

文章编号: 1000-5862(2018)04-0419-03

2 种萘氧基 MPc/TiO₂ 复合材料的制备及其表征

尹彦冰, 宫 晶, 裴笠舟

(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 合成了萘氧基酞菁的前体化合物 3-(2-萘氧基)邻苯二腈, 通过¹H NMR 和熔点测定对其结构进行了表征, 采用原位合成法合成了 3-(2-萘氧基)CoPc/TiO₂ 和 3-(2-萘氧基)CuPc/TiO₂ 复合材料, 并利用 IR、UV-Vis、XRD 对产物进行表征, 讨论了中心金属离子和负载 TiO₂ 后对酞菁 Q 带最大吸收波长的影响, 以及负载酞菁后对 TiO₂ 晶型的影响. 结果表明: 复合材料 Q 带吸收发生一定程度红移, 酞菁的负载使 TiO₂ 的晶粒变小, 但晶型没有改变.

关键词: 萘氧基金属酞菁复合材料; 合成; 表征

中图分类号: O 621.3 文献标志码: A DOI:10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2018.04.17

0 引言

光催化技术在治理环境污染领域有广阔的应用前景^[1], TiO₂ 作为光催化剂具有化学性质稳定、高效无毒、无 2 次污染等优点^[2], 但是单纯 TiO₂ 禁带宽度较大, 只能利用占太阳频谱范围 4% 的紫外光, 其光生电子-空穴的再复合率高、量子效率比较低^[3-6], 这些一直制约其光催化活性的提高. 因此, 研究如何改变光催化剂表面性能, 增强反应效率, 进而提高其催化性能十分必要.

以染料对 TiO₂ 光敏化是近几年研究比较广泛的改性方法. 金属酞菁配合物具有高度共轭的 π 电子, 化学性质稳定, 在可见光下有强的吸收、易修饰等优势成为染料光敏化 TiO₂ 最常用的敏化剂^[7-11]. 利用金属酞菁作为光敏化剂, 包覆在 TiO₂ 表面, 可以有效扩展其光谱响应范围^[9], 预期可以得到性能更加优异的光催化材料. 本文分别以钴离子、铜离子为模板, 在 TiO₂ 凝胶基质合成的同时, 通过原位合成法^[12-14] 将萘氧基金属酞菁在 TiO₂ 表面形成, 获得了 3-(2-萘氧基)CoPc/TiO₂ 和 3-(2-萘氧基)CuPc/TiO₂ 复合材料, 为进一步研究该复合材料的应用奠定了基础.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: DF-II 型集热式磁力搅拌器(江苏省金坛市医疗仪器厂); 600 MHz 超导核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司); UV-8000S 型双光束紫外分光光度计(上海元析仪器有限公司); X-射线粉末衍射仪 D8 FOCUS(德国 Bruke 公司).

试剂: 3-硝基邻苯二腈(石家庄埃法化学科技有限公司); 氢氧化锂(天津市元立化工有限公司); 2-萘酚(上海试剂总厂第三分厂); *N,N*-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、氯化钠(天津市凯通化学试剂有限公司); 无水乙醇(中国沈阳第一试剂厂); CuCl₂ · 2H₂O、CoCl₂ · 6H₂O(上海勤工化工厂); 浓盐酸、冰醋酸(天津市振兴化工试剂酸厂); 钛酸丁酯(上海三爱思试剂有限公司), 以上试剂均为分析纯.

1.2 实验过程

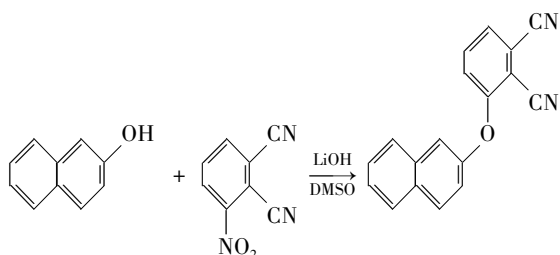
1.2.1 3-(2-萘氧基)邻苯二腈的合成 将 0.01 mol 3-硝基邻苯二腈和 0.01 mol 2-萘酚加入 50 mL 的圆底烧瓶中, 加入 13 mL DMSO 搅拌使其溶解, 2 h 内分批次加入 0.626 g LiOH, 在室温下持续搅拌 2~4 d,

收稿日期: 2017-06-02

基金项目: 黑龙江省普通高等学校青年学术骨干支持计划(1153G052)和黑龙江省教育厅基本业务专项理工面上课题(135109208)资助项目.

作者简介: 尹彦冰(1970-), 男, 黑龙江肇源人, 教授, 博士, 主要从事有机合成及有机智能材料研究. E-mail: yinyanbing70@163.com

TLC 监测无底物时停止搅拌,加入 200 mL 10% NaCl 溶液中搅拌 0.5 h,减压抽滤,乙醇重结晶,得到土黄色粉末状固体,此即目标产物,合成反应见 Scheme 1.



Scheme 1 3-(2-萘氧基)邻苯二腈的合成反应

1.2.2 3-(2-萘氧基)MPc/TiO₂ 复合材料的制备

将 18 mL 乙醇、9 mL 乙酸、5 mL DMF 依次加入到 50 mL 烧杯中搅拌均匀,再加入 1.1 g 3-(2-萘氧基)邻苯二腈和 0.34 g CoCl₂·6H₂O (0.24 g CuCl₂·2H₂O),用 14 mL 钛酸丁酯调节 pH 值为 1,持续搅拌 20 h 之后避光静置 50 h,100 ℃ 烘干后研磨均匀,200 ℃ 下焙烧 4 h 后得到目标产物.

2 结果与讨论

2.1 3-(2-萘氧基)邻苯二腈的核磁共振谱及熔点表征

以 DMSO-*d*₆ 为溶剂,对合成的 3-(2-萘氧基)邻苯二腈进行了 ¹H NMR 表征,结果如图 1 所示.¹H NMR (600 MHz) δ: 7.38 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.44 (dd, *J* = 2.4 Hz, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.52 ~ 7.58 (m, 2H), 7.73 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.83 (t, *J* = 16.2 Hz, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.90 (t, *J* = 13.2 Hz, 1H), 8.00 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.08 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H). 熔点为 122 ~ 124 ℃.

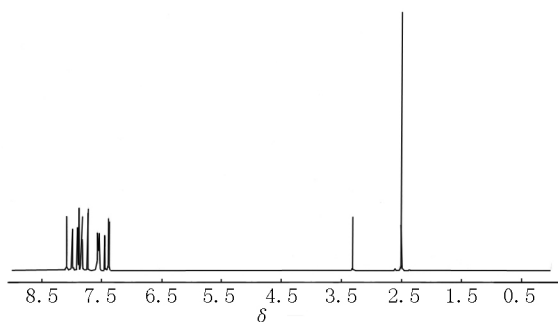


图 1 3-(2-萘氧基)邻苯二腈的核磁共振氢谱

2.2 复合材料的 UV-Vis 和 XRD 光谱分析

以 DMF 为溶液测定了 2 种复合材料的 UV-Vis 吸收光谱,结果如图 2 所示.复合材料 a 和 b 分别在 677 nm 和 686 nm 处出现了明显的酞菁 Q 带特征吸

收峰,与无负载的萘氧基酞菁的 Q 带吸收峰(671 nm)相比^[15],Q 带分别红移了 6 nm 和 15 nm,说明金属酞菁的负载可以有效拓展 TiO₂ 的光谱范围,与 a 相比红移了 9 nm,说明不同中心金属离子对酞菁敏化 TiO₂ 复合材料的 Q 带最大吸收也有一定程度的影响.

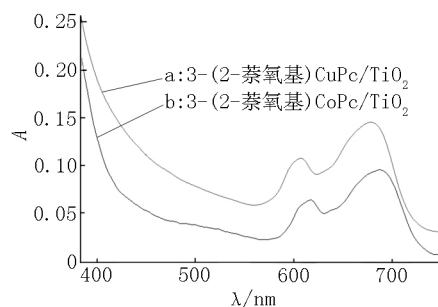


图 2 2 种复合材料的紫外可见光谱图

由图 3 可知,负载不同中心金属离子的酞菁/TiO₂ 复合材料主要是锐钛矿型,但是,由于酞菁的敏化使 TiO₂ 的衍射峰强度降低,并且有不同程度的宽化现象,这是粒子晶粒减小后的普遍现象,说明复合材料中的 TiO₂ 粒径减小,结晶尚不完全.

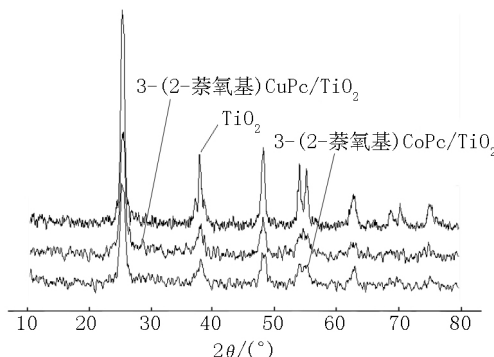


图 3 2 种复合材料的 XRD 光谱图

2.3 复合材料的 IR 光谱分析

如图 4 所示,其中 542 和 514 cm⁻¹ 为 TiO₂ 的 Ti—O—Ti 键的伸缩振动吸收峰,745 和 773 cm⁻¹ 处的吸收峰为酞菁环的振动,1 017 和 1 016 cm⁻¹ 为酞菁的 C—H 伸缩振动,1 158, 1 403 cm⁻¹ 和 1 157, 1 408 cm⁻¹ 分别为吡咯环上的 C—H 和 C—C 伸缩振动,1 381 和 1 388 cm⁻¹ 为吡啶环的 C—C 伸缩振动,1 613, 1 463 cm⁻¹ 和 1 615, 1 461 cm⁻¹ 分别为酞菁环的 C=C 与 C=N 的伸缩振动,885 和 882 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰,分别归属于为 Co—O 和 Cu—O 伸缩振动,证明了金属酞菁的成功负载.

3 结论

采用原位化学合成法成功地制备了 3-(2-萘氧基)CoPc/TiO₂ 和 3-(2-萘氧基)CuPc/TiO₂ 复合材料,通过 ¹H NMR、IR、UV-Vis、XRD 对前体化合物及

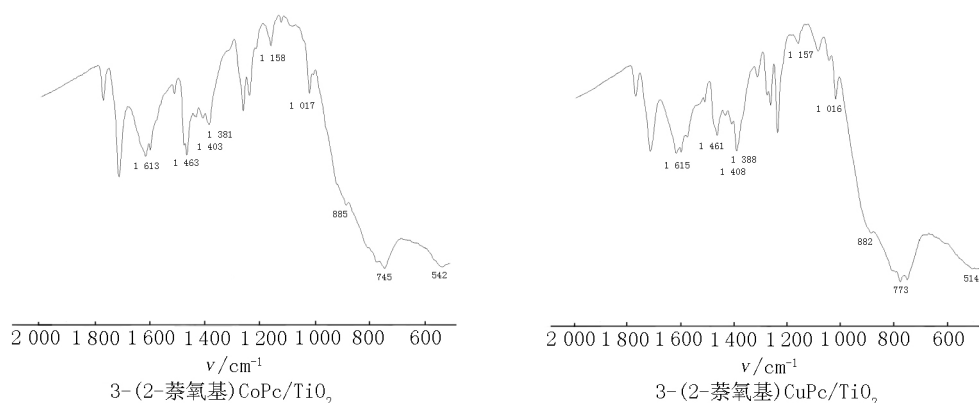


图4 2种复合材料的红外可见光谱图

复合材料进行了表征,在复合材料的红外光谱中出现了Co—O和Cu—O伸缩振动,表明金属酞菁已成功负载,紫外光谱中显示不同的中心金属离子对复合材料的Q带吸收会产生一定程度影响,出现红移现象,XRD表明复合材料以锐钛矿型存在,与TiO₂相比,复合材料的粒径有一定程度减小。

4 参考文献

- [1] 孙晓君,蔡伟民,井立强,等. 二氧化钛半导体光催化技术研究进展 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2001, 33(4): 534-541.
- [2] 于向阳,程继健,杜永娟. 二氧化钛光催化材料 [J]. 化学世界, 2000, 41(11): 567-570.
- [3] 郭玉玮,刘文芳,丁永萍. 溶胶-凝胶法制备掺杂镧的二氧化钛及光催化性能 [J]. 河南大学学报: 自然科学版, 2016, 46(3): 334-340.
- [4] 张建斌,田海峰,查飞,等. 纳米二氧化钛光催化降解染料废水动力学研究 [J]. 应用化工, 2014, 43(8): 16-19.
- [5] 谢磊,林正迎. 二氧化钛光催化净化环境研究进展 [J]. 广州化工, 2014, 42(11): 38-41.
- [6] 吕未然,姜文君. 二氧化钛光催化技术在污水处理中的应用 [J]. 现代物理知识, 2014, 26(3): 52-53.
- [7] 杜轶君,陈立,施威. 酞菁-二氧化钛光催化剂的制备及其光催化降解效果 [J]. 环保科技, 2013, 19(4): 21-25.
- [8] 柴博,李忠玉. 金属酞菁敏化二氧化钛可见光催化降解染料废水的研究 [J]. 吉林化工学院学报, 2012, 29(11): 5-8.
- [9] Reid D, Draper R, Richardson D, et al. In situ synthesis of polyurethane-TiO₂ nanocomposite and performance in solid propellants [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(7): 258-261.
- [10] 姜海燕,尹彦冰,牟海涛,等. α -TPMPc/TiO₂ 复合材料的制备及光催化性能研究 [J]. 化学世界, 2013, 54(9): 520-522.
- [11] Pirbazari A E. Sensitization of TiO₂ nanoparticles with cobalt phthalocyanine: an active photocatalyst for degradation of 4-chlorophenol under visible light [J]. Procedia Materials Science, 2015, 11: 622-627.
- [12] 尹彦冰,孙季如,牟海涛,等. β -四萘氧基酞菁钴(II)/二氧化锡纳米复合材料的原位合成及表征 [J]. 化学世界, 2012, 53(7): 86-87.
- [13] 范济民,赵志换,王志忠. 原位合成法制备 TiO₂ 负载酞菁钴催化剂用于 CO₂ 光催化还原反应 [J]. 影像科学与光化学, 2009, 27(4): 263-272.
- [14] Wang Fei, Wang Jining, Chen Zhijian, et al. In situ synthesis of poly(copper phthalocyanine) nanostructures for organic nanodevices [J]. Chemistry Letters, 2014, 43(7): 1040-1042.
- [15] 孙季如. 取代酞菁/SnO₂ 复合材料的制备及光催化性能的研究 [D]. 齐齐哈尔: 齐齐哈尔大学, 2012.

The Synthesis and Characterization of Two Naphthyloxy MPc/TiO₂ Composite

YIN Yanbing, GONG Jing, PEI Lizhou

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar Heilongjiang 161006, China)

Abstract: Phthalocyanine precursor of 3-(2-naphthyloxy) phthalonitrile is synthesized and the structure is determined by ¹H NMR and melting point. 3-(2-naphthyloxy) CoPc/TiO₂ and 3-(2-naphthyloxy) CuPc/TiO₂ are synthesized in situ. Products are characterized by IR, UV-Vis and XRD. The influence of the central metal ion and TiO₂ to maximum absorption wavelength of Q-band are discussed at the same time, TiO₂ crystal form influenced by phthalocyanine is also discussed. The results show that a certain degree of red shift are found in the absorption of Q-band of composite materials, the grain size of TiO₂ is decreased due to loaded phthalocyanine, but the crystal shape does not been changed.

Key words: naphthyloxy metal-phthalocyanine composite; synthesis; characterization (责任编辑: 刘显亮)