



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118594526 A

(43) 申请公布日 2024.09.06

(21) 申请号 202410631300.3

B01J 23/72 (2006.01)

(22) 申请日 2024.05.21

B01J 27/24 (2006.01)

(71) 申请人 成都纺织高等专科学校

B01J 35/39 (2024.01)

地址 610000 四川省成都市犀浦泰山南街  
186号

B01J 37/00 (2006.01)

C07C 1/02 (2006.01)

C07C 9/04 (2006.01)

(72) 发明人 唐若飞 魏玉君 覃俊 贺攀  
鲁清晨 刘珊 杜敏卓 张丽斯

(74) 专利代理机构 成都东唐智宏专利代理事务  
所(普通合伙) 51261

专利代理师 罗言刚

(51) Int. Cl.

B01J 23/18 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01J 23/44 (2006.01)

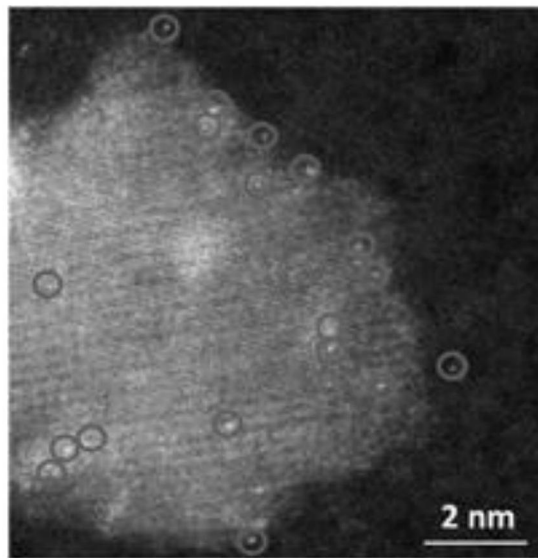
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

单原子光催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种单原子光催化剂的制备方法,将含 $M^{n+}$ 的化合物、T复合体光催化剂和水混合后,进行球磨反应,再经酸洗-煅烧-酸洗处理得到单原子光催化剂,单原子光催化剂为M/T光催化剂,M为Pd,Bi,Cu Ni,Zn,Y中的一种,T为 $TiO_2$ 或者 $g-C_3N_4$ 。本发明所制备的光催化剂表面存在单原子,没有其他金属团簇或颗粒,能在可见光下激发出更多光生电子,电子-空穴复合率大大降低,光催化活性明显提高,特别是在 $CO_2RR$ 中有很高的催化活性,而且制备方法简单、条件温和,达到降低成本、简化生产流程、公斤级量产的目的,可应用于催化还原 $CO_2$ 的领域。



1. 单原子光催化剂的制备方法,其特征在于,将含 $M^{n+}$ 的化合物、T复合体光催化剂和水混合后,进行球磨,再经酸洗-煅烧-酸洗处理得到单原子光催化剂,单原子光催化剂为M/T光催化剂,M为Pd,Bi,Cu,Ni,Zn,Y中的一种,T为 $TiO_2$ 或者g- $C_3N_4$ 。

2. 如权利要求1所述的单原子光催化剂的制备方法,其特征在于,M元素和T物质摩尔比为M:T=0.005:1。

3. 根据权利要求2所述的单原子光催化剂的制备方法,其特征在于,其中T的物质的量取值范围为0.1~1.0mol。

4. 根据权利要求1所述的单原子光催化剂的制备方法,其特征在于,球磨时,原料和球磨珠的质量比为1:10。

5. 根据权利要求1所述的单原子光催化剂的制备方法,其特征在于,第一次酸洗1次,煅烧时间4h,第二次酸洗3次。

6. 根据权利要求1所述的单原子光催化剂的制备方法,其特征在于,第一次酸洗的pH值为1.0~4.0,煅烧温度300~500°C,第二次酸洗的pH值为1.0~4.0。

7. 根据权利要求1所述的单原子光催化剂的制备方法,其特征在于,球磨转速为300~500r/min。

8. 根据权利要求1所述的单原子光催化剂的制备方法,其特征在于,球磨反应时间为8~12h。

## 单原子光催化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及光催化剂领域,具体涉及一种单原子光催化剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,单原子和几个原子的团簇崭露头角,相关报道较多。单原子催化是多相催化领域的概念,原子利用率理论上可提升至100%,由于其优异的催化活性及良好的选择性引起广泛关注。

[0003] 中国科学院大连化学物理研究所张涛院士较早从事单原子催化的研究,其团队率先明确提出了“单原子催化”概念,在实验和理论上对单原子催化进行了论证,课题组以氧化铁为载体,成功制备出首例具有实用意义的单原子铂催化剂。该单原子催化剂具有较高的催化活性和稳定性,催化活性是传统纳米催化剂的2-3倍,为开发低成本高效贵金属工业催化剂提供了新选择。

[0004] 复旦大学唐幸福教授带领课题组于2012年成功研制出单原子银催化剂,超高的催化活性、接近于100%的催化率以及绿色循环经济理念,使其在甲醛去除问题上实现了新突破。单原子银催化剂是由单个原子银活性中心组成,低温下能将甲醛分解成CO<sub>2</sub>和水。研究表明,单原子银催化剂具有较高的催化活性和稳定性,其催化活性是传统负载型纳米金属催化剂的7-8倍,是传统去除甲醛方法的30倍。

[0005] 厦门大学郑南峰和傅钢等课题组合作,采用乙二醇保护的超薄二氧化钛纳米片作为载体,应用光化学方法,成功制备了负载质量分数达1.5%的单原子分散钨催化剂,研究发现,在温和条件下,高效脱除前驱体氯钨酸上的氯离子是成功制备的关键。为了避免团聚,一般金属负载量很难提高(大多低于0.5%)。

[0006] 北京科技大学王戈教授课题组在负载型贵金属催化剂研究方面取得新进展,该研究构筑了一种新型的超顺磁性双层海胆状空腔结构催化剂,实现了催化剂的高催化活性和磁性分离回收,且在多次循环使用后催化活性不降低,具有重要的科学意义与潜在的应用价值。

[0007] 单原子催化剂将催化反应由宏观领域带入到了微观世界,借助HAADF-STEM和XAFS等先进的表征手段,让人们从原子尺度了解催化反应。金属以单原子形式分散在载体表面,催化剂的表面自由能显著增加,大大提高了其催化活性。单原子催化剂兼具均相催化剂的活性中心均匀单一和多相催化剂的结构稳定、易分离的优点,成为连接均相催化与多相催化的桥梁。

[0008] 单原子催化剂具有巨大的应用潜力。在光解水制H<sub>2</sub>、光催化去除化工领域中NO<sub>x</sub>、VOCs,及CO<sub>2</sub>还原等反应中,单原子催化剂表现出高效、高选择性和高稳定性的优点。未来一方面要扩大单原子催化剂在传统领域的应用,如污染物的净化、能源燃料的制备等;另一方面,要将其与新兴领域相结合,如光电转换、燃料电池等,充分发挥单原子催化的优点。

[0009] 单原子催化剂的研究起步不久,现在预言单原子催化剂取代传统催化剂尚为时过早。但可以肯定的是,不论是从理论上理解催化反应本质还是工业上的潜在应用,单原子催

化剂均是未来催化研究的一个重要方向,完全有可能在某些特定领域取代传统催化剂。如单原子催化剂成功进入精细化学品领域,2011年,张涛研究组首次制备出Pt/FeO<sub>x</sub>单原子催化剂,该催化剂是将Pt/FeO<sub>x</sub>单原子及准单原子催化剂用于芳香硝基化合物的选择加氢反应,在温和反应条件下(40°C,氢压0.3MPa)获得较高活性和选择性。单原子催化剂制备方法主要有共沉淀法、浸渍法和气相沉积法等,关键是单原子催化应该找到合适的“单原子载体”,如铁氧化物、钛氧化物、硅氧化物、氧化铝和某些分子筛等。如果单原子催化能够最终实现,将在工业催化领域产生巨大的经济效益。

[0010] 上述的单原子催化剂,一般地,合成方法较为复杂,且单原子在载体表面易团聚。

### 发明内容

[0011] 为解决上述问题,本发明目的在于提供一种单原子光催化剂的制备方法,该制备方法提供了一种操作简单、条件温和,且通用的单原子催化剂合成方法,所得单原子光催化剂可广泛应用于CO<sub>2</sub>还原反应,且具有更好的还原CO<sub>2</sub>的性能,该催化剂的制备方法降低了生产成本,简化了生产工艺,同时解决了单原子催化剂在催化过程中容易团聚等问题。

[0012] 本发明通过下述技术方案实现:

[0013] 单原子光催化剂的制备方法,将含M<sup>n+</sup>的化合物、T复合体光催化剂和水混合后,进行球磨反应,再经酸洗-煅烧-酸洗处理得到单原子光催化剂,单原子光催化剂为M/T光催化剂,M为Pd,Bi,Cu,Ni,Zn,Y.中的一种,T为TiO<sub>2</sub>或者g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。本发明的M还可以是其他可以作为单原子光催化剂原料的金属元素,不限于本发明所述及的。本发明在实践中发现经酸洗-煅烧或者煅烧-酸洗这两种方式进行处理时,合成的样品中仍然存在一些团簇和颗粒。现有技术中煅烧实则会让单原子在载体表面出现团聚的现象,本发明和现有技术不同,在制备过程中采用三段式“酸洗-煅烧-酸洗”的结合,使得载体表面没有出现金属颗粒,即催化过程中没有出现团聚现象,载体表面没有团簇,催化剂在4或5小时的催化效率极佳。

[0014] M元素和T物质摩尔比为M:T=0.005:1,其中T的物质的量取值范围为0.1~1.0mol。

[0015] 进一步的,M元素和T物质摩尔比为M:T=0.005:1,其中T的物质的量取值范围为0.1~1.0mol。

[0016] 球磨时,原料和球磨珠的质量比为1:10。原料就是含M<sup>n+</sup>的化合物、T复合体光催化剂和水的混合物。

[0017] 第一次酸洗1次,煅烧时间4h,第二次酸洗3次。

[0018] 第一次酸洗的pH值为1.0~4.0,煅烧温度300~500°C,第二次酸洗的pH值为1.0~4.0。

[0019] 一种如上所述的用于光催化还原CO<sub>2</sub>的M/T单原子光催化剂及其制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0020] (1) 使用分析天平称取0.5mmol的M<sup>n+</sup>化合物与0.1mol的T,放入球磨罐中,加入原料10倍质量的球磨珠,再加入15ml的蒸馏水,使用稀盐酸溶液调节pH为1.0~4.0;

[0021] (2) 将球磨罐固定于球磨机中,选用一定的转速进行球磨一定时间;

[0022] (3) 将反应物转移到烧杯中,用盐酸洗涤,离心,干燥,得到固体物质;

[0023] (4) 将固体物质放入管式炉中,在氩气/氢气的氛围下,煅烧一定时间;

- [0024] (5) 将固体物质转移到烧杯中,用盐酸洗涤,离心,干燥,得到M/T单原子光催化剂。
- [0025] 本发明采用高能球磨法制备M/T光催化剂,得到的催化剂催化活性优于T载体。所制备的单原子催化剂对可见光的响应增强,具有更高的催化活性,特别是在CO<sub>2</sub>RR中具有很高的活性,而且制备方法简单、条件温和,所得单原子催化剂可广泛应用于CO<sub>2</sub>RR。
- [0026] 球磨反应时间为8~12h,优选12h。
- [0027] 球磨转速为300~500r/min,优选400r/min。
- [0028] 酸洗的pH值为1.0~4.0,优选pH=1.0。
- [0029] 煅烧的温度为300~500°C,例如300°C,350°C,400°C,450°C,500°C,优选300°C。
- [0030] 本发明与现有技术相比,具有如下的优点和有益效果:
- [0031] 本发明所制备的光催化剂表面没有其他金属颗粒,能在可见光下激发出更多光生电子,电子-空穴复合率大大降低,光催化活性明显提高,特别是在CO<sub>2</sub>RR中有很高的活性,而且制备方法简单、条件温和,达到降低成本、简化生产流程的目的,可应用于催化还原CO<sub>2</sub>的反应。

### 附图说明

- [0032] 此处所说明的附图用来提供对本发明实施例的进一步理解,构成本申请的一部分,并不构成对本发明实施例的限定。在附图中:
- [0033] 图1为Pd/TiO<sub>2</sub>光催化剂的HAADF-STEM图;
- [0034] 图2为合成样品XRD图;
- [0035] 图3为Cu/TiO<sub>2</sub>光催化剂的(a) XANES (b) EXAFS;
- [0036] 图4为测试后,Pd/TiO<sub>2</sub>光催化剂的HAADF-STEM图;
- [0037] 图5为酸洗+煅烧的Pd/TiO<sub>2</sub>光催化剂的HAADF-STEM图;
- [0038] 图6为煅烧+酸洗的Pd/TiO<sub>2</sub>光催化剂的HAADF-STEM图。

### 具体实施方式

[0039] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白,下面结合实施例和附图,对本发明作进一步的详细说明,本发明的示意性实施方式及其说明仅用于解释本发明,并不作为对本发明的限定。

#### [0040] 实施例1

[0041] 用分析天平称取0.5mmol PdCl<sub>2</sub>,取0.1molTiO<sub>2</sub>溶于15mL蒸馏水中,再用胶头滴管将盐酸滴入溶液调节到pH=2.0,加入原料10倍质量的球磨珠,将球磨罐固定于球磨机中,室温条件下在400r/min的搅拌速率下球磨12h后,使用pH=1.0的盐酸清洗,离心并收集沉淀;将此沉淀在烘箱中在90°C下干燥4h,得到的固体粉末,在管式炉中Ar/H<sub>2</sub>氛围下300°C煅烧4h;将产物用pH=1.0盐酸洗涤,离心,干燥,研磨,得到最终产物,即改性的Pd/TiO<sub>2</sub>单原子光催化剂。

[0042] 并对该改性的Pd/TiO<sub>2</sub>单原子光催化剂进行HAADF-STEM表征,如图1所示,从图1中可见,该催化剂存在孤立的亮点,为Pd单原子,没有明显的团簇和纳米颗粒出现。

[0043] 并对该Pd/TiO<sub>2</sub>单原子光催化剂进行XRD表征,如图2所示,从XRD谱图中可以看出Pd/TiO<sub>2</sub>单原子光催化剂具有TiO<sub>2</sub>载体相同的衍射峰,没有明显的金属峰出现,表明不同种

类金属的负载并没有改变载体的晶体结构,载体表面没有出现金属Pd的颗粒。

[0044] 实施例2

[0045] 用分析天平称取0.5mmol  $\text{BiCl}_3$ ,取0.1mol  $\text{TiO}_2$ 溶于15mL蒸馏水中,再用胶头滴管将盐酸滴入溶液调节到 $\text{pH}=2.0$ ,加入原料10倍质量的球磨珠,将球磨罐固定于球磨机中,室温条件下在400r/min的搅拌速率下球磨12h后,使用 $\text{pH}=1.0$ 盐酸清洗,离心并收集沉淀;将此沉淀在烘箱中在 $90^\circ\text{C}$ 下干燥4h,得到的固体粉末,在管式炉中 $\text{Ar}/\text{H}_2$ 氛围下 $300^\circ\text{C}$ 煅烧4h;将产物用 $\text{pH}=1.0$ 盐酸洗涤,离心,干燥,研磨,得到最终产物,即改性的 $\text{Bi}/\text{TiO}_2$ 单原子光催化剂。

[0046] 并对该 $\text{Bi}/\text{TiO}_2$ 单原子光催化剂进行XRD表征,如图2所示,从图2中可见,XRD谱图中可以看出 $\text{Bi}/\text{TiO}_2$ 单原子光催化剂具有 $\text{TiO}_2$ 载体相同的衍射峰,这表明不同金属的负载并没有改变载体的晶体结构,载体表面没有出现金属Bi的颗粒。

[0047] 对该 $\text{Bi}/\text{TiO}_2$ 光催化剂进行比 $\text{CO}_2$ RR光催化活性测试,结果如表1所示。

[0048] 实施例3

[0049] 用分析天平称取0.5mmol  $\text{CuCl}_2$ ,取0.1mol $\text{TiO}_2$ 溶于15mL蒸馏水中,再用胶头滴管将盐酸滴入溶液调节到 $\text{pH}=2.0$ ,加入原料10倍质量的球磨珠,将球磨罐固定于球磨机中,室温条件下在400r/min的搅拌速率下球磨12h后,使用 $\text{pH}=1.0$ 盐酸清洗,离心并收集沉淀;将此沉淀在烘箱中在 $90^\circ\text{C}$ 下干燥4h,得到的固体粉末,在管式炉中 $\text{Ar}/\text{H}_2$ 氛围下 $300^\circ\text{C}$ 煅烧4h;将产物用 $\text{pH}=1.0$ 盐酸洗涤,离心,干燥,研磨,得到最终产物,即改性的 $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ 单原子光催化剂。

[0050] 对该 $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ 单原子光催化剂进行XAFS表征,如图3所示,从图中可见,样品中不存在 $\text{Cu}-\text{Cu}$ 键,说明样品表面没有 $\text{Cu}$ 团簇。存在 $\text{Cu}-\text{O}$ 键,表明 $\text{O}$ 原子提供了锚定点以形成 $\text{Cu}-\text{O}$ 配位键。

[0051] 对比例1

[0052] 本对比例在于说明载体 $\text{TiO}_2$ 和应用。和实施例1相比,对比例1是载体 $\text{TiO}_2$ ,没有做任何负载。

[0053] 对比例2

[0054] 本对比例在合成过程中煅烧后无酸洗过程,在于说明酸洗和煅烧对样品表面团聚和纳米颗粒的影响,从而进一步影响 $\text{Pd}/\text{TiO}_2$ 光催化剂的活性和稳定性。对比例2是在实例1的合成过程中,减少了煅烧后酸洗的过程。

[0055] 对比例3

[0056] 本对比例在合成过程中煅烧前无酸洗过程,在于说明煅烧和酸洗结合对样品表面团聚和纳米颗粒的影响,从而进一步影响 $\text{Pd}/\text{TiO}_2$ 光催化剂的活性和稳定性。对比例3是在实例1的合成过程中,减少了煅烧前酸洗的过程。

[0057] 从以上实施例和对比例以及表1的结果可知:采用本发明的方法制备的 $\text{M}/\text{T}$  ( $\text{M}=\text{Pd}, \text{Bi}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Y}$ ) 单原子光催化剂能在可见光下激发出更多的光生电子,电子-空穴复合率大大降低,光催化活性明显提高,特别是在 $\text{CO}_2$ RR中有很高的活性,且在5h测试后,活性仍持续上述的趋势。如图4所示,单原子活性中心仍然存在,单原子并未发生团聚。单原子团聚后会使得催化活性下降。因此,本发明的 $\text{M}/\text{TiO}_2$  ( $\text{M}=\text{Pd}, \text{Bi}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Y}$ ) 单原子光催化剂能有效还原 $\text{CO}_2$ 产生 $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ 等燃料,并且该制备方法降低了生产成本,简化了生产工艺,制备的单

原子催化剂在反应过程中不易团聚,具有持久的催化效果(图4)。如图5所示,对比例2合成的样品经过酸洗+煅烧,存在一些明显的团簇和颗粒,在催化过程中,会影响催化性能和性能稳定性(从第5h性能开始下降)的原因。同样的,对比例2合成的样品经过煅烧+酸洗,其催化剂性能远低于酸洗+煅烧+酸洗的实例1样品,说明合成的样品中仍然存在一些团簇和颗粒(图6),对其催化性能和性能稳定性造成影响。本发明通过酸洗+煅烧+酸洗的技术方案取得了显著的技术效果。

[0058] 所有光催化剂进行CO<sub>2</sub>RR光催化活性测试,结果如表1所示。实施例1和2在催化反应5h时,产生的CH<sub>4</sub>量分别高达1357.81和1043.86μmol g<sup>-1</sup>。实施例3的效果没有比实施例1和2的好,原因在于,不同的单原子催化效果存在着差别,在本发明中铜原子光催化剂的催化效果没有Pd原子光催化剂和Bi原子光催化剂效果好。实施例1在5h的催化性能比对比例1提升了接近11倍,提升效果非常明显,这也说明载体表面存在单原子在催化过程中对性能的提升作用显著。对比例2,在3-4h,CH<sub>4</sub>增长140.82μmol g<sup>-1</sup>,在4-5h,CH<sub>4</sub>增长88.64μmol g<sup>-1</sup>;对比例3,在3-4h,CH<sub>4</sub>增长200.84μmol g<sup>-1</sup>,在4-5h,CH<sub>4</sub>增长29.15μmol g<sup>-1</sup>。对比例2-3,在4h后的催化性能的增长出现了明显的变缓趋势,说明有团簇存在的情况下,催化4h后,催化剂存在失活的现象。而对比例1-3整个时间历程,产生了CH<sub>4</sub>的量远低于实施例1和2,说明对比例1-3的催化性能都较低。本发明在制备过程中采用三段式“酸洗-煅烧-酸洗”的结合,使得载体表面没有出现金属颗粒,即催化过程中没有出现团聚现象,载体表面没有团簇,催化剂在4或5小时的催化效率极佳。相对于对比例2和3即“酸洗+煅烧”或者“煅烧+酸洗”的方式,本发明的“酸洗-煅烧-酸洗”的催化活性一直在催化5h时保有活性,且没有下降的趋势,催化效率高,而对比例2和3在催化达到5h时,催化性能明显存在失活的现象,本发明的制备方法具有显著的效果。

[0059] 表1

实施例	CH <sub>4</sub> μmol g <sup>-1</sup>				
	1h	2h	3h	4h	5h
实施例 1	259.93	498.81	802.40	1088.00	1357.81
实施例 2	381.67	654.72	859.11	974.58	1043.86
实施例 3	49.46	126.90	213.33	320.00	429.23
对比例 1	30.26	40.34	63.59	88.91	126.27
对比例 2	132.36	245.45	365.79	506.61	595.25
对比例 3	202.35	415.26	625.76	826.60	855.75

[0060] 以上所述的具体实施方式,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施方式而已,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

[0061] 以上所述的具体实施方式,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施方式而已,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

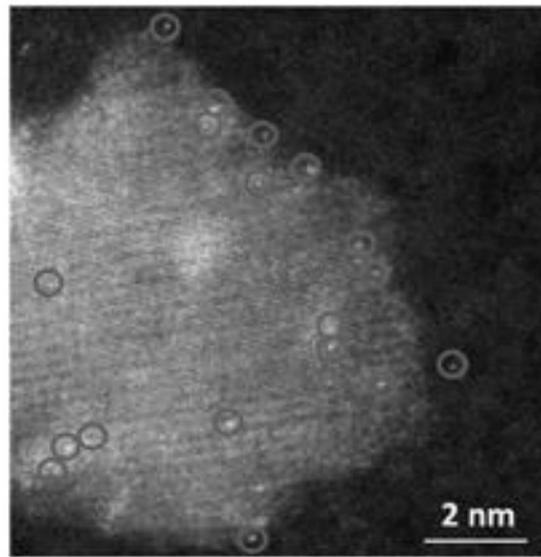


图1

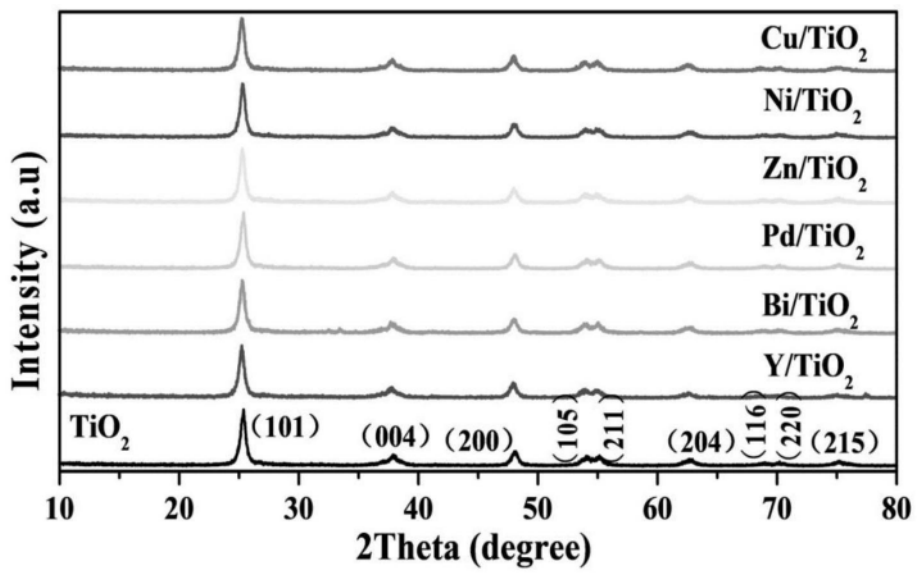


图2



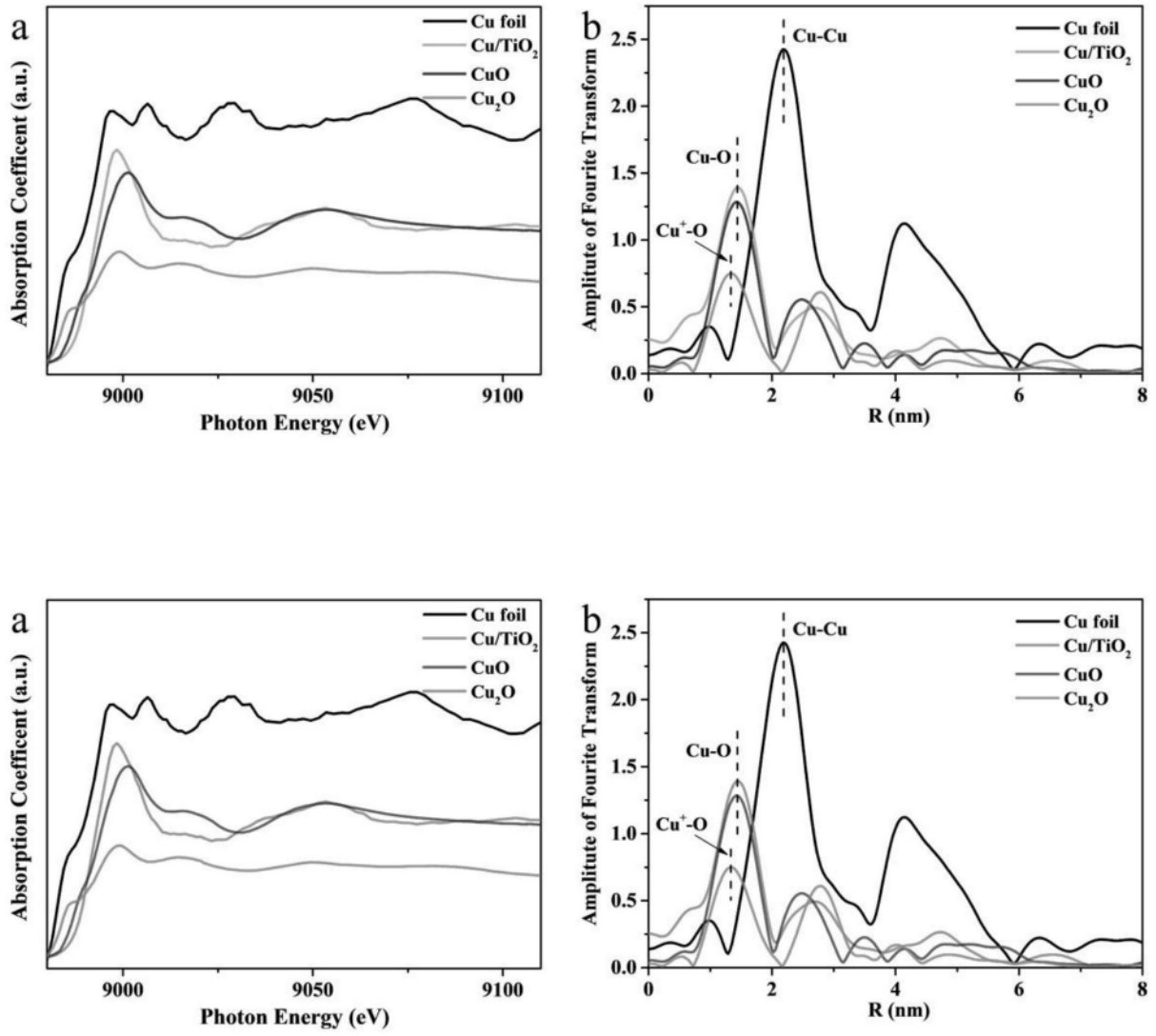


图3

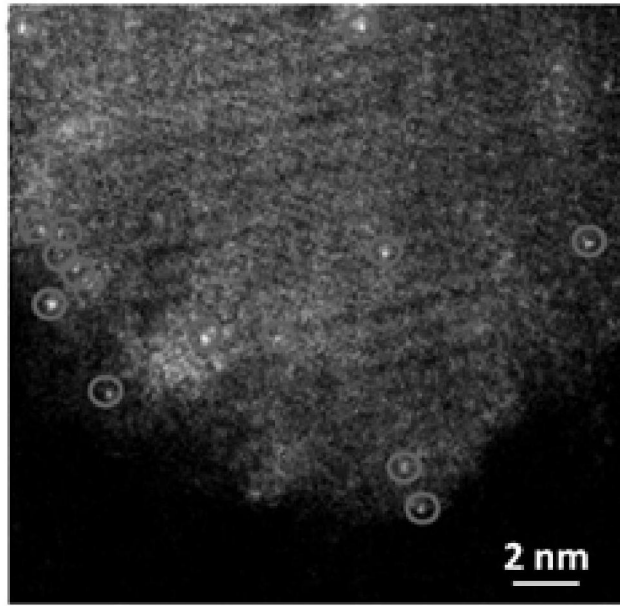


图4

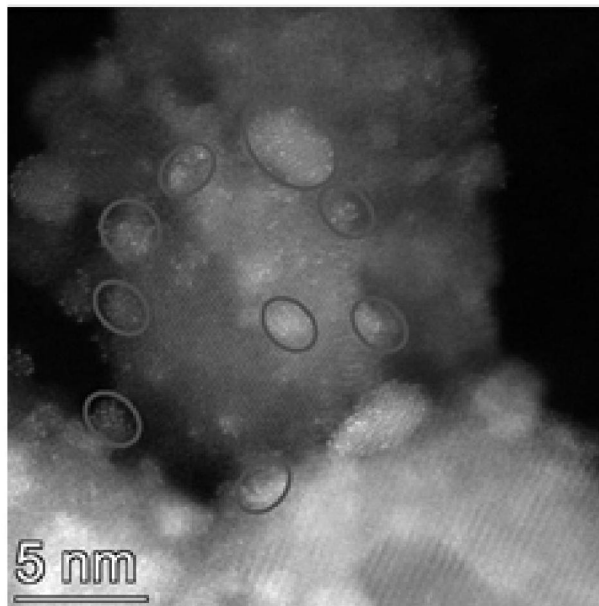


图5

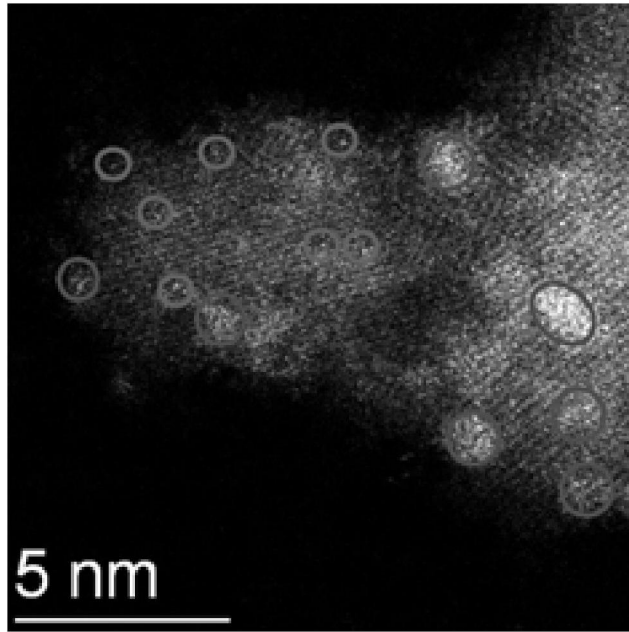


图6