

四磺基酞菁锌敏化 TiO₂ 的原位自组装合成及可见光光催化

钟超阳, 潘海波*, 郭龙发, 黄金陵

福州大学化学化工学院, 福建 福州 350002

摘要 采用溶胶-凝胶法与原位合成相结合的方法, 合成了 2, 9, 16, 23-四磺基酞菁锌 (ZnTsPc)/ TiO₂ 复合材料, 用 FTIR, UV-Vis, XRD, Zeta 电位、荧光光谱等对复合材料进行了表征, 同时对材料进行了可见光光催化反应实验。实验结果表明采用该原位自组装的方法, 不仅在 TiO₂ 颗粒表面原位生成酞菁, 还在 TiO₂ 表面形成化学键 (—SO₂—O—Ti—)。有效地增强了 ZnTsPc 的敏化能力, 使光生载流子形成有效的分离, 从而大幅度地提高了复合材料的可见光光催化能力。

关键词 ZnTsPc/ TiO₂; 原位自组装; 可见光光催化

中图分类号: O643 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)11-2329-04

引言

TiO₂ (锐钛矿相) 是一种宽带隙半导体 ($E_g = 3.2 \text{ eV}$), 只能被小于 380 nm 的紫外光激发, 太阳光光谱中只有不到 5% 落在此紫外波段范围内。另外, 在 TiO₂ 上形成的光生电子-空穴对易复合, 光催化量子效率较低。为此, 国内外该领域研究主要焦点集中在通过掺杂或表面敏化等方法拓宽 TiO₂ 光波长响应范围以提高光催化效率^[1, 2]。

酞菁配合物是一类性能优越的染料, 具有良好光、热的稳定性, 并在可见光区 (600 ~ 800 nm) 有强吸收。TiO₂ 表面经酞菁敏化后, 可以有效地拓宽其光响应范围, 人们合成带有羧基、磺酸基等取代基团的酞菁配合物作为敏化剂, 可通过取代基与 TiO₂ 表面 Ti⁴⁺ 的静电相互吸引, 有利于染料激发态向半导体 TiO₂ 的导带注入电子^[3, 4]。迄今, 酞菁敏化 TiO₂ 复合材料的制备主要用机械混合、浸渍法、化学修饰法^[3-7], 存在的问题是, 前二者工艺简单, 但是制备的有机敏化剂分散不够均匀, 酞菁和 TiO₂ 之间也主要是简单的物理吸附作用, 这使得电子由染料激发态向 TiO₂ 导带转移效率较低。化学修饰法具有复合效率高、材料稳定性好等优点, 但操作工艺复杂, 一般要先对氧化物表面进行修饰后, 再实现酞菁与 TiO₂ 的化学键合。

本文采用溶胶-凝胶与原位合成相结合的方法一步制备四磺基酞菁锌/ TiO₂ 复合材料。该方法具有以下几个优点: (1) 工艺简单, 酞菁均匀分散于 TiO₂ 表面; (2) 有机、无机相之间的界面较清洁, 酞菁与 TiO₂ 易于在界面上形成有效的

键合。本研究以 Ti(C₄H₉O)₄ 为前驱体, 在 Sol-gel 合成 TiO₂ 的过程中同时加入 Zn(OAc)₂、4-磺酸邻苯二甲腈单钾盐等合成磺基酞菁锌的源物质, 经烧结后原位合成 ZnTsPc/ TiO₂ 复合材料, 通过多种方法对材料进行了表征, 并考察了其在可见光下的光催化活性。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

Ti(C₄H₉O)₄ (CP, 上海三爱思试剂有限公司), Zn(OAc)₂ · 2H₂O (AR, 上海试剂二厂), 4-磺酸邻苯二甲腈单钾盐及四磺基酞菁锌 (ZnTsPc) 由福州大学功能材料所根据文献[8]合成和提纯得到, 罗丹明 B (AR, 上海试剂二厂), DMF (AR, 上海振兴化工一厂)。丙酸、盐酸、氢氧化钠与乙醇均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

ZnTsPc/ TiO₂ 复合材料的表征: 采用荷兰 Philip X-Perts-MPD 型 X 射线粉末衍射仪进行物相分析, 电压 40 kV, 电流 40 mA, Cu 靶, 扫描范围 5 ~ 90°, 速度 2° · min⁻¹; 采用美国 TA 公司 SDT Q600 型同步热分析仪进行差热分析 (氮气保护), 温度范围为室温至 1 200 °C 之间, 升温速度为 10 °C · min⁻¹; 样品经一定量 DMF 溶液分散, 超声振荡萃取 1 h, 在 10 000 rpm 转速下离心 10 min 后, 取上层清液, 采用美国 Perkin Elmer Lambda 900 型紫外可见光谱仪进行紫外可见光谱测定; 样品用 KBr 压片, 采用美国 Perkin Elmer PE-9830 型红外光谱仪进行红外吸收光谱表征; 将复合材料分散于不同 pH (用 HCl, NaOH 控制) 的水溶液中采用英国

收稿日期: 2006-08-16, 修订日期: 2006-11-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50472001) 和福建省纳米重大专项项目 (2005 HZ01-2-6) 资助

作者简介: 钟超阳, 1983 年生, 福州大学化学化工学院硕士研究生 *通讯联系人 e-mail: hbpan@fzu.edu.cn

MALVERN 公司 Zeta Sizer 3000 测定其 Zeta 电位; 将复合材料分散在 DMF 溶液中, 采用美国 Varian Cary Eclipse 型荧光光谱仪测定悬浮液荧光光谱 ($\lambda_{ex} = 610 \text{ nm}$)。

1.2 用 Sol-gel 与原位装自组法合成 ZnTsPc/TiO₂ 复合材料

将理论掺杂比例为 1 mol % (ZnTsPc/TiO₂ = 1/100) 的 4-磺酸邻苯二甲腈单钾盐和 Zn(OAc)₂·2H₂O 用乙醇混合均匀后, 再缓慢加入一定量的钛酸丁酯, 并加入适量的丙酸, 搅拌后形成均一、透明溶胶, 3~7 d 后, 搅拌直至溶胶形成凝胶及干凝胶, 干凝胶静置 24 h, 将其在 60 °C 下烘干, 研磨 2 h, 最终在 220 °C 下预烧 0.5 h 后, 升温至 350 °C 烧结 4 h。

1.3 ZnTsPc/TiO₂ 复合材料的可见光催化降解实验

可见光催化降解实验在自制光催化反应装置中进行。在石英杯中加入适量纳米复合材料 (1 mg·mL⁻¹), 再加入罗丹明 B 水溶液 (浓度约为 1 × 10⁻⁵ mol·L⁻¹), 将该溶液置于可见光 (Philips YPZ 220/15-S RR 型日用电子节能灯, 功率 15 W, 光通量 950 lm, 发射波长 390 nm) 下照射, 光源距离溶液 0.4 m, 压缩空气从杯底部吹入, 以保持催化剂处于均匀悬浮状态。每隔 30 min 取样, 在转速为 10 000 r·min⁻¹ 下离心 10 min, 取上层清液, 测定溶液中罗丹明 B 表现吸光度的变化, 并计算光催化降解效率 (C_t/C_0)。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的 TG-DTA 分析

图 1 为 N₂ 气氛下 ZnTsPc/TiO₂ 复合材料未烧结前的 TG-DTA 曲线。由图 1 可见, 室温至 230 °C 范围内的吸热峰归因于复合材料失水、有机小分子以及钛酸丁酯水解产物的分解; 在 335 °C 左右出现一个大的放热峰, 主要是由酞菁碎片 (4-磺酸邻苯二甲腈) 以 Zn() 为模板, 在 TiO₂ 颗粒表面直接原位环合形成四磺基酞菁锌时所放出热量; 500~650 °C 区间出现两个放热峰, 同时伴有明显失重, 是复合物中 ZnTsPc 的酞菁环分解和磺酸基从苯环脱落所致^[9], 这说明原位合成的酞菁具有相当高的热稳定性; 650 °C 以后出现放热峰, 且未出现失重, 这对应于 TiO₂ 从锐钛矿相向金红石相的相变过程。

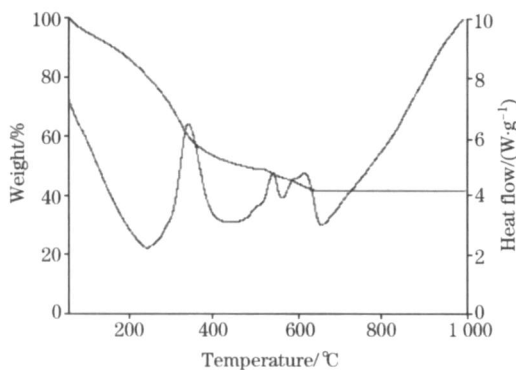


Fig 1 TG-DTA curves of ZnTsPc/TiO₂ (before being calcined) in N₂

对复合材料的 TG-DTA 曲线分析后, 我们选择材料的

烧结程序为: 在 220 °C 下预烧 0.5 h 后, 可以先除去复合材料中的水与小分子有机物, 这样增加酞菁分子碎片与中心金属 Zn() 在复合材料表面的接触几率, 有利于酞菁的形成; 接着在 350 °C 下烧结 4 h, 可以使分子碎片环合成酞菁的同时, TiO₂ 由无定形逐渐转化为锐钛矿相。

2.2 ZnTsPc/TiO₂ 复合材料的 XRD 表征

从图 2 可知, 经过 350 °C 烧结 4 h 后, 纯 TiO₂ 呈现完整的锐钛矿相 (图 2a), 但在复合材料中, TiO₂ 呈现较弱的锐钛矿相 (图 2b), 仅出现了锐钛矿相的 (100) 面特征峰 ($2\theta = 25.47^\circ$), 可见在 TiO₂ 晶相的形成过程中, 原位合成的四磺基酞菁锌与 TiO₂ 的强烈相互作用阻碍了其晶粒的生长。

2.3 ZnTsPc/TiO₂ 复合材料的 UV-Vis 及 FTIR 表征

从图 3 可看出, 原位合成 ZnTsPc/TiO₂ 复合材料 (DMF 萃取液) 在 678 nm 亦有 ZnTsPc 的 Q 带特征吸收峰, 这表明在复合材料制备的过程中, 成功地合成出 ZnTsPc, 但是与纯 ZnTsPc 的 Q 带吸收峰 (672 nm) 相比, Q 带 (λ_{max}) 红移了 6 nm, 这说明 ZnTsPc 与 TiO₂ 之间存在着较强的相互作用^[10]。

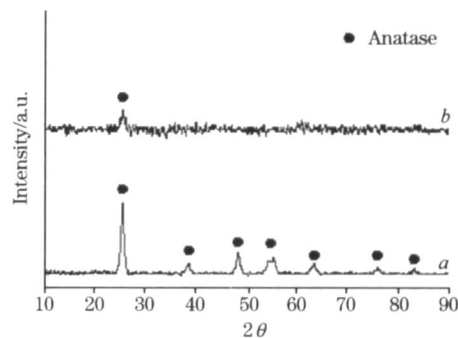


Fig 2 XRD patterns of sample

a: Pure TiO₂; b: ZnTsPc/TiO₂

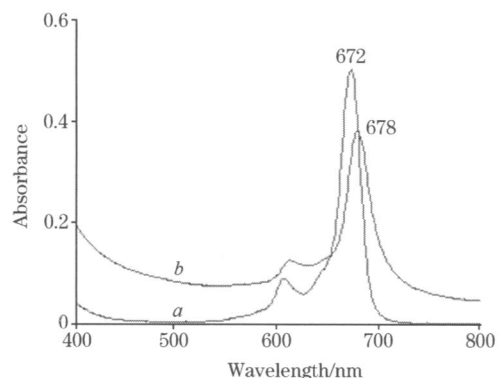


Fig 3 UV-visible absorption spectra of samples in DMF

a: Pure TiO₂; b: ZnTsPc/TiO₂

从图 4 的 FTIR 图谱可以看出, 在纯 TiO₂ 的 IR 谱 (图 4a) 中, 只出现较强的 533 cm⁻¹ 振动吸收峰, 可归属为 Ti—O 伸缩振动吸收峰, 并没有其他有机基团的振动峰, 说明钛酸丁酯的水解产物经烧结后, 已基本分解形成 TiO₂。在复合材料的 IR 谱 (图 4b) 中, 出现了 1 626 cm⁻¹ (C=N) 和 1 536

cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) 两个吸收峰, 说明酞菁环的存在, 且这两个振动峰均相对纯 ZnTsPc (图 4c) 中 $1\ 607$ 和 $1\ 489\ \text{cm}^{-1}$ [11] 有较明显的蓝移; 同时, 在 $1\ 020\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 出现了磺酸基的多重振动峰。另外, 在纯 ZnTsPc 的两个磺酸基特征振动峰中, 在 $1\ 195\ \text{cm}^{-1}$ 出现一个宽且强的振动吸收峰, 在 $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$ 出现一个窄而强的振动吸收峰, 而复合后磺酸基的振动吸收峰分裂为 $1\ 181, 1\ 130, 1\ 040\ \text{cm}^{-1}$ 三个振动峰, 这说明其对称性下降, 且磺酸根离子与钛离子之间是通过单齿螯合的形式键合 ($-\text{SO}_2-\text{O}-\text{Ti}-$) [12], 另外, 从与磺基相连苯环中 $\text{C}=\text{C}$ 键所呈现的较明显蓝移也证实了这一点。

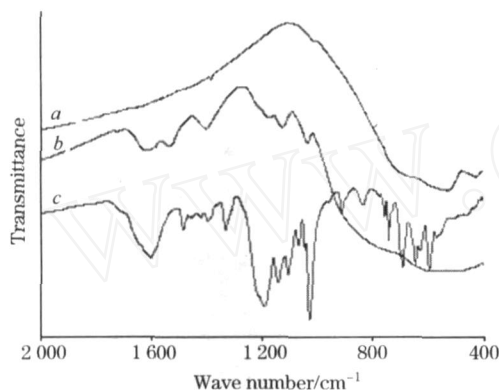


Fig 4 IR spectra of different pure TiO_2 , $\text{ZnTsPc}/\text{TiO}_2$ and pure ZnTsPc

a: Pure TiO_2 ; b: $\text{ZnTsPc}/\text{TiO}_2$; c: Pure ZnTsPc

2.4 ZnTsPc/ TiO_2 复合材料的 Zeta 电位

通常来说, 固体氧化物在水中所产生的表面电荷来自于其表面吸附 H^+ 或 OH^- 离子, 其最终表面电荷与 pH 有关的。图 5a 中显示 TiO_2 悬浮液的 Zeta 电位随 pH 变化情况, 其等电点在 $3.5\sim 4$ 之间; 而复合材料的等电点移至更低的 pH (图 5b), 说明在低 pH 值区域, 相比纯 TiO_2 表面来说, 其表面正电荷大量减少, 即纯 TiO_2 表面的 $\text{Ti}-\text{OH}^{2+}$ 基团被 $\text{Ti}-\text{O}-\text{SO}_2-$ 键所替代 [13], 这与 IR 的分析结果一致。

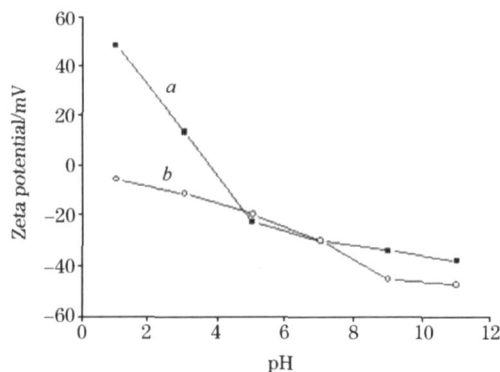


Fig 5 Zeta potential of pure TiO_2 and $\text{ZnTsPc}/\text{TiO}_2$ in aqueous suspensions as a function of pH

a: TiO_2 ; b: $\text{ZnTsPc}/\text{TiO}_2$

2.5 荧光光谱分析

从复合材料悬浮液的荧光光谱 (图 6) 来看, ZnTsPc/

TiO_2 复合材料在 $696\ \text{nm}$ 附近出现的荧光发射峰, 相对于纯 ZnTsPc ($681\ \text{nm}$) 有较大的红移, 并且出现了明显的猝灭现象, 其猝灭效率达到 78% 以上, 这也说明酞菁分子与 TiO_2 之间存在着强烈的相互作用。由于 ZnTsPc 经光照激发 ($\lambda_{\text{ex}} = 610\ \text{nm}$) 后, 酞菁的基态电子经 $\pi-\pi^*$ 跃迁到激发态, 再通过酞菁与 TiO_2 之间形成的化学键 ($-\text{SO}_2-\text{O}-\text{Ti}-$) 注入到 TiO_2 的导带, 使荧光猝灭。

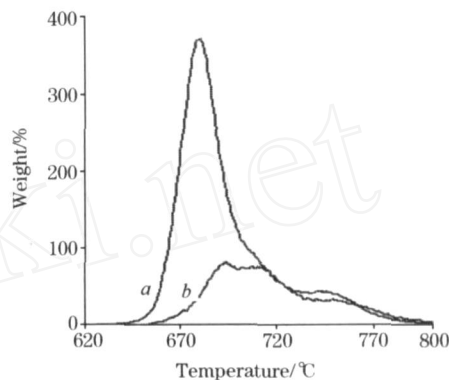


Fig 6 Fluorescence spectra of samples ($\lambda_{\text{ex}} = 610\ \text{nm}$) in DMF
a: Pure ZnTsPc ; b: $\text{ZnTsPc}/\text{TiO}_2$

2.6 可见光光催化降解实验

图 7 给出了纯 TiO_2 , P25 以及 $\text{ZnTsPc}/\text{TiO}_2$ 复合材料在可见光照射下降解曲线。在 $150\ \text{min}$ 内, 本实验合成的纯 TiO_2 光降解率约为 45% , 比目前国际上公认的光催化效果较好的光催化剂 P25 低 15% 左右; 而复合材料在 $150\ \text{min}$ 内能使罗丹明 B (约为 $1 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液降解率达到 95% 以上, 其催化效果要明显要好于纯 TiO_2 和 P25, 这说明 ZnTsPc 能显著敏化 TiO_2 , 提高了光催化性能。结合结构表征与光催化降解实验, 其可见光催化机理解释为: 当 $\text{ZnTsPc}/\text{TiO}_2$ 复合材料在可见光照射下, ZnTsPc 分子的基态电子跃迁到激发态, 该激发态的电子通过酞菁与 TiO_2 之间形成的化学键 ($-\text{SO}_2-\text{O}-\text{Ti}-$) 注入到 TiO_2 的导带, 从而导致光生电子-空穴对有效分离, 抑制了电子和空穴复合, 有效的提高可见光光催化效率。

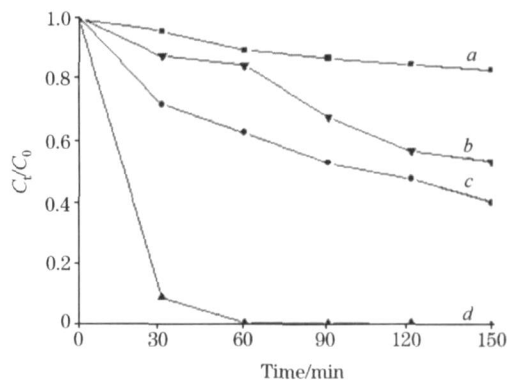


Fig 7 Dependence of degradation rate on samples under visible light

a: no catalyst; b: pure TiO_2 ; c: P25; d: $\text{ZnTsPc}/\text{TiO}_2$

3 结 论

(1) 以 TiO_2 与 ZnTsPc 的源物质为前驱体, 在 Sol-gel 工艺制备锐钛矿相 TiO_2 的过程中, 原位生成 ZnTsPc , ZnTsPc

与 TiO_2 形成较强的相互作用, 并在 TiO_2 表面形成 $-\text{SO}_2-\text{O}-\text{Ti}-$ 键。

(2) 由于 ZnTsPc 与 TiO_2 之间的键合作用, 有效地增强了 ZnTsPc 的敏化能力, 使光生载流子形成有效的分离, 从而提高了复合材料的可见光光催化效率。

参 考 文 献

- [1] TANG Pei-song, WANG Ming-quan, WANG Zhi-yu, et al(唐培松, 王明权, 王智宇, 等). Mater. Rev. (材料导报), 2003, 17(10): 33.
- [2] YAO Bing-hua, WANG Li-ming, YU Xiao-jiao, et al(姚秉华, 王理明, 余晓皎, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(6): 934.
- [3] LIU Kai, SHEN Shu-yin, XU Hui-jun, et al(刘 恺, 沈淑引, 许慧君, 等). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2000, 16(12): 1103.
- [4] He J, Hagfeldt A, Lindquist S, et al. Langmuir, 2001, 17(9): 2743.
- [5] Topoglidis E, Astuti Y, Duriaux F, et al. Langmuir, 2003, 19(17): 6894.
- [6] Hong A P, Bahnemann D W, Hofmann M R, et al. J. Phys. Chem., 1987, 91(8): 2109.
- [7] HUANG Jun, GUAN Jian-guo, YUAN Run-zhang, et al(黄 俊, 官建国, 袁润章, 等). Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报), 1999, 16(4): 35.
- [8] PENG Yi-ru, CHEN Nai-sheng, HUANG Jin-ling, et al(彭亦如, 陈耐生, 黄金陵, 等). Chin. J. Appl. Chem. (应用化学), 2002, 19(8): 730.
- [9] LIU Li-zhen, ZHENG Si-ning, PENG Yi-ru, et al(刘丽珍, 郑思宁, 彭亦如, 等). Journal of Molecular Science(分子科学学报), 2005, 21(5): 56.
- [10] Amao Y, Komori T, et al. Langmuir, 2003, 19(21): 8872.
- [11] HUANG Jin-ling, PENG Yi-ru, CHEN Nai-sheng(黄金陵, 彭亦如, 陈耐生). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(1): 1.
- [12] Kazuo Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds(无机和配位化合物红外与拉曼光谱). Translated by HUANG De-ru, WANG Ren-qing(黄德如, 汪仁庆, 译). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1991. 277.
- [13] Ou Y, Lin J D, Zou H M, et al. J. Mol. Catal. A, 2005, 241(1-2): 59.

Tetrasulfophthalocyaninatozinc-Sensitized Titania Synthesized by a Novel *In situ* and Self-Assembly Process and Photocatalytic Activity under Visible-Light Irradiation

ZHONG Chao-yang, PAN Hai-bo*, GUO Long-fa, HUANG Jin-ling

College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

Abstract Tetrasulfophthalocyaninatozinc/titanium dioxide ($\text{ZnTsPc}/\text{TiO}_2$) was synthesized by a novel *in situ* and self-assembly process. The prepared products, including pure TiO_2 and ZnTsPc , were characterized by XRD, UV-Vis, FTIR, Zeta potential and fluorescence spectroscopic techniques. The results indicated that ZnTsPc was indeed synthesized during the *in situ* method and sol-gel process. A chemical bond ($-\text{SO}_2-\text{O}-\text{Ti}-$) was also formed between the sensitizer (ZnTsPc) and the surface of titanium dioxide particles. The photocatalyst of $\text{ZnTsPc}/\text{TiO}_2$ reveals greatly enhanced activity for the degradation of organic pollutant, Rhodamine B, under visible-light irradiation as compared with pure TiO_2 and P25. The sensitization mechanism is that photo-generated charge carriers are separated by the chemical bond between ZnTsPc and TiO_2 .

Keywords $\text{ZnTsPc}/\text{TiO}_2$; *In situ* and self-assembling; Photocatalysis under visible-light irradiation

(Received Aug. 16, 2006; accepted Nov. 8, 2006)

*Corresponding author