

Pt/三苯胺酸卟啉酯纳米复合物的制备及光催化加氢反应

李 磊¹ 程满环¹ 杜玉扣¹ 李宝宗¹ 王筱梅² 杨 平^{*,1}

(¹ 苏州大学化学化工学院, 苏州 215123)

(² 苏州大学材料学院, 苏州 215021)

摘要: 采用乙二醇还原法,以三苯胺酸卟啉酯分子(TDPAPE)为稳定剂制备了 Pt/TDPAPE 纳米复合物。通过 UV-Vis、TEM、FTIR、XRD、荧光分析等方法对纳米复合物进行了表征。TDPAPE 通过卟啉环上的四个 N 原子与金属 Pt 纳米粒子配位, Pt/TDPAPE 纳米复合物在溶胶中及在反应过程中均具有很好的稳定性。采用 Pt/TDPAPE 纳米复合物作为催化剂,在光照下,利用光分解水产生的氢气直接还原间苯氧基苯甲醛生成间苯氧基苯甲醇,常压常温下反应 12 h 转化率可以达到 50%。

关键词: Pt; 三苯胺酸卟啉酯; 纳米复合物; 间苯氧基苯甲醛; 光催化

中图分类号: O614.82*3; O614.82*6; O643.32

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)02-0229-06

Platinum/TDPAPE Nanocomposite: Preparation and Photocatalytic Hydrogenation of *m*-Phenoxy Benzaldehyde

LI Lei¹ CHENG Man-Huan¹ DU Yu-Kou¹ LI Bao-Zong¹ WANG Xiao-Mei² YANG Ping^{*,1}

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215123)

(²College of Materials Science and Engineering, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215021)

Abstract: Platinum core-5,10,15,20-tetra-(4-diphenylaminobenzoic acid phenyl) porphyrinyl ester shell nanocomposite was prepared using a glycol reduction method. The nanocomposite was characterized with UV-Vis, TEM, FTIR, XRD, and fluorescence spectroscopy, respectively. The nanocomposite is stable both in the colloidal solution and in the reaction process since 5,10,15,20-tetra-(4-diphenylaminobenzoic acid phenyl) porphyrinyl ester (TDPAPE) can coordinate with Pt nanoparticles through four nitrogen atoms of porphyrin. When Pt/TDPAPE nanocomposite was used as a catalyst and EDTA as a sacrificial electron donor, hydrogen was produced from photodecomposition of water under irradiation of UV-Vis light. The hydrogen produced in-situ could be used as a reducing agent for catalytic hydrogenation of *m*-phenoxy benzaldehyde to *m*-phenoxy benzalcohol. The conversion of *m*-phenoxy benzaldehyde was ca 50% at ambient conditions.

Key words: Platinum; 5,10,15,20-tetra-(4-diphenylaminobenzoic acid phenyl) porphyrinyl ester; nanocomposite; *m*-phenoxy benzaldehyde; photocatalysis

自从 Nord 研究小组^[1]在上世纪中叶发现金属纳米粒子特殊催化性能后,具有纳米尺寸金属粒子的制备和催化作用引起人们极大的兴趣,相关报道日益增多。

采用高分子聚合物,如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、

聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醚(PVE)^[2-4]、聚酰胺型树枝型高分子(PAMAM)、聚苄基醚^[5-8]等为稳定剂,可合成多种不同的金属/有机分子纳米复合物。随着金属/有机分子纳米复合物中的金属粒子尺寸减小,粒子比表面积增大,可用于催化反应的活性中心增多,

收稿日期:2007-09-24。收修改稿日期:2007-12-04。

国家自然科学基金(No.20673075,50673070)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:pyang@suda.edu.cn; Tel: 0512-65880361

第一作者:李 磊,男,25 岁,在读硕士;研究方向:超细微金属/有机分子纳米复合物制备和光催化性能。

催化活性增强^[5-9]。研究还发现不仅金属/有机分子纳米复合物中的纳米粒子与催化性能有关,纳米复合物中的有机分子对催化作用也有巨大的影响。如采用 PAMAM 为稳定剂制备的贵金属纳米复合物,金属纳米粒子外围的 PAMAM 分子的代数变化可以明显改变催化剂活性和催化剂对反应底物的选择性^[10]。

共轭型大分子具有很好的吸收光能及电荷转移特性^[11-13],共轭大分子在光电功能材料等领域的应用已受到人们极大的关注。在共轭大分子适当部位引入能与金属相互作用的基团后,可以作为稳定剂制备金属/有机分子纳米复合物。这种金属/有机分

子纳米复合物可望作为光催化反应催化剂。通过改变共轭大分子结构可以调控金属/有机分子纳米复合物的光吸收、电荷转移等方面性能,从而改变其光催化性能。

本文报道 Pt/TDPAPE 纳米复合物的制备及其光催化反应性能,相关研究还未见报道。

1 实验部分

1.1 TDPAPE 分子的合成

TDPAPE 分子合成步骤^[14]如图 1 所示,产物经硅胶柱层析分离提纯,分子结构经元素分析,红外和 NMR 分析确定。

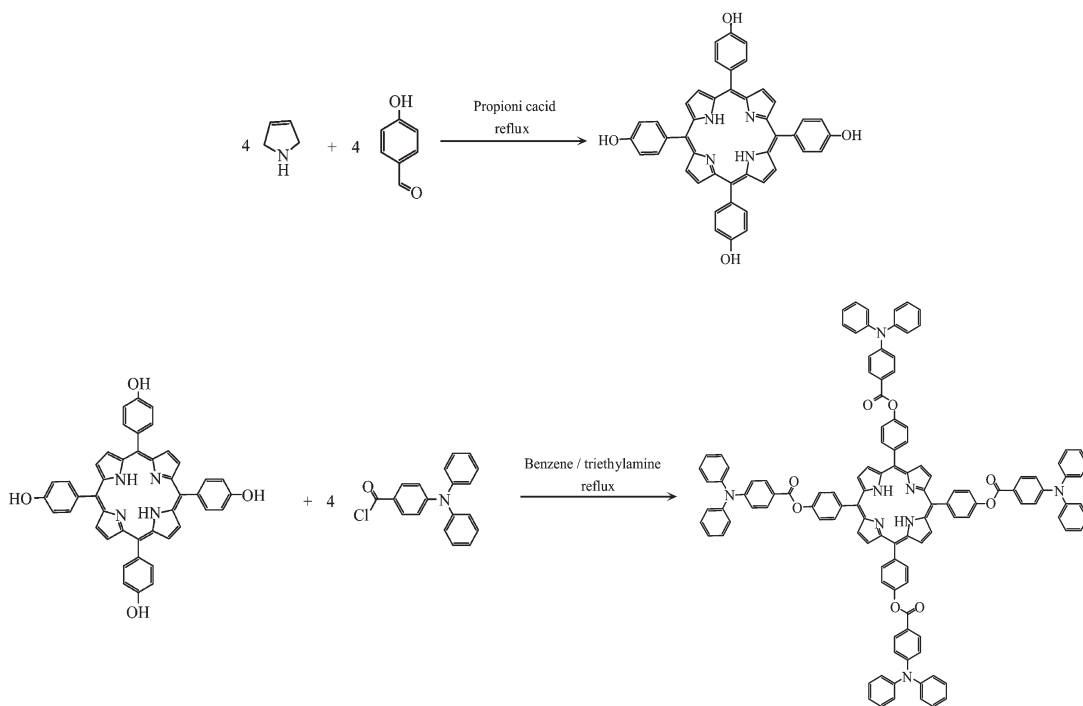


图 1 三苯胺酸卟啉酯分子的合成

Fig.1 Synthesis of TDPAPE

1.2 Pt/TDPAPE 纳米复合物的制备与表征

0.25 mL TDPAPE/ CHCl_3 溶液 ($7.723 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、0.75 mL H_2PtCl_6 乙醇溶液 ($7.732 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 与 9 mL 乙二醇在单口烧瓶中混合后,用稀氢氧化钠乙醇溶液将上述混合物溶液调至弱碱性(pH=9 左右),室温搅拌 20 min 后加热至 120 $^{\circ}\text{C}$,反应 1 h,溶液变成棕褐色后停止反应,制得 Pt 和 TDPAPE 物质的量比为 300 的纳米金属簇溶胶(记为 Pt@TDPAPE300)。用同样的方法可以制得 Pt 和 TDPAPE 物质的量比例为 10 至 600 的溶胶。

用 FEI 公司 Tecnai G² 20 透射电镜观测金属纳

米粒子的大小,工作电压 200 kV。金属溶胶浓缩后滴于玻璃片上,室温晾干,在日本理学 Rigaku D/max- γ B 型 X 射线粉末衍射仪上测定金属纳米粒子的结构。采用 Cu $K\alpha$ 为发射源,辐射源波长 $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$,电压 40 kV,电流 40 mA, Ni 滤波片,计数器为超能探测器, 2θ 角为 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$,扫描速度 $6^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$ 。金属溶胶减压蒸干后与 KBr 压片,在美国 Nicolet 公司 Magna-550 傅立叶变换红外仪上测定试样的 FTIR 谱图。在北京普析公司 TU1810 SPC 紫外可见光谱仪上检测金属溶胶, H_2PtCl_6 和 TDPAPE 的 UV-Vis 光谱。在英国 Edinburgh 公司的 FLS920 型荧

光光度计上检测金属溶胶与 TDPAPE 的荧光光谱。

1.3 光催化反应

光催化反应在 50 mL 石英三颈烧瓶中进行,反应烧瓶分别连接有滴液漏斗、导气管和冷凝管,冷凝管上端通过聚乙烯管与气相色谱六通阀相连。向 40 mL $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{水}/\text{乙醇}$ 混合溶剂($V_{\text{水}}:V_{\text{乙醇}}=6:50$; $\text{pH}=5$) 中加入 0.038 g EDTA、1.9 mL 的 Pt@TDPAPE300 溶胶($2.6\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),混合均匀后加入到滴液漏斗中。反应前先将反应系统抽真空,充入高纯 N_2 ,反复 3 次,以排除体系中的空气。反应液由滴液漏斗加入到石英瓶后,磁搅拌下,在紫外光照射下反应。每隔一定时间通过六通阀定量取样,在 GC-102AT 色谱仪上检测产生的氢气。色谱检测条件:GDX-1 不锈钢填充柱,柱长 2 m,柱箱温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$,进样器温度 $120\text{ }^\circ\text{C}$,热导检测器($120\text{ }^\circ\text{C}$),氦气为载气(99.99%),流速为 $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

向上述体系中加入 0.2 g 间苯氧基苯甲醛(简称为醚醛),与光生氢气进行加氢反应生成间苯氧基苯甲醇(简称醚醇)。每隔一定时间在 N_2 气保护下用微量进样器定量取样,稀释后,以混合溶剂为参比,在紫外可见光谱仪上检测醚醛吸光度变化,测试波长 $200\sim 600 \text{ nm}$ 。

在氙灯和三颈烧瓶之间插入滤光片(透光范围分别为: $320\sim 380 \text{ nm}$ 、 $380\sim 420 \text{ nm}$),检测不同波长的光催化反应。

2 结果与讨论

2.1 Pt/TDPAPE 纳米复合物制备

氯铂酸和稳定剂 TDPAPE 混合后体系呈淡黄色,升温至 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 后,溶液由淡黄色逐渐变成棕黄色,然后迅速变为棕褐色。图 2 为氯铂酸、TDPAPE 和 Pt@TDPAPE300 纳米复合物的紫外-可见光谱图。氯铂酸在 273 nm 处吸收峰可以归属为氯铂酸根离子中配体与金属离子之间的电荷迁移(LMCT)^[15]; TDPAPE 在 $500\sim 700 \text{ nm}$ 间的吸收峰为卟啉核的吸收, 420 nm 处吸收峰为分子外围基团三苯胺的吸收^[14]。升温反应至溶液变色后,氯铂酸溶液在 273 nm 处吸收峰消失,表明氯铂酸被还原成金属。实验表明金属 Pt 与 TDPAPE 可以在 10 到 600(物质的量之比)的范围内形成稳定纳米金属溶胶,室温下放置数月不会发生聚沉。在这范围之外,金属/TDPAPE 比例过低时,难以形成纳米金属复合物;当金属/TDPAPE 比例过高时,纳米粒子表面没有足够的稳

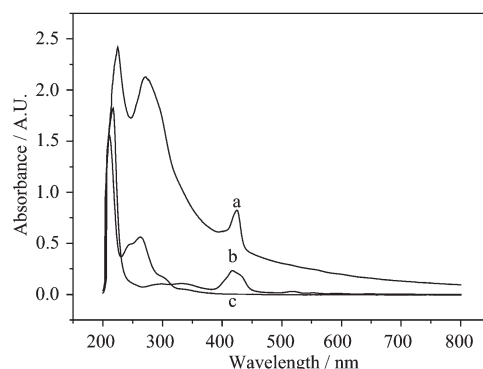


图2 Pt@TDPAPE300 纳米复合物, TDPAPE, 氯铂酸紫外光谱图

Fig.2 UV-Vis spectra of Pt@TDPAPE300 nanocomposite (a), TDPAPE (b) and H_2PtCl_6 (c)

定剂,制得的纳米金属复合物不稳定,室温下数天内即会发生金属纳米粒子聚集而沉降。 Pt/TDPAPE 纳米复合物溶胶随着金属 Pt 含量增大颜色逐渐加深。

2.2 Pt@TDPAPE 纳米复合物的表征

将 Pt@TDPAPE300 纳米复合物溶胶稀释后,滴加到覆盖有炭膜的铜网上,自然晾干后在透射电镜下观察颗粒大小。图 3 是 Pt@TDPAPE300 的 TEM

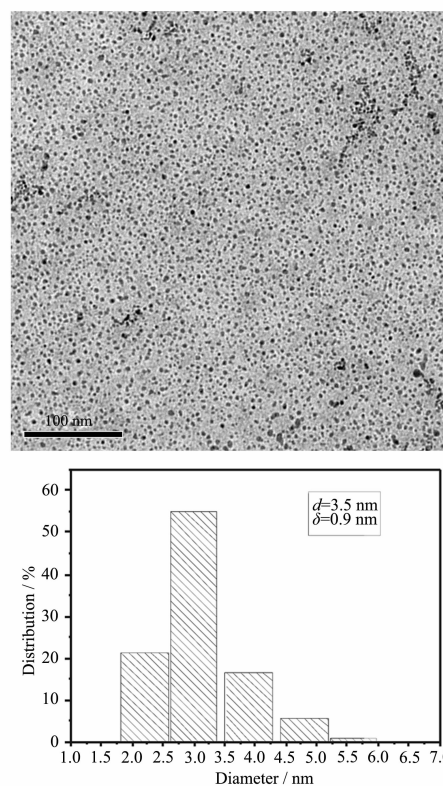


图3 Pt@TDPAPE300 纳米复合物的 TEM 照片和粒径分布图

Fig.3 TEM image and core-size histograms of Pt@TDPAPE300

照片和粒径分布图。Pt@TDDAPE300 的粒径为 1~6 nm, 平均粒径为 3.5 ± 0.9 nm。纳米复合物的粒径与制备时 Pt/TDDAPE 比例有关, 在可以获得稳定的纳米复合物的条件下, Pt/TDDAPE 比例越高, 制得的纳米复合物粒径越大。Pt@TDDAPE300 的粉末 X-射线衍射峰(图 4 曲线 a)与金属 Pt 的标准峰相对应, 表明形成了 Pt 的金属纳米粒子; 当金属 Pt 与稳定剂 TDDAPE 物质的量比例低于 10 时, XRD 图没有出现 Pt 的衍射峰(图 4 曲线 b)。

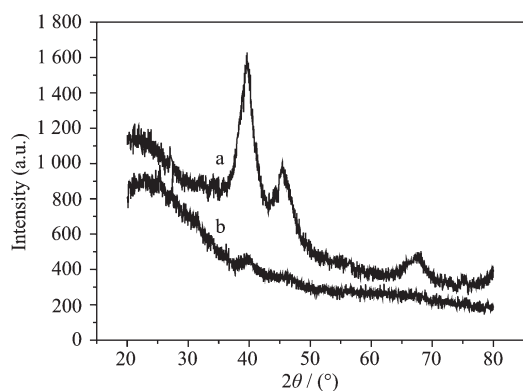


图 4 Pt@TDDAPE300 纳米复合物和 Pt@TDDAPE1 的 XRD 图

Fig.4 XRD pattern of Pt@TDDAPE300 and Pt@TDDAPE1

图 5 是 TDDAPE、Pt@TDDAPE300 的溶胶的红外谱图。TDDAPE 分子在 1475 cm^{-1} 处的红外吸收峰与 TDDAPE 分子中的 C=N 伸缩振动相对应, 在形成溶胶后 C=N 伸缩振动峰明显减弱并向低波数方向移动, 表明 TDDAPE 中的 N 与金属 Pt 发生了配位^[16]。TDDAPE 分子的吡啶环上有 4 个 N 可与金属纳米粒子作用, 稳定剂与纳米粒子之间有较强的相互作用, 因而制得的金属纳米复合物具有较好的

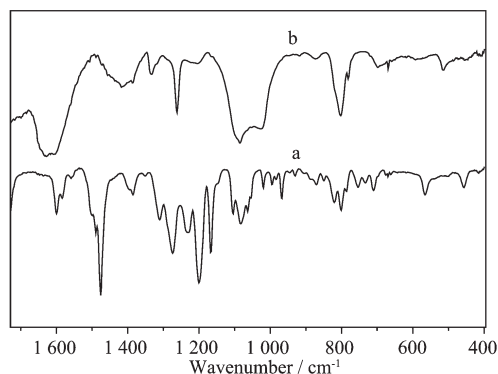


图 5 TDDAPE 和 Pt@TDDAPE300 的红外光谱

Fig.5 IR spectra of TDDAPE (a) and Pt@TDDAPE300 (b)

稳定性。

TDDAPE 溶液和 Pt@TDDAPE300 溶胶用 260 nm 波长光激发的荧光谱如图 6 所示, TDDAPE 溶液在 300 nm 和 600 nm 附近有较强的荧光发射, 但 Pt@TDDAPE300 溶胶存在明显荧光猝灭现象。用 420 nm 波长光激发的荧光谱图如图 7 所示, Pt@TDDAPE300 溶胶的荧光发射强度明显降低。Pt@TDDAPE300 溶胶的荧光猝灭现象表明在稳定剂 TDDAPE 和 Pt 纳米粒子之间发生了电子的转移。

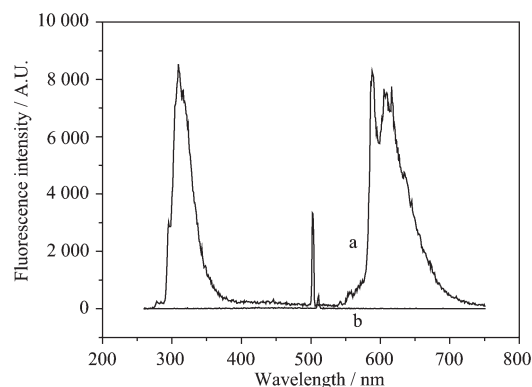


图 6 TDDAPE 和 Pt@TDDAPE300 的荧光光谱 (260 nm 激发)

Fig.6 Fluorescence spectra of TDDAPE (a) and Pt@TDDAPE300 (b) irradiated at 260 nm

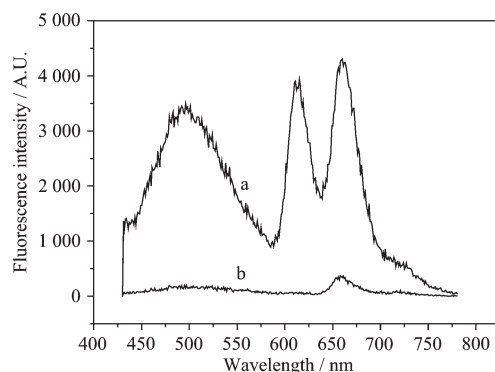


图 7 TDDAPE 和 Pt@TDDAPE300 的荧光光谱 (420 nm 激发)

Fig.7 Fluorescence spectra of TDDAPE (a) and Pt@TDDAPE300 (b) irradiated at 420 nm

2.3 光催化反应

在光照下, 含有 EDTA、Pt@TDDAPE300 溶胶的反应体系有氢气放出, 随着光照时间增加, 氢气量增加。空白实验表明, 当体系中不加入 Pt@TDDAPE300 溶胶时, 在光照下没有氢气产生。同样, 以 Pt/PVP 纳米粒子代替 Pt@TDDAPE300 时, 光照 10 h 也未能检测到氢气。在光照过程中, TDDAPE 分子吸收光照能

量,成为激发态分子 TDPAPE*,激发态分子将电子传递给 Pt 纳米粒子,水分子接受 Pt 纳米粒子上的电子被还原成氢气。EDTA 分子将电子传给氧化态 TDPAPE 分子使之被还原成零价态分子,失去电子的 EDTA 分子本身经过渡态 EDTA⁺后形成 ED3A、乙醛酸等最终产物^[17-19]。反应过程可用图 8 近似说明:

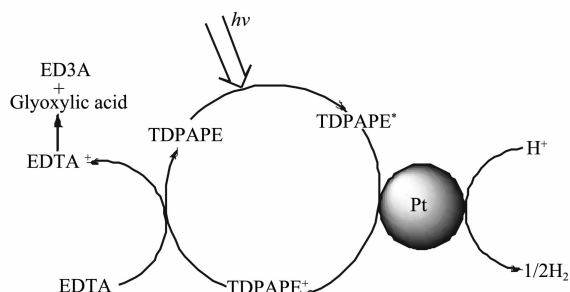


图 8 光照下分解水过程

Fig.8 Process of photolysis of water

在上述反应体系中加入醛醛后,光照反应过程中生成的氢气直接在 Pt 纳米粒子催化下与醛醛发生加氢反应生成醇。图 9 为以 Pt@TDPAPE300 溶胶为催化剂,在光照下醛醛加氢反应转化率与反应时间的关系图。光照反应 12 h,醛醛加氢反应转化率可以达到 50%。以 $-\ln(1-\alpha)$ 对反应时间 t 作图近似为一直线(相关系数为 0.990),醛醛催化加氢反应为准一级反应,醛醛催化加氢反应的表观速率常数约为 0.058 h^{-1} 。紫外光和蓝光均可激发光催化加氢反应,但反应速率低于用全波段光照射,且随激发光波长增加反应速率下降(图 10)。

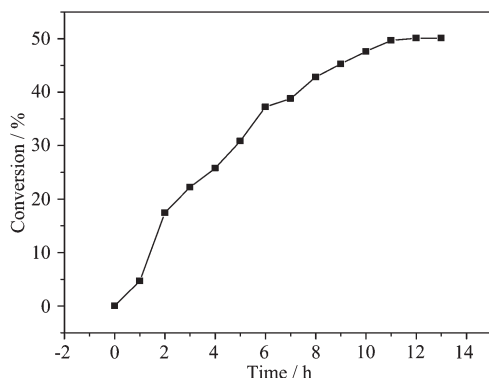


图 9 紫外-可见光照下醛醛催化加氢反应转化率与反应时间关系

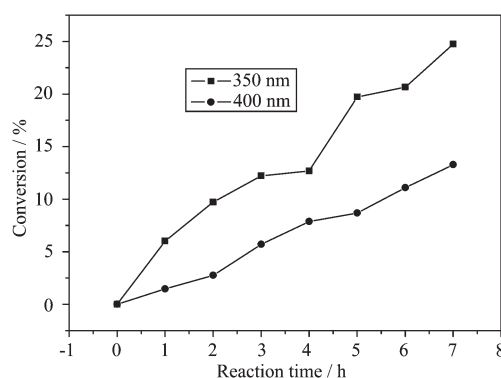
Fig.9 Conversion of *m*-phenoxy benzaldehyde hydrogenation versus reaction time catalyzed by Pt@TDPAPE300 under UV-Vis light irradiation

图 10 光照波长对催化反应的影响

Fig.10 Influence of the irradiation light to the catalytic hydrogenation of *m*-phenoxy benzaldehyde

3 结论

以 TDPAPE 分子作为稳定剂,可以在金属与 TDPAPE 分子物质的量之比为 10 至 600 的较宽范围内制备出稳定的 Pt/TDPAPE 金属纳米复合物溶胶。在金属 Pt 与 TDPAPE 物质的量之比为 300 时, Pt/TDPAPE 金属纳米复合物粒子平均粒径约为 $3.5 \pm 0.9 \text{ nm}$ 。Pt/TDPAPE 金属纳米复合物中的 TDPAPE 分子在紫外和近紫外光区都具有较好的吸光性能,当它和 Pt 纳米粒子形成金属复合物后, TDPAPE 与 Pt 金属纳米粒子之间具有较好的电子传递作用。在光照下,以 EDTA 为电子给体, Pt/TDPAPE 金属纳米复合物中的 TDPAPE 为光敏化剂, Pt 纳米颗粒作为催化剂的反应体系可以将水分解为氢气。利用光生氢气可以将醛醛加氢得到醇。紫外光和蓝光均可激发光催化加氢反应,反应速率随激发光波长增加下降。

参考文献:

- [1] Rampino L D, Nord F F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, **63**:2745~2749
- [2] Choo H P, Liew K Y, Liu H F, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, **165**:127~134
- [3] Borsla A, Wilhelm A M, Delmas H. *Catal. Today*, **2001**, **66**:389~395
- [4] Teranishi T, Hosoe M, Miyake M. *Adv. Mater.*, **1997**, **9**:65~67
- [5] Zhao M, Crooks R M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**:364~366
- [6] ZHANG Wei(张伟), DU Yu-Kou(杜玉扣), YANG Ping(杨平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(2):262~267
- [7] Du Y K, Zhang W, Yang P, et al. *Catal. Lett.*, **2006**, **107**:177~183

- [8] Yang P, Zhang W, Du Y K, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**,**260**:4~10
- [9] Wan B Sh, Liao Sh J, Xu Y, et al. *J. Mol. Catal A: Chem.*, **1998**,**136**:263~268
- [10] Scott R, Wilson O, Crooks R. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**: 692~704
- [11] Wang X M, Yang P, Jiang W L, et al. *Opt. Mater.*, **2005**,**27**: 1163~1170
- [12] Wang X M, Yang P, Xu G B, et al. *Synthetic Met.*, **2005**,**155**: 464~473
- [13] Guo X Zh, Wang X M, Yang P, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2005**, **16**(5):597~600
- [14] Shen L, Wang X M, Li B, et al. *J. Porphyr. Phthalocya.*, **2006**, **10**(3):160~166
- [15] Gerloch M, Constable E C. *Transition Metal Chemistry: The Valence Shell in d-Block Chemistry*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [16] SHI Tong-Shun(师同顺), AN Qing-Da(安庆大), XU Chun-Fang (徐春放), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1997**,**18**:1375~1377
- [17] Kocot P, Karocki A, Stasicka Z. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2006**,**179**:176~183
- [18] Mansilla H D, Bravo C, Ferreyra R, et al. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2006**,**181**:188~194
- [19] Amouyal E. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **1995**,**38**:249~276