



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115646545 B

(45) 授权公告日 2024.06.25

(21) 申请号 202211539811.X

C01B 3/04 (2006.01)

(22) 申请日 2022.12.03

C08G 12/26 (2006.01)

C08G 12/40 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115646545 A

(43) 申请公布日 2023.01.31

(73) 专利权人 福州大学

地址 350108 福建省福州市闽侯县福州大学城龙江北大道2号福州大学

(72) 发明人 李留义 陈艳蕾 于岩

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

专利代理师 俞舟舟 蔡学俊

(51) Int. Cl.

B01J 31/06 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 114591477 A, 2022.06.07

杨延. 吡啶基COFs纳米片的制备及可见光催化全解水产氢应用.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2022, (第2期), B015-131.

Lu Dai et al.. Enhancement of Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution Activity of 2D π -Conjugated Bipyridine-Based Covalent Organic Frameworks via Post-Protonation.《Angewandte》.2023, (第62期), 1-8.

审查员 贾显枝

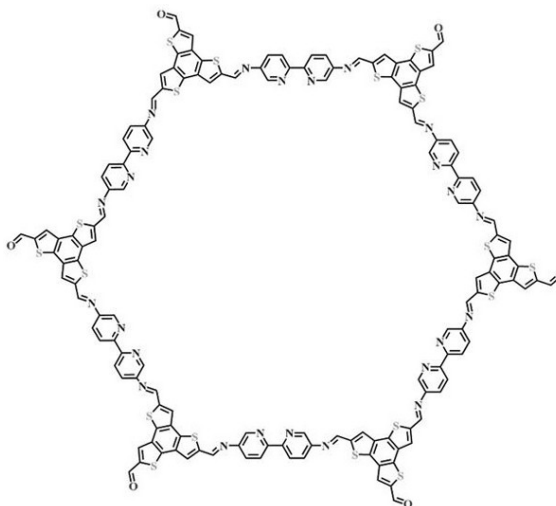
权利要求书1页 说明书4页 附图9页

(54) 发明名称

一种联吡啶基团连接的苯并三嗪吩基共价有机光催化材料的制备及其光催化全分解水应用

(57) 摘要

本发明公开了一种联吡啶基团连接的苯并三嗪吩基共价有机光催化材料的制备及其光催化全分解水应用。该共价有机框架材料的制备条件温和,操作方便,具有明确的空隙结构,有序的孔道结构,大比表面积,高孔隙率,低密度,具有吸收一定波段可见光并激发光电子的半导体特性。且该共价有机框架的结构单元具有刚性的 π 型骨架和多个反应位点,利用 NaBH_4 溶液将Pt负载到光催化材料上,该材料在利用太阳能且不加牺牲剂的同时以水为反应物光催化分解生成 H_2 和 O_2 方面具有很大的潜力。



1. 一种联吡啶基团连接的苯并三嗪吩基共价有机光催化材料在用于可见光驱动的不加牺牲剂的光催化全分解水中的应用,其特征在於:所述共价有机光催化材料为Pt@BTT-BPY-COF,采用溶剂热法将苯并[1,2-b:3,4-b':5,6-b']三嗪吩-2,5,8-三醛和5,5'-二氨基-2,2'-联吡啶合成联吡啶基团连接的苯并三嗪吩基共价有机框架材料BTT-BPY-COF;采用后功能修饰化的方法在共价有机框架材料BTT-BPY-COF上修饰金属Pt制备Pt@BTT-BPY-COF,后功能修饰使用的Pt来源为六水合氯铂酸;

所述共价有机框架材料BTT-BPY-COF的制备方法具体包括:在混合溶剂中加入苯并[1,2-b:3,4-b':5,6-b']三嗪吩-2,5,8-三醛、5,5'-二氨基-2,2'-联吡啶和醋酸,反应体系在液氮浴中快速冷冻并解冻,抽真空三次,至内部压力为0 mbar并进行密封,将已经密封的反应体系从室温升温至120℃,保温3天,再降温至室温,经抽滤洗涤干燥制得;苯并[1,2-b:3,4-b':5,6-b']三嗪吩-2,5,8-三醛和5,5'-二氨基-2,2'-联吡啶的物质的量比为2:3;所述混合溶剂为均三甲苯和二甲氧六环,其体积比为1:1;所用醋酸的浓度为3~6 M;

后功能修饰Pt的方法具体包括:将共价有机框架材料BTT-BPY-COF与六水合氯铂酸、甲醇混合超声并搅拌1.5~3h,将搅拌过后的溶液进行旋蒸,向得到的粉末中加入-18℃的甲醇与NaBH₄溶液,继续搅拌2~6h,洗涤得到Pt@BTT-BPY-COF。

一种联吡啶基团连接的苯并三噻吩基共价有机光催化材料的 制备及其光催化全分解水应用

技术领域

[0001] 本发明属于材料制备及光催化有机合成新能源材料领域,主要应用于一种联吡啶基团连接的苯并三噻吩基共价有机光催化材料的合成方案及其在光催化全分解水的应用。

背景技术

[0002] 新世纪以来,伴随着人们对能源需求和环境保护的意识日益提高,共价有机框架材料成为近代科学界研究的热点。共价有机框架材料在光催化产氢方面的应用被广泛研究,但对于不需要牺牲剂的光催化全分解水的应用研究较少,基于此,本发明研究了一种新型的联吡啶基团连接的苯并三噻吩基共价有机框架材料用于光催化全解水。

[0003] 本发明制备的联吡啶基团连接的苯并三噻吩基共价有机框架材料是由醛基与胺基缩合形成亚胺键连接的共价有机框架,具有很好的溶剂稳定性与热稳定性,独特的光电性质、良好的吸光能力,具有合适的带隙宽度与能带结构,满足光催化全分解水的热力学条件,能够在可见光照下将水催化分解为 H_2 与 O_2 这类清洁能源,对解决地球的能源问题具有很大的意义。值得研究人员的不断深入。

发明内容

[0004] 本发明利用溶剂热法,在相对温和的条件下制备了一种新型的联吡啶基团连接的苯并三噻吩基共价有机框架材料,并使用 $NaBH_4$ 溶液将Pt负载到光催化材料上,制备得到共价有机光催化材料为Pt@BTT-BPY-COF,该方法具有可重复操作性,良好的经济效益与环境效益。在不使用牺牲剂的情况下在可见光范围内将水催化分解生成 H_2 和 O_2 。

[0005] 为实现上述发明目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 一种联吡啶基团连接的苯并三噻吩基共价有机光催化材料,所述共价有机光催化材料为Pt@BTT-BPY-COF,合成共价有机框架的单体为苯并[1,2-b:3,4-b':5,6-b']三噻吩-2,5,8-三醛与5,5'-二氨基-2,2'-联吡啶;Pt采用后功能修饰化的方法修饰在共价有机框架材料BTT-BPY-COF上。

[0007] 一种联吡啶基团连接的苯并三噻吩基共价有机光催化材料的制备方法:采用溶剂热法将苯并[1,2-b:3,4-b':5,6-b']三噻吩-2,5,8-三醛和5,5'-二氨基-2,2'-联吡啶合成联吡啶基团连接的苯并三噻吩基共价有机框架材料BTT-BPY-COF;采用后功能修饰化的方法在共价有机框架材料BTT-BPY-COF上修饰金属Pt制备Pt@BTT-BPY-COF,后功能修饰使用的Pt来源为六水合氯铂酸。

[0008] 进一步的,所述共价有机框架材料BTT-BPY-COF的制备方法具体包括:在混合溶剂中加入苯并[1,2-b:3,4-b':5,6-b']三噻吩-2,5,8-三醛、5,5'-二氨基-2,2'-联吡啶和醋酸,反应体系在液氮浴中快速冷冻并解冻,抽真空三次,至内部压力为0 mbar并进行密封,将已经密封的反应体系从室温升温至120℃,保温3天,再降温至室温,经抽滤洗涤干燥制得。

[0009] 进一步的,苯并[1,2-b:3,4-b':5,6-b']三嗪吩-2,5,8-三醛和5,5'-二氨基-2,2'-联吡啶的物质的量比为2:3。

[0010] 进一步的,所述混合溶剂为均三甲苯和二氧六环,其体积比为1:1。

[0011] 进一步的,所用醋酸的浓度为3~6 M。

[0012] 进一步的,后功能修饰Pt的方法具体包括:将共价有机框架材料BTT-BPY-COF与六水合氯铂酸、甲醇混合超声并搅拌1.5~3h,将搅拌过后的溶液进行旋蒸,向得到的粉末中加入-18℃的低温甲醇与NaBH₄溶液,继续搅拌2~6h,洗涤得到Pt@BTT-BPY-COF。

[0013] 应用:所述的联吡啶基团连接的苯并三嗪吩基共价有机光催化材料Pt@BTT-BPY-COF在用于可见光驱动的光催化全分解水。

[0014] 本发明的有益效果在于:

[0015] 1) 本发明通过溶剂热法,在均三甲苯和二氧六环的混合溶剂中使苯并[1,2-b:3,4-b':5,6-b']三嗪吩-2,5,8-三醛和5,5'-二氨基-2,2'-联吡啶发生催化反应得到一种新型的联吡啶基团连接的苯并三嗪吩基共价有机框架材料,所制备的材料具有较多的微孔结构,较窄的带隙宽度与合适的能带结构,金属Pt负载在共价有机框架材料后,在可见光下可以进行光催化全分解水性能研究。

[0016] 2) 本发明的合成方法工艺条件与操作简单,可重复性强;所用到的化学试剂与设备价格合理其易于获得,适用性强,工业应用价值高,易于推广利用。

[0017] 3) 本发明制备的共价有机框架是一种结晶聚合物,由共价键连接起来的具有周期性网络结构的晶态多孔材料,具有明确的空隙结构,有序的孔道结构,较大比表面积(可以达到145.2873m²/g),均匀的孔径分布(孔径分布介于1~3nm之间),具有吸收一定波段可见光并激发电子的半导体特性。本发明选用的为具有联吡啶基团与三嗪吩基团的两种单体,形成的亚胺键具有水解的能力,与联吡啶单体的质子化共同提高了光催化效率,且该共价有机框架的结构单元具有刚性的 π 型骨架和多个反应位点,多个活性位点的协同相互作用,有效地促进了光生电荷的分离和转移,提高光催化性能,利用NaBH₄溶液将Pt负载到光催化材料上,该材料在利用太阳能且不加牺牲剂的同时以水为反应物光催化分解生成H₂和O₂方面具有很大的潜力。

附图说明

[0018] 图1:实施例1中BTT-BPY-COF的结构单元图;

[0019] 图2:实施例1中BTT-BPY-COF的X射线粉末衍射图;

[0020] 图3:实施例1中BTT-BPY-COF的傅里叶变换红外光谱图;

[0021] 图4:实施例1中BTT-BPY-COF的扫描电子显微镜图;

[0022] 图5:实施例1中BTT-BPY-COF的在77K条件下N₂吸附脱附等温曲线;

[0023] 图6:实施例1中BTT-BPY-COF的孔径分布图;

[0024] 图7:实施例2中Pt@BTT-BPY-COF的扫描电子显微镜图;

[0025] 图8:实施例3中Pt@BTT-BPY-COF的光催化全解水性能图;

[0026] 图9:实施例3中Pt@BTT-BPY-COF的光催化全解水性能循环图。

具体实施方式

[0027] 为了使本发明的目的、技术方案及优势更加清楚明白便于理解,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。可以理解,此处所描述的具体实施仅用于解释本发明,并不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以结合。

[0028] (1) 一种联吡啶基团连接的苯并三嗪吩基共价有机框架材料BTT-BPY-COF的合成方法,包括如下步骤:

[0029] 将苯并[1,2-b:3,4-b':5,6-b']三嗪吩-2,5,8-三醛(BTT)和5,5'-二氨基-2,2'-联吡啶(BPY)加入到均三甲苯和二氧六环的混合溶液中,并加入醋酸溶液做为催化剂,将溶液体系使用火焰密封后置于120℃烘箱中反应3天,经过抽滤洗涤干燥得到共价有机框架材料BTT-BPY-COF。

[0030] (2) Pt@BTT-BPY-COF的合成方法,包括如下步骤:

[0031] 将共价有机框架材料BTT-BPY-COF与六水合氯铂酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)、甲醇混合后超声并搅拌1.5~3h,将搅拌过后的溶液进行旋蒸,向得到的粉末中加入-18℃的甲醇与 $NaBH_4$ 溶液,继续搅拌2~6h,洗涤得到Pt@BTT-BPY-COF。

[0032] (3) Pt@BTT-BPY-COF在光催化全分解水方面的应用:

[0033] 将催化剂Pt@BTT-BPY-COF与去离子水放入反应器中,使反应体系处于真空状态,并对其搅拌,反应温度控制在20℃左右,以带有420nm截止滤光片的300W氙灯为光源进行光催化全分解水。使用气相色谱检测气体产量。

[0034] 实施例1

[0035] 一种联吡啶基团连接的苯并三嗪吩基共价有机框架材料BTT-BPY-COF的合成方法,具体合成步骤为:

[0036] 将苯并[1,2-b:3,4-b':5,6-b']三嗪吩-2,5,8-三醛(13.22mg,0.04 mmol)和5,5'-二氨基-2,2'-联吡啶(11.17 mg,0.06mmol)置于Pyrex管中(体积约5 mL,长20 cm,直径1 cm),加入0.5 mL的均三甲苯与0.5 mL的二氧六环超声处理20分钟,使其分散均匀,然后加入0.1 mL的6 M醋酸溶液。然后将Pyrex管在77K液氮浴中快速冷冻并解冻,抽真空三次,至0 mbar的内部压力并进行火焰密封。升温至室温后,将Pyrex管置于120℃的烘箱中反应3天。抽滤收集沉淀物,分别用二氯甲烷、丙酮、四氢呋喃洗涤三次,于60℃真空干燥过夜得到固体粉末BTT-BPY-COF。图1~6分别为BTT-BPY-COF的结构单元图、X射线粉末衍射图、傅里叶变换红外光谱图、扫描电子显微镜图、在77K条件下 N_2 吸附脱附等温曲线与孔径分布图。

[0037] 实施例2

[0038] 上述Pt@BTT-BPY-COF的合成方法,具体合成步骤为:

[0039] 将共价有机框架BTT-BPY-COFs(30mg)、10mg/mL氯铂酸溶液(90 μ L)、甲醇(3mL)混合溶液置于圆底烧瓶内超声20min,随后将混合溶液放置磁力搅拌器上搅拌1.5h,将搅拌过后的溶液进行旋蒸,得到含有Pt金属离子的BTT-BPY-COF,向得到的粉末中加入-18℃的甲醇(3mL)与1.5M $NaBH_4$ 溶液(1mL),将混合溶液搅拌2h,用大量的去离子水洗涤,放入60℃的真空干燥箱中干燥12h,得到 $NaBH_4$ 还原的Pt@BTT-BPY-COF,理论上计算得到Pt@BTT-BPY-COF中Pt的含量为1.0 wt%。图7为Pt@BTT-BPY-COF的扫描电子显微镜图,从图可看出负载Pt后并没有破坏BTT-BPY-COF的结构,BTT-BPY-COF负载前后都是由纳米线堆积起来的空心棒

状结构。

[0040] 实施例3

[0041] 共价有机框架材料Pt@BTT-BPY-COF在光催化全分解水应用,具体步骤为:

[0042] 称取20mg Pt@BTT-BPY-COF,加入50 mL去离子水,搅拌混合均匀,并在超声机超声20min,投入石英玻璃反应器。通过三次的抽真空,在真空状态下,以带有420nm截止滤光片的300W氙灯为光源照射4小时,用气相色谱检测光催化反应后的气体成分,以此来测试Pt@BTT-BPY-COF全分解水的性能。图8为Pt@BTT-BPY-COF的光催化全分解水性能图,从图中可看出经过四个小时后产生的氢气与氧气的量为2.28 μmol 与 1.10 μmol ,摩尔比约为2:1,图9为Pt@BTT-BPY-COF的光催化全分解水循环性能图,采用一小时为一次循环,从图中可看出经过八次循环后氢气与氧气的量仍然可以达到0.70 μmol 与 0.24 μmol ,能基本保持材料的催化活性。

[0043] 尽管本发明的内容已经通过上述优选实施例作了详细介绍,但应当认识到上述的描述不应该被认为是对本发明的限制。在本领域技术人员阅读了上述内容后,对于本发明的多种修改和替代都是显而易见的。因此,本发明的保护范围应由所附的权利要求来限定。

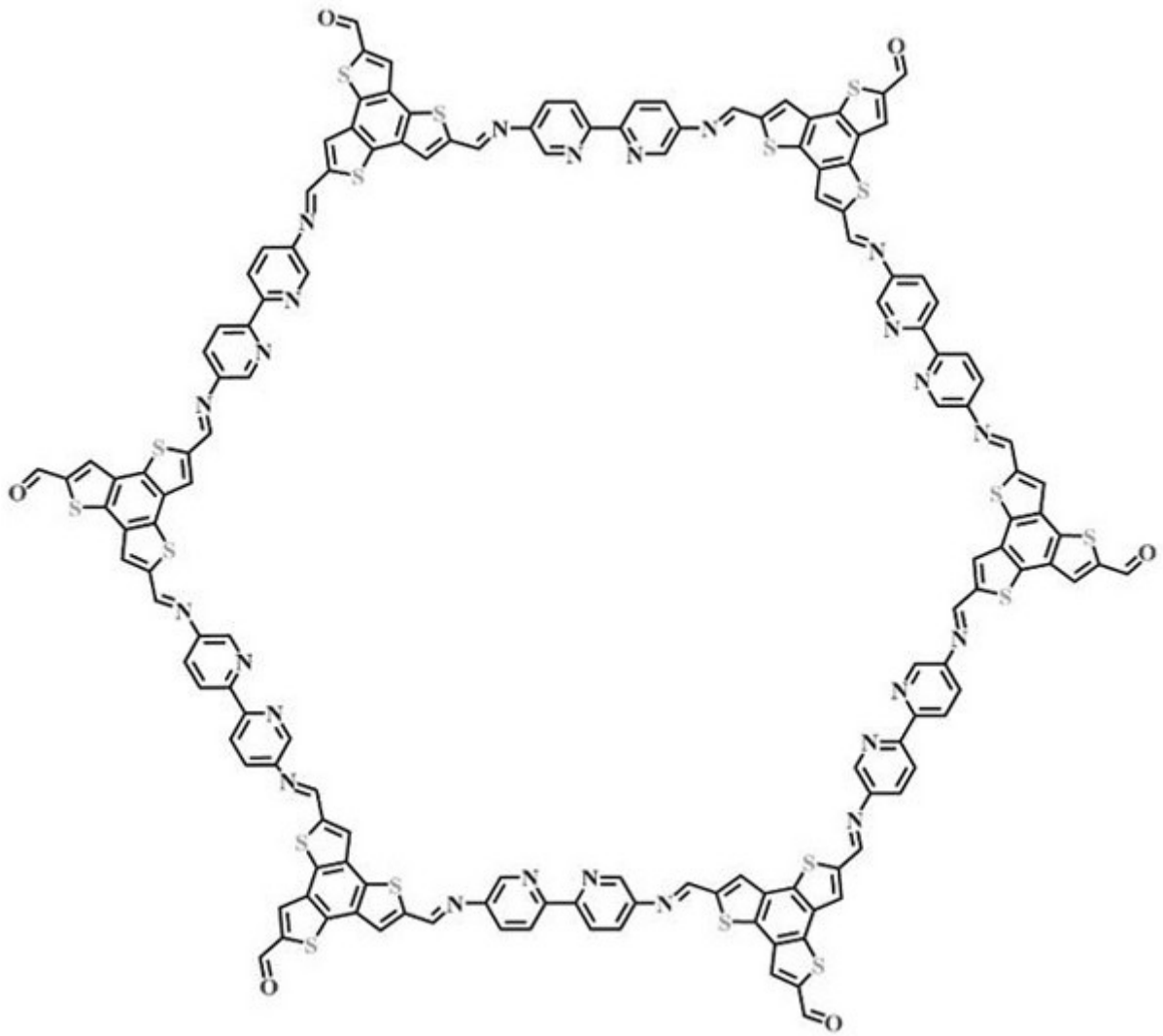


图1

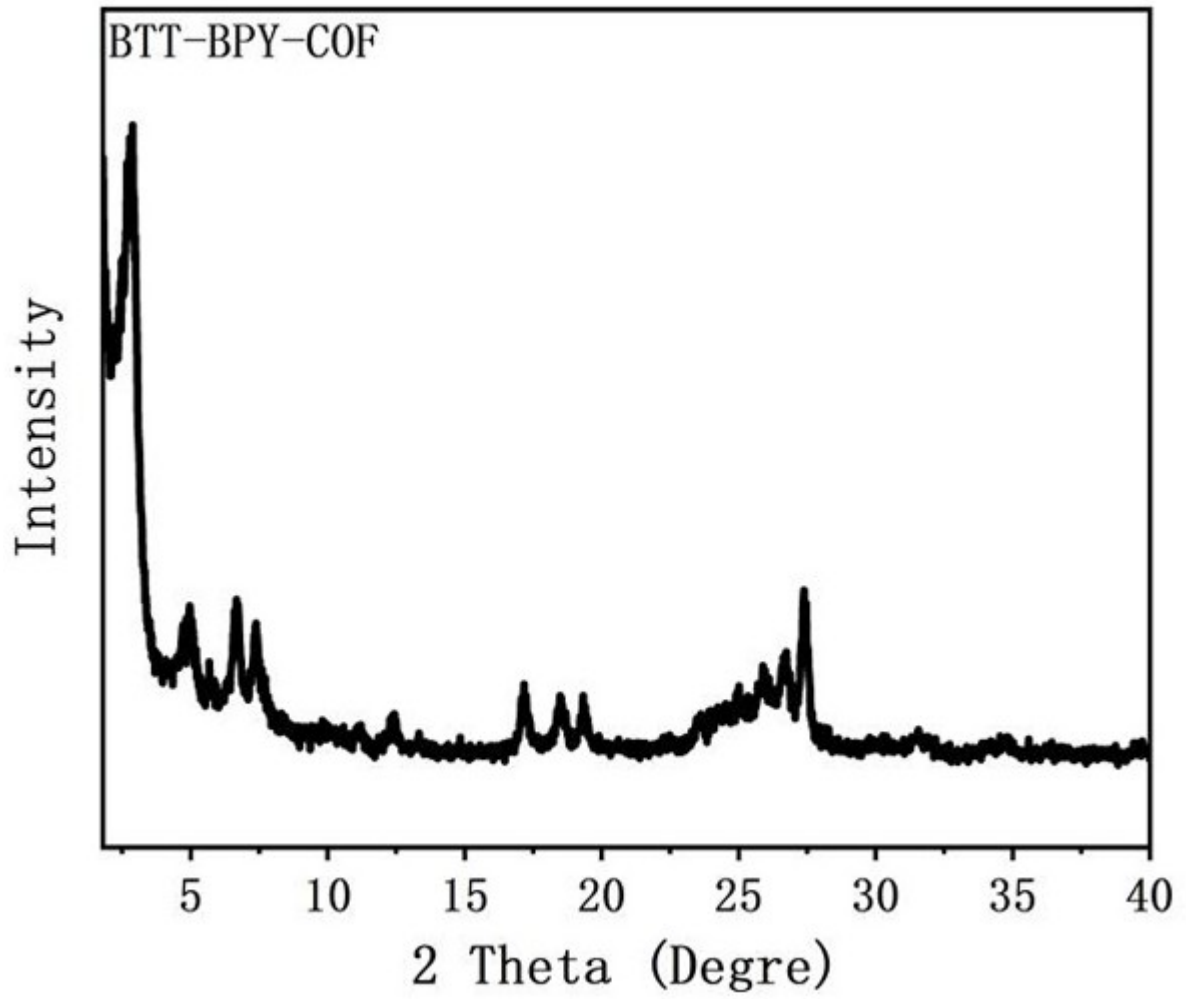


图2

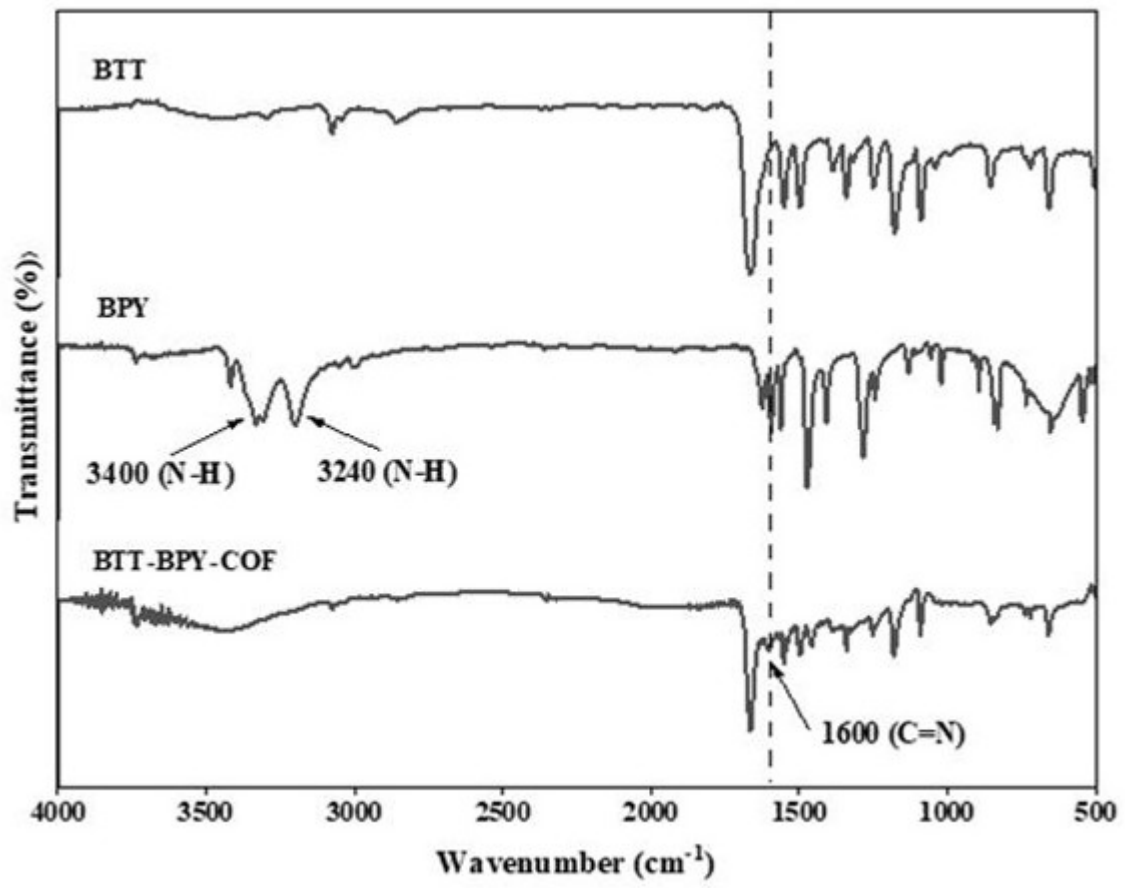


图3

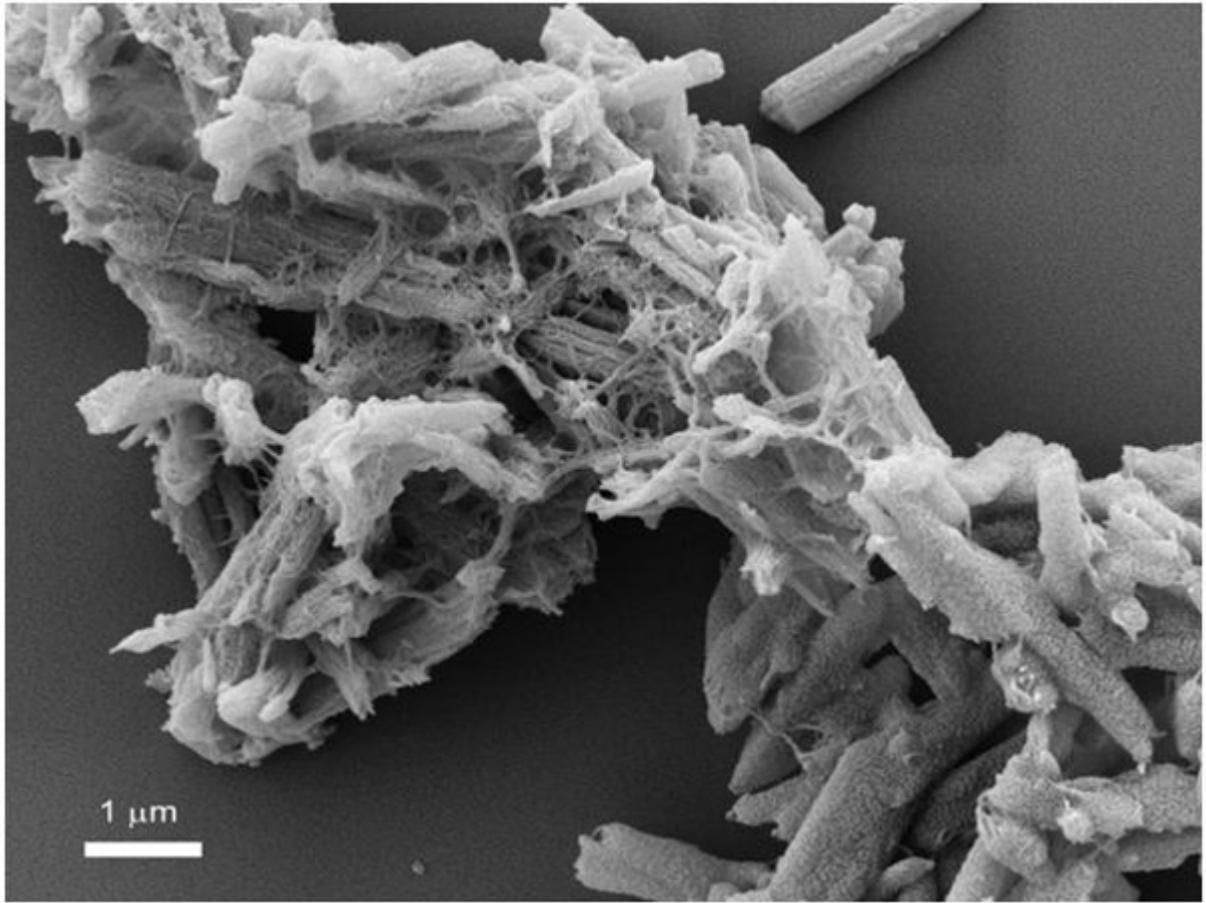


图4

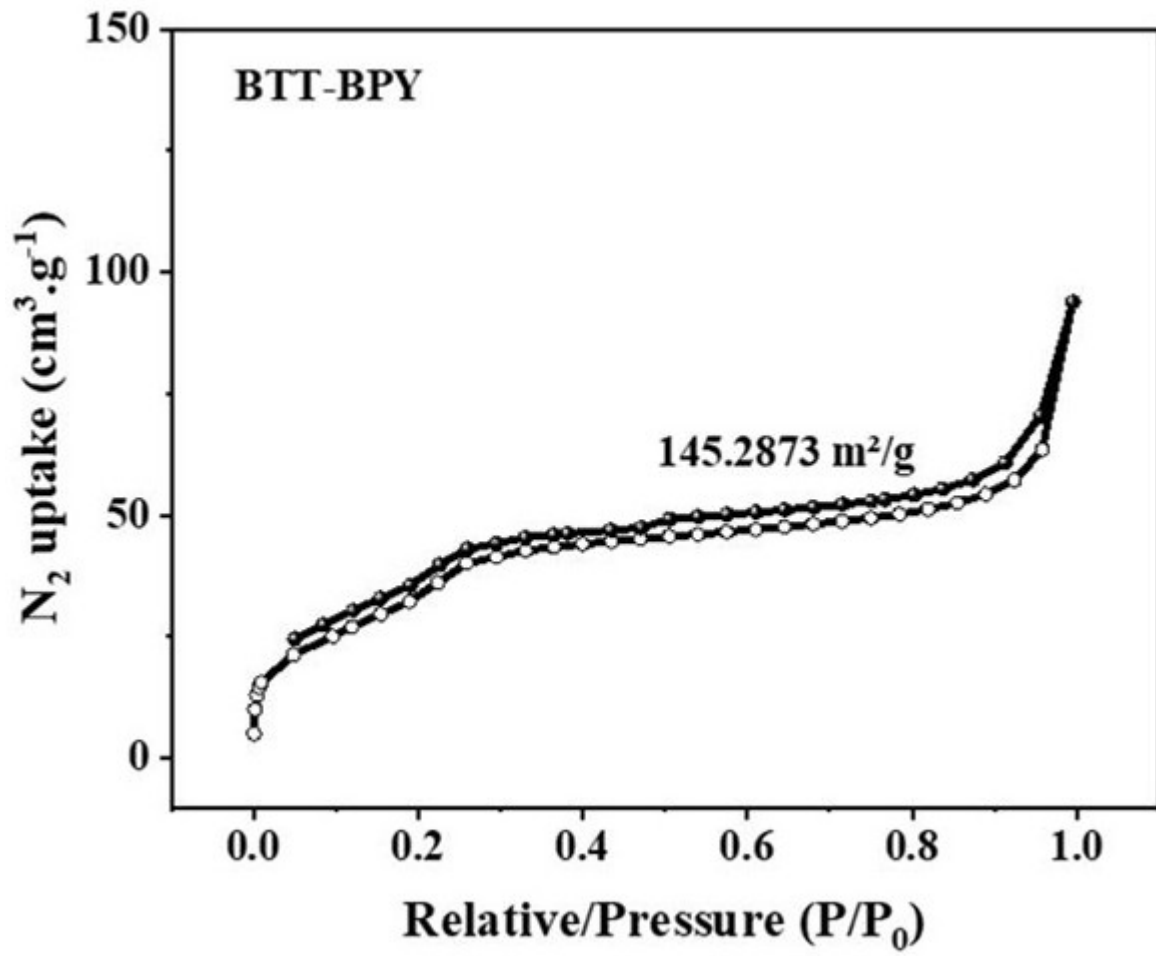


图5

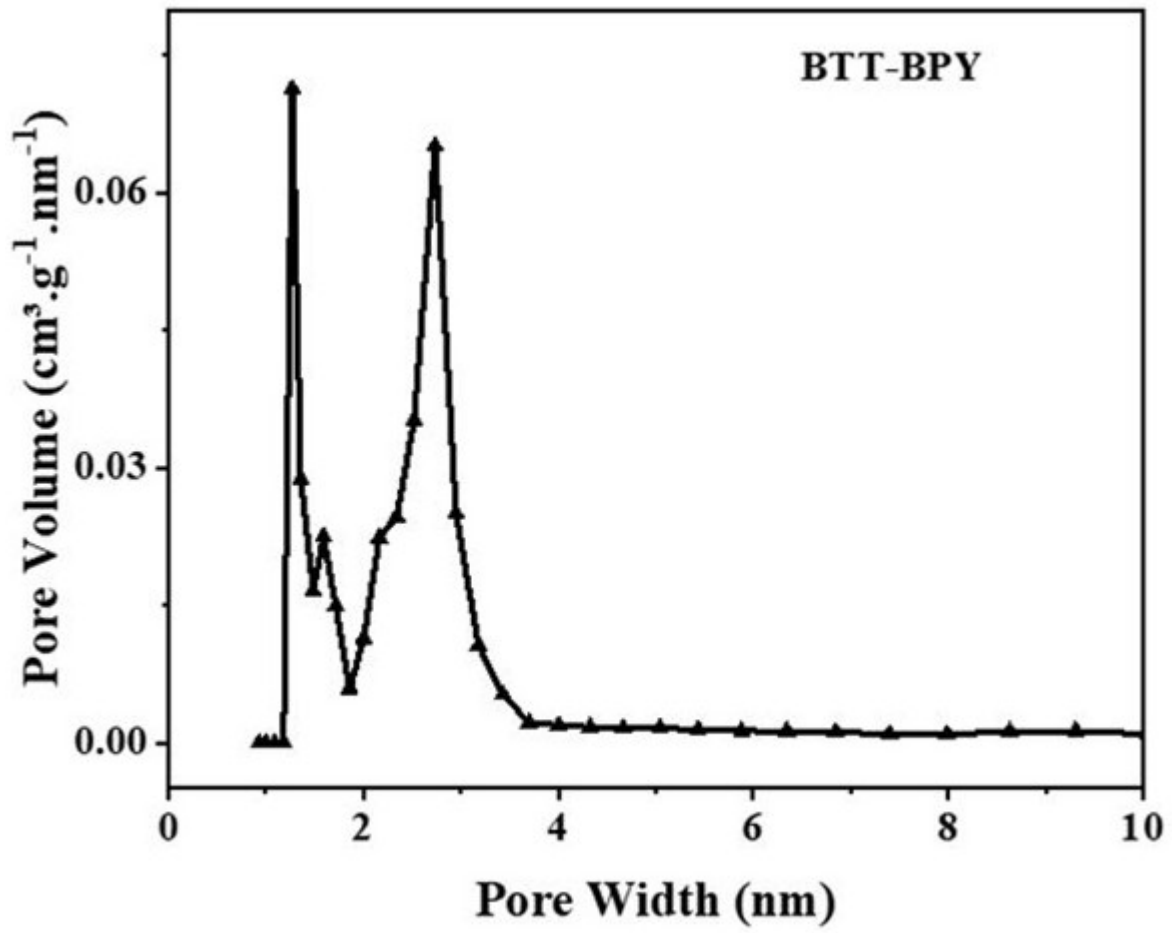


图6

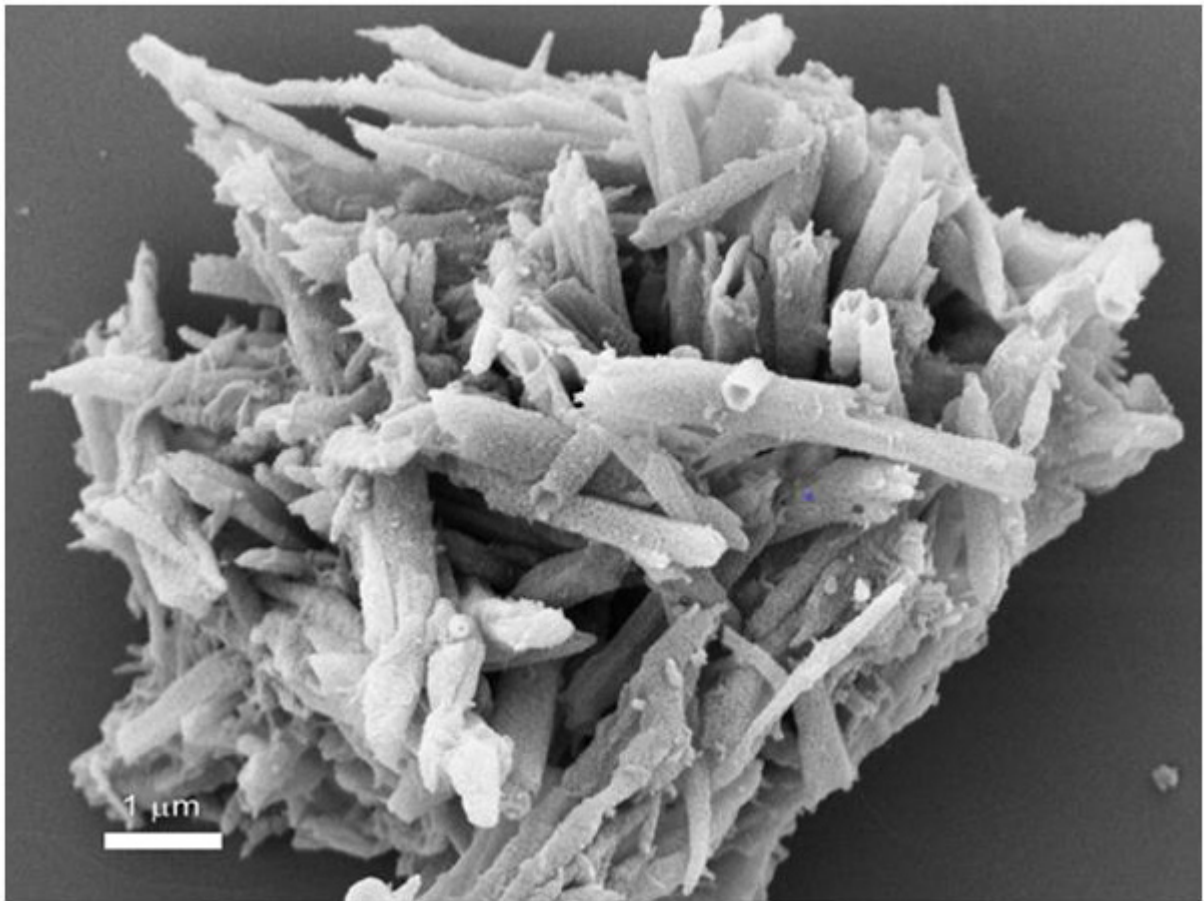


图7

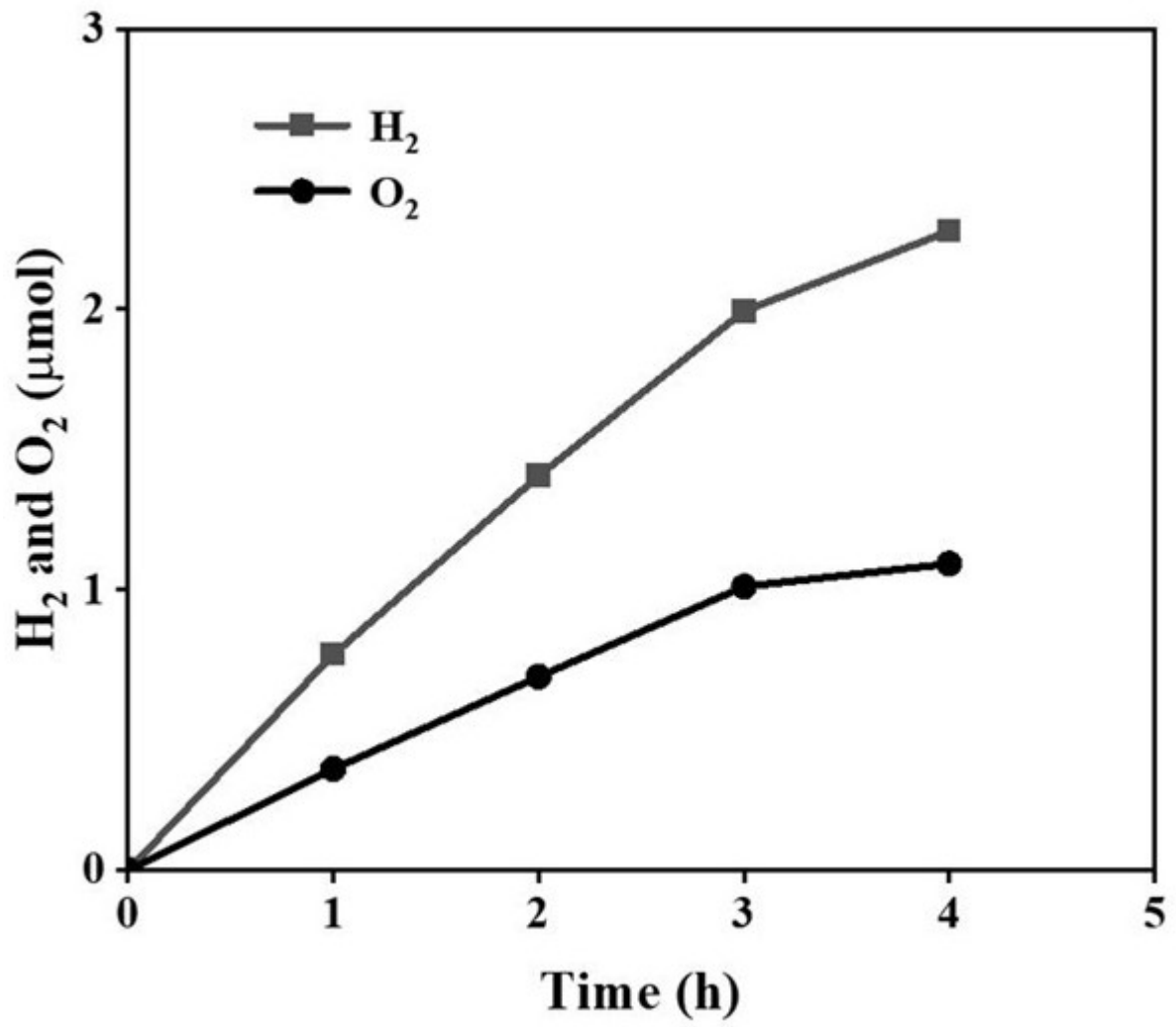


图8

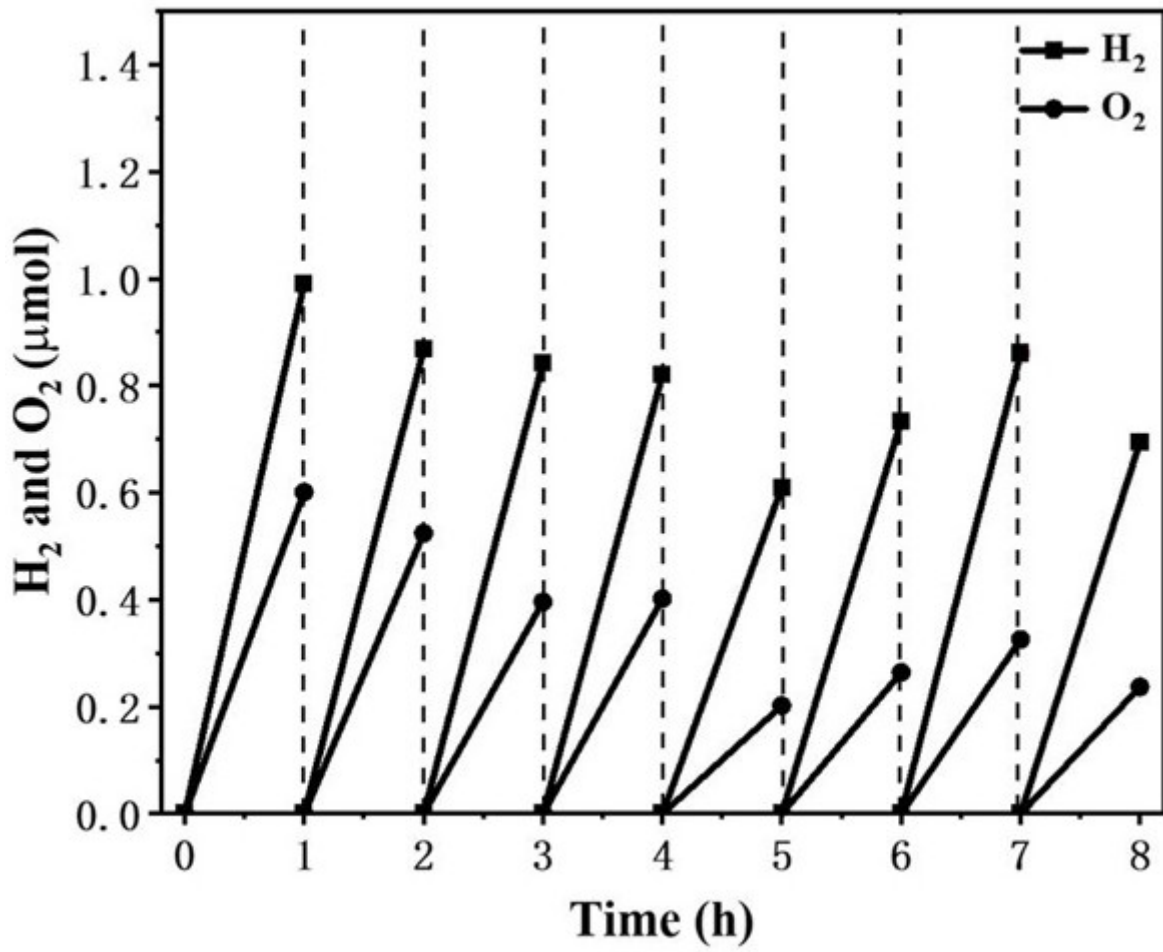


图9