



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110075930 B

(45) 授权公告日 2020. 11. 20

| | |
|-------------------------|----------------------|
| (21) 申请号 201910388040.0 | C08L 77/02 (2006.01) |
| (22) 申请日 2019.05.10 | C08L 23/12 (2006.01) |
| (65) 同一申请的已公布的文献号 | C08L 29/04 (2006.01) |
| 申请公布号 CN 110075930 A | C08L 71/02 (2006.01) |
| (43) 申请公布日 2019.08.02 | C08L 3/02 (2006.01) |
| (73) 专利权人 华东师范大学 | C08L 1/28 (2006.01) |
| 地址 200241 上海市闵行区东川路500号 | C08K 9/02 (2006.01) |
| (72) 发明人 陈超 赵玉婷 | C08K 3/22 (2006.01) |
| (74) 专利代理机构 上海蓝迪专利商标事务所 | C08K 3/02 (2006.01) |
| (普通合伙) 31215 | C08K 3/16 (2006.01) |
| 代理人 徐筱梅 张翔 | C08K 3/24 (2006.01) |
| (51) Int. Cl. | C08K 3/26 (2006.01) |
| B01J 31/38 (2006.01) | C08K 3/34 (2006.01) |
| B01J 31/26 (2006.01) | C08K 3/30 (2006.01) |
| C08L 23/06 (2006.01) | C08K 3/28 (2006.01) |
| C08L 25/06 (2006.01) | C08J 5/18 (2006.01) |

审查员 程远梅

权利要求书6页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

一种具有光响应开关、自指示性的光催化体系及制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种具有光响应开关、自指示性的光催化体系及制备方法和应用,尤其是光催化体系在塑料可控自指示降解领域的普适性的应用。本发明涉及利用光催化剂、光生电子-空穴消耗剂及光生电子-空穴消耗剂络合物组合光催化体系,利用光生电子-空穴消耗剂与光生电子-空穴消耗剂络合物反应前后颜色变化,构建具光响应开关、自指示性的光催化体系。在光照初期,光催化体系具一定颜色,不具有光催化活性,光照一定时间后,光催化体系颜色发生变化,具有高效光催化活性。该光催化体系可作为填料添加到塑料中,为塑料提供可控自指示降解性。使塑料在使用期具高稳定性,在废弃期具高降解效率。并利用光催化体系颜色变化向消费者指示塑料废弃期的开始。

CN 110075930 B

1. 一种具有光响应开关、自指示性的光催化体系,其特征在于,该光催化体系由下述原料组成,按重量份计:

1) 1份光催化剂;所述光催化剂由以下一种或数种光催化剂组成:

紫外光响应的 TiO_2 、 ZnO 、 NiO 、 SrTiO_3 、 KTaO_3 、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 和 BaTiO_3 ;

可见光响应的改性 TiO_2 、改性 ZnO 、 SiC 和 CdSe ;

含有以下一种或数种元素的氧化物: Fe 、 W 、 Bi 、 Ti 、 Ce 、 Cu 、 In 、 Ca 、 Y 、 Mo 和 V ;

含有以下一种或数种元素的硫化物: Mo 、 Ag 、 In 、 Cd 、 Ce 和 Cu ;

含有以下一种或数种元素的氮化物: Ta 、 O 、 C 、 La 和 Ti ;

2) 0.01-10份光催化剂光生电子-空穴消耗剂;所述光催化剂光生电子-空穴消耗剂为可逆氧化还原电对或光生电子-空穴对捕获剂;

3) 0.00-20份光生电子-空穴消耗剂络合物;所述光生电子-空穴消耗剂络合物包括淀粉和金属离子螯合剂;其中:

所述光响应开关,是在初始太阳光光照下,光催化体系内光催化剂光生电子-空穴消耗剂发挥抑制光催化剂光催化活性的作用,使得光催化剂即使在光照下产生光生电子-空穴对,也无法对光催化体系外物质发挥光催化活性;经过0.5小时-90天的光照后,光催化体系内光生电子-空穴消耗剂失效,光催化剂产生的光生电子-空穴对能够对光催化体系外物质发挥光催化作用;

所述自指示性,是光催化体系无法对体系外物质发挥光催化活性时,具有以下一种颜色:棕色、紫色、褐色、橙色、黄色、绿色、蓝色、蓝紫色或紫红色,在太阳光光照0.5小时-90天后,光催化体系颜色变化为以下一种颜色:蓝黑色、橙红色、红色、黄色、蓝紫色或白色,颜色变化后的光催化体系具有对体系外物质发挥光催化活性作用;

所述 TiO_2 包括锐钛矿、金红石、板钛矿和无定型;所述 ZnO 包括六角纤锌矿结构、立方闪锌矿结构、立方岩盐结构和无定型;所述的改性 TiO_2 、改性 ZnO ,是由金属元素改性、非金属元素改性、金属元素/非金属元素共改性、染料敏化一种或数种改性方法改性; TiO_2 和 ZnO 能够为粉末状、块体状、薄膜状或溶胶状,也能够为纳米线、纳米管、纳米球或纳米不规则形状;

所述含有一种或数种元素的氧化物包括: Fe_2O_3 、 WO_3 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 Ce_2O_3 、 Cu_2O 、 In_2O_3 、 CaFe_2O_4 、 YFeO_3 、 BiMoO_6 、 BiVO_4 和 InVO_4 ;所述含有一种或数种元素的硫化物包括: MoS_2 、 AgIn_5S_5 、 CdS 、 Ce_2S_3 、 CuIn_5S_2 和 In_2S_3 ;所述含有一种或数种元素的氮化物包括: TaON 、 C_3N_4 、 Ta_3N_5 和 LaTiO_2N ;

所述可逆氧化还原电对包括: I_3^-/I^- 、 I_2/I^- 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$;所述光生电子-空穴对捕获剂包括: AgNO_3 -甲酸、 AgNO_3 -三乙醇胺和 KBrO_3 -碳酸氢钠;

所述金属离子螯合剂包括:2,4,6-三(2-吡啶基)三嗪和红菲绕啉二磺酸二钠盐水合物;

所述光催化体系采用层层修饰法、共沉积法或光催化剂溶胶法制备得到。

2. 一种权利要求1所述光催化体系的制备方法,其特征在于,采用层层修饰法制备,具体步骤如下:

步骤1:将光催化剂光生电子-空穴消耗剂投加到溶液中,在0-200°C条件下经过搅拌操作0.5小时-2天;其中,所述光催化剂光生电子-空穴消耗剂浓度为0.01-30 g/L;所述溶液

为水与聚合物混合或水与柠檬酸及聚合物混合或水与有机溶剂及聚合物混合的溶液；水与聚合物混合溶液中，聚合物浓度为0.01-1.0g/L；水与柠檬酸及聚合物混合溶液中，柠檬酸浓度为0.00001-30g/L，聚合物浓度为0.01-1.0g/L；水、有机溶剂及聚合物混合溶液中，聚合物浓度为0.01-2.0g/L，有机溶剂浓度为5-300 g/L；有机溶剂为异丙醇、环己烷、丙酮或乙醇；聚合物为羟乙基纤维素、聚乙烯醇或聚乙二醇；所述光催化剂光生电子-空穴消耗剂为可逆氧化还原电对或光生电子-空穴对捕获剂；

步骤2：将光催化剂粉末投加到步骤1制备的光催化剂光生电子-空穴消耗剂混合溶液中，在0 - 200℃条件下经过搅拌、回流或水热处理操作0.5小时-2天，或者在0-200℃条件下边搅拌边滴加NaOH溶液，过滤，25 -200℃干燥，得到粉末；其中NaOH溶液浓度为1-160 g/L，NaOH与光生电子-空穴消耗剂质量比为0.5-4:1；所述光催化剂与光催化剂光生电子-空穴消耗剂质量比为1:0.01-10；

步骤3：将步骤2所得粉末投加到由光生电子-空穴消耗剂络合物和水、乙醇或含水混合液组成的混合体系中，在0 -200℃条件下经过搅拌、回流处理操作0.5小时-2天，分离，加入含有聚合物的水溶液中，搅拌0-2h，分离，25-200℃干燥，得到所述光催化体系；其中，光生电子-空穴消耗剂络合物浓度为0.01-10w%；所述的含水混合液含有以下一种或几种成分：有机溶剂、盐酸；含水混合液若是水与有机溶剂混合，有机溶剂与水的体积比为0.05-5:100，若是水与盐酸混合，盐酸的浓度为0.05-1mol/L；所述有机溶剂为异丙醇或乙醇；所述的含有聚合物的水溶液，聚合物的浓度0.01-2.0 g/L；所述聚合物选自于以下聚合物中的一种：羟乙基纤维素、聚乙烯醇或聚乙二醇；所述光生电子-空穴消耗剂络合物与步骤2所得粉末质量比为0.00-20:1；所述光生电子-空穴消耗剂络合物包括但不限于淀粉和金属离子螯合剂。

3. 一种权利要求1所述光催化体系的制备方法，其特征在于，采用共沉积方法制备，其步骤如下：

步骤1：将光催化剂、光催化剂光生电子-空穴消耗剂及光生电子-空穴消耗剂络合物投加到溶液中混合，在0-200℃条件下经过搅拌或回流处理操作0.5小时-2天；所述溶液由以下一种或几种物质组成：水、有机溶剂、聚合物、盐酸和柠檬酸；溶液若由水与聚合物组成，聚合物浓度为0.01-1.0g/L；溶液若由水、有机溶剂及聚合物组成，聚合物浓度为0.01-2.0g/L，有机溶剂浓度为0.1-300 g/L；溶液若由水、聚合物与盐酸组成，盐酸的浓度为0.01-0.8mol/L，聚合物浓度为0.01-2.0g/L；溶液若由水、聚合物与柠檬酸组成，柠檬酸的浓度为0.00001-30g/L，聚合物浓度为0.01-2.0g/L；其中，光催化剂:光催化剂光生电子-空穴消耗剂:光生电子-空穴消耗剂络合物质量比为1:0.01-10:0.00-20；光催化剂浓度为0.01-15g/L；所述有机溶剂为异丙醇、环己烷、丙酮或乙醇，聚合物为羟乙基纤维素、聚乙烯醇或聚乙二醇；

步骤2：过滤混合物，25-200℃干燥，得到所述光催化体系。

4. 一种权利要求1所述光催化体系的制备方法，其特征在于，采用光催化剂溶胶制备，其步骤如下：

步骤1：将一种或两种光催化剂前驱物与无水乙醇混合搅拌0.1-4h、控制温度25-100℃，将所得混合液滴加到含有水的混合溶液中，搅拌0.5-72h，制得光催化剂溶胶；所述光催化剂前驱物包括：钛醇盐、乙酸锌，其摩尔浓度为0.5-2.5mol/L；所述含有水的混合溶液包

括以下一种或几种物质:水、乙酰丙酮和酸;乙酰丙酮浓度为0.1-1.0mol/L,酸浓度为0.1-1.0mol/L;所述光催化剂前驱物与水的体积比为1:0.5-60;所述酸为乙酸、盐酸或硝酸;

步骤2:将光催化剂光生电子-空穴消耗剂投加到溶液中,在0-200℃条件下经过搅拌操作0.5小时-2天;其中,所述光催化剂光生电子-空穴消耗剂浓度为0.01-30 g/L;所述溶液为水与聚合物混合或水与柠檬酸及聚合物混合或水与有机溶剂及聚合物混合的溶液;水与聚合物混合溶液,聚合物浓度为0.01-1.0g/L;水与柠檬酸及聚合物混合溶液中,柠檬酸浓度为0.00001-30g/L,聚合物浓度为0.01-1.0g/L;水、有机溶剂及聚合物混合,聚合物浓度为0.01-2.0g/L,有机溶剂浓度为5-300g/L;有机溶剂为异丙醇、环己烷、丙酮或乙醇;聚合物为羟乙基纤维素、聚乙烯醇或聚乙二醇;将所得混合溶液与光催化剂溶胶混合,在0-200℃条件下经过搅拌或回流操作0.5小时-2天;其中光催化剂光生电子-空穴消耗剂与光催化剂溶胶中光催化剂前驱物的质量比为0.001-7:1;

步骤3:将光生电子-空穴消耗剂络合物投入到水、乙醇或含水混合液组成的混合体系,在0-200℃条件下经过搅拌、回流处理操作0.5小时-2天,分离,投加入含有聚合物的水溶液中,搅拌0-2h,分离,25-200℃干燥;所述的含水混合液含有以下一种或几种成分:有机溶剂、盐酸;含水混合液若是水与有机溶剂混合,有机溶剂的体积为0.05-5%;若是水与盐酸混合,盐酸的浓度为0.05-1mol/L;所述有机溶剂为异丙醇或乙醇;所述的含有聚合物的水溶液,聚合物的浓度0.01-2.0g/L;所述聚合物选自于以下聚合物中的一种:羟乙基纤维素、聚乙烯醇或聚乙二醇;所述光生电子-空穴消耗剂络合物浓度为0.01-10w%;

步骤4:将步骤3制得的混合物,投加到步骤2制得的混合物中,在0-200℃条件下经过搅拌或回流处理操作0.5小时-2天;其中,光生电子-空穴消耗剂络合物与光催化剂溶胶中光催化剂前驱物的质量比为0.00-15:1;

步骤5:过滤混合物,25-200℃干燥,得到所述光催化体系。

5.一种具有光响应开关、自指示性的光催化体系,其特征在于,光催化体系由下述原料组成,按重量份计:

1份光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂;

0.00-20份的光生电子-空穴消耗剂络合物;其中:

所述光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂,其制备步骤如下:

步骤1:将光催化剂、光催化剂光生电子-空穴消耗剂投加到溶液中混合,在0-200℃条件下经过搅拌或回流处理操作0.5小时-2天,或者在0-200℃条件下边搅拌边滴加NaOH溶液,其中NaOH溶液浓度为1-160g/L,NaOH与光生电子-空穴消耗剂质量比为0.5-4:1;所述溶液由以下一种或几种物质组成:水,有机溶剂,聚合物和柠檬酸;溶液若由水与聚合物组成,聚合物浓度为0.01-1.0g/L;溶液若由水、有机溶剂及聚合物组成,聚合物浓度为0.01-2.0g/L,有机溶剂浓度为0.1-300 g/L;溶液若由水、柠檬酸、聚合物组成,柠檬酸浓度为0.00001-30g/L,聚合物浓度为0.01-1.0g/L;所述有机溶剂为异丙醇、环己烷、丙酮或乙醇,所述聚合物为羟乙基纤维素、聚乙烯醇或聚乙二醇;光催化剂:光催化剂光生电子-空穴消耗剂的质量比为1:0.01-10;光催化剂浓度为0.01-15g/L;

步骤2:过滤混合物,25-200℃干燥,得到光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂;

所述光生电子-空穴消耗剂络合物包括淀粉和金属离子螯合剂;所述金属离子螯合剂

包括:2,4,6-三(2-吡啶基)三嗪和红菲绕啉二磺酸二钠盐水合物。

6. 根据权利要求5所述的光催化体系,其特征在于,所述光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂,其制备步骤如下:

步骤1:将一种或两种光催化剂前驱物与乙醇混合搅拌0.1-4h、控制温度25-100℃,将所得混合液滴加到含有水的混合溶液中,搅拌0.5-72h,制得光催化剂溶胶;所述光催化剂前驱物包括但不限于:钛醇盐、乙酸锌,其摩尔浓度为0.5-2.5mol/L;所述含有水的混合溶液包括以下一种或两种及以上物质:水、乙酰丙酮、酸;乙酰丙酮浓度为0.1-1.0mol/L,酸浓度为0.1-1.0mol/L;所述光催化剂前驱物与水的体积比为1:0.5-60;所述酸为乙酸、盐酸或硝酸;

步骤2:将光催化剂光生电子-空穴消耗剂投加到溶液中,在0 - 200℃条件下经过搅拌操作0.5小时-2天;其中,所述光催化剂光生电子-空穴消耗剂浓度为0.01-30 g/L;所述溶液为水与聚合物混合或水与柠檬酸及聚合物混合或水与有机溶剂及聚合物混合的溶液;水与聚合物混合溶液,聚合物浓度为0.01-1.0g/L;水与柠檬酸及聚合物混合溶液中,柠檬酸浓度为0.00001-30g/L,聚合物浓度为0.01-1.0g/L;水、有机溶剂及聚合物混合,聚合物浓度为0.01-2.0g/L,有机溶剂浓度为5-300 g/L;有机溶剂为异丙醇、环己烷、丙酮或乙醇;聚合物为羟乙基纤维素、聚乙烯醇或聚乙二醇;将所得混合溶液与光催化剂溶胶混合,在0 - 200℃条件下经过搅拌或回流操作0.5小时-2天;其中光催化剂光生电子-空穴消耗剂与光催化剂溶胶中光催化剂前驱物的质量比为0.001-7:1;

步骤3:过滤步骤2所得混合物、25-200℃干燥,得到光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂。

7. 一种权利要求1或5所述光催化体系在塑料可控降解领域的应用。

8. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于,包括以下具体步骤:

步骤1:将塑料在0-150℃条件下溶解在水或以下一种有机溶剂中:异丙醇、环己烷、丙酮、乙醇、丙醇、乙酸乙酯、二甲苯或甲酸;所述的塑料包括:聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚乙烯醇和聚乙二醇;塑料浓度为1-20g/L;其中,溶解聚乙烯的有机溶剂为环己烷;溶解聚苯乙烯的有机溶剂为乙酸乙酯;溶解聚酰胺的有机溶剂为甲酸;溶解聚丙烯的有机溶剂为二甲苯;溶解聚乙烯醇的溶剂为水;溶解聚乙二醇的溶剂包括水、异丙醇、丙酮、乙醇和丙醇;

步骤2:将所述光催化体系投加到步骤1含有塑料的溶液中,所述光催化体系与塑料的质量比为0.001-0.8;

步骤3:在25-200℃条件下混合0.5小时-2天;

步骤4:将步骤3制备的混合物,涂覆在基底上,25-200℃干燥,得到可控降解的塑料制品,所述的塑料制品具有以下一种颜色:棕色、紫色、褐色、橙色、黄色、绿色、蓝色、蓝紫色或紫红色,在太阳光光照0.5小时-90天内,塑料减重率为0.01-10%,在太阳光光照0.5小时-90天后,塑料颜色变化为以下一种颜色:蓝黑色、橙红色、红色、黄色、蓝紫色或白色,颜色变化后的塑料制品,再继续光照0.5h-90天后,减重率可以提高到70%-100%;所述的塑料制品作为涂层在基底表面,或者从基底剥离下来独立存在;塑料制品作为涂层时,基底选自以下物质聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚酰胺、玻璃和石英;塑料制品独立存在时,基底选自玻璃、石英和低表面能聚合物;其中所述低表面能聚合物包括:聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯和乙烯-四

氟乙烯共聚物。

9. 根据权利要求7所述的应用,其特征在於,包括以下具体步骤:

步骤1:将光催化体系与塑料颗粒混合,光催化体系与塑料颗粒的质量比为0.001-0.8;

步骤2:使用挤出机,在50-280℃温度条件下挤出,制备可控降解的塑料制品,所述的塑料制品具有以下一种:棕色、紫色、褐色、橙色、黄色、绿色、蓝色、蓝紫色或紫红色,在太阳光光照0.5小时-90天内,塑料减重率0.01-10%,在太阳光光照0.5小时-90天后,塑料颜色变化为以下一种颜色:蓝黑色、橙红色、红色、黄色、蓝紫色或白色,颜色变化后的塑料制品,再继续光照0.5h-90天后,减重率可以提高到70%-100%;其中,所述光催化体系与塑料颗粒的混合方式:

光催化体系与塑料颗粒混合物一起投加入挤出机中;或者,

塑料颗粒先投加入挤出机中,在挤出机中端投加光催化体系。

10. 根据权利要求7所述的应用,其特征在於,包括以下具体步骤:

步骤1:将塑料在0-150℃条件下溶解在水或以下一种有机溶剂中:异丙醇、环己烷、丙酮、乙醇、丙醇、乙酸乙酯、二甲苯或甲酸;所述的塑料包括:聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚乙烯醇和聚乙二醇;塑料浓度为1-20g/L;其中,溶解聚乙烯的有机溶剂为环己烷;溶解聚苯乙烯的有机溶剂为乙酸乙酯;溶解聚酰胺的有机溶剂为甲酸;溶解聚丙烯的有机溶剂为二甲苯;溶解聚乙烯醇的溶剂为水;溶解聚乙二醇的溶剂包括水、异丙醇、丙酮、乙醇和丙醇;

步骤2:将光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂投加到步骤1含有塑料的溶液中,所述光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂与塑料的质量比为0.001-0.8;

步骤3:将光生电子-空穴消耗剂络合物投加到水、乙醇或含水混合液,搅拌,组成混合体系;其中,所述的含水混合液含有以下一种或几种成分:有机溶剂,盐酸;含水混合液若是水与有机溶剂混合,有机溶剂的体积为0.05-5%;若是水与盐酸混合,盐酸的浓度为0.05-1mol/L;所述有机溶剂为异丙醇或乙醇;所述光生电子-空穴消耗剂络合物浓度为0.01-10w%;

步骤4:将步骤3制备的含有光生电子-空穴消耗剂络合物的液体/悬浮液投加入步骤2混合物中;所述的光生电子-空穴消耗剂络合物与塑料的质量比为0.00-0.8;

步骤5:在25-200℃条件下混合0.5小时-2天;

步骤6:将步骤5制备的混合物,涂覆在基底上,25-200℃干燥,得到可控降解的塑料制品,所述的塑料制品具有以下一种颜色:棕色、紫色、褐色、橙色、黄色、绿色、蓝色、蓝紫色或紫红色,在太阳光光照0.5小时-90天内,塑料减重率0.01-10%,在太阳光光照0.5小时-90天后,塑料颜色变化为以下一种颜色:蓝黑色、橙红色、红色、黄色、蓝紫色或白色,颜色变化后的塑料制品,再继续光照0.5h-90天后,减重率可以提高到70%-100%;所述的塑料制品作为涂层在基底表面,或者从基底剥离下来独立存在;塑料制品作为涂层时,基底选自以下物质聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚酰胺、玻璃和石英;塑料制品独立存在时,基底选自玻璃、石英和低表面能聚合物;其中所述低表面能聚合物包括:聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯和乙烯-四氟乙烯共聚物。

11. 根据权利要求7所述的应用,其特征在於,包括以下具体步骤:

步骤1:将光生电子-空穴消耗剂络合物投加到水、乙醇或含水混合液,搅拌,组成混合

体系;其中,光生电子-空穴消耗剂络合物浓度为0.01-10w%;所述的含水混合液含有以下一种或几种成分:有机溶剂,盐酸;含水混合液若是水与有机溶剂混合,有机溶剂的体积为0.05-5%;若是水与盐酸混合,盐酸的浓度为0.05-1mol/L;所述有机溶剂为异丙醇、乙醇;

步骤2:将塑料颗粒与步骤1液体混合,搅拌0.5h-12h,干燥,制备光生电子-空穴消耗剂络合物/塑料颗粒混合物;其中,光生电子-空穴消耗剂络合物与塑料颗粒的质量比为0.00-0.8:1;

步骤3:将光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂与步骤2制备的颗粒混合物投加入挤出机中,在50-280℃温度条件下挤出,制备可控降解的塑料制品;所述的塑料制品具有以下一种颜色:棕色、紫色、褐色、橙色、黄色、绿色、蓝色、蓝紫色或紫红色,在太阳光光照0.5小时-90天内,塑料减重率0.01-10%,在太阳光光照0.5小时-90天后,塑料颜色变化为以下一种颜色:蓝黑色、橙红色、红色、黄色、蓝紫色或白色,颜色变化后的塑料制品,再继续光照0.5h-90天后,减重率可以提高到70%-100%;其中,光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂与光生电子-空穴消耗剂络合物/塑料颗粒混合物的质量比为0.001-0.8:1;

所述光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂、光生电子-空穴消耗剂络合物/塑料颗粒混合物的混合方式:

光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂、光生电子-空穴消耗剂络合物/塑料颗粒混合物一起投加入挤出机中;或者,

光生电子-空穴消耗剂络合物/塑料颗粒混合物先投加入挤出机中,在挤出机中端投加光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂。

一种具有光响应开关、自指示性的光催化体系及制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于光催化技术领域,涉及一种具有光响应开关、自指示性的光催化体系及制备方法和在塑料降解领域的应用,尤其涉及光催化体系在控制塑料稳定期、降解期、降解效率以及通过颜色变化展示塑料降解期开始方面的应用。

背景技术

[0002] 我国每年产生的不可分解的塑料垃圾达五千万吨,给环境带来极大负担。生物降解塑料可以减少塑料污染,然而生物降解塑料由于脆弱性、低机械性能、低抗热性能、低气体阻隔性能而尚未广泛推广使用。传统塑料由于具有很好的机械性、热稳定性、化学生物惰性、低廉的价格而占有巨大的市场份额。然而由于传统塑料的稳定性,塑料垃圾对土壤生态系统和水体生态系统带来巨大危害,在塑料垃圾处理过程中,填埋技术需要几百上千年的时间来降解传统塑料,焚烧技术产生的气体给环境带来二次危害。如何发展传统塑料降解技术,在确保塑料使用期机械性能、热稳定性等不变的基础上,提高废弃期塑料的降解效率,对环境保护、可持续发展以及现有塑料产业均具有重要意义。

[0003] 根据使用需求,理想的塑料降解技术应该保证塑料在使用期内具有很好的稳定性,在废弃期具有很快的降解速率,短时间内彻底矿化,而目前在传统塑料降解技术领域尚没有技术同时满足以上要求。

[0004] 在传统塑料降解领域,相应技术可以分为两类:一类是微生物降解,利用土壤、水体、堆肥中的微生物降解塑料,然而微生物降解传统塑料异常缓慢。另一类是非生物降解传统塑料,将助氧剂等填料添加到塑料中,在光、热等协助下加速塑料的降解。非生物降解传统塑料技术又分为光助氧剂氧化,热助氧剂氧化和光催化降解,然而非生物降解如达到塑料完全降解需要很长的加热或光照时间。由于微生物降解和非生物降解塑料各有优缺点,目前更加可行的研究方案是采用非生物预降解-生物降解塑料。Chiellini, E.和Portillo, F.(Chiellini, E.; Corti, A.; D'Antone, S. Oxo-biodegradable full carbon backbone polymers e biodegradation behaviour of thermally oxidized polyethylene in an aqueous medium. *Polymer Degradation and Stability* 2007, 92, 1378-1383. Portillo, F.; Yashchuk, O.; Hermida, E. Evaluation of the rate of abiotic and biotic degradation of oxodegradable polyethylene. *Polymer Testing* 2016, 53, 58-69.)的研究表明,使用光助氧剂氧化和热助氧剂氧化预降解技术的塑料在后续的生物处理中,由于光助氧剂及热助氧剂的活性不高,导致塑料氧化不完全,导致后续生物降解矿化率低,矿化速度受限。

[0005] 光催化预降解技术由于具有高活性,近期受到广泛关注。然而光催化剂在塑料降解领域的应用遇到以下两个瓶颈问题:一,由于光催化剂的高效性,导致塑料无稳定期,无法实现对塑料稳定期的调控(CN101181678B,);二,塑料在储存、运输、销售及使用过程中,由于环境因素不同,塑料自身的降解程度不同,没有指示体系为用户提供塑料是否适

宜使用的信息。

发明内容

[0006] 本发明针对现有光催化技术存在的缺陷,提出一种具有光响应开关、自指示性的光催化体系、制备方法、及其在塑料降解领域的应用。

[0007] 本发明的第一目的是提供一种具有光响应开关、自指示性的光催化体系,该体系在光照初期具有一定颜色,不具有光催化活性,在光照一定时间后,颜色发生变化,具有光催化活性。

[0008] 本发明的第二目的是提供具有光响应开关、自指示性的光催化体系的制备方法。

[0009] 本发明的第三目的是提供将光催化体系与塑料混合制备具有可控降解效率的塑料制品,该塑料制品的优点是在使用期,具有很好的稳定性、具有一定颜色,在废弃期,颜色发生变化,具有很好的光催化降解效率;塑料颜色的变化向使用者提供指示,指示塑料是否适宜使用。

[0010] 实现本发明目的的具体技术方案是:

[0011] 一种具有光响应开关、自指示性的光催化体系,该光催化体系由下述原料组成,按重量份计:

[0012] 1) 1份光催化剂;所述光催化剂由以下一种或数种光催化剂组成:

[0013] 紫外光响应的 TiO_2 、 ZnO 、 NiO 、 SrTiO_3 、 KTaO_3 、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 和 BaTiO_3 ;

[0014] 可见光响应的改性 TiO_2 、改性 ZnO 、 SiC 和 CdSe ;

[0015] 含有以下一种或数种元素的氧化物: Fe 、 W 、 Bi 、 Ti 、 Ce 、 Cu 、 In 、 Ca 、 Y 、 Mo 和 V ;

[0016] 含有以下一种或数种元素的硫化物: Mo 、 Ag 、 In 、 Cd 、 Ce 和 Cu ;

[0017] 含有以下一种或数种元素的氮化物: Ta 、 O 、 C 、 La 和 Ti ;

[0018] 2) 0.01-10份光催化剂光生电子-空穴消耗剂;所述光催化剂光生电子-空穴消耗剂为可逆氧化还原电对或光生电子-空穴对捕获剂;

[0019] 3) 0.00-20份光生电子-空穴消耗剂络合物;所述光生电子-空穴消耗剂络合物包括但不限于淀粉和金属离子螯合剂;其中:

[0020] 所述光响应开关,是在初始太阳光光照下,光催化体系内光催化剂光生电子-空穴消耗剂发挥抑制光催化剂光催化活性的作用,使得光催化剂即使在光照下产生光生电子-空穴对,也无法对光催化体系外物质发挥光催化活性;经过0.5小时-90天的光照后,光催化体系内光生电子-空穴消耗剂失效,光催化剂产生的光生电子-空穴对能够对光催化体系外物质发挥光催化作用;

[0021] 所述自指示性,是光催化体系无法对体系外物质发挥光催化活性时,具有以下一种颜色:棕色、紫色、褐色、橙色、黄色、绿色、蓝色、蓝紫色或紫红色,在太阳光光照0.5小时-90天后,光催化体系颜色变化为以下一种颜色:蓝黑色、橙红色、红色、黄色、蓝紫色或白色,颜色变化后的光催化体系具有对体系外物质发挥光催化活性作用。

[0022] 光催化体系中,所述 TiO_2 包括锐钛矿、金红石、板钛矿和无定型;所述 ZnO 包括六角纤锌矿结构、立方闪锌矿结构、立方岩盐结构和无定型;所述的改性 TiO_2 、改性 ZnO ,是由金属元素改性、非金属元素改性、贵金属改性、金属元素/非金属元素共改性、染料敏化一种或数种改性方法改性; TiO_2 和 ZnO 能够为粉末状、块体状、薄膜状或溶胶状,也能够为纳米线、

纳米管、纳米球或纳米多边形块体和纳米不规则形状。

[0023] 光催化体系中,所述含有一种或数种元素的氧化物包括但不限于: Fe_2O_3 、 WO_3 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 Ce_2O_3 、 Cu_2O 、 In_2O_3 、 CaFe_2O_4 、 YFeO_3 、 BiMoO_6 、 BiVO_4 和 InVO_4 ;所述含有一种或数种元素的硫化物包括但不限于: MoS_2 、 AgIn_5S_5 、 CdS 、 Ce_2S_3 、 CuIn_5S_2 和 In_2S_3 ;所述含有一种或数种元素的氮化物包括但不限于: TaON 、 C_3N_4 、 Ta_3N_5 和 LaTiO_2N 。

[0024] 光催化体系中,所述可逆氧化还原电对包括但不限于: I_3^-/I^- 、 I_2/I^- 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$;所述光生电子-空穴对捕获剂包括但不限于 AgNO_3 -甲酸、 AgNO_3 -三乙醇胺和 KBrO_3 -碳酸氢钠。

[0025] 光催化体系中,所述金属离子螯合剂包括但不限于:2,4,6-三(2-吡啶基)三嗪和红菲绕啉二磺酸二钠盐水合物。

[0026] 一种上述光催化体系的制备方法,采用层层修饰法制备,具体步骤如下:

[0027] 步骤1:将光催化剂光生电子-空穴消耗剂投加到溶液中,在0-200℃条件下经过搅拌操作0.5小时-2天;其中,所述光催化剂光生电子-空穴消耗剂浓度为0.01-30 g/L;所述溶液为水与聚合物混合或水与柠檬酸及聚合物混合或水与有机溶剂及聚合物混合的溶液;水与聚合物混合溶液中,聚合物浓度为0.01-1.0g/L;水与柠檬酸及聚合物混合溶液中,柠檬酸浓度为0.00001-30g/L,聚合物浓度为0.01-1.0g/L;水、有机溶剂及聚合物混合溶液中,聚合物浓度为0.01-2.0g/L,有机溶剂浓度为5-300 g/L;有机溶剂为异丙醇、环己烷、丙酮或乙醇;聚合物为羟乙基纤维素、聚乙烯醇或聚乙二醇;所述光催化剂光生电子-空穴消耗剂为可逆氧化还原电对或光生电子-空穴对捕获剂;

[0028] 步骤2:将光催化剂粉末投加到步骤1制备的光催化剂光生电子-空穴消耗剂混合溶液中,在0-200℃条件下经过搅拌、回流或和水热处理操作0.5小时-2天,或者在0-200℃条件下边搅拌边滴加 NaOH 溶液,过滤,25-200℃干燥,得到粉末;其中 NaOH 溶液浓度为1-160 g/L, NaOH 与光生电子-空穴消耗剂质量比为0.5-4:1;所述光催化剂与光催化剂光生电子-空穴消耗剂质量比为1:0.01-10;

[0029] 步骤3:将步骤2所得粉末投加到由光生电子-空穴消耗剂络合物和水、乙醇或含水混合液组成的混合体系中,在0-200℃条件下经过搅拌、回流处理操作0.5小时-2天,分离,加入含有聚合物的水溶液中,搅拌0-2h,分离,25-200℃干燥,得到所述光催化体系;其中,光生电子-空穴消耗剂络合物浓度为0.01-10w%;所述的含水混合液含有以下一种或几种成分:有机溶剂、盐酸;含水混合液若是水与有机溶剂混合,有机溶剂与水的体积比为0.05-5:100,若是水与盐酸混合,盐酸的浓度为0.05-1mol/L;所述有机溶剂为异丙醇或乙醇;所述的含有聚合物的水溶液,聚合物的浓度0.01-2.0 g/L;所述聚合物选自于以下聚合物中的一种:羟乙基纤维素、聚乙烯醇或聚乙二醇;所述光生电子-空穴消耗剂络合物与步骤2所得粉末质量比为0.00-20:1;所述光生电子-空穴消耗剂络合物包括但不限于淀粉和金属离子螯合剂。

[0030] 一种上述光催化体系的制备方法,采用共沉积方法制备,其步骤如下:

[0031] 步骤1:将光催化剂、光催化剂光生电子-空穴消耗剂及光生电子-空穴消耗剂络合物投加到溶液中混合,在0-200℃条件下经过搅拌或回流处理操作0.5小时-2天;所述溶液由以下一种或几种物质组成:水、有机溶剂、聚合物、盐酸和柠檬酸;溶液若由水与聚合物组成,聚合物浓度为0.01-1.0g/L;溶液若由水、有机溶剂及聚合物组成,聚合物浓度为0.01-2.0g/L,有机溶剂浓度为0.1-300 g/L;溶液若由水、聚合物与盐酸组成,盐酸的浓度为

0.01-0.8mol/L, 聚合物浓度为0.01-2.0g/L; 溶液若由水、聚合物与柠檬酸组成, 柠檬酸的浓度为0.00001-30g/L, 聚合物浓度为0.01-2.0g/L; 其中, 光催化剂: 光催化剂光生电子-空穴消耗剂: 光生电子-空穴消耗剂络合物质量比为1:0.01-10:0.00-20; 光催化剂浓度为0.01-15g/L; 所述有机溶剂为异丙醇、环己烷、丙酮或乙醇, 聚合物为羟乙基纤维素、聚乙烯醇或聚乙二醇;

[0032] 步骤2: 过滤混合物, 25-200°C干燥, 得到所述光催化体系。

[0033] 一种上述光催化体系的制备方法, 采用光催化剂溶胶制备, 其步骤如下:

[0034] 步骤1: 将一种或两种光催化剂前驱物与无水乙醇混合搅拌0.1-4h、控制温度25-100°C, 将所得混合液滴加到含有水的混合溶液中, 搅拌0.5-72h, 制得光催化剂溶胶; 所述光催化剂前驱物包括但不限于: 钛醇盐、乙酸锌, 其摩尔浓度为0.5-2.5mol/L; 所述含有水的混合溶液包括以下一种或几种物质: 水、乙酰丙酮和酸; 乙酰丙酮浓度为0.1-1.0mol/L, 酸浓度为0.1-1.0mol/L; 所述光催化剂前驱物与水的体积比为1:0.5-60; 所述酸为乙酸、盐酸或硝酸;

[0035] 步骤2: 将光催化剂光生电子-空穴消耗剂投加到溶液中, 在0-200°C条件下经过搅拌操作0.5小时-2天; 其中, 所述光催化剂光生电子-空穴消耗剂浓度为0.01-30 g/L; 所述溶液为水与聚合物混合或水与柠檬酸及聚合物混合或水与有机溶剂及聚合物混合的溶液; 水与聚合物混合溶液, 聚合物浓度为0.01-1.0g/L; 水与柠檬酸及聚合物混合溶液中, 柠檬酸浓度为0.00001-30g/L, 聚合物浓度为0.01-1.0g/L; 水、有机溶剂及聚合物混合, 聚合物浓度为0.01-2.0g/L, 有机溶剂浓度为5-300g/L; 有机溶剂为异丙醇、环己烷、丙酮或乙醇; 聚合物为羟乙基纤维素、聚乙烯醇或聚乙二醇; 将所得混合溶液与光催化剂溶胶混合, 在0-200°C条件下经过搅拌或回流操作0.5小时-2天; 其中光催化剂光生电子-空穴消耗剂与光催化剂溶胶中光催化剂前驱物的质量比为0.001-7:1;

[0036] 步骤3: 将光生电子-空穴消耗剂络合物投入到水、乙醇或含水混合液组成的混合体系, 在0-200°C条件下经过搅拌、回流处理操作0.5小时-2天, 分离, 投加入含有聚合物的水溶液中, 搅拌0-2h, 分离, 25-200°C干燥; 所述的含水混合液含有以下一种或几种成分: 有机溶剂、盐酸; 含水混合液若是水与有机溶剂混合, 有机溶剂的体积为0.05-5%; 若是水与盐酸混合, 盐酸的浓度为0.05-1mol/L; 所述有机溶剂为异丙醇或乙醇; 所述的含有聚合物的水溶液, 聚合物的浓度0.01-2.0g/L; 所述聚合物选自于以下聚合物中的一种: 羟乙基纤维素、聚乙烯醇或聚乙二醇; 所述光生电子-空穴消耗剂络合物浓度为0.01-10w%;

[0037] 步骤4: 将步骤3制得的混合物, 投加到步骤2制得的混合物中, 在0-200°C条件下经过搅拌或回流处理操作0.5小时-2天; 其中, 光生电子-空穴消耗剂络合物与光催化剂溶胶中光催化剂前驱物的质量比为0.00-15:1;

[0038] 步骤5: 过滤混合物, 25-200°C干燥, 得到所述光催化体系。

[0039] 一种具有光响应开关、自指示性的光催化体系, 光催化体系由下述原料组成, 按重量份计:

[0040] 1份光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂;

[0041] 0.00-20份的光生电子-空穴消耗剂络合物。

[0042] 光催化体系中, 所述光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂, 其制备步骤如下:

[0043] 步骤1:将光催化剂、光催化剂光生电子-空穴消耗剂投加到溶液中混合,在0-200℃条件下经过搅拌或回流处理操作0.5小时-2天,或者在0-200℃条件下边搅拌边滴加NaOH溶液,其中NaOH溶液浓度为1-160g/L,NaOH与光生电子-空穴消耗剂质量比为0.5-4:1;所述溶液由以下一种或几种物质组成:水,有机溶剂,聚合物和柠檬酸;溶液若由水与聚合物组成,聚合物浓度为0.01-1.0g/L;溶液若由水、有机溶剂及聚合物组成,聚合物浓度为0.01-2.0g/L,有机溶剂浓度为0.1-300 g/L;溶液若由水、柠檬酸、聚合物组成,柠檬酸浓度为0.00001-30g/L,聚合物浓度为0.01-1.0g/L;所述有机溶剂为异丙醇、环己烷、丙酮或乙醇,所述聚合物为羟乙基纤维素、聚乙烯醇或聚乙二醇;光催化剂:光催化剂光生电子-空穴消耗剂的质量比为1:0.01-10;光催化剂浓度为0.01-15g/L;

[0044] 步骤2:过滤混合物,25-200℃干燥,得到光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂。

[0045] 光催化体系中,所述光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂,其制备步骤如下:

[0046] 步骤1:将一种或两种光催化剂前驱物与乙醇混合搅拌0.1-4h、控制温度25-100℃,将所得混合液滴加到含有水的混合溶液中,搅拌0.5-72h,制得光催化剂溶胶;所述光催化剂前驱物包括但不限于:钛醇盐、乙酸锌,其摩尔浓度为0.5-2.5mol/L;所述含有水的混合溶液包括以下一种或两种及以上物质:水、乙酰丙酮、酸;乙酰丙酮浓度为0.1-1.0mol/L,酸浓度为0.1-1.0mol/L;所述光催化剂前驱物与水的体积比为1:0.5-60;所述酸为乙酸、盐酸或硝酸;

[0047] 步骤2:将光催化剂光生电子-空穴消耗剂投加到溶液中,在0-200℃条件下经过搅拌操作0.5小时-2天;其中,所述光催化剂光生电子-空穴消耗剂浓度为0.01-30 g/L;所述溶液为水与聚合物混合或水与柠檬酸及聚合物混合或水与有机溶剂及聚合物混合的溶液;水与聚合物混合溶液,聚合物浓度为0.01-1.0g/L;水与柠檬酸及聚合物混合溶液中,柠檬酸浓度为0.00001-30g/L,聚合物浓度为0.01-1.0g/L;水、有机溶剂及聚合物混合,聚合物浓度为0.01-2.0g/L,有机溶剂浓度为5-300 g/L;有机溶剂为异丙醇、环己烷、丙酮或乙醇;聚合物为羟乙基纤维素、聚乙烯醇或聚乙二醇;将所得混合溶液与光催化剂溶胶混合,在0-200℃条件下经过搅拌或回流操作0.5小时-2天;其中光催化剂光生电子-空穴消耗剂与光催化剂溶胶中光催化剂前驱物的质量比为0.001-7:1;

[0048] 步骤3:过滤步骤2所得混合物、25-200℃干燥,得到光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂。

[0049] 一种上述所述光催化体系在塑料可控降解领域的应用。

[0050] 所述的应用,包括以下具体步骤:

[0051] 步骤1:将塑料在0-150℃条件下溶解在水或以下一种有机溶剂中:异丙醇、环己烷、丙酮、乙醇、丙醇、乙酸乙酯、二甲苯或甲酸;所述的塑料包括但不限于:聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚乙烯醇和聚乙二醇;塑料浓度为1-20g/L;

[0052] 步骤2:将所述光催化体系投加到步骤1含有塑料的溶液中,所述光催化体系与塑料的质量比为0.001-0.8;

[0053] 步骤3:在25-200℃条件下混合0.5小时-2天;

[0054] 步骤4:将步骤3制备的混合物,涂覆在基底上,25-200℃干燥,得到可控降解的塑

料制品,所述的塑料制品具有以下一种颜色:棕色、紫色、褐色、橙色、黄色、绿色、蓝色、蓝紫色或紫红色,在太阳光光照0.5小时-90天内,塑料减重率为0.01-10%,在太阳光光照0.5小时-90天后,塑料颜色变化为以下一种颜色:蓝黑色、橙红色、红色、黄色、蓝紫色或白色,颜色变化后的塑料制品,再继续光照0.5h-90天后,减重率可以提高到70%-100%;所述的塑料制品作为涂层在基底表面,或者从基底剥离下来独立存在;塑料制品作为涂层时,基底选自但不限于以下物质聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚酰胺、玻璃和石英;塑料制品独立存在时,基底选自但不限于玻璃、石英和低表面能聚合物;其中所述低表面能聚合物包括但不限于:聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯和乙烯-四氟乙烯共聚物。

[0055] 所述的应用,包括以下具体步骤:

[0056] 步骤1:将光催化体系与塑料颗粒混合,光催化体系与塑料颗粒的质量比为0.001-0.8;

[0057] 步骤2:使用挤出机,在50-280℃温度条件下挤出,制备可控降解的塑料制品,所述的塑料制品具有以下一种:棕色、紫色、褐色、橙色、黄色、绿色、蓝色、蓝紫色或紫红色,在太阳光光照0.5小时-90天内,塑料减重率0.01-10%,在太阳光光照0.5小时-90天后,塑料颜色变化为以下一种颜色:蓝黑色、橙红色、红色、黄色、蓝紫色或白色,颜色变化后的塑料制品,再继续光照0.5h-90天后,减重率可以提高到70%-100%;其中,所述光催化体系与塑料颗粒的混合方式:

[0058] 光催化体系与塑料颗粒混合物一起投加入挤出机中;或者,

[0059] 塑料颗粒先投加入挤出机中,在挤出机中端投加光催化体系。

[0060] 所述的应用,包括以下具体步骤:

[0061] 步骤1:将塑料在0-150℃条件下溶解在水或以下一种有机溶剂中:异丙醇、环己烷、丙酮、乙醇、丙醇、乙酸乙酯、二甲苯或甲酸;所述的塑料包括但不限于:聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚乙烯醇和聚乙二醇;塑料浓度为1-20g/L;

[0062] 步骤2:将光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂投加到步骤1含有塑料的溶液中,所述光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂与塑料的质量比为0.001-0.8;

[0063] 步骤3:将光生电子-空穴消耗剂络合物投加到水、乙醇或含水混合液,搅拌,组成混合体系;其中,所述的含水混合液含有以下一种或几种成分:有机溶剂,盐酸;含水混合液若是水与有机溶剂混合,有机溶剂的体积为0.05-5%;若是水与盐酸混合,盐酸的浓度为0.05-1mol/L;所述有机溶剂为异丙醇或乙醇;所述光生电子-空穴消耗剂络合物浓度为0.01-10w%;

[0064] 步骤4:将步骤3制备的含有光生电子-空穴消耗剂络合物的液体/悬浮液投加入步骤2混合物中;所述的光生电子-空穴消耗剂络合物与塑料的质量比为0.00-0.8;

[0065] 步骤5:在25-200℃条件下混合0.5小时-2天;

[0066] 步骤6:将步骤5制备的混合物,涂覆在基底上,25-200℃干燥,得到可控降解的塑料制品,所述的塑料制品具有以下一种颜色:棕色、紫色、褐色、橙色、黄色、绿色、蓝色、蓝紫色或紫红色,在太阳光光照0.5小时-90天内,塑料减重率0.01-10%,在太阳光光照0.5小时-90天后,塑料颜色变化为以下一种颜色:蓝黑色、橙红色、红色、黄色、蓝紫色或白色,颜色变化后的塑料制品,再继续光照0.5h-90天后,减重率可以提高到70%-100%;所述的塑料制品

作为涂层在基底表面,或者从基底剥离下来独立存在;塑料制品作为涂层时,基底选自但不限于以下物质聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚酰胺、玻璃和石英;塑料制品独立存在时,基底选自但不限于玻璃、石英和低表面能聚合物;其中所述低表面能聚合物包括但不限于:聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯和乙烯-四氟乙烯共聚物。

[0067] 所述的应用,包括以下具体步骤:

[0068] 步骤1:将光生电子-空穴消耗剂络合物投加到水、乙醇或含水混合液,搅拌,组成混合体系;其中,光生电子-空穴消耗剂络合物浓度为0.01-10w%;所述的含水混合液含有以下一种或几种成分:有机溶剂,盐酸;含水混合液若是水与有机溶剂混合,有机溶剂的体积为0.05-5%;若是水与盐酸混合,盐酸的浓度为0.05-1mol/L;所述有机溶剂为异丙醇、乙醇;

[0069] 步骤2:将塑料颗粒与步骤1液体混合,搅拌0.5h-12h,干燥,制备光生电子-空穴消耗剂络合物/塑料颗粒混合物;其中,光生电子-空穴消耗剂络合物与塑料颗粒的质量比为0.00-0.8:1;

[0070] 步骤3:将光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂与步骤2制备的颗粒混合物投加入挤出机中,在50-280℃温度条件下挤出,制备可控降解的塑料制品;所述的塑料制品具有以下一种颜色:棕色、紫色、褐色、橙色、黄色、绿色、蓝色、蓝紫色或紫红色,在太阳光光照0.5小时-90天内,塑料减重率0.01-10%,在太阳光光照0.5小时-90天后,塑料颜色变化为以下一种颜色:蓝黑色、橙红色、红色、黄色、蓝紫色或白色,颜色变化后的塑料制品,再继续光照0.5h-90天后,减重率可以提高到70%-100%;其中,光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂与光生电子-空穴消耗剂络合物/塑料颗粒混合物的质量比为0.001-0.8:1;

[0071] 所述光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂、光生电子-空穴消耗剂络合物/塑料颗粒混合物的混合方式:

[0072] 光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂、光生电子-空穴消耗剂络合物/塑料颗粒混合物一起投加入挤出机中;或者,

[0073] 光生电子-空穴消耗剂络合物/塑料颗粒混合物先投加入挤出机中,在挤出机中端投加光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂。

[0074] 本发明的具有光响应开关、自指示性的光催化体系的提出是基于以下原理:光催化剂在被光照射时,会产生光生电子-空穴对,光生电子-空穴对与 O_2 以及 H_2O 等反应产生超氧自由基、羟基自由基等活性基团,这导致光催化剂具有很高的光催化活性,而且该光催化活性无选择性。这个活性导致光催化剂在塑料的应用中,不能控制稳定期与降解期,只要有光照,光催化剂的光催化活性就会启动。为了对光催化剂光催化活性进行抑制,确保塑料在使用期具有很好的稳定性,在光催化剂表面或系统中引入光生电子-空穴消耗剂,该光生电子-空穴消耗剂可以是光生电子-空穴捕获剂、可逆氧化还原电对。光生电子-空穴消耗剂与光生电子-空穴对发生反应,抑制光催化剂的光催化活性。同时引入光生电子-空穴消耗剂络合物与光生电子-空穴消耗剂发生络合反应,实现对光生电子-空穴消耗剂的缓慢释放与消耗,调控光生电子-空穴消耗剂对光催化活性抑制,进而实现调控塑料稳定期。同时通过络合物结构由形成到被破坏过程中的颜色变化,指示光催化剂活性的抑制与开启。为使用者提供塑料是否适宜使用的信息,促进具有光催化剂填料的塑料的可光催化降解塑料的实际应用。

[0075] 与现有技术相比,本发明提供了制备具有光响应开关、自指示性功能光催化体系的方法及原理。该光催化体系具有可调节的光催化活性,在初始光照情况下没有光催化活性,呈现一定颜色,在光照一段时间后,颜色发生变化,具有光催化活性。该光催化体系可以在塑料降解领域应用,实现塑料在使用期具有很好的稳定性,在废弃期具有高效降解效率,同时通过颜色变化,提示消费者塑料是否已处于高速降解期。该技术为缓解白色污染对环境的危害以及促进传统石油化工塑料降解及提高其可持续发展具有重要意义。该光催化体系也可以应用到其他需要具有可调节及具有自指示性的光催化剂领域。

附图说明

[0076] 图1为本发明的光催化体系样品4外观图;

[0077] 图2为本发明的光催化体系样品4可控自指示降解苯酚活性的示意图;

[0078] 图3为本发明可控降解聚乙烯薄膜样品15的可控自指示光催化降解示意图。

具体实施方式

[0079] 下面通过具体实施例对本发明进行详细说明。

[0080] 实施例1

[0081] 步骤1:将 I_2 和KI按照摩尔比 $I_2:KI=1:2$ 的比例,投加到浓度为 $0.25g/L$ 的羟乙基纤维素溶液(分子量90000)中,搅拌均匀,其中 I_2 与羟乙基纤维素质量比为 $1:1$ 。向所得混合溶液中,投加锐钛矿 TiO_2 粉末, TiO_2 粉末与 I_2 的质量比为 $1:2$ 。搅拌混合物24h,过滤分离,而后放入烘箱中 $35^\circ C$ 干燥。研磨制得 I_3^-/I^- 改性 TiO_2 粉末。

[0082] 步骤2:用 $1mL$ 乙醇浸润 $0.1g$ 直链淀粉,而后加入 $9mL NaOH$ 溶液($1mol/L$),在沸水浴中加热 $10min$,冷却至室温后,加水稀释至 $100mL$,得到浓度为 $1mg/mL$ 直链淀粉混合液。

[0083] 步骤3:使用 HCl 将直链淀粉混合液 pH 值调节至 $6.5-7.5$,制得 pH 为 $6.5-7.5$ 的直链淀粉混合液。

[0084] 步骤4:将制得的 I_3^-/I^- 改性 TiO_2 粉末投加到 pH 为 $6.5-7.5$ 的直链淀粉混合液中,在室温下搅拌24h, I_3^-/I^- 改性 TiO_2 粉末与淀粉质量比为 $1:1$ 。过滤分离样品,而后用无水乙醇离心清洗样品3次,在 $35^\circ C$ 干燥。研磨制得具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品1。

[0085] 实施例2

[0086] 同实施例1,不同之处在于将 I_2 和KI按照摩尔比 $I_2:KI=1:2$ 的比例投加到 $0.25g/L$ 聚乙烯醇溶液中,聚乙烯醇溶液中含有 $2w\%$ 的丙酮, I_2 的浓度为 $0.5g/L$ 。制得具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品2。

[0087] 实施例3

[0088] 同实施例1,不同之处在于使用异丙醇代替乙醇,用 $100^\circ C$ 回流代替沸水浴,制得具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品3。

[0089] 实施例4

[0090] 将 I_2 和KI按照摩尔比 $I_2:KI=1:2$ 的比例,投加到浓度为 $0.5g/L$ 的羟乙基纤维素溶液(分子量90000)中,搅拌均匀,其中 I_2 与羟乙基纤维素质量比为 $1:2$ 。向所得混合溶液中,投加 TiO_2 粉末, TiO_2 粉末与 I_2 的质量比为 $1:2$,搅拌。 TiO_2 晶型结构为 75% 锐钛矿, 25% 金红石。将 pH 为 $6.5-7.5$ 的 $1mg/mL$ 直链淀粉混合液投加入混合物中,淀粉与 TiO_2 的质量比为 $1:1$,搅拌

24h, 过滤样品, 采用乙醇清洗3次, 在35℃温度下干燥。研磨制得具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品4; 其外观如图1所示。

[0091] 以苯酚为模拟污染物, 以样品4暗处吸附苯酚和商品TiO₂ P25光催化降解苯酚为对照试验。称取0.1g样品4投加到100mL 0.01g/L苯酚溶液中, 将所得混合物放入氙灯下进行光照实验, 苯酚的降解效率和混合物颜色变化见图2。结果表明, 反应10-60分钟内, 苯酚浓度基本不变, 表明未被明显降解, 并且混合物颜色呈现蓝色。60分钟后, 混合物颜色变淡, 苯酚开始降解, 5个小时后苯酚降解率达到55%, 此时混合物为白色。由光催化剂降解苯酚行为与商品TiO₂ P25降解苯酚行为对比可以看出, 样品4具有光响应开关和自指示功能。

[0092] 实施例5

[0093] 将I₂、KI、TiO₂、1mg/mL直链淀粉混合液, 一同投加到浓度为0.25g/L的羟乙基纤维素溶液中, 羟乙基纤维素溶液中含有0.1w%的异丙醇, I₂:KI:TiO₂:直链淀粉:羟乙基纤维素=2:1:1:1:0.5。在室温下搅拌12h, 过滤混合物, 35℃干燥, 研磨制得具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品5。

[0094] 实施例6

[0095] 将1mL乙酰丙酮加入30mL硝酸溶液中, 硝酸浓度为0.2mol/L。将5mL钛酸正四丁酯与5mL乙醇的混合物滴加到硝酸溶液中。搅拌12h, 得到透明的TiO₂溶胶。

[0096] 将I₂和KI按照摩尔比I₂:KI=1:2的比例, 投加到500mL浓度为0.25g/L的羟乙基纤维素溶液(分子量90000)中, 搅拌均匀, 其中I₂与羟乙基纤维素质量比为1:1。

[0097] 将500mL含有I₂和KI的羟乙基纤维素溶液与3mL TiO₂溶胶混合, 搅拌1h, 在100℃条件下回流6h。在搅拌中将所得混合物冷却至室温。

[0098] 将0.125g直链淀粉分散在25mL含有0.1mol/L NaOH的异丙醇溶液中, 搅拌4h, 得到含有直链淀粉的混合液。

[0099] 将含有直链淀粉的混合液加入冷却至室温的含有TiO₂的混合物中, 搅拌24h。离心分离用品, 采用乙醇过滤清洗三次, 35℃干燥。研磨制得具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品6。

[0100] 实施例7

[0101] 将FeCl₂和FeCl₃按照摩尔比1:1的比例投加到含有柠檬酸的羟乙基纤维素水溶液中, 羟乙基纤维素浓度为0.25g/L, 柠檬酸浓度为0.04g/L, Fe²⁺与羟乙基纤维素的质量比为1:1。搅拌4h。向所得混合溶液中, 投加TiO₂粉末, TiO₂粉末与Fe²⁺的质量比为1:1。向溶液中滴加1 mol/L NaOH溶液, NaOH与FeCl₂和FeCl₃质量和之比为1:1, 搅拌4h, 过滤分离, 而后放入烘箱中80℃干燥。研磨制得Fe²⁺/Fe³⁺改性TiO₂粉末。

[0102] 用浓度为6mol/L的盐酸溶解2,4,6-三(2-吡啶基)三嗪, 每溶解1g 2,4,6-三(2-吡啶基)三嗪需6mol/L盐酸溶液27mL。而后用纯净水稀释所得溶液, 得到2,4,6-三(2-吡啶基)三嗪浓度为0.7g/L的溶液。

[0103] 将0.5g制备的Fe²⁺/Fe³⁺改性TiO₂粉末投加到500mL 2,4,6-三(2-吡啶基)三嗪溶液中, 搅拌30分钟, 而后离心分离, 投加到浓度为0.25g/L的羟乙基纤维素中, 搅拌30分钟, 在60℃烘箱中干燥, 研磨制得具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品7。

[0104] 实施例8

[0105] 将FeCl₂和FeCl₃按照摩尔比1:1的比例投加到含有柠檬酸的羟乙基纤维素水溶液

中,羟乙基纤维素浓度为0.25g/L,柠檬酸浓度为0.04g/L, Fe^{2+} 与羟乙基纤维素的质量比为1:1。搅拌4h。向所得混合溶液中,投加 TiO_2 粉末, TiO_2 粉末与 Fe^{2+} 的质量比为1:1。向溶液中滴加1 mol/L NaOH溶液,NaOH与 FeCl_2 和 FeCl_3 质量和之比为1:1,80℃回流12h,过滤分离,而后放入烘箱中80℃干燥。研磨制得 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 改性 TiO_2 粉末。

[0106] 将0.5g制备的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 改性 TiO_2 粉末与400mL含有0.25g/L羟乙基纤维素的水溶液及350mL含有1g/L 2,4,6-三(2-吡啶基)三嗪的乙醇溶液混合,搅拌30分钟,而后离心分离,在60℃烘箱中干燥,研磨制得具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品8。

[0107] 实施例9

[0108] 将 FeCl_2 、 FeCl_3 、ZnO、实施例7制备的2,4,6-三(2-吡啶基)三嗪溶液,投加到浓度为1g/L的羟乙基纤维素溶液中, $\text{FeCl}_2:\text{FeCl}_3:\text{ZnO}:2,4,6\text{-三(2-吡啶基)三嗪溶液}:\text{羟乙基纤维素质量比}=1:1:2:0.8:1$ 。超声分散15min,80℃回流4h。过滤分离,放入烘箱中80℃干燥,研磨制得具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品9。

[0109] 实施例10

[0110] 将 FeCl_2 和 FeCl_3 按照摩尔比1:1的比例投加到浓度为0.25g/L的聚乙二醇溶液中,聚乙二醇溶液中含有1w%乙醇, Fe^{2+} 与聚乙二醇的质量比为1:1。搅拌4h。向所得混合溶液中,投加 TiO_2 粉末, TiO_2 粉末与 Fe^{2+} 的质量比为1:1。在90℃条件下水热处理12h。过滤分离,而后放入烘箱中80℃干燥。研磨制得 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 改性 TiO_2 粉末。

[0111] 将0.5g制得的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 改性 TiO_2 粉末投加到300mL浓度为2.5mmol/L的红菲绕啉二磺酸二钠盐合物溶液中,向溶液中加入12.5mL浓盐酸,搅拌30分钟。而后离心分离,投加到500mL0.25g/L的羟乙基纤维素中,搅拌30分钟,离心分离,在60℃烘箱中干燥,研磨制得具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品10。

[0112] 实施例11

[0113] 将 KBrO_3 和 NaHCO_3 投加到0.5g/L羟乙基纤维素溶液中,搅拌均匀, KBrO_3 与 NaHCO_3 的质量比为2:1,浓度分别为1g/L和0.5g/L。将1g ZnO粉末投加到500mL上述溶液中,搅拌24h,过滤分离,使用纯净水洗涤,而后放入烘箱中40℃干燥,研磨制得具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品11。

[0114] 实施例12

[0115] 将0.5 TiO_2 投加到500mL 1g/L的硝酸银溶液中,搅拌1h,过滤分离,所得粉末投加到500mL含有0.5g三乙醇胺的羟乙基纤维素溶液中,羟乙基纤维素浓度为0.25g/L,超声波处理10min,搅拌30min。过滤分离干燥,而后研磨制得具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品12。

[0116] 实施例13

[0117] 将0.5 TiO_2 投加到500mL 1g/L的硝酸银溶液中,搅拌1h,过滤分离,所得粉末投加到500mL含有0.5g甲酸的羟乙基纤维素溶液中,羟乙基纤维素浓度为0.25g/L,超声波处理10min,搅拌30min。过滤分离,而后研磨制得具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品13。

[0118] 实施例14

[0119] 将 I_2 和KI按照摩尔比 $\text{I}_2:\text{KI}=1:2$ 的比例,投加到浓度为0.25g/L的羟乙基纤维素溶液(分子量90000)中,搅拌均匀,其中 I_2 与羟乙基纤维素质量比为1:1。向所得混合溶液中,

投加锐钛矿TiO₂粉末,TiO₂粉末与I₂的质量比为1:2。搅拌混合物24h,过滤分离,而后放入烘箱中35℃干燥。研磨制得I₃⁻/I⁻改性TiO₂粉末;所得为光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂样品14。

[0120] 实施例15

[0121] 在70℃条件下,将聚乙烯溶解在环己烷溶液中,配制10g/L的聚乙烯溶液,搅拌2h。将样品4投加到溶液中,搅拌,样品4与聚乙烯的质量比为0.1:1,超声分散15min,搅拌24h。将所得混合液涂覆在清洗好的玻璃片表面,室温下干燥1d。而后将薄膜从玻璃表面剥离,制备可控降解的聚乙烯薄膜样品15。

[0122] 以可控降解的聚乙烯薄膜样品15和相同条件下制备的纯聚乙烯薄膜为对照样品。放入氙灯老化试验箱中,在340nm 0.7w/m²光照条件下进行实验,测试薄膜的减重率,结果见图3。结果表明,反应前36h内,聚乙烯薄膜样品15质量基本保持不变,表明未被明显降解,并且薄膜颜色呈现蓝色。36h后,样品15颜色开始变淡,聚乙烯薄膜开始降解,325小时后薄膜减重率达到27%,此时样品15为白色。测试结果表明,聚乙烯薄膜样品15具有可控自指示降解功能。

[0123] 实施例16

[0124] 将1g聚苯乙烯投加到100mL乙酸乙酯中,超声溶解。而后将样品3投加到溶液中,超声15min,搅拌12h。样品3与聚苯乙烯的质量比为0.001:1。将所得混合液涂覆在清洗好的玻璃片表面,室温下干燥2d。而后将薄膜从玻璃表面剥离,制备可控降解的聚苯乙烯薄膜样品16。

[0125] 实施例17

[0126] 将1g聚酰胺(PA6)投加到100mL甲酸溶液中,搅拌溶解。而后将样品1投加到溶液中,搅拌12h。样品1与聚酰胺的质量比为0.01:1。将所得混合液涂覆在清洗好的玻璃片表面,室温下干燥2d。而后将薄膜从玻璃表面剥离,制备可控降解的聚酰胺薄膜样品17。

[0127] 实施例18

[0128] 将1g聚丙烯投加到100mL二甲苯溶液中,120℃回流溶解,而后将样品5投加到溶液中,搅拌12h。样品5与聚丙烯的质量比为0.05:1。将所得混合液涂覆在清洗好的玻璃片表面,室温下干燥1d。而后将薄膜从玻璃表面剥离,制备可控降解的聚丙烯薄膜样品18。

[0129] 实施例19

[0130] 将1g聚乙烯醇投加到100mL水溶液中,95℃搅拌溶解,而后将样品4投加到溶液中,搅拌12h。样品4与聚乙烯醇的质量比为0.001:1。将所得混合液涂覆在清洗好的玻璃片表面,室温下干燥2d。而后将薄膜从玻璃表面剥离,制备可控降解的聚乙烯醇薄膜样品19。

[0131] 实施例20

[0132] 将1g聚乙二醇投加到100mL水溶液中,室温搅拌溶解,而后将样品4投加到溶液中,搅拌12h。样品4与聚乙二醇的质量比为0.001:1。将所得混合液涂覆在清洗好的玻璃片表面,60℃下干燥2d。而后将薄膜从玻璃表面剥离,制备可控降解的聚乙二醇薄膜样品20。

[0133] 实施例21

[0134] 同实施例20,不同之处在于使用异丙醇替换水溶液,制得可控降解的聚乙二醇薄膜样品21。

[0135] 实施例22

[0136] 同实施例20,不同之处在于使用丙酮替换水溶液,制得可控降解的聚乙二醇薄膜样品22。

[0137] 实施例23

[0138] 同实施例20,不同之处在于使用乙醇替换水溶液,制得可控降解的聚乙二醇薄膜样品23。

[0139] 实施例24

[0140] 同实施例20,不同之处在于使用丙醇替换水溶液,制得可控降解的聚乙二醇薄膜样品24。

[0141] 实施例25

[0142] 将1mL乙酰丙酮加入30mL硝酸溶液中,硝酸浓度为0.2mol/L。将5mL钛酸正四丁酯与5mL乙醇的混合物滴加到硝酸溶液中。搅拌12h,得到透明的TiO₂溶胶。

[0143] 将I₂和KI按照摩尔比I₂:KI=1:2 的比例,投加到500mL浓度为0.25g/L的羟乙基纤维素溶液(分子量90000)中,搅拌均匀,其中I₂与羟乙基纤维素质量比为1:1。

[0144] 将500mL含有I₂和KI的羟乙基纤维素溶液与3mL TiO₂溶胶混合,搅拌1h,在100℃条件下回流6h。离心分离混合物,在35℃干燥,研磨制得I₃⁻/I⁻改性TiO₂,所得为光催化剂光生电子-空穴消耗剂修饰的光催化剂样品25。

[0145] 实施例26

[0146] 将1g聚乙烯醇投加到100mL水溶液中,95℃搅拌溶解,而后将0.01g样品11投加到溶液中,搅拌12h。将所得混合液涂覆在清洗好的玻璃片表面,室温下干燥2d。而后将薄膜从玻璃表面剥离,制备可控降解的聚乙烯醇薄膜样品26。

[0147] 实施例27

[0148] 将1g聚乙烯醇投加到100mL水溶液中,95℃搅拌溶解,而后将0.02g样品25投加到溶液中,搅拌12h。取10mL的1mg/mL直链淀粉混合液,添加到含有聚乙烯醇和样品25的溶液中,超声分散20min,搅拌12h。将所得混合液涂覆在聚苯乙烯表面,室温下干燥2d。制得可控降解的聚乙烯醇薄膜样品27。

[0149] 实施例28

[0150] 将低密度聚乙烯与样品1混合,样品1与低密度聚乙烯质量比为0.05:1。将混合物投加到双螺杆挤出机中,双螺杆挤出机的L/D=40,D=16mm,挤出机有10个可控温度区域,其中沿挤出方向,在第一段和第六段分别有进料口,10个可控温度区域温度为180℃条件下,在第一段的进料口将低密度聚乙烯与样品的混合物加入到挤出机中,螺杆旋转速度为100rpm条件下挤出。制得可控降解的低密度聚乙烯样品28。

[0151] 实施例29

[0152] 将低密度聚乙烯投加到实施例28所述挤出机第一段进料口,在180℃条件下,以100rpm挤出,第一段到第六段温控区温度为180℃,在第六段控温区进料口加入样品2,第七段到第十段温控区温度为170℃。样品2与低密度聚乙烯质量比为0.05:1。制得可控降解的低密度聚乙烯样品29。

[0153] 实施例30

[0154] 将100g低密度聚乙烯母料与1L的1mg/mL直链淀粉溶液混合,搅拌4h,在60℃干燥,将干燥后的母料与1g样品14混合,将混合物投加到实施例27所述挤出机第一段进料口,在

180℃条件下,以100rpm挤出,制得可控降解的低密度聚乙烯样品30。

[0155] 实施例31

[0156] 将1000g低密度聚乙烯母料与10L的1mg/mL直链淀粉溶液混合,搅拌4h,在60℃干燥,将干燥后的产物根据实施例27所述挤出机第一段进料口,在180℃条件下,以100rpm挤出,第一段到第六段温控区温度为180℃,在第六段控温区进料口加入样品25,第七段到第十段温控区温度为170℃。样品25与低密度聚乙烯质量比为0.05:1。制得可控降解的低密度聚乙烯样品31。

[0157] 实施例32

[0158] 同实施例1,不同之处在于使用ZnO替换TiO₂,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品32。

[0159] 实施例33

[0160] 同实施例1,不同之处在于使用NiO替换TiO₂,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品33。

[0161] 实施例34

[0162] 同实施例1,不同之处在于使用SrTiO₃替换TiO₂,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品34。

[0163] 实施例35

[0164] 同实施例1,不同之处在于使用KTaO₃替换TiO₂,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品35。

[0165] 实施例36

[0166] 同实施例1,不同之处在于使用K₄Nb₆O₁₇替换TiO₂,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品36。

[0167] 实施例37

[0168] 同实施例1,不同之处在于使用BaTiO₃替换TiO₂,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品37。

[0169] 实施例38

[0170] 同实施例1,不同之处在于使用具有可见光活性的银改性TiO₂替换TiO₂,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品38。

[0171] 实施例39

[0172] 同实施例1,不同之处在于使用具有可见光活性的氮改性ZnO替换TiO₂,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品39。

[0173] 实施例40

[0174] 同实施例1,不同之处在于使用SiC替换TiO₂,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品40。

[0175] 实施例41

[0176] 同实施例1,不同之处在于使用CdSe替换TiO₂,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品41。

[0177] 实施例42

[0178] 同实施例1,不同之处在于使用Fe₂O₃替换TiO₂,制备具有光响应开关、自指示性的

光催化体系样品42。

[0179] 实施例43

[0180] 同实施例1,不同之处在于使用 W_2O_5 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品43。

[0181] 实施例44

[0182] 同实施例1,不同之处在于使用 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品44。

[0183] 实施例45

[0184] 同实施例1,不同之处在于使用 Ce_2O_3 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品45。

[0185] 实施例46

[0186] 同实施例1,不同之处在于使用 Cu_2O 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品46。

[0187] 实施例47

[0188] 同实施例1,不同之处在于使用 In_2O_3 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品47。

[0189] 实施例48

[0190] 同实施例1,不同之处在于使用 $CaFe_2O_4$ 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品48。

[0191] 实施例49

[0192] 同实施例1,不同之处在于使用 $YFeO_3$ 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品49。

[0193] 实施例50

[0194] 同实施例1,不同之处在于使用 $BiMoO_6$ 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品50。

[0195] 实施例51

[0196] 同实施例1,不同之处在于使用 $BiVO_4$ 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品51。

[0197] 实施例52

[0198] 同实施例1,不同之处在于使用 $InVO_4$ 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品52。

[0199] 实施例53

[0200] 同实施例1,不同之处在于使用 MoS_2 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品53。

[0201] 实施例54

[0202] 同实施例1,不同之处在于使用 $AgIn_5S_5$ 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品54。

[0203] 实施例55

[0204] 同实施例1,不同之处在于使用 CdS 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光

催化体系样品55。

[0205] 实施例56

[0206] 同实施例1,不同之处在于使用 Ce_2S_3 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品56。

[0207] 实施例57

[0208] 同实施例1,不同之处在于使用 CuIn_5S_2 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品57。

[0209] 实施例58

[0210] 同实施例1,不同之处在于使用 In_2S_3 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品58。

[0211] 实施例59

[0212] 同实施例1,不同之处在于使用 TaON 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品59。

[0213] 实施例60

[0214] 同实施例1,不同之处在于使用 C_3N_4 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品60。

[0215] 实施例61

[0216] 同实施例1,不同之处在于使用 Ta_3N_5 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品61。

[0217] 实施例62

[0218] 同实施例1,不同之处在于使用 LaTiO_2N 替换 TiO_2 ,制备具有光响应开关、自指示性的光催化体系样品62。

[0219] 上述对实施例的描述是为了便于在该技术领域的普通技术人员能够理解和使用本发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理及实验方案应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。



图1

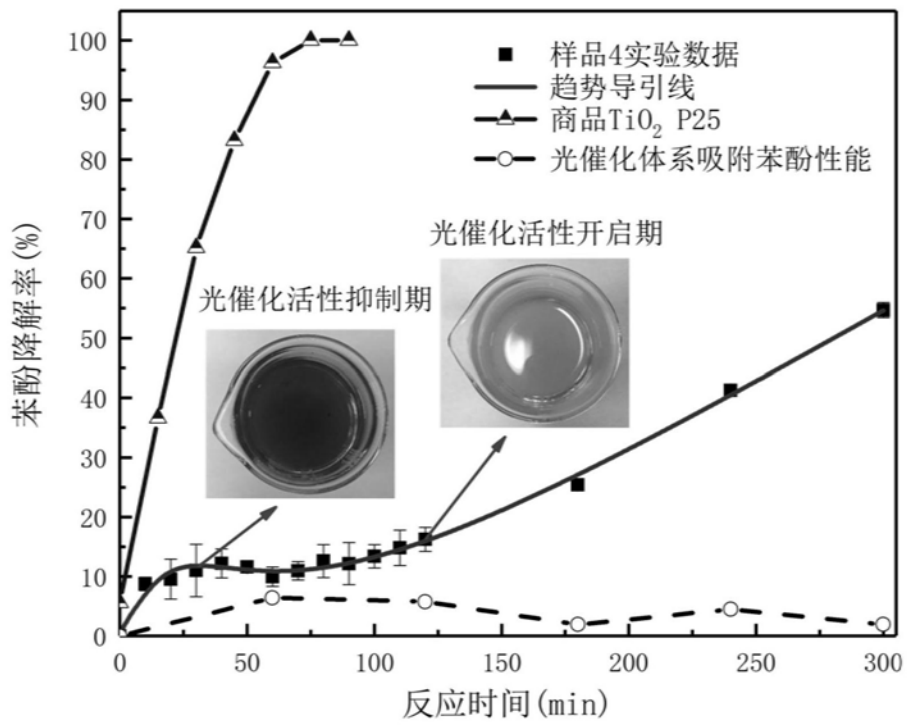


图2

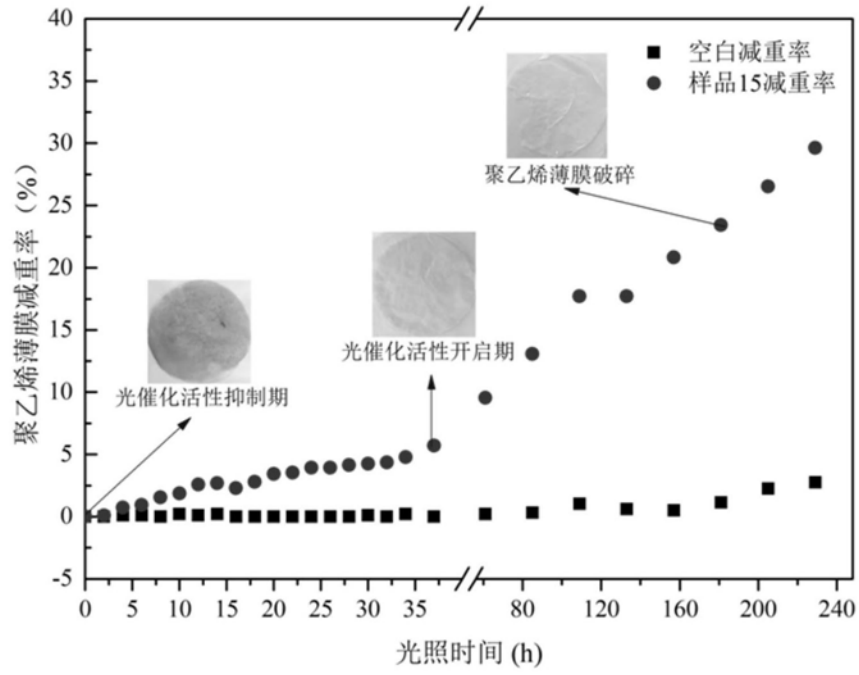


图3