



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112517082 B

(45) 授权公告日 2022.04.12

(21) 申请号 202110059449.5

C07C 11/04 (2006.01)

(22) 申请日 2021.01.18

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 105312090 A, 2016.02.10

申请公布号 CN 112517082 A

WO 0004993 A1, 2000.02.03

(43) 申请公布日 2021.03.19

CN 103721753 A, 2014.04.16

(73) 专利权人 福州大学

CN 106582888 A, 2017.04.26

地址 350108 福建省福州市闽侯县福州大学城乌龙江北大道2号福州大学

KR 19990000550 A, 1999.01.15

Thu Anh Pham Phan et al..Direct experimental evidence for the adsorption of 4-tert-butylpyridine and 2,2'-bipyridine on TiO<sub>2</sub> surface and their influence on dye-sensitized solar cells' performance.《Applied Surface Science》.ELSEVIER, 2019, 第509卷第1页右栏第2段-第8页左栏第1段.

(72) 发明人 张子重 陈彦美 王绪绪 龙金林 林华香

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 修斯文 蔡学俊

审查员 陈朗

(51) Int. Cl.

B01J 31/22 (2006.01)

C07C 2/84 (2006.01)

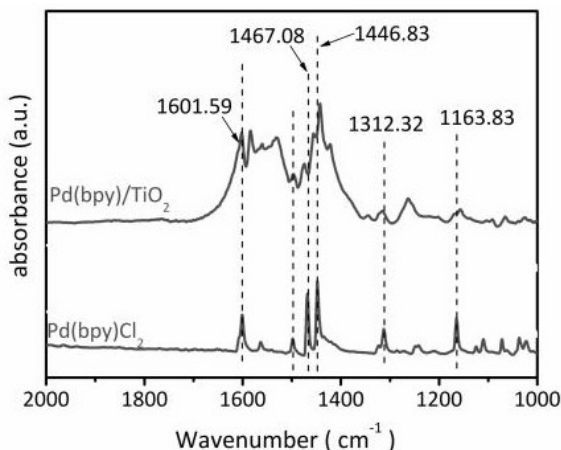
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种有机金属化合物修饰无机半导体复合光催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于催化化学领域,具体涉及一种Pd(bpy)/TiO<sub>2</sub>有机金属化合物修饰无机半导体复合光催化剂的制备方法。所述的Pd(bpy)/TiO<sub>2</sub>有机金属无机半导体复合光催化剂是由(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)和二氧化钛通过复合得到的材料,其中钯的质量分数为0.2-5.0%。本发明采用表面金属有机化学方法,将:(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)通过表面接枝的方法嫁接至二氧化钛表面,得到的复合材料。本发明所制备的Pd(bpy)/TiO<sub>2</sub>不仅拥有较高的甲烷转化光催化效率,而且克服了二氧化钛基光催化剂转化甲烷时失活的弊端,并且制备方法简单,对能源结构转型促进社会工业绿色发展具有重要意义。



1. 一种Pd (bpy) /TiO<sub>2</sub>有机金属无机半导体复合光催化剂在光催化甲烷无氧偶联中的应用,其特征在于:所述的Pd (bpy) /TiO<sub>2</sub>有机金属无机半导体复合光催化剂是由金属有机配合物(2,2'-联吡啶)二氯化钯(II)和二氧化钛通过复合得到的材料,其中钯的质量分数为0.2-5.0%;具体制备方法采用表面金属有机化学的方法,将(2,2'-联吡啶)二氯化钯(II)通过表面接枝的方法嫁接到二氧化钛表面,得到的复合材料;

具体包括以下步骤:

- (1) 取0.01 - 20克商品二氧化钛置于玻璃反应器中煅烧,得到白色样品A;
  - (2) 将步骤(1)得到的白色样品A在高真空处理得到深灰色样品B;
  - (3) 在无水无氧条件下向步骤(2)得到的样品B中引入0.1 - 50毫克(2,2'-联吡啶)二氯化钯(II),反应得到棕色样品C;步骤(3)所述反应具体为在360摄氏度下反应6 - 40小时;
- 其中步骤(2)所述高真空处理具体为200 - 500摄氏度高温真空下处理0.5-5小时;步骤(2)中所述的高真空压强范围为: $10^{-1} - 10^{-4}$ 帕;

所述的光催化甲烷无氧偶联反应,具体步骤如下:

- (a) 称取2 - 50毫克Pd (bpy) /TiO<sub>2</sub>有机金属无机半导体复合光催化剂于玻璃反应器中;
- (b) 用机械泵对上述加入催化剂的反应器进行真空处理;
- (c) 用甲烷气体气袋向上述玻璃反应器内充入10 - 60毫升甲烷,并进行密封;
- (d) 将上述密封的玻璃反应器置于氙灯下光照1 - 6小时。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:步骤(1)所述的煅烧条件为在200 - 500摄氏度之间,氧气气氛下煅烧0.5 - 20小时。

3. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:步骤(b)所述真空处理压强范围具体为 $10^{-1}-10^{-4}$ 帕。

4. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:所述氙灯的波长范围为200 - 800纳米。

## 一种有机金属化合物修饰无机半导体复合光催化剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于催化化学领域,具体涉及一种Pd(bpy)/TiO<sub>2</sub>有机金属化合物修饰无机半导体复合光催化剂的制备及其在光催化甲烷无氧偶联中的应用。

### 背景技术

[0002] 自工业革命以来,得益于传统化石能源(石油、煤炭)所提供的动力,社会进入现代化发展阶段。而今,面对石化能源储量日益减少,并且其大量消耗所带来的污染愈发严重,寻求能源结构转型,缓解环境压力势变得尤为重要。

[0003] 甲烷广泛存在于天然气、页岩气、可燃冰等之中,储量丰富,且可以被转化成为具有高附加值的碳氢化合物,因此被认为是替补化石能源的理想选择。在诸多甲烷转化有效途径中,甲烷无氧偶联作为其中之一吸引了众多研究人员的注意。由于甲烷分子高度对称,C-H键极为稳定,所以甲烷的活化十分困难。甲烷无氧偶联反应 $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ ,  $\Delta G_{298\text{K}} = 69 \text{ kJ/mol}$ ,其吉布斯自由能远远大于0,传统热催化所需的高温(600-1000 °C)条件能耗巨大,对C<sub>2+</sub>产物选择性并不理想,并且催化材料易失活。热催化过程中热能的消耗往往产生间接污染,而通过光催化的方式驱动催化反应可突破热力学的限制,利用可再生的太阳能,在降低的反应温度的同时,实现绿色化学的发展理念。

[0004] 在众多的甲烷转化技术中,光催化甲烷转化因其能耗低,绿色无污染而脱颖而出。通过光催化技术,将甲烷转化为高附加值的有机化合物,不仅实现了降低密度太阳能的存储,而且也将小分子的甲烷转化为可以直接利用的有机化合物如甲醇、乙烯等。光催化甲烷的无氧偶联,不仅可以实现乙烷、乙烯等高附加值化学品的产生,而且氢气也作为一种绿色能源产品作为产物。这就更加突出了甲烷光催化转化的意义。

[0005] 二氧化钛作为光催化领域的明星材料,具有稳定性强,光生载流子迁移快,表面结构丰富等众多优势。在近几年光催化的发展中,二氧化钛不仅在结构上有所突破,而且在异质结构、异相结构中也取得了重大的进步。同时,涉及到二氧化钛的形貌调控,如纳米片、八面体、量子点等。但是二氧化钛作为光催化剂仍然存在一些方面的不足。首先表现在太阳光的利用率低。太阳光中紫外部分只占5%,绝大多数存在的是可见光和红外光。然而,二氧化钛的禁带宽度约为3.1eV,因此只能对紫外光响应。其次,光生载流子复合严重。严重的复合效率直接导致了光催化活性的低下。因此鉴于以上两个问题,通过调控二氧化钛的能带结构拓宽光响应范围。表面修饰金属以及金属有机化合物,促进载流子的分离。

[0006] 金属有机化合物是一类具有优良光电性能的物质。金属部分作为催化活性位点可以对甲烷进行碳氢键之间的活化。有机配体作为一种优异的光吸收基团,可以有效的促进光的吸收。同时,有机配体也可以作为电子转移的桥梁,实现光生电子的快速转移。金属联吡啶化合物就是其中的代表。联吡啶可以充当光敏剂的角色,实现光吸收范围的拓宽,同时联吡啶集团也可以实现光生电子从无机半导体的转移,防止载流子的复合而降低光催化性能。

[0007] Jinlong Zhang等人报道了Ga掺杂二氧化钛负载贵金属铂后可以实现甲烷到乙烷的光催化转化。其中,Ga的掺杂导致了锐钛矿二氧化钛产生了大量的氧缺陷结构。同时,铂在二氧化钛上存在两种价态。高价态和低价态铂组成的双催化助剂实现了甲烷的高校催化转化。此外,唐军旺教授等开发出了Pt和CuO<sub>x</sub>共修饰TiO<sub>2</sub>实现了流动相中光催化甲烷氧化偶联。通过光沉积在TiO<sub>2</sub>表面沉积Pt纳米颗粒。Pt纳米颗粒的引入极大促进了TiO<sub>2</sub>上光生电荷的分离。同时等体积浸渍法引入铜簇不仅可以接受TiO<sub>2</sub>的光生空穴,并且还可以降低空穴的氧化电势,从而减少高附加值产物进一步氧化成二氧化碳。

[0008] 以上文献分别以金属氧化物和贵金属修饰二氧化钛作为光催化剂,实现了光催化甲烷的转化。但是仍然存在以及几个问题。

[0009] 第一:催化活性较低。虽然目前的体系对于甲烷的转化已经取得了一定的转化效率,但是仍然存在催化活性低,选择性差等问题。

[0010] 第二:催化剂的稳定性较差。目前的光催化剂,虽然可以实现甲烷的光催化转化。但是当随着反应的进行,可以发现催化活性并不会进一步增加。这可能是存在过度氧化造成的。因此,设计开发高效光催化剂,实现甲烷的高效催化转化,是很有意义的。

## 发明内容

[0011] 本发明的目的在于针对上述的二氧化钛基光催化剂转化甲烷过程中存在的不足之处,提出一种具有较高光催化效率的有机金属无机半导体复合光催化剂Pd (bpy) /TiO<sub>2</sub>及其制备和应用。所制备的Pd (bpy) /TiO<sub>2</sub>不仅拥有较高的甲烷转化光催化效率,而且克服了二氧化钛基光催化剂转化甲烷时失活的弊端。制备Pd (bpy) /TiO<sub>2</sub>有机金属无机半导体复合光催化剂采用了表面金属有机化学接枝的方法,操作步骤简单明了,对能源结构转型促进社会工业绿色发展具有重要意义。

[0012] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0013] 所述的Pd (bpy) /TiO<sub>2</sub>有机金属无机半导体复合光催化剂是由 (2,2'-联吡啶)二氯钯(II)和二氧化钛通过复合得到的材料,其中钯的质量分数为0.2-5.0%。

[0014] 采用表面金属有机化学方法Surface organometallic chemistry,将:(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)通过表面接枝的方法嫁接至二氧化钛表面,得到的复合材料,具体包括以下步骤:

[0015] (1) 取0.01 - 20克商品二氧化钛置于玻璃反应器中,在200 - 500摄氏度之间,氧气气氛下煅烧0.5 - 20小时,得到白色样品A;

[0016] (2) 将步骤(1)得到的白色样品A在200 - 500摄氏度,高真空下处理0.5-5个小时,得到深灰色样品B;

[0017] (3) 在严格除水除氧的条件下向步骤(2)得到的样品B中引入0.1 - 50毫克(2,2'-联吡啶)二氯钯(II),在100 - 400摄氏度下反应6 - 40小时,得到棕色样品C,即为Pd (bpy) /TiO<sub>2</sub>有机金属无机半导体复合光催化剂。

[0018] 所述Pd (bpy) /TiO<sub>2</sub>有机金属无机半导体复合光催化剂在光催化甲烷无氧偶联中的应用,所述的光催化甲烷无氧偶联反应,具体步骤如下:

[0019] (1) 称取2 - 50毫克Pd (bpy) /TiO<sub>2</sub>有机金属无机半导体复合光催化剂于玻璃反应器中;

- [0020] (2) 用机械泵对上述加入催化剂的反应器进行真空处理；
- [0021] (3) 用甲烷气体气袋向上述玻璃反应器内充入10 - 60毫升甲烷,并进行密封；
- [0022] (4) 将上述密封的玻璃反应器置于氙灯下光照1 - 6小时。
- [0023] 所述氙灯光源波长范围为200 - 800纳米。
- [0024] 本发明的显著优点在于：
- [0025] 本发明以(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)和二氧化钛为前躯体,采用表面金属有机化学的方法,通过有机金属(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)和二氧化钛表面羟基之间的反应,成功将(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)通过共价键键合的方式锚定于二氧化钛表面,得到了Pd(bpy)/TiO<sub>2</sub>有机金属无机半导体复合光催化材料。此外,研究结果表明该复合光催化剂在光催化甲烷无氧偶联反应中表现出优越的催化能力。这是因为(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)作为光敏剂增强了光吸收,同时,联吡啶环加快了光生电子与空穴的传输。本发明所制备的Pd(bpy)/TiO<sub>2</sub>有机金属无机半导体复合光催化材料有望在光催化甲烷转化领域中具有更为可观的发展前景。

### 附图说明

- [0026] 图1 (2,2'-联吡啶)二氯钯(II)接枝TiO<sub>2</sub>过程原位红外谱图；
- [0027] 图2 (2,2'-联吡啶)二氯钯(II)接枝TiO<sub>2</sub>样品<sup>13</sup>C-NMR谱图。

### 具体实施方式

- [0028] 以下结合具体实施例对本发明做进一步说明,但本发明不仅仅限于这些实施例。
- [0029] 对比例1
- [0030] 称取2毫克商品二氧化钛于玻璃反应器中,用机械泵进行抽真空处理使反应器内达到真空状态,再用气袋向反应器中充入25毫升高纯甲烷气体,重复三次以上以确保反应器内空气被除尽。然后置于200 - 800纳米的拟太阳光下照射4小时。
- [0031] 对比例2
- [0032] 称取20毫克商品二氧化钛于玻璃反应器中,在400摄氏度氧气气氛中处理8小时,然后将玻璃反应器与高真空装置相连接,于400摄氏度高真空(10<sup>-2</sup>帕)处理2小时后冷却至室温。在严格除水除氧后的手套箱中称取一定量的(2,2'-联吡啶)二氯钯(II),将其溶于超干乙腈,得到0.5毫克每毫升(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)的乙腈溶液。随后,用注射器量取0.5毫升(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)的乙腈溶液,注入至玻璃反应器中,整个过程在无水无氧的手套箱中完成。然后,将玻璃反应器置于管式炉中,360摄氏度下加热处理6小时。热处理完成后冷却至室温,高真空(10<sup>-1</sup>帕)处理0.5小时,得到钯的质量分数为0.4%的(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)接枝二氧化钛催化剂Pd(bpy)/TiO<sub>2</sub>。称取2毫克钯的质量分数为0.4%的(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)接枝二氧化钛催化剂Pd(bpy)/TiO<sub>2</sub>于玻璃反应器中,用机械泵进行抽真空处理使反应器内达到真空状态,再用气袋向反应器中充入25毫升高纯氙气气体,重复三次以上以确保反应器内空气被除尽。然后置于200 - 800纳米的拟太阳光下照射4小时。
- [0033] 实施例1
- [0034] 称取20毫克商品二氧化钛于玻璃反应器中,在400摄氏度氧气气氛中处理8小时,

然后将玻璃反应器与高真空装置相连,于400摄氏度高真空( $10^{-2}$ 帕)处理2小时后冷却至室温。在严格除水除氧后的手套箱中称取一定量的(2,2'-联吡啶)二氯钯(II),溶于超干乙腈中,得到0.5毫克每毫升(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)的乙腈溶液。随后,用注射器量取0.25毫升(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)的乙腈溶液,注入至玻璃反应器中,整个过程在无水无氧的手套箱中完成。然后,将玻璃反应器置于管式炉中,360摄氏度下热处理6小时。热处理完成后冷却至室温,高真空( $10^{-1}$ 帕)处理0.5小时,得到钯的质量分数为0.2%的(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)接枝二氧化钛催化剂Pd(bpy)/TiO<sub>2</sub>。称取2毫克Pd(bpy)/TiO<sub>2</sub>催化剂于玻璃反应器中,用机械泵对玻璃反应器进行真空处理,然后用气袋向玻璃反应器内充入25毫升高纯甲烷气体,反复三次以上至反应器内空气被赶尽。接着,对反应器进行密封处理后置于200-800纳米的拟太阳光下光照6个小时。

#### [0035] 实施例2

[0036] 称取20毫克商品二氧化钛于玻璃反应器中,在400摄氏度氧气气氛中处理8小时,然后将玻璃反应器与高真空装置相连,于400摄氏度高真空( $10^{-2}$ 帕)处理2小时后冷却至室温。在严格除水除氧后的手套箱中称取一定量的(2,2'-联吡啶)二氯钯(II),溶于超干乙腈中,得到0.5毫克每毫升(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)的乙腈溶液。随后,用注射器量取0.5毫升(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)的乙腈溶液,注入至玻璃反应器中,整个过程在无水无氧的手套箱中完成。然后,将玻璃反应器置于管式炉中,360摄氏度下热处理6小时。热处理完成后冷却至室温,高真空( $10^{-1}$ 帕)处理0.5小时,得到钯的质量分数为0.4%的(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)接枝二氧化钛催化剂Pd(bpy)/TiO<sub>2</sub>。称取2毫克Pd(bpy)/TiO<sub>2</sub>催化剂于玻璃反应器中,用机械泵对玻璃反应器进行真空处理,然后用气袋向玻璃反应器内充入25毫升高纯甲烷气体,反复三次以上至反应器内空气被赶尽。接着,对反应器进行密封处理后置于200-800纳米的拟太阳光下光照6个小时。

#### [0037] 实施例3

[0038] 催化剂的制备及光催化甲烷无氧偶联过程与本部分实施例1相同,不同的是(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)的乙腈溶液的加入量为0.75毫升,最终得到钯的质量分数为0.6%的(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)接枝二氧化钛催化剂Pd(bpy)/TiO<sub>2</sub>。

#### [0039] 实施例4

[0040] 催化剂的制备及光催化甲烷无氧偶联过程与本部分实施例1相同,不同的是(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)的乙腈溶液的加入量为1.0毫升,最终得到钯的质量分数为0.8%的(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)接枝二氧化钛催化剂Pd(bpy)/TiO<sub>2</sub>。

#### [0041] 实施例5

[0042] 催化剂的制备及光催化甲烷无氧偶联过程与本部分实施例1相同,不同的是(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)的乙腈溶液的加入量为1.25毫升,最终得到钯的质量分数为1.0%的(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)接枝二氧化钛催化剂Pd(bpy)/TiO<sub>2</sub>。

#### [0043] 实施例6

[0044] 催化剂的制备及光催化甲烷无氧偶联过程与本部分实施例1相同,不同的是(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)的乙腈溶液的加入量为3.75毫升,最终得到钯的质量分数为3.0%的(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)接枝二氧化钛催化剂Pd(bpy)/TiO<sub>2</sub>。

#### [0045] 实施例7

[0046] 催化剂的制备及光催化甲烷无氧偶联过程与本部分实施例1相同,不同的是(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)的乙腈溶液的加入量为6.25毫升,最终得到钯的质量分数为5.0%的(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)接枝二氧化钛催化剂Pd(bpy)/TiO<sub>2</sub>。

[0047] 实施例8

[0048] 催化剂的制备及光催化甲烷无氧偶联过程与本部分实施例2相同,不同的是光照时间为1小时。

[0049] 实施例9

[0050] 催化剂的制备及光催化甲烷无氧偶联过程与本部分实施例2相同,不同的是光照时间为35小时。

[0051] 实施例与对比例中钯含量,光照时间及对应乙烷生成量如下表:

实施例/对比例	钯含量 (wt%)	反应物	光照时间 (h)	乙烷生成量 ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )
对比例 1	0	甲烷	4	0
对比例 2	0.4	氩气	4	0
实施例 1	0.2	甲烷	6	1880.80
实施例 2	0.4	甲烷	6	2573.84
实施例 3	0.6	甲烷	6	1851.88
实施例 4	0.8	甲烷	6	2003.02
实施例 5	1.0	甲烷	6	1079.20
实施例 6	3.0	甲烷	6	1197.75
实施例 7	5.0	甲烷	6	1068.53
实施例 8	0.4	甲烷	1	2371.22
实施例 9	0.4	甲烷	35	62445.76

[0052] [0053] 通过原位红外技术和固体核磁共振碳谱表征,通过图1-2,可以发现将(2,2'-联吡啶)二氯钯(II)通过共价键键合的方式成功被锚定于二氧化钛表面。

[0054] 以上数据可以说明,与不加处理的商品二氧化钛相比,本实施例中Pd(bpy)/TiO<sub>2</sub>有机金属无机半导体复合光催化剂表现出活化甲烷的能力,催化甲烷偶联的性能大大提高。

[0055] 以上所述仅为本发明的部分实施例,凡依据本发明申请专利所做的改动与修饰,均从属于本发明所涵盖范围。

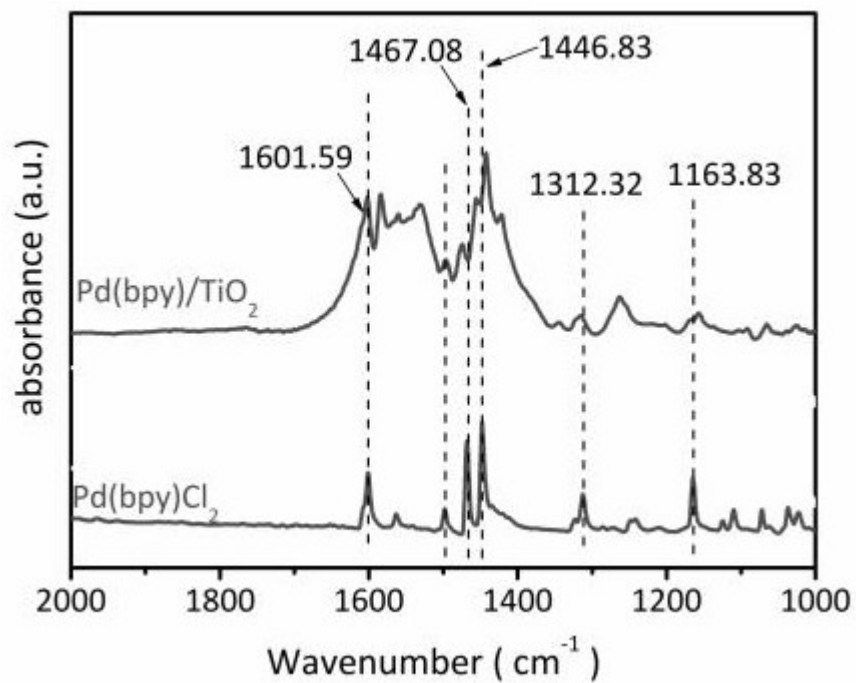


图1

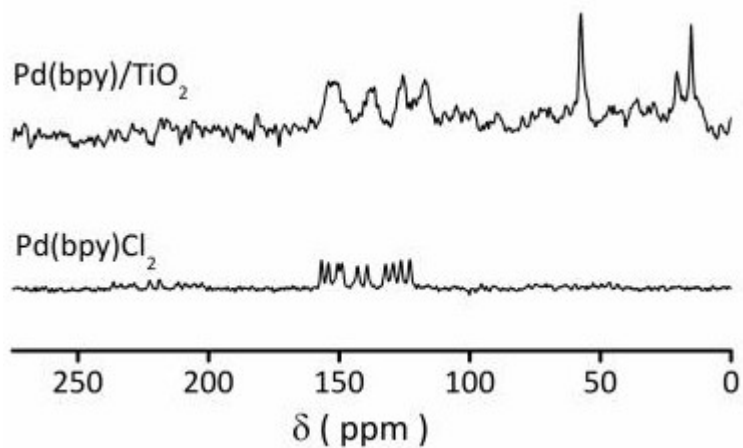


图2