



摘 要

环境水体的有机污染物是当前水治理中最为关切的课题之一。目前,环境光化学治理有机污染物的研究侧重于 Fe^{3+} 、 TiO_2 等高级氧化技术,研究表明上述催化剂的光催化活性和使用范围比较有限,距离全面治理有机废水还有一段距离。寻找性能优异的光催化剂并适合固载化是当前乃至今后光催化治理水的关键。在天然资源日渐匮乏的当今时代,实现太阳能的有效利用和转换是光催化剂研究的重要任务和挑战。

本论文在前人工作基础上,从光催化剂选择的角度出发,选用非常难以降解的染料 X3B 和生物难降解的氯苯酚类化合物作为目标有机物考察了杂多酸和 11 种金属磺化酞菁的光催化活性;并对光敏性能优异的酞菁敏化剂进行固载化研究。全文为两个部分组成:杂多酸光催化和金属酞菁光敏化。

第一部分,研究了四种具有 Keggin 结构的杂多酸的光催化。在紫外光($\lambda \geq 320 \text{ nm}$)照射、 $\text{pH}1.0$ 条件下,它们都能使染料 X3B 发生光催化降解,但其光催化剂活性存在很大的差异。其相对活性为: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \gg \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 。此外,光催化反应的活性大小还与体系的 pH 值、光强、催化剂用量密切相关,但实验中没明显观察到氧气的作用。与国际标准光催化剂-Degussa p25 TiO_2 相比, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 对染料的脱色和降解能力稍显逊色。机理研究表明: OH^\bullet 是参与杂多酸光催化降解 X3B 的主要基团。

第二部分是本论文研究工作的重点。采用金属酞菁配合物为可见光光敏剂和分子氧为氧化剂,能十分有效地使水中有机物降解。文中合成了从主族元素到过渡金属的系列酞菁化合物,包括 AlPcS 、 VOPcS 、 CrPcS 、 FePcS 、 CoPcS 、 NiPcS 、 CuPcS 、 ZnPcS 、 RuPcS 、 PdPcS 、 SnPcS 等,全面比较了它们产生单线态氧的量子产率、降解 4-氯苯酚(4-CP)的能力和自身稳定性的差异,总结出中心金属离子影响酞菁光敏化活性的规律。

在以上研究的基础上,筛选出活性高、稳定性好的 PdPcS 和 AlPcS 光敏剂为重点研究对象。在可见光光敏化降解水中 4-氯苯酚(4-CP)、2,4-二氯苯酚



(2,4-DCP)、2,4,6-三氯苯酚(2,4,6TCP)和亚甲基橙(MO)的实验中,我们发现 PdPcS 的光活性远远高于 AlPcS,并且具有良好的光化学稳定性。反应机理以光敏产生的 $^1\text{O}_2$ 为主,单体的光活性要高于双体。

在均相反应的基础上,尝试以 201×7 阴离子交换树脂为载体,研究了负载量、固载方式、底物浓度等对负载型 AlPcS 和 PdPcS 光敏活性的影响。光活性测试表明:负载酞菁能有效消除碱性水溶液中氯苯酚。但是,4-CP 降解产生的中间产物严重影响光反应的进一步进行。研究发现,加入 H_2O_2 能使催化剂的活性迅速恢复。机理研究表明, H_2O_2 能使吸附在催化剂表面的中间产物快速分解,从而加快了目标有机物的光敏化降解。经六次循环试验,该催化剂在 H_2O_2 存在下的光敏化活性稳定,能被重复使用,液固分离容易。

关键词:光催化 光敏化 杂多酸 酞菁 固载化

活性染料 氯苯酚 单线态氧 过氧化氢



Abstract

The elimination of organic pollutants from wastewater by using an efficient, economic and green technology is one of the mostly active topics in environmental science. In recent years, the degradation and mineralization of the pollutants is carried out by so-called AOP technologies (Advanced Oxidation Processes) such as Fe-, TiO₂-based processes. However, it has been demonstrated that the photoactivity and applicability of them are limited, mostly due to the UV light required, that occupies only about 5 % of the solar spectrum. Therefore, to finding an appropriate catalyst that is capable of utilizing effectively the solar energy and molecular oxygen is the crucial task in modern catalysis research and remains worldwide in great challenge.

This thesis aims to investigate the photoactivity of polyoxometalates and metal sulfophthalocyanines for the degradation of several recalcitrant pollutants, textile dye (X3B) and chlorophenols in water. For catalyst recovery and reuse, the catalyst immobilized on an ionic resin has been also examined.

Two parts are included in this thesis. In the first part is presented the effectiveness of Keggin-type polyoxometalates (POM) (H₃PW₁₂O₄₀, H₄SiW₁₂O₄₀, H₄GeW₁₂O₄₀ and H₃PMo₁₂O₄₀) as a photocatalyst for the dye degradation in water upon UV light ($\lambda \geq 320$ nm) irradiation. Among four POMs, H₃PW₁₂O₄₀ was observed to be the most efficient photocatalyst for the dye degradation at pH1.0. The reaction was dependent of pH, light intensity and the catalyst loading, but not obviously of the molecular oxygen dissolved in water. Compared to the photocatalyst of TiO₂ (Degussa p25), H₃PW₁₂O₄₀ was less photoactive, but was similarly effective for the dye mineralization. The mechanism study revealed that hydroxyl radicals were involved as the main oxidants for the degradation of X3B by POM photocatalysis.

The second part is the main component of this thesis. To survey an efficient photosensitizer in the visible range, a series of metal phthalocyaninesulfonate compounds were prepared including AlPcS, VOPcS, CrPcS, FePcS, CoPcS, NiPcS,



CuPcS, ZnPcS, RuPcS, PdPcS and SnPcS. Upon visible light irradiation ($\lambda \geq 450$ nm), the excited phthalocyanines can interact with ground triplet molecular oxygen dissolved in water, generating singlet oxygen that initiates the degradation of organic pollutants. Due to this prominent advantage, the quantum yield of singlet oxygen formation and subsequently the ability and the photostability to decompose 4-chlorophenol were examined and compared among these sensitizers. And the relationship between the photoactivity and the central atoms of the complexes was discussed.

Based on the above results, the complexes PdPcS and AlPcS were selected for more detailed studies because of their high photoactivities and excellent photostabilities. The photo-oxidation of chlorophenols (4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP) and methyl Orange (MO) could proceed efficiently upon visible light irradiation, for which PdPcS was even more efficient than the activity of AlPcS. It has been confirmed that the monomeric species of the sensitizer is more active than the corresponding dimer in the generation of singlet oxygen for organic pollutants oxidation in water.

Finally, the immobilized PdPcS and AlPcS on a resin Amberlite IRA 400 were evaluated as a heterogeneous photosensitizer for the oxidation of 4-CP. The supported catalyst exhibited high activity in the degradation of 4-CP in aerated aqueous solution medium at pH12 under visible light irradiation. But the colored intermediates formed from 4-CP oxidation were adsorbed firmly on the catalyst surface, slowing down the photosensitized reaction. It was found that addition of hydrogen peroxide was an efficient way to eliminate the intermediates and consequently recover the activity. Six recycled experiments were carried out in the presence of H_2O_2 , and the catalyst was stable and could be used repeatedly. In addition, the effects of immobilized dye concentration, support method and substrate adsorption were examined and discussed.

Key words:

Photocatalyst Photosensitization Polyoxometalate Phthalocyanine Immobilization
Chlorophenols Textile dye X3B Methyl orange Singlet oxygen Hydrogen Peroxid



前 言

环境污染的控制与治理是人类二十一世纪面临和亟需解决的重大课题。当今世界环境污染日益严重,据统计仅美国一个国家,每年就排放约 5.4 亿吨的有毒固体和液体废物。据我国环境保护部门预测,世界性的环境污染不断恶化将持续至 2025 年。为此,科学家们已发展了生物化学和物理化学等方法来消除存在于大气、土壤和水中的有害化学物质,但这些方法投入较大,时效较短。

光催化技术是近年发展起来的一项具有广阔应用前景和重大经济效益的高新技术,已被广泛应用于环境保护、建筑材料、汽车工业、贵金属回收及食品保鲜等众多领域。其机理是半导体氧化物催化剂在特定波长的光线照射下,表面受激活化而具有氧化分解有机污染物、还原贵金属离子、除臭、防腐、杀菌等多方面的功能。光催化技术具有两个特点:第一,光催化是低温深度反应技术。光催化氧化可在室温下将水、空气和土壤中有机污染物完全氧化成无毒的二氧化碳和水等产物,而传统的高温焚烧技术则需要在极高的温度下才可将污染物摧毁,即使是常规的催化氧化方法亦需几百度的高温。目前广泛采用的活性炭吸附法不能分解污染物,只是将污染源转移。此外,光催化技术还在室温下对净化受无机重金属离子污染的废水及回收贵金属亦有显著效果。第二,光催化可利用太阳光作为光源来活化光催化剂、使有机物、无机重金属离子等污染物发生氧化—还原反应。具有高光化学转换效率,高稳定性及对各类有机污染物进行全谱深度氧化的高包容性,特别是它可直接利用太阳能进行光化学转换的独特优势。从能源的角度来说,这一特征使光催化技术更具魅力,因而受到国际科学界及企业界的高度重视。许多国家尤其是美国、日本、法国和加拿大等发达国家已投入大量的资金和研究力量从事光催化功能材料及相应技术的研究与开发,并取得巨大的回报、仅日本去年光催化产业年产值就超过了 100 亿美元。而我国由于历史的原因,在光催化理论和应用研究领域都很落后,特别是光催化应用领域更是一片空白。因此,加快光催化系列产品的研究与开发对于控制和治理我国极为严重的



环境污染、改善人民居住条件、提高人民健康水平和满足人民日益增长的健康需求等方面具有重大社会效益。

在本文中，以杂多酸、磺化金属酞菁为研究对象，对它们光催化降解有机物进行研究，力图开发和研制出高活性、极具市场价值的新型光催化功能材料。



第一章 杂多酸光催化研究进展

杂多化合物是一类早已为人们所熟知的无机高分子，可作为性能优异的酸碱、氧化还原双功能催化剂。作为一种新型的催化材料，杂多酸以其独特的酸性、“准液相行为”、多功能等优点在催化领域受到研究者的广泛关注。进入 70 年代以后，多酸在催化领域的应用使多酸化学的研究得到长足发展，相继有十多个以多酸为催化剂的反应实现工业化。与此同时，多酸催化的理论研究也有了大量的积累，自 1983 年以来，Hill 和 Prosser-McCartha^[1]指明已经发表了 30 几篇关于杂多酸催化的综述。但多酸光催化研究起步较晚，研究者对多酸的光化学原理、光催化反应机理、光催化剂负载等方面的研究甚少，本人从近几年全球杂多酸光催化研究的最新动态，结合自己的实际工作，从多酸基本性质、均相光催化反应、异相光催化反应等几方面进行介绍。

1.1 杂多酸的基本性质

1.1.1 杂多酸的结构特征

杂多酸(Heteropoly Acid, HPA)是由杂原子(如 Si、P、Fe、Co、Ge 等)和多原子(主要是 Mo、W、V)通过氧原子桥联配位的一类含氧多酸，根据杂多酸化学结构上的特征，可以通过改变其组成元素从而调整其酸性和氧化还原性，系统地控制其催化性能。在许多反应中它的催化活性、选择性超过复合氧化物和分子筛。

从结构上，杂多酸可以分为以下五大类：Keggin 型、Dawson 型、Anderson 型、Silver 型、Waugh 型。其中前两种是最为常见的构型，将着重研究。

Keggin 结构是多酸中最为常见的结构之一，通式为 $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ (X=Si、P、As、Ge 等，M=Mo、W)。它以 M_6O_6 八面体为基本单元，3 个八面体为一组，通过共边相连形成三金属簇 M_3O_3 ；4 个三金属簇再通过共角相连形成具 Td 对称性的十二聚结构(见图 1.1a)。在该结构的中央有一个四配位的杂原子 X，该结构由于高对称性，热稳定性和耐强酸等特性在早期的催化研究中备受青睐。

Dawson 结构是在 Keggin 结构的基础上，失去 3 个 M_3O_3 簇中相邻的 3 个 M

从而得到 XM_9O_{32} ，再将两个 XM_9O_{32} 拼接起来形成一个具 D_{3h} 对称性、 $\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}$ 通式的结构(见图 1.1b)。与 Keggin 结构相比，Dawson 结构的氧化性及酸性更强，但稳定性要差一些。

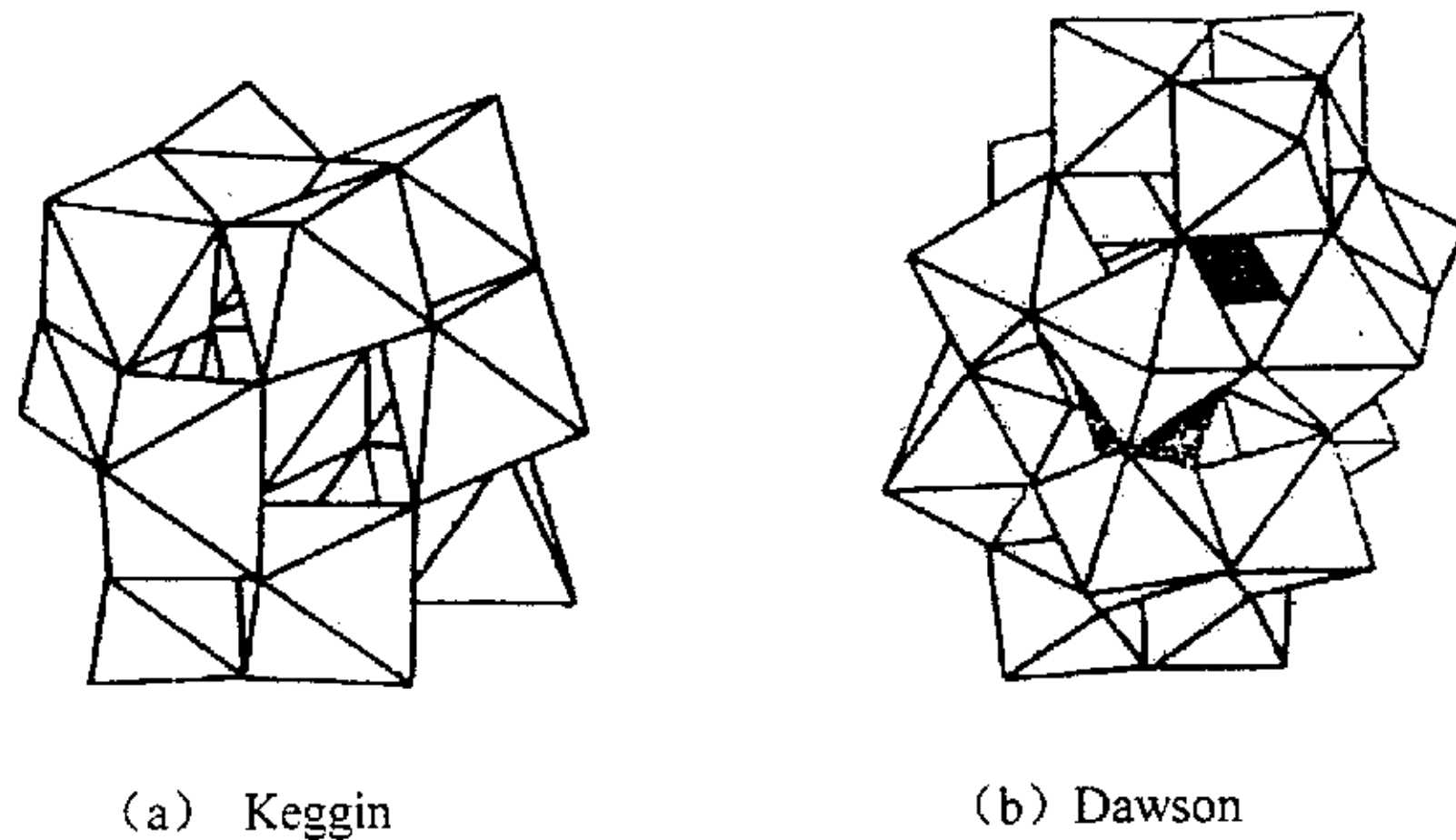


图 1.1 经典杂多酸结构

1.1.2 杂多酸结构表征

表征杂多酸最常用的两种手段是紫外-可见光谱(图 1.2)和红外光谱，文中以 Keggin 结构的 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 为例进行说明。观察红外吸收光谱，主要吸收峰集中在 1000 cm^{-1} 附近，存在 1072 、 976 、 880 、 792 cm^{-1} 四个 Keggin 结构典型的吸收峰，其中 1072 和 976 对应于 P-O 和 W=O，其它两个峰对应 W-O-W。

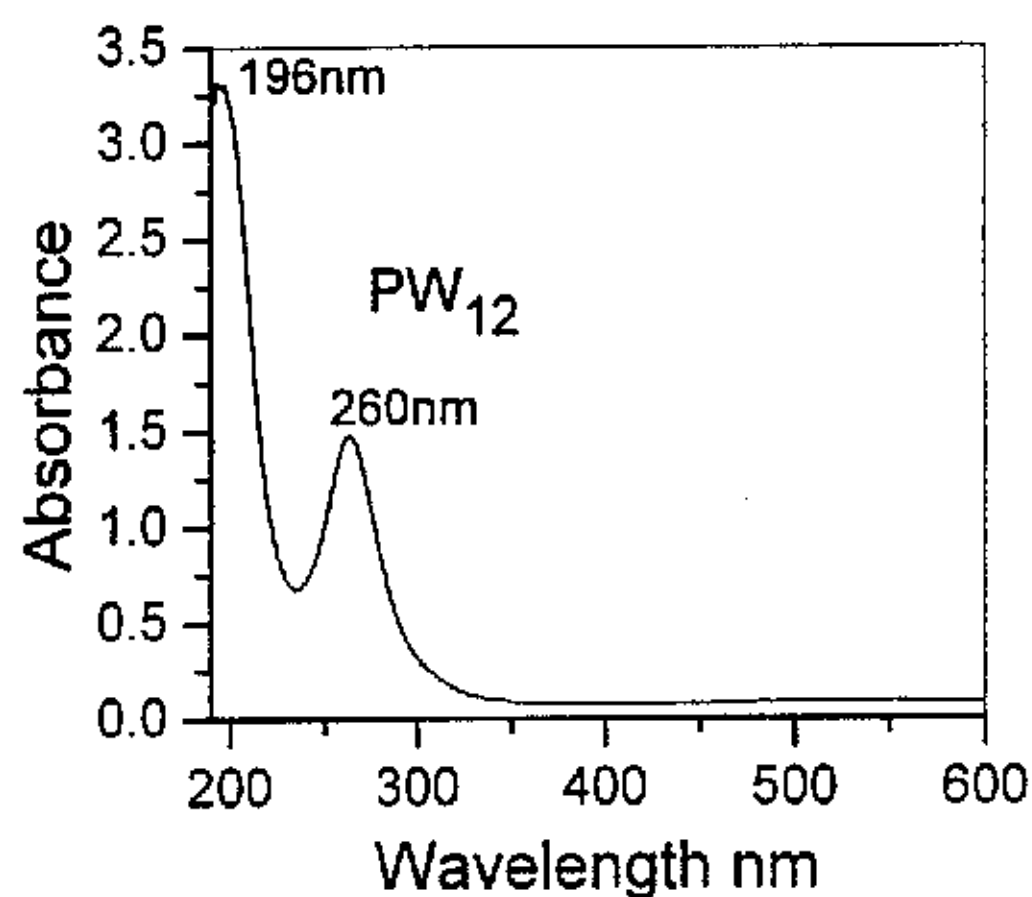


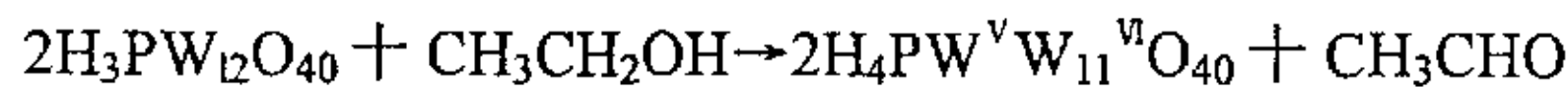
图 1.2 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 水溶液紫外-可见光谱图

1.1.3 多酸的光化学性质^[2]

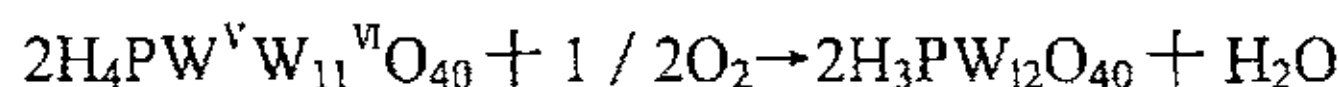
多酸的光化学研究由来已久，Chalkley 注意到钨硅酸或钨磷酸的乙醇溶液在



紫外光辐照下能够从无颜色变成蓝色，通入氧气后溶液又从蓝色变回无色，其化学反应为：



(无色→蓝色)



(蓝色→无色)

这一光氧化还原反应表明乙醇为电子给体(donor)、多酸为电子受体(acceptor), 用这一原理 Chalkley 还制成了感光纸, 只是因为无法避免氧化褪色而难以实用。1973 年濒利博开始研究同多钨酸有机铵盐的光致变色问题。白色的同多钨酸有机铵盐固体光照时为红褐色, 红褐色的固体溶于水则变为蓝色, 同多钨酸有机铵盐的固体和水溶液中光致变情形与相互转换如图 1.3 所示:

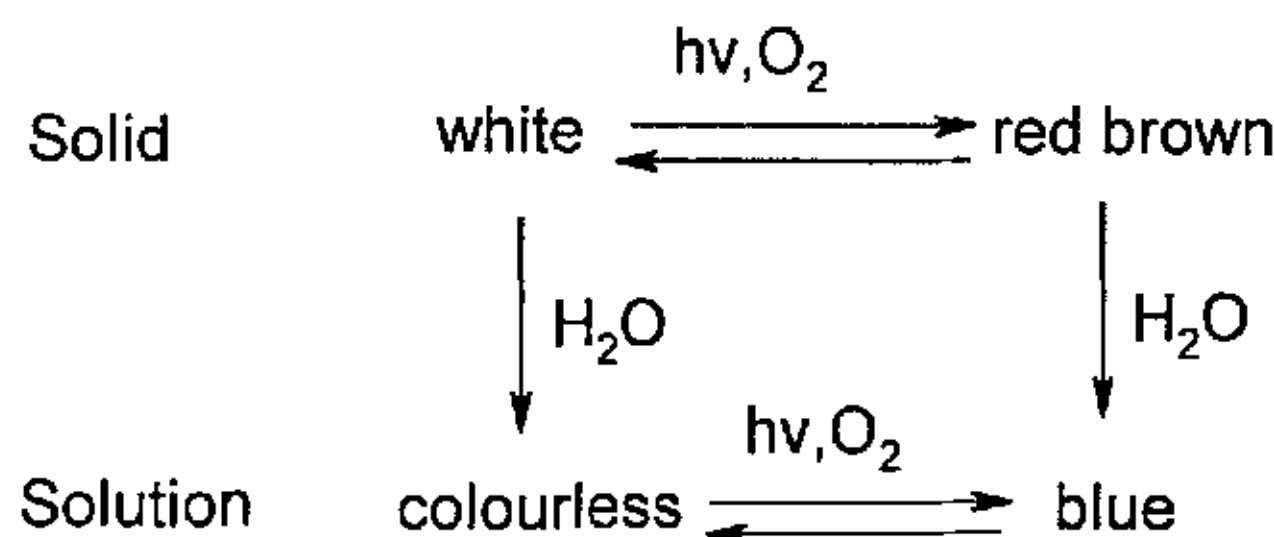


图 1.3 同多钨酸有机铵盐光照下颜色的变化

多酸与金属半导体氧化物有一定的相似性, 可被视为具有无限结构的金属氧化物的分子片段。与金属氧化物一样, 多酸在光照下发生电荷-空穴对分离, 多酸也可以相应分类为绝缘体、半导体和拟金属。

1.2 均相光催化反应

1.2.1 光催化反应机理

一直以来, 众学者对杂多酸光催化反应机理都颇有争议。Yamase 和 Papaconstantinou^[3,4]以及胡长文^[5,6]都报道过: 在有机物氧化降解过程中, 主要是通过 $\cdot\text{OH}$ 实现。即杂多酸在紫外光激发下, 产生电子-空穴对($\text{h}^+ \cdot \text{e}^-$), 后者与水作用生成氧化能力很强的 $\cdot\text{OH}$, 进而氧化水溶液中的有机物, 剩下的杂多酸阴离子在氧气夺走电子后得以复原, 实现催化剂循环。而 Hill^[7]认为水溶性的杂多酸



在有机溶剂中氧化有机物是通过直接的电子转移实现的。与以上说法不同的是，Langford^[8]在近期的研究工作发现： $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 在光降解 N-methylpyrrolidinone 和 atrazine 时既有 $\cdot\text{OH}$ 的参与，又有杂多酸激发态直接氧化有机物的贡献。

Elias Papaconstantinou^[9]在与 TiO_2 光催化机理的比较中总结了以下几种光化学行为：1. 自由基机理，即类似金属半导体的光化学行为，在波长为 λ 的光的能量 $> E_g$ （禁带宽度）的前提下，电子受激发从价带跃迁到导带，形成电子-空穴对，即 $\text{M} \rightarrow \text{M}(\text{h}^+ - \text{e}^-)$ ，之后与周围的 H_2O 作用，形成羟基自由基，从而与基体进一步反应，该机理的关键在于阻止电子-空穴对的复合。2. 催化剂与基体预先反应生成一个新的配合物（B 途径），即 $\text{M} + \text{S} \rightarrow \text{M} \cdots \text{S}$ ，之后配合物受激发，其激发态进一步进行氧化还原反应。能够证实该假设的方法有 NMR、生成配合物的反应速率常数 ($10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$)、X-射线、电子吸收光谱等。3. 催化剂受激发后，其激发态直接与基体反应，致使基体的氧化降解（A 途径）。在密闭体系中，即没有电子捕获剂氧气存在的前提下，杂多酸经光照自身被氧化，形成杂多蓝。在氧气存在的条件下，杂多蓝又被氧化成杂多酸。后两种光化学行为可参见图 1.4 表示。

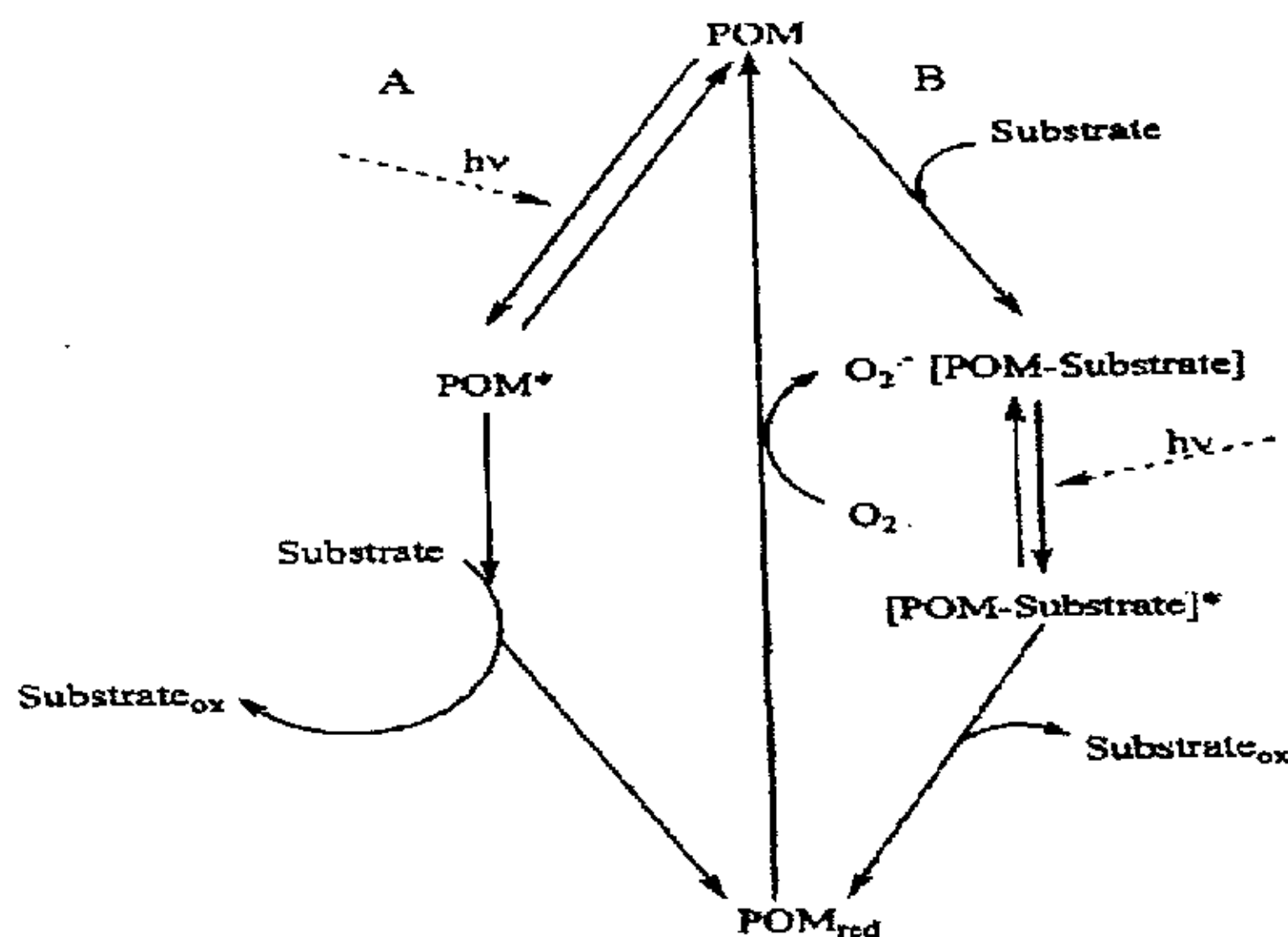


图 1.4 杂多酸光催化机理循环图

1.2.2 杂多酸光催化应用

杂多酸的应用目前主要集中在两个方面：光合成、光催化治理环境。前者主要是在炼油领域，各种杂多酸分子在中紫外区到近紫外区有很强的电荷转移吸收（如图 1.2），在紫外光照射下，受激的杂多酸阴离子具有更高的氧化电势，所以



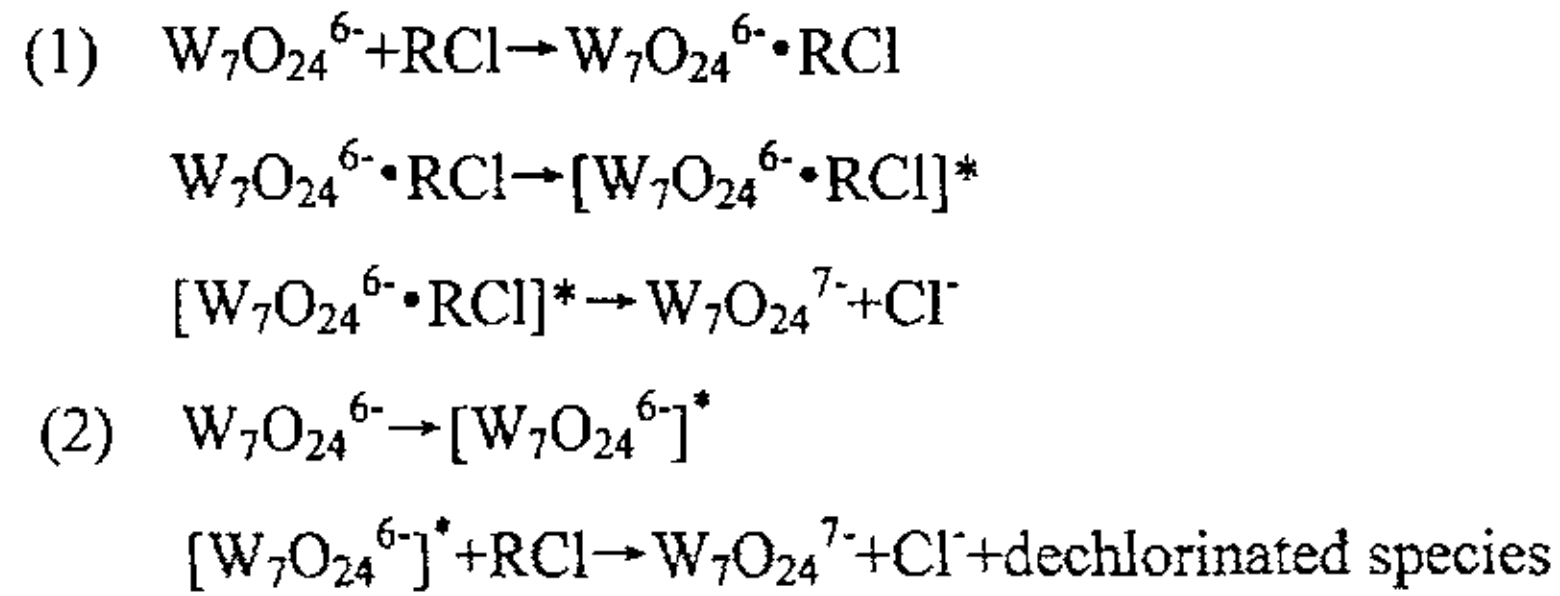
能参与有机反应，从有机物 C-H 键中得到电子，从而发生游离基反应。在无氧条件下对烷烃的光激发氧化，这个过程与体系的酸度有关，在临界酸度以上，反应的产物以烯烃为主；而在临界浓度以下产物以偶联产物为主。另一个是在有氧环境下的光催化氧化反应，这类反应还缺乏相应的规律，从现有的结果看这类反应量子产率不高，产物大多为醇、酮一类的含氧产物，整个反应受限于多酸还原产物的氧化速率。

杂多酸光催化促使水体中的有机污染物氧化分解的研究，同TiO₂、(Photo-)Fenton等高级氧化技术一样，很具有研究价值。目前已进行的研究表明，多酸能够高效氧化分解有机污染物，使其矿化为对环境无害的CO₂和简单的无机物，Elias Papaconstantinou^[3]利用POM (W₁₀O₃₂⁴⁻、PW₁₂O₄₀³⁻、SiW₁₂O₄₀⁴⁻) 光催化降解o-, m-, p-CICP，并在PW₁₂O₄₀³⁻和H₂O₂降解氯苯酚的比较中^[4]，观察到系列含羟基的中间产物，在ESR捕获技术中检测到•OH，进一步认同该体系中杂多酸以自由基机理进行反应。杂多酸对有机物的降解还可以参见表一，表中方案已得到学者的验证与认可。

表1.1 多酸对有机污染物催化降解实例

催化剂	有机污染物
W ₇ O ₂₄ ⁶⁻	p-氯吩咯
W ₁₀ O ₃₂ ⁴⁻	吩咯
SiW ₁₂ O ₄₀ ⁴⁻	甲苯酚
PW ₁₂ O ₄₀ ³⁻	C ₃ H ₇ Cl
P ₂ W ₁₈ O ₆₂ ⁶⁻	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl
H ₂ OCu ^{II} SiW ₁₁ O ₃₉ ⁶⁻	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl
H ₂ OMn ^{II} SiW ₁₁ O ₃₉ ⁶⁻	CH ₃ CH ₂ ClCH ₂ Cl

杂多酸作为一种特殊的酸性物质，其对有机物的降解多局限于酸性条件，但是实际应用中要求反应能够直接在中性介质中进行，胡长文等人^[5]的研究工作采用[W₇O₂₄]⁶⁻作为催化剂，在中性条件（pH为6-7之间）下，以波长大于250 nm的紫外光源照射，就可以将环境中的22种有机氯化物进行了有效的降解，推测实验中的反应机理为：



D.M. Gould在研究中^[10]发现, 杂多酸即使在碱性条件 (pH10) 与 H_2O_2 共同作用能够将有机染料光致脱色。虽然作者在文中没有关注反应机理和催化剂在体系中的形态, 但是体系的pH值给杂多酸研究工作很大的启示。

赵进才^[29]等人在实验中对杂多酸降解有机物的波长有新的突破, 只须在可见光 $\lambda > 420\text{nm}$ 的波长范围内, 利用 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 就能对罗丹明 B 进行降解, 推测其工作原理为杂多酸与罗丹明 B 形成一个新配合物, 该物质在波长为 498nm 下有很强的吸收峰, 配合物受激发后产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2\cdot^-$, 这两种强氧化基团将罗丹明 B 降解。对于本机理还有一些争议, 本人更赞成敏化机理。即配合物经可见光敏化, 将一个电子传递给杂多酸, 罗丹明 B 被氧化, 而杂多酸变成杂多蓝, 杂多蓝借助水中的氧气复原, 并且产生的 $\text{O}_2\cdot^-$ 能够进一步氧化罗丹明 B。

杂多酸和 TiO_2 一样, 受本身性质的影响, 其吸收光谱主要集中在紫外光区域, 而研究已知, 紫外光在太阳光中只占4%。若单独采用紫外光激发, 对太阳能的利用效率很低, 若使用昂贵的人造紫外光源将不利于杂多酸的开发应用。为此, 研究人员开始致力于如何使用可见光激发杂多酸, 理论上希望通过改变多酸的组成 (更换杂原子或取代配原子), 有效地调节光谱性质, 将激发波长移到可见光区域, 直接利用太阳能进行环境污染物的消除, 如果该方案成功, 无疑杂多酸的光催化将出现全新的局面。

多酸的吸收峰位于紫外区, 一旦和 TiO_2 结合, 其尾部谱带可延伸到 $350 - 400\text{nm}$, 比原有吸收峰有很显著的拓宽, 具体过程将在下一节做详尽的介绍。

1.3 非均相多酸光催化反应

杂多酸和 TiO_2 一样, 在治理环境中享有无毒无污染的“绿色催化剂”之称。但杂多酸本身易溶于水, 又易溶于有机溶剂, 所以将杂多酸光催化降解有机物手段应用于污水处理时, 从环保和经济两方面考虑催化剂的分离和循环都是必不可



少的。近年来,许多研究者开展了这方面的固相杂多酸工作。

当前,半导体材料与杂多酸结合是异相光催化研究的一个活跃领域。包括 TiO_2 在内,大多数半导体材料不仅可以充当载体,本身也是非常有效的光催化剂,与杂多酸结合之后,其光催化活性得到很大的改善。除 TiO_2 以外, SiO_2 、Y型分子筛、活性炭、离子交换树脂都是研究人员选择的载体。

非均相杂多酸光催化剂的研究将为杂多酸的催化研究开创了新的领域。近年科研工作者对非均相光催化剂的研究,主要表现在固体酸(盐)催化剂、负载型催化剂两方面,下文将逐项展开介绍。

1.3.1 固体酸(盐)催化剂

固体酸盐可以有杂多酸和可溶性金属盐加热反应而制备得到,其中 NH_4^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等半径较大的阳离子所形成的杂多酸盐,比表面积($50\sim 200\text{m}^2/\text{g}$)和孔体积($0.3\sim 0.5\text{ml}/\text{g}$)较大,且不溶于水。在杂多酸盐中,对磷钨酸的铯盐研究最为深入。调节磷钨酸和碳酸铯的比例可以制得不同铯含量的杂多酸盐。 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 是广泛研究的具有较高活性的一种固体酸盐,它的高活性归结于表面酸量高、酸性强、固体盐晶粒的粒度微小等因素。

Langford^[8,9]在杂多酸和 $\text{P}_{25}\text{TiO}_2$ 降解有机物的比较研究中,采用 $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 作为光催化剂,相同条件下降解CA和NMP,比较得出两种催化剂降解NMP的量子产率分别是 TiO_2 0.029 ± 0.005 , $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ $0.004\sim 0.009$ 。

1.3.2 负载型催化剂

1.3.2.1 层柱型催化剂

将具有各种结构和组成的杂多酸阴离子嵌入阴离子粘土层间,合成出杂多酸型层柱微孔材料—层柱型催化剂(POM/LDH)。这种固载方法简单,成本低廉,不但可以解决催化剂回收问题,同时增大了催化剂反应的比表面积。

催化剂的合成可以参照以下方法:郭军^[11]等采用水溶液中的阴离子直接交换法,合成过渡单取代Keggin结构杂多阴离子 $\text{SiW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}^{6-}$ ($\text{M}=\text{Mn}^{2+}$, Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})柱撑水滑石(LDH)。徐征^[12]等用再生复原法在微波场下合成杂多酸柱层状水滑石。柱撑材料同时改善了水滑石和杂多酸的催化活性和酸性,是一类性能更为优越的催化新材料。

胡长文等人在将POM固载到LDH上已做了不少研究^[13-16]。其中^[13]在 $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$

均相光催化降解有机化合物的基础上,采用离子交换法将 $W_7O_{24}^{6-}$ 固载在LDH上,复合体系不仅实现催化剂的固载,而且拓宽了催化剂的吸收带,对光波长的吸收延伸到400 nm(参见图1.5中紫外可见吸收光谱),负载后催化剂主要吸收峰仍然在234nm,与 $W_7O_{24}^{6-}$ 的吸收峰保持一致,表明负载后它的基本结构没有遭到破坏。通过离子交换方法固载的层柱型催化剂,杂多酸和载体之间通过化学键连接,在反应过程中催化剂有效成分不容易流失,在降解六-氯环己烷的研究中,发现催化剂循环使用5次后,催化剂的光活性没有减弱,进一步说明该方法合成的催化剂已有很好的稳定性,为含氯有机物污水的持续治理创造了一个新途径。

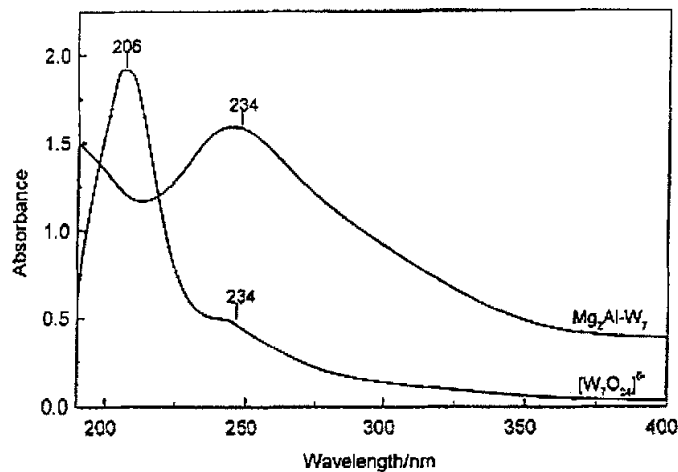
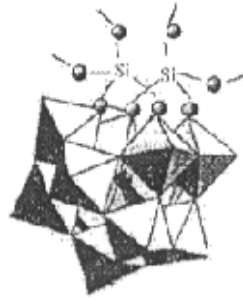


图1.5 $W_7O_{24}^{6-}$ 和 $W_7O_{24}^{6-}$ -LDH的紫外光谱图

1.3.2.2 复合氧化物负载

复合氧化物负载所选择载体对象是 SiO_2 、 TiO_2 。其中POMs/ SiO_2 合成参照文献^[6,17,18,19,20],各种复合型催化剂其光催化氧化反应机理同常规的半导体一样,起氧化作用的主要基团是 $\cdot OH$,与均相光催化机理相似, SiO_2 在该反应中只是起载体作用,不影响反应的中间过程。胡长文等在进一步研究中对催化机理也有了新的完善,在 $Na_4W_{10}O_{32}/SiO_2$ 、 $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ 和 $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ 光催化降解马来酸(MA)实验中^[20],发现自由基机理和直接电子转移机理同时参与。催化剂在5次循环后,活性没有丧失,杂多酸的流失低于1%。在上面工作的基础上,他们将杂多酸的类型从经典1:12结构替换为1:11结构,发现1:11型杂多酸可以和载体 SiO_2 之间形成化学键(图1.6),更有效地防止杂多酸因载体结构破损而造成的流失。

图 1.6 SiW₁₁/SiO₂ 三维结构图 (黑球代表氧原子)

与载体 SiO₂ 相比, TiO₂ 作为载体更具优势, TiO₂ 本身就是活性较高的催化剂, 在紫外光的激发下可以矿化消除有机物, 而前者只是作为载体, 起负载和增加比表面积的作用; 后者在和杂多酸结合之后增效。两种不同载体引起光反应催化机理也有所不同, 下文将展开具体的阐述。

首先 Ozer 和 Ferry^[23]在 TiO₂ 悬浮液中加入杂多酸, 降解 1,2-二氯苯观察到增效现象, 认为杂多酸作为电子接受体, 快速地从受激发的 TiO₂ 上捕获电子, 有效地抑制电子-空穴对的复合, 延长空穴寿命, 增加空穴氧化有机物的机会; 杂多酸本身接受电子后被还原成杂多蓝, 通过溶液中的氧气得以复原, 实现循环。反应机理见示意图 (1.7)

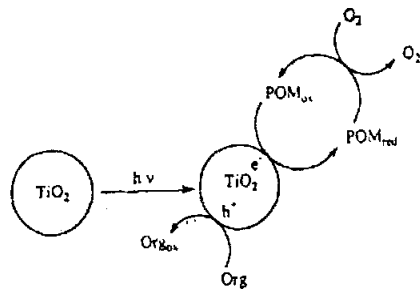


图1.7 POM传递电子模型

Yoon 等人^[24]采用溶胶-凝胶技术制备 PW₁₂O₄₀³⁻ / TiO₂ 复合催化剂, 发现该催化剂在紫外光的照射下, 相对 TiO₂ 体系能够明显加速甲基黄的光致降解, 他们认为在该过程中, HPA 主要起传递电子的作用。当波长为 300-375 nm 的紫外光照射在 PW₁₂O₄₀³⁻/TiO₂ 复合体系上, 界面电子从 TiO₂ 导带传递到 HPA 上, 溶液中聚乙烯醇 (PVA, 0.1%) 作为电子给体, 能够不断地提供电子, 使反应能够持续地

进行。从以下的机理图(1.8),我们可以看到, TiO_2 和HPA都吸收光,都能从PVA那里得到电子, TiO_2 和HPA在光氧化反应中发生了加和,从而起了增效作用。该复合体系中的杂多酸还原成杂多蓝以后,能吸收可见光,并成为激发态的杂多蓝,而后释放出电子。由此可见,该实验方法能够有效吸收紫外光和可见光,且界面的电子传递机理与植物的光合作用类似,具有诱人的应用前景。不过,体系中要不断地加入聚乙烯醇作为牺牲剂,而且反应过程中,HPA本身也会不断地被降解,具体降解情况取决于HPA和 TiO_2 之间的浓度比,光照波长,光强度。

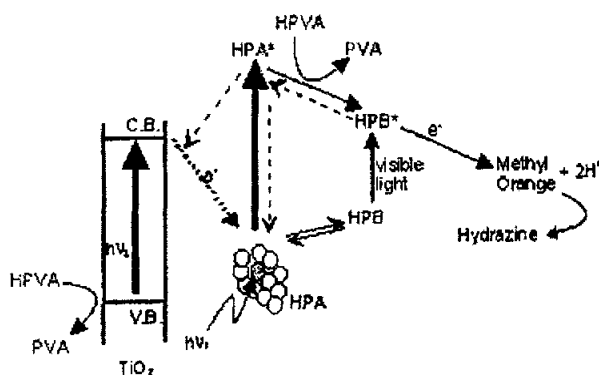


图1.8 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}/\text{TiO}_2$ 复合体系光催化降解甲基黄

在前面两项研究的基础上,胡长文等人^[21]对杂多酸的研究有了进一步的尝试,通过溶胶-凝胶制备了 $[\text{X}^{n+}\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{(12-n)-}/\text{TiO}_2$ 催化剂,其中 XW_{11} ($\text{X}=\text{P}, \text{Si}, \text{Ge}$)这类杂多酸可以参见文献^[22]合成,在光催化降解有机染料(罗丹明B、甲基黄、赤藓红)的实验中证实,杂多酸的确在 TiO_2 表面起了捕获电子,抑制电子-空穴对复合的作用,具体反应速率可以参见表1.2。但是将表中数据进行比较,很容易发现甲基黄在复合催化剂作用下,改善的程度并不大。本人认为不同类型染料反应机理存在不一样的可能,也就是甲基黄在降解过程中不是被氧化。同Yoon的研究一样,甲基黄从杂多蓝上得到电子得以还原降解,而杂多蓝恢复为杂多酸。文中对罗丹明B降解机理进行推理,主要通过空穴氧化,参见图(1.9)。催化剂在使用过程中会出现蓝色,光谱验证:在780nm处产生一个新的吸收峰,该峰就是杂多蓝,在空气中暴露半小时后,颜色会消失,代表催化剂复原。



表1.2 染料光催化降解动力学

Reactant ^a	Catalyst ^b	Initial rate ^c	Relative activity ^d
Rhodamine B	TiO ₂	0.34	1
	PW ₁₁	1.7	5
	PW ₁₁ -TiO ₂	6.1	17.9
	SiW ₁₁ -TiO ₂	6.5	19.2
	GeW ₁₁ -TiO ₂	5.1	15
Methyl orange	TiO ₂	0.25	1
	PW ₁₁	0.25	1
	PW ₁₁ -TiO ₂	0.65	2.6
Erythrosine B. S.	TiO ₂	0.1	1
	PW ₁₁	0.1	1
	PW ₁₁ -TiO ₂	1.8	18

^aThe initial concentration of the reactant was 0.1 mmol l⁻¹, and the reaction occurred under UV irradiation at room temperature and open to air. ^bThe catalyst (0.015 mmol) was dried at room temperature. ^cThe initial rate = -dc/dt (mmol l⁻¹ min⁻¹). ^dThe relative activity is defined as the ratio of the initial rate of degradation with the as-synthesized composites to the initial rate with TiO₂.

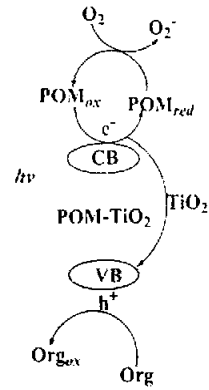


图1.9 光催化反应模型

1.3.2.3 POMs/Y 型分子筛体系

Ozer 和 Ferry^[25] 在实验中采用 Y 型分子筛作为 POM (H₂NaPW₁₂O₄₀、H₄SiW₁₂O₄₀、H₃PMo₁₂O₄₀) 载体, 其主要出发点是在有限的激发态寿命(皮秒级)中, 尽可能增加有机物在催化剂周围浓度, 增加反应概率, 文中的分子筛可视为反应溶剂。NaY 分子筛作为载体在光催化氧化中所起作用如下: a. 利于回收循环使用; b. 增加催化剂的比表面积; c. 增加氧气在分子筛上富集, 吸附氧的氧化能力比体相中氧强, E⁰ 从 -0.125 V 到 -0.4 V, 加快杂多酸复原; d. 载体的存在可以抑制电子-空穴对的复合, 高选择性和高效性; e. 提高 POM 表面的有机物浓度, 提供更多机会让双分子在足够短的时间内发生反应。

Yoon^[26] 在杂多酸负载于 Y 型分子筛的基础上, 引入 TiO₂ 制备 H₃PW₁₂O₄₀/TiHY 催化剂, 光催化降解染料甲基黄 (pH4) 效果非常理想, 其光催化活性比单独 TiO₂ 提高近 20 倍。很重要的因素在于, 分子筛的存在使吸收光谱明显红移, 为界面电子传递提供前提。

此外, Yoon^[27] 还将上述催化体系引入到光解水制氢气和氧气中, 机理见图 1.10。该方法不仅为杂多酸开创了新的领域, 而且为光解水里程碑迈出突破性的一步。在该体系中, 有两个显著优势: ①模拟光合作用, 简单利用紫外和可见光资源, 实现水转化为气体; ②体系方便循环使用, 极有开发潜力和 market 价值。

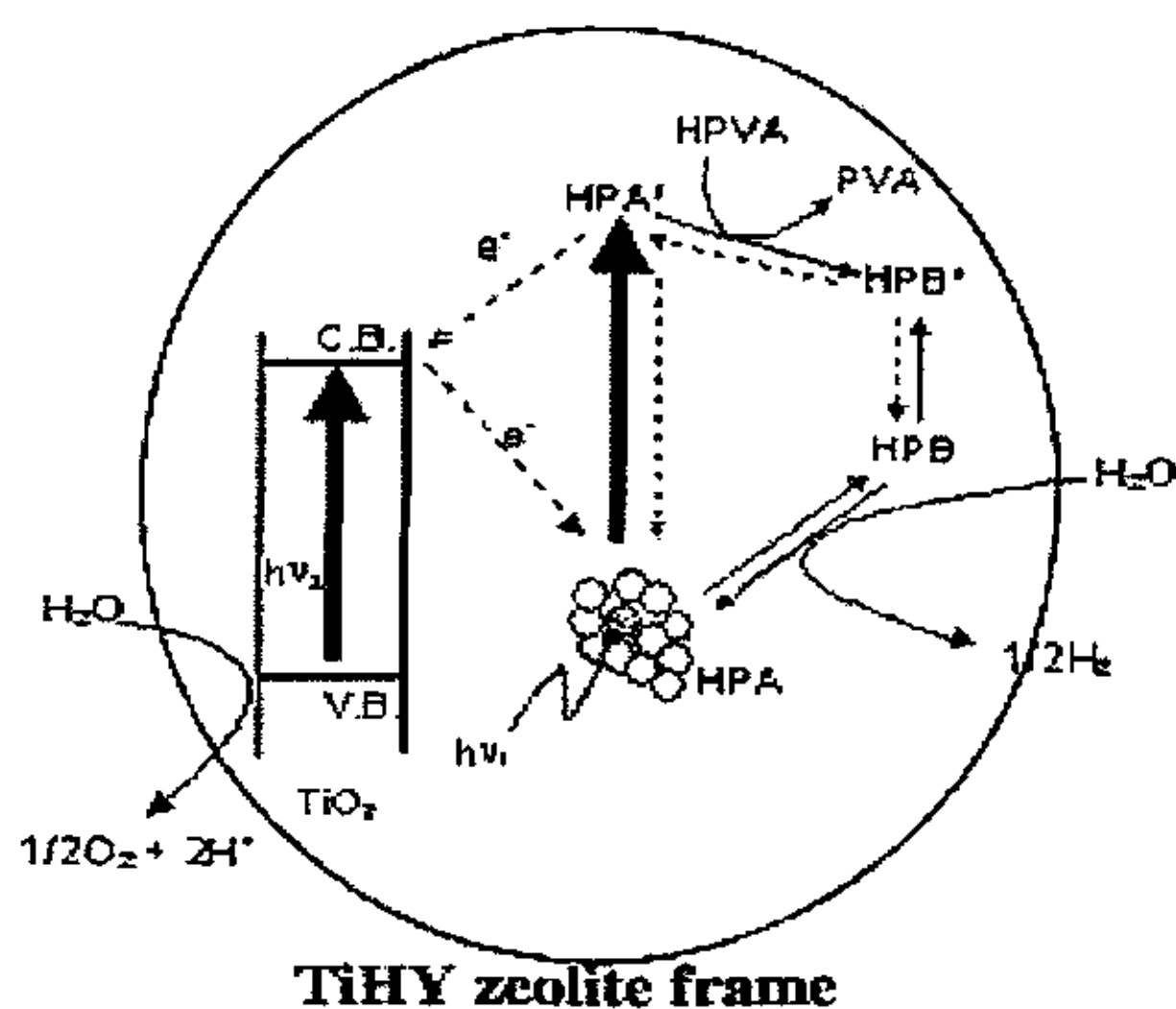


图1.10 光解水制氢和氧电子传递示意图

随着环境保护要求的日益提高,杂多酸作为一种新型的光催化剂,还蕴藏着广阔的开发前景。通过分子设计——改变中心金属或配体,杂多酸负载在不同载体的研究,优化杂多酸的催化条件(pH值、波长范围),拓展杂多酸的应用领域,这对杂多酸研究人员而言都是一种极有意义的尝试。

参考文献

1. C.L. Hill.; C.M. Prosser-McCartha. *Coord.Rev.* **1995**, *143*, 407.
2. 岳斌等, 上海化工 **2001**, (13-14期)
3. A. Mylonas.; Ellias. Papaconstantinou. *J. Photochem. Photobiol. A.Chem.* **1996**, *94*, 77.
4. S. Antonaraki.; E. Androulaki.; D. Dimotikali.; A. Hiskaia.; E. Papaconstantinou. *J. Photochem. Photobiol. A.Chem.* **2002**, *148*, 191-197.
5. C.-W. Hu.; B. Yue.; T. Yamase. *Appl. Catal. A: General.* **2000**, *194-195*, 99-107.
6. Y. Guo.; Y. Wang.; C. Hu.; E. Wang. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3501-3508.
7. D. Sattari.; C. L. Hill. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4649.
8. D. A. Friesen.; L. Morello.; J. V. Heaaley.; C. H. Langford. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, *133*, 213-220.
9. D. A. Friesen.; J. V. Headley.; C. H. Langford. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 3193.
10. D. M. Gould et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *175*, 289-291.



11. 郭军, 娇庆泽, 沈剑平等 化学学报. 1996, 54, 4.
12. 徐征, 蒋大振 物理化学学报. 1994, 10 (1), 6.
13. Y. Guo.; D. Li.; C. Hu. *Appl. Catal. B: Environ.* 2001, 30, 337-349.
14. C. Hu.; Q. He.; Y. Zhang.; Y. Liu. *J Chem. Soc. Commun.* 1996, 121.
15. C. Hu.; Q. He.; Y. Zhang.; T. Okuhara.; M. Misono. *Catal.Today.* 1996, 30, 141.
16. C. Hu.; Q. He.; E. Wang. *Prog. Nat. Sci.* 1996, 6(5), 524.
17. Y. Izumi.; K. Hisano.; K. Hida. *Appl. Catal. A: General.* 1999, 18, 277.
18. Y. Guo.; C. Hu.; et al. *Appl. Catal. B: Environ.* 2002, 36, 9-17.
19. Y. Guo.; Y. Yu.; C. Hu.; et al. *J. Mater. Chem.* 2002, 12, 3046-3052.
20. G. Peng.; Y. Wang.; C. Hu.; Y. Zhou.; Y. Liu. *Appl. Catal. A: General* 2001, 218, 91-99.
21. Y. Yang.; Y. Guo.; C. Hu., et al *J. Mater.Chem.* 2003, 13, 1686-1694.
22. N. Haraguchi.; Y. Okaue.; T. Isobe.; Y. Matsuda. *Inorg. Chem.* 1994, 33, 1015.
23. R. R. Ozer.; J. L. Ferry. *Environ. Sci.Technol.* 2001, 35, 3242-3246.
24. M. Yoon.; J. A. Chang.; Y. Kim.; J. R. Chol. *J. Phys. Chem.B.* 2001, 105, 2539-2545.
25. R. R. Ozer.; J. L. Ferry. *J. Phy. Chem.B.* 2002, 106, 4336-4342.
26. S. Anandan.; S. Y. Ryu.; W. Cho.; M. Yoon. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003, 195, 201-208.
27. S. Anandan.; M. Yoon. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 2003, 160, 181-184.
28. 于大伟 石油化工高等学校学报. 1999, 12(1), 11-13.
29. Chen CC.; Li JY.; Zhao W.; et al. *Sci China Ser B.* 2003, 46 (6), 577-582



第二章 杂多酸光催化降解活性嫣红染料 X3B

本章内容: 活性嫣红染料 X3B 能够有效地被(Photo)-Fenton 反应和 TiO_2 光催化剂降解。作为以上研究工作的补充, 本章选择四种 Keggin 结构的杂多酸作为光催化剂, 在紫外光($\lambda \geq 320 \text{ nm}$)照射、pH1.0 条件下光催化降解染料 X3B。催化剂之间反应活性比较如下: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \gg \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 。反应活性与体系 pH 值、光强、催化剂用量密切相关, 但实验中没明显观察到氧气的作用。与 TiO_2 (Degussa p25)光催化剂比较, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 对染料的脱色和降解能力稍显逊色。机理研究表明: OH^\bullet 是参与杂多酸光催化降解 X3B 的主要基团。

2.1 概述

染料废水的直接排放, 严重污染水资源, 对生态环境和人类健康带来很大的威胁。目前, 工业上常用的染料处理方法有絮凝沉淀法、电解法、氧化法、吸附法和生物降解法等^[1]。但是这些方法大多具有成本高和时效短等缺点。光催化氧化技术(如 TiO_2), 可以非常有效地将染料废水中的有机污染物氧化降解并矿化为 CO_2 、 H_2O 和无机物, 光催化氧化效率高, 常温常压操作, 在工业废水治理方面具有非常广泛的应用前景。不少学者已经在光催化降解染料机理方面进行了深入研究^[2-6]。近来, $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 、 $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ 、 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 和 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 等杂多酸在均相光催化体系治理环境废水, 已显示活性高、选择性好、操作条件温和, 无二次污染等优势^[7-11], 在绿色化学方面具有潜在的应用价值。杂多酸可看作金属半导体组成的金属簇, 其光催化降解机理与 TiO_2 类似: 由 d_0 族过渡金属和氧离子组成, 在激发光能高于或等于导带(HOMO-LUMO)能隙时, 电子和空穴对分离, 分别被表面氧和水捕获, 产生 O_2^\bullet 和 OH^\bullet , 进而降解有机污染物。

活性艳红 X-3B^[4]是一种非常难以降解的工业染料, 在以前的报道中有所介绍, 能够有效地被 Fe^{3+} (pH<3) 和 TiO_2 (pH 1-12) 降解。作为一项完整的研究, 很有必要考察杂多酸 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 对 X-3B 的降解情况。本章研究中采用波长 $\lambda \geq 320\text{nm}$ 的光源照射 X-3B 水溶液, 测定了不同反应条件(如溶液 pH 值、催化剂用量、紫外光强度等)对整个体系



的影响, 并和 p25 TiO_2 进行对比。

2.2 实验部分

2.2.1 试剂

杂多酸 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (FM 2913.170), $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (FM 2915), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (FM 1861), $\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (FM 3284) 吴庆银教授实验室友情提供, 活性艳红染料 X-3B (98%, FM 628.34, 济宁染料厂, 结构见图 2.1), TiO_2 (BET $51 \text{ m}^2/\text{g}$ Degussa p25), 高氯酸 (70%, 上海化工厂), 二次去离子水。

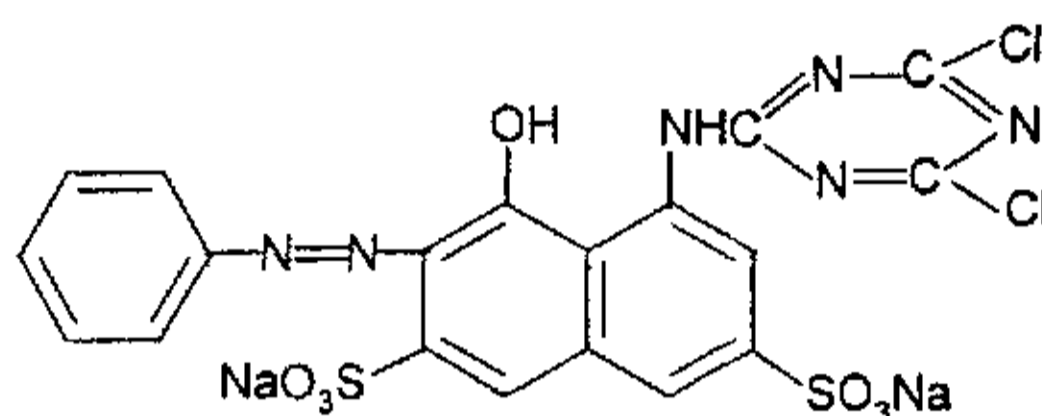


图 2.1 活性艳红染料 X-3B 的分子结构

2.2.2 光化学实验及测定

实验采用 $\lambda \geq 320 \text{ nm}$ 的 75 W Xenon lamp (USHIO, 日本) 作为光源, 配置 A1010 灯罩 (PTI, 美国) 和 200LPS 电源 (PTI, 美国), 以普通的 50mL 锥形瓶作为反应器, 光路通过一个 10cm 长的滤光池后照射到反应器上。待光源稳定后, 量取 50mL 的反应液 ($C_{\text{X-3B}} = 6.37 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $C_{\text{POM}} = 0.5 \text{ mM}$) 并调节至一定 pH 值 (雷磁 pH 计, 上海雷磁仪器厂), 开启磁力搅拌器开始反应。每隔 10 min 取样 2 mL 进行紫外-可见光谱分析 (Agilent 8453 UV-VIS-NIR), 测完之后, 迅速倒回反应器。X-3B 的紫外-可见光谱在 $\lambda = 511 \text{ nm}$ 处有特征吸收峰 ($\epsilon = 1.26 \times 10^4$), 且吸光度 A 与 C 之间遵循朗伯一比耳定律。 TiO_2 光催化中, 悬浊液 pH = 1.0, X-3B 浓度为 $1.59 \times 10^{-4} \text{ M}$, 光照前在黑暗中平衡过夜, 光照后反应液经滤膜过滤 (孔径 $0.45 \mu\text{m}$) 后光谱测定。重铬酸钾法测定化学需氧量 (COD), 硫酸银为催化剂。

2.3 结果与讨论



2.3.1 杂多酸类型的影响

实验考察了图 2.2 所列的四种 Keggin 结构杂多酸, 分别是 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PW), $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (SiW), $\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$ (GeW) 和 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (PMo)。如图所示虽然它们结构相似, 但在光催化降解 X3B 过程中反应活性存在很大差异, 遵循 $\text{PW} \gg \text{SiW} > \text{GeW} > \text{PMo}$ 规律。浓度-时间曲线满足一级反应动力学^[4,8], 对应的一级反应速率常数分别是 1.14×10^{-2} , 6.81×10^{-4} , 5.43×10^{-4} 和 $2.22 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 。控制实验条件, 在紫外光、缺少催化剂; 有催化剂但无紫外光激发(包括可见光和暗反应)下都不能是染料脱色。结论表明: X3B 降解的确由紫外光激发杂多酸所致, 排除紫外光直接光致降解和可见光敏化 X3B。

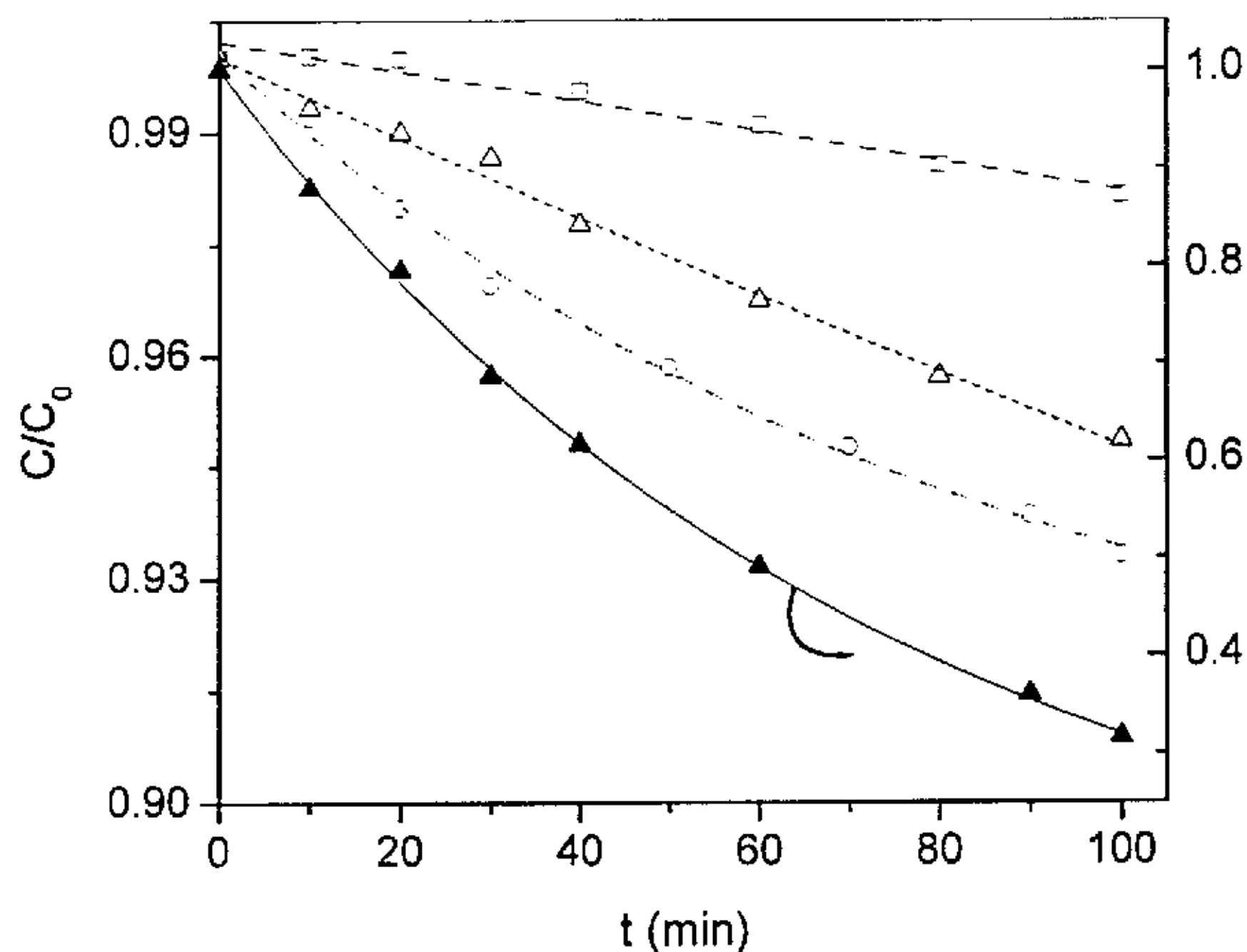


图 2.2 杂多酸类型对 X3B 光催化降解反应的影响. PW(▲), SiW(○), PMo(□), GeW(△)

2.3.2 实验条件的影响

pH 值范围是实际水处理过程中极其关注的因素。在以下的实验中, 选择 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 作为光催化剂, 随着反应溶液起始 pH 值增加, X3B 光催化降解速率反而下降, 一级反应速率常数依次为 1.14×10^{-2} (pH 1.0), 8.09×10^{-3} (pH 2.0), $5.29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (pH 3.1), 中性介质反应不能进行。pH 影响反应速率可以归结于高 pH 值下 PW_{12} 转变为 PW_{11} , 甚至结构破坏, 从而影响反应活性。



图 2.3 考察了不同催化剂用量对反应速率的影响, 在 PW 用量增至 0.50 mM 之前, X3B 反应速率增加, 但催化剂用量的进一步增加并不能继续改善反应效果, 反应速率反而下降, 实验中注意到 PW 溶解度是有限的。该现象与常见的异相光催化反应体系相类似, 0.50 mM 的 PW 对应于紫外光所能激发的最大浓度。光强实验同样说明反应的光致属性, 光强输出从 2.5 A 增加到 5.0 A 的实验中, 发现反应速率随光强呈线性增加。

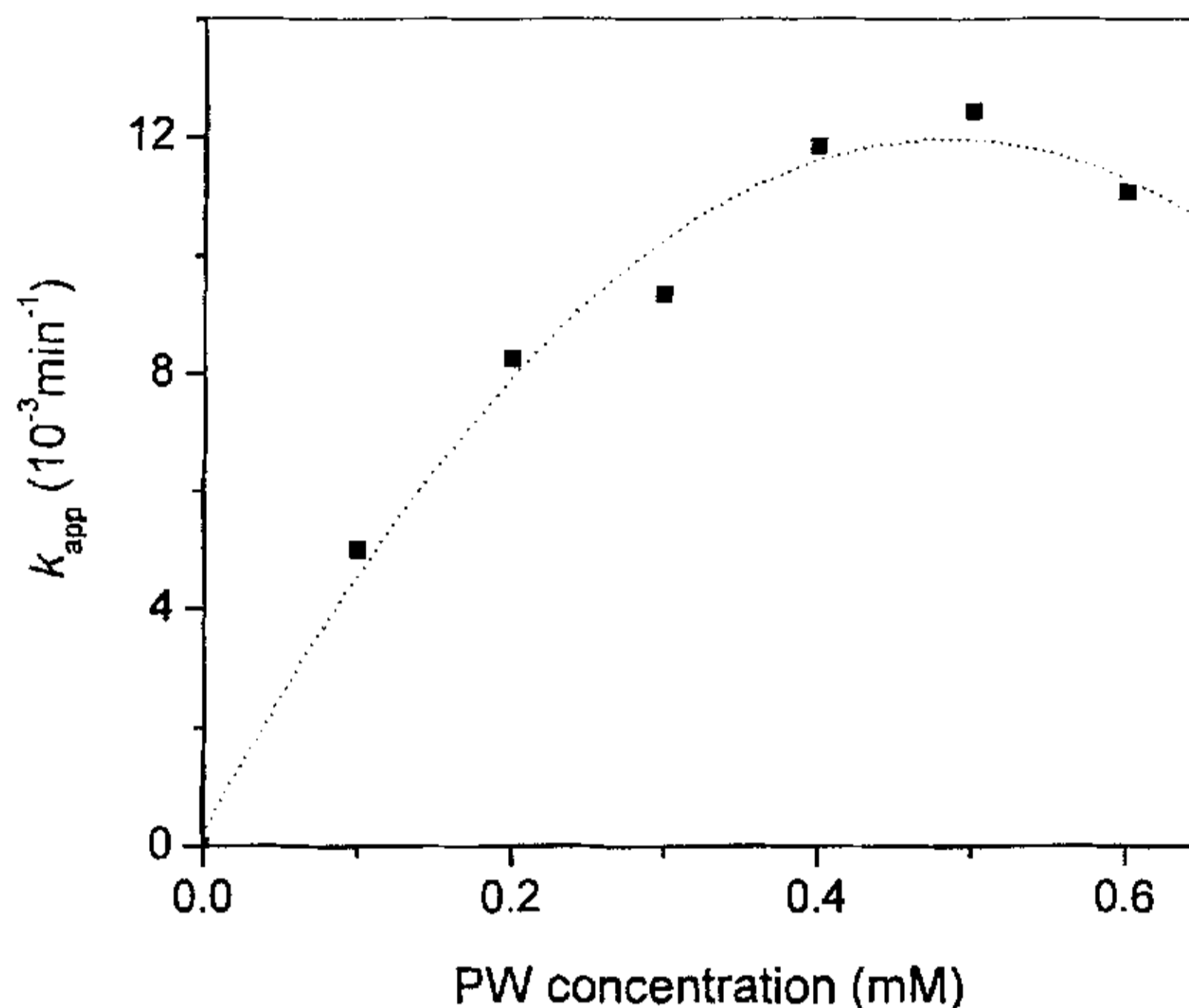


图 2.3 光催化剂用量与反应速率常数之间关系

2.3.3 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 TiO_2 比较

Degussa p25 型 TiO_2 是世界公认的有效光催化剂, 文中将其作为 PW 光催化相对活性比较的标准。在同样的反应条件下 (即 pH 1.0), TiO_2 (1.0 g/L) 反应活性高于 PW (0.50 mM), 对应的反应速率常数是 2.34×10^{-2} 和 $1.24 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。

另外, 两种不同的反应体系, X3B 降解中间产物存在不同 (如图 2.4)。 TiO_2 光催化体系中 (图 2.4a), 产物峰出现在 246 nm 处, 在 500 - 620 nm 附近的范围内有宽峰; 而 PW 光反应体系 (图 2.4b), 在 500 - 700nm 范围内有宽峰, 在 965 nm 处有新增峰 (图 2.4b 未显示), 由于 X3B 和 PW 吸收峰在 400 nm 以下重叠, 所以没有观察到该波段下的产物变化。通过差谱比较获知, 中间产物在光反应过程中将被进一步降解, 差谱吸收峰呈现先升后降的趋势。COD 数据进一步反映



了中间产物继续降解的事实。待 PW 光催化反应液和 TiO_2 悬浊液中 X3B 颜色完全褪去之后测定 COD 去除率 (PW 大约 400 min, TiO_2 大约 200 min), 前者为 15.8%, TiO_2 为 19.8%。虽然测定 COD 过程中 X3B 矿化不彻底, 导致 COD 数据不是很可靠, 但是结果同样可以显示出: PW 对 X3B 的光致褪色非常有效, 但是反应速率和矿化程度不如 TiO_2 。

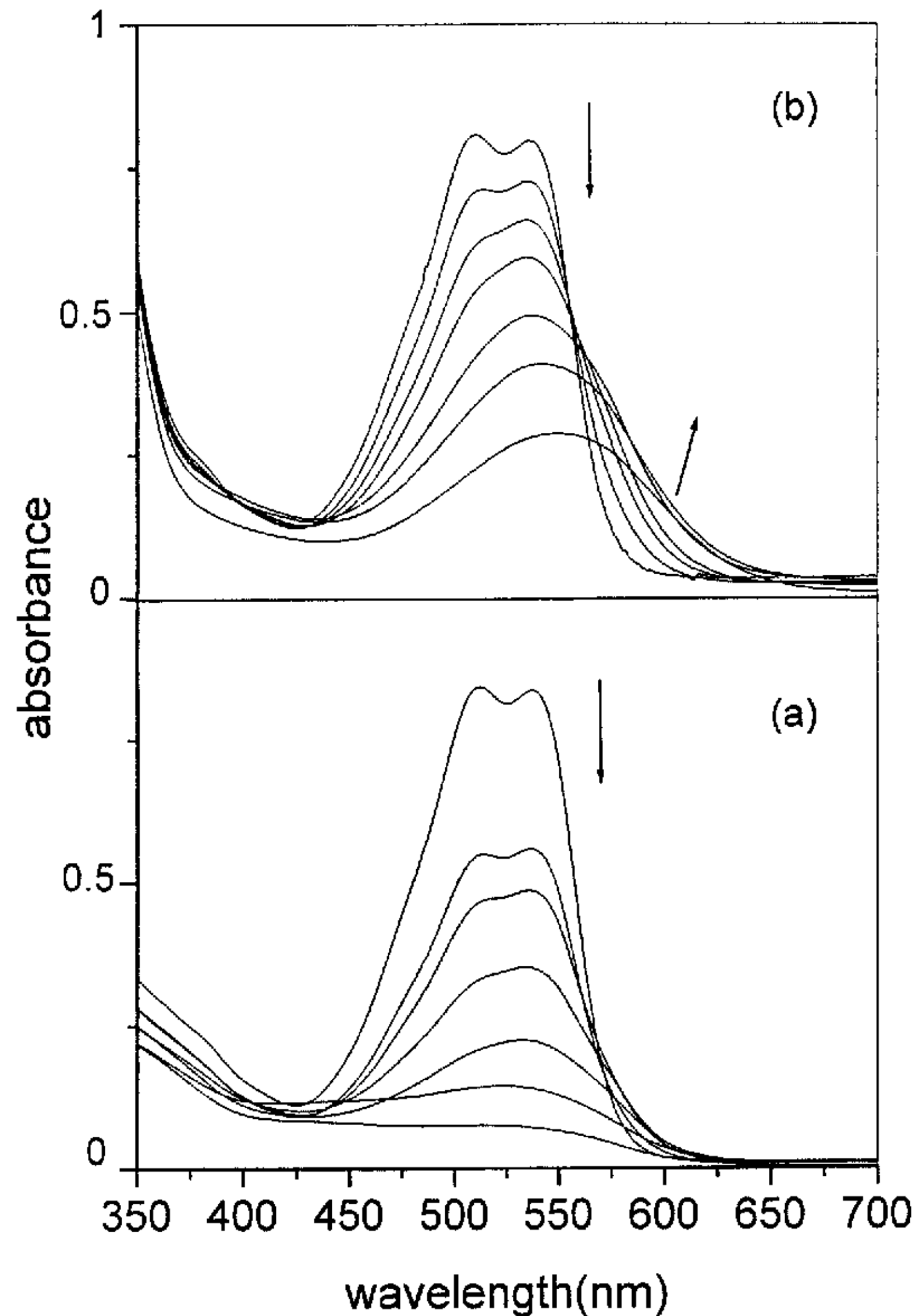


图 2.4 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (b) 和 TiO_2 (a)光催化降解 X3B 紫外可见光谱变化趋势.
反应时间分别是 0, 10, 20, 30, 50, 70 和 100 min

在杂多酸和二氧化钛光催化降解有机物的机理研究中, OH^\bullet 和 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 被认为是促使有机物氧化的主要活性基团^[4,8]。本实验的机理探讨中, 首先关注了氧气对反应体系的影响。在 PW 光催化降解 X3B 反应前半小时, 向溶液中通入 N_2 , 直至反应结束, 然而反应速率结果显示 N_2 的通入并没有抑制反应的发生, 对应反



应速率常数分别是 1.15×10^{-2} (Air), $1.01 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (N_2)。推测原因可能是氧气不能从受激发的杂多酸捕获电子形成 $\text{O}_2^{\bullet-}$, 也可能是形成的 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 由于其氧化能力比较弱, 几乎不能把 X3B 氧化。出于这点考虑, 实验中采用上述同样的方法降解罗丹明 B (RhB), 反应体系一旦通入 N_2 , 反应速率会发生明显的改变, 从 5.22×10^{-3} 下降到 $1.62 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 意味着光照过程中溶解于水中 O_2 能够捕获杂多酸表面的电子从而生成 $\text{O}_2^{\bullet-}$, 该基团能够将罗丹明 B 氧化。比较得出: O_2 对反应体系无影响主要归结于 X3B 和 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 之间反应不能进行。

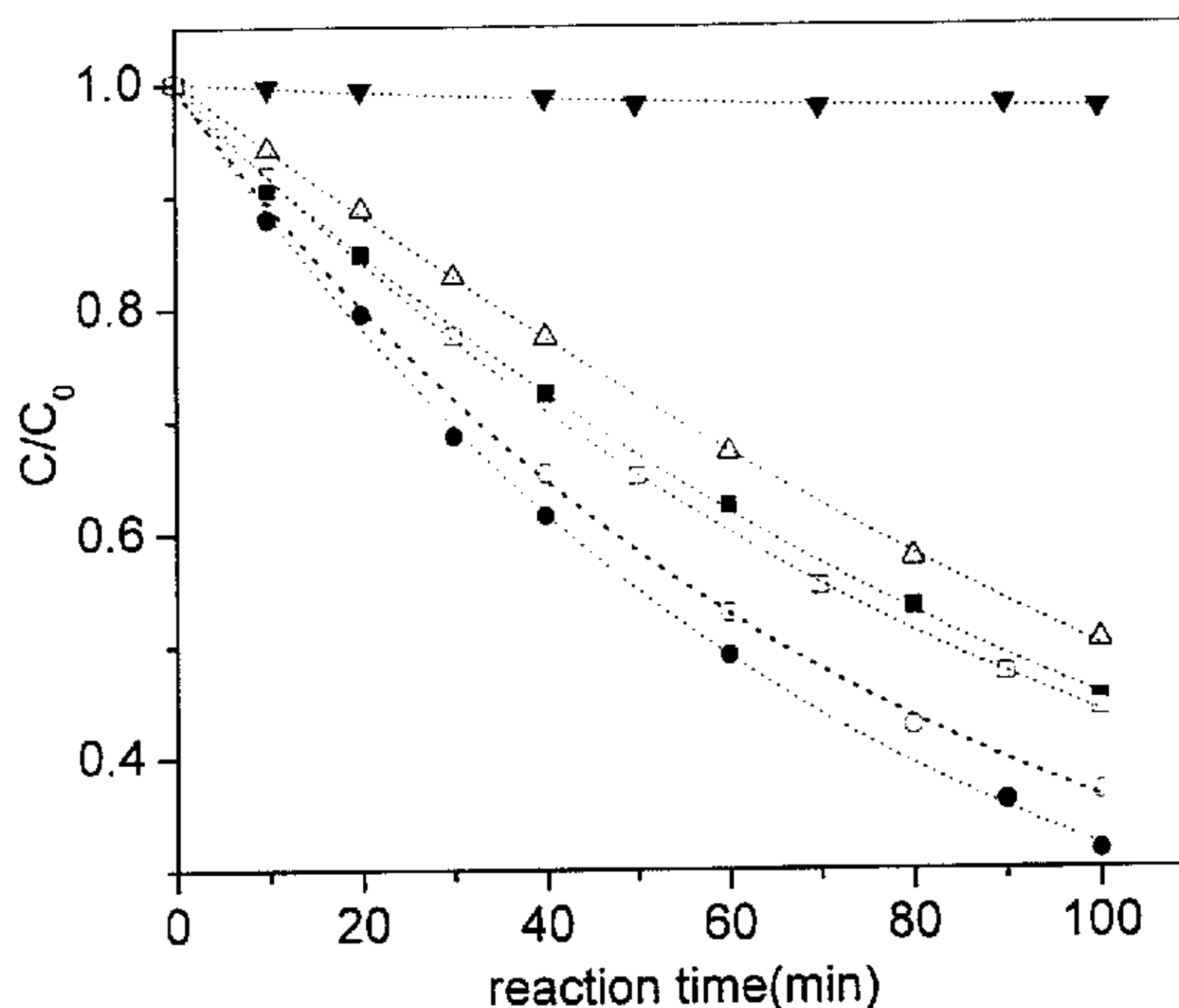


图 2.5 不同介质条件下 PW 光催化降解 X3B 比较。
敞口于空气 (●), 充 N_2 (○), 1%乙醇 (▲), $3.88 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ (■),
 $2 \times 10^{-5} \text{ MKBr}$ (△), $1 \times 10^{-2} \text{ NaSO}_4$ (□)

为了更好地理解 OH^{\bullet} 参与 X3B 光致降解反应的机理, 实验中采用系列 OH^{\bullet} 猝灭剂进行验证。当乙醇 (95%, 0.5 ml) 加入到反应体系中, 反应速率急剧下降, 从 1.15×10^{-2} 到 $2.4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 。另外溴化钠^[8]和硫酸钠^[9]作为 OH^{\bullet} 猝灭剂, 同样显示反应速率下降的趋势 (见图 2.5)。此外, 在反应体系中加入一定量的 H_2O_2 (3.88 mM), 反应速率也发生明显下降, 至 $7.82 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。研究已知: H_2O_2 捕获电子能力不如 O_2 , 体系中 H_2O_2 引入会使部分 OH^{\bullet} 与其发生作用, 生成反应活性更低的 HO_2^{\bullet} ^[6]。作为对照实验, 乙醇同样能够抑制罗丹明 B 的降解。虽然研究已知醇类能够与受激发的杂多酸发生脱氢反应^[2], 但文中证据依然显示



OH^\bullet 是杂多酸光催化降解 X3B 的主要基团。杂多酸和 TiO_2 之间产物的差异 (图 2.4), 似乎又不能排除其它机理存在的可能性, 包括 PW 与 X3B 之间的络合, 受激发杂多酸与 X3B 之间直接电子转移过程。

2.4 本章结论

本章主要讨论了杂多酸在紫外光($\lambda \geq 320\text{nm}$)照射下能够有效地降解染料 X3B。其中, PW 是四种杂多酸中反应活性最高的催化剂, 并且活性与 pH 值、催化剂用量、光强以及其它控制条件相关。实验过程中缺乏直接证据证明 OH^\bullet 降解机理, 但间接观察已经足以说明 OH^\bullet 参与 X3B 和 RhB 整个降解过程, 而 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 只能降解后者。同 TiO_2 相比, 杂多酸稍显逊色, 不仅活性不如 TiO_2 , 激发波长也非常有限, 可见光不能敏化降解 X3B。另外, 杂多酸结构受 pH 值限制, 只能在强酸性条件工作。两者光催化作用机理存在一些差异。杂多酸结构的优化选择和负载化研究还有待以后不断补充, 更确切的降解机理也有待进一步证实。

参考文献

1. M. Alfano.; D. Bahnemann.; A. E. Cassano.; et al.. *Catal. Today*. **2000**, 58, 199.
2. D. A. Friesen.; L. Morello.; J. V. Headley.; C. H. Langford. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **2000**, 133, 213-220.
3. Y. Guo.; D. Li.; C. Hu.; Y. Wang.; et al. *Appl. Catal. B. Environ.* **2001**, 30, 337-349.
4. A. Hiskia.; A. Mylonas.; E. Papaconstantinou. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30 (1), 62-69.
5. C. Hu.; B. Yue.; T. Yamase. *Appl. Catal. A. General.* **2000**, 194, 99-107.
6. O. Legrini.; E. Oliveros.; A. M. Braun. *Chem. Rev.* **1993**, 93 (2), 671-698.
7. R. Ozer.; J. L. Ferry. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35 (15), 3242-3246.
8. R. Ozer.; J. L. Ferry. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, 106 (16), 4336-4342.
9. Y. Xu. *Chemosphere.* **2001**, 43 (8), 1103-1107.
10. Y. Xu.; C. H. Langford. *Langmuir.* **2001**, 17 (3), 897-903.
11. M. Yoon.; J. A. Chang.; Y. Kim. et al. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105 (13), 2539-2545.

第三章 酞菁光敏化研究概述

3.1 酞菁化合物基本性质

酞菁(Phthalocyanine)是一类具有共轭大 π 键的类卟啉(Porphyrine)大环化合物(结构见图 3.3)。环内有一直径约为 $2.7 \times 10^{-10} \text{m}$ 的空穴, 可以容纳周期表中几乎所有的金属和非金属元素, 形成金属酞菁。酞菁环的大 π 体系电子密度分布相当均匀, 各个碳-氮键的长度几乎相等, 分子中的四个苯环很少变形。周边的四个苯环上有 16 个氢原子可以被其他原子或基团取代, 派生出许多酞菁衍生物。自本世纪初发现以来, 至今已有 5000 多种酞菁类化合物问世。

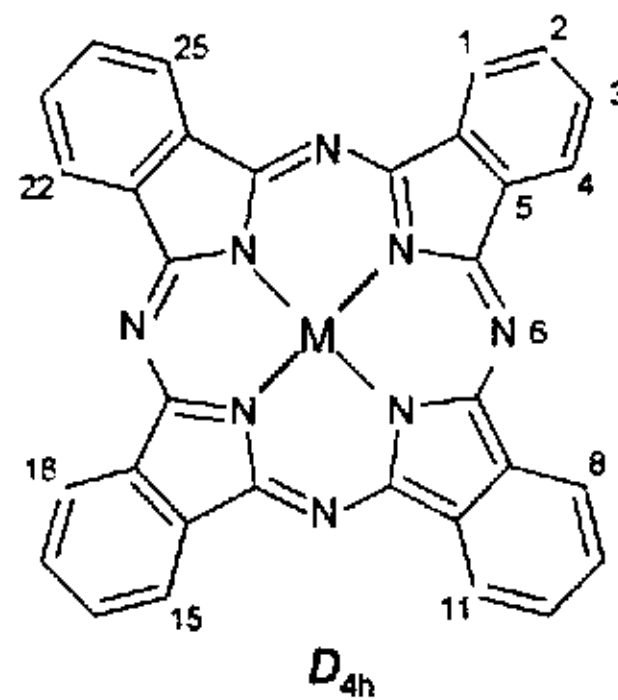


图 3.1 酞菁结构图

由于酞菁分子这种特殊的结构, 使它具有很高的化学稳定性和独特的物理化学性能, 耐酸、耐碱、耐热。金属酞菁对光具有很强的吸收能力, 主要有 B 和 Q 两个吸收带, 分别位于 300-350nm(摩尔消光系数 ϵ 约 10^5)和 600-700nm(ϵ 10^4)。酞菁及其衍生物早期被主要用作颜料或染料。目前, 酞菁化合物的应用范围越来越广, 涉及化工催化、传感器、光信息记录、显示和存贮、液晶显示、癌症的光动力学治疗、电致发光、电致变色、太阳能电池、电子照相、非线性光学材料等领域。

酞菁在可见光区域良好的吸收性能使得它成为光敏剂研究中的一个热点。实验中可以简单地利用太阳光作为激发光源, 利用空气中的分子氧进行有机物的选择性氧化, 为模拟光合作用和太阳能的转换提供了潜能。



3.2 酞菁光敏化产生单线态分子氧

酞菁是一种化学性质非常稳定的化合物，在可见光区域有很强的吸收。当它被适当波长的光子激发后，即可敏化某些氧化还原反应。在这方面单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 敏化剂的研究特别突出^[17,18]。 $^1\text{O}_2$ 具有很强的化学活性，可以将还原剂迅速氧化，癌症的光动力学治疗就是利用这个机理^[19]，这些单线态氧进而敏化杀死癌细胞。此外， $^1\text{O}_2$ 对含硫化合物有很好的催化降解能力^[18]；饱和烷烃的直接催化氧化源于此，该反应属于自由基自动氧化反应历程^[20]，即一次氧化产物为烷基过氧化物，酮和醇均来源于烷基过氧化物的进一步分解和氧化。

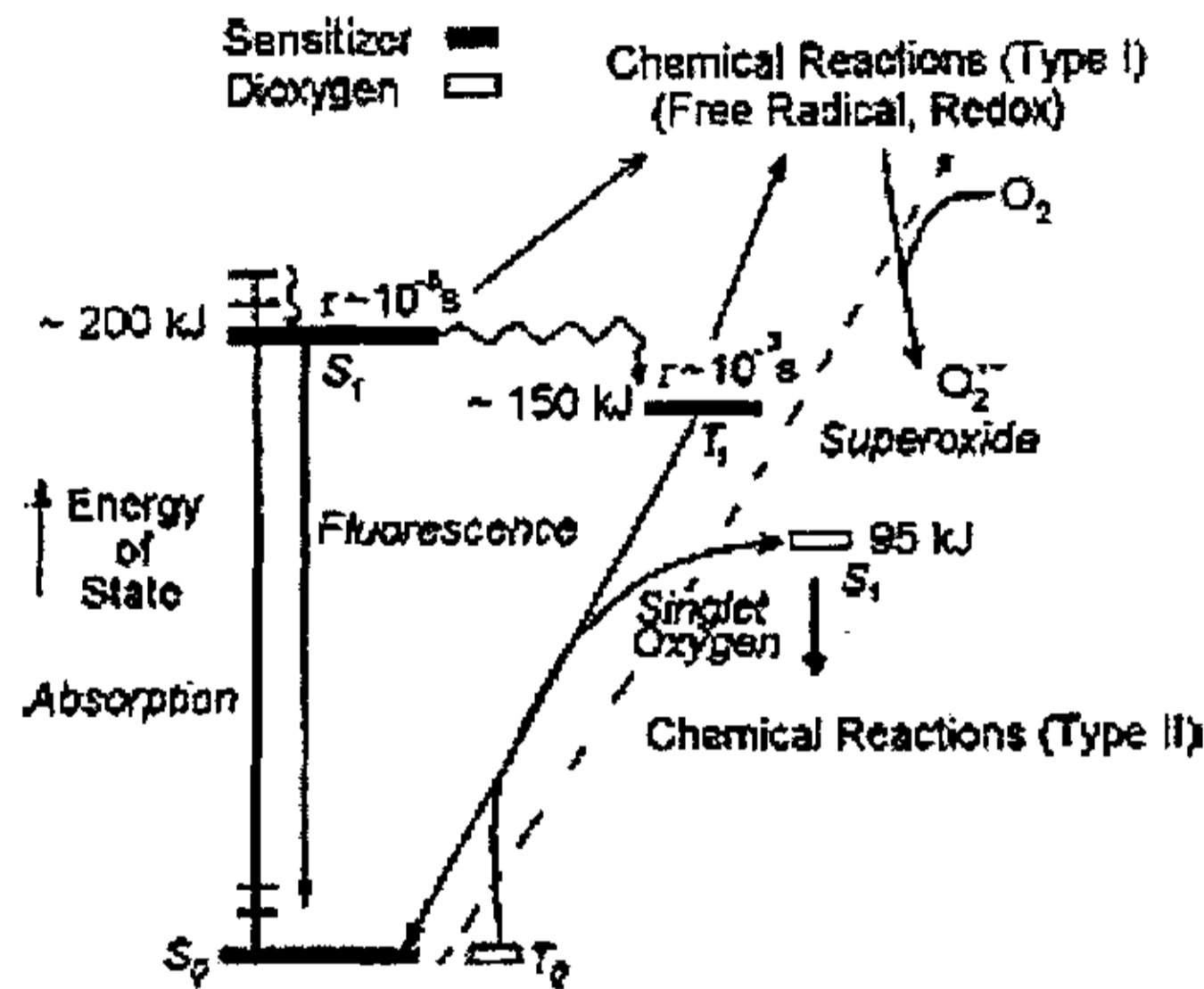


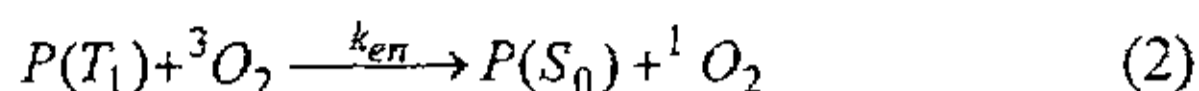
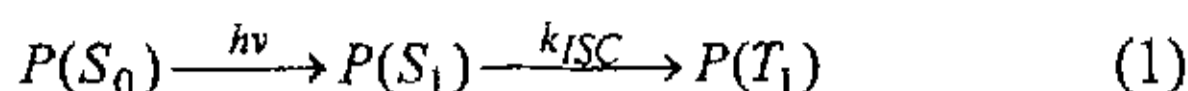
图 3.2 光敏剂激发态和活性双分子氧的生成^[26]

3.2.1 光敏化反应机理

图 3.2 表示光敏剂基态、激发态和基态氧之间的能量和电子转移关系^[2]。酞菁分子 (P) 在光照射下由基态 S_0 吸收光子跃迁到单重激发态 S_n ， S_n 又弛豫生成最低能级的单重激发态 S_1 ， S_1 经过系间穿越 (系间穿越速率常数 k_{ISC}) 转化为寿命比较长的三重激发态 T_1 (式 1) (S_1 的寿命为 ns 级， T_1 为 μs 级)。 T_1 的寿命比较长 (如 $^3\text{AlPcS}$ 和 $^3\text{ZnPcS}$ 的寿命分别为 290 μs 和 165 μs)，允许它以两种机理与分子氧反应 (Type I 和 Type II)。机理 Type I，涉及到激发态光敏剂与 O_2 或反应物之间的电子转移过程，生成的是超氧自由基 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和光敏剂阳离子自由基；



Type II 则是光敏剂的三重激发 T_1 与基态 3O_2 之间发生碰撞经能量转移生成 1O_2 的过程 (式 2, 能量转移速率常数 k_{en})。



3.2.2 1O_2 的基本性质

O_2 的分子轨道排布如下: $(K)(K)(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$, 受激发后, 电子排布在 π 反键轨道出现不同。第一激发态 $^1\Delta_g$ 的分子轨道为 $O_2(K)(K)(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g^+)^2$, 而第二激发态 $^1\Sigma_g^+$ 的最后两个电子则填充在两个简并的 π 轨道中。从下图可以直观地获知: $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ 和 $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ 之间的跃迁是禁阻的, 而 $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Delta_g$ 之间的跃迁是允许的。出于此, 前者寿命比后者长得多, 气态时 $O_2(^1\Delta_g)$ 和 $O_2(^1\Sigma_g^+)$ 的寿命分别为 45 min 和 7-12 s; [4] 在溶液中, 则为 $10^{-6} - 10^{-3}$ s 及 $10^{-11} - 10^{-9}$ s。[5] O_2 氧化还原电位随所处状态改变, 基态 ($^3\Sigma_g^-$) $E^0 = +1.23$ V, 单线激发态 ($^1\Delta_g$) +2.2 V, 可见受激发后氧化能力有所增强。

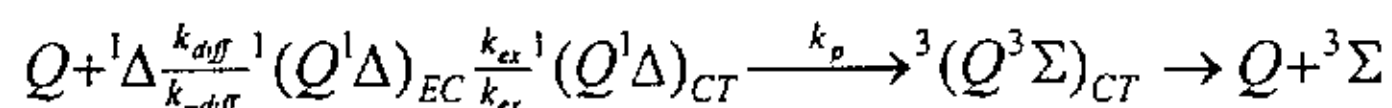
能态	轨道排布
$^1\Sigma_g^+$	$\begin{matrix} \uparrow & \downarrow \\ \pi & \pi \end{matrix}$
$^1\Delta_g$	$\begin{matrix} \uparrow\downarrow & \circ \\ \pi & \pi \end{matrix}$
$^3\Sigma_g^-$	$\begin{matrix} \uparrow & \uparrow \\ \pi & \pi \end{matrix}$

影响 1O_2 量子产率 (Φ_Δ) 的参数包括以下几个方面 [6]: (a) 三线态能量, Φ_Δ 随三线态能级升高反而下降; (b) 敏化剂氧化电位; (c) 敏化剂立体构型; (d) 电子能级排布, 芳烃化合物 $n\pi^*$ 及 $\pi\pi^*$ 三线激发态分别对应 S_Δ 0.8 ~ 1.0 和 0.3 - 0.5, 另外重原子效应对 $n\pi^*$ 跃迁的影响很大; (e) 溶剂极性, 极性增强有利于提高 1O_2 量子产率, 氢键的存在对单线态氧的生成有利; (f) 敏化剂二聚体、低聚体等存在方式不利于单线态氧生成; (g) 温度和压力, 前者影响显著, 后者可忽略。

1O_2 容易与体系中其它原子或分子碰撞导致失活, 诸如发生振动转移、电子



转移或能量转移。振动转移发生在淬灭剂氧化电位和三线态能级都高的前提下，其它两种转移方式都无法进行。其中稀有气体归属于这类弱淬灭剂。低氧化电位 ($E_{ox} < 1.9 \text{ V vs SCE}$) 和高单线态能级 ($E_T > 94 \text{ kJ mol}^{-1}$) 的淬灭剂主要通过电子转移途径失活，即



富电子化合物如胺、联氨、硫化物、酚类、无机阴离子以及部分自由基主要依赖该途径实现 ${}^1\text{O}_2$ 失活。另外，电子转移过程还与配合物构型、反应温度、溶剂类型、外压密切相关。激发态能量低于 ${}^1\text{O}_2$ 能量 ($E_T < 94 \text{ kJ/mol}$)，可以实现第三种转移途径。如实验中研究的酞菁、碘、偶氮亚甲基染料、类胡萝卜素。

值得一提的是：常见反应基态 O_2 只能与敏化剂三线激发态作用，但在某些特殊反应中 O_2 不仅可以与敏化剂单线激发态作用，同时还可以与三线激发态发生能量转移，从而实现 ${}^1\text{O}_2$ 量子产率介于 0-2 之间。参见以下方程描述：

$$Q_\Delta = P_S^{O_2} f_S^\Delta + Q_T P_T^{O_2} S_\Delta$$

${}^1\text{O}_2$ 在不同溶剂中寿命存在很大的差异，文献中提供了 ${}^{16}\text{O}_2$ 和 ${}^{18}\text{O}_2$ 在两组不同类型溶剂中的寿命，见表 3.1 和 3.2。同样在 Martinez CG^[7] 等人的研究中得出结论： ${}^1\text{O}_2$ 量子产率随溶剂极性增加反而下降，随溶剂质子化程度增加也会下降，与表中展示结果一致。

表 3.1 ${}^{16}\text{O}_2({}^1\Delta_g)$ 和 ${}^{18}\text{O}_2({}^1\Delta_g)$ 在弱失活溶剂中寿命

solvent	${}^{16}\tau_{\Delta_1}, \text{ms}^b$	${}^{16}\tau_{\Delta_1}, \text{ms}^c$	${}^{18}\tau_{\Delta_1}, \text{ms}^c$	${}^{18}\tau_{\Delta_1}/{}^{16}\tau_{\Delta_1}$
CDCl_3	7.0	8.9	12.2	1.4
C_6F_6	21	30	45	1.5
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$	25	53		
CS_2	45	79	119	1.5
$\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$	31	111	174	1.6
CCl_4	59	128	180	1.4
$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$	72	133	207	1.6
C_6F_{14}	68	214	271	1.3
$\text{C}_{10}\text{F}_{18}$	59	309	463	1.5

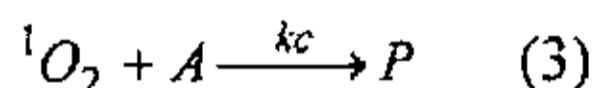
^a Data from Schmidl and Afshari.^{57,126} ^b Air-saturated. ^c $[\text{O}_2] \leq 10^{-5} \text{ M}$; sensitizer phenalenone $\leq 10^{-5} \text{ M}$.

表 3.2 $^{16}\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 和 $^{18}\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 在强失活溶剂中寿命

solvent	$^{16}\tau_A, \mu\text{s}^b$	$^{18}\tau_A, \mu\text{s}^c$	$^{18}\tau_A/^{16}\tau_A$
H ₂ O	3.1 ^d	3.1 ^e	1.00
CH ₃ OH	9.5	9.5	1.00
C ₆ H ₁₄	23.4	26.4	1.13
C ₆ H ₆	30.0	38.3	1.28
C ₅ H ₁₂	34.7	40.3	1.16
(CH ₃) ₂ CO	51.2	60.8	1.19
D ₂ O	68	68	1.00
CH ₃ CN	77.1	92.9	1.20
CH ₂ Cl ₂	99	128	1.29
CHCl ₃	229	294	1.28
C ₂ HCl ₃	247	347	1.40
C ₆ D ₆	681	795	1.17
(CD ₃) ₂ CO	992	994	1.00

^a Data from Schmidt and Afshari.⁵⁷ ^b Air-saturated. ^c Partial pressure of $^{18}\text{O}_2 \approx 0.5$ bar. ^d Reference 119. ^e Value calculated with experimentally determined isotope effect 1.00 and $^{16}\tau_A = 3.1 \mu\text{s}$.

有机物氧化过程实际上可以看成是激发态与反应物碰撞失活的过程, 由于反应物同时转化为新的化合物, 所以称之为化学淬灭 (式 3) [8,9]。



$^1\text{O}_2$ 具有非常强的亲电性, 它参与的氧化反应一般通过与富电子的反应物之间的电子转移实现。所以 $^1\text{O}_2$ 能够与含有碳碳不饱和键的化合物、中性的亲核物质如硫化物和胺类物质以及一些负离子化合物快速反应^[10]。 $^1\text{O}_2$ 不仅是一种活性高、用途广的氧化剂, 同时还具有高度的立体选择性。 $^1\text{O}_2$ 作为亲双烯体与双烯化合物之间发生的[4+2]环内加成反应^[15]; $^1\text{O}_2$ 和单烯烃反应生成烯丙型的过氧化物都是将氧引入有机物的有效方法^[16], 在有机精细合成领域发挥了极为重要的作用。

3.2.3 酞菁光敏化产生 $^1\text{O}_2$ 的量子效率

许多研究已证实, 非过渡金属酞菁有良好的光敏性能, 特别是 AlPcS 和 ZnPcS 倍受研究人员的青睐^[11,12,22,27-29]。黄剑东^[17]等人对系列金属酞菁产生单线态氧的能力进行了比较, 得出 $\text{ZnPc} > \text{AlPcCl} > \text{CrPc} > \text{TNC}_0\text{Pc} > \text{TNNiPc} > \text{MnPc} > \text{CoPc} > \text{NiPc} > \text{Mn(OH)Pc} > \text{FeClPc} > \text{FePc}$ 这一规律。认为离子外层为 8 或 18 电子结构的金属离子产生单线态氧的能力都比较高, 而从 Cr 到 Cu 这些过渡金属酞菁配合物, 无论其中心离子呈顺磁性或反磁性, 它们产生单线态氧的能力都比较低。



对于水溶性酞菁产生 $^1\text{O}_2$ 能力的研究, 远不如上述金属酞菁全面, 而比较侧重在 Al、Zn 等非过渡金属上。D. Wöhrle[21] 在四磺化酞菁 (于 DMF 中或加 CTAC) 产生单线态氧能力的比较中得到 $\text{ZnPcS} > \text{GaPcS} > \text{AlPcS} = \text{H}_2\text{PcS} > \text{CoPcS}$ 规律。Tebello Nyokong^[11,12] 研究工作获知——不同水溶性酞菁在 pH7.4 水溶液中其对应 $^1\text{O}_2$ 量子产率和次序如下: $\text{ZnOCPc}(0.52) > \text{ZnPcS}_{\text{mix}}(0.48) > \text{SnPcS}_{\text{mix}}(0.46) > \text{AlPcS}_{\text{mix}}(0.38) > \text{AlPcS}_4(0.18) > \text{SiPcS}_{\text{mix}}(0.16) > \text{AlOCPc}(0.12) > \text{ZnPcS}_4(<0.01)$ 。

3.2.4 $^1\text{O}_2$ 在环境保护领域中的应用

$^1\text{O}_2$ 在光动力学治疗癌症^[25]及选择性合成有机物^[26]的同时, 光催化降解环境中有机污染物的研究也同时兴起, 尤其是酞菁直接利用太阳光和氧气处理有机污染物, 开创了环境治理中最为经济的绿色先河。对于污水中含有的氯苯酚、硫化物及胺类等物质而言, $^1\text{O}_2$ 可以在温和条件下使其氧化。其中苯酚类物质与 $^1\text{O}_2$ 结合为过氧酸类化合物后脱去羧基转化为对苯醌^[9-12], 对苯醌可以被 $^1\text{O}_2$ 进一步降解。有机硫物可被氧化为亚砷类物质, 二硫化物则被氧化为硫代硫酸盐进而转化为硫酸盐^[13]。电离势比较低的胺类化合物也易于被 $^1\text{O}_2$ 氧化, 一般经过电荷转换过程进行^[14]。

Dieter Wöhrle[27]采用系列光敏剂, 包括 AlPcS、ZnPcS、GaPcS, 对水中苯酚和 2-, 3-, 4-氯苯酚的降解情况进行相关研究, 再次说明不同类型酞菁之间活性差异, DMF 溶液中测得三者 Φ_s 依次是 0.20、0.52、0.41。Tebello Nyokong^[11,12] 研究组在 AlPcS_{mix}、AlPcS₄、ZnPcS_{mix}、SnPcS_{mix}、SiPcS_{mix} 降解水中氯苯酚(4-CP, TCP, PCP)的研究中, 同样发现不同中心金属酞菁产生 $^1\text{O}_2$ 能力有很大差异, 在 pH 10 水溶液中, 对应 Φ_s 分别是 0.38、0.18、0.48、0.46、0.16。本实验室^[30,31]在 AlPcS、ZnPcS、CuPcS 等磺化金属酞菁快速有效降解水中氯苯酚及亚甲基橙的工作中, 发现 AlPcS 本身既稳定, 活性又高; ZnPcS 虽然光活性高但自身容易光致漂白, CuPcS 虽稳定, 但敏化效果不及 AlPcS。酞菁单体活性高于双体, 单体较双体更容易光致漂白。在酸性或中性介质中, 对苯二醌是苯酚降解的主要产物, 但是在碱性介质中, 对苯二醌极不稳定, 快速转化为其它小分子化合物。温度对 AlPcS 降解亚甲基橙和 ZnPcS 自身降解有影响, 活化能分别是 27.8 和 24.2kJ/mol。总体研究表明: 有机物降解速率不仅与单线态氧量子产量



有关,而且与酞菁自身的稳定性密切相关。机理研究发现,在 $^1\text{O}_2$ 发挥作用的前提下, $\text{O}_2\cdot^-$ 也参与到有机物降解过程中,所占比例取决于有机物类型和有机底物浓度。敏化剂之间存在的活性和稳定性差异受众多物理参数影响,比如pH值、羟基化程度、聚集状态、表面活性剂等。

3.3 酞菁固载化

水溶性酞菁具有很高的光敏活性,但将其应用于污水处理领域,从经济和环保角度都不得不考虑催化剂的分离和循环使用。所以,近年来不少专家学者在这方面开展了大量工作。

将半导体材料与光敏剂结合是异相光催化研究的一个活跃领域。包括 TiO_2 在内的大多数半导体材料^[32-33],导带和禁带之间的禁带宽度大于3 eV,不能有效利用可见光。但在半导体材料的表面负载合适的光敏剂,比如酞菁类化合物,由光敏剂吸收可见光,进而在两者之间进行光诱导电子转移:激发态光敏剂将电子转移到半导体导带内,再由半导体将电子传递给其他物质,发生一系列的氧化还原反应,有效地拓宽了半导体可利用的光波长范围。V.Iliev^[34]将自由酞菁、酞菁铜、酞菁钴负载于 TiO_2 、 Al_2O_3 、 WO_3 表面,在可见光降解硫化物和苯酚实验中,较无酞菁负载体系有明显改善。Giuseppe Mele^[35]在选择 CuPC/TiO_2 降解4-Nitrophenol时,着重考察二氧化钛类型和负载量对底物降解速率的影响。Jimmy C. Yu^[36]则将 CuPcCl_{16} 和 CuPcS 在二氧化钛表面制成薄膜,催化剂有较高的催化和稳定性能。

另一种重要的固载化方式是将光敏材料与分子筛结合,仍通过光敏产生的 $^1\text{O}_2$ 使溶液中的有机物氧化分解。当然这类反应的异相体系远比相应的均相体系复杂,一方面涉及到 O_2 和反应物的扩散和吸附等影响因素,另一方面反应结果的检测也比较困难。由于氧气在载体中的扩散会受到一定程度的阻碍,光敏剂的 $^1\text{O}_2$ 量子产率会有显著的下降,在有些体系中甚至会降到对应均相体系的1%^[37]。Iliev^[38]等研究了 CoPc 、 ZnPc 封装于X型分子筛的固相光敏剂, ZnPc/NaX 可以使溶液中的硫化物和硫代硫酸盐光氧化为硫酸盐。该体系选用的是 $^1\text{O}_2$ 量子产率 Φ 十分高的 ZnPc 作为光敏剂,而且反应物的体积比较小,其扩散不易受阻。但仍需在分子筛孔道的表面修饰憎水基团以提高光敏活性。酞菁锌光敏剂的 Φ 值虽然高,但如前文所述,其光稳定性不良,不宜选作光敏剂,但固载化后光敏



剂与分子氧的接触机会减少, ZnPc 的光稳定性反而提高。因此, $^1\text{O}_2$ 量子产率的下降和碰撞失活, 以及氧和产物扩散受阻是这一类型的反应物光敏活性降低的重要原因。

此外, 研究人员尝试将酞菁以离子键形式固载在离子交换树脂表面, 获得了意想不到的效果。比如 Gerdes^[39] 等将染料玫瑰红 (Rose bengal)、Zn(II)、Al(III)OH、Ga(III)OH、Si(IV)(OH)₂ 的四磺化酞菁配合物等负离子型光敏剂以离子键与 Amberlite IRA 400(一种合成的酚甲醛离子交换树脂)结合。这类固载化的光敏剂对苯酚、环戊二烯、香茅醇等化合物的光敏氧化效果, 与相应的均相体系相比也毫不逊色。而且使在溶液中极易降解的 Rose bengal 体系的光稳定性得到了非常大的提高, 使其回收再利用得以实现。Bernard Meunier^[40]和赵进才^[41]的研究中将 FePcS 固载于 Amberlite IRA 900 大孔型阴离子交换树脂表面, 在含 H₂O₂ 体系中能非常有效地降解有机物 TCP 和 Orange II, 并且能够简单地实现分离和循环, 3 次循环后活性基本没有损失。

3.4 选题目的

光化学作为新兴的化学学科分支之一, 近年来在国内外得到迅速发展, 在有机和高分子光化学方面开展了诸如光敏化、光加成、光取代和光降解等问题的系统研究。随着天然资源日渐匮乏, 人们将注意力逐渐转移到太阳能的利用和转换问题上。

环境水体的有机污染物是当前水治理中最为关切的问题之一, 据国家环境公报报道: 我国地表水体污染严重, 化学耗氧量和石油类污染物指标呈上升趋势。然而将光化学研究应用于水处理, 目前主要局限于无机光催化剂(二氧化钛、氧化钨等的应用)。鉴于酞菁受光激发能够活化空气中分子氧, 进而降解有机物。近年来, 许多研究者都意识到酞菁的光催化性质在环境中有机污染物的净化方面应该有所作为, 但应用性的研究所见不多, 特别是应用到处理含有机污染物的废水中还应考虑到催化剂的稳定性和反复使用且方便地从水体中分离出去, 不造成二次污染。目前, 最具挑战性的课题就是解决在温和条件下(可见光照、常温常压)利用分子氧甚至空气中氧进行有机底物的选择性氧化, 这为模拟光合作用以及太阳能的转换和利用提供应用潜能。

文献综述表明: 选择性能优异的光催化剂并采取合适的固载方式是当前乃至



今后光催化治理水的关键。本课题拟通过不同中心金属离子酞菁配合物合成、光谱表征、金属离子电子结构与光催化活性的关系、负载化方式选择等系列理论研究,揭示光催化剂的结构、载体类型、结合方式与催化活性间的内在联系,并通过对有机污染物的光催化降解机理研究,找寻一种在自然光照射下能应用于环境水体中的有机污染物净化的性能优异的光催化剂。

由于中心金属对酞菁产生 $^1\text{O}_2$ 能力有决定性的影响,本研究在原有的工作基础,全面探讨了从过渡金属到非过渡金属系列磺化酞菁降解有机物情况(包括 AlPcS、VOPcS、CrPcS、FePcS、CoPcS、NiPcS、CuPcS、ZnPcS、RuPcS、PdPcS、SnPcS),旨在进一步寻找更有效光催化剂并找出中心金属对酞菁光敏活性影响之间的规律,具体内容见第五章、第六章,所用实验方法见第四章。

参考文献

1. I. Kruk. "Environmental Toxicology and Chemistry of Oxygen Species Handbook of Environmental Chemistry." vol.2, Hutzinger, New York, 1998
2. R.Bonnett. *Chem. Soc. Rev.* 1995, 19,
3. F. W. Wilkinson.; W. P. Helman.; W. P. Helman.; A.B.Ross. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1993, 22, 113.
4. S. J Arnold.; M. kulo.; E. A. Ogryzlo.; *Adv. Chem. Ser.* 1968, 77, 133
5. P. B. Merkel.; D.R. Kearns. *J. Am.Chem.Soc.* 1972, 94, 1029.
6. Sumary of singlet oxygen by Y.Xu.
7. C. G. Martinez.; A. Neuner.; L.A. Martinez.; A. M Braun.; E. Oliveros. *J. Inform. Re.* 2000, 25(3-4), 405-410.
8. C.S Foote.; H.H. Wasserman.; R.W. Murray (Eds.). "Quenching of Singlet Oxygen in Singlet Oxygen". Vol.40, Academic Press, New York, 1979.
9. D.Bellus. "Quenchers of Singlet Oxygen in Singlet Oxygen :Reaction with Organic Commpounds and Polymers". John Wiley and Sons, New York, 1978.
10. K.Lang.; D.M. Wagnerova.; J. Brodilova. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1993, 72, 9.
11. K. Ozoemena.; N. Kuznetsova.; T. Nyokong. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2001, 139, 217.



12. K. Ozoemena.; N. Kuznetsova.; T. Nyokong. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2001**, 176, 29.
13. C. S. Foote.; R. W. Murray.; R. D. Smetana.; E. Bloclé. *Tetrahedron Lett.* **1971**, 299.
14. K. Gollnick.; B. Ranby.; J. F. Ranbek(Eds.). "Singlet Oxygen: Reactions with Organic Compounds and Polymers". John Wiley and Sons. New York 1978.
15. H. R. Rawls.; P. J. Vamsanten. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1970**, 92, 3225.
16. E. G. Adams.; R. L. Willson. *Trans. Faraday Soc.* **1969**, 65, 2981.
17. 黄剑东, 刘尔生, 杨素岑等, 厦门大学学报, **1997**, 36(3), 399.
18. V. Iliev.; V. Alexiev.; L. Bilyarska. *J.Mol.Catal.A.Chem.* **1997**,137, 15.
19. B. W.; T. Dougherty. *J.Photochem.Photobiol. A.Chem.* **1992**, 55, 145.
20. W. Zhang.; X. Ye.; R. Zhan. *J. Mol.Catal.* **1993**, 7(3), 203.
21. W. Spiller.; H. Kilesch.; D.Wohrle.; S. Hackbarth.; B. Roder.; G. Schnurpfei. *J.Porphyrins. phthalocyanines.* **1998**, (2-2), 145-158.
22. M. D. Maree.; T. Nyokong. *J.Photochem.Photobiol. A Chem.* **2001**, 142, 39.
23. K. Kasuga.; A. Fujita. *Inorg.Chem.Comm.* **2000**, 3, 634.
24. K. Lang.; D. M. Wagnerova. *J.Photochem.Photobiol A.Chem.* **1993**, 72, 9.
25. A. C. Tedesco.; J. C. Rotta.; C. N. Lunardi. *Curr.Org. Chem.* **2003**, 7(2), 187-196.
26. M. C. DeRosa.; R. J. Crutchley. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233, 351-371.
27. R. Gerdes. ; D. Wöhrle. ; W. Spiller. ; G. Schneider. ; G. Schnurpfeil. ; G. Schulz-Ekloff. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **1997**, 111, 65-74.
28. N. A. Kuznetsova. ; N. S. Gretsova. ; V. M. Derkacheva. ; O. L. Kaliya. ; E. A. Lukyanets. *J. Porphyrins. phthalocyanines.* **2003**, 7 (3), 147-154.
29. W. Spiller.; H. Kliesch.; D. Wohrle.; S. Hackbarth.; B. Roder.; G. Schnurpfeil. *J. Porphyrins. phthalocyanines.* **1998**, 2 (2), 145-158.
30. Y. Xu.; M. Hu.; Z. Chen.; D.Zeng. *J.Chin. Chem.* **2003**, 21, 1092-1097.
31. Y. Xu.; Z. Chen. *Chem. Lett.* **2003**, 32, 592-593.
32. M. R. Hoffmann.; S. T. Martin.; W. Choi.; D.W. Bahnemann. *Chem.Rev.* **1995**, 95, 69.
33. A. L. Linsebingler.; G. Lu.; J. T.Yatos. *Chem.Rev.* **1995**, 95, 735.
34. V. Iliev. *J.Photochem.Photobiol. A.Chem.* **2002**, 151, 195-199.
35. G. Mele.; R. D. Sole.; G. Vasapollo.; E. García-López.; L. Palmisano. ; M. Schiavello. *J. Catal.* **2003**, 217, 334-342.



36. J. C. Yu .; Y. Xie.; H. Y. Tang.; L. Zhang.; H.C. Chan.; J. Zhao. *J.Photochem.Photobiol. A.Chem.* **2003**, *156*, 235-241.
37. A. P. Schaap.; A. L. Thayer.; E. C. Blossey.; D. C. Necher. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3741.
38. V. Iliev.; A. Ileva.; L. Bilyarska. *J. Mol. Catal.A.Chem.* **1997**, *126*, 99.
39. R. Gerdes.; O. Bartels.; G. Schneider.; D. Wöhrle.; G. Schulz-Ekloff. *Polym.Adv.Technol.* **2001**, *12*, 152.
40. A. Sorokin.; B. Meunier. *Chem.Comm.* **1994**, 1799-1800.
41. X. Tao.; W. Ma.; J. Li.; Y. Huang.; J. Zhao.; J.C.Yu. *Chem.Comm.* **2003**, 80-81.



第四章 实验部分

4.1 主要试剂

实验中使用的的主要试剂和规格见表 4.1。

表 4.1 主要试剂来源和规格

试剂名称	规格	来源
三氯化铝	分析纯	上海化学试剂厂
硫酸锌	分析纯	上海化学试剂厂
硫酸铜	分析纯	上海化学试剂厂
醋酸镍	98%分析纯	上海江浦化工厂
偏钒酸铵	化学纯	浙江兰溪化工厂
硫酸铁铵	分析纯	浙江巨化集团公司试剂厂
氯化钴	分析纯	江苏东风化学试剂厂
氯化铬	分析纯	中国昆山市年沙助剂厂
氯化亚锡	化学纯	上海化学试剂四厂
三氯化钌	35-40%Ru	Acros
氯化钡	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
邻苯二腈	98%	Acros
氯磺酸 (ClSO ₃ H)	分析纯	上海亭新化工试剂厂
氯化亚砷 (SOCl ₂)	分析纯	上海亭新化工试剂厂
发烟硫酸	分析纯	上海亭新化工试剂厂
浓硫酸	分析纯	杭州大方化学试剂厂
4-磺酸基邻苯二酸	50%	Acros
尿素	分析纯	宁波化学试剂厂
氯化铵	分析纯	巨化集团公司试剂厂
钼酸铵	分析纯	合肥工业大学化学试剂厂
对氯苯酚(4-CP)	化学纯	中国青浦合成试剂厂
2, 4-二氯苯酚	化学纯	上海化学试剂厂
三氯苯酚 (2,4,6-TCP)	分析纯	Acros
对苯二酚	分析纯	上海化学试剂厂
对苯二醌	分析纯	上海远航化学试剂厂



甲基橙	化学纯	上海化学试剂厂
阴离子交换树脂(201×7)	工业级	浙江杭州双林化工试剂厂
甲醇	色谱纯	浙江临海市浙东特种试剂厂
高氯酸	分析纯	上海桃浦化工厂
氢氧化钠	分析纯	杭州化学试剂有限公司
邻菲罗啉	分析纯	上海化学试剂厂
硫酸亚铁铵	分析纯	湖州化学试剂厂
重铬酸钾 (K ₂ Cr ₂ O ₇)	分析纯	北京红星化工厂
氧化银	化学纯	上海化学试剂厂
雷氏盐	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
硝酸钾	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
叠氮化钠	分析纯	上海化学试剂厂
二甲基甲酰胺	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
二甲基呋喃	99%	Acros

4.2 实验仪器

实验中所用仪器与型号见表 4.2

表 4.2 主要仪器型号与厂家

仪器名称	型号	生产厂家
紫外-可见分光光谱仪	Agilent 8453	Agilent
高效液相色谱仪	Dionex P680	Dionex
电子天平	FA2004	上海精密仪器有限公司
数控超级恒温槽	SC-15	宁波天恒仪器厂
自动双重纯水蒸馏器	D18PC	上海申生科学有限公司
精密 pH 计	pHS-3C	上海精密仪器有限公司
卤素灯	500W	上海亚明灯泡厂
氙灯	75W	日本 USHIO 公司
LPS-200 灯源	110V	美国 PTI 公司
干涉滤光片	606nm	上海海光光学元件厂
磁力搅拌器	85-1 型	上海志威电器有限公司



调速多用振荡器	KS	富华电器有限公司
超声波清洗器	KQ-50B	昆山市超声仪器有限公司
台式离心机	80-2B	上海安亭科学仪器厂
循环水式真空泵	SHZ-D (III)	巩义市英峪予华仪器厂

光反应简易装置参照图 4.1

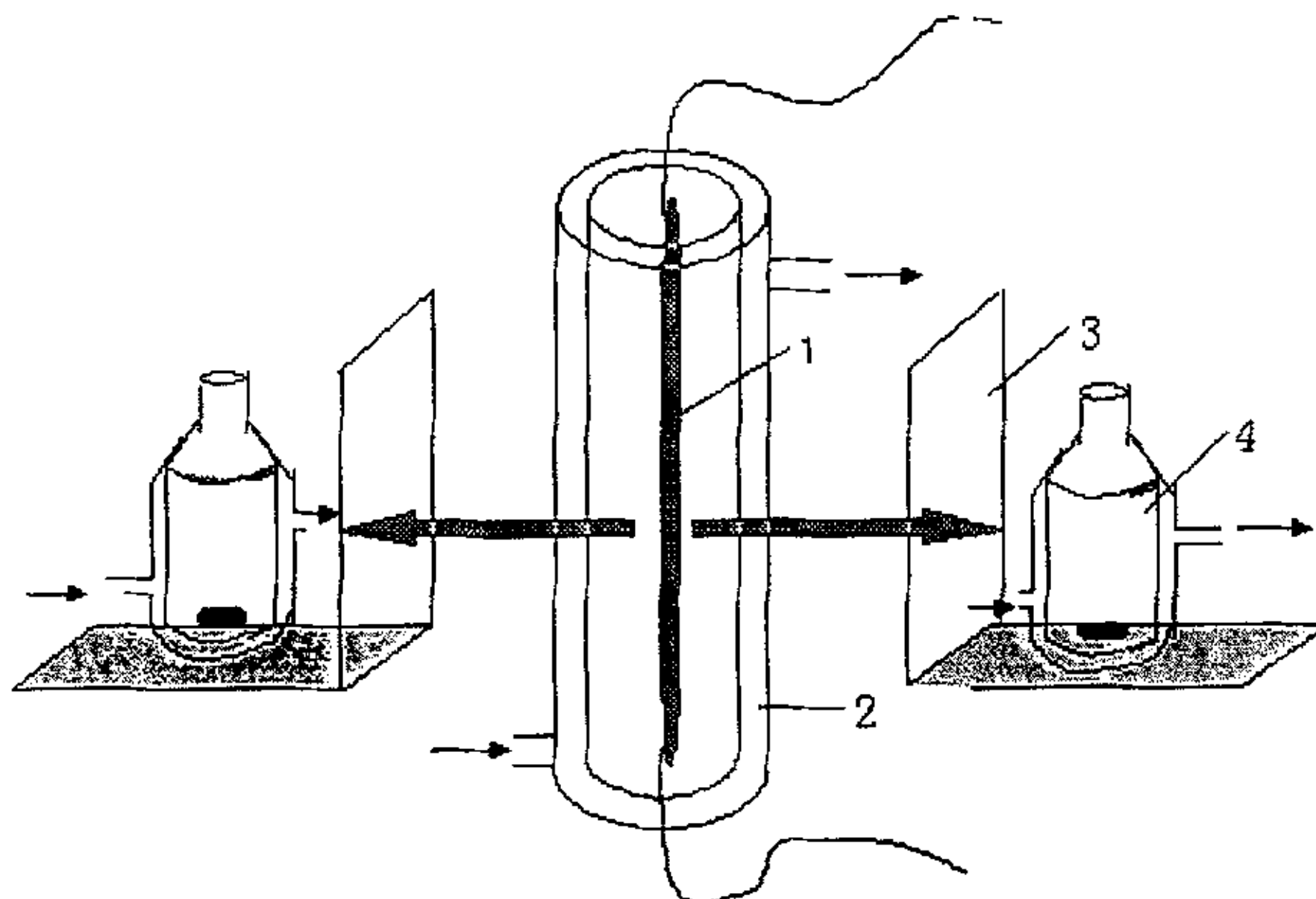
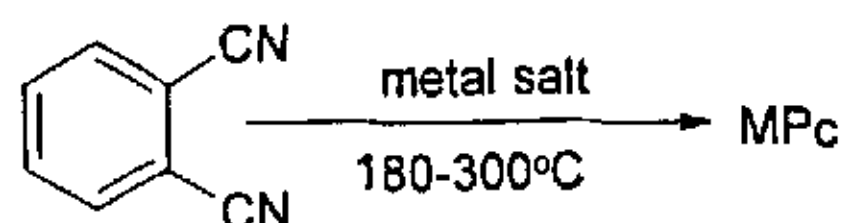


图 4.1 光反应装置 (1.卤素灯, 2.冷凝水夹套, 3.滤光池, 4.玻璃反应器)

4.3 催化剂制备



本文研究催化剂有 AlPcS、VOPcS、CrPcS、FePcS、CoPcS、NiPcS、CuPcS、ZnPcS、RuPcS、PdPcS。金属酞菁(MPc)化合物有多种制备方法,常用的有以下两种^[1]: (1)邻苯二氰法, (2)邻苯酸酐、苯甲酰胺和 1,3-二亚氨基吡啶法。前一种方法合成出的 MPc 产率高,杂质含量少。本实验中即用这种方法来制备金属酞菁(反应过程如下)。合适配比的反应物在油浴中加热熔化,直至变色固化生成酞菁,后保温 10 小时。根据酞菁在浓硫酸中依然稳定的特性,提纯时采用浓硫酸在为溶剂,在氧化除去粗产品中的有机杂质的同时,也将无机盐杂质也一并除去。

磺化酞菁由金属酞菁经发烟硫酸磺化制得,将金属酞菁和发烟硫酸在 95℃



水浴中保温四小时，冰水淬灭后静置，有深蓝色絮状沉淀缓慢析出。将其过滤所得粗产品再溶解，以 NaOH 调节至中性，过滤除去未磺化金属酞菁，最后将滤液蒸干即得纯品。

负载型催化剂制备方法见 7.2 节

4.4 化学需氧量 (COD) 的测定 (重铬酸钾法)

4.4.1 原理

重铬酸钾在强酸溶液中将还原性物质(主要是有机物)氧化，过量的重铬酸钾以试亚铁灵作为指示剂，用硫酸亚铁铵回滴。根据实际消耗的重铬酸钾量算出水样的化学需氧量。

4.4.2 溶液的配制

①. K_2CrO_7 标准溶液 (0.2500 mol/L): 称取 3.0645 g 预先在 105-110℃ 烘箱中干燥 2h 的 K_2CrO_7 ，溶解后，转到 250ml 容量瓶中定容。

②. 试亚铁灵指示剂: 称取 1.485 g 邻菲罗啉 ($C_{12}H_8N \cdot H_2O$) 和 0.695 g 硫酸亚铁 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 溶于水中，稀释至 100 ml 后，摇匀，贮于棕色滴瓶中备用。

③. 硫酸亚铁铵溶液 (0.004 N): 称取 0.784 g 硫酸亚铁铵 [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$] 溶于水中，再加入浓硫酸 20 ml，冷却后将该溶液转移到 500 ml 的容量瓶中定容。临用前用 K_2CrO_7 标准溶液标定。

④. H_2SO_4 - Ag_2SO_4 溶液 (1g $Ag_2SO_4/75$ ml H_2SO_4): 称取 1.332 g Ag_2O 加入 250 ml 浓 H_2SO_4 ，充分搅拌后全部溶解，将其转移至试剂瓶中保存。

4.4.3 测定步骤

①. 硫酸亚铁铵的标定: 用移液管移取 10 ml 的 K_2CrO_7 溶液于锥形瓶中，用水稀释到 100 ml，加 20 ml 浓 H_2SO_4 ，冷却后加 2-3 滴试亚铁灵指示剂，用硫酸亚铁铵溶液滴定，溶液由黄色经蓝绿，最后在刚变红褐色时，即到达终点。硫酸亚铁铵的浓度 (M) 为:

$$\frac{K_2CrO_4 \text{标准溶液浓度} \times K_2CrO_4 \text{标准溶液毫升数}}{\text{硫酸亚铁铵的溶液毫升数}}$$

②. 测定方法: 用移液管移取 20 ml 水样，稀释到 50 ml 置于 250 ml 锥形瓶



中，用移液管加入 10 ml 的 K_2CrO_7 溶液，慢慢加入 30ml 的 $Ag_2SO_4-H_2SO_4$ 溶液和沸石，摇动锥形瓶混合均匀后，加热回流 2h。冷却后用少许水淋洗冷凝器壁，然后取下锥形瓶，再用水稀释至 150 ml。冷却后加 2-3 滴试亚铁灵指示剂，用硫酸亚铁铵溶液滴定，溶液由黄色经蓝绿最后刚变至红褐色时，即达到终点。记录消耗的硫酸亚铁铵的毫升数。同时以 50 ml 蒸馏水作空白，操作步骤同样。记录实验消耗的硫酸亚铁铵的毫升数。

③. 计算公式

$$\text{化学需氧量 (O}_2\text{mg/L)} = \frac{(V_0 - V_1) * N * 8 * 1000}{V_2}$$

其中：N——硫酸亚铁铵的当量浓度

V_0 ——空白消耗的硫酸亚铁铵的毫升数

V_1 ——水样消耗的硫酸亚铁铵的毫升数

V_2 ——水样体积（毫升）

4.5 光敏化实验和试样分析

实验主要采用图 4.1 装置，以波长 $\lambda > 450\text{ nm}$ 的卤素灯（500 W）为光源，带冷凝水夹套的玻璃反应器（50ml）为反应器。一定浓度有机物和催化剂在均匀搅拌下反应。每间隔一段时间，取样供紫外-可见光谱和高效液相色谱分析。暗反应在暗箱中进行，其它条件同上。

溶液 pH 值通过 $HClO_4$ (pH=3); $NaOH$ (pH=12) 调节。为便于定量分析，待测溶质的浓度需要控制，应使其紫外可见光谱最大吸收峰值低于 1.5。高效液相色谱条件控制为：流动相 $VCH_3OH:H_2O=1:1$ ，流速 1 ml/min，检测波长 224, 250 nm。

4.6 单线态氧量子产量的测定

4.6.1 光强度测定

以雷氏盐 $KCr(NH_3)_2(NCS)_4$ 测定光强波长范围可以延伸到 750nm，实验中把市售的雷氏铵盐先转化为雷氏钾盐，处理步骤先是 25g 盐溶于 300ml 40-50 °C 温水，加入过量硝酸钾(7.5g)，温水浴中反应 2 小时，冷却过滤。粗产品在 150ml 50 °C 温水中溶解，冷却静置一天，过滤冰水洗涤；再将过滤后产品在 100ml 温水中溶解，重复上述操作，如上重结晶 3 次，以除去少量剩余硝酸钾。产品置于真空



干燥器中，以 P_2O_5 脱水得到无水产物。以上处理过程必须在暗室完成。

称取 1 g 上述盐溶于 50 ml 水中 (pH=5.36)，取滤液测定光谱 (见图 4.3)，520 nm 处吸光值为 3.581，根据文献^[2]提供摩尔吸光系数 106.5，计算得到 $KCr(NH_3)_2(NCS)_4$ 浓度是 3.36×10^{-2} M。根据分子量 $FW = 357$ 反过来推算可得 $KCr(NH_3)_2(NCS)_4$ 纯度约 60%。

光反应后脱落的 SCN^- 通过 Fe^{3+} [0.1 M $Fe(NO_3)_3$ 溶于 0.5 M $HClO_4$] 测定，生成配合物在 456 nm 摩尔吸光系数 3.48×10^3 。光反应过程中体系温度保持 $23^\circ C$ ，反应光源和装置与第二章中 2.2.2 基本相同，多了一片波长为 606nm、直径为 25mm 的干涉滤光片。溶液体积为 25ml，每隔 60 min 移取 2 ml 溶液至 25 ml 容量瓶，加入 10 ml 强酸性 $Fe(NO_3)_3$ 溶液，水稀释至刻度线。空白实验操作同上，上述操作严格要求避光，络合 1 小时后测定 456 nm 处吸光值，具体数据参见下表：

blank	60 min	120 min	180 min	slope	intercept	R
0.21077	0.5804	0.94891	1.3285	0.0062	0.2089	0.99998

根据下表 4.3 提供量子产率数据 (λ 600 nm, Φ 0.276)，计算得到反应体系接收到的光强是 8.06×10^{-5} Einstein/min。计算步骤如下：

$$\frac{0.0062}{3.48 \times 10^3} \times \frac{25}{2} \div 0.276 = 8.06 \times 10^{-5} \text{ Einstein/min}$$

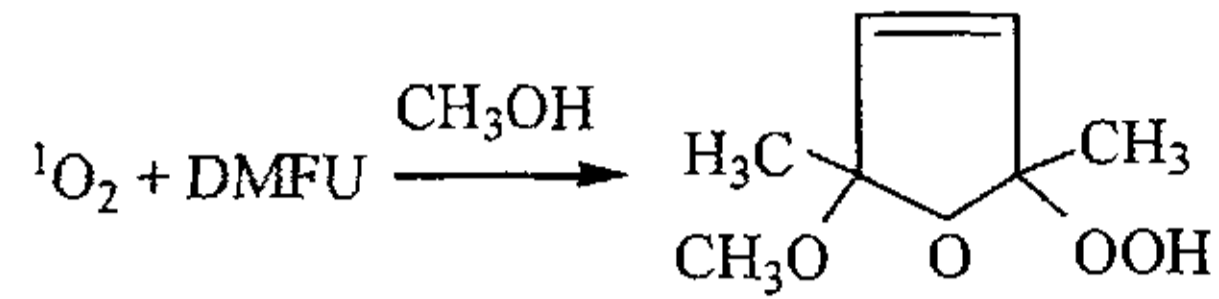
表 4.3 雷氏盐摩尔吸光系数、量子产率与波长之间的对应关系

波长(nm)	摩尔吸光系数	量子产率
750	0.15	0.273
735	0.27	0.302
713	0.35	0.284
676	0.75	0.271
600	29.0	0.276
585	43.8	0.270
545	90.5	0.282
520	106.5	0.286
504	97.5	0.299
452	31.2	0.311
416	67.5	0.310
392	93.5	0.316
360	11000	0.291
350	>100	0.388



4.6.2 量子产率测定

二甲基呋喃测定单线态氧的生成能力基于以下原理^[3]:



配置 0.05 M 2,5-二甲基呋喃储备液。称取 0.5426 g 液体呋喃，以 1:1 甲醇和水定容于 100 ml 容量瓶中（甲醇起溶解和检测活性氧功能）。定量移取储备液以 DMF 稀释定容待测，HPLC 测 224nm 处 2,5-二甲基呋喃吸收峰，峰面积和浓度之间符合线性关系，拟合如下图 4.2，结果得到对应摩尔吸收峰面积是 91358。

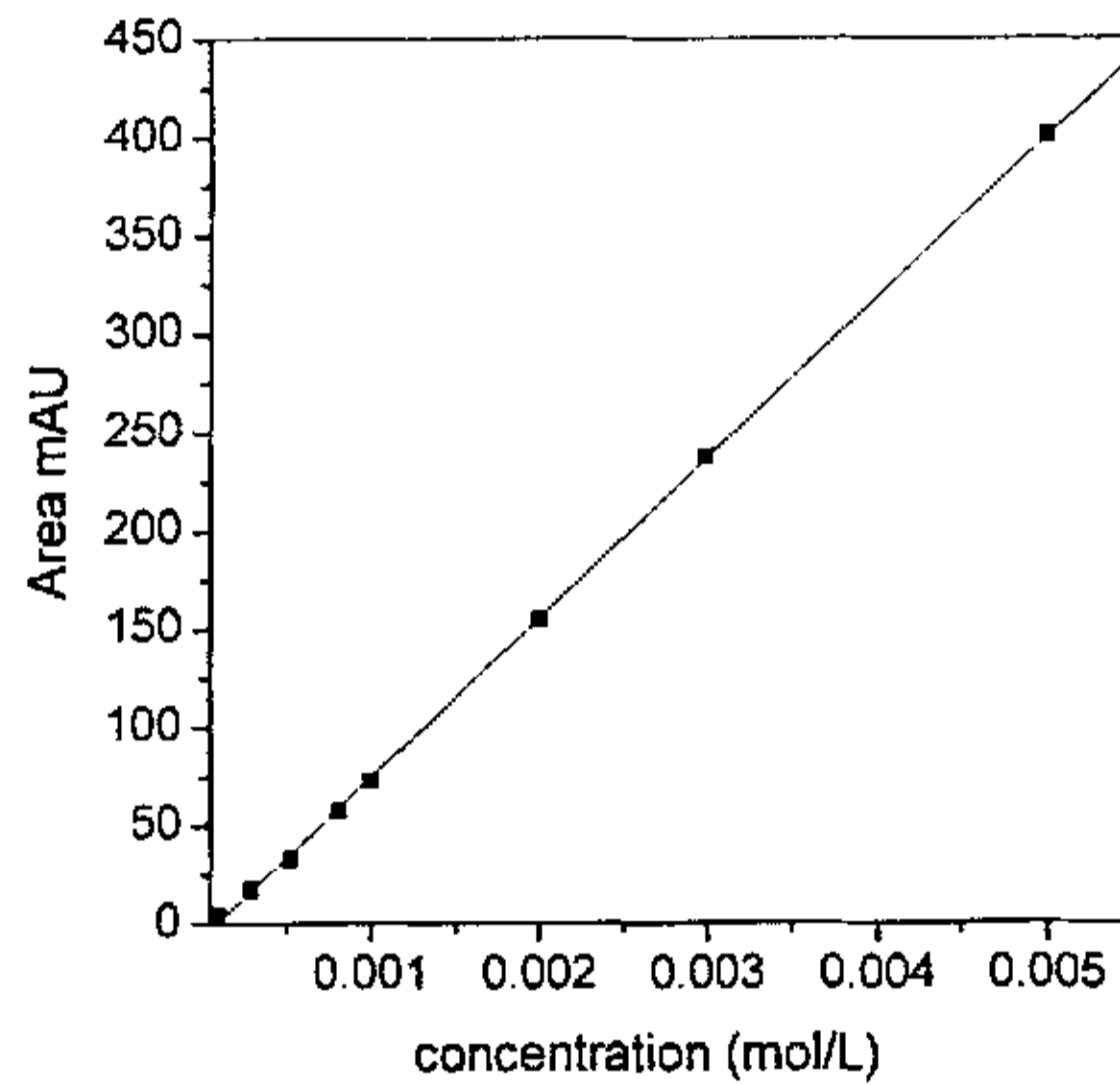


图 4.2 2,5-二甲基呋喃峰面积-浓度标准曲线 (HPLC 测 224nm)

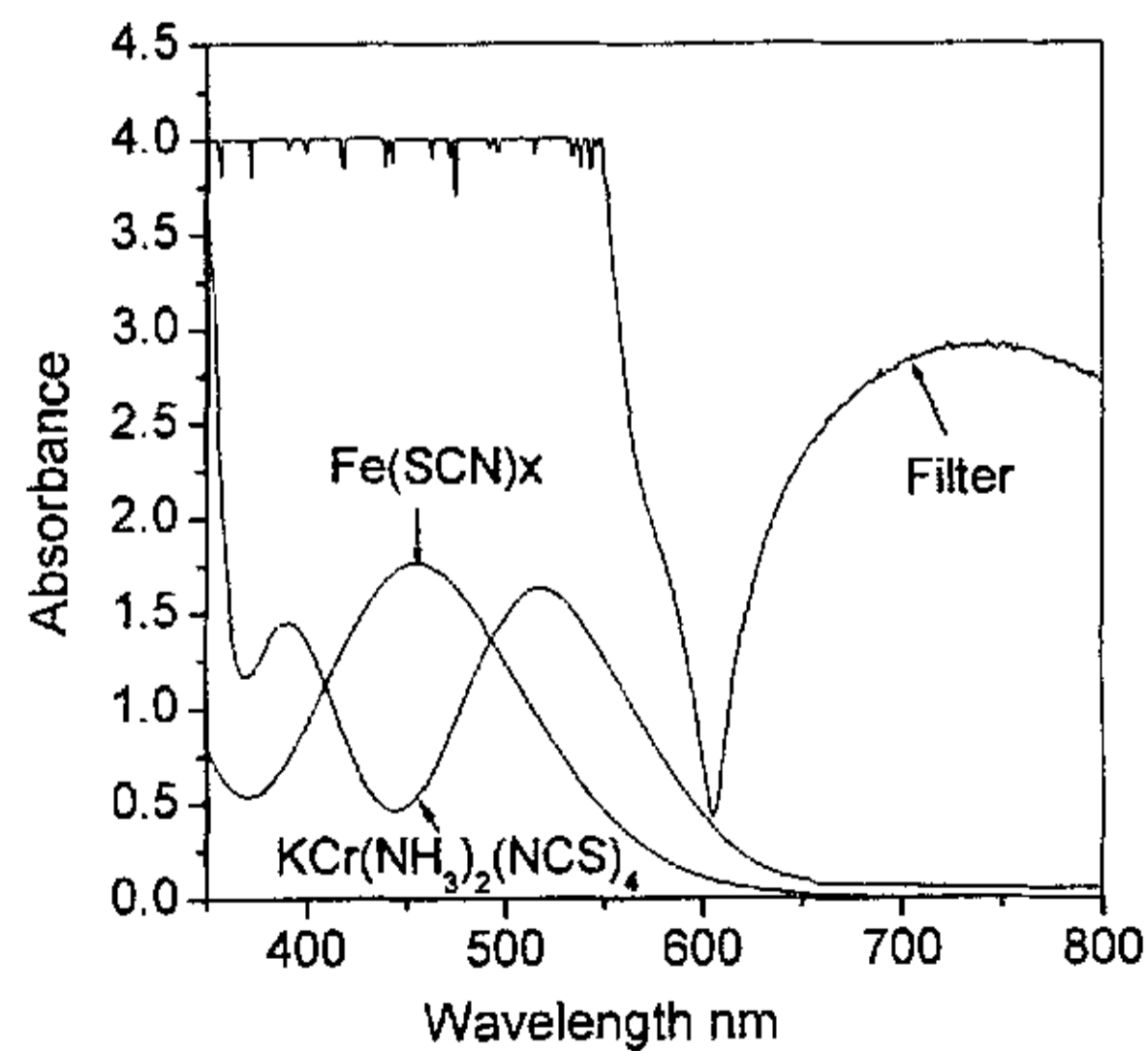


图 4.3 干涉滤光片 ($\lambda = 606\text{nm}$)、雷氏盐及显色配合物紫外-可见光谱



实验中采用带循环水夹套的玻璃反应器,干涉滤光片中心波长为 606 nm,半宽度 14 nm,对应光谱见图 4.3。整个光反应过程温度保持在 23 °C。根据各种酞菁在 606 nm 处的吸收,分别配制了 SnPcS、ZnPcS、AlPcS、RuPcS、CrPcS、CoPcS、NiPcS、CuPcS(40 mg/L)、PdPcS、FePcS(80 mg/L)、VOPcS (100 mg/L) 的 DMF 溶液 25 ml,平衡一晚,确保解聚完全。反应前加入 1-2 ml 2,5-二甲基呋喃储备液,通氧气 15 min 后开始光照,对应 2,5-二甲基呋喃的降解情况见图 4.3。其中 FePcS 非常不稳定,反应后降解达 75%。所有敏化剂降解 2,5-二甲基呋喃的斜率和量子产率数据见表 4.4。

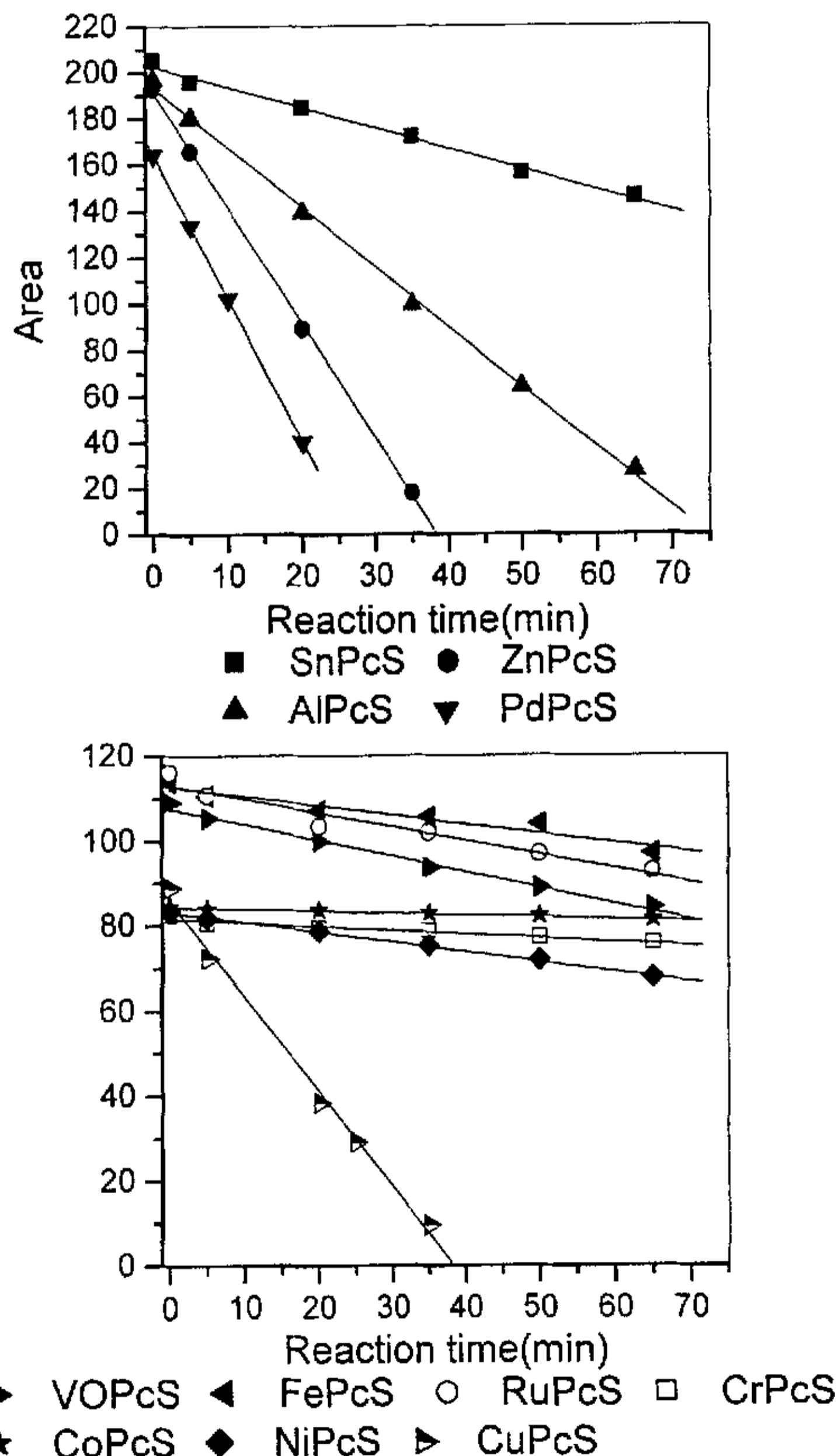


图 4.4 2, 5-二甲基呋喃随光照时间变化趋势图。 $C_{MPCs} = 40-100$ mg/L, HPLC 检测条件 $CH_3OH: H_2O = 6: 4$, 流速 1 ml/min, C_{18} 柱, 保留时间 $t = 10.3$ min)



表 4.4 各种敏化剂在 DMF 溶液中单线态氧量子产率

敏化剂类型	斜率	截矩	相关系数 R	Φ_{Δ}
SnPcS	0.89(± 0.035)	202.72	0.997	0.12
ZnPcS	4.99(± 0.082)	191.50	0.999	0.68
AlPcS	2.59(± 0.050)	193.43	0.999	0.35
RuPcS	0.33(± 0.040)	113.22	0.971	0.04
CrPcS	0.09(± 0.010)	81.77	0.975	0.01
CoPcS	0.05(± 0.003)	84.53	0.993	0.007
NiPcS	0.23(± 0.005)	83.32	0.999	0.03
CuPcS	2.24(± 0.104)	85.76	0.997	0.30
PdPcS	6.22(± 0.015)	164.48	1	0.84
FePcS	0.22(± 0.028)	112.77	0.968	0.03
VOPcS	0.37(± 0.018)	107.74	0.996	0.05

注：斜率误差乃数据处理造成，并不代表实验真实误差

斜率与量子产率之间的计算公式为：

$$\Phi_{\Delta} = \frac{\text{斜率}}{\text{摩尔HPLC面积}} \div \text{光强} = \frac{\text{slope}}{91358} \div (8.06 \times 10^{-5})$$

参考文献

1. J. Weber.; D. Bush. *Inorg.Chem.* 1965, 4, 469.
2. E. E. Wegner.; A.W. Adamson. *J. Am.Chem.Soc.* 1966, 88(3), 394-4030.
3. 黄剑东, 刘尔生, 杨素岑等, 厦门大学学报, 1997, 36(3), 399.



第五章 磺化酞菁¹O₂量子产率及光活性比较研究 ——中心金属影响

本章内容: 文中选择一系列金属磺化酞菁, 包括 AlPcS、VOPcS、CrPcS、FePcS、CoPcS、NiPcS、CuPcS、ZnPcS、RuPcS、PdPcS、SnPcS, 考察它们在 DMF 溶剂中¹O₂量子产率及光敏化降解有机物的活性差异。意外地发现, 一直被研究者忽视的 CuPcS、PdPcS 居然呈现出相当高的¹O₂量子产率, 分别是 0.30 和 0.87; 而研究较为频繁的 AlPcS、ZnPcS、SnPcS 依次为 0.40、0.70 和 0.12, 还保持着较高的单线态氧量子产率; 相比之下 VOPcS (0.05)、CrPcS (0.01)、FePcS (0.03)、CoPcS (0.007)、NiPcS (0.03)、RuPcS (0.04) 逊色不少, 实验误差小于 10%。在碱性水溶液中, 它们降解 4-CP 的能力与所测 Φ_Δ 次序有一些差别, 由敏化剂本身稳定性、溶液中聚集状态发生改变导致。进一步考察部分活性高的敏化剂降解 DCP, TCP 和 MO 情况。

5.1 概述

酞菁染料具有很好的光学活性, 在可见光激发下即可与氧之间发生能量转移, 产生单线态氧, 进而杀死癌细胞^[1]。近年来, 可以说酞菁(尤其是水溶性酞菁)在光动力学治疗癌症方面得到长足发展^[2-7]。与此同时, 利用¹O₂的氧化能力, 有机物的选择性合成^[8,9]和环境中有有机物的降解^[8-12]也得以重视, 特别是以 AlPcS、ZnPcS^[10-12]等活性非常高的磺化酞菁, 备受研究人员青睐。

单线态氧生成能力是比较和评价光敏剂活性的重要指标之一。中心金属对酞菁配合物的光敏化能力有影响已经在前人的研究中得以证实。其中黄剑东^[13]等人通过对系列金属酞菁产生单线态氧的能力比较研究, 认为: 离子外层为 8 或 18 电子结构的金属离子产生单线态氧的能力都比较高; 而从 Cr 到 Cu 这些过渡金属酞菁配合物, 无论其中心离子呈顺磁性或反磁性, 它们产生单线态氧的能力都比较低。对水溶性酞菁产生¹O₂能力的比较研究虽不如上述金属酞菁全面, 但所得规律还是大致相同, 众多研究也主要侧重于 Al、Zn 等非过渡金属上。以 Tebello Nyokong^[11,12]研究小组和 D. Wöhrle^[10]研究小组为代表。



本文在他们研究的基础上,关注非过渡金属酞菁的同时,还考察了第四五周期中的部分过渡元素。首次发现 V、Fe、Cu、Ru、Pd 磺化酞菁配合物可以产生单线态氧,并能有效降解水中 4-CP。值得一提的是, CuPcS、PdPcS 居然呈现出相当高的 $^1\text{O}_2$ 量子产率,完全打破原有认识的局面。为了保证光敏剂都呈现单体状态,选择 DMF 作为溶剂,在 MPcS 全部解聚的前提下进行比较。实验所用磺化金属酞菁为课题组自制,合成方法参见 4.3,纯度均达实验要求。光敏化实验和单线态氧量子产率遵照 4.4 和 4.5 操作步骤。

Φ_s 的测量方法主要有 (1)应用时间分辨或稳态红外发光谱直接测定 $^1\text{O}_2$ 弛豫产生的光谱(1270 nm); (2)通过量热器技术测定; (3)通过信号分子的光氧化反应定量分析测定^[3]。本文采用方法(3)以 2, 5-二甲基呋喃为单线态氧淬灭剂测定。

5.2 结果与讨论

5.2.1 不同 MPcS 的光谱特征

酞菁在可见光区域有强吸收众所皆知,但由于受中心金属、取代基类型、取代基数目、溶剂等因素影响,其吸收峰会发生一些改变。本实验 MPcS 均由金属酞菁经发烟硫酸磺化制得,敏化剂之间磺化程度存在一些差别,同一敏化剂也有不同磺化基团数目的酞菁混合组成。图 5.1 罗列了实验中所考察的 11 种酞菁水溶液 Q 带的紫外-可见光谱图。由图 5.1 可见,酞菁在水溶液中以聚集体为主,归结于酞菁分子间通过磺酸基与水作用形成氢键。少数酞菁聚集状态略微呈现出一些差别,其中 PdPcS 以单体形式为主, VOPcS、FePcS、CoPcS、CuPcS 也有一定含量单体存在。由以往经验判断,中心金属不是导致聚集状态差异的主要原因,聚集多数通过 μ -O 键和氢键导致。但是,酞菁聚集对生成单线态氧而言是及其不利的,二聚体光照受激发时,易离解成单体而无光敏活性^[14]。各种酞菁对应特征吸收峰,包括二聚体峰 (Q_d)、单体峰 (Q)。特征峰受溶剂、pH 值、离子强度等因素影响会有些差别,但波动不会太大。

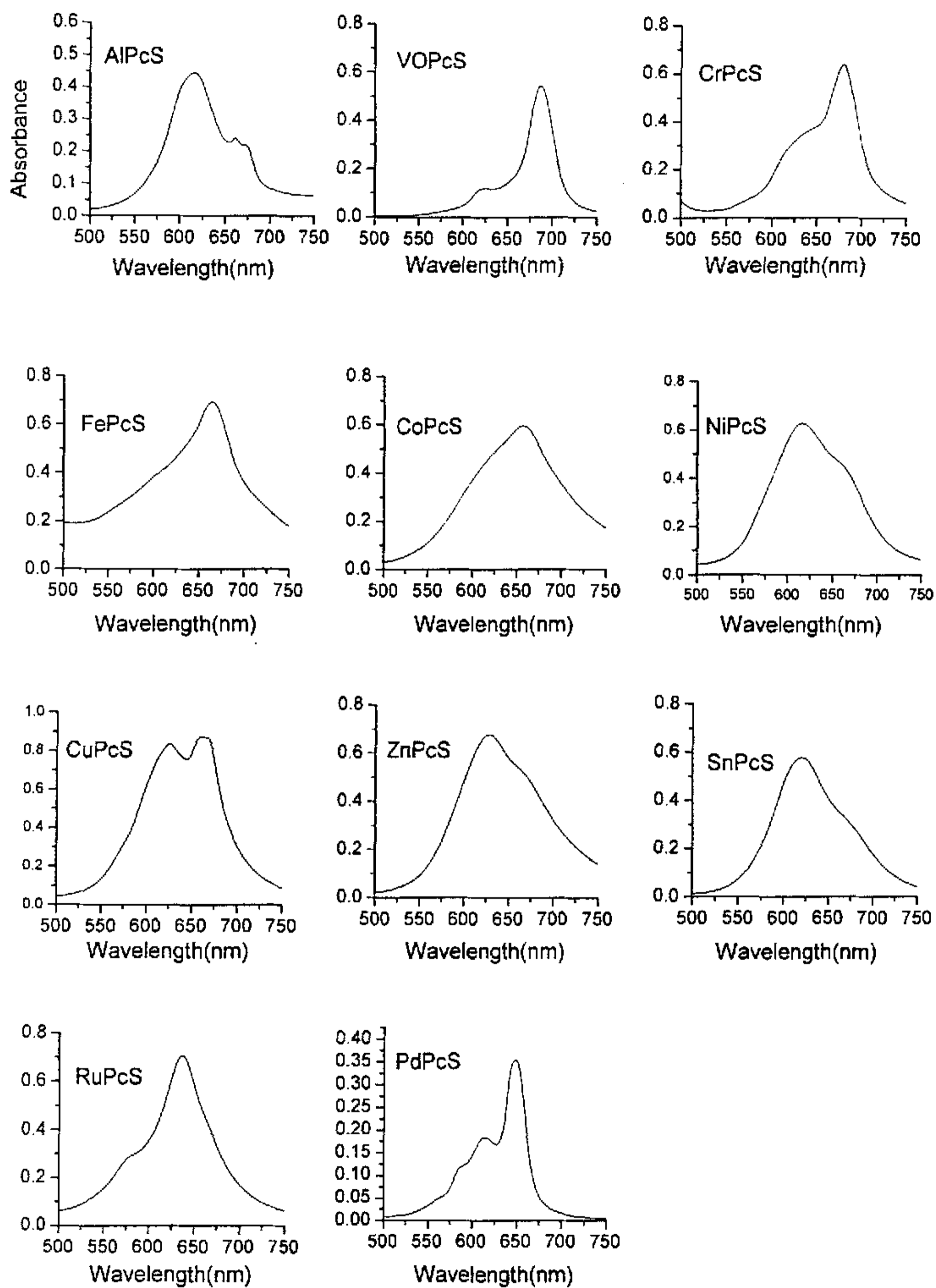


图5.1 十一种磺化酞菁水溶液其Q带的紫外-可见光谱图(pH=7)



5.2.2 不同MPcS光敏产生 $^1\text{O}_2$ 能力

表5.1列出了本研究所测得的11种磺化金属酞菁消耗2,5-二甲基咪唑(DMFU)的速率和各自的 $^1\text{O}_2$ 量子产率 Φ_Δ 。

表 5.1 MPcS 消耗 DMFU的速率和 DMF 溶剂中的 Φ_Δ

MPcS	Al	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ru	Pd	Sn
$K \times 10^{-5} \text{M}/\text{min}^{-1}$	3.20	0.41	0.10	0.24	0.05	0.26	2.46	5.64	0.36	7.00	0.98
Φ_Δ	0.40	0.05	0.01	0.03	0.007	0.03	0.30	0.70	0.04	0.87	0.12

*与第四章表 4.4 中数据稍有出入, 本章表 5.1 是两次实验平均数值。

从表 5.1 可见, 上述酞菁在 DMF 中光敏化产生 $^1\text{O}_2$ 能力依次为: PdPcS > ZnPcS > AlPcS > CuPcS > SnPcS > VOPcS > RuPcS > NiPcS > FePcS > CrPcS > CoPcS, 其中前五种酞菁光敏产生 $^1\text{O}_2$ 的能力较强, 分析金属原子与敏化活性之间规律, 发现 Pd、Zn、Al、Cu、Sn 都有一个共同特征, 即 3d 轨道充满; 而 V、Ru、Ni、Fe、Cr、Co 等元素所含 3d 轨道未充满, 相应产生单线态氧的能力较弱。这一结果和 Cannistraro 等^[13]研究的含金血卟啉光敏产生 $^1\text{O}_2$ 所得结果相同; 与黄剑东^[14]结论略有分歧, 体现在 Pd ($4d^{10}$) 和 Cu ($3d^{10}4s^1$) 为中心的配合物上, 如果从离子角度考虑, 这两类配合物都不满足 d 轨道全充满的要求, 对应其光敏活性较低, 但事实并非如此。

Porter^[15]曾指出, 酞菁化合物的中心原子的性质可大大影响它的荧光和形成三线态的量子产率。重原子或顺磁性金属离子的引入可加强系间窜越, 提高三线态的量子产率 Φ_T , 但却明显缩短了激发三线态的寿命, 比如 ZnPcS 的 τ_T 为 245 μs ; 而 CuPcS 的 τ_T 仅为 0.065 μs ^[16]。由此推测, 在周期表中处于铜和铬两元素间的 Mn、Fe、Co、Ni 等过渡元素的酞菁都应有较短的寿命。所以它们在能量转移前容易失活, 使其敏化效果大为降低。

将实验中所测 AlPcS、ZnPcS 的 $^1\text{O}_2$ 量子产率数据与文献数据比较, 在相同溶剂中 (DMF), 文献值为 0.20 和 0.52, 比本文实验测量值小。数据不一致并不代表实验出错, 我们知道, 决定敏化剂光敏活性的不仅仅有中心金属, 还受其它因素影响, 如敏化剂浓度、溶剂极性、取代基团类型和数目、激发态寿命以及敏



化剂在溶液中的聚集状态等众多因素, 酞菁化合物光敏产生 $^1\text{O}_2$ 的能力将随这些条件而变化。所以, 只有综合考虑这些因素, 才能正确评价各种酞菁化合物敏化产生单线态氧的能力, 以选择性能优良的敏化剂。

5.2.3 光敏化降解 4-CP

实验考察了除 PdPcS 以外的其它水溶性酞菁在碱性(pH12)水溶液中光敏化降解 4-CP 的情况, 4-CP 的降解情况则通过 244nm 处的特征峰随光照时间的变化 (即 $\Delta A \sim t$) 来反映, 结果见图 5.2. 若简单地以初始反应速率来衡量, 则敏化剂降解 4-CP 能力按以下次序递减: AlPcS > ZnPcS = SnPcS > RuPcS > CuPcS > VOPcS > FePcS > CrPcS > NiPcS = CoPcS。从实验可知大部分酞菁都具有光敏活性, 可以使 pH=12 的水溶液中 4-CP 发生有效降解, 只有 FePcS、CrPcS、NiPcS、CoPcS 几乎不能使 4-CP 光敏氧化。

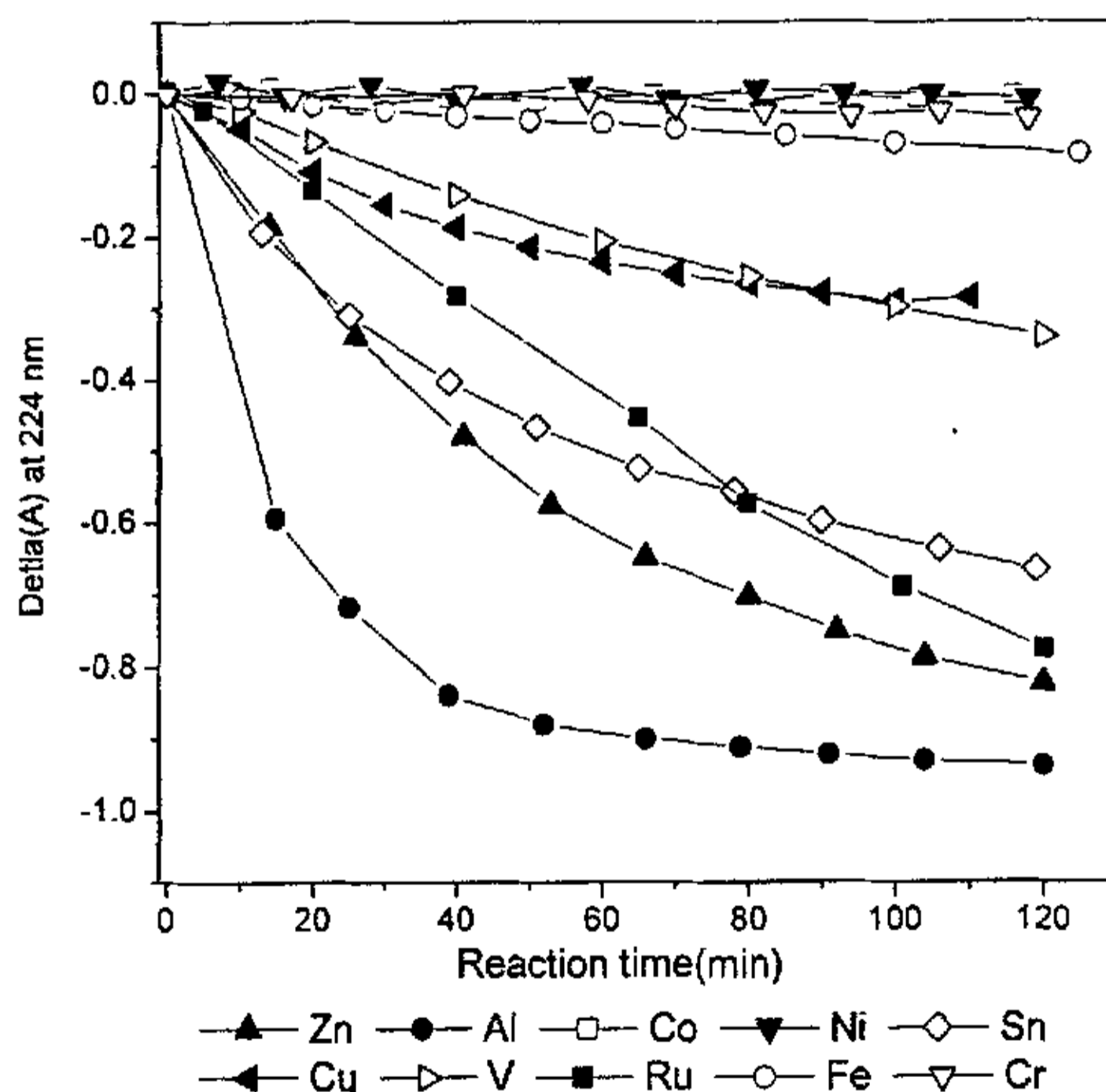


图 5.2 几种金属磺化酞菁光敏化降解水中 4-CP 比较
VOPcS、RuPcS ($1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 降解 $1.64 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 4-CP,
其它敏化剂 ($C_{\text{MPcS}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $C_{4\text{-cp}} = 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), pH12

但是, 与各自产生单线态氧的能力比较 (表 5.1), 发现两者之间并非完全一



致，甚至可以说是有很大差别。究其原因，最关键的莫过于溶剂和催化剂自身稳定性。研究已经证实，在有机溶剂中酞菁解聚为单体，单体的活性明显优于双体^[17]。而在图 5.1 中已经看到，原本单线态氧量子产率比较高的酞菁多以双体形式处于水溶液中，比如 ZnPcS 在 DMF 中 ϕ_s 值为 0.70，在水溶液中单体含量很少，促使其光活性还不如 AlPcS (0.40)，各自表观一级反应速率常数分别是 $4.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ；^[17] 但通过改变溶剂，即在 50 % 甲醇溶液中，ZnPcS 单体含量剧增，10 min 降解 4-CP 高达 96 %，与相同条件下 AlPcS 体系中 94 % 相当。影响 ZnPcS 光活性的另外一个重要原因便是稳定性，在经 2 小时光照后几乎完全光致降解。

从图 5.2 中还可以看出：RuPcS 和 VOPcS 光敏化降解 4-CP 的能力也比较强，虽然在 DMF 中 ϕ_s 值都不高，但是它们具有很高的单体含量，并且在整个反应过程中非常稳定，2 小时光照后降解少于 5%，见图 5.3。高的单体含量和良好的光稳定性是这两种催化剂有效的关键所在。PdPcS 光敏化降解 4-CP 将在第六章展开具体讨论，并与 AlPcS 进行对比，结果进一步表明钯酞菁配合物光活性高于 AlPcS。PdPcS 生成 $^1\text{O}_2$ 的超强能力有望成为新一代的抗癌光敏剂，至于其敏化能力极高的原因还需要借助荧光光谱、磷光光谱、三线态寿命等数据加以解释。

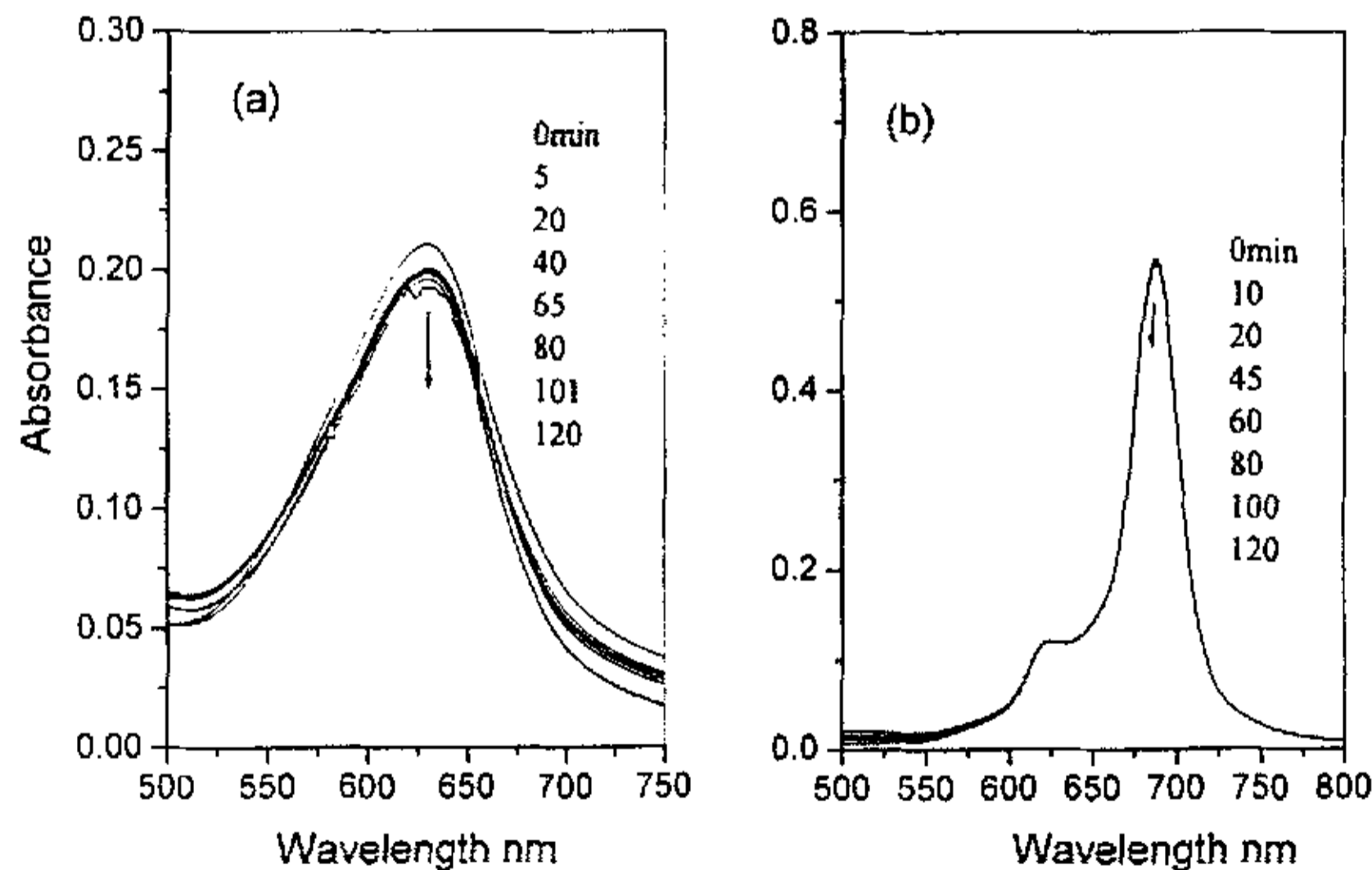


图 5.3 降解 4-CP 过程中 RuPcS (a) 和 VOPcS (b) 光谱随时间的变化趋势 (MPCS 10 ppm)

以上讨论的是光敏剂在碱性溶液中降解 4-CP 的情况。前人研究^[18]已知，



4-CP 的存在形式与 pH 值相关, 在 $pK_a(9.4)$ 以上以盐 (ArO^-) 的形式存在; pK_a 以上则以酚 ($ArOH$) 的形式存在。在所有的敏化实验中得到一个结论: 4-CP 在 $pH > 9.4$ 的介质中发生快速降解; 而在 $pH 3$ 和 7 的溶液中, 降解非常缓慢。这说明, 有机物光反应发生与否, 不仅仅与光敏剂的活性有关, 而且依赖于有机物自身氧化还原电位, 离子状态的 4-CP 较之分子状态容易被氧化得多^[11]。

所考察酞菁在光敏化实验中, 其氧化作用的主要基团是 1O_2 , 与文献报道一致^[11]。实验中采取通 N_2 和加入 1O_2 猝灭剂 NaN_3 得以验证的, 在 AlPcS、ZnPcS、SnPcS、CuPcS、PdPcS、RuPcS、VOPcS 光反应体系中通入 N_2 , 发现所有的敏化剂都失去反应活性, 意味着反应必须有氧参与; 在上述的反应体系中分别加入 1O_2 的俘获剂 NaN_3 ($0.01mol/L$, 对酞菁光敏剂的聚合而言, 这一浓度的 NaN_3 并无明显的盐效应), 4-CP 的光氧化降解均得到了明显的抑制。结合以上两方面再次肯定起作用的是 1O_2 。

考察反应在环保处理方面应用前景, 有必要对有机物转化的中间体和终产物进行了解, 期望有机污染物最终转化为小分子化合物, 甚至完全矿化为 CO_2 。虽然众多的敏化剂呈现出不同的降解活性, 但是降解途径基本相同, 以 AlPcS 和 ZnPcS 为例, 从 UV-Vis 光谱 (图 5.3) 中可以观察到碱性溶液中 4-CP 随光照时间的变化情况。4-CP 光氧化生成的中间产物在 269 nm 处有一个吸收峰, 在 $290-400\text{ nm}$ 处有一个中心在 320 nm 的宽峰, 它们在达到一个极大值后, 均随进一步光照下降, 说明中间产物可被继续光氧化分解。观察整个反应过程, 溶液颜色从蓝色变为棕色, 再黄色, 继续光照又恢复为蓝色。在中性和酸性介质中, 反应很慢, 无法直接通过颜色变化判断反应是否进行。借助 UV-Vis 在长时间光照之后, 还是可以看到 245 nm 处有新的产物峰生成, 与苯醌峰位置吻合, 初步推测产物为苯醌, 有待其它检测手段辅助证明。

除紫外-可见光谱跟踪检测 4-CP 及产物变化趋势外, 实验中通过 HPLC 更准确地记录了产物的转变。还是以 AlPcS 体系为例, 在光照的整个过程中, 中间产物发生了一系列复杂的转化过程, 随着光照的进行, 中间产物从保留时间长的物质渐渐转变为保留时间短的物质, 即 $1 \rightarrow 2 \rightarrow \dots \rightarrow 7$ 的趋势, 最终矿化为 CO_2 。图 5.4 中展示的就是中间产物与反应时间的变化趋势。假设 4-CP 最初转化为苯醌, 研究已知对苯醌在碱性介质中非常不稳定, 能够快速被空气氧氧化, 正出于



此, 只在初始阶段检测到少量苯醌, 与碱性条件下苯醌标样变化趋势 (图 5.5) 对比发现两者完全一致。遗憾的是, 由于产物随反应时间发生动态变化, HPLC 鉴定缺乏标样, GC/MS 前处理过程不可避免产物进一步转化, 所以很难鉴定出瞬间产物。

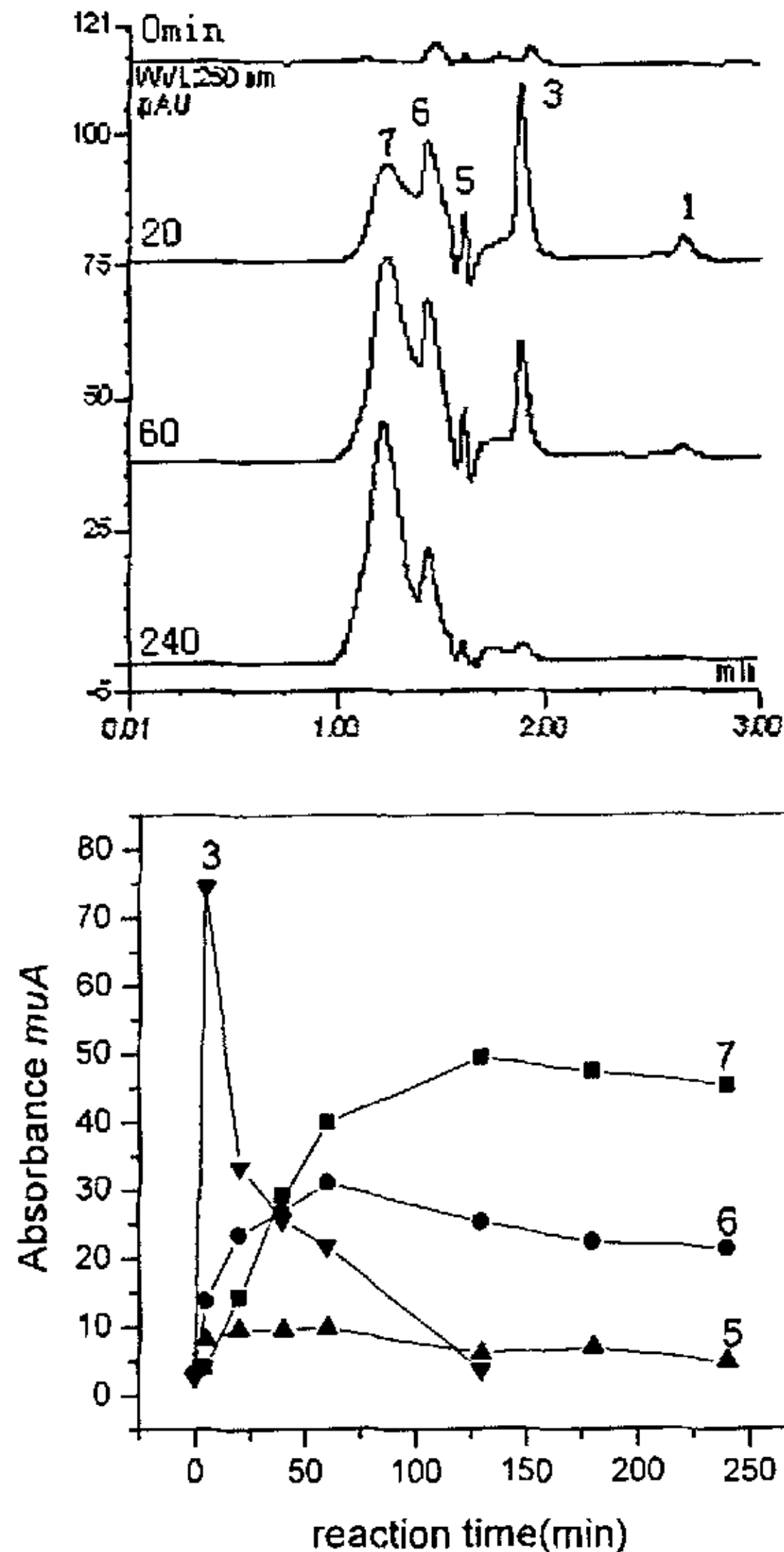


图 5.4 HPLC 检测 4-CP 降解中间产物随时间变化趋势 AIPcS(5.3 μ M), 4-CP(0.164mM), pH12

COD(化学需氧量)和 Cl⁻去除率, CO₂ 转化率为 4-CP 产物转化提供了更多的依据。同样以 AIPcS 为例说明, 以 pH=12 的水溶液为反应介质 ($C_{AIPcS}=2.9 \times 10^{-5}$ mol/L, $C_{4-CP}=2.2 \times 10^{-4}$ mol/L), 分别光照 2 小时和 5 小时后, COD 的去除率达到 41% 和 58%。为了反应终产物中 CO₂ 和 Cl⁻检测的方便, 我们将 4-CP 的浓度提高到 1.51×10^{-3} mol/L, 经 10 小时的光照后, 溶液中的 4-CP 苯环上的 Cl 有 99.7% 脱落, 且有 16.6% 的 4-CP 转化为了 CO₂。如将光照时间延长到 30 小时, 4-CP



转化为 CO₂ 的比例提高到 38.8 %。上述结果补充说明了选择金属酞菁作为光敏剂处理废水可以实现有机物完全矿化。

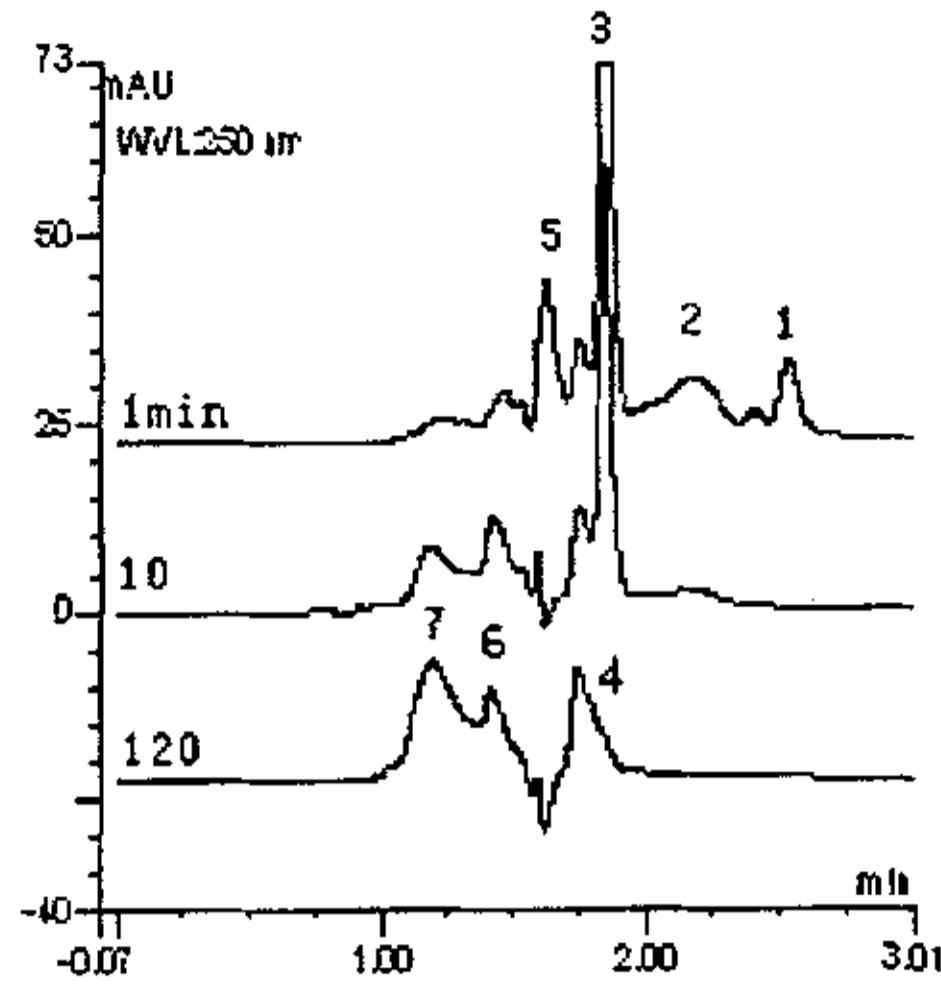


图 5.5 苯醌(20mg/L)加碱 (pH12) 后转化产物与时间趋势

5.2.4 光敏化降解 2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 和 MO

¹O₂ 能够有效降解 4-CP，在上文中已经得到肯定。对于难降解程度随氯原子数目增加而增强的氯苯酚化合物^[12]，极有必要再考察其它两类酚 DCP 和 TCP。文中关注了 VOPcS、CuPcS、PdPcS 等敏化剂降解上述有机物的情况，图 5.6 展示 VOPcS 降解有机物的情况。其中 PdPcS 将在第六章中 6.3.3 节中深入讨论。

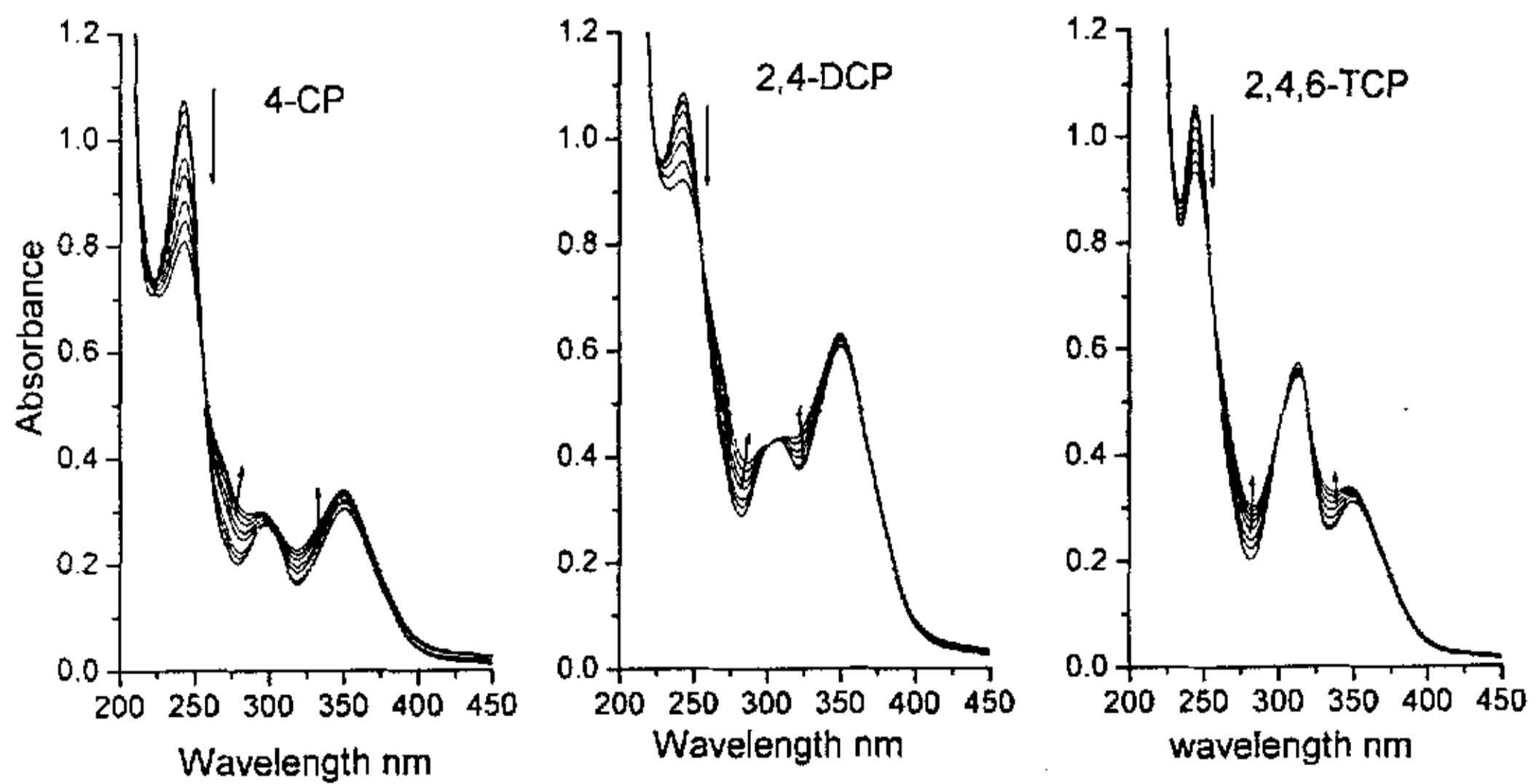


图 5.6 在 VOPcS (1.8×10^{-5} mol/L) 光敏剂作用下，4-CP (0.38mM)，2,4-DCP, (0.31mM)和 4,6-TCP(0.25mM)光谱分别随光照时间的变化



直观表 5.2 中数据, 一般会认为, 随苯环上取代氯离子的增多, 氯苯酚的降解速率随之下降。这是因为单线态氧对有机物的氧化是通过亲电的方式进行的, 而卤素原子的负诱导效应会降低苯环的电子密度, 其数目的增多自然在一定程度上不利于反应的进行^[12]。

$^1\text{O}_2$ 不仅可以降解含氯有机酚类, 对部分染料也能够选择性氧化, 以 MO 为降解对象进行说明, 以 PdPcS 为光敏剂, MO 在 pH=7 的中性水溶液中可以被氧化脱色, 随着光照时间的增长, 463nm 处的吸收峰不断下降, 在 248nm 处出现的产物峰则不断上升, 见图 5.5。

表 5.2 VOPcS 和 CuPcS 光敏剂水溶液中氯苯酚的初始反应速率*

Substrates	VOPcS	CuPcS
4-CP	3.62×10^{-3}	5.24×10^{-3}
2,4-DCP	1.52×10^{-3}	2.77×10^{-3}
2,4,6-TCP	1.17×10^{-3}	1.92×10^{-3}

4-CP, DCP 和 TCP 的初始浓度分别为 $3.8, 3.1$ 和 2.5×10^{-4} mol/L, $C_{\text{MPcS}}=1.8 \times 10^{-5}$ mol/L

*由每分钟 244nm 处的吸光度下降值确定

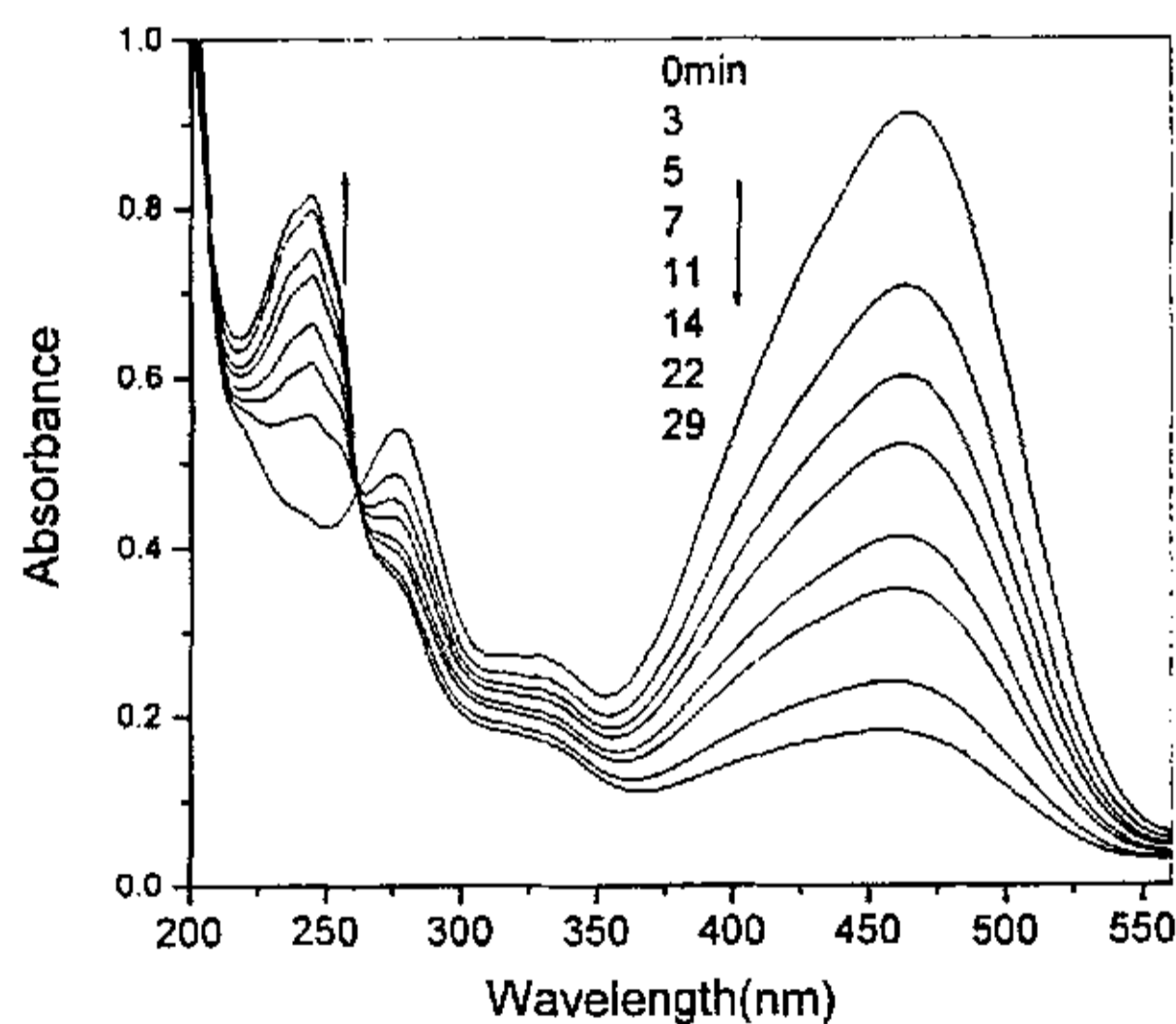


图 5.5 PdPcS ($C_{\text{PdPcS}} 2 \times 10^{-5}$ mol/L) 光敏化降解 MO ($C_{\text{MO}} 5.6 \times 10^{-5}$ mol/L), pH 7

5.2.5 酞菁的光稳定性比较

研究中得出结论: 所有酞菁在光敏化反应过程中都不是绝对稳定的。影响酞菁光稳定性的因素主要有两方面: 一是金属酞菁激发态电位与 $^1\text{O}_2$ 电位之间关系; 二是同一金属酞菁与降解底物类型之间的关系。



首先从氧化还原电位考虑, 若 $\Phi^1\text{O}_2 > \Phi_{\text{TMPcS}^*}$, 则酞菁容易见光分解, 其中 ZnPcS、SnPcS、FePcS 三种酞菁极不稳定, 在降解 4-CP 过程中自身也发生光致漂白 (见表 5.3), 特以 ZnPcS 为例详细说明。在研究中^[17]发现, 单体是光致漂白的主要成分, 由表 5.3 也可以看出, 在甲醇中单体含量增加致使 ZnPcS 的降解迅速加快。表中数据还告之, ZnPcS 比 AlPcS 更不稳定, 可以归结于两者之间的氧化还原电位差异^[19], 前者的三重激发态比 AlPcS 更易被氧化。从 ZnPcS 光降解途径分析, 不同于 AlPcS, 不仅 $^1\text{O}_2$ 可以氧化, 甚至其三重激发态能与三线态氧之间发生电子转移生成 O_2^- 和 Pc^+ , 从而进一步降解。

表 5.3 酞菁在水相和有机相 (乙醇) 自身光致降解百分率 (光照时间 2 小时)

MPcS	Al	Pd	V	Cu	Ru	Zn	Sn	Fe
H ₂ O	6%	5%	5%	3%	5%	12%	63%	29%
Methanol	5%	--	2%	2%	--	70%	79%	--

酞菁染料光致降解的中间产物未能确定, 从紫外-可见光谱显示看, 光照初期, 在 400-550 和 700-900 nm 的区域里可以观察到吸收峰上升, 但随时间延长吸收峰慢慢减弱, 在 220 nm 处观察到一个明显的产物吸收峰, 判断产物的分子量比较小, 同样随着光照进行产物也会逐渐消失。

从金属酞菁与有机底物类型分析, 底物得电子能力越强, 酞菁越容易降解。PdPcS 降解 4-CP、DCP、TCP 实验中酞菁本身都比较稳定, 但随氯原子数目增加, 还是可以观察到酞菁光致漂白更加明显。正如文献^[11]所述: AlPcS 在苯酚、4-氯苯酚体系光致降解基本可以忽略, 由 TCP 到 PCP 光致漂白显著加强。随着氯原子数目的增加, 酚得电子能力增强, 所以很容易从激发态的酞菁上得到电子, 从而使酞菁降解。

5.3 本章结论

不同中心金属酞菁在 DMF 中呈现出不同的单线态氧量子产率, 中心金属原子与敏化剂活性之间存在如下关系: 酞菁所含金属原子 3d 轨道全充满, 则对应量子产率较高, 反之则低。敏化剂降解碱性 4-CP 时, 其光活性与量子产率有些出入, 在于光活性不仅仅受量子产率影响, 而且与敏化剂在水溶液中聚集状态、



光稳定性有关。

参考文献

1. M. C. DeRosa.; R. J. Crutchley. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233, 351-371.
2. J. D. Spikes. *Photochem. Photobiol.* **1986**, 43, 691-699.
3. B. W. Henderson.; T. J. Dougherty. *Photochem. Photobiol.* **1992**, 55, 145-157.
4. A. C. Tedesco.; J. C. G. Rotta.; C. N. Lunardi. *Curr. Org. Chem.* **2003**, 7(2),187-196.
5. R. Bonnett. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, (19).
6. D. Wöhrle.; A. Hirth.; T. Bogdahn-Rai.; G. Schnurpfeil.; M. Shopova. *Russ. Chem. Bull.* **1998**, 47, 807.
7. B.W. T. Dougherty. *J.Photochem.Photobiol. A.Chem.* **1992**, 55, 145.
8. H. R. Rawls.; P. J. Vamsanten. *J.Am. Oil. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3225.
9. E. G. Adams.; R. L. Willson. *Trans. Faraday Soc.* **1969**, 65, 2981.
10. R. Gerdes.; D. Wöhrle.; W. Spiller.; G. Schneider.; G.S chnurpfeil.; G. Schulz-Ekloff. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **1997**, 111, 65-74.
11. K. Ozoemena.; N. Kuznetsova.; T. Nyokong. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, 139, 217.
12. K. Ozoemena.; N. Kuznetsova.; T. Nyokong. *J. Mol. Cata. A:Chem.* **2001**, 176, 29.
13. S. Cannistraro.; A.V.D. Vorst.; G. Jori. *Photochem.Photobiol.* **1978**, 28, 257.
14. 黄剑东, 刘尔生, 杨素岑等, 厦门大学学报, **1997**, 36(3), 399.
15. J. R. Darwent.; P. Douglas.; A. Harriman.; G. Porter.; M.C. Richoux. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 44, 83.
16. 吴世康, 张侯晨, 崔国柱, 许大年, 许慧君 化学学报, **1985**, 43, 10-13.
17. Y. Xu.; M. Hu.; Z. Xu.; D. Zhen. *Chin. J. Chem.* **2003**, 21, 1092-1097.
18. A. P. Durand.; R. G. Brown.; D. Worrall.; F. Wilkinson. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, 96, 35.
19. G. Ferraudi. In C.C. Leznoff.; Lever A.B.P. *Phthalocyanines:Principle and Application*, VCH, New York, **1989**:291-340



第六章 磺化酞菁钯光敏活性与负载化研究

本章内容：文中采用苯酞-尿素法合成不同取代数的磺化酞菁钯(PdPcS)。在可见光敏化降解水中有机物 4-氯苯酚(4-CP), 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP), 2,4,6-三氯苯酚(2,4,6TCP)以及亚甲基橙(MO)实验中, 发现 PdPcS 光活性远远优于 AlPcS, 尤其是第一种方法合成的催化剂效果更明显。PdPcS 具有良好的光学稳定性, 单体的光活性要高于双体, 反应机理以光敏产生的 $^1\text{O}_2$ 为主。温度升高可以加快水中甲基橙的光敏化降解, 其反应活化能是 9.2kJ/mol 。在碱性的水溶液中, 苯酚可以被酞菁光敏化生成的单线态氧完全矿化为 CO_2 和 Cl^- 。均相反应基础上, 尝试以 201×7 阴离子交换树脂负载 PdPcS, 同样在碱性水溶液中降解 4-CP 可以呈现出很高的光活性。

6.1 概述

研究已经证实: 酞菁在光动力学治疗癌症和光催化治理水中是非常有效的敏化剂^[1-7]。金属酞菁 (MPcS) 在可见光区 (600-700nm) 有很好的吸收 ($\epsilon \sim 10^4$), 在可见光作用下, 其三重激发态与分子氧反应生成 $^1\text{O}_2$ 或 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 进而将有机物氧化, 操作条件温和, 方法简单, 本身无副作用。磺化酞菁铝 (AlPcS) 已用于光疗法治疗肿瘤的研究。

根据近年来的文献^[5-6] 获悉, 研究者对酞菁类敏化剂的研究主要集中在非过渡金属类酞菁及其衍生物上, 尤其是对 AlPcS、ZnPcS、GaPcS、SnPcS 等酞菁的研究。这类以反磁金属为中心的酞菁, 呈现出相当长的三重激发态寿命和相对高的 $^1\text{O}_2$ 量子产率, 如四磺化酞菁锌 Zn(II)PcTS , $\tau_1 = 245 \mu\text{s}$, $\Phi_1 = 0.56$, $\Phi_0 = 0.45$ ^[8]。

但是, 一般认为, 将重金属或顺磁性金属引入酞菁, 虽然可以加强系间窜越, 提高三重激发态的量子产率, 但是却大大缩短了激发态的寿命。大部分过渡金属酞菁化合物的 τ_1 值很低, 激发态在能量转移之前已经失活, 所以光敏生成 $^1\text{O}_2$ 的效率相当低, 不足以作为有效的敏化剂^[8,9]。鉴于此关于酞菁钯光敏活性的研究被忽视了。有关磺化酞菁钯的研究甚少, 上世纪 80 年代, Darwent^[10] 利用 PdPcS 光致还原, 认为 PdPcTS 在水溶液中是不具备光活性的, 只有在水溶液中添加阳



离子胶束(CTAC)使酞菁解聚为单体后才有活性。研究中没有涉及到钯酞菁产生单线态氧,但不知为什么自那以后,就未曾见有学者对酞菁钯的光活性开展更深入的研究。

本章通过两条不同途径合成 PdPcS, 光反应过程和作用机理都不同于 Darwent 的研究, 不加入任何有机溶剂或胶束调节单双体比例, 通过可见光敏化降解水中有机物 4-氯苯酚(4-CP), 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP), 2,4,6-三氯苯酚(2,4,6-TCP)以及亚甲基橙(MO)实验, 得出 PdPcS 具有非常高的光活性和良好的光学稳定性。在 DMF 溶剂中, $^1\text{O}_2$ 量子产率高达 0.87, 远远超过 AlPcS 0.40。出于此, 实验在关注各项可能因素制约反应速率的同时, 还设法将其固载, 以便能够在水处理领域或有机物选择性合成方面作出更大的贡献。

6.2 实验部分

6.2.1 酞菁钯配合物的合成

本文采用的酞菁钯使用苯酞-尿素路线和两步法二种不同方法合成的, 分别表示为 PdPcS₄ 和 PdPcS_x。酞菁磺化数目的测定采用硫酸钡沉淀法。该方法利用硫酸钡溶解度比铬酸钡更小的原理, 通过测定 CrO₄²⁻ 在可见光区 (372 nm) 的吸光值, 根据比耳定律, 计算溶液中所含游离硫酸根。此法关键是酞菁结构须破坏完全, 同时必须测定空白, 以消除合成过程中代入的硫酸根。磺酸根测定结果与实验预期一致, 经发烟硫酸磺化制得的 PdPcS_x, 其组成为混合组份, 平均磺化数目是 1.19; 而 4-磺酸钠 1,2-邻苯二甲酸钠与 PdCl₂ 一步合成的 PdPcS₄ 磺化数目保持在 4.0。

6.2.2 磺化酞菁钯负载 PdPcS₄/Resin 的质量比为 1% 和 5%, 制备步骤参见 7.2。

6.2.3 光敏化反应

光敏化实验采用图 4.1 装置, 反应溶液均为 50ml, 均相中除催化剂用量研究外, $C_{\text{PdPcS}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $C_{\text{AlPcS}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $C_{4\text{-CP}} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (紫外-可见光谱检测), $C_{\text{CP}} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (HPLC 检测), $C_{\text{MO}} = 5.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。研究温度对反应的影响, 溶液在反应前分别在 20、30、40、50、60℃ 的水浴中避光平衡 2 小时。



6.3 结果与讨论

6.3.1 酞菁钯光谱表征

PdPcS_x 和 PdPcS_4 在水溶液 ($\text{pH}=7$) 中的紫外-可见光谱示于图6.1。由图6.1可知, 两种合成路线对酞菁主吸收带的位置没有太大影响。B带 ($< 500 \text{ nm}$) 和Q带 ($> 500 \text{ nm}$) 带的区分比较明显, 从其Q带吸收峰的情况可以看出, PdPcS 在溶液中以单体和二聚体两种形式存在, 分别对应612 nm和646 nm (与文献单体峰659 nm^[10]稍有出入)。吸收峰面积的大小对应单双体之间的含量差异。对照光谱图, 可以非常直观地看出 PdPcS_x 单体含量较 PdPcS_4 高。与文献报道相同, 即除 AlPcS 外, 多数磺化金属酞菁在水溶液中的聚合是由水分子以氢键形式与酞菁环上的磺酸基结合, 所以磺酸基数目的增多, 增加了聚合的可能。另外, 磺化程度一致, 而不是含有多种不同磺化程度的组分, 那么它在水溶液中更易聚集^[5,6]。

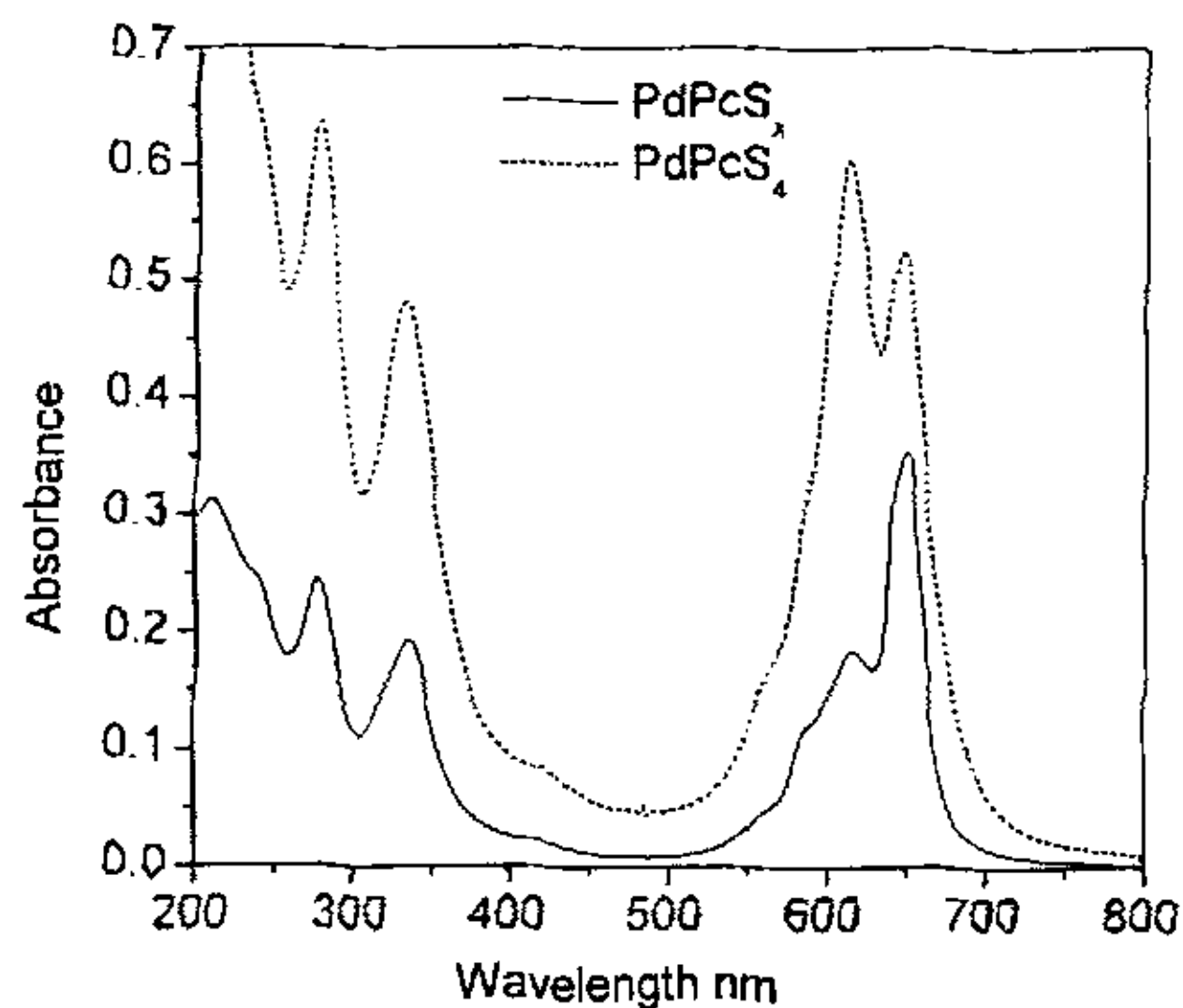


图 6.1 PdPcS_x 和 PdPcS_4 在中性水溶液中的紫外-可见光谱图
($\text{pH}=7$, $\text{PdPcS}_x=2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $\text{PdPcS}_4=4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)

此外 PdPcS_x 水溶液 ($\text{pH} 12$) 在 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 到 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 范围内, 646 nm 处吸收峰满足 Beer-Lambert 定律, 见图6.2。实验结果表明: 在低浓度下, 溶液浓度之间的差异对单双体平衡造成的影响可以忽略。比较图6.1-2中 PdPcS_x 单双体比值, 发现 pH 值的改变引起体系单双体之间转换, 随 pH 值增加, 单体聚集成双体, 相应比值从1.92下降到1.27。该现象同酞菁铝正好相反, 以 AlPcS ^[11]

为例，在碱性增强的过程中，由于中心金属和OH轴向配位，致使单体吸收峰显著提高；在0.5M NaOH溶液中静置平衡后其光谱甚至与甲醇溶液中的光谱相似^[12]。中心金属离子Pd有异于Al，没有多余轨道提供羟基轴向配位，在光敏化的研究中，聚集体的生成对反应是不利的，会显著降低单线态氧量子产率。故有不少学者采用有机溶剂或胶束将双体解聚，但是在水处理领域，无论是有机溶剂还是胶束的添加，从环境和处理成本角度考虑都是不可取的。

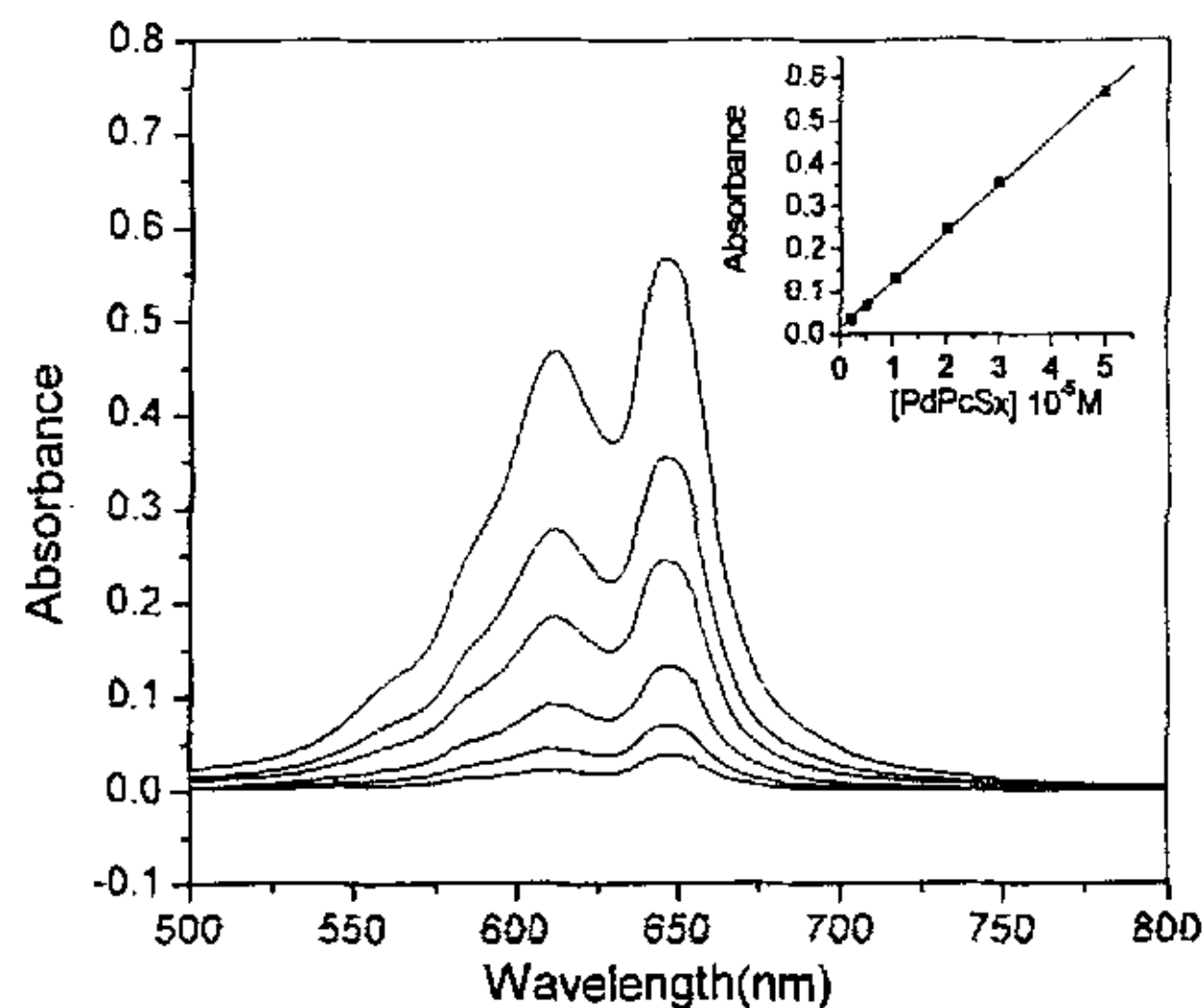


图 6.2 PdPcSx 的紫外-可见吸收 A 与浓度 C 之间的关系
(pH12, 2.5×10^{-6} mol/L ~ 5×10^{-5} mol/L)

6.3.2 光敏化降解有机物

实验首先考察了敏化剂用量对降解速率的影响，以便选择合适浓度开展下一步的工作。从图 6.2 不难看出：浓度增加，单体总量也会增加，但反应是否随单体增加而不断增大有待于进一步探讨。图 6.3 可以直观地说明，无论是 10min 后 4-CP 吸光变化值还是 30min 后，呈现出同样规律：用量极少时会制约反应；一旦足以吸收可见光，或足以与水中溶解氧发生能量转移时，4-CP 的降解就出现平台，不再随酞菁浓度增加而增加。

在敏化剂用量研究中指出： 2×10^{-5} mol/L 的催化剂用量就足以进行反应。为此，实验中以此浓度比较两种酞菁在碱性条件下 (pH 12) 光敏化降解 4-CP 的情况。首先，通过暗反应实验，排除了 PdPcS 与 4-CP 之间的氧化还原反应。降解趋势采用 ΔA 与反应时间 t 表示，见图 6.4。其中 ΔA 表示 4-CP 在某一反应时刻



244 nm 处吸光值与 0 min 时的差值。图中实心方框和空心圆分别对应 PdPcS₄ 和 PdPcS_x 的贡献，因中间产物对检测造成干扰，转化率和反应速率描述都不合适，但是图中现象仍然可以说明后者的光敏化效果优于前者，主要归结于 PdPcS_x 单体含量比 PdPcS₄ 高，而研究已知，单体产生单线态氧的量子产率远远高于双体。实验中不仅关注 4-CP 在 244nm 处吸收峰的变化情况，同时，通过差谱分析，260-600nm 之间很宽的波段范围内出现产物峰先上升后下降。两种酞菁都具有很好的光稳定性，反应过程中未能观察到酞菁自身的降解。

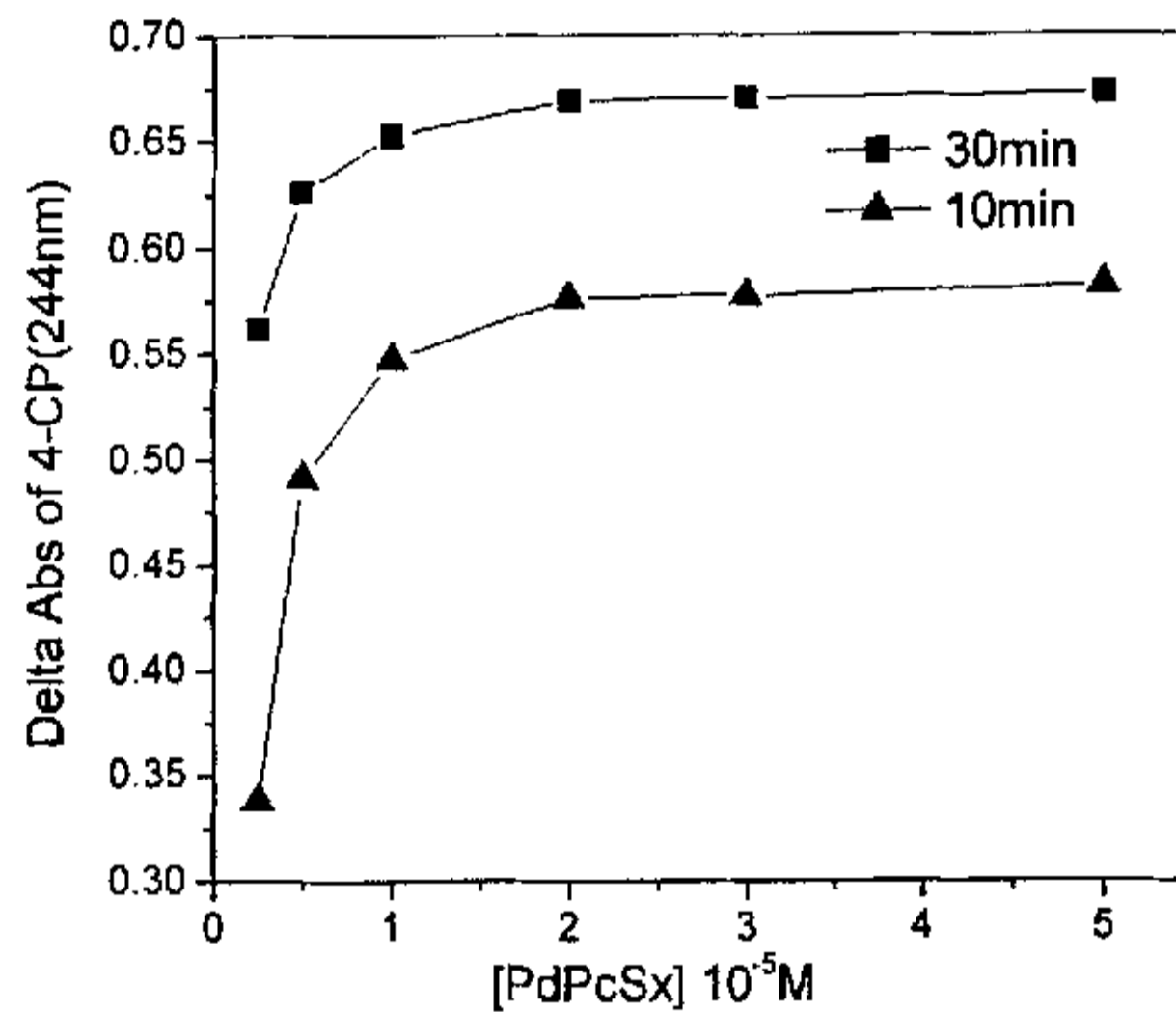


图 6.3 PdPcS_x 用量与 4-CP 降解之间关系
($C_{\text{PdPcS}} = 2.5 \sim 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $C_{4\text{-CP}} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

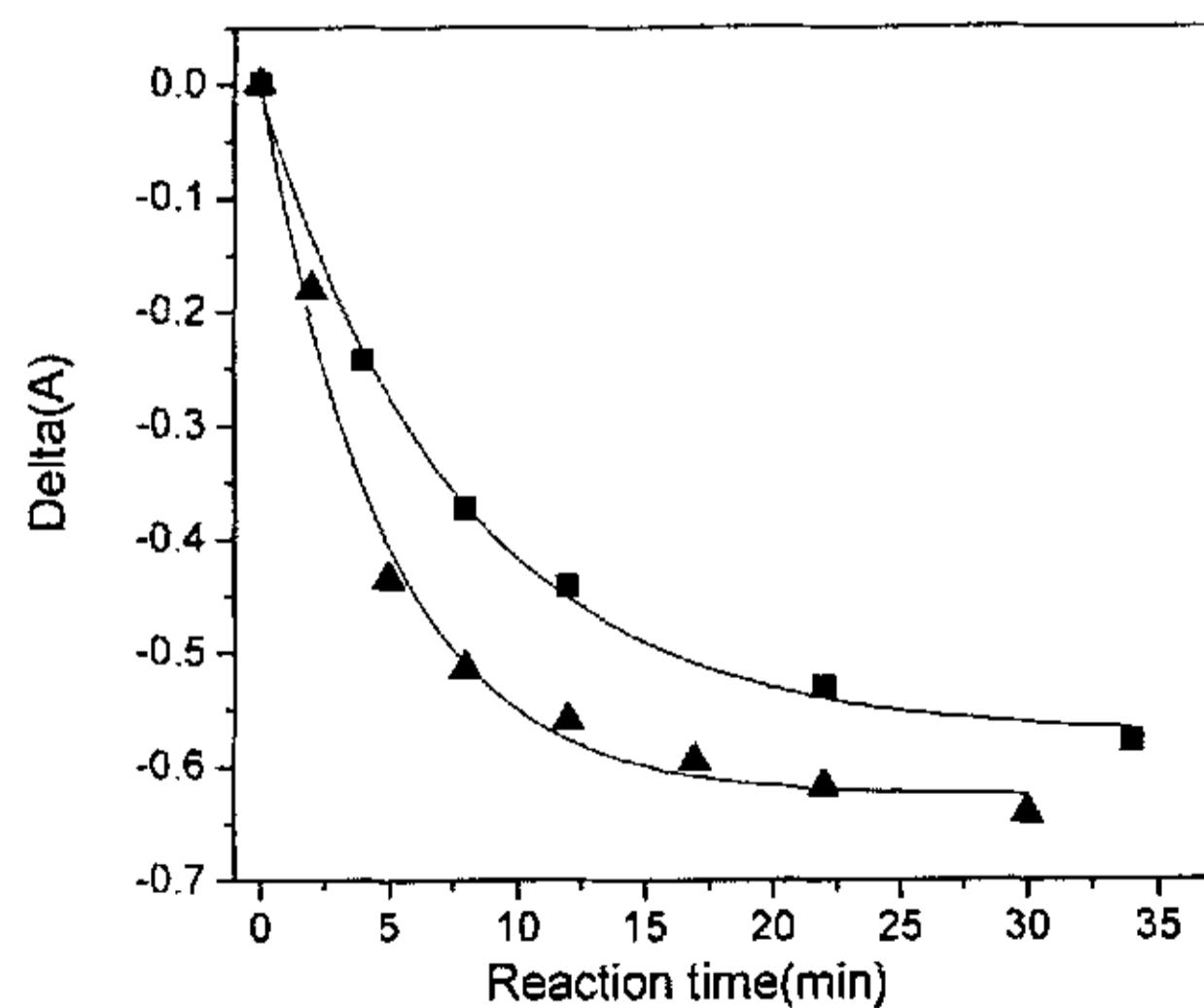


图 6.4 PdPcS₄(■) 和 PdPcS_x(▲)光敏化降解 4-CP, 其 244nm 处吸光值变化与时间关系
($C_{\text{PdPcS}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $C_{4\text{-CP}} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

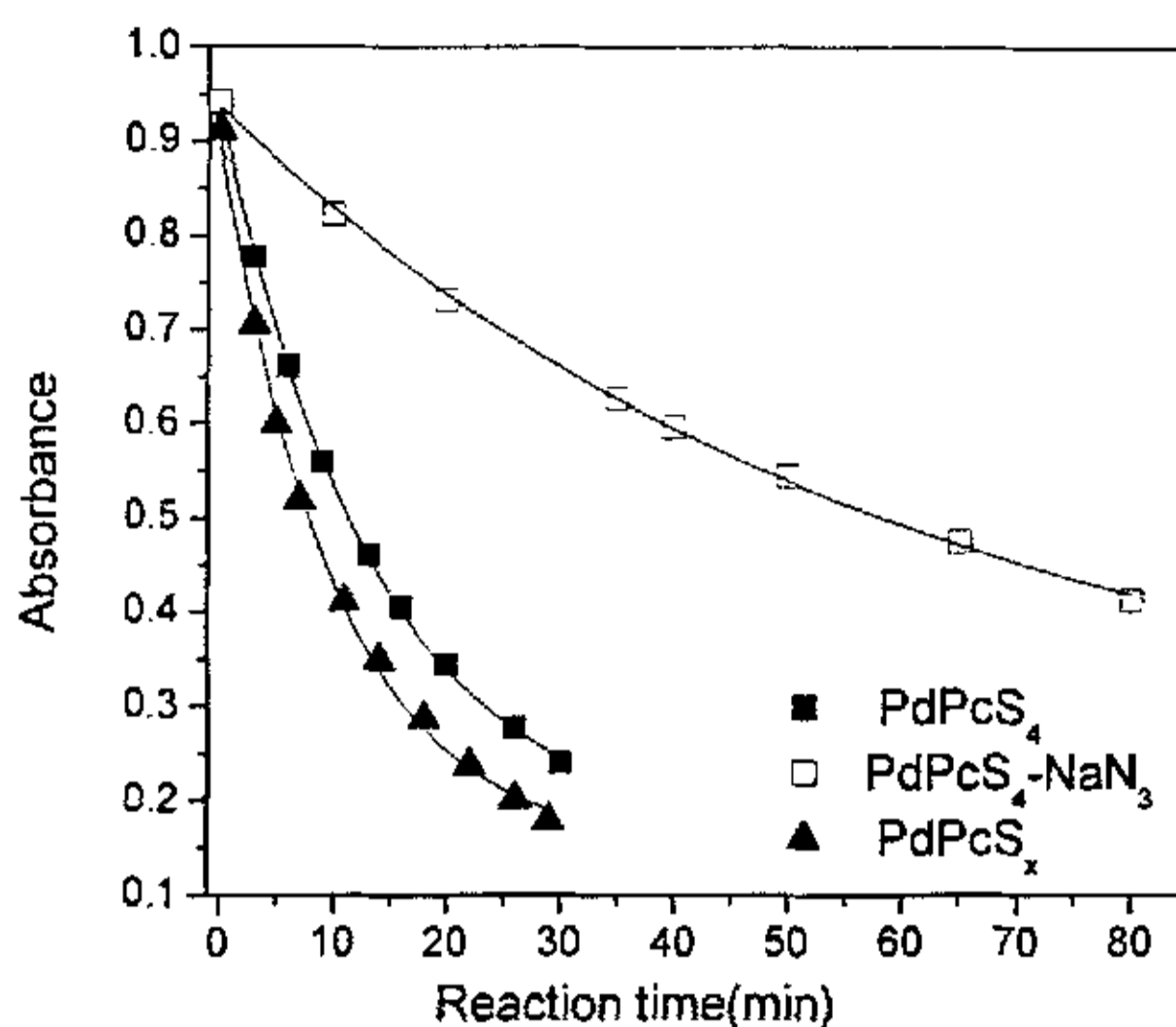


图 6.5 PdPcS₄(■)和 PdPcS_x(▲)光敏化降解 MO, 其 465nm 处吸光值 A 与时间 t 关系
($C_{\text{PdPcS}}=2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $C_{\text{MO}}=5.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $C_{\text{NaN}_3}=0.01 \text{ mol/L}$)

为了进一步比较两者之间的光活性差异, 选择 MO 作为降解对象, 在中性水溶液中进行光反应。采用紫外-可见光谱跟踪检测 465 nm 处吸收值的变化 (图 6.5), 随着光照时间的增长, MO 的特征吸收峰不断地下降, 与此同时, 在 248 nm 处则会有新的产物峰生成, 鉴于产物和酞菁本身吸收对 MO 检测不会产生干扰, 故对降解曲线进行动力学研究, 以一级反应速率拟和, 得出反应速率 k 分别为 $6.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (PdPcS_x) 和 $5.0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (PdPcS₄)。两类有机物降解结果都显示: PdPcS_x 光活性优于 PdPcS₄。

但是, 在降解 MO 的过程中, 酞菁本身也发生了降解, 无论是选择 PdPcS_x 还是 PdPcS₄ 作为光敏剂, 光反应 30 分钟后, 单体 646 nm 吸收值都下降了 0.14 (见图 6.6), 与稳定的 CuPcS (12.5h 下降 3.8%) 比较^[13], 酞菁钯略显不足。不过, 由 PdPcS 降解 4-CP 和 MO 的横向比较中完全可以得出: 酞菁钯本身的不稳定与降解的有机物类型密切相关。单独 PdPcS 水溶液在空气中光照非常稳定, 不同于 ZnPcS (其三重激发态与三线态氧之间发生电子转移导致降解)^[12], 足以排除单线态氧或三线态氧将其氧化的可能; 一旦在反应体系中加入 NaN₃, PdPcS 的降解得到很大的缓解, 646 nm 处单体吸光值 80 min 后才下降 0.02。由此推断酞菁钯的降解可能与 ¹O₂ 氧化的某些中间产物有关。为了补充说明 ¹O₂ 在光敏化反应过程中所起的作用, 实验中以 NaN₃ 作为 ¹O₂ 猝灭剂, 观察到 NaN₃ (0.01M)

对 MO 的降解有明显抑制。但结果同时表明： $^1\text{O}_2$ 不是唯一的氧化基团，反应过程还会借助 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 进行。

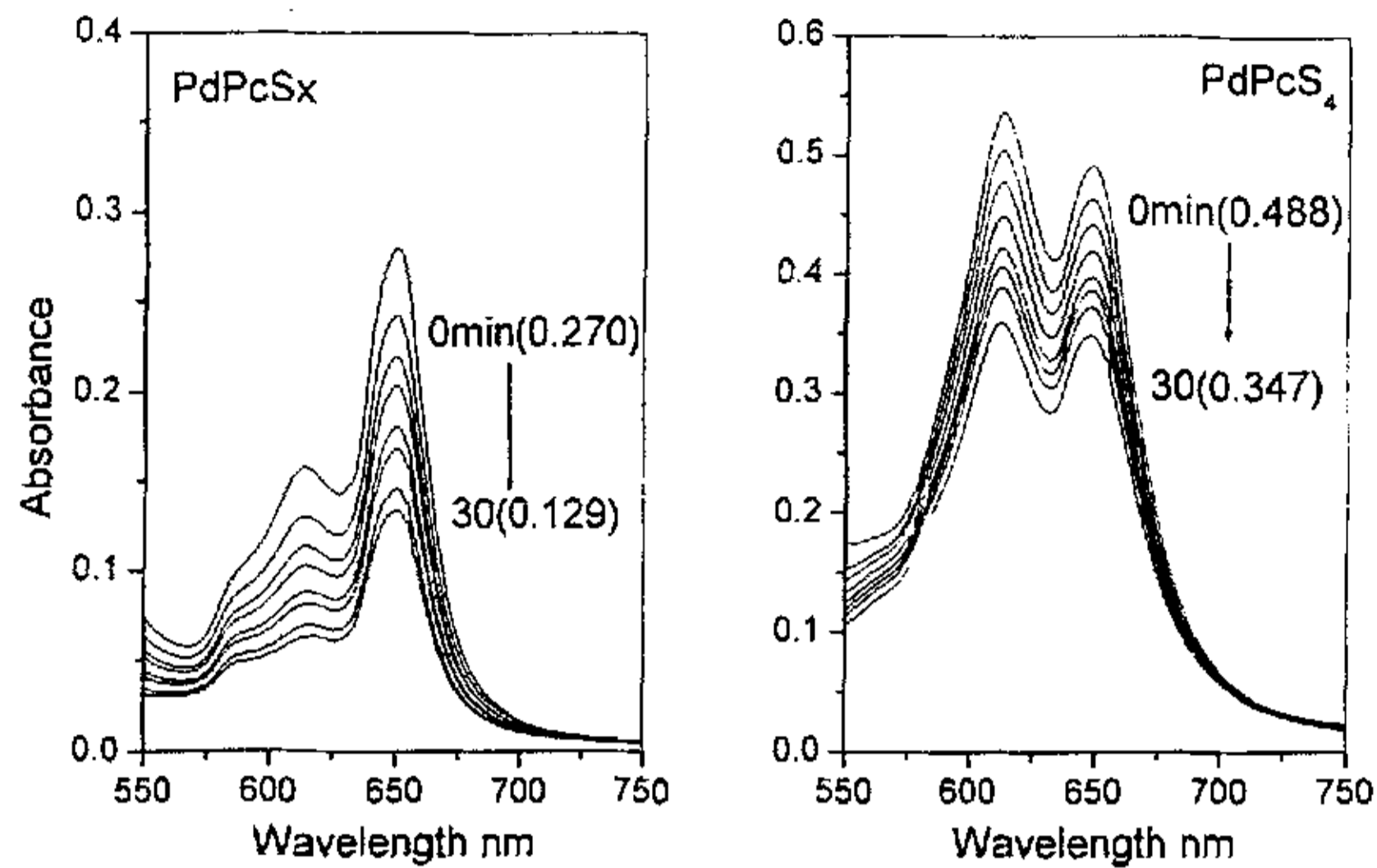


图 6.6 PdPcS 降解 MO 时自身光谱随时间变化
($C_{\text{PdPcS}}=2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $C_{\text{MO}}=5.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)

6.3.3 PdPcS₄ 光催化降解氯苯酚 (4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6TCP)

上述已知：两种路线合成的磺化酞菁钯都具有非常高的光敏活性，30 min 内就可以将所选浓度有机物去除。4-CP 是氯苯酚类有机物中相对容易降解的有毒物质，在前人的研究中已经发现，氯苯酚随氯原子数目的增加，其毒性和难降解程度都增加^[14-16]。一般认为^[6]，单线态氧对有机物的氧化是通过亲电方式进行的，而卤原子的负诱导效应会降低苯环的电子密度，其数目的增多在一定程度上不利于反应的进行。所以研究其它两种有机物不仅可以说明 PdPcS 的超强敏化效果，更可以为日常水处理提供新的降解途径。

实验中选择 PdPcS₄ 作为研究主体。虽然活性略弱，但更能够说明 PdPcS 应用可行性。图 6.7 展示了相同浓度的不同酚在 PdPcS₄ 光敏化下其浓度与反应时间之间的关系。出乎意外的是，有机物降解难易程度并非完全如文献所述，三者之间的降解速率极为接近。在前 5 分钟，勉强可以承认 $k_{4\text{-CP}} > k_{2,4\text{-DCP}} > k_{2,4,6\text{-TCP}}$ ，但是 4-CP 在很短时间内发生转折，降解速率变得平缓，可能与 $^1\text{O}_2$ 进攻 4-CP 中间产物有关，与此同时，受中间产物组成的差异， $^1\text{O}_2$ 氧化其它两种氯酚中间产物不及前者。

取代氯原子数目的增加会引起化合物 pK_a 下降，如 4-CP 的 $pK_a = 9.4$ ，DCP



的 $pK_a = 7.85$, TCP 的 $pK_a = 6.2$, 而研究又表明离子状态的盐类结构比酚类氧化电位低, 更容易被氧化, 所以 TCP 在中性介质中可以观察到部分的降解。但与碱性(pH12)相比, 反应慢很多, 并且待离子状态结构反应完之后, 反应几乎趋于停止。

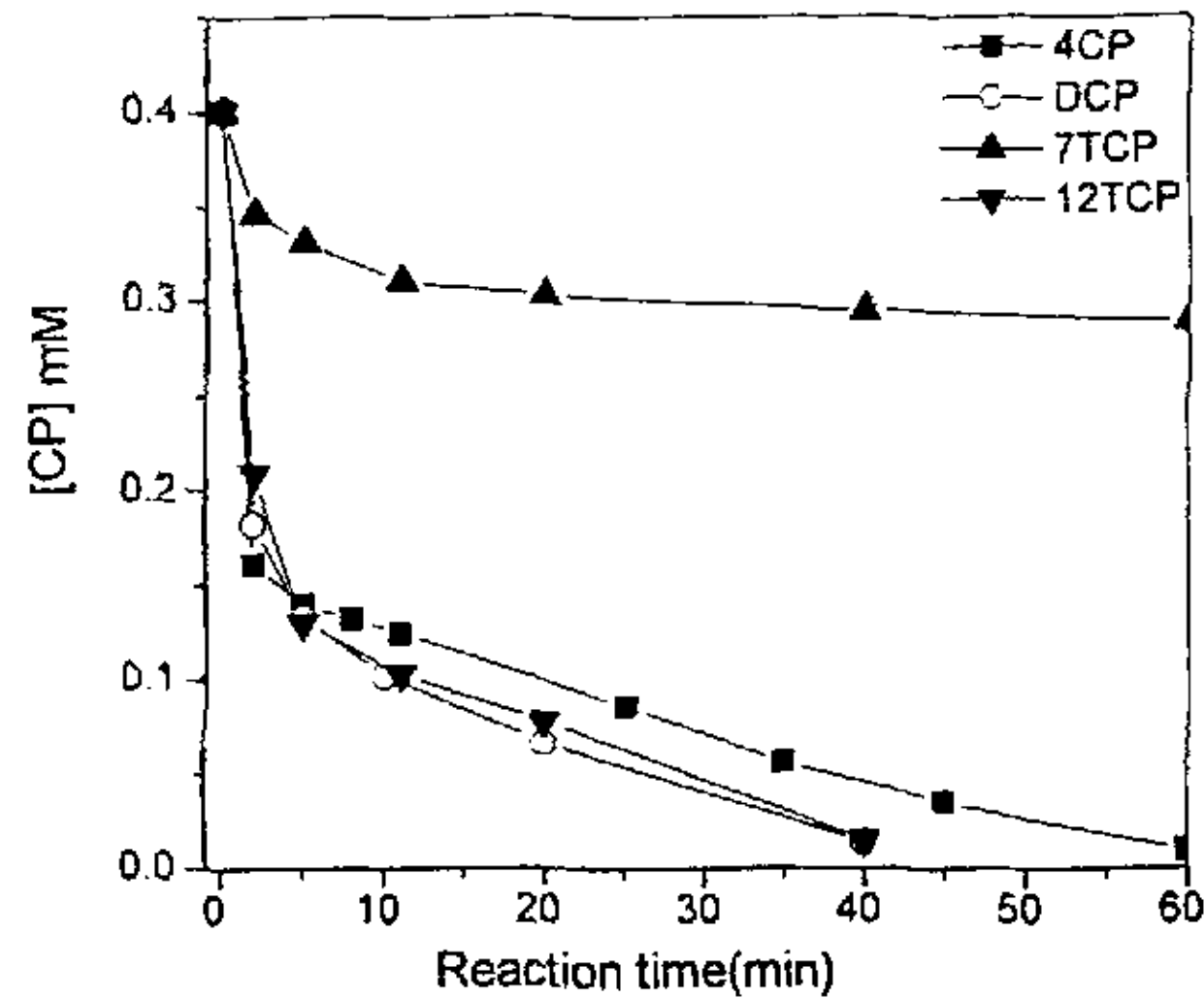


图 6.7 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6TCP 三种酚浓度随时间变化曲线

(HPLC 跟踪检测, $[CP]_0 = 0.4 \text{ Mm}$, $C_{PdPcS4} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)

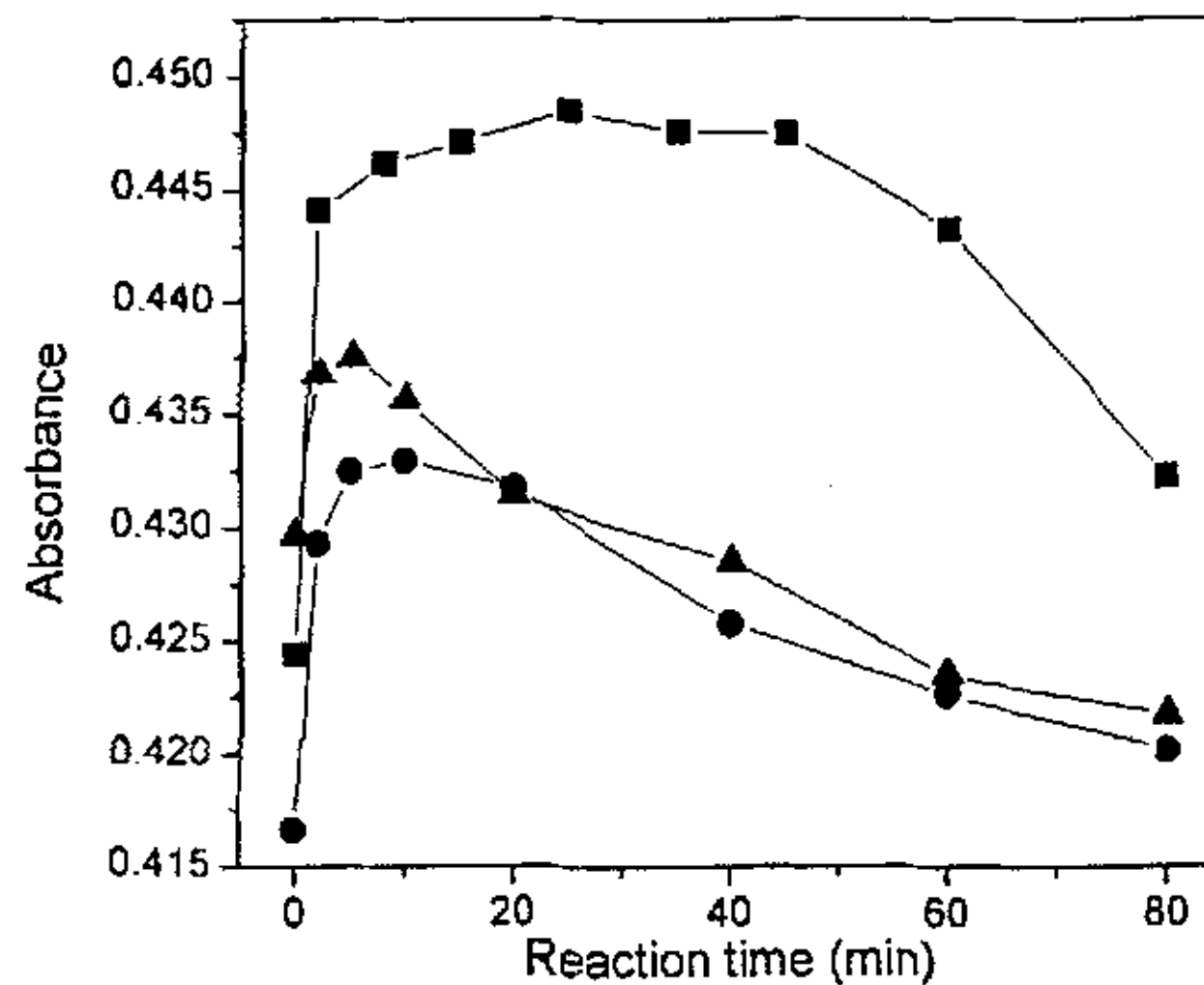


图 6.8 酚类型对磺化酞菁钯本身降解程度的影响

(检测波长 643nm, 4-CP■, DCP●, TCP▲)

而对于敏化剂本身, 在三种酚中都呈现出非常好的稳定性, 观察 PdPcS 在



643nm 处吸收值与反应时间之间关系(图 6.8)。整个反应过程中没有明显观察到吸收峰下降,反而因受产物峰波及,相应还有所上升,不过上升程度与酚类型相关,氯原子含量越高,上升后下降幅度愈明显,意味着含氯高的酚使敏化剂降解的能力增强,这与酚得电子能力有关,得电子能力越强,越容易从激发态的酞菁上得到电子,使酞菁分解。

6.3.4 PdPcS₄ 与 AlPcS 光敏活性比较

在已有的研究中,AlPcS 几乎被公认为活性和稳定性都很高的敏化剂。所以实验中选择 AlPcS 作为参照物,通过比较说明 PdPcS 的光敏活性。不同中心金属的两种酞菁在相同条件下 ($C_{\text{MPcS}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $C_{\text{CP}} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, pH 12) 降解 4-CP, 从图 6.9 降解趋势可以得出: $\text{PdPcS}_4 > \text{AlPcS}$, 由于受中间产物竞争和各种扩散过程的影响,前者在瞬间反应后便出现拐点,使 4-CP 的降解受抑制。通过对紫外-可见差谱分析产物峰(见图 6.10), 269 和 320nm 附近的产物峰在 PdPcS₄ 光敏剂作用下,迅速上升, 2min 内就达到较高值; 而 AlPcS 体系中,虽然产物也不断地增加,但是增加比较缓慢,可见产物急剧增加导致竞争是出现拐点现象的关键。经过 1 小时反应后,两者 4-CP 降解程度相同, 这是否代表两者之间的敏化能力相同。

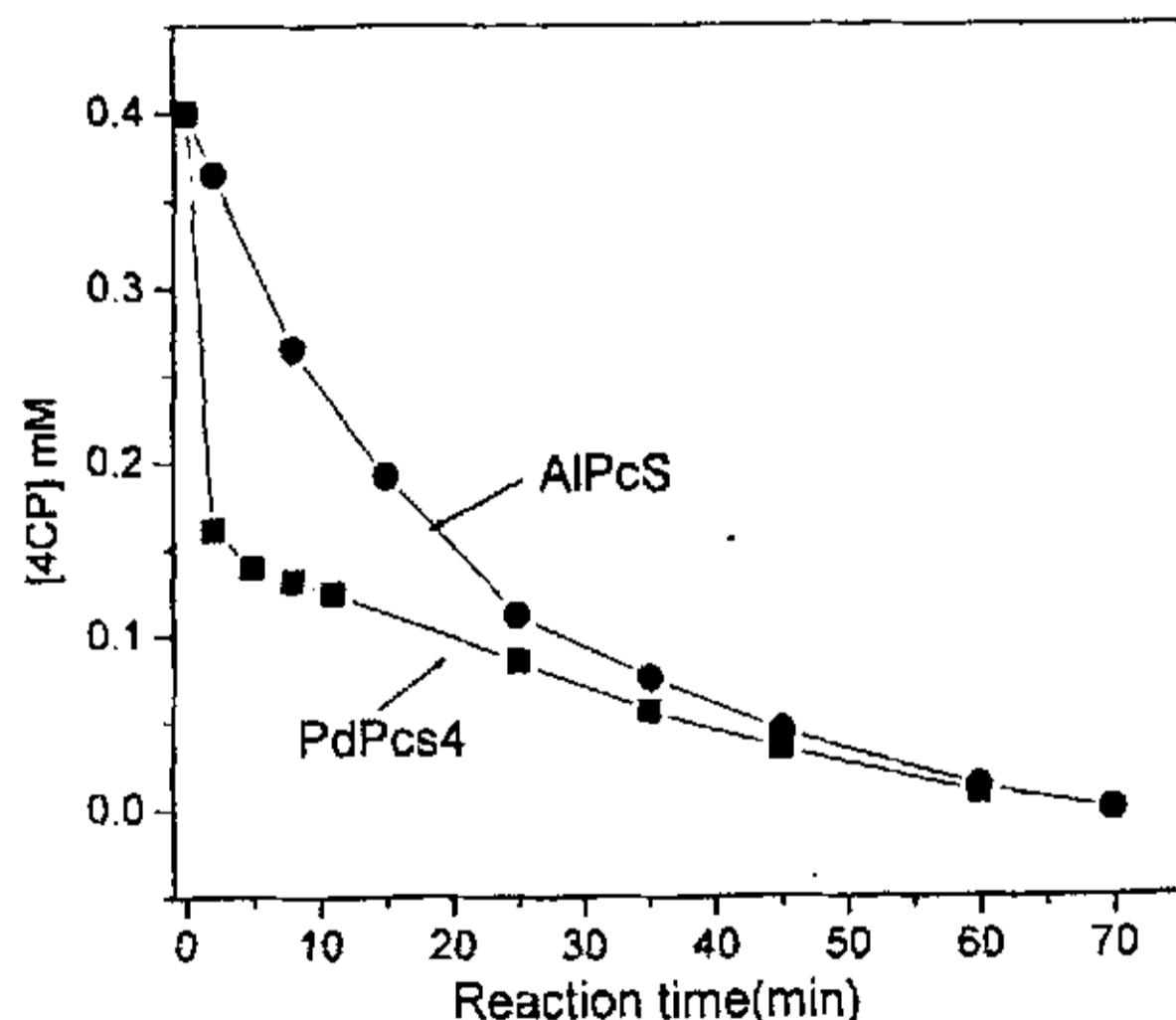


图 6.9 PdPcS₄ 和 AlPcS 光敏化降解 4-CP 浓度 C 与反应时间 t 关系图
($C_{\text{MPcS}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $C_{\text{CP}} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, pH12, HPLC 跟踪检测)

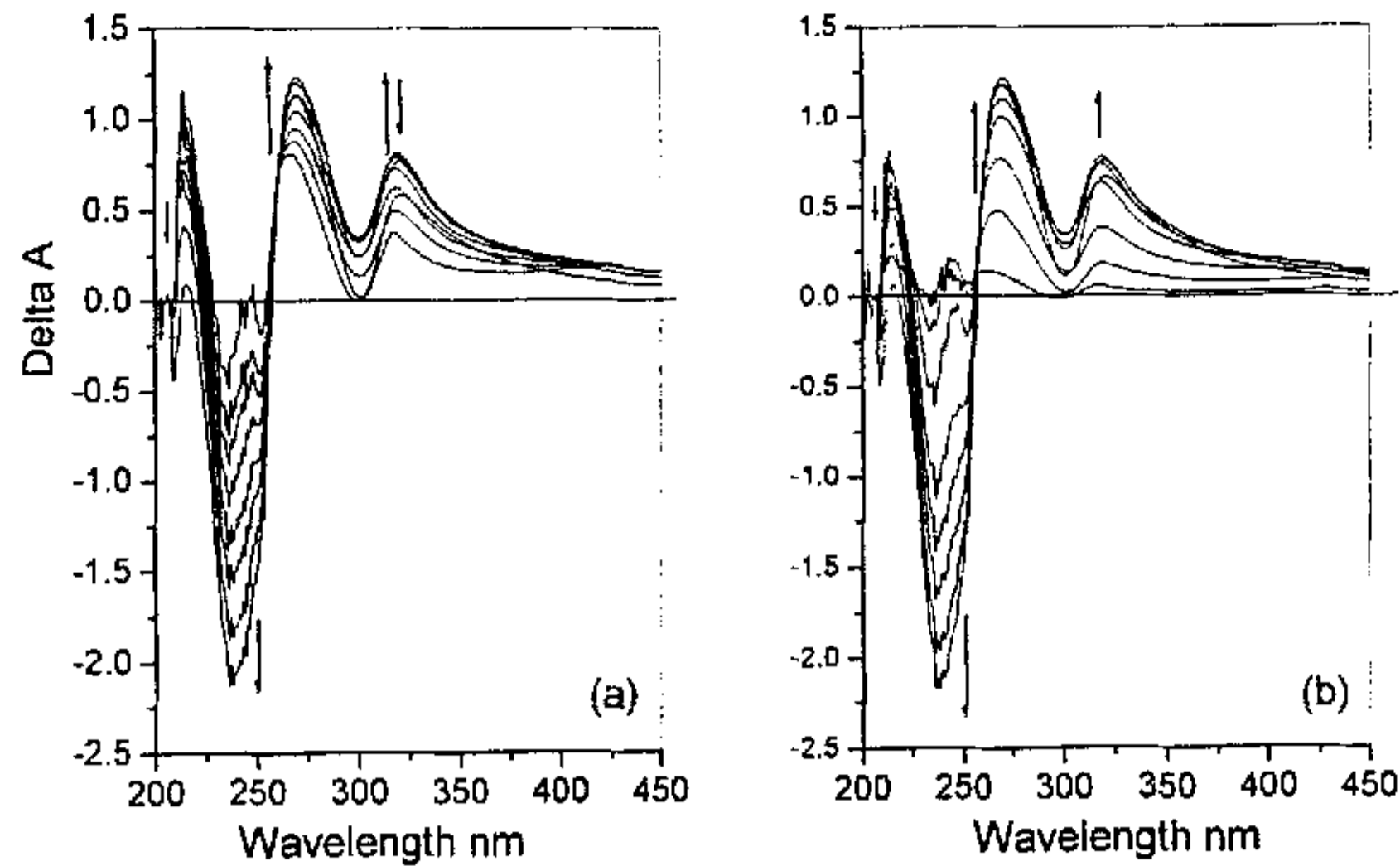


图 6.10 PdPcS₄(a)和 AlPcS(b)作为光敏剂, pH12 的 4-CP 溶液随光照时间的差谱
($C_{\text{MPcS}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $C_{\text{CP}} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 反应时间依次 0,2,8,15,25,35,45,60,80min)

为消除上面疑虑,分别考察了两种酞菁在 DMF 溶剂中的单线态氧量子产率。其中 PdPcS₄ 为 0.87, 远远超过 AlPcS(0.40)。另外,文献指出 ¹O₂ 在 DMF 溶剂中会部分被猝灭^[17], 也就是说测定值和理论值之间会存在一些差异, 但并不会太大地影响两者之间的活性比较。此外, 实验中还比较了 PdPcS 与 AlPcS 在 4-CP 降解过程中的 Cl⁻ 脱除率和 CO₂ 转化率。考虑到终产物 Cl⁻ 和 CO₂ 检测的灵敏度, 特意将 4-CP 浓度提高到 $1.51 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 具体检测方法参见文献^[7]。经过 10 小时光反应, 溶液中 4-CP 的 Cl⁻ 脱除率都大于 99%, 其中 AlPcS 为敏化剂的体系, 有 16.6% 4-CP 转化为 CO₂; 以 PdPcS 为敏化剂的反应体系, 其 4-CP 转化率高达 55.3%。将光照时间延长至 30 小时, 两组反应中 CO₂ 转化率都明显提高, 分别是 38.8% 和 90.6%。上述结果再次说明, PdPcS₄ 光活性优于 AlPcS。从这些数据还可以获悉, 通过 ¹O₂ 可以实现 4-CP 完全矿化。

6.3.5 负载 PdPcS 光敏化降解 4-CP

前面实验结果表明: PdPcS 具有相当高的 ¹O₂ 量子产率和光稳定性; 在均相水体系中能够非常快速有效地去除有机物, 达到净化水的目的。但是, 光敏剂无法回收一方面会造成催化剂浪费和损失, 更重要的造成环境二度污染。所以, 对敏化剂的负载研究显得尤为重要。

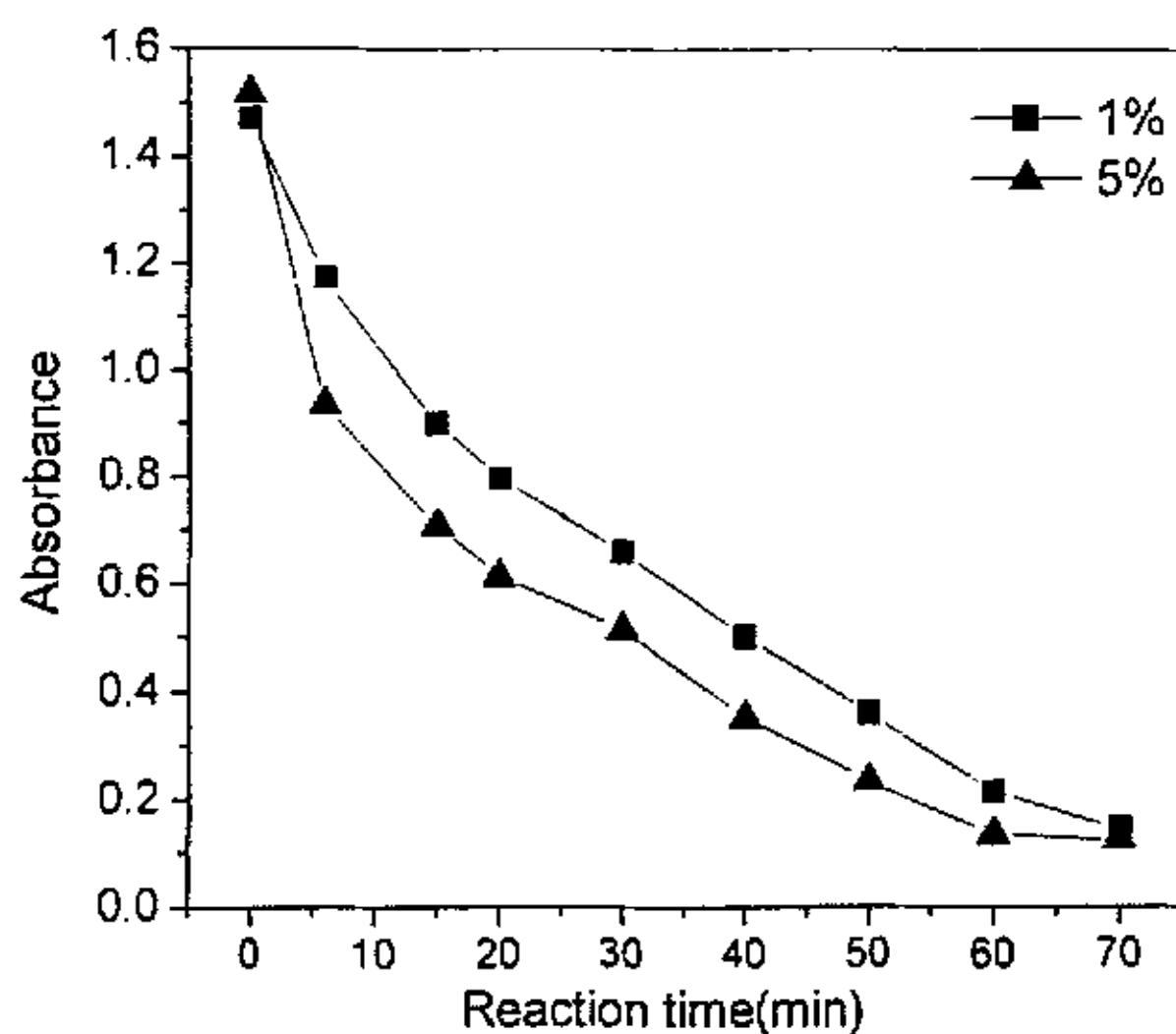


图 6.11 PdPcS₄/Resin 光敏化降解 4-CP
(催化剂用量 0.025g, V=50ml, C_{4-CP} = 3.2 × 10⁻⁴mol/L, pH12)

文中简单地采用浸渍法将 PdPcS 负载在阴离子交换树脂(201×7)表面, 负载量为 1% 和 5%, 其紫外-可见漫反射显示主峰没有发生显著位移, 峰形相对有些拓宽。PdPcS₄/Resin 光敏化实验操作同第七章。反应结果见图 6.11 所示, 负载后的催化剂能够有效地降解 4-CP。或许很多人会对降解持有疑虑, 毕竟树脂本身就具有吸附有机物的能力, 为此实验中还做了对照实验, 即平衡 24 小时后, 光反应和暗反应同时进行, 但是在暗反应中没有发现 4-CP 下降, 也没有检测到降解产物, 进一步肯定 4-CP 是被降解而非吸附。异相光催化是一个复杂的体系, 本章只是简单地说明负载可行性, 具体影响因素和反应动力学以及产物研究将在下一章做深入的分析。

6.4 本章结论

首次采用苯酐-尿素法合成不同取代数的磺化酞菁钯(PdPcS)。两种磺化酞菁钯都显示出非凡的光催化效果, 只须可见光激发在水相即可快速有效地降解有机物, 突破以往须在有机溶剂或胶束中发挥作用的局限。更重要的是, 磺化酞菁钯具有非常高的光敏活性和相当好的光稳定性, 远远超过被公认光敏活性和稳定性俱佳的 AlPcS。该敏化剂依然通过 ¹O₂ 氧化途径, 完全可以实现部分有机物矿化和消除。



参考文献

1. C. Maria.; DeRosa; Robert J. Crutchley. *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, 233-234, 351-371
2. A.C. Tedesco.; J.C.G. Rotta.; C. N. Lunardi. *Current Organic Chemistry*. **2003**, 7-2, 187-196
3. V. Iliev.; L. Prahov.; L. Bilyarska.; H. Fischer.; G. Schulz-Ekloff.; D. Wöhrle.; L. Petrov. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 151, 161.
4. D. Wöhrle.; A. Hirth.; T. Bogdahn-Rai.; G. Schnurpfeil.; M. Shopova. *Russ. Chem. Bull.* **1998**, 47, 807.
5. K. Ozoemena.; N. Kuznetsova.; T. Nyokong. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, 139, 217
6. K. zoemena.; N. Kuznetsova.; T. Nyokong. *J. Mol. Cata. A:Chem.* **2001**, 176, 29-40
7. R. Gerdes.; D. Wöhrle.; W. Spiller.; G. Schneider.; G. Schruppfeil.; G. Schulz-Ekloff. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, 111, 65
8. J. R. Darwent.; P. Douglas.; A. Harriman et al, *Coor.Chem.Rev.* **1982**, 44, 83
9. 吴世康, 张候晨, 崔国柱等, 化学学报, **1985**, 43, 10
10. J. R. Darwent.; I. McCubbin.; G..Porter. *J.Chem.Soc.* **1982**, 78, 903
11. R. B. Ostler.; A.D. Scully.; A.G.Taylor.; I.R.Gould.; T.A.Smith.; A.Waite.; D.Phillips. *Photochemistry and Photobiology* **2000**, 71-4, 397-404
12. Y. Xu.; M. Hu.; Z. Chen.; D. Zeng. *Chin.J.Chem.* **2003**, 21, 1092-1097
13. Y. Xu.; Z. Chen. *Chem. lett.* **2003**, 32-7, 592-593
14. S. S. Gupta.; M. Stadler.; C. A. Noser.; A. Ghosh.; B. Steinhoff.; D. Lenoir.; C. P. Horwitz.; K.-W. Schramm.; T. J. Collins. *Science.* **2002**, 296, 326.
15. A. Sorokin.; J. L. Seris.; B. Meunier. *Science.* **1995**, 268, 1163.
16. T. Pandiyan.; O. Martinez Rivas. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **2002**, 146, 149-155.
17. S. Oelckers.; T. Hanke.; B. Roder. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, 132, 1-2, 29



第七章 负载磺化酞菁铝可见光敏化降解氯苯酚

本章内容: 以离子交换树脂负载磺化酞菁铝 (AlPcS₄/Resin), 其单体比例较溶液有显著提高。光活性测试表明: 负载酞菁能有效消除碱性水溶液中氯苯酚, 其光降解反应速率与负载量、固载方式、底物浓度以及 H₂O₂ 浓度密切相关, 首次对 H₂O₂ 的工作机理进行了深入的探讨, 发现 H₂O₂ 虽然不能降解氯苯酚, 但是能够降解中间产物, 从而加快了有机物本身的降解。催化剂对光稳定, 6 次循环活性不减。

7.1 概述

众所周知, 含氯苯酚是一类应用广泛、但又极其难以生物降解的有毒有机物, 其毒性随芳环氯化程度的增加而增强^[1,2]。目前该类酚的降解以高级氧化技术见长, 尤其是(Photo-)Fenton^[3,4]和 UV/TiO₂^[5,6]。其中(Photo-)Fenton 光降解效果最为显著, 已成为世界上水处理领域 AOP 技术中研究热点。但是, (Photo-)Fenton 局限在酸性条件, 处理水的费用较高, 而且 Fe²⁺的残留会带来二次污染。为此, 大量研究工作渐渐转移到效果略差的半导体材料 TiO₂ 上, TiO₂ 使用不受 pH 值限制, 光稳定性好, 易于分离。不过, TiO₂ 也同样存在不足, 光生电子-空穴的高复合, 利用太阳能的局限 (约占 4%), 高浓度废水处理不理想以及反应机理复杂等因素制约其迅猛推广。

寻求一种既高效又节能的绿色化学处理手段成了当前研究工作的重点。酞菁在可见光照射下能够被激发, 其三重态能与空气中的氧反应生成 ¹O₂ 或 O₂^{·-}, 进而将有机底物氧化。鉴于操作条件温和、方法简单, 又便于利用太阳能潜在资源, 所以, 近年来对酞菁的研究持续升温。本实验室^[7,8]在 AlPcS、ZnPcS、CuPcS 等磺化金属酞菁快速有效降解水中氯苯酚及亚甲基橙的工作中, 发现 AlPcS 本身既稳定, 活性又高; ZnPcS 虽然光活性高但自身容易光致漂白, CuPcS 虽稳定, 但敏化效果不及 AlPcS。Tebello Nyokong^[9,10]研究组在 AlPcS、ZnPcS、SnPcS、SiPcS 降解水中氯苯酚的研究中, 同样发现 ZnPcS、SnPcS 不稳定, AlPcS 光敏化效果最理想。Dieter Wöhrle^[11]采用系列光敏剂, 包括 AlPcS、ZnPcS、GaPcS, 对水中



苯酚和 2-, 3-, 4-氯苯酚的降解情况进行相关研究, 再次肯定 AlPcS 的光敏活性。

水溶性酞菁高活性和稳定性因本身溶于水之不足, 在水处理领域受到限制。为此, V.Iliev 设法将金属酞菁固载化, 封装于 X 型分子筛中^[12]及固载于 TiO₂、Al₂O₃ 和 WO₃^[13]表面, 但活性和稳定性都有限。

为此, 开发一种易于快速分离和循环使用的高活性酞菁敏化剂是当前研究工作的突破口。本文在 Bernard Meunier^[14]和赵进才^[15]工作的启发下, 首次将水处理工业中广泛使用的阴离子交换树脂作为光敏剂固载体, 结合 201×7 型阴离子树脂 (Amberlite IRA400) 强吸附有机物且不易洗脱以及 AlPcS₄ 高活性、稳定、廉价^[7]两者的优势, 开发出高性能的光催化剂 (AlPcS₄/Resin)。本研究选取 4-氯苯酚 (4-CP) 为标准有机物, 重点关注负载后酞菁的光敏活性和稳定性, 逐项考察固载量、固载方式、底物吸附量、H₂O₂ 等因素对实验的影响。此外, 还对 2,4-二氯苯酚 (2,4-DCP) 和 2,4,6-三氯苯酚 (2,4,6-TCP) 进行了光反应定性测试, 发现在 AlPcS₄/Resin 作用下, 两者都能发生有效降解。

7.2 实验部分

7.2.1 光催化剂制备

负载型催化剂采用离子交换法制备。滤液基本无色, 表明 AlPcS₄ 溶液被完全吸附, 以此定量计算固载量, 记作 AlPcS₄/Resin。此外, 从甲醇-水 (1:1) 溶液中制备的试样 mwAlPcS₄/Resin。

7.2.2 光化学实验

装置同图 4.1, 50 ml 一定浓度 ($1.5 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ mol/L) 的氯苯酚反应溶液和催化剂 (0.025 g) 在室温下振荡平衡 24 小时, 待有机物在催化剂上吸附-脱附达到平衡后转移至反应器, 整个光反应过程恒温 (20℃) 并均匀搅拌。每间隔一段时间, 取样过滤分离 (0.45 μm 微孔滤膜), 滤液供试样分析。暗反应在暗箱中进行, 其它条件同上。

7.2.3 试样分析

用紫外-可见光谱仪 (Agilent 8453 UV-Vis) 跟踪测定溶液中 4-CP ($\epsilon = 1.12 \times 10^4$) 变化, 负载量、负载方式以及底物浓度实验; 高效液相色谱仪 (Dionex P680,



Apollo C₁₈ 反相柱, 流动相 VCH₃OH:VH₂O = 5:5, 内加醋酸调节 pH=4.5, 流速 1.0 ml/min, 紫外-可见检测器 ($\lambda = 224, 250 \text{ nm}$) 跟踪测试 H₂O₂ 协调反应以及循环实验并鉴定产物变化。2,4-二氯苯酚, 2,4,6-三氯苯酚试样分析采用流动相配比 VCH₃OH:VH₂O = 6:4。

7.3 结果与讨论

7.3.1 光催化剂紫外-可见漫反射光谱

201×7 型强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂是略带黄色透明小颗粒, 交换容量为 3.4 mmol/g(Cl⁻), 树脂结构紧密, 孔径很小, 大分子有机物容易卡死在这些空隙里, 不易洗脱。对水处理工业而言, 极其害怕大分子有机物对树脂的污染, 从而影响树脂交换容量, 缩短树脂使用寿命。本实验以此为出发点, 一方面, 利用树脂极强的吸附有机物能力, 将酞菁牢固负载于树脂表面; 另一方面, 酞菁可见光敏化分子氧, 产生的 ¹O₂ 将其它有机物彻底氧化消除。

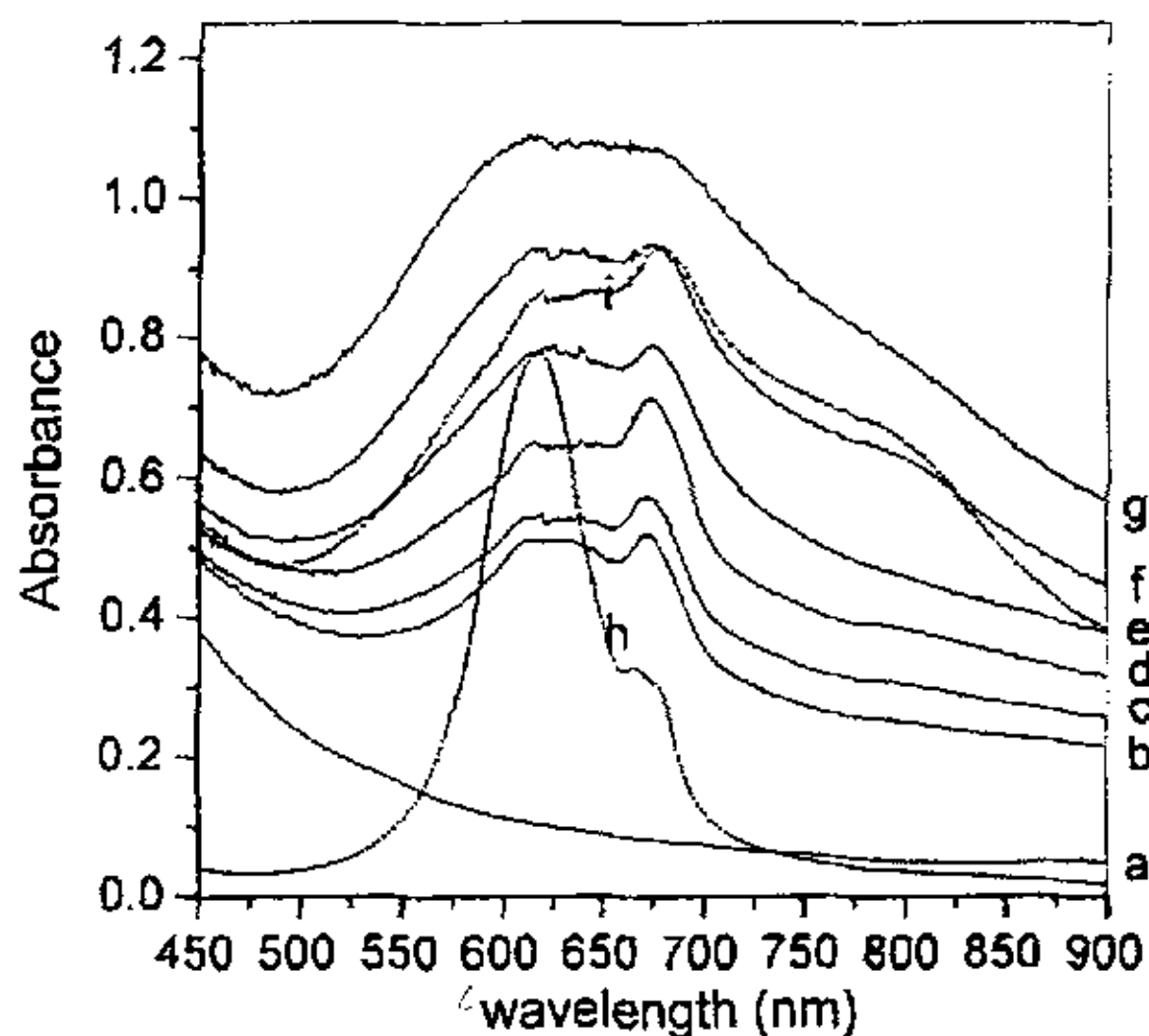


图 7.1 紫外-可见漫反射光谱图

(a) resin; (b)0.05%; (c) 0.1%; (d) 0.25%; (e) 0.5%; (f) 1%; (g) 5%; (h) AlPcS₄; (i) 1%mw

负载后的树脂表面呈现蓝色, 不同负载量的树脂颜色深浅不一, 图 7.1 列出不同含量 AlPcS₄/Resin 的紫外-可见漫反射光谱: a 是树脂本身在可见光区的吸收光谱, b~g 是不同含量 AlPcS₄/Resin 的漫反射光谱, h 是 AlPcS₄ 中性水溶液的吸收光谱, i 对应 1% mw AlPcS₄/Resin。由图 1 可见, 负载后的 AlPcS₄ 单体吸收峰红移, 从 666 nm 移向 672 nm, 吸收峰红移表明载体表面与吸附质之间有很强



相互作用力^[16]。单双体比值在负载后显著提高,但过度负载,单体聚集成双体,比值又有所下降。

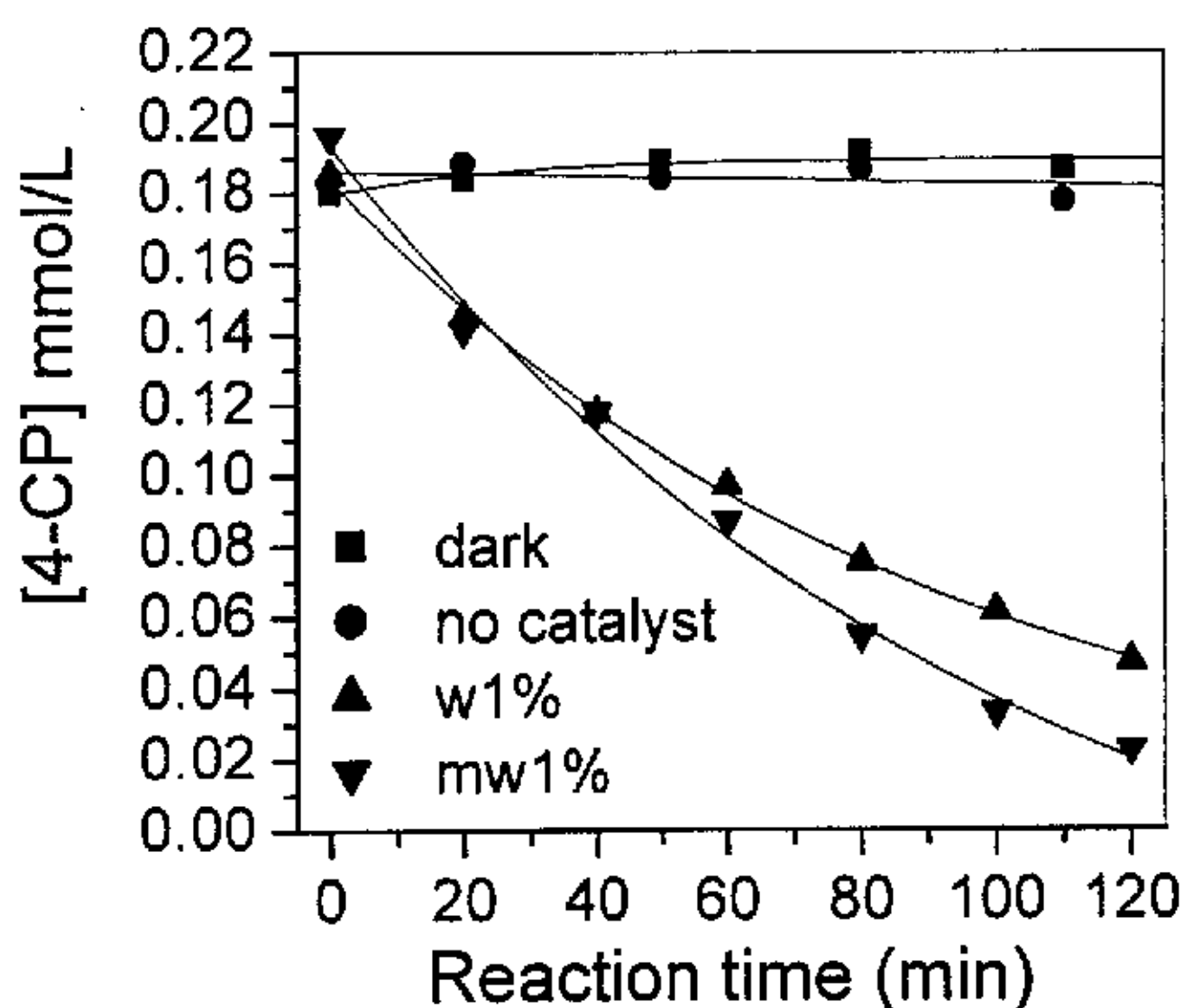


图 7.2 4-CP 光催化降解中浓度-时间曲线
(催化剂 0.025 g, [4-CP] 4.1×10^{-4} mol/L, pH12)

7.3.2 光降解速率影响因素

7.3.2.1 负载量与负载方式

4-CP 在空白树脂光实验、负载树脂但无光照实验中都没有发生明显的降解(见图 7.2),表明: AlPcS_4 和可见光是促使 4-CP 降解的必要条件,缺一不可。至于最佳用量的选取,实验中对不同负载量的催化剂(质量比分别是 AlPcS_4 : Resin = 0.05%, 0.1%, 0.25%, 0.5%, 1%, 5%, 8%),进行相同条件光敏化降解 4-CP 对比实验。考虑到中间产物吸附于催化剂表面(见图 7.5b),对溶液中 4-CP 干扰不大,故以 UV-vis 测试 4-CP 变化,分析过程中以表观一级速率常数 k 进行横向比较。结果见图 2: AlPcS 含量在 0.05% ~ 1% 范围内,表观速率随敏化剂量的增加急剧上升,但是敏化剂含量一旦超过 1%,表观起始速率反而下降。分析导致上述现象原因,有两种可能:一是敏化剂含量超过 1% 后,聚集状态发生改变,从高活性的单体转变为双体(见图 7.1),且多层吸附会阻碍氧分子扩散、物理猝灭 $^1\text{O}_2$;二是受光强限制,在光强有限的前提下,过多的敏化剂并不能加快反应速度。



另外我们注意到 AlPcS₄ 负载量对 4-CP 平衡吸附量会有一定影响, 发现: 随着 AlPcS₄ 负载量的增加, 同等质量数的催化剂对 4-CP 的吸附容量下降, 意味着酞菁和其他有机物之间存在竞争吸附。综合以上两方面因素, 实验中选择质量含量 1% AlPcS₄/Resin 为考察对象。

在均相体系中已知, AlPcS₄ 单体活性高于双体^[7,9,11]。质量含量都为 1% 的 AlPcS₄/Resin 和 mwAlPcS₄/Resin, 相同条件下降解浓度为 0.41 mM 的 4-CP, 反应趋势见图 7.2, AlPcS₄/Resin 和 mwAlPcS₄/Resin 起始阶段一级反应速率分别为 $11.22 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 和 $13.11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。结果进一步证实, 甲醇解聚后负载的催化剂(f)效果明显改善, 归结于单双体比值比对应水体系负载的敏化剂(i)要高(见图 7.1)。

为了比较催化剂负载前后的活性差异, 本文特别比较了均相和异相体系光降解 4-CP 过程, 在同等条件, 即 50 ml 溶液中含 0.025 g AlPcS₄/Resin(wt.1%)对应 AlPcS₄ 浓度为 5 mg/L, 4-CP 浓度为 0.41 mM, pH12, 光照反应 60 min 后 4-CP 的转化率分别为 79 %和 86%, 负载还是可行的。异相与均相相比, 载体的存在增加了 ¹O₂ 物理猝灭, 从而影响了反应的活性, 但比酞菁封装于 X 型分子筛中^[12]更占优势, 负载于树脂表面的 AlPcS₄, 其三重激发态 T₁ 与基态 ³O₂ 之间碰撞并发生能量转移在催化剂表面, ¹O₂ 受孔道扩散和碰壁失活概率较小。另外, 载体的存在可以增加氧气和有机物在树脂表面的富集, 利于反应。

7.3.2.2 底物浓度

为了解 4-CP 在催化剂表面的存在状态(吸附、交换), 实验中测定了吸附等温线, 将 4-CP($1.5 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)与光催化剂(AlPcS₄/Resin, 1%) 在 pH12 下平衡 24 小时测定平衡浓度和吸附量, 并将吸附数据用线性 ($q = a + bC_e$) 拟和, 得到线性吸附等温线(图 7.3a), 式中 q : mmol/g, 吸附量; C_e : mM, 平衡浓度。由产品性能数据已知离子树脂的交换容量(3.4 mmol/g), 以上吸附量仍在交换范围内, 为此通过吸附-脱附实验进一步判断 4-CP 在树脂表面的存在模式。

为证实物理吸附机理, 实验中研究了 4-CP 在树脂表面的吸附-脱附情况, 0.41 mM 4-CP 在 50 ml H₂O, NaCl(0.1M), NaOH(0.1M)介质中平衡 24h, 树脂表面的吸附能力依次 NaOH(0.1M) > NaCl(0.1M) = H₂O, 滤干, 表面含 4-CP 的催化剂再



次投入上述同等介质，平衡后三种溶液都检测到 4-CP，其中 NaOH(0.1 M)，第一次平衡浓度是 0.203 mM，脱附后平衡浓度是 0.099 mM。由此可见：同 H₂O 比较，Cl⁻的存在不会干扰 4-CP 的离子交换，更不会影响其物理吸附；碱性条件利于苯酚以盐式结构存在，阴离子更容易交换到催化剂表面，故吸附量超过中性介质。

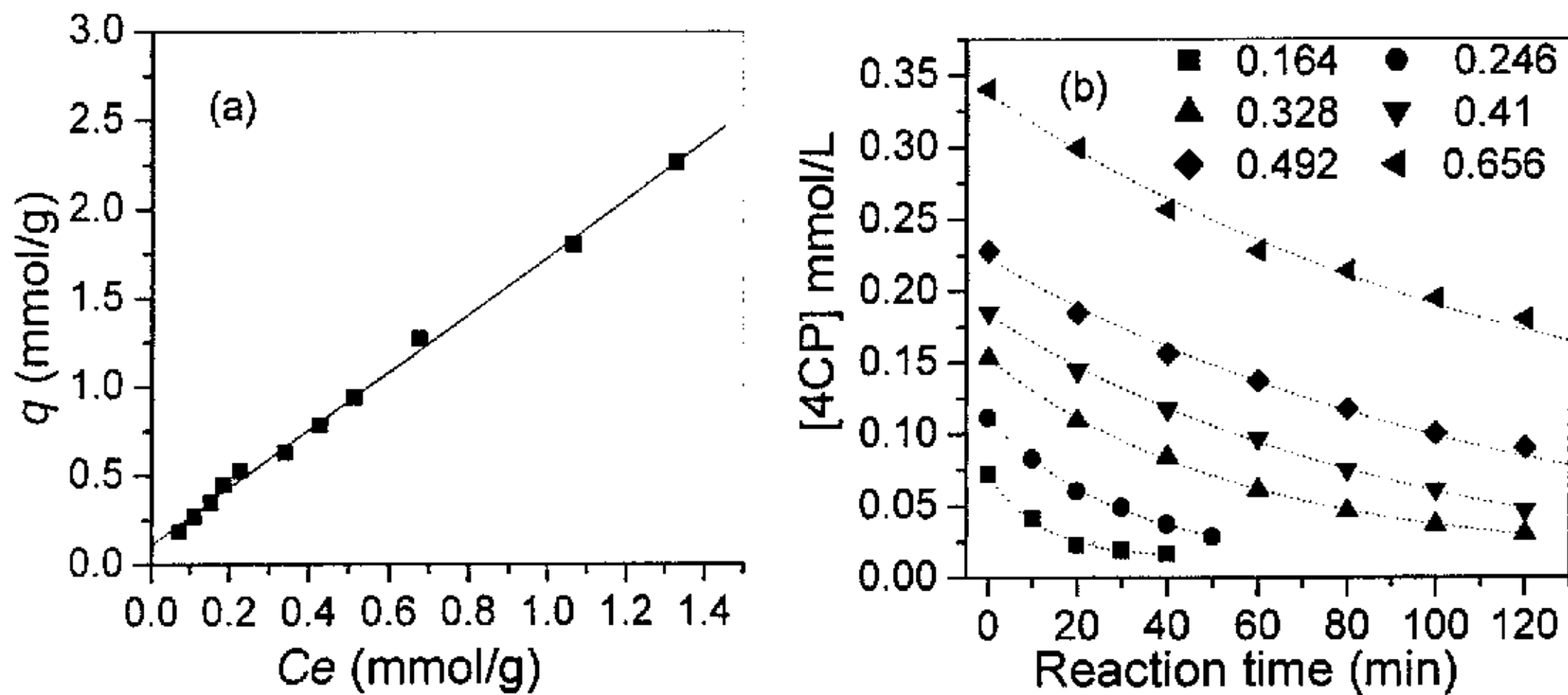


图 7.3a 4-CP 在 AlPcS₄/Resin 表面的吸附模型；3b 4-CP 浓度与时间反应趋势图
(平衡条件: wt.1% 催化剂 0.025 g, [4-CP] $1.5 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ mol/L, pH12)

为了理解底物起始浓度差异对光反应降解速率带来的影响，实验中选取了 6 组不同起始浓度的 4-CP (0.164, 0.246, 0.328, 0.41, 0.492, 0.656 mmol/L)，观察它们在相同条件下的 C~t 曲线，结果参见图 7.3b，图中 C 有吸光值由 A 换算得到，测定过程中吸光值高于 2 的数据点都经稀释测得。

表观看，4-CP 变化趋势似乎都满足一级反应动力学，尤其低浓度时，一旦起始浓度大于 0.328 mmol/L，4-CP 反应趋势相近，没有显著地受本体浓度或催化剂表面吸附量影响，降解趋势更符合零级反应动力学。虽然理论上零级反应是线性趋势，但本实验即使在高浓度条件下降解曲线也没有呈线性下降，原因在于中间产物参与竞争反应致使后期反应速度变慢，导致表观看更接近一级反应；另外，实验中已知中间产物主要吸附在催化剂表面，而溶液中产物组分可以忽略(见图 7.5b)，结合这两点，可以推断反应不是溶液反应，而主要在催化剂的表面进行，速率受催化剂的表面活性基团数目控制，而与本体浓度和吸附量无关。

7.3.2.3 H₂O₂ 的共协调降解

文中将 H₂O₂ 引入到酞菁光敏化产生 ¹O₂ 的实验，与 FePcS-H₂O₂[17]体系不同



的是, H_2O_2 不能进攻 AlPcS 形成过氧配合物; 低浓度 H_2O_2 也不能直接将 4-CP 氧化分解, 即使在可见光照射下, 短时间内 4-CP 的变化可以忽略。但是, 本实验中却发现 H_2O_2 能够促进 4-CP 降解, 如图 7.4 所示, 起始浓度都为 0.41mM 的 4-CP 在碱性条件吸附-脱附平衡后, 加入不同浓度的 H_2O_2 后光照, 根据溶液中 4-CP 浓度变化计算转化率, 发现随用量的增加, 相同时间内 (20 min) 4CP 转化率增加, 在 $5.3 \times 10^{-3}\text{M}$ 时达到最佳降解效果, 过多的 H_2O_2 并不会继续改善降解效果。图中暗反应同时说明两点: ①本实验条件下, H_2O_2 不能直接将 4-CP 氧化分解; ② H_2O_2 本身在催化剂表面会有吸附, 但是由于 H_2O_2 分子结构小, 其吸附不会对 4-CP 造成影响。为证实可见光对 H_2O_2 降解 4-CP 不起作用, 选择实验中最高浓度 $\text{H}_2\text{O}_2(17.6\text{mM})$, 相同条件下直接光降解 4-CP, 光照 2h 后, 发现 4-CP 不变。

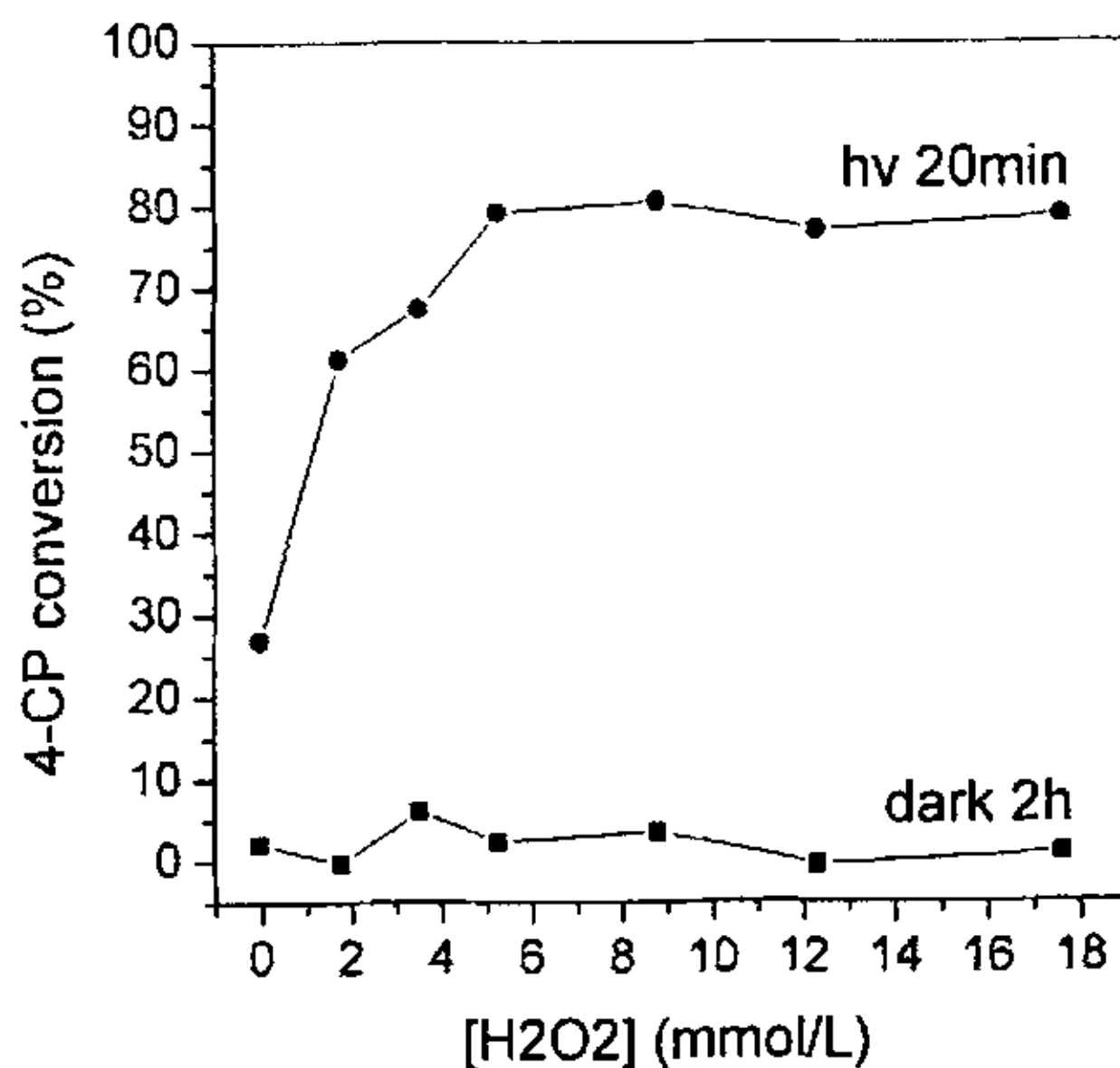


图 7.4 4-CP 表观转化率与 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 关系 (反应条件: 催化剂 0.025g , $[\text{4-CP}]0.41\text{mmol/L}$, $\text{pH}12$, 振荡平衡后加 H_2O_2 , HPLC 检测波长 224nm)

已有的文献中报道^[18] H_2O_2 降解氯苯酚反应中间产物。4-CP 在一分子 $^1\text{O}_2$ 作用下氧化成中间产物, 若要进一步氧化还需要更多的 $^1\text{O}_2$ 。而 H_2O_2 的存在取代了进一步矿化所需氧, 剩余氧可以进攻更多的 4-CP, 进而加快反应进程。低浓度的 H_2O_2 , 由于用量不足以转化中间产物, 仍有部分 $^1\text{O}_2$ 被消耗, 故呈现图 7.4 趋势。观察实验事实进一步证实以上观点。首先, 高效液相色谱 H_2O_2 吸收峰判断, 随着光照实验的进行, H_2O_2 的浓度显著降低, 表明 H_2O_2 确实参与到反应过



程中。其次，催化剂表面颜色的变化可以辅助证实 H_2O_2 所起的作用，在 pH12 的反应体系中，随着光照的进行，可以观察到催化剂的表面颜色先从底色蓝色转变为棕色再褐色，之后又恢复为原来的蓝色；而在含 H_2O_2 的体系中，催化剂表面始终保持蓝色，意味着棕褐色产物已经被迅速转化。再次中间产物的转变也能非常直观地赞同以上观点，由于异相体系中产物在催化剂表面的吸附光照 20 分钟后，溶液中几乎检测不到产物见图 7.5b，为此实验中选择均相体系的变化来说明，图 7.5a 是均相体系光照 20 分钟后产物分布，没有 H_2O_2 的体系中可以检测到 5 个主要成分；而含 H_2O_2 的体系只检测到 1 个主要组分，且该组分是前者继续光照最终转化的组分，比较直观地表明 H_2O_2 加快过渡中间产物的转化。以上三方面共同说明 H_2O_2 的确加速了产物的降解。

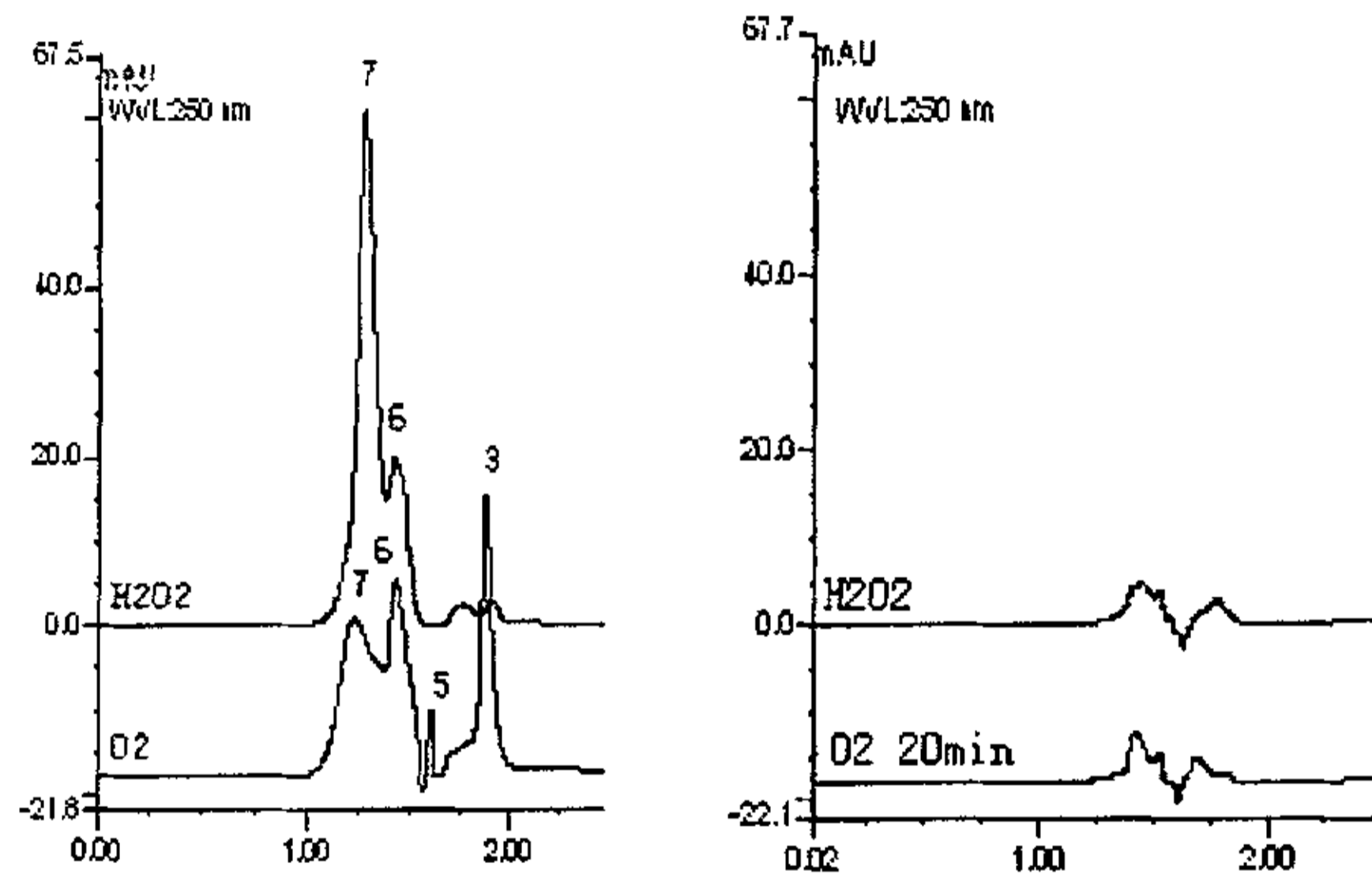


图 7.5 光反应过程中产物分布图 ($t=20\text{min}$)

均相 (a, 左图 $[H_2O_2]=9.7\text{mmol/L}$); 异相 (b, 右图 $[H_2O_2]=3.8\text{mmol/L}$)

4-CP 光降解产物分布复杂，受体系 pH 值、溶液初始浓度、氧气、反应时间等众多因素决定。在本实验中，无论是酸性还是碱性介质，对苯醌 (BQ) 是 4-CP 的第一中间产物，但在酸性环境中，对苯醌比较稳定；而在碱性介质，对苯醌会被溶解氧迅速氧化，进一步转化成其它物质，如文献^[11]中提到，最终转化为 CO_2 、马来酸和富马酸。从反应时间考察产物变化发现：随着光照的进行，中间产物从保留时间长的物质渐渐转变为保留时间短的物质，即 $3 \rightarrow \dots \rightarrow 7$ 的趋势，最终矿化为 CO_2 。由于产物随反应时间发生动态变化，HPLC 鉴定缺乏标样，GC/MS 前处理过程不可避免产物进一步转化，所以很难鉴定出瞬间产物。为证实苯醌是



最初转化产物，取苯醌标样作对照实验，原为无色苯醌溶液加碱立刻变成棕色，接着黄褐色，放置后转变为浅黄色；若碱性苯醌溶液中加入 H_2O_2 ，溶液则一直呈现无色，与催化反应体系观察到的结果一致。且相应 HPLC 图谱与均相 4-CP 降解峰形完全一致，变化趋势也相同。

7.3.3 循环实验

稳定的催化活性是 $\text{AlPcS}_4/\text{Resin}$ 推向工业应用的潜在优势。本研究借助循环实验来表述催化剂的稳定性，发现催化剂在反应体系中循环六次后，活性依然很高（见图 7.6），催化剂只须过滤即可分离。比较两图中的浓度-时间曲线，再次肯定 H_2O_2 能够加速反应，同样浓度的 4-CP，若循环过程中每次滴加 H_2O_2 (0.194M, 1ml)，约 10 min 降解完；而无 H_2O_2 ，则需要 30 min 以上时间。此外，实验中还注意到每次平衡后，4-CP 在催化剂表面的吸附量有所不同，为了排除 4-CP 反应不完全因素，每轮循环后继续光照半小时，以确保溶液中的 4-CP 降解完全。实际发现，即使进一步光照，中间产物仍然吸附在催化剂表面，降低了催化剂对 4-CP 的吸附；有 H_2O_2 存在时，产物的聚集浓度较低，基本保持原有吸附。可见 H_2O_2 加速中间产物转化。图 7.7 是异相体系循环 6 次后，检测溶液中产物分布，此时，溶液 pH 值为 9.6，接近 4-CP 的 pK_a ，中间产物在溶液中累积，转变更为缓慢，尤其是没有 H_2O_2 的体系，各组分分布复杂，共检测到 7 种组分，其中组分 1 是对苯醌，2 是对苯二酚，6 是富马酸。 H_2O_2 存在体系，只检测到 3 种产物。比较再次肯定 H_2O_2 加快中间产物降解。

7.3.4 DCP 和 TCP 光降解

随着氯原子数的增加，氯苯酚难降解程度也增强^[9]。2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 的光降解进一步证实了该催化剂的应用潜力。2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 在催化剂的表面吸附量也很大，同样实现有机物先富集后光催化降解，为树脂循环使用提供可能。

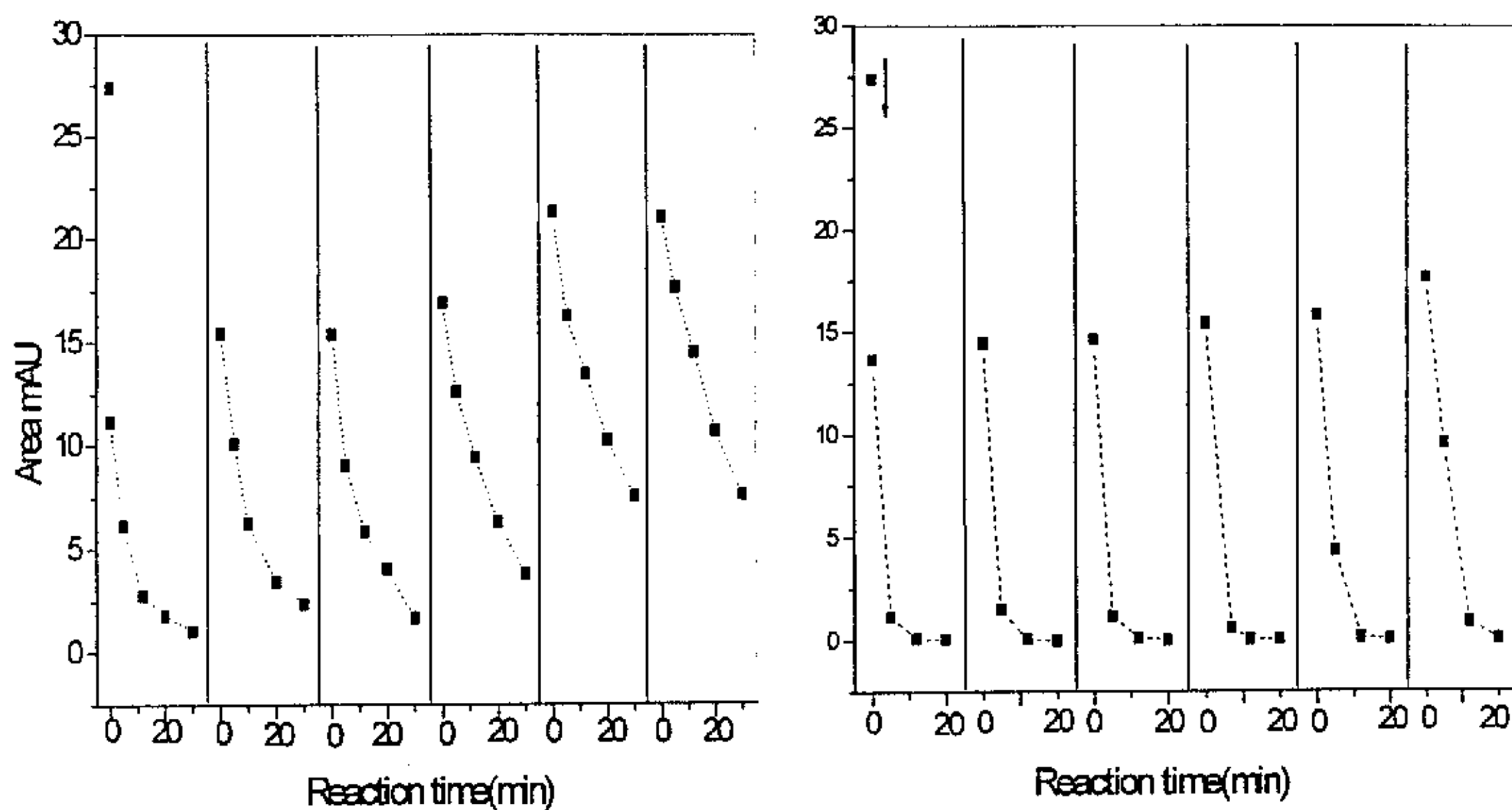


图 7.6 AlPcS₄/Resin(wt.1%) 循环降解 4-CP 实验 左图: 无 H₂O₂, 每次补加 1ml 4-CP (8.2mM) 右图: 每次补加 4-CP (8.2mM, 1ml), H₂O₂ (0.194M, 1ml)

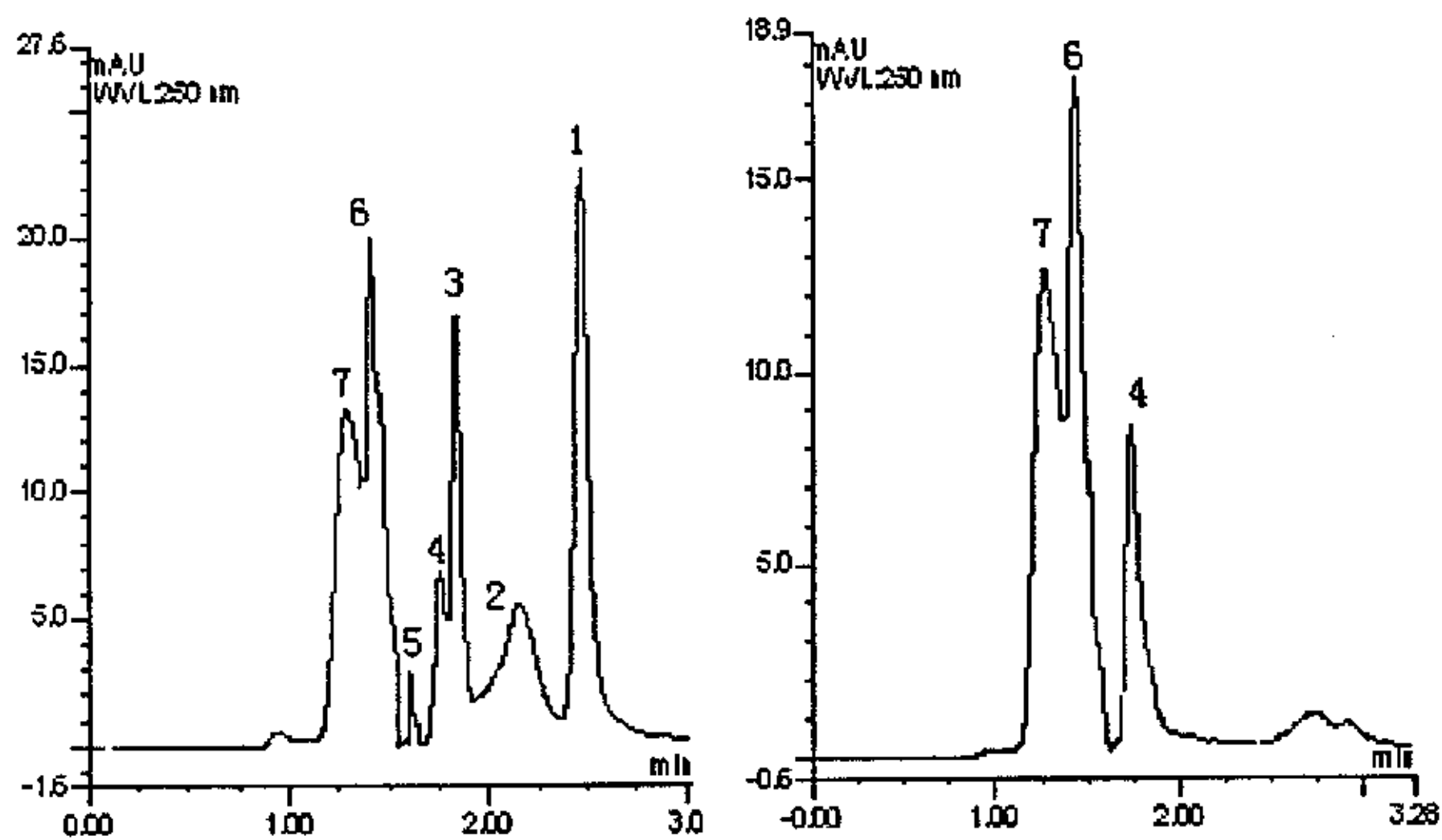


图 7.7 6 次循环后溶液中产物分布 (光反应条件同图 7.6)

7.4 本章结论

离子交换树脂负载磺化酞菁铝方法简单, 成本低廉, 催化剂本身稳定, 不易流失。在可见光照射下, 同均相酞菁溶液, 其激发态与空气中单线态氧发生能量



转移, 进而产生 $^1\text{O}_2$ 氧化有机物。由于载体的物理猝灭, 光降解效率不及均相, 但总得来说效率还是比较高的。值得一提的是, 催化剂非常稳定, 在 6 次循环后活性依然保持。本文首次探讨了 H_2O_2 在降解 4-CP 过程中所起作用, 通过降解中间产物间接地提高 4-CP 的转化率。

以树脂负载的催化剂, 较 TiO_2 、 SiO_2 、Y 分子筛有一个显著优势, 先富集后降解, 相对光活性高, 并且树脂在水处理工业中应用广泛, 非常容易实现产业化。本研究受时间和标样限制未能及时鉴定出中间产物; 其适用性研究还有待通过更多有机物得以验证。

参考文献

1. A. Mylonas.; E. Papaconstantinou. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* **1996**, *94*, 77
2. Y. Xu (许宜铭); H.Lv(吕惠卿). *Shanghai Environ. Sci*(上海环境科学). **2000**, *7*, 313-316
3. E.C. Catalkaya.; U. Bali.; F. Sengul. *Environ. Sci. Poll. Res.* **2003**, *10-2*, 113-120
4. G. Ruppert. et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1993**, *73*, 75
5. G. Mills. et al. *Environ. Sci. Technol.*, **1993**, *27*, 1681
6. M. R. Hoffmann.; S. T. Martin.; W.Choi.; D. B. Bahnemann. *Chem.Rev.*, **1995**, *95*, 69
7. Y .Xu.; M .Hu.; Z. Chen.; D.Zeng. *J.Chin.Chem.* **2003**, *21-8*, 1092-1097
8. Y. Xu.; Z. Chen. *Chem. Lett.* **2003**, *32-7*, 592-593
9. K. Ozoemena.; N. Kuznetsova.; T. Nyokong. *J. Photochem.Photobiol.A:Chem.*, **2001**, *139*, 217-224
10. K. Ozoemena.; N. Kuznetsova.; T. Nyokong. *J. Mol.Catal.A:Chem.* **2001**,*176*, 29-40
11. R. Gerdes.; D. Wöhrle.; W.Spillwe.; G.Schnurpfeil.; G.Schulz-Ekloff. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, **1997**, *111*, 65-74
12. V. Iliev.; A. Ileva.; L. Bilyarska. *J. Mol.Catal. A:Chem.* **1997**, *126*, 99-108
13. V. Iliev.; D.Tomova.; L. Bilyarska.; L. prahov.; L. petrov. *J. Photochem.Photobiol. A:Chem.* **2003**, *159*, 281-287
14. A. Sorokin.; B. Meunier. *Chem.Comm.* **1994**, 1799-1800
15. X.Tao.; W. Ma.; J. Li.; Y. Huang.; J. Zhao.; J. C. Yu. *Chem.Comm.* **2003**, 80-81
16. P. V. Kamat. *Chem.Rev.* **1993**, *93*, 267-300
17. X.Tao.; W. Ma.; J. Li.; T. Zhang.; J. Zhao. *Chem.Eur.J.* **2002**, *8-6*, 1321-1326



18. A. A. Gorman.; I. R. Gould.; I. Hamblett.; M. C. Standen. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6956



论文

- ◆ M. Hu.; Y. Xu.; J. Zhao. "Efficient Photosensitized Degradation of 4-Chlorophenol over Immobilized Aluminum Tetrasulfophthalocyanine in the Presence of Hydrogen Peroxide." Submitted to *Langmuir*. Feb. 2004.
- ◆ M. Hu.; Y. Xu. "Photocatalytic degradation of textile dye X3B by heteropolyoxometalate acids." *Chemosphere*. 2004, 54, 431-434.
- ◆ Y. Xu.; M. Hu.; Z. Chen.; D. Zeng. "Photosensitization and Stability of Aluminum and Zinc Phthalocyaninesulfonates for 4-Chlorophenol Oxidation with Visible Light." *J. Chinese Chem.* 2003, 21(8), 1092-1097
- ◆ 口头报告. "杂多酸光催化降解活性嫣红染料 X3B." 2002'全国光催化学术会议, 北京, 2002 年 10 月。
- ◆ 口头报告. "磺化金属酞菁可见光光敏化降解水中有机物研究." 2002'全国光催化学术会议, 北京, 2002 年 10 月。



致 谢

本硕士学位论文得以顺利完成,得益于指导老师的悉心指导和各位师兄弟的热心帮助。在此,请允许我致以真挚地感谢。

首先感谢我的指导老师许宜铭教授,他渊博深邃的知识境界,严谨踏实的科研作风,真诚豁达、平易近人的处世方式无时无刻不在感染着我。他的言传身教不仅使我学会如何治学,也学会如何做人,令我终身受益。我在该领域所取得的成绩,凝聚了他的点滴心血,师恩难忘!

特别感谢师姐陈祖栩、师弟吕学钧在整个实验过程中给予真诚帮助和关心,以及其他师兄弟吕康乐、孙爱华、熊志刚、王智在论文撰写过程中提供的支持,我相信这种互帮互助的优良风气将在我们实验室继续发扬光大。

另外,吴庆银老师等在本论文的完成过程中给予了无私的帮助,在此一并感谢!

感谢父母和其他亲人的默默支持和无私奉献。

回首往昔,颇多感触。在我结束学生生涯,即将踏上工作之际,我再次衷心地感谢他们,我会带着大家的祝福,带着希望,满怀信心地走上我的人生之旅。——我会加倍努力的!

胡美琴

2004 春于求是园