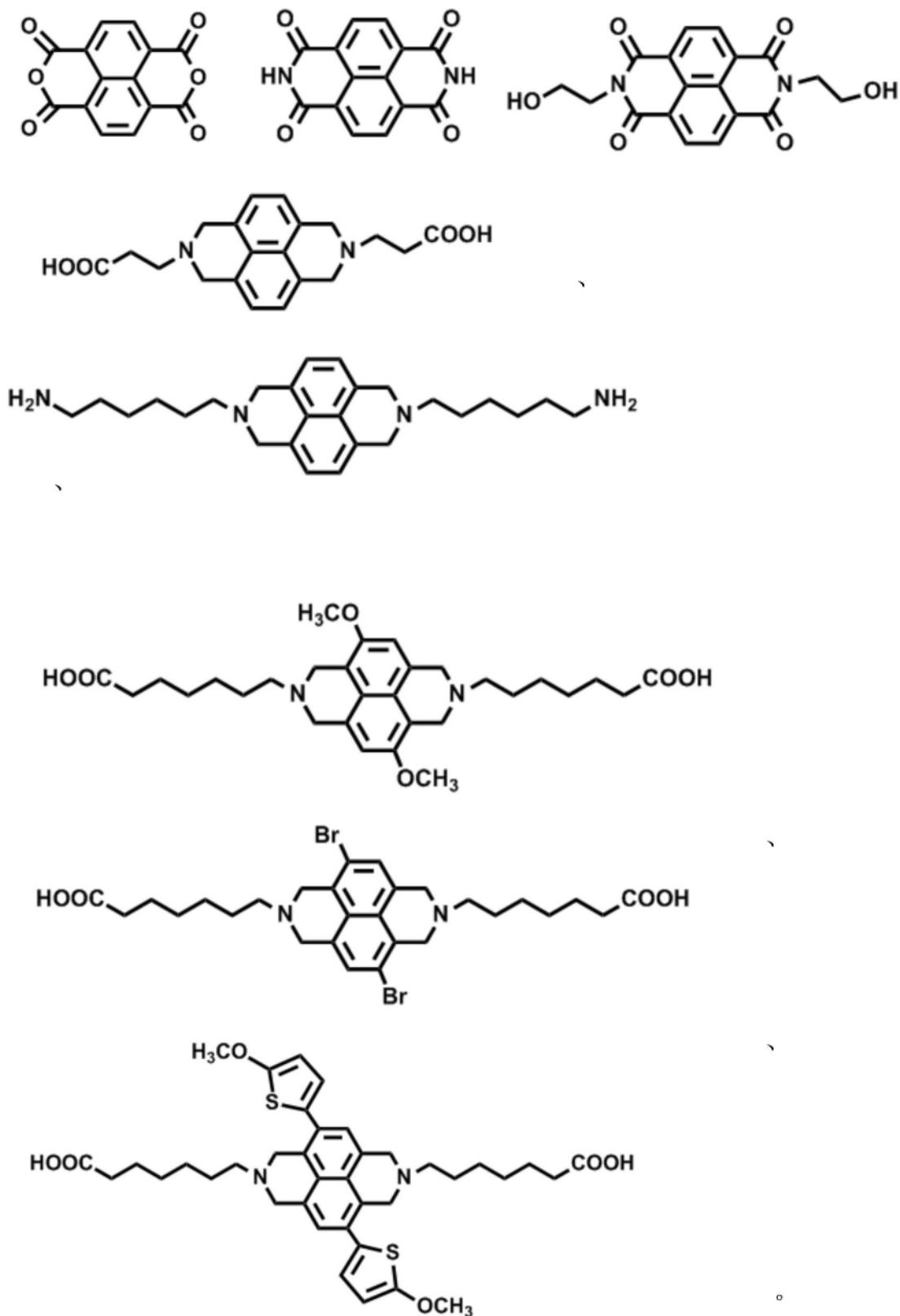
[接上页]

(56) 对比文件

Indranil Mondal et al. "Noble metal
free naphthylbisimide/TiO₂/graphene: an

efficient H₂ evolution photocatalyst".
《ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY》.2015,第36卷

1. 一种二维受体分子/多孔 TiO_2 复合光催化剂,其特征在于:二维受体分子负载到多孔 TiO_2 表面构成;所述多孔 TiO_2 具有锐钛矿型晶体结构,微介孔的孔道尺寸在15-150nm;所述二维受体分子是一种具有光电响应、电子分离和转移特性的平面型化合物,通式任选如下一种:



2. 根据权利要求1所述的一种二维受体分子/多孔 TiO_2 复合光催化剂,其特征在于:所述二维受体分子的质量百分比含量为1%~30%。

3. 一种如权利要求1-2任一项所述二维受体分子/多孔 TiO_2 复合光催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将多孔 TiO_2 分散到溶剂中,滴加二维受体分子化合物溶液,加热搅拌,离心洗涤,干燥,得到二维受体分子/多孔 TiO_2 复合光催化剂。

4. 根据权利要求3所述的一种二维受体分子/多孔 TiO_2 复合光催化剂的制备方法,其特征在于:所述二维受体分子的浓度为0~7.46mmol/L;所述多孔 TiO_2 的用量为100mg;所述溶剂为DMF、DMSO和THF的任意一种,所用体积为20mL。

5. 根据权利要求4所述的一种二维受体分子/多孔 TiO_2 复合光催化剂的制备方法,其特征在于:所述加热搅拌温度为80~140℃,加热搅拌时间为10~20h。

6. 根据权利要求5所述的一种二维受体分子/多孔 TiO_2 复合光催化剂的制备方法,其特征在于,所述多孔 TiO_2 制备方法如下:将钛酸四丁酯、乙醇、乙酸、水和降解壳聚糖依次加入到聚四氟乙烯的反应釜,水热,离心洗涤,干燥,得到多孔 TiO_2 。

7. 根据权利要求6所述一种二维受体分子/多孔 TiO_2 复合光催化剂的制备方法,其特征在于:所述钛酸四丁酯、乙醇、乙酸、蒸馏水的体积比为1:(1~2):(1~2):5;所述降解壳聚糖用量为200mg。

8. 根据权利要求7所述一种二维受体分子/多孔 TiO_2 复合光催化剂的制备方法,其特征在于:所述水热的温度为200℃;所述水热时间为10~12h。

9. 一种如权利要求1-2任一项所述二维受体分子/多孔 TiO_2 复合光催化剂的应用,其特征在于:用于光解水产氢。

一种二维受体分子/多级孔TiO₂复合光催化剂及其制备方法和光催化应用

技术领域

[0001] 本发明属于光催化的技术领域,具体涉及一种二维受体分子/多孔TiO₂复合光催化剂及其制备方法和在光催化中的应用。

背景技术

[0002] 氢能具有能量密度高,清洁无污染的优点,其作为21世纪最具应用价值的可再生能源引起人们的高度关注,在解决能源匮乏和环境污染方面有着巨大的潜力,而借助光催化技术将太阳能分解水获得氢气是一种极具前景的应用方法。自1972年日本科学家利用光激发TiO₂半导体分解水获得氢气以来,各式各样的光催化材料被开发出来。尤其是针对廉价、环保、来源丰富的TiO₂半导体的开发和应用,其简单成熟的制备方法和工艺过程使得该类材料在光催化领域的应用奠定基础。影响TiO₂类半导体光催化性能的因素很多,研究发现:多孔类TiO₂半导体材料具有较大的比表面积,优异的光吸收能力和为基质传输提供较多的途径,从而促进光催化制氢性能的提升。由于多孔TiO₂材料对可见光甚至红外光的响应能力有限,而且制备过程需要造孔剂,消除不充分会引入陷阱,成为光生电荷的复合中心,降低载流子的传递效率。因此,如何提高光催化剂的可见光甚至红外光部分的吸收能力以及提高其载流子分离效率具有十分重要的科学研究意义。

[0003] 具有 π -共轭效应的二维平面类芳环化合物(萘四甲酸二酐及其衍生物)具有独特的电子与结构性质,广泛应用于荧光、光电传导材料和超分子自组装中,在光电复合材料构筑中作为功能单元,起到分离和传输电荷的作用。基于萘四甲酸二酐单元开发的染料分子在染料敏化TiO₂太阳能电池中研究较多,能够有效拓宽对可见光的响应范围,提升光电转换能力。但是关于该类二维受体分子与多孔TiO₂复合获得的多维功能复合材料并未有人研究过。结合该二维平面类分子优异的光物理化学性能及光生载流子的迁移和分离能力,因此有必要挖掘其在光催化制氢方面的应用。

发明内容

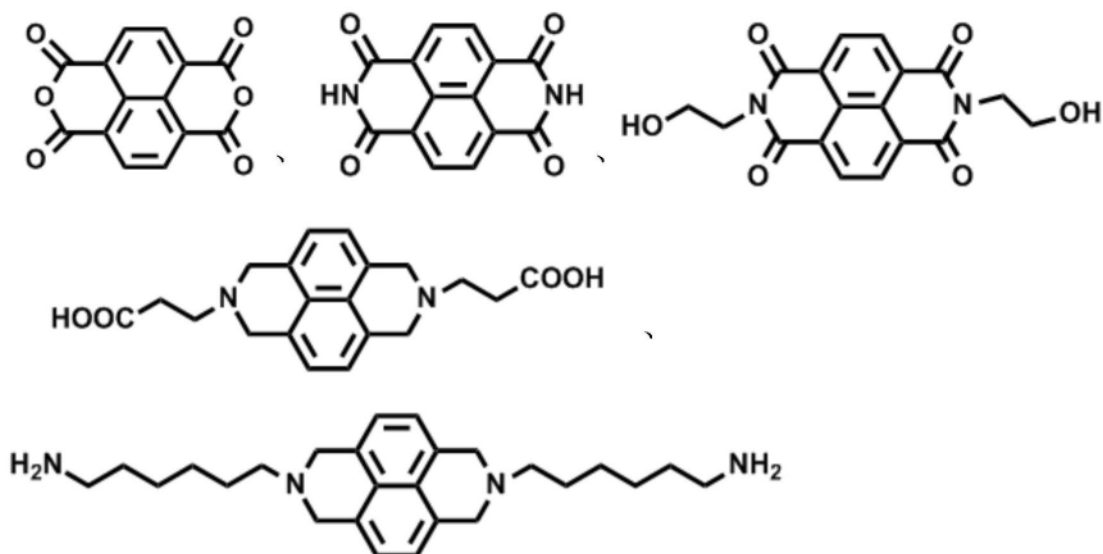
[0004] 为了解决上述问题,本发明目的是在于提供一种新型的可以用于光催化分解水制氢的二维受体分子/多孔TiO₂复合光催化剂,该复合光催化材料具有较大的比表面积、较宽的光吸收范围、较高的光生电子-空穴对分离效率和较高的光催化活性高等优点,克服了多孔TiO₂光催化材料光响应范围窄及光生空穴和电子易于复合等缺陷;其次在于提供一种操作环保、简单、易行的制备二维受体分子/多级孔TiO₂复合光催化剂的方法;最后,本发明提供二维受体分子/多孔TiO₂复合光催化剂在光催化分解水制氢中的应用,二维受体分子/多孔TiO₂复合光催化剂在光催化还制氢时,相对于单纯多孔TiO₂光催化剂具有更高的光催化活性、可见光利用率高,在光催化分解水制氢方面具有更好的应用前景。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

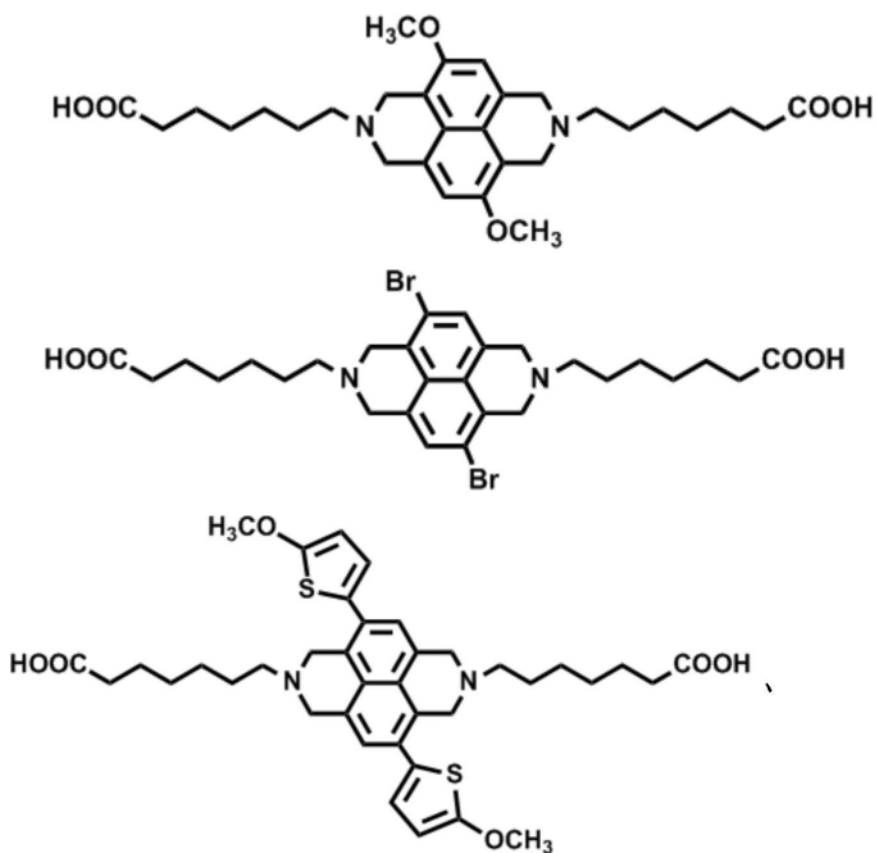
[0006] 一种二维受体分子/多孔TiO₂复合光催化剂,二维受体分子负载到多孔TiO₂表面构

成。

[0007] 进一步的,所述多孔 TiO_2 具有锐钛矿型晶体结构,微介孔的孔道尺寸在15-150nm。所述二维受体分子是一种具有光电响应、电子分离和转移特性的平面型化合物,通式如下所示:



[0008]



[0009]

[0010] 进一步的,所述二维受体分子的质量百分比含量为1%~30%。

[0011] 本发明还包括一种二维受体分子/多孔 TiO_2 复合光催化剂的制备方法,将多孔 TiO_2

分散到溶剂中,滴加二维受体分子化合物溶液,加热搅拌,离心洗涤,干燥,得到二维受体分子/多孔 TiO_2 复合光催化剂。

[0012] 进一步的,所述二维受体分子的浓度为 $0\sim 7.46\text{mmol/L}$;所述多孔 TiO_2 的用量为 100mg ;所述溶剂为DMF、DMSO和THF的任意一种,所用体积为 20mL 。

[0013] 进一步的,所述加热搅拌温度为 $80\sim 140^\circ\text{C}$,加热搅拌时间为 $10\sim 20\text{h}$ 。

[0014] 进一步的,所述多孔 TiO_2 制备方法如下:将钛酸四丁酯、乙醇、乙酸、水和降解壳聚糖依次加入到聚四氟乙烯的反应釜,水热,离心洗涤,干燥,得到多孔 TiO_2 。

[0015] 进一步的,所述钛酸四丁酯、溶剂、缓释剂、蒸馏水的体积比为 $1:(1\sim 2):(1\sim 2):5$;所述降解壳聚糖用量为 200mg 。

[0016] 进一步的,所述(1)中水热的温度为 200°C ;所述水热时间为 $10\sim 12\text{h}$ 。

[0017] 本发明还包括一种二维受体分子/多孔 TiO_2 复合光催化剂的应用,用于光解水产氢。

[0018] 本发明的有益效果:

[0019] 1、本发明的萘四甲酸二酐/多孔 TiO_2 复合光催化剂由萘四甲酸二酐复合在多孔 TiO_2 的表面构成,协同增强作用明显,能够促进光生电子和空穴的分离,从而提高光催化剂的光催化制氢活性,在光电催化反应方面具有重要的实际应用价值。。

[0020] 2、本发明的萘四甲酸二酐/多孔 TiO_2 复合光催化剂具有微纳米孔道结构,较大的比表面积,较多的活性位点,能够有效提高催化反应效率。

[0021] 3、本发明的萘四甲酸二酐/多孔 TiO_2 复合光催化剂通过水热法与敏化法结合制备得到,制备出多级孔结构的 TiO_2 ,再将其均匀分散到 20mL 的DMF溶剂中,加入 20mg 萘四甲酸二酐,溶解搅拌,加热 14h ,离心,DMF和甲醇各洗涤三次;通过控制萘四甲酸二酐的加入量,加热时间等条件调控萘四甲酸二酐在萘四甲酸二酐/多孔 TiO_2 中的含量;通过控制反应体系中萘四甲酸二酐与钛源的质量比获得复合光催化剂。

[0022] 4、本发明的萘四甲酸二酐/多孔 TiO_2 复合光催化剂,在光催化分解水制氢时,相对于单纯多孔 TiO_2 光催化剂具有更高的可见光利用率、光催化活性和稳定性,在光催化分解水制氢方面具有更好的应用前景。

[0023] 5、本发明的萘四甲酸二酐/多孔 TiO_2 复合光催化剂制备方法简单,不需要复杂的仪器设备,原料价格相对较低,适应于工业化生产。

附图说明

[0024] 图1为本发明的不同温度晶化多孔 TiO_2 的XRD。

[0025] 图2为本发明的不同萘四甲酸二酐含量的萘四甲酸二酐/多孔 TiO_2 复合光催化剂的XRD。

[0026] 图3为本发明萘四甲酸二酐/多孔 TiO_2 复合光催化剂的扫描电镜图。

[0027] 图4为本发明萘四甲酸二酐/多孔 TiO_2 复合光催化剂的透射电镜图。

[0028] 图5为本发明萘四甲酸二酐/多孔 TiO_2 复合光催化剂的氮气吸附-解吸附图。

[0029] 图6为本发明的不同萘四甲酸二酐含量的萘四甲酸二酐/多孔 TiO_2 复合光催化剂的光催化分解水制氢图。

[0030] 图7为本发明的萘四甲酸二酐复合不同温度晶化多孔 TiO_2 光催化剂的光催化分解

水制氢图。

[0031] 表1为本发明萘四甲酸二酐/多孔 TiO_2 复合光催化剂的比表面积、孔道尺寸和体积模拟计算值。

具体实施方式

[0032] 为了更好地理解本发明,下面通过实施例对本发明进一步说明,实施例只用于解释本发明,并不会对本发明构成任何限定。

[0033] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。若未特别指明,实施例中所用的技术手段为本领域技术人员所熟知的常规手段,所用原料均为市售商品。

[0034] 实施例1

[0035] 多孔 TiO_2 的制备:将10mL钛酸四丁酯滴加到20mL乙醇中,形成浅黄色溶胶,搅拌,加入20mL乙酸,再加入50mL蒸馏水,剧烈搅拌下加入200mg降解壳聚糖,室温下搅拌1 h,密封,水热温度200℃静置12h,所合成的样品离心,用乙醇和水各洗涤三次,置于真空干燥箱80℃下干燥过夜,得到浅黄色固体粉末状样品,并将得到的固体粉末分别在200℃、300℃、400℃和500℃条件下煅烧晶化。

[0036] 实施例2

[0037] 萘四甲酸二酐/多孔 TiO_2 复合光催化剂的制备:将实施例1制得的100mg多孔 TiO_2 研磨粉碎,分散到20mL DMF中,并不断搅拌,加入10mg萘四甲酸二酐,加热80℃下搅拌14h,离心,DMF和乙醇各洗涤三次,45℃真空干燥过夜,得到黄棕色的粉末状样品。

[0038] 实施例3

[0039] 萘四甲酸二酐/多孔 TiO_2 复合光催化剂的制备:将实施例1制得的100mg多孔 TiO_2 研磨粉碎,分散到20mL DMF中,并不断搅拌,加入20mg萘四甲酸二酐,加热80℃下搅拌14h,离心,DMF和乙醇各洗涤三次,45℃真空干燥过夜,得到黄棕色的粉末状样品。

[0040] 实施例4

[0041] 萘四甲酸二酐/多孔 TiO_2 复合光催化剂的制备:将实施例1制得的100mg多孔 TiO_2 研磨粉碎,分散到20mL DMF中,并不断搅拌,加入30mg萘四甲酸二酐,加热80℃下搅拌14h,离心,DMF和乙醇各洗涤三次,45℃真空干燥过夜,得到黄棕色的粉末状样品。

[0042] 实验数据:

[0043] 1、表征

[0044] 如图1的X射线衍射(XRD)谱图所示,本实施例1所制备的不同温度(200℃、300℃、400℃和500℃)条件下煅烧晶化得到的多孔 TiO_2 样品在18.99°、28.95°、34.49°、40.25°、47.31°、53.45°、59.26°等衍射角的位置上可以检测到均属于锐钛矿型的 TiO_2 吸收峰,说明成功制备了锐钛矿型 TiO_2 。

[0045] 如图2的X射线衍射(XRD)谱图所示,在实例2、实例3、实例4所制备的萘四甲酸二酐/多孔 TiO_2 复合材料中,18.99°、28.95°、34.49°、40.25°、47.31°、53.45°、59.26°等衍射峰归属于多孔 TiO_2 ,此外,由于有机物萘四甲酸二酐的存在并没有改变 TiO_2 晶体结构,且随着萘四甲酸二酐的含量增加时, TiO_2 吸收峰的强度在一定范围内有所降低。结果表明按照本发明所提供的方法成功制备萘四甲酸二酐/多孔 TiO_2 复合光催化剂。

[0046] 如图3中扫描电子显微镜(SEM)图片所示,本实施例1中所制备的二维萘四甲酸二

酐与多孔TiO₂纳米颗粒结合紧密,该复合光催化剂由圆形纳米颗粒组成、孔道结构丰富、分散均匀,呈现出典型二氧化钛的形貌特征,但是又避免了大块团聚现象。

[0047] 如图4中透射电镜图片所示,经过萘四甲酸二酐复合以后,多孔TiO₂材料的结构没有发生较大的改变,该复合材料由尺寸为20-30nm的TiO₂纳米颗粒组成,表面包覆一层无定形有机层,推测为萘四甲酸二酐,进一步证实了该复合结构的形成,该类复合材料通过光还原方式表面成功负载了晶格间距为0.23nm的铂纳米颗粒,尺寸在3-5nm。

[0048] 经过萘四甲酸二酐复合以后,多孔TiO₂材料的尺寸没有发生较大的改变,但是推测是由于二维萘四甲酸二酐在多孔TiO₂表面的吸附使孔道结构堵塞引起的。

[0049] 如图5和表1中氮气吸附-解吸附图分析可知,本实施例1中所制备的多孔TiO₂具有微纳米的孔道结构,比文献中显示单纯TiO₂颗粒的比表面积要大。此外,多孔TiO₂表面上均匀负载一定含量的萘四甲酸二酐化合物后,比表面积有所降低,推测是由于二维萘四甲酸二酐在多孔TiO₂表面的吸附使孔道结构堵塞引起的。

[0050] 表1

[0051]	Sample	Surface area (m ² /g)	Pore size (nm)	Pore volume (cm ³ /g)
	TiO ₂ -300℃	88.086	8.897	0.1959
	CTS-TiO ₂ -300℃	122.532	38.7	0.2371
	NDI(20)/TiO ₂ -300℃	94.15	9.006	0.212
	NDI(20)/ CTS-TiO ₂ -300℃	116.453	45.56	0.2653

[0052] 2、性能测试

[0053] 本实施例1、2、3和4所制备的萘四甲酸二酐/多孔TiO₂复合光催化剂的光催化活性可用光分解水制氢的产量来进行考察。用500W氙灯作为光源;在配置有石英盖的反应器中,加入20mg复合光催化剂、10mL蒸馏水、8mL甲醇和100μL 10mM亚氯铂酸钾水溶液,放置密封圈,盖好石英盖,连接光催化系统,然后开启阀门抽真空,在全光下照射30min。再打开石英盖,加2mL三乙醇胺,再重新抽空,用氙灯照射反应液(带截至滤光,使波长大于 420nm的光通过),每间隔1h采样,自动进样系统在线GC检测制氢量,持续时间300分钟。

[0054] 由图6光催化分解水制氢性能图可以看出,在可见光的照射下,实施例1所制备的多孔 TiO₂产氢量为0.352mmolg⁻¹h⁻¹,实施例2所制备的萘四甲酸二酐/多孔TiO₂复合光催化剂产氢量为1.62mmolg⁻¹h⁻¹,实施例3所制备的萘四甲酸二酐/多孔TiO₂复合光催化剂产氢量为 3.63mmolg⁻¹h⁻¹,实施例4所制备的萘四甲酸二酐/多孔TiO₂复合光催化剂产氢量为1.73 mmolg⁻¹h⁻¹,并且由以上结果证明复合不同含量的萘四甲酸二酐之后的材料的催化活性远高于纯多孔TiO₂催化活性,这是由于受体基团引入复合结构可以促使光生电子分离和转移,有效抑制了电子-空穴对的复合,提高了光催化的活性。

[0055] 由图7光催化分解水制氢性能图可以看出,在可见光的照射下,实施例1所制备的不同晶化温度(200℃、300℃、400℃和500℃)下多孔TiO₂复合一定量萘四甲酸二酐(20mg_{萘四甲酸二酐}/100mg_{TiO2})产氢量分别为3.63mmolg⁻¹h⁻¹,6.53mmolg⁻¹h⁻¹,4.01mmolg⁻¹h⁻¹和3.06 mmolg⁻¹h⁻¹,以上结果说明多孔TiO₂晶化温度对光催化活性影响较大,存在最优的TiO₂

晶化温度300℃,在此条件下二维功能分子萘四甲酸二酐复合的多孔TiO₂光催化活性最高,主要原因是,较低温度下TiO₂内部残留的模板剂和溶剂分子造成材料孔道堵塞,同时TiO₂晶化程度不高,存在较多的内部缺陷造成光催化活性降低;而温度高于300℃时,随着温度增高,光催化活性逐渐降低,主要原因是温度过高造成多孔TiO₂孔道结构坍塌,纳米颗粒团聚加剧,活性位点减少,光催化活性降低。

[0056] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书内容所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

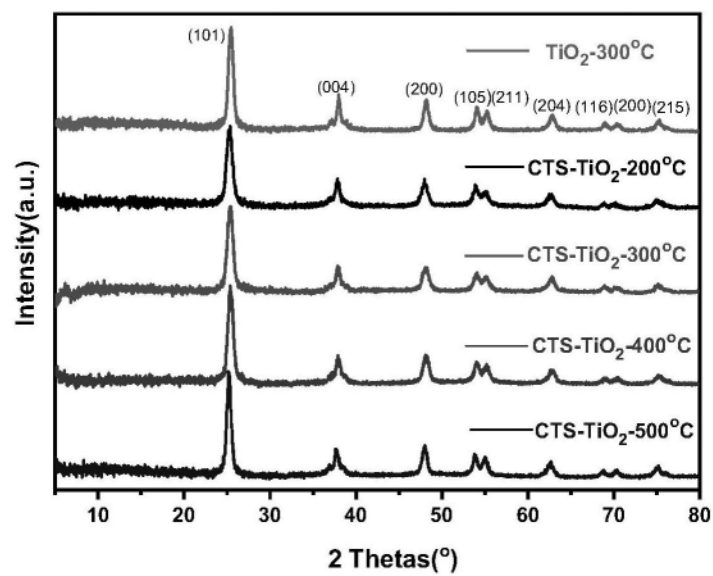


图1

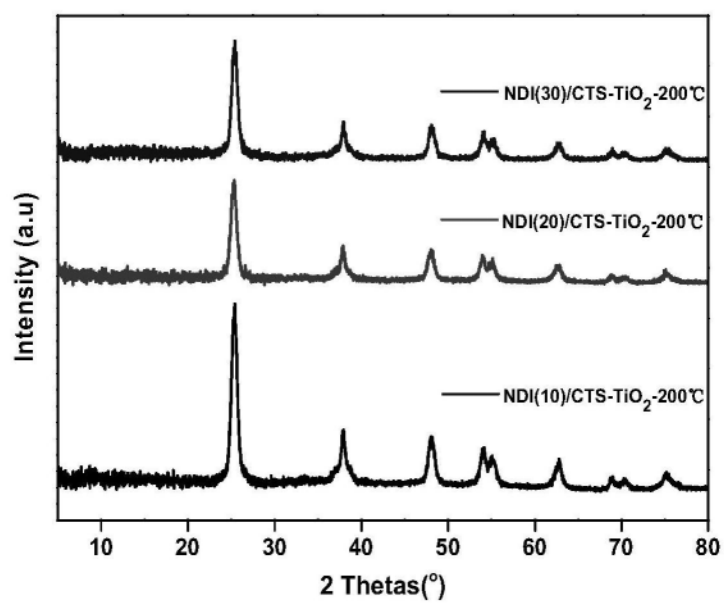


图2

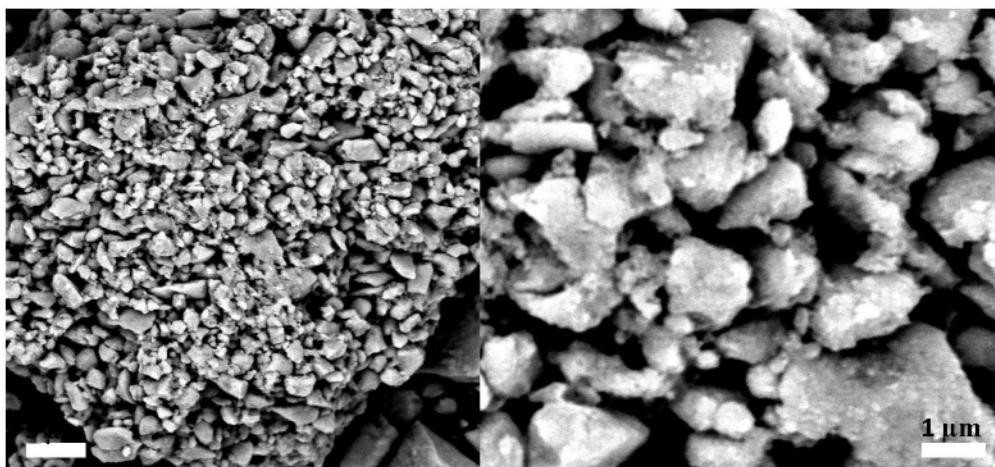


图3

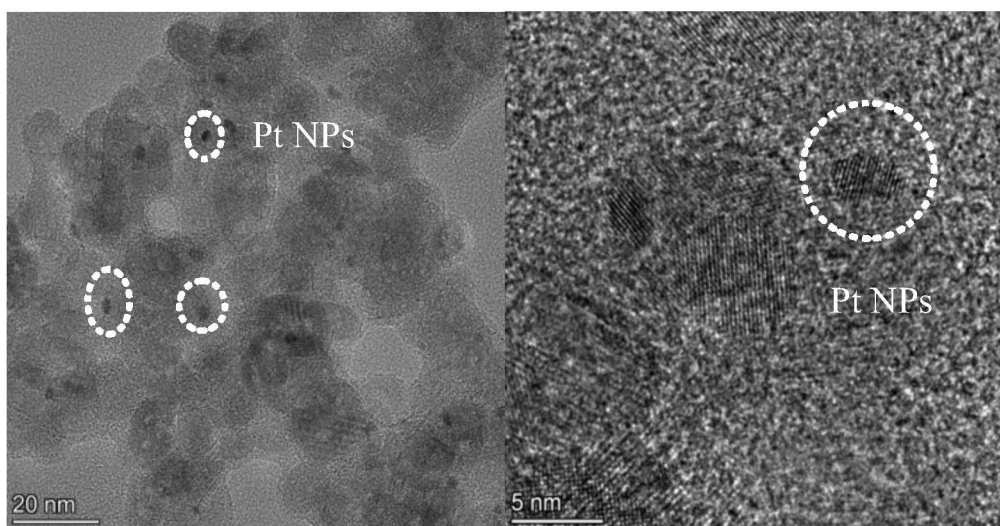


图4

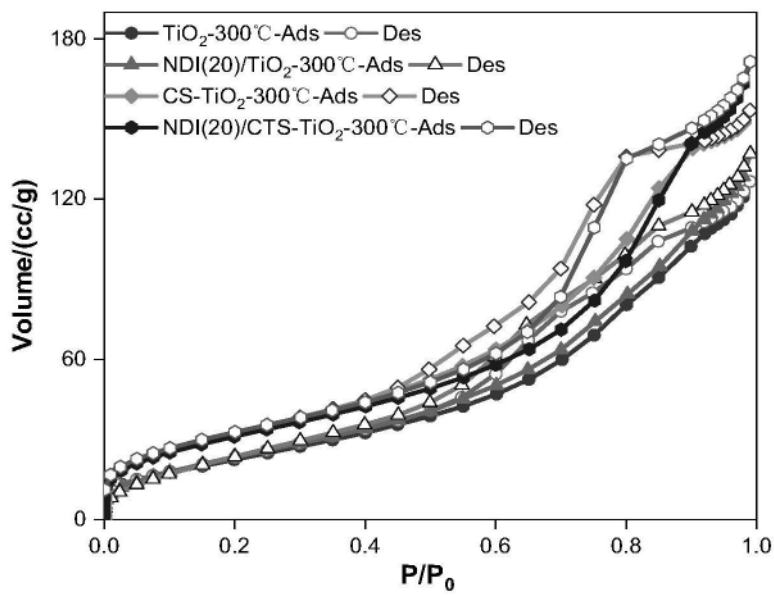


图5

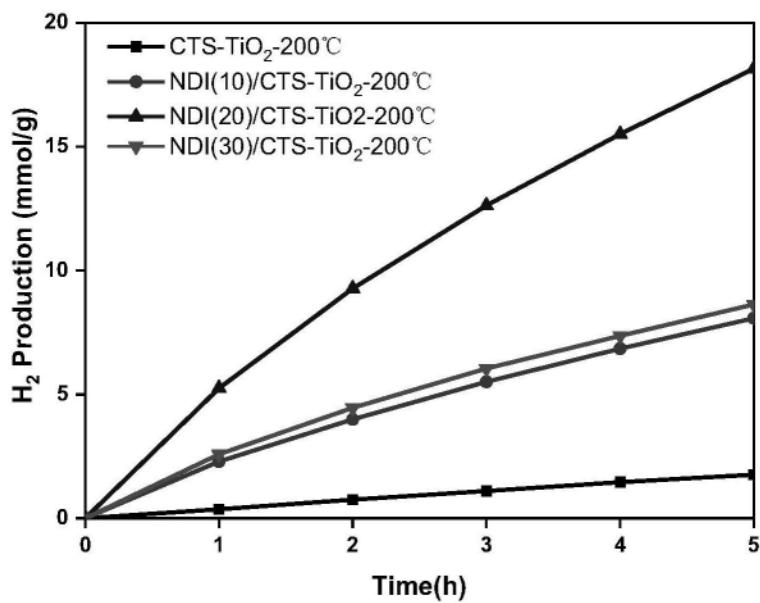


图6

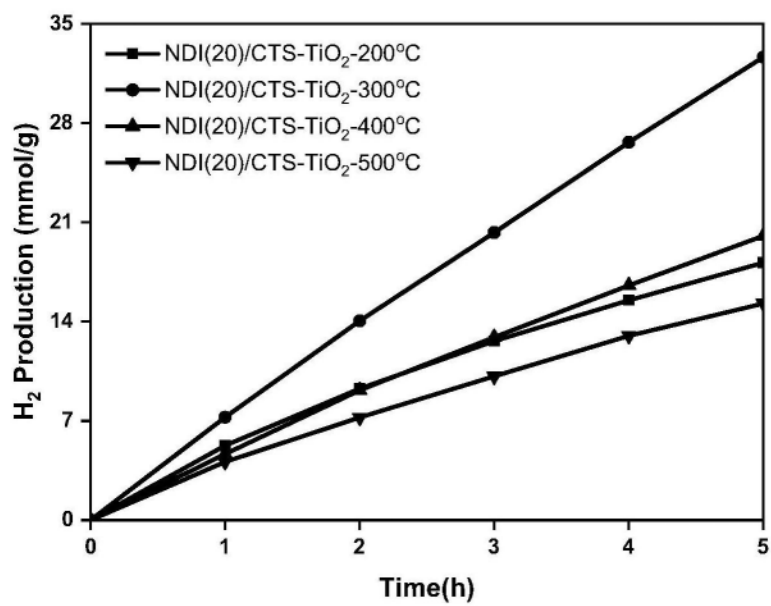


图7