

SBA-15 介孔分子筛负载金属酞菁催化氧化甲醛

代伟¹,周亚平¹,周理^{2*} (1.天津大学化学系,天津 300072; 2.天津大学化学工程研究所,天津 300072)

摘要: 采用浸渍法将钴或铁酞菁组装进有序介孔材料 SBA-15 中,通过 XRD 和 N₂ 吸附方法对组装体进行了表征,研究了常温常压下,该组装体催化氧化甲醛的活性.结果表明,组装体具有优良的处理甲醛性能.钴酞菁比铁酞菁组装体的催化氧化活性高;钴和铁酞菁的协同作用使组装体具有更强的催化氧化活性,当二者摩尔比为 1:1 时,催化氧化活性最高;并借鉴金属酞菁处理有机硫醇的原理探讨了金属酞菁催化氧化甲醛的原理.

关键词: 金属酞菁; 催化活性; 介孔分子筛 SBA-15; 甲醛

中图分类号: X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2006)04-0400-04

Catalyzed oxidation of formaldehyde by SBA-15 mesoporous molecular sieves supported metal-phthalocyanine.
DAI Wei¹, ZHOU Ya-ping¹, ZHOU Li^{2*} (1.Department of Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2.Chemical Engineering Research Institute, Tianjin University, Tianjin 300072, China). *China Environmental Science*, 2006,26(4): 400~403

Abstract: Cobalt-phthalocyanine or iron-phthalocyanine encapsulated into ordered mesoporous Silica SBA-15 adopting impregnation technique; the composites characterized through XRD and N₂ adsorption techniques, the catalytic oxidation activity of formaldehyde in these composites was studied at normal temperature and atmospheric pressure. These composites possessed excellent catalytic properties for treating formaldehyde. The catalytic oxidation activity of cobalt-phthalocyanine was higher than that of iron-phthalocyanine; the coordinated action of cobalt and iron-phthalocyanine made the composite possessing stronger catalytic oxidation activity, when these two composites was 1:1, the catalytic oxidation activity was the lightest; and the principle of metal-phthalocyanine catalytic oxidation was inquired into using the principle of metal-phthalocyanine treating organic mercaptan.

Key words: metal-phthalocyanine; catalytic activity; mesoporous molecular sieve SBA-15; formaldehyde

甲醛是典型的室内空气污染物,多种室内装修材料所释放的甲醛可持续数年^[1].目前常用净化甲醛的方法为活性炭、沸石等多孔材料的吸附,二氧化钛光催化材料的催化分解.但单纯的吸附不能根本解决甲醛的污染.譬如,环境温度升高就会出现解吸问题.纯二氧化钛光催化材料存在光催化效率低以及只有在紫外光条件下起光催化作用等问题^[2].金属酞菁是四氮杂卟啉结构稳定的金属大环配合物,在催化化学方面有潜在的应用价值.然而溶解性较差以及容易聚集,限制了其应用^[3-5].介孔分子筛 SBA-15 可以容纳微孔材料难以包容的具有催化活性的大分子,并为其单分散提供良好的环境,有助于催化反应的进行.本研究利用介孔孔径大的特点,采用浸渍法将具有催化活性的大分子金属酞菁组装进介孔孔道中,研

制了一种新型甲醛净化材料.通过 XRD 和 N₂ 吸附等方法对该组装体进行了表征,并以该组装体为催化剂进行了催化氧化甲醛的研究.

1 材料与方法

1.1 材料合成

非离子表面活性剂 P123 做模板剂,正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源,在酸性条件下合成出未培烧和经 773K 培烧的二维有序介孔材料 SBA-15.具体方法参照文献 [6,7].如无特殊说明,实验所用均为培烧后的 SBA-15.

取一定质量的钴酞菁 (CoPc) 或铁酞菁 (FePc)

收稿日期: 2005-09-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20336020)

* 责任作者, 教授, Zhouli@tju.edu.cn

(江苏东台染料厂)溶于乙酸乙酯中,加入一定质量培烧前后的 SBA-15,100r/min 搅拌 24h,布氏漏斗抽滤,经大量乙酸乙酯洗涤,至滤液无色.产物在真空干燥箱中干燥后备用.

1.2 动态吸附催化

动态吸附催化装置如图1,含有甲醛的混合空气由浸在恒温水浴中的发生器发生,经过缓冲瓶后进入装有CoPc/FePc-SBA-15的吸附柱进行吸附催化.吸附柱前后设有采样口.空气中甲醛浓度通过控制恒温水浴的温度来实现.

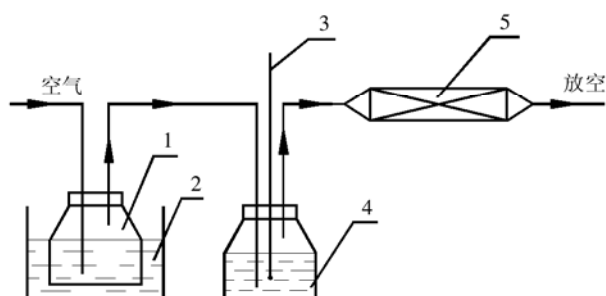


图 1 动态吸附催化装置

Fig.1 Setup of apparatus for dynamic adsorption catalytic experiment

1.气体发生器 2.恒温水浴 3.温度计 4.缓冲瓶 5.吸附柱

1.3 甲醛浓度的测定

用752型分光光度计,参照变色酸-分光光度计法检测甲醛浓度^[1].

1.4 表征

N_2 吸附等温线采用体积法在77K下测得.分别用BET和BJH法计算比表面积和孔径分布.孔径以相对压力0.99时的吸附量计算.

小角度X射线衍射(XRD)仪器(日本理学株式会社),型号为D/MAX 2500/PV,操作条件Cu靶,电压40kV,电流200mA,波长0.15nm, $0.2^\circ < 2\theta < 4.0^\circ$,步长 0.002° ,步长时间1s.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

由图 2 可见,当将金属酞菁组装进介孔孔道以后,SBA-15 的特征衍射峰依然存在.这说明金

属酞菁的引入并没有破坏介孔结构,但衍射峰变宽,强度降低.

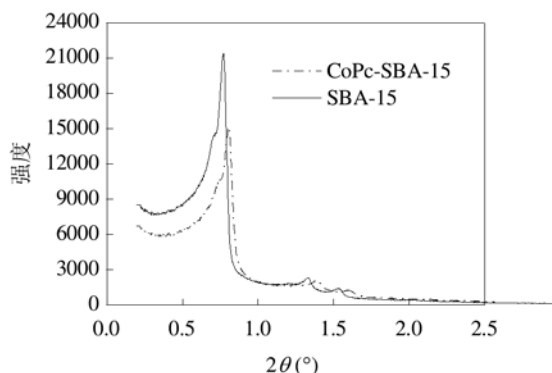


图 2 SBA-15 组装钴酞菁前后的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns for the SBA-15 and CoPc-SBA-15

2.2 N_2 吸附

由图 3,图 4 可见,曲线均为典型IV型吸附等温曲线^[8,9].说明金属酞菁的引入未破坏 SBA-15 的骨架结构,同 XRD 结果一致.由于金属酞菁部分地填充了 SBA-15 的孔道,导致孔体积和比表面积有所降低(孔体积从 $1.31\text{cm}^3/\text{g}$ 降到 $1.23\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积从 $802\text{m}^2/\text{g}$ 降到 $768\text{m}^2/\text{g}$).表明金属酞菁确实组装进 SBA-15 孔道中.

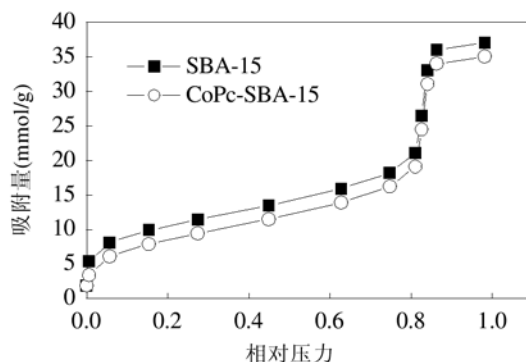


图 3 SBA-15 负载钴酞菁前后 N_2 吸附等温线

Fig.3 Nitrogen adsorption isotherms of SBA-15 and CoPc-SBA-15

2.3 金属酞菁负载量对甲醛吸附催化性能影响

常温常压下,空气流量 $20\text{mL}/\text{min}$,用质量比 1%、3%、5%、7%、9% 的 CoPc-SBA-15 和 FePc-SBA-15 测定 90min 时甲醛净化量.由图 5

可见,随金属酞菁负载量的增加,甲醛净化量提高,在 5%时达到最大,随负载量继续增加,甲醛净化量呈下降趋势.可能是负载量过多导致金属酞菁聚集成二聚体或多聚体,SBA-15 的分散作用降低,不利催化反应进行.

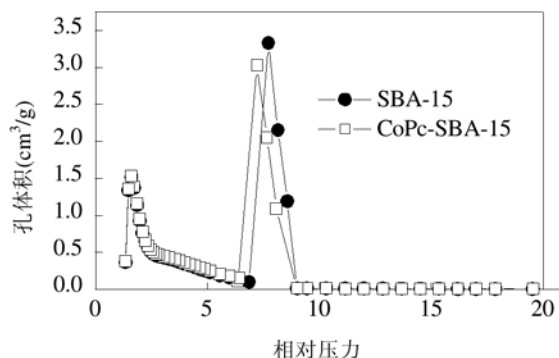


图 4 SBA-15 负载钴酞菁前后孔径分布

Fig.4 Pore size distributions curve of SBA-15 and CoPc-SBA-15

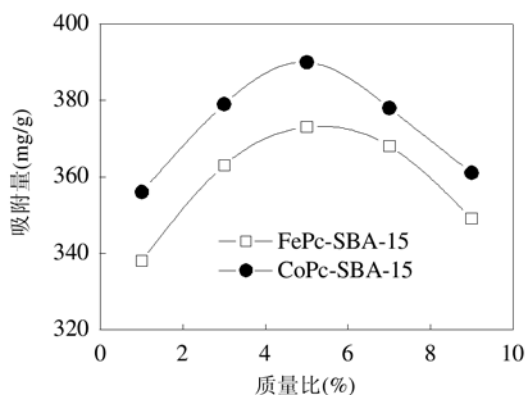


图 5 金属酞菁负载量对甲醛吸附催化性能的影响
Fig.5 The effect to the adsorption catalytic properties with different loading amount of metal-phthalocyanine

实验还考察了混合酞菁的比例对甲醛净化量的影响.当钴酞菁和铁酞菁负载的摩尔比为 1:1,1:2,1:3,2:1,3:1 时,对应甲醛净化量分别为 443, 398, 385,403,390mg/g.当摩尔比为 1:1 时净化效果最好.

2.4 不同金属酞菁对甲醛吸附催化性能的影响

常温常压下,空气流量 20mL/min,负载量 5%,钴酞菁和铁酞菁的摩尔比 1:1 的情况下,测定吸附柱进出口甲醛浓度.由图 6 可见,甲醛净化量:

Co/FePc-SBA-15 > CoPc-SBA-15 > FePc-SBA-15,说明 CoPc 对甲醛的吸附催化效果较好,二者混合后的吸附催化效果最好.

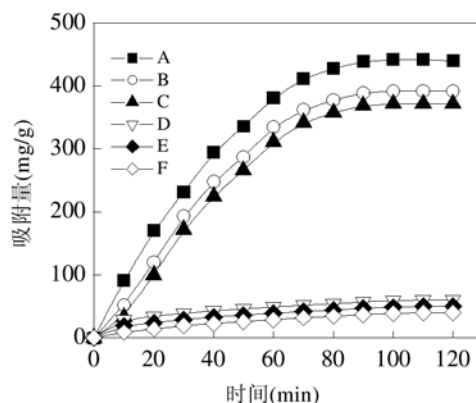


图 6 不同金属酞菁对甲醛吸附催化性能的影响

Fig.6 The effect to adsorption catalytic properties by metal phthalocyanine

A、B 和 C 分别是培烧后的 SBA-15 组装得到 Co/FePc-SBA-15、CoPc-SBA-15 和 FePc-SBA-15;D、E 和 F 分别是未经培烧 SBA-15 上组装得到 Co/FePc-SBA-15、CoPc-SBA-15 和 FePc-SBA-15

以所制备的介孔分子筛组装体作催化剂,在催化甲醛的反应中,金属酞菁分子的单体极具催化活性,但是金属酞菁催化甲醛的反应是一个轴向配位过程^[2,10],其二聚会影响该过程,从而导致活性中心减少,氧化反应速率降低.对于培烧后的 SBA-15,金属酞菁主要以单体形式存在介孔孔道中,因而有利于轴向配位反应进行;对于未培烧的 SBA-15,金属酞菁分子主要存在其外表面,二聚体相对较多,抑制轴向配位,导致反应速率较低.因此,介孔分子筛 SBA-15 作为酞菁分子的载体,为其单分散提供了良好的反应环境,有利于催化氧化反应.

2.5 机理探讨

借鉴金属酞菁处理有机硫醇的原理^[11],推理其催化氧化甲醛的机理(图 7),甲醛离解成 CHO⁻,CHO⁻从金属酞菁轴向一侧与之结合,O₂ 从金属酞菁轴向另一侧与之结合,形成金属酞菁、CHO⁻和 O₂ 的三元络合物;通过三元络合物中心的金属离子,从 CHO⁻到 O₂ 发生电荷转移,导致自由基 CHO·和过氧化离子 O₂⁻的生成;O₂⁻与

CHO 反应生成 $\text{CHO}\cdot$ 和 O_2^- , $\text{CHO}\cdot$ 与 O_2 反应生成 HCOOH , O_2^- 与 H^+ 结合生成 H_2O_2 ; H_2O_2 被金属酞菁分解为 O_2 和 H_2O . 整个过程由循环反应 A 和 B 来完成, 混合金属酞菁催化活性高于单一金属酞菁, 可能是 2 种金属酞菁在 2 个循环反应中的催化活性不同, 发生了协同作用. 对循环反应 B 而言, FePc 对 H_2O_2 的催化活性高于 CoPc . 对于整个反应, CoPc 对甲醛的催化活性高于 FePc . 在循环反应 A 中, CoPc 的催化活性高于 FePc . CoPc 擅长循环反应 A 的催化, FePc 擅长循环反应 B 的催化. CoPc 与 FePc 的协同催化效应, 使混合金属酞菁的催化活性高于单个金属酞菁.

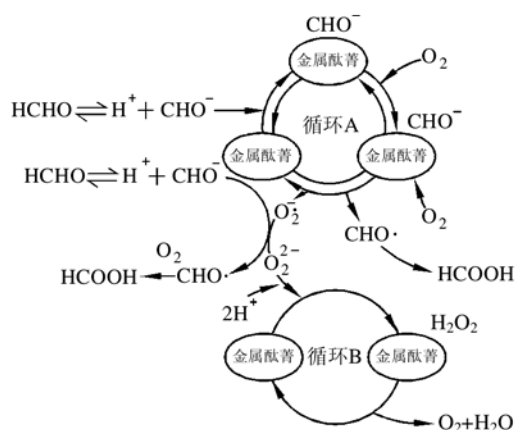


图 7 金属酞菁催化氧化甲醛机理

Fig.7 Mechanism of catalytic oxidation of formaldehyde by metal-phthalocyanine

3 结论

3.1 采用浸渍法, 成功的将金属酞菁组装进介孔分子筛 SBA-15 中.

3.2 负载过多的金属酞菁会导致金属酞菁的聚集, 不利于催化氧化反应, 当负载 5% 时, 效果最好.

3.3 CoPc 的催化活性大于 FePc , 二者混合后的协同作用具有更强的催化活性, 且当混合摩尔比为 1:1 时催化活性最好.

参考文献:

- [1] 王维新. 甲醛释放与检测 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] Schulz-Ekloff G, Wohrle D, Llie V, *et al.* Zeolites as catalysts, sorbents and detergent builders [M]. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1989. 315-325.

- [3] 沈永嘉. 酞菁的合成与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [4] Holland B T, Blanford C F, Stein A. Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids [J]. *Science*, 1998, 281(5376): 538-540.
- [5] Ernst S, Selle M. Immobilization and catalytic properties of perfluorinated ruthenium phthalocyanine complexes in MCM-41 type molecular sieves [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 27(2-3): 355-363.
- [6] Zhao D, Huo Q, Feng J, *et al.* Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable mesoporous silica structures [J]. *Journal of American Chemical Society*, 1998, 120(24): 6024-6036.
- [7] Zhao D, Feng Y J, Huo Q, *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. *Science*, 1998, 279(5350): 548-552.
- [8] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. *Nature*, 1992, 359(6397): 710-712.
- [9] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114(27): 10834-10843.
- [10] Shirai H, Tsuiki H, Masuda E, *et al.* Functional metal macrocycles and their polymers kinetics and mechanism of the biomimetic oxidation of thiol by oxygen catalyzed by homogeneous metals [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95(1): 417-423.
- [11] 陈文兴, 姚玉元, 吕素芳, 等. 平面双金属酞菁衍生物的催化氧化性能 [J]. *化工学报*, 2004, 55(6): 924-928.

作者简介: 代 伟(1975-), 男, 辽宁本溪人, 天津大学化学系博士生, 主要从事新型材料吸附分离技术的研究. 发表论文 3 篇.