



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114409917 A

(43) 申请公布日 2022.04.29

(21) 申请号 202210093719.9

(22) 申请日 2022.01.26

(71) 申请人 华中师范大学

地址 430079 湖北省武汉市洪山区珞喻路
152号

(72) 发明人 王金龙

(74) 专利代理机构 北京东方盛凡知识产权代理
事务所(普通合伙) 11562

代理人 程小芳

(51) Int. Cl.

C08G 83/00 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/66 (2006.01)

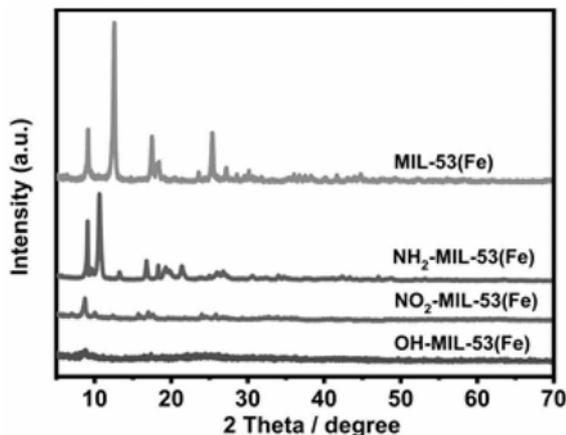
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种具有催化臭氧分解能力的抗湿性铁基金属有机框架材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种具有催化臭氧分解能力的抗湿性铁基金属有机框架材料及其制备方法和应用,属于环境保护技术领域,该方法将铁盐与有机配体溶解在N,N-二甲基甲酰胺中,搅拌溶解;所得溶液进行溶剂热反应;反应完成后,所得产物用N,N-二甲基甲酰胺洗涤,再置于甲醇中连续搅拌,之后离心收集、烘干,获得所述抗湿性铁基金属有机框架材料;本发明方法解决了传统MnO₂材料存在的催化分解臭氧效率高但抗湿性差、易失活的问题,同时利用铁基金属有机框架材料的良好分解性能,使所述复合材料能在室温下高效净化室内空气中的臭氧,且该复合材料的制备方法简单,成本低,不引入其他污染物。



1. 一种具有催化臭氧分解能力的抗湿性铁基金属有机框架材料的制备方法,其特征在于,以铁盐与有机配体为原料,经过溶剂热法制备而成;所述有机配体包括对苯二甲酸、2-氨基对苯二甲酸、硝基对苯二甲酸或2-羟基对苯二甲酸。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,具体包括以下步骤:

(1) 将铁盐与有机配体溶解在N,N-二甲基甲酰胺中,搅拌溶解;

(2) 将步骤(1)所得溶液进行溶剂热反应;

(3) 反应完成后,所得产物用N,N-二甲基甲酰胺洗涤,再置于甲醇中连续搅拌,之后离心收集、烘干,获得所述抗湿性铁基金属有机框架材料。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述铁盐为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述铁盐、有机配体和N,N-二甲基甲酰胺的质量比为1:1:130;所述搅拌溶解的时间为10-30min。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,在步骤(2)中,所述溶剂热反应在聚四氟乙烯内衬的反应釜中进行,反应温度为 150°C ,反应时间为6-24h。

6. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,在步骤(3)中,所述甲醇与步骤(1)中N,N-二甲基甲酰胺的体积比为1:4-10;所述连续搅拌的时间为24h;所述烘干为 60°C 条件下真空干燥12h。

7. 一种权利要求1-6任一项所述的制备方法制备得到的具有催化臭氧分解能力的抗湿性铁基金属有机框架材料。

8. 一种权利要求7所述的具有催化臭氧分解能力的抗湿性铁基金属有机框架材料在催化分解室内空气中臭氧的应用。

9. 根据权利要求8所述的应用,其特征在于,所述室内空气的相对湿度为3.1-66.6%。

10. 根据权利要求9所述的应用,其特征在于,所述室内空气中臭氧的初始浓度为4-5ppm,空气相对湿度为66.6%。

一种具有催化臭氧分解能力的抗湿性铁基金属有机框架材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及环境保护技术领域,特别是涉及一种具有催化臭氧分解能力的抗湿性铁基金属有机框架材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 近地面臭氧是影响环境空气质量的重要污染物,臭氧污染已经逐渐超越PM_{2.5}成为影响空气质量的污染源之一。挥发性有机污染物(VOCs)是臭氧产生的重要前体物质,虽然目前已经进行了一系列控制VOCs的措施,但短期内臭氧在大气环境仍会维持较高的浓度。

[0003] 由于人们近70%-90%的时间是在室内环境中度过的,因此应立即加强对室内O₃污染的关注。一方面,室外O₃可以通过新风系统直接进入室内;另一方面,室内狭窄空间也会有O₃产生,如室内静电通风系统、打印机旁、飞机客舱内、医院以及水处理厂等。研究人员尝试了各种方法来控制O₃的排放,包括物理和化学吸附、热分解、催化分解。其中催化法是一种高效、经济地消除室内空气O₃的简便方法。研究表明,锰基催化剂具有较高的催化效率,然而传统MnO₂材料存在抗湿性差、易失活的问题,使其不适于室内湿润空气的处理。

[0004] 金属有机框架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是一种新兴的多孔功能材料,MOFs材料是由无机金属离子或无机簇单元和有机配体通过配位键自组装形成的具有周期性立体网络结构晶体。与传统的无机材料相比,MOFs材料具有极高的孔隙率、超大的比表面积和有序的孔道结构,在传感、吸附、药物缓释及气体的储存等领域都有广泛的应用。MOFs材料在催化领域也显示出巨大的应用前景:(1)由于具有大的比表面积和孔隙率,有利于对反应底物的吸附,提高催化活性;(2)由于MOFs材料在结构及组成上多样,结构可剪裁性、可设计性、易调变等特点,从而可以根据实际需要来设计MOFs的结构、组成、孔道形状和大小,这是传统材料所无法比拟的;(3)高密度的金属位点,完全暴露在表面/孔道的金属离子可以提供100%的可利用率。基于以上特点可知MOFs材料是一类有潜力的催化剂,但是目前MOFs材料在臭氧催化分解领域方面的应用报道并不多。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种具有催化臭氧分解能力的抗湿性铁基金属有机框架材料及其制备方法和应用,以解决目前催化臭氧分解的纳米材料在高湿度下容易失活的问题,该铁基金属有机框架材料(Fe-MOFs)为MIL-53(Fe)系列材料,具有活性高、成本低、抗湿性好的优点,便于实际应用,且该纳米材料的制备方法简单,不会引入其他污染物,对于有效去除室内空气中的臭氧污染具有重要的实用价值。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供了如下方案:

[0007] 本发明提供一种具有催化臭氧分解能力的抗湿性铁基金属有机框架材料的制备方法,以铁盐与有机配体为原料,经过溶剂热法制备而成;所述有机配体包括对苯二甲酸、2-氨基对苯二甲酸、硝基对苯二甲酸或2-羟基对苯二甲酸。

[0008] 进一步地,所述制备方法具体包括以下步骤:

[0009] (1) 将铁盐与有机配体溶解在N,N-二甲基甲酰胺中,搅拌溶解;

[0010] (2) 将步骤(1)所得溶液进行溶剂热反应;

[0011] (3) 反应完成后,所得产物用N,N-二甲基甲酰胺洗涤,再置于甲醇中连续搅拌,之后离心收集、烘干,获得所述抗湿性铁基金属有机框架材料。

[0012] 进一步地,所述铁盐为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

[0013] 进一步地,在步骤(1)中,所述铁盐、有机配体和N,N-二甲基甲酰胺的质量比为1:1:130;所述搅拌溶解的时间为10-30min。

[0014] 进一步地,在步骤(2)中,所述溶剂热反应在聚四氟乙烯内衬的反应釜中进行,反应温度为 150°C ,反应时间为6-24h。

[0015] 进一步地,在步骤(3)中,所述甲醇与步骤(1)中N,N-二甲基甲酰胺的体积比为1:4-10;所述连续搅拌的时间为24h;所述烘干为 60°C 条件下真空干燥12h。

[0016] 本发明还提供一种上述的制备方法制备得到的具有催化臭氧分解能力的抗湿性铁基金属有机框架材料。

[0017] 本发明还提供一种上述的具有催化臭氧分解能力的抗湿性铁基金属有机框架材料在催化分解室内空气中臭氧的应用。

[0018] 进一步地,所述室内空气的相对湿度为3.1-66.6%。

[0019] 进一步地,所述室内空气中臭氧的初始浓度为4-5ppm,空气相对湿度为66.6%。

[0020] 本发明公开了以下技术效果:

[0021] (1) 本发明合成的MIL-53(Fe)系列材料,包括铁盐和有机配体,其以金属离子 Fe^{3+} 为节点(Nodes),以有机配体为连接子(Links),形成拓扑结构,其制备工艺简单,生产成本低,易于大规模生产。

[0022] (2) 与传统 MnO_2 材料相比,MIL-53(Fe)系列材料在催化分解臭氧中具有活性高、抗湿性好的优点,更经济实用。

[0023] (3) 本发明的MIL-53(Fe)系列材料可以在室温潮湿环境下快速去除臭氧,简单方便。

附图说明

[0024] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0025] 图1为实施例1-4合成的MIL-53(Fe)系列材料的XRD谱图;

[0026] 图2为实施例1-4合成的MIL-53(Fe)系列材料的FTIR谱图;

[0027] 图3为实施例1-4合成的MIL-53(Fe)系列材料的扫描电镜照片(SEM图);其中,(a) MIL-53(Fe);(b) NH_2 -MIL-53(Fe);(c) NO_2 -MIL-53(Fe);(d) OH-MIL-53(Fe);

[0028] 图4为实施例1-4合成的MIL-53(Fe)系列材料的吡啶红外光谱(Py-FTIR);其中,(a) MIL-53(Fe);(b) NH_2 -MIL-53(Fe);(c) NO_2 -MIL-53(Fe);(d) OH-MIL-53(Fe);

[0029] 图5为实施例1-4合成的MIL-53(Fe)系列材料的性能测试图;其中,(a) MIL-53

(Fe) ; (b) $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Fe)}$; (c) $\text{NO}_2\text{-MIL-53 (Fe)}$; (d) OH-MIL-53 (Fe) ;

[0030] 图6为 $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Fe)}$ 的催化反应机理测试;其中,(a)为MIL-53 (Fe) 系列材料原位红外测试图: $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Fe)}$ 的干、湿空气不同时段;(b)为 $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Fe)}$ 反应前后XRD谱图及其结构对比。

具体实施方式

[0031] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0032] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0033] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与本发明所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。

[0034] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本发明说明书和实施例仅是示例性的。

[0035] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0036] 实施例1

[0037] 将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、对苯二甲酸(H_2BDC)和DMF按摩尔比1:1:130混合,其中 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为1.3515g, H_2BDC 为0.821g,DMF为50mL,搅拌15min至溶液透明,将溶液转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中,采用溶剂热法,将反应釜密封后置于烘箱中,150℃下反应24h。待反应釜冷却至室温后,将含样品的沉淀物离心分离,用DMF清洗至少3遍以去除样品中可能残留的杂质成分。然后将样品于200mL甲醇中搅拌24h后离心收集,最后,所得样品在真空干燥箱60℃条件下干燥12h,记录样品为MIL-53 (Fe)。

[0038] 实施例2

[0039] 将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、2-氨基对苯二甲酸($\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$)和DMF按摩尔比1:1:130混合,其中 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为0.8g, $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$ 为0.359g,DMF为20mL,搅拌30min,将溶液转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中,采用溶剂热法,将反应釜密封后置于烘箱中,150℃下反应24h。待反应釜冷却至室温后,将含样品的沉淀物离心分离,用DMF清洗至少3遍以去除样品中可能残留的杂质成分。然后将样品于200mL甲醇中搅拌24h后离心收集,最后,所得样品需在真空干燥箱60℃条件下干燥12h,记录样品为 $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Fe)}$ 。

[0040] 实施例3

[0041] 将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、硝基对苯二甲酸($\text{H}_2\text{BDC-NO}_2$)和DMF按摩尔比1:1:130混合,其中

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为0.8g, $\text{H}_2\text{BDC}-\text{NO}_2$ 为0.418g, DMF为20mL, 搅拌30min, 将溶液转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 采用溶剂热法, 将反应釜密封后置于烘箱中, 150°C 下反应24h。待反应釜冷却至室温后, 将含样品的沉淀物离心分离, 用DMF清洗至少3遍以去除样品中可能残留的杂质成分。然后将样品于200mL甲醇中搅拌24h后离心收集, 最后, 所得样品需在真空干燥箱 60°C 条件下干燥12h, 记录样品为 $\text{NO}_2\text{-MIL-53}(\text{Fe})$ 。

[0042] 实施例4

[0043] 将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、2-羟基对苯二甲酸($\text{H}_2\text{BDC}-\text{OH}$)和DMF按摩尔比1:1:130混合, 其中 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为0.8g, $\text{H}_2\text{BDC}-\text{OH}$ 为0.361g, DMF为20mL, 搅拌30min, 将溶液转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 采用溶剂热法, 将反应釜密封后置于烘箱中, 150°C 下反应6h。待反应釜冷却至室温后, 将含样品的沉淀物离心分离, 用DMF清洗至少3遍以去除样品中可能残留的杂质成分。然后将样品于200mL甲醇中搅拌24h后离心收集, 最后, 所得样品需在真空干燥箱 60°C 条件下干燥12h, 记录样品为 $\text{OH-MIL-53}(\text{Fe})$ 。

[0044] 对实施例1-4中合成的MIL-53(Fe)系列材料进行表征, 结果如图1-4, 其中:

[0045] 图1为实施例1-4中合成的MIL-53(Fe)系列材料的XRD谱图, 可见其材料具有清晰可分辨和锐化的特征衍射峰, 表明制备的MIL-53(Fe)系列材料具有良好的结晶性。

[0046] 图2为MIL-53(Fe)系列材料的FTIR谱图, 氨基、硝基、羟基(NH_2 、 NO_2 、 OH)官能团的特征峰证明所合成的MIL-53(Fe)系列材料具有明显的官能团特性。

[0047] 图3为MIL-53(Fe)系列材料的扫描电镜照片(SEM图): (a) MIL-53(Fe); (b) $\text{NH}_2\text{-MIL-53}(\text{Fe})$; (c) $\text{NO}_2\text{-MIL-53}(\text{Fe})$; (d) $\text{OH-MIL-53}(\text{Fe})$; 微观形貌分析表明, MIL-53(Fe)的形貌显示为不规则结构; $\text{NH}_2\text{-MIL-53}(\text{Fe})$ 形貌则类似分布均匀的米粒状, 长度约 $1\mu\text{m}$, 分布密度较大, 表明所合成样品纯度较高, 杂质成分较少, 与其较好的催化性能有直接的联系; $\text{NO}_2\text{-MIL-53}(\text{Fe})$ 、 $\text{OH-MIL-53}(\text{Fe})$ 两种材料具有不寻常的簇状结构。

[0048] 图4为MIL-53(Fe)系列材料的吡啶红外光谱(Py-FTIR), (a) MIL-53(Fe); (b) $\text{NH}_2\text{-MIL-53}(\text{Fe})$; (c) $\text{NO}_2\text{-MIL-53}(\text{Fe})$; (d) $\text{OH-MIL-53}(\text{Fe})$; 分别通过 40 、 150 和 250°C 下的吡啶吸收峰温度确定峰(1068cm^{-1})的总酸, 中酸和强酸位点。如表1吡啶红外光谱测定的不同Fe-MOFs材料表面Lewis酸中心(LAS)的含量所示, 就总酸位而言, MIL-53(Fe)系列四种材料的酸度可按以下顺序排列: $\text{MIL-53}(\text{Fe}) > \text{NH}_2\text{-MIL-53}(\text{Fe}) > \text{OH-MIL-53}(\text{Fe}) > \text{NO}_2\text{-MIL-53}(\text{Fe})$ 。结合MIL-53(Fe)系列材料的臭氧分解性能测试, 推断样品在不同湿度对臭氧的分解效率受催化剂上LAS的影响, 而且并不是酸位越多越好, 而是要适中才能达到较好的效果。

[0049] 表1用Py-FTIR光谱测定了不同Fe-MOFs表面LAS的含量

样品	LAS 的含量 ($\mu\text{mol/g}$)		
	总酸	中酸	强酸
[0050] MIL-53(Fe)	44.66	27.25	17.66
$\text{NH}_2\text{-MIL-53}(\text{Fe})$	23.71	13.68	11.12
$\text{NO}_2\text{-MIL-53}(\text{Fe})$	3.64	0	0
$\text{OH-MIL-53}(\text{Fe})$	19.24	11.47	7.64

[0051] 试验例1

[0052] MIL-53 (Fe) 系列样品催化臭氧分解的性能测试将在自组装的测试装置中完成,整体采用固定床连续流反应器,由空气泵提供气体来源,经过分子筛、活性炭和硅胶净化管得到清洁的空气。质量流量计调节气路中的气体流量为1000mL/min,加湿瓶调节气路中的相对湿度(3.1%-66.6%),以8w紫外灯作为臭氧发生器用以产生臭氧,初始臭氧浓度为4-5ppm。在室温下测定实施例1~4所获得的样品催化臭氧分解实验,称取0.1g(颗粒大小范围在40-60目),装填于反应炉中的石英管(内径6mm)中,通过臭氧分析仪对气路中的臭氧浓度进行实时监测。催化剂分解臭氧的性能可以通过臭氧转化率展现。

[0053] 图5为MIL-53 (Fe) 系列材料的性能测试图,从图中可以看出,MIL-53 (Fe) 系列四种材料对臭氧的去除率都有随相对湿度的增加而升高的趋势,在各个相对湿度下均存在四种材料的效果对比: $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Fe)} > \text{NO}_2\text{-MIL-53 (Fe)} > \text{MIL-53 (Fe)} > \text{OH-MIL-53 (Fe)}$ 。当臭氧初始浓度约5ppm,相对湿度为66.6%时, $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Fe)}$ 对臭氧的去除效果最好,去除率一直维持在较高水平,反应时间9h,仍在95.4%左右。

[0054] 图6(a)为 $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Fe)}$ 的干、湿空气不同时段原位红外测试图,可以看出在2min内湿空气下, 900cm^{-1} 左右的峰强度稍弱,表明湿空气下臭氧与 $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Fe)}$ 一经接触立即反应,除此之外,红外吸收峰的形状和位置几乎没有变化;图6(b)为 $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Fe)}$ 反应前后XRD谱图及其结构对比;可以看出,湿空气下衍射峰由干空气条件下的 10.7° 移动到了 8.5° ,表明水分在 $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Fe)}$ 催化臭氧分解过程起到一定的作用,并给出了水分存在与否时 $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Fe)}$ 的结构模型差异,我们称之为“呼吸效应”。潮湿空气下 $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Fe)}$ 因为水的加入分子间结构打开,变得饱满立体,会暴露出更多的活性位点,从而促进臭氧分解,而干空气下 $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Fe)}$ 则因失去水分子而皱缩。

[0055] 根据上述方法制备出的复合净化材料,MIL-53 (Fe) 系列材料,可以应用于需要净化室内臭氧的空间内,不仅成本低廉,而且可以达到非常好的分解空气中臭氧的效果。

[0056] 以上所述的实施例仅是对本发明的优选方式进行描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案做出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。

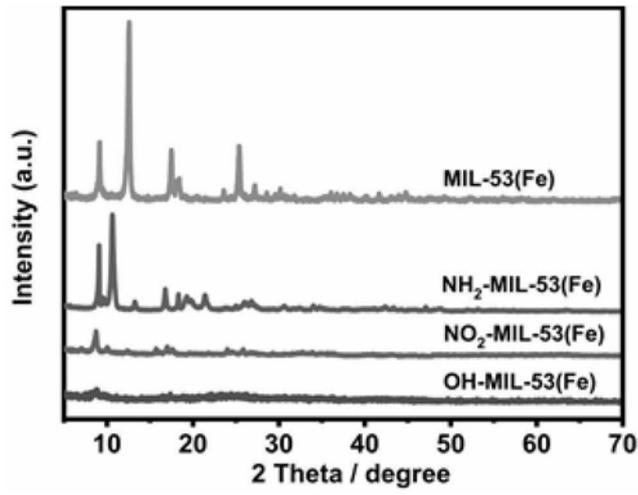


图1

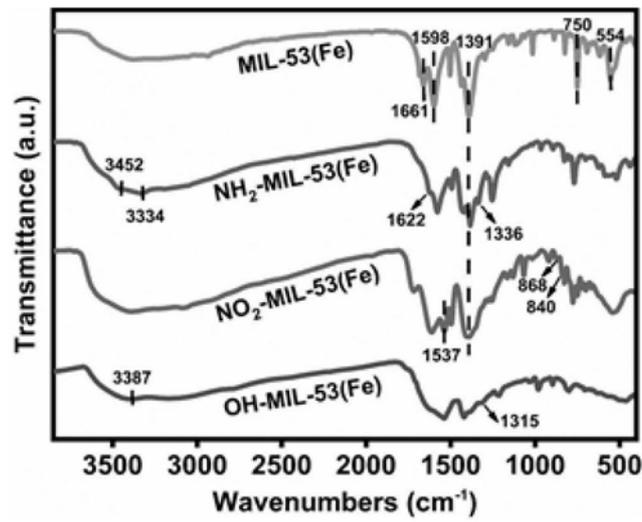


图2

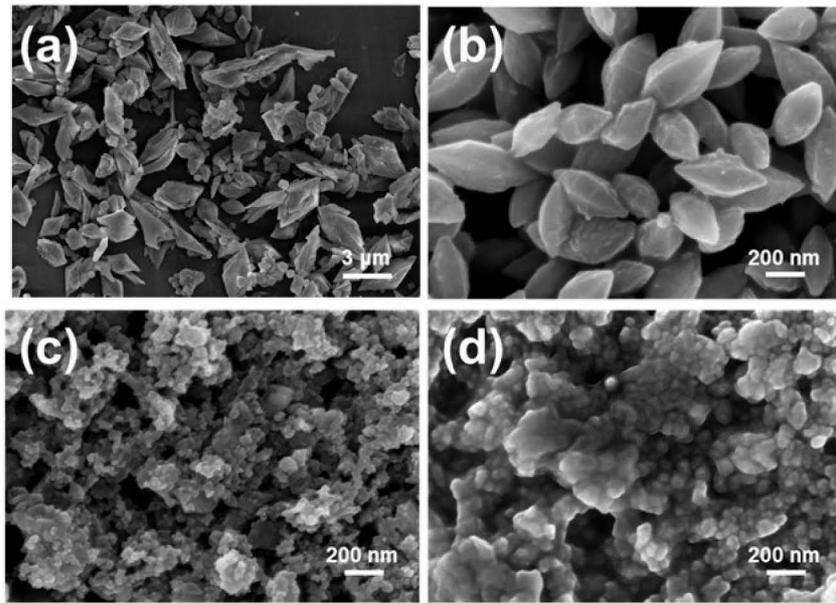


图3

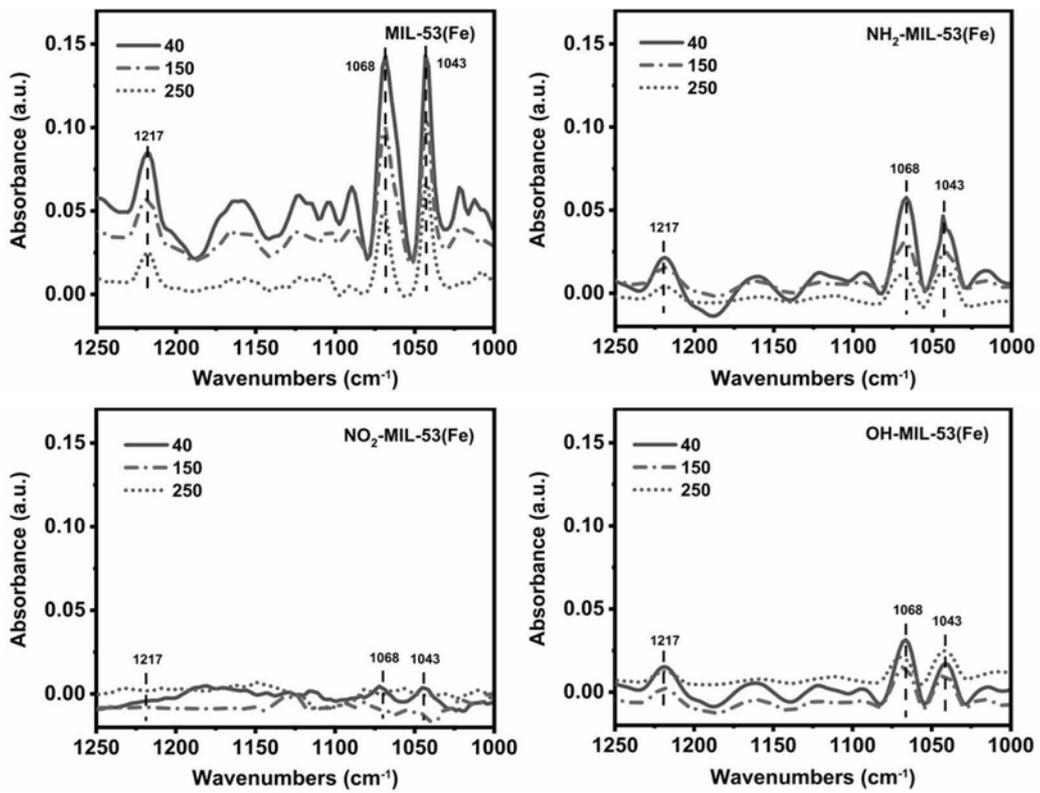


图4

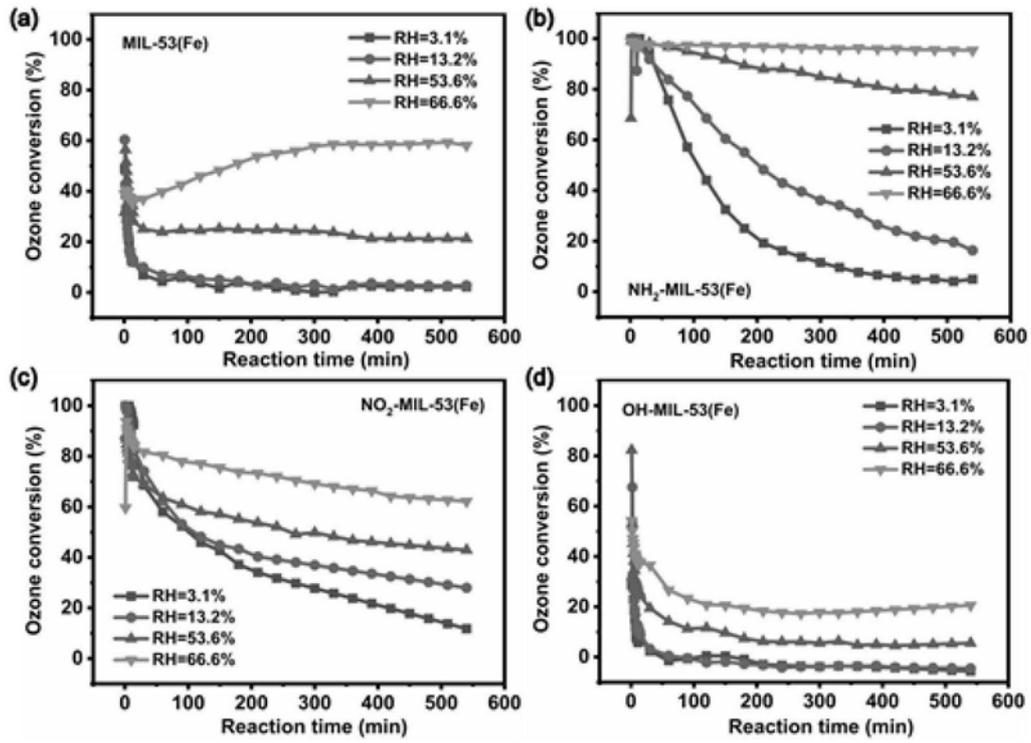


图5

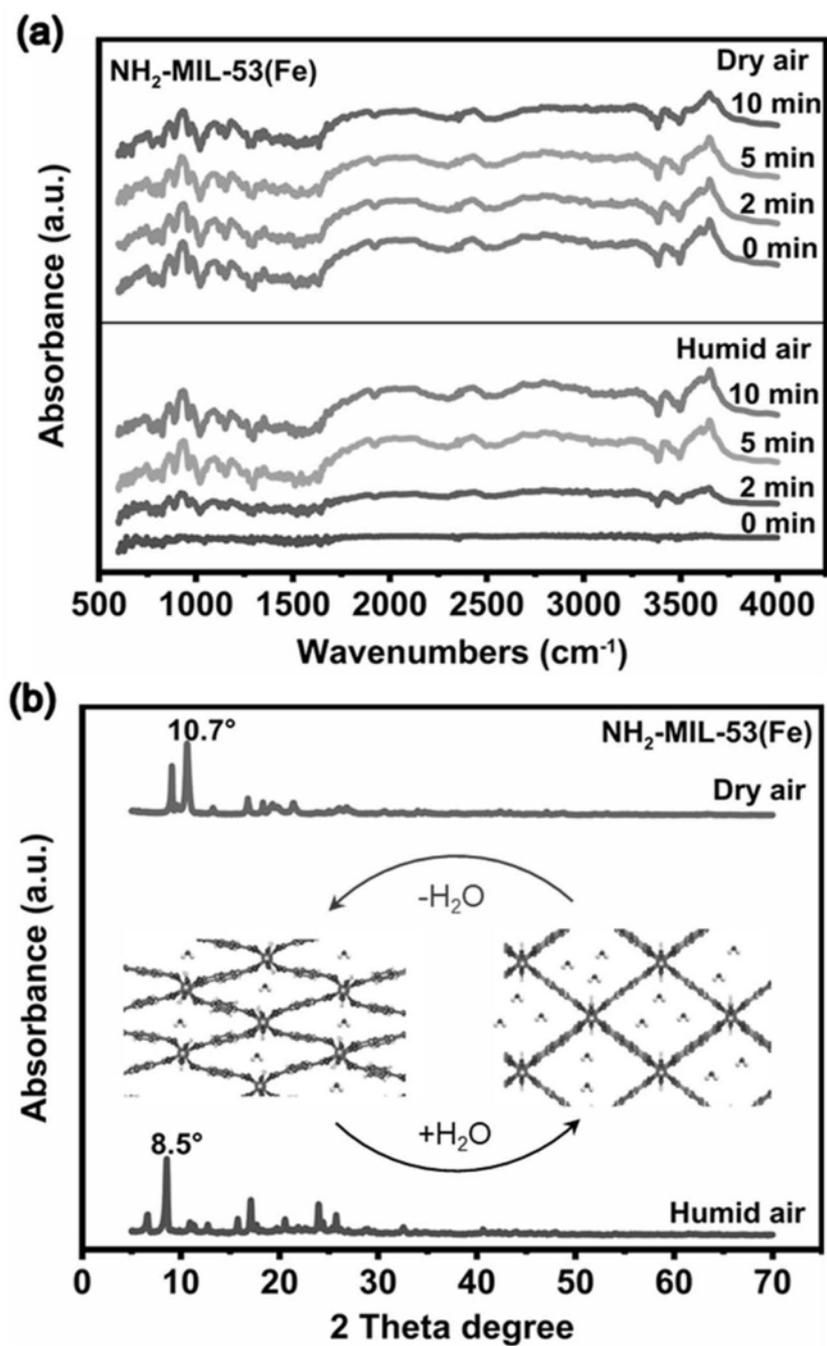


图6