

文章编号: 1000-324X(2002)03-0539-06

CuCl₄Pc/Y 纳米复合材料的制备、表征及其催化性能的研究

杨槐馨, 李瑞丰, 杜 君, 范彬彬, 谢克昌

(太原理工大学精细化工研究所—碳化学与化工国家重点实验室, 山西太原 030024)

摘 要: 用沸石合成法制备了 CuCl₄Pc/Y 分子筛纳米复合材料 (简称为 CuCl₄Pc/nano-Y), 考察了合成条件对纳米复合材料的粒度影响. 用 XRD、ICP、TG-DTA、TEM、FTIR、UV-vis 及催化反应等对其性能作了表征. 结果表明: 铜酞菁 (CuCl₄Pc) 经过水热晶化后, 部分被分装在纳米 Y 型分子筛的空腔中, 其催化氧化性能较普通 CuCl₄Pc/Y 分子筛复合材料有很大提高.

关 键 词: 铜酞菁; 分子筛; 纳米材料; 环己烷氧化反应

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

1 引言

金属酞菁化合物 (MPc) 是由中心金属离子及周围的大环体系组成, 具有独特的物理及化学性能. 采用模板剂和沸石合成两种不同的方法都可将 MPc 固定或封装于 Y 型分子筛空腔中, 得到 MPc/Y 分子筛复合材料. 这种复合材料独特的催化、光化学、电化学性能已得到广泛研究 [1~12].

“Ship-in-bottle” 纳米复合材料较普通粒度复合材料具有以下优越性. 首先, 粒度足够小的复合材料可以用来制备透明的胶体溶液, 给沸石包合材料的光谱研究带来极大的优越性. 其次, 电化学研究表明, 载体粒度的减小有利于增强固定或封装于分子筛中的络合物的电信号 [9,13]. 光化学研究也认为, 纳米分子筛有高的表体原子比, 作为光化学载体, 其电荷分离效率较传统的细晶粒分子筛有较大的提高 [14]. 第三, 其大的表面积, 短的晶内扩散通道有望解决 “ship-in-bottle” 复合材料制备及催化过程中的扩散问题, 提高络合物的负载量和反应的催化活性 [5,8,9]. 但鲜见有关 “ship-in-bottle” 纳米复合材料的研究报道 [14].

沸石合成法同模板剂合成法相比, 所固定或封装的金属配合物组成确定, 催化剂中不含未被配合的金属离子或配体 [8]. 对稳定性较差的纳米分子筛而言, 且可避免络合过程中可能引起的骨架破坏 [14].

本文采用沸石合成法制备了 CuCl₄Pc/nano-Y 分子筛纳米复合材料, 并利用 XRD、UV-vis、FTIR、ICP 及催化反应等手段对其进行了表征, 同时还探讨了合成条件对这一

收稿日期: 2001-05-17, 收到修改稿日期: 2001-09-10

基金项目: 国家自然科学基金 (29973028); 国家重点基础研究发展规划项目 (G200008009)

作者简介: 杨槐馨 (1974-), 女, 博士研究生.

复合材料粒度的影响及粒度对催化性能的影响.

2 实验

2.1 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ 分子筛纳米复合材料合成

将 11.58g NaOH 溶于 40mL 的去离子水, 加入 7mL 的 NaAlO_2 溶液 ($[\text{OH}^-]=10.0\text{mol/L}$, $[\text{Al}_2\text{O}_3]=2.2\text{mol/L}$), 混合均匀, 再将 33mL 的水玻璃 ($[\text{SiO}_2]=7.0\text{mol/L}$, $[\text{OH}^-]=4.1\text{mol/L}$) 加入, 再加入 20mL 去离子水, 振荡混合 1h, 将混合物密闭于衬有聚四氟乙烯垫的不锈钢反应釜, 升温至 68°C 静态放置 4h. 取出反应物, 冷却至室温, 得第一步反应混合物.

将 5g 硫酸铝 (分析纯) 溶于 10mL 去离子水中, 再加入 98% 的浓硫酸 1mL, 混合均匀后, 在搅拌下将其缓慢加入 50g 第一步反应混合物, 再将一定量的 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 配合物加入, 搅拌 1h 后, 密封于衬有聚四氟乙烯垫的不锈钢反应釜中, 升温于 98°C 静态晶化 30h, 取出产物. 此产物经丙酮、吡啶再丙酮抽提 120h, 90°C 下干燥 24h 后, 得所需样品.

Nano-Y 分子筛合成方法如上, 只是没有 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 配合物的加入, 其产物粒度为 $70\text{nm}^{[15]}$. $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{Y}$ 分子筛按文献 [16] 制备, 产物粒度为 550nm .

2.2 表征仪器

金属铜离子含量采用澳大利亚 LABTAM 8410 型等离子光谱仪 (Inductively Coupled Plasma Spectrometer(ICP)) 进行分析; X 衍射用日本理学 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 靶, Ni 滤波; 紫外漫反射光谱 (DRS) 测试用美国 PE 公司 Lambda Bio 40 紫外可见光谱仪; FTIR 用美国 PE 公司 1760 傅立叶红外光谱仪考察; 以日本 Hitachi-9000NA 透射电子显微镜 (TEM) 进行分子筛复合材料的晶粒大小及形貌分析用法国 SETARAM TG/DTA 92 分析仪进行热重 - 差热分析 (TG/DTA).

2.3 催化反应

将环己烷、溶剂、催化剂和 H_2O_2 依次加入自制密闭反应器中, 恒温下搅拌反应. 产物采用日本岛津 GC-9A 气相色谱仪进行分析.

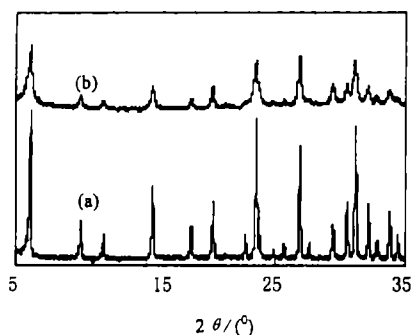


图 1 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ 及 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{Y}$ 合成样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ and $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{Y}$

(a) $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{Y}$ (b) $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$

3 结果和讨论

3.1 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ 分子筛纳米复合材料的物化性能

图 1 为合成的 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ 分子筛纳米复合材料的 XRD 衍射图. 从图 1 可见合成产物的 XRD 谱图同标准 Y 型分子筛谱图一致. 这说明, 所合成的纳米 Y 型分子筛在封装有 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 后, 其结构并未发生明显的变化, 且没有杂晶的生成. 由于合成产物平均粒径减小, 散射增大, 所合成的纳米 Y 型分子筛 XRD 衍射峰明显增宽, 这是纳米材料的一个典型特征^[14]. 依据谢乐方程, 采用 JADE5.0, 根据晶体的衍射峰增宽计算得出样品的平均晶粒大小为 $40\pm 7\text{nm}$.

图 2 为所合成的 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ 分子筛纳米复合材料经吡啶、丙酮抽提前后的 TEM 图. 由图 2 可见, 抽提前样品由于表面附着 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$, 晶粒的轮廓比较模糊, 其平均粒度为 60nm 左右. 抽提后, 可清晰地看到结晶完好的八面沸石晶粒, 其平均粒度为 70nm 左右, 表面未观察到 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 附着物的存在. 抽提后, 样品的晶粒大小较抽提前有所增大, 这是由于长时间的抽提导致较小晶粒流失. TEM 晶粒大小较谢乐方程计算平均晶粒较大是由于晶体 XRD 的衍射峰增宽, 除受平均粒径的影响外, 与晶体缺陷和表面应力也有联系. 所以谢乐方程平均晶粒大小一般小于其真实值^[14,17].

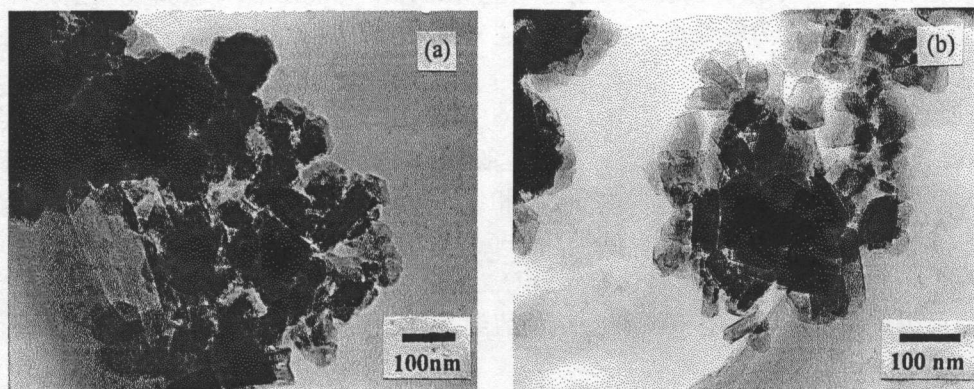


图 2 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ 样品抽提前后的 TEM 图

Fig. 2 TEM patterns of $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$

(a) Before extracted ; (b) After extracted

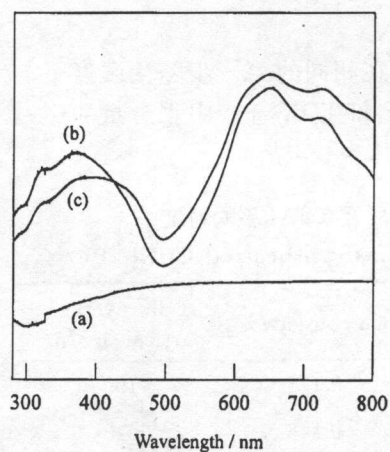


图 3 样品的紫外漫反射谱图

Fig. 3 Diffuse reflectance spectra of the samples

(a) Nano-Y; (b) Physical mixture of $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ and Nano-Y; (c) $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ after extracted

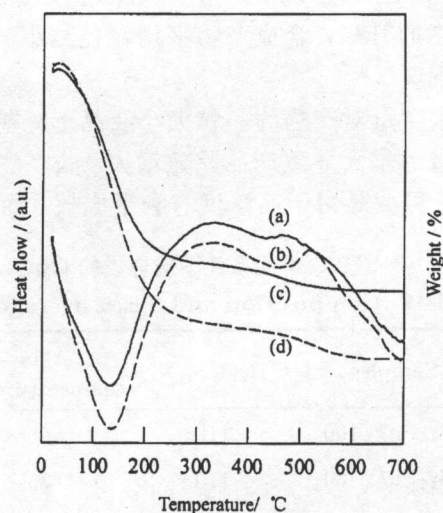


图 4 样品的 TG-DTA 谱图

Fig. 4 TG-DTA curves of the samples

(a) DTA curve of the physical mixture ; (b) DTA curve of $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ after extracted ; (c) TG curve of the physical mixture ; (d) TG curve of the $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ after extracted

充分抽提后的 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ 分子筛纳米复合材料的 FTIR 表征表明, 经抽提后

的 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ 仍显示出 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 配合物的特征吸收峰, 表明反应混合物中的部分 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 经过水热晶化后的确被封装在 Y 型分子筛空腔中. 与纳米 NaY 型分子筛相比较, $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ 分子筛的骨架振动吸收峰与纳米 NaY 相一致, 说明封装于 Y 型分子筛空腔中的 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 并未对所合成的分子筛骨架振动产生影响.

图 3 为 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 和纳米 Y 型分子筛的物理混合样品及 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ 纳米复合材料的 DRS 谱图. 同 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 和纳米 Y 型分子筛的物理混合样品相比较, $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ 中 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 的两个 ($\pi-\pi^*$) 特征吸收峰发生了明显的红移, 为 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 被封装在纳米 Y 型分子筛的空腔中提供了有力的证据. 普遍认为这是由于酞菁环太大, 其在较小的 Y 型分子筛超笼中发生扭曲所致^[7].

TG/DTA 结果表明 (图 4): 在 470~600°C 之间 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ 复合材料明显失重, 其 DTA 曲线则在 517°C 附近出现了一个对应的放热峰, 这是由于所含的 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 分解燃烧所致. 与 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 和纳米分子筛的混合物相比, $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ 复合材料 DTA 曲线中由 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 热分解引起的放热峰温度提高了近 50°C (由 467°C 附近提高至 517°C 附近), 此结果为 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ 复合材料中所含的 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 被封存在纳米 Y 型分子筛空腔中提供了有力的证据, 同时说明具有规则孔道结构的纳米分子筛可提高捕获或封存于其内的金属配合物的稳定性.

ICP 测定结果表明, 合成产物 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ 中 Cu 离子的含量为 0.115%, 即 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 配合物的含量为 1.213%.

3.2 粒度的控制

在本合成路线中, 第一步陈化的陈化温度对产物的晶粒大小有着很大的影响. 随着陈化温度的升高, 合成产物平均粒径减小, 但温度过高会使产物的结晶度降低, 且导致杂晶的出现.

水含量对产物的晶粒大小及晶形外貌也有很大的影响. 在相同的第一步陈化温度下, 水含量的增大导致产品晶粒增大, 长/宽比增加, 这与 TS-1 和 TON 合成中水含量的影响相似, 可能是由于高浓度有利于成核, 而低浓度更有利于晶体生长^[18].

表 1 不同条件下所合成的 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{Y}$ 复合材料的组成及 TEM 平均粒度

Table 1 Composition and TEM average particle size of the as synthesized $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{Y}$

Samples	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Aging temperature/°C	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Cu content/%	TEM average particle size/nm
$\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{Y100}$	110	68	3.28	0.121	100
$\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{Y430}$	110	35	3.23	0.148	430
$\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$	28	68	3.58	0.115	60
$\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{Y180}$	28	35	3.49	0.135	180

XRD、TEM 表明所合成的一系列不同粒度 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{Y}$ 分子筛复合材料在封装有 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 后, 其结构未发生明显的变化, 且没有杂晶的生成. TEM、UV-vis、FTIR、ICP、TG/DTA 结果表明此一系列不同粒度的超细复合材料中 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 都被封装在 Y 型分子筛空腔中.

表 1 为不同条件下所合成的一系列不同粒度 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{Y}$ 复合材料的 XRD、ICP 所测

的组成及 TEM 所测得的平均粒度.

3.3 不同催化剂的催化性能

表 2 为纯 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 、Nano-Y、一系列不同粒度的 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{Y}$ 型复合材料在环己烷氧化反应中的催化性能. 从表中可看到, 当 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 被封装在 Y 型分子筛的空腔中后, 其活性较封装前提高了 7 倍多. 这是由于当被封装在 Y 型分子筛的空腔中后, MPc 具有独特的位分离效应所致^[7]. 从表中还可看到, 随着分子筛粒度的减小, 催化剂的活性也有较大的提高, 这是因为粒度减小, 分子筛的表面积增大, 晶内扩散通道缩短, 更有利于反应物和产物扩散. 改变反应条件对催化剂的性能有很大的影响, 其中以溶剂效应最为显著, $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$ 复合材料在吡啶溶剂中的反应活性最高.

表 2 不同催化剂在环己烷氧化反应中的催化转化频率

Table 2 Catalytic TOF of different catalysts in cyclohexane oxidation

Catalysts	Solvents	TOF ¹⁾
nano-Y	Acetone	—
$\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$	Acetone	8.2
$\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{Y550}$	Acetone	60
$\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{Y430}$	Acetone	75
$\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{Y180}$	Acetone	91
$\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{Y100}$	Acetone	136
$\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$	Acetone	187
$\text{Cu Cl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$	Water	—
$\text{Cu Cl}_{14}\text{Pc}/\text{nano-Y}$	Pyridine	263

Reaction conditions: catalyst weight=0.1g, reaction time=10h; temperature=60°C;

cyclohexane=2g; cyclohexane: H_2O_2 (mol:mol)=1; solvent=acetone 10mL;

TOF=turnover frequency; moles of the converted cyclohexane per mole of metal in catalysts

epoxides: cyclohexanone and a low amount of cyclohexanol

4 结论

用沸石合成法制备了 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{Y}$ 分子筛纳米复合材料, 并通过调节第一步陈化温度及反应混合物的水含量可合成一系列不同粒度的 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}/\text{Y}$ 分子筛复合材料. XRD、TEM、ICP、TG-DTA、FTIR、UV-vis 测定表明 $\text{CuCl}_{14}\text{Pc}$ 被成功封装在纳米 Y 型分子筛空腔中. 环己烷氧化催化反应结果表明: 随着分子筛粒度的减小, 分子筛的表面积增大, 晶内扩散通道缩短, 更有利于反应物和产物扩散, 其活性也有较大程度的提高.

参考文献

- [1] Ichikawa M, Kimura T, Fukuoka A. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **84**: 335-342.
- [2] De Vos D E, Jacobs P A. *Catal. Today*, 2000, **57**: 105-114.
- [3] Ernst S, Traa Y, Deeg U. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **84**: 925-932

- [4] Thibault-Starzyk F, Paoton R F, Jacobs P A. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **84**: 1419-1424.
- [5] Balkus K J, Khanmamedova A K, Dixon K M, et al. *Appl. Catal., A*, 1996, **143**: 159-173.
- [6] Balkus K J, Eissa M, Levado R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**: 10753-10754.
- [7] Raja R, Ratnasamy P. *Catal. Lett.*, 1997, **48**: 1-10.
- [8] Balkus K J, et al. *Inorg. Chem.*, 1994, **33**: 67-72.
- [9] Vinod M P, Das T K, Chandwadkar A J, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 1999, **58**: 37-43.
- [10] Armengol E, Corma A, Fornes V. *Appl. Catal. A*, 1999, **181**: 305-312.
- [11] Seelan S, Sinha A K, Srinivas D, et al. *J. Mol. Catal. A*, 2000, **157**: 163-171.
- [12] Shevade S S, Raja R, Kotasthane A N. *Appl. Catal. A*, 1999, **18**: 243-249.
- [13] Bedioui F, Roue L, Devynck J, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **84**: 917-924.
- [14] Castagnola N B, Dutta P K. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 1096-1702.
- [15] Yang H X, Li R F, Fan B B, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2001, **135**: 187-187.
- [16] Fan B B, Li R F, Fan W B, et al. *Journal of Nature Gas Chemistry*, 2000, **9**(2): 157-163.
- [17] Cambor M A, Corma A, Valencia S. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **25**: 59-74.
- [18] Renzo F D. *Catalysis Today*, 1998, **41**: 37-40.

Preparation, Characterization and Catalytic Properties of CuCl₁₄PC/Y Nano-Composite

YANG Huai-Xin, LI Rui-Feng, DU Jun, FAN Bin-Bin, XIE Ke-Chang

(Institute of Special Chemicals, State Key Laboratory of C₁ Chemistry and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Well-crystallized CuCl₁₄PC/zeolite Y nano-composite of average particle size about 60nm (denoted as CuCl₁₄PC/nano-Y) was successfully synthesized via zeolite synthesis method. The integrity of the nano-zeolite host was confirmed by XRD and TEM. The CuCl₁₄PC complexes entrapped in the nano-hosts were characterized by XRD, TEM, FTIR, TG/DTA, ICP, and UV-vis. CuCl₁₄PC/Y samples with different particle sizes in micro-scale were also synthesized by adjusting the temperature and water content. CuCl₁₄PC in nano-Y exhibits the catalytic activity 3.1 times higher than CuCl₁₄PC in normal Y with particle size of 550nm for the liquid phase oxidation of cyclohexane with aqueous H₂O₂ due to bigger surface areas and shorter diffusion pathways.

Key words CuCl₁₄PC; zeolite; nanocrystalline; cyclohexane oxidation