

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105289737 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201510807618. 3

(22) 申请日 2015. 11. 19

(71) 申请人 东华大学

地址 201620 上海市松江区松江新城人民北路 2999 号

(72) 发明人 史向阳 刘雷 赵毅丽

(74) 专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务所 31233

代理人 黄志达

(51) Int. Cl.

B01J 31/22(2006. 01)

C01G 37/14(2006. 01)

C07C 213/02(2006. 01)

C07C 215/76(2006. 01)

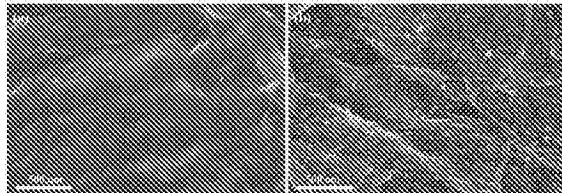
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种纳米钯固载滤纸及其制备和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种纳米钯固载滤纸及其制备和应用，滤纸为通过将吸附到滤纸表面的 $PdCl_4^{2-}$ 原位还原成钯纳米颗粒，形成纳米钯固载滤纸。将滤纸浸泡在聚乙烯亚胺溶液中，水洗，再浸泡在四氯钯酸钾溶液中，水洗，得到 $PEI/PdCl_4^{2-}$ 固载滤纸；将上述 $PEI/PdCl_4^{2-}$ 固载滤纸浸泡在硼氢化钠水溶液中，浸泡完成后取出滤纸、水洗、真空干燥，即得。纳米钯固载滤纸作为催化剂的应用。本发明制备工艺简单、制备用时少、非常适合工业化生产。制备出的纳米钯固载滤纸具有催化效率高、重复利用性好的特点。因此在催化、环境修复等领域具有广阔的应用前景。



1. 一种纳米钯固载滤纸,其特征在于:所述滤纸为通过将吸附到滤纸表面的 PdCl_4^{2-} 原位还原成钯纳米颗粒,形成纳米钯固载滤纸。
2. 根据权利要求 1 所述的一种纳米钯固载滤纸,其特征在于:钯纳米颗粒在滤纸上的固载量为 1.1-1.5%。
3. 一种纳米钯固载滤纸的制备方法,包括:
 - (1) 将滤纸浸泡在聚乙烯亚胺溶液中,水洗,再浸泡在四氯钯酸钾溶液中,水洗,得到 $\text{PEI}/\text{PdCl}_4^{2-}$ 固载滤纸;其中聚乙烯亚胺和四氯钯酸钾的摩尔比为 1:50;
 - (2) 将上述 $\text{PEI}/\text{PdCl}_4^{2-}$ 固载滤纸浸泡在硼氢化钠水溶液中,浸泡完成后取出滤纸、水洗、真空干燥,即得纳米钯固载滤纸。
4. 根据权利要求 3 所述的一种纳米钯固载滤纸的制备方法,其特征在于:步骤(1)中聚乙烯亚胺为文化高分子,重均分子量为 25000。
5. 根据权利要求 3 所述的一种纳米钯固载滤纸的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中浸泡时间均为 5min。
6. 根据权利要求 3 所述的一种纳米钯固载滤纸的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中聚乙烯亚胺溶液的浓度为 15-20mg/mL。
7. 根据权利要求 3 所述的一种纳米钯固载滤纸的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中四氯钯酸钾溶液的浓度为 10-15mg/mL。
8. 根据权利要求 3 所述的一种纳米钯固载滤纸的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中硼氢化钠水溶液浓度为 5-10mg/mL。
9. 根据权利要求 3 所述的一种纳米钯固载滤纸的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中浸泡时间为 6-10min;真空干燥时间为 24-36h。
10. 一种如权利要求 1 所述的纳米钯固载滤纸的应用,其特征在于:所述纳米钯固载滤纸作为催化剂的应用。

一种纳米钯固载滤纸及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明属于滤纸及其制备和应用领域,特别涉及一种纳米钯固载滤纸及其制备和应用。

背景技术

[0002] 金属纳米材料因为具有许多独特性质成为了一个人们研究的热点,近年来出现了许多关于金属纳米材料在传感器、药物、医学成像、催化和环境治理等领域研究报道,在催化领域其应用的研究成果尤为突出。例如 Claver 等人详细介绍了钯纳米颗粒的对有机反应中 C-C 交联反应催化的研究 (Claver et al. Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 4973–4985), 可是没有载体固定的钯纳米颗粒是不易回收和难以重复利用,其应用潜力也会受到很大的限制。将纳米钯固定或组装在纳米纤维上,可以有效解决上述问题 (“一种含纳米钯颗粒的静电纺复合纳米纤维毡的制备方法”,中国发明专利,申请号 :201110259026. 4 ;Huang et al. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012, 4 (6), 3054–3061)。实验结果表明纳米钯颗粒固载的复合材料具有优良的催化性能,同时其重复使用性能也大大增强,但是电纺纳米纤维的制备耗时长、成本也较高,因此这种固载的方法实际上实用性并不强。

[0003] 滤纸是一种普通的过滤材料,它具有孔隙度高、机械强度好、价格便宜、化学稳定性好等特点,所以将滤纸作为金属纳米颗粒的载体受到了人们广泛的关注和研究。例如, Zheng 等人将钯纳米颗粒 (Zheng et al. J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6 (2), 230–238) 固载在滤纸上制备成复合材料。具体过程是首先用油胺包裹钯纳米颗粒制备出稳定的钯纳米颗粒,然后将其固载在滤纸上,接着除去钯纳米颗粒表面上的油胺,从而最终获得纳米钯固载的复合材料。实验结果表明此材料具有优良的催化和重复使用性能,缺点是钯纳米颗粒的制备过程较为复杂、制备条件较为苛刻,并且有可能导致对环境产生污染。Zboril 等人利用原位还原的方法将铁纳米颗粒固载在滤纸上 (Zboril et al. Chem. Commun. 2014, 50 (99), 15673–15676) 制备成具有高活性的磁性复合滤纸,该材料的制备方法简单、实用性强。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种纳米钯固载滤纸及其制备和应用,本发明方法具有操作简单、生产成本低、制备用时少、对环境无污染、非常适合于工业化生产等优点。

[0005] 本发明的一种纳米钯固载滤纸,所述滤纸为通过将吸附到滤纸表面的 $PdCl_4^{2-}$ 原位还原成钯纳米颗粒,形成纳米钯固载滤纸。钯纳米颗粒在滤纸上的固载量为 1.1–1.5%。

[0006] 本发明的一种纳米钯固载滤纸的制备方法,包括 :

[0007] (1) 将滤纸浸泡在聚乙烯亚胺溶液中,水洗,再浸泡在四氯钯酸钾溶液中,水洗,得到 PEI/ $PdCl_4^{2-}$ 固载滤纸;其中聚乙烯亚胺和四氯钯酸钾的摩尔比为 1:50;

[0008] (2) 将上述 PEI/ $PdCl_4^{2-}$ 固载滤纸浸泡在硼氢化钠水溶液中,浸泡完成后取出滤

纸、水洗、真空干燥，即得纳米钯固载滤纸。

[0009] 所述步骤(1)中聚乙烯亚胺为文化高分子，重均分子量为25000。

[0010] 所述步骤(1)中浸泡时间为5min。

[0011] 所述步骤(1)中聚乙烯亚胺溶液的浓度为15~20mg/mL。

[0012] 所述步骤(1)中四氯钯酸钾溶液的浓度为10~15mg/mL。

[0013] 所述步骤(2)中硼氢化钠水溶液浓度为5~10mg/mL。

[0014] 所述步骤(2)中浸泡时间为6~10min；真空干燥时间为24~36h。

[0015] 本发明的一种纳米钯固载滤纸的应用，所述纳米钯固载滤纸作为催化剂的应用。

[0016] 为研究制备的纳米钯固载滤纸的催化性能，本发明分别研究了纳米钯固载滤纸对4-硝基苯酚和重铬酸钾还原反应的催化效果。使用SEM(扫描电子显微镜)、EDS(能量分散谱)、TEM(透射电子显微镜)、TGA(热重分析)、UV-vis(紫外可见光谱)表征纳米钯固载滤纸及其催化性能。其测试结果如下：

[0017] (1) SEM的测试结果

[0018] SEM的测试结果表明：本发明的钯纳米颗粒固载滤纸，在其SEM图像中纤维的表面出现小颗粒状的物质，可以推断是钯纳米颗粒。从图1(b)可以清楚的看出钯纳米颗粒在滤纸纤维的表面分布均匀，参见附图1。

[0019] (2) EDS的测试结果

[0020] EDS的测试结果证实了浸泡过钯纳米颗粒溶液的滤纸存在钯元素，参见附图2。

[0021] (3) TEM测试结果

[0022] TEM测试结果表明钯纳米颗粒吸附在滤纸纤维的外表面，其直径为3.0±0.9nm，参见附图3。

[0023] (4) TGA测试结果

[0024] TGA测试结果显示：在氮气保护下纳米钯固载滤纸在300℃左右开始分解。材料在经历900℃高温处理后，剩下的物质是滤纸的分解后的残渣和钯纳米颗粒。通过计算得出钯纳米颗粒在滤纸的固载量为1.1~1.5%。参见附图4。

[0025] (5) 催化实验测试结果

[0026] 通过纳米钯固载滤纸对Cr(VI)还原反应的催化实验，我们发现当反应时间为28min时，Cr(VI)的转化率就达到了98%，这说明了该材料对Cr(VI)还原反应有着很强的催化能力，参见附图5。本发明对所制备的材料进行3次重复催化实验。实验结果表明随着催化次数的增加，所制备的材料对Cr(VI)还原反应依然能够保持很高的催化效率，参见附图6。通过纳米钯固载滤纸对4-硝基苯酚还原反应的催化实验，我们发现当反应时间为10min时，4-硝基苯酚的转化率就达到了95%，这说明了制备出的复合材料对4-硝基苯酚具有良好的催化能力，参见附图7。随着催化次数的增加，其仍具有很强的催化能力，参见附图8。

[0027] 本发明涉及了2个基本原理：

[0028] (1) 充分利用聚乙烯亚胺高分子的分子结构和表面特性，通过静电作用将聚乙烯亚胺自组装到滤纸上。同时利用聚乙烯亚胺的氨基和PdCl₄²⁻之间的络合作用使这两种物质结合在一起，进而使PdCl₄²⁻较为牢固地固定在滤纸上。

[0029] (2) 将钯纳米颗粒固载在滤纸上是通过吸附到滤纸表面的PdCl₄²⁻原位还原成钯

纳米颗粒完成的。

[0030] 本发明采用层层自组装和原位还原的方法将钯纳米颗粒稳定地固载在滤纸上。这种制备方法具有以下二大优点：一是这种方法操作简单、用时少、实用性强；二是制备出的钯纳米颗粒的粒径小且在滤纸纤维的表面分布均匀，将钯纳米颗粒固载在滤纸上，这将大大的提高了钯纳米颗粒重复利用性能。聚乙烯亚胺辅助钯纳米颗粒固载到滤纸上也有两方面的优点：一方面相比于通过正电荷钯离子原位还原直接固载到滤纸上，聚乙烯亚胺辅助固载使得钯纳米颗粒固载在滤纸上的能力大大增强，另一方面聚乙烯亚胺对钯纳米颗粒包裹作用也有利于减少防止颗粒之间的聚集，提高了钯纳米颗粒在滤纸上分布的均匀性。

[0031] 有益效果

[0032] (1) 本发明制备方法简单、易于操作、生产效率高、实用性强，同时采用环境友好的高分子材料和价格低廉的滤纸，非常适合工业化生产；

[0033] (2) 本发明制备的钯纳米颗粒尺寸小、比表面积大、稳定好，因此具有极好的催化活性；

[0034] (3) 本发明通过静电作用有效地将钯纳米颗粒稳定、分布均匀地固定在滤纸上，这既保证了钯纳米颗粒的高效催化性能，又便于钯纳米颗粒的回收和再利用。

附图说明

[0035] 图 1 为本发明制备的纳米钯固载滤纸 (b) 和普通滤纸 (a) 的 SEM 图；

[0036] 图 2 为本发明制备的纳米钯固载滤纸的 EDS 图谱；

[0037] 图 3 为本发明制备的纳米钯固载滤纸的截面 TEM 图片及其纳米钯粒径分布直方图；其中包括纳米钯固载滤纸的纤维横截面的 TEM 图片 (a) 和滤纸上纳米钯的高分辨 TEM 图片 (b) 以及纳米钯的粒径分布图 (c)；

[0038] 图 4 为本发明制备的纳米钯固载滤纸的 TGA 图；

[0039] 图 5 为本发明制备的纳米钯固载滤纸的催化还原重铬酸钾的 UV-vis 谱图，a-h 分别代表在不同时间点 (0, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28min) 反应液的紫外谱图；

[0040] 图 6 为本发明制备的纳米钯固载滤纸对重铬酸钾还原反应的三次重复催化的催化效率对照图；

[0041] 图 7 为本发明制备的纳米钯固载滤纸催化 4- 硝基苯酚还原反应的 UV-vis 谱图，a-m 分别代表在不同时间点 (0, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 20, 28, 36min) 反应液的紫外谱图；

[0042] 图 8 为本发明制备的纳米钯固载滤纸对 4- 硝基苯酚还原反应的四次重复催化的催化效率对照图。

具体实施方式

[0043] 下面结合具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不同于限制本发明的范围。此外应理解，在阅读了本发明讲授的内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0044] 实施例 1

[0045] 取 100mg 聚乙烯亚胺溶解于 5mL 蒸馏水中配制成 20mg/mL 聚乙烯亚胺水溶液。取

65mg 四氯钯酸钾溶解于 5mL 蒸馏水中配制成 13mg/mL 四氯钯酸钾水溶液。取 40mg 硼氢化钠溶解于 5mL 蒸馏水中配制成 8mg/mL 硼氢化钠水溶液，待用。将干燥的普通滤纸浸泡在上述所制备的聚乙烯亚胺水溶液中，5min 后用蒸馏水洗去滤纸表面没有被吸附的聚乙烯亚胺，然后再浸泡在四氯钯酸钾溶液中，同样是浸泡 5min 后水洗，最后将水洗后的滤纸再浸泡在硼氢化钠水溶液中，10min 后水洗并将其真空干燥 24h，即得到纳米钯固载滤纸。利用 SEM 观察纳米钯固载滤纸的形貌，可以清楚地观察到钯纳米颗粒在滤纸纤维表面上的分布，参见附图 1。EDS 的测试结果证实了纳米钯固载滤纸存在钯元素，参见附图 2。利用 TEM 观察纳米钯固载滤纸，可以清楚地观察到钯纳米颗粒在纤维截面的分布及其颗粒的大小，参见附图 3。TGA 测试结果显示钯纳米颗粒在材料中的含量为 1.1–1.5%，参见附图 4。

[0046] 实施例 2

[0047] 向一烧杯中加入 88.26mg 重铬酸钾和 100mL 水后磁力搅拌，配制成 3mM 重铬酸钾溶液，待用。取 10mL 3mM 重铬酸钾溶液、1.5mL 甲酸溶液和 15mL 去离子水混合后搅拌均匀，将 20mg 固载钯纳米颗粒滤纸浸泡在该混合溶液中。在磁力搅拌的情况下，利用制备出的材料对重铬酸钾还原反应进行催化实验。分别在 0min, 4min, 8min, 12min, 16min, 20min, 24min 和 28min 各个催化时间点，各取 0.5mL 反应溶液稀释到 1mL 以测量 Cr(VI) 在溶液中的浓度。UV-vis 测试结果表明：随着反应时间的增加，Cr(VI) 的吸收峰（350nm）迅速降低。在反应时间为 28min，相应的催化效率就可以达到 98%（如图 5）。用同一块固载钯纳米颗粒滤纸进行 3 次重复催化实验。比较实验结果发现多次催化后，其仍可以保持很高的催化效率（如图 6）。

[0048] 实施例 3

[0049] 先取 13.91mg 4- 硝基苯酚加入 10mL 水溶液中磁力搅拌，配制成 10mM 的浅黄色 4- 硝基苯酚溶液，再取 378.3mg 硼氢化钠溶于 1mL 冰水溶液中，待用。取 0.6mL 10mM 4- 硝基苯酚溶液、0.6mL 10M NaBH₄ 溶液和 16.8mL 去离子水混合后搅拌均匀，将 20mg 纳米钯固载滤纸浸泡在该混合溶液中。在磁力搅拌的情况下，利用制备的材料对 4- 硝基苯酚进行催化实验。分别在 0min, 1min, 2min, 3min, 4min, 6min, 8min, 12min, 20min, 28min 和 36min 各个催化时间点，各取 0.5mL 反应溶液稀释到 1.5mL 以测量 4- 硝基苯酚在溶液中的浓度。UV-vis 测试结果表明：随着反应时间的增加，4- 硝基苯酚的吸收峰（400nm）迅速降低，同时 4- 氨基苯酚的特征峰（300nm）的不断增高。在反应时间为 10min，相应的催化效率就可以达到 95%（如图 7）。用同一块纳米钯固载滤纸进行四次重复催化实验。比较实验结果发现多次催化后，其仍可以保持很高的催化效率（如图 8）。

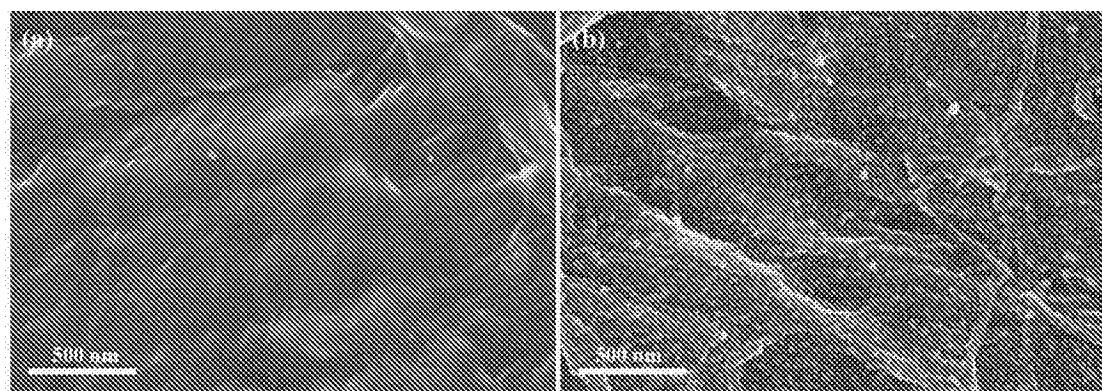


图 1

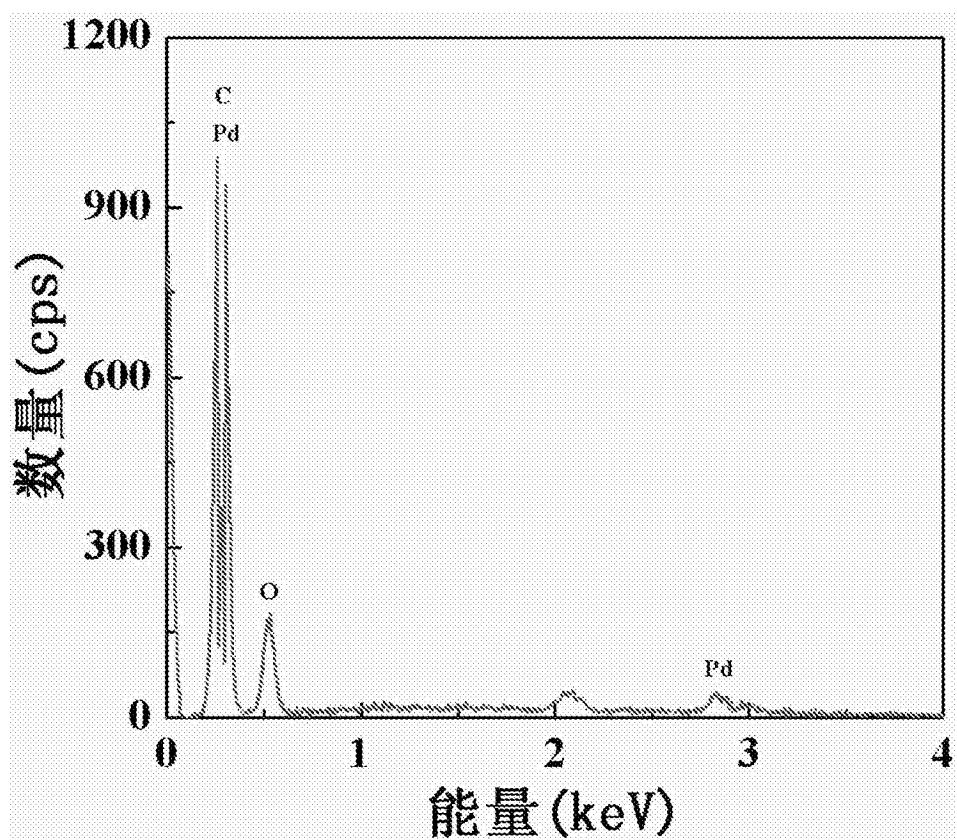


图 2

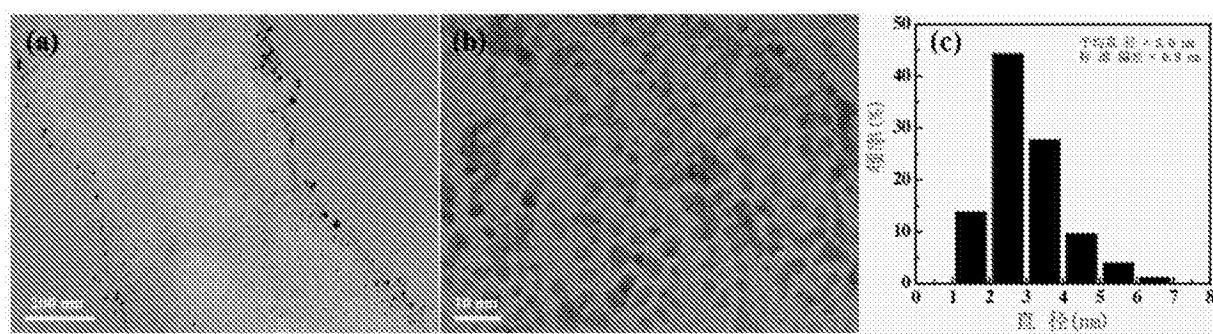


图 3

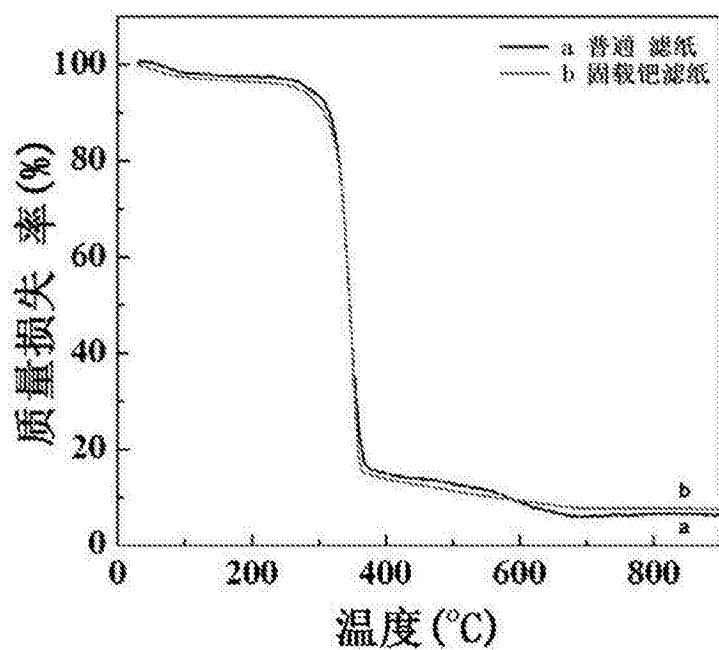


图 4

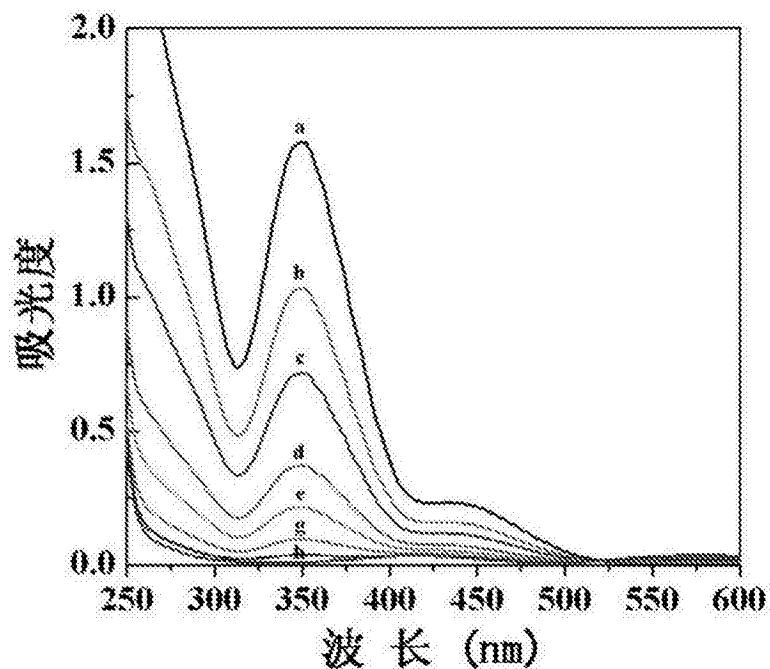


图 5

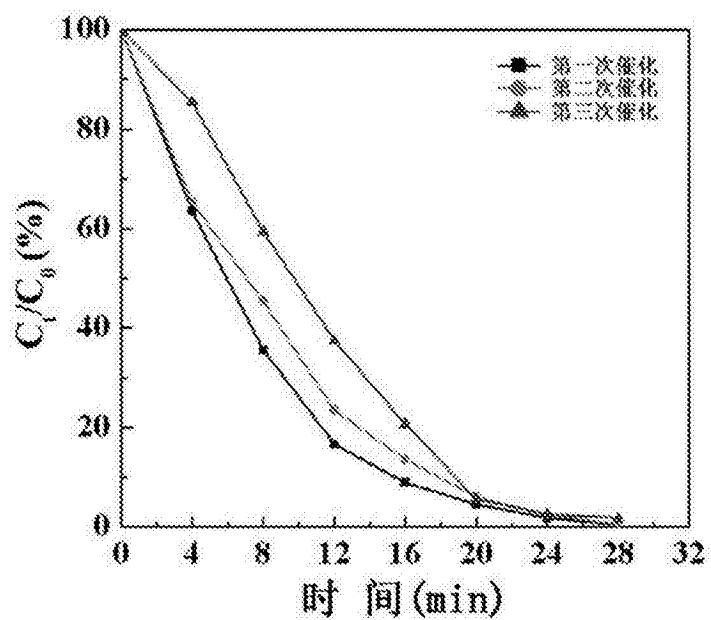


图 6

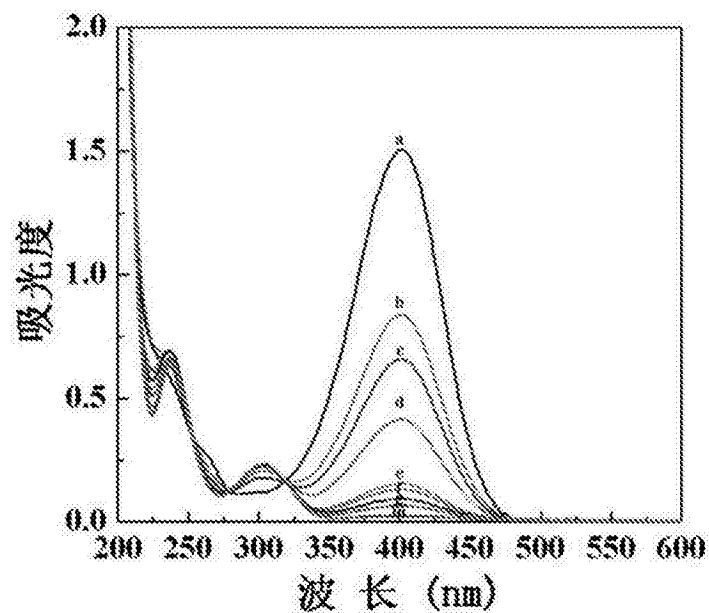


图 7

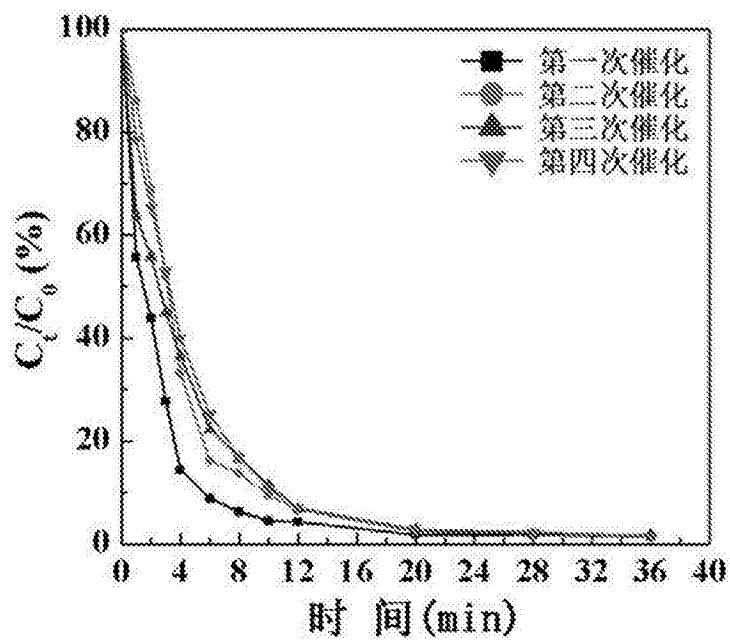


图 8