

β -(*N,N*-二甲氨基乙氧基)酞菁锌的同步合成与固载及其光催化活性

党利芳, 刘叶峰, 张荣荣, 焦伟洲, 王蕊欣

(中北大学化学工程与技术学院, 太原 030051)

摘 要: 首先通过 4-硝基邻苯二腈分别与对羟基苯甲酸和 *N,N*-二甲基乙醇胺反应制备了 4-(4-羧基苯氧基)邻苯二腈(CPPN)和 4-(*N,N*-二甲氨基乙氧基)邻苯二腈(ePN), 然后利用开环反应将 CPPN 键合到聚甲基丙烯酸缩水甘油酯改性的硅胶(PGMA/SiO₂)表面, 得到键合有邻苯二腈的硅胶 CPPN-PGMA/SiO₂。最后, 在“分子碎片”ePN 和催化剂 DBU 作用下, 通过“同步合成与固载”的方法在 PGMA/SiO₂ 表面固载金属酞菁(β -(*N,N*-二甲氨基乙氧基)酞菁锌, ePcZn)或无金属酞菁(ePc), 从而制备了固载化的酞菁 ePcZn-PGMA/SiO₂ 或 ePc-PGMA/SiO₂。通过 FT-IR、紫外-可见光谱、TGA 等对其结构和酞菁键含量进行表征和测定。考察了 DBU 的用量对“同步合成与固载”酞菁过程的影响。最后以亚甲基蓝(MB)为目标降解物, 研究所制得的固载化酞菁催化剂 ePc-PGMA/SiO₂ 或 ePcZn-PGMA/SiO₂ 的可见光催化活性。结果表明, 借助“同步合成与固载”的方法能够成功在 PGMA/SiO₂ 表面固载 ePc 或 ePcZn, 得到固载化酞菁光催化剂 ePc-PGMA/SiO₂ 或 ePcZn-PGMA/SiO₂, 它们均具有较好的可见光催化活性。在可见光照射下, ePcZn-PGMA/SiO₂ 和 ePc-PGMA/SiO₂ 在较低的浓度下 (0.2 g/L) 凭借吸附-光催化耦合协同作用均能有效降解 MB, 且随催化剂浓度的增大, MB 的降解率增大, 0.6 g/L 的 ePcZn-PGMA/SiO₂ 能使 MB 的降解率高达 92 % 以上。催化剂重复 4 次后仍具有较好的光催化稳定性。

关键词: β -(*N,N*-二甲氨基乙氧基)酞菁; 同步合成; 固载; 硅胶; 聚甲基丙烯酸缩水甘油酯; 光催化活性

中图分类号: O614

文献标志码: A

Synchronous Synthesis and Immobilization of β -(*N,N*-dimethylaminoethoxy) Phthalocyanine Zinc on Silica Surface and Its Photocatalytic Activity

DANG Lifang, LIU Yefeng, ZHANG Rongrong, JIAO Weizhou, WANG Ruixin

(School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: 4-(4-carboxyl group)-*O*-benzene phthalonitrile (CPPN) and 4-(*N,N*-dimethylaminoethoxy) phthalonitrile (ePN) were first prepared by reacting 4-nitrophthalonitrile with *p*-hydroxybenzoic acid and *N,N*-dimethylethanolamine, respectively. Then, the silica gel bonded with phthalonitrile CPPN-PGMA/SiO₂ was obtained by means of the ring opening reaction between CPPN and polyglycidyl methacrylate-modified silica (PGMA/SiO₂). Finally, under the action of “molecular fragment” ePN and catalyst DBU, β -(*N,N*-dimethylaminoethoxy) zinc phthalocyanine (ePcZn) and metal-free phthalocyanine (ePc) was supported on the surface of PGMA/SiO₂ by the method of “synchronous synthesis and immobilization” to prepare the immobilized phthalocyanine ePc-PGMA/SiO₂ or ePcZn-PGMA/SiO₂. of them were characterized by FT-IR, and TG. And their UV-visible spectra were determined. Their structures and phthalocyanine binding amounts were characterized by FT-IR and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, and phthalocyanine binding amounts were determined by TG. The effect of the dosage of DBU on the immobilized reaction of phthalocyanine was investigated. In addition, with the organic dye methylene blue (MB) as the target degradation material, the photocatalytic properties of immobilized phthalocyanine catalyst ePc-PGMA/SiO₂ and ePcZn-PGMA/SiO₂ were researched. The results showed that phthalocyanine could be immobilized onto PGMA/SiO₂ successfully by the method of synchronous synthesis and immobilization, obtaining the immobilized photocatalyst ePc-PGMA/SiO₂ and ePcZn-PGMA/SiO₂. The prepared ePcZn-PGMA/SiO₂ and ePc-PGMA/SiO₂ both have the good photocatalytic activity. ePcZn-PGMA/SiO₂ and ePc-PGMA/SiO₂ can effectively catalyze the degradation of MB by adsorption and photocatalysis at the lower concentration (0.2 g / L) under visible light irradiation. The degradation rate of MB increases with the increasing concentration of ePcZn-PGMA/SiO₂, and the degradation rate of MB is over than 92 % with 0.6 g/L ePcZn-PGMA/SiO₂. Moreover, the ePcZn-PGMA/SiO₂ showed reliable photocatalytic activity after four times reuse.

Key words: β -(*N,N*-dimethylaminoethoxy) phthalocyanine zinc; synchronous synthesis; immobilization; silica gel; polyglycidyl methacrylate; photocatalytic activity

近年来, 由于工业迅速发展而引起的水污染越来越严重, 废水处理已经成为人们关注的焦点。在各种废水处理办法中, 光催化氧化技术是一种新颖且有前途的无害化处理方法^[1-3], 它能有效地将许多具有稳定结构的有机污染物完全氧化为 CO₂、H₂O 等简单无机物。但目前的研究大都集中在利用紫外光进行光催化降解, 对太阳光中占比较大的可见光利用率较低, 且紫外光耗能大、成本高, 因此, 发展可见光响应光催化材料能够大大提高太阳能的利用率, 在环保和节能领域都具有重要意义。

酞菁及其衍生物是一类具有 18 个 π 电子的高度共轭体系, 能够同时发挥电子给体和受体的特性, 具有极高的化学惰性和热稳定性, 此外, 对 600~700 nm 的可见光具有强的吸收, 对环境无毒无害, 廉价易得, 因此, 是一类非常有前途的可见光催化剂^[4-7]。然而, 作为光催化剂使用时, 酞菁及其衍生物还存在抗氧化能力弱、难与反应体系分离、不能重复使用、易造成二次污染等缺陷。因此, 将酞菁及其衍生物负载于载体上已成为解决上述问题的有效

途径之一。目前,常用于负载催化剂的载体有:分子筛、硅胶、碳纳米管、聚苯乙烯树脂等,其中,多孔硅胶因比表面积大,对入射光的散射作用很小且具有较好的透光性,已被广泛用作催化剂的载体^[8-9]。本课题组在此方面也进行了大量的研究,如用聚合物改性硅胶及聚合物微球为载体负载卟啉及金属卟啉催化剂^[10-12],不仅提升了其催化活性,而且克服了上述缺点,使其能更加方便地分离回收并重复使用。

本文采用接枝有聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)的硅胶微粒(PGMA/SiO₂)作为载体,实现了酞菁及金属酞菁的同步合成与固载,制备了负载型 ePcZn-PGMA/SiO₂ 和 ePc-PGMA/SiO₂ 催化剂,并用于亚甲基蓝(MB)催化降解的研究。制备的 ePcZn-PGMA/SiO₂ 或 ePc-PGMA/SiO₂ 既具有固载 ePcZn 或 ePc 催化剂的特点,又具有无机载体 SiO₂ 的优良性能(如比表面积大,对入射光的散射作用很小且具有较好的透光性),且催化剂方便回收,这些性能在非均相的光催化过程中是十分重要的。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

硅胶:100-160目(即96~150 μm),青岛海洋化工有限公司;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA):分析纯,玛雅试剂有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN):分析纯,天津市福晨化学试剂厂;γ-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH570):分析纯,南京辰工有机硅胶材料有限公司;1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;N,N-二甲基乙醇胺:阿拉丁公司;4-(4-羧基苯氧基)邻苯二腈(CPPN)和4-(N,N-二甲胺基乙氧基)邻苯二腈(ePN)参照文献^[13]制备;亚甲基蓝(MB):分析纯,国药化学试剂有限公司;其他所用试剂均为分析纯。

1.2 仪器

紫外/可见(UV-Vis)分光光度计(中国上海尤尼柯公司,UV-2800A);pH计(上海仪电科学仪器股份有限公司,PHS-3C);傅里叶红外光谱(FT-IR)仪(美国PerkinElmer公司,Spectrum Two);多位光化学反应仪(北京中教金源科技有限公司,CEL-LAB500);热重分析(TG)仪(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司,ZCT-2000,空气气氛,升温速率:10 °C/min);总有机碳测定仪(TOC)(北京博仪恒业科技发展有限公司,OI 1030W);COD分析仪(北京格拉威尔科技公司,XJ-I);电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)(NexION 300x,美国PerkinElmer公司)。

1.3 实验步骤

1.3.1 CPPN 在接枝微粒 PGMA/SiO₂ 表面的键合 首先, 依据文献[14], 用偶联剂 KH570 在 55 °C 下对活化硅胶表面进行改性, 得含有双键的改性硅胶 MPS-SiO₂。再在 40 mL 的 DMF 中加入 2.01 g MPS-SiO₂、10.03 g GMA 和 0.25 g 引发剂 AIBN, N₂ 保护下 80 °C 反应 10~12 h, 得接枝有聚甲基丙烯酸缩水甘油酯 (PGMA) 的微粒 PGMA/SiO₂。然后, 称取 1.02 g PGMA/SiO₂ 加入到 40 mL DMF 中, 再加入 0.31 g CPPN 和 3.60 mmol 三乙胺, N₂ 保护下升温至 100 °C, 反应 8 h 后, 过滤、蒸馏水和无水乙醇反复洗涤、真空干燥, 得键合有邻苯二腈的微粒 CPPN-PGMA/SiO₂, 通过红外光谱对其结构进行表征。

1.3.2 4-(N,N-二甲氨基乙氧基)邻苯二甲腈的制备 将 7.24 g 4-硝基邻苯二甲腈和无水 K₂CO₃ 加入到含有 6 mL N,N-二甲基乙醇胺和 60 mL 干燥后的 DMF 混合溶剂中, 在 N₂ 保护下 30 °C 下反应 96 h。反应完后将反应物倒入 300 mL 冰水混合液中, 加入一定量的 CH₂Cl₂ 溶液, 搅拌使混合均匀, 静置分层, 收集下层溶液, 旋蒸、干燥得到棕黄色油状液体, 即为 4-(N,N-二甲氨基乙氧基)邻苯二甲腈(ePN)。

1.3.3 酞菁在 PGMA/SiO₂ 表面的同步合成与固载 在四口烧瓶中, 加入 1.03 g 上述 CPPN-PGMA/SiO₂ 和 30 mL 的正戊醇, 再加入 0.75 g “分子碎片” ePN 和一定量乙酸锌 (或不加金属盐), 并加入一定量的 DBU, N₂ 保护下回流反应 12 h。反应结束后, 过滤、DMF 洗涤该固体产物数次直至滤液中没有酞菁的紫外-可见吸收为止, 真空干燥后即得固载有叔氨基酞菁 (ePc) 或酞菁 (ePcZn) 的蓝绿色微粒 ePc-PGMA/SiO₂ 或 ePcZn-PGMA/SiO₂。

采用 KBr 压片法, 测定微粒 ePc-PGMA/SiO₂ 或 ePcZn-PGMA/SiO₂ 的红外光谱, 表征其结构; 测定微粒及酞菁的紫外/可见吸收光谱, 进一步证实酞菁或酞菁的形成与固载; 采用热失重法及 ICP-MS 测定微粒表面酞菁的固载量。

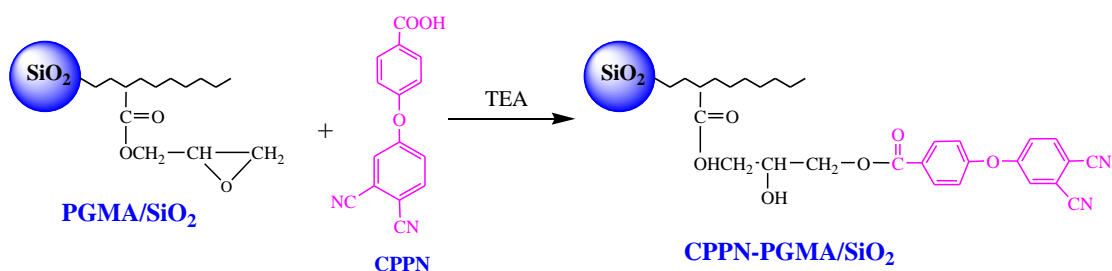
1.4 ePc-PGMA/SiO₂ 和 ePcZn-PGMA/SiO₂ 的光催化活性

为了研究固载化酞菁在可见光下的光催化活性, 将用量为 0.01 g 的 ePcZn-PGMA/SiO₂ 或 ePc-PGMA/SiO₂ 催化剂加入石英管中, 同时加入 50 mL 10 mg/L 的 MB 溶液, 在暗室下吸附平衡后, 打开可见光 (石英管与光源的距离为 15 cm, 以 500 W 的氙灯模拟可见光) 照射, 对其冷却循环, 而后对 MB 溶液进行光催化降解反应。反应过程中间隔固定时间取样, 离心取上清液, 以紫外-可见分光光度计测定 MB 在 664 nm 处的吸光度, 并计算其浓度。根据公式 C_t / C_0 计算光催化降解率, 式中 C_0 和 C_t 分别为原溶液和每隔固定时间所取样品溶液中 MB 的浓度。

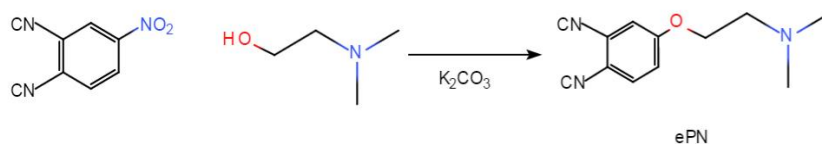
2 结果与讨论

2.1 在 PGMA/SiO₂ 表面同步合成与固载酞菁的化学过程

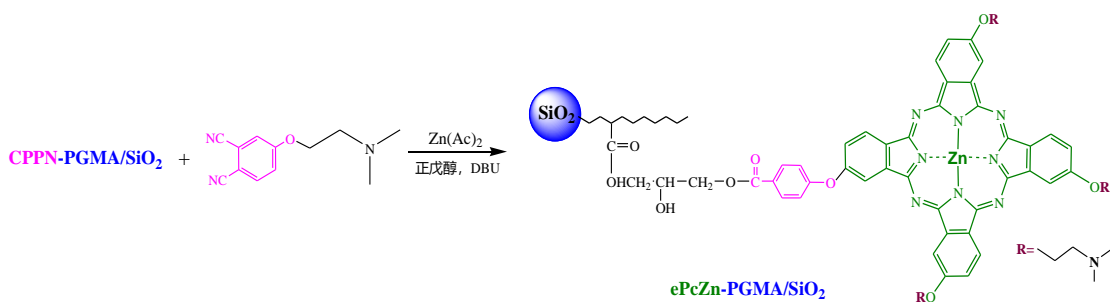
首先, 使PGMA/SiO₂微粒表面的环氧基与4-(4-羧基苯氧基)邻苯二腈发生开环反应, 将邻苯二腈基团键合到微粒表面, 形成改性微粒CPPN-PGMA/SiO₂; 在DBU催化剂的作用下, 改性微粒CPPN-PGMA/SiO₂表面的邻苯二腈基团与溶液中的4-(*N,N*-二甲氨基乙氧基)邻苯二甲腈和金属盐发生固-液相之间的成环反应, 从而实现含叔胺基的酞菁在PGMA/SiO₂表面的同步合成与固载, 制得固载有叔胺基酞菁的功能微粒ePcZn-PGMA/SiO₂。在PGMA/SiO₂微粒表面实现叔胺基酞菁同步合成与固载的整个化学过程如图1所示。



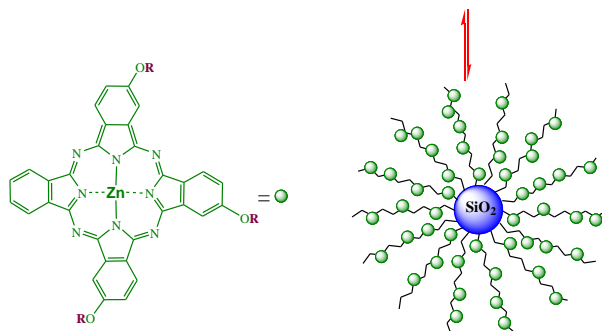
(a) Bonding of CPPN on PGMA/SiO₂ surface



(b) Preparation of 4-(*N,N*-Dimethylaminoethoxy) phthalonitrile

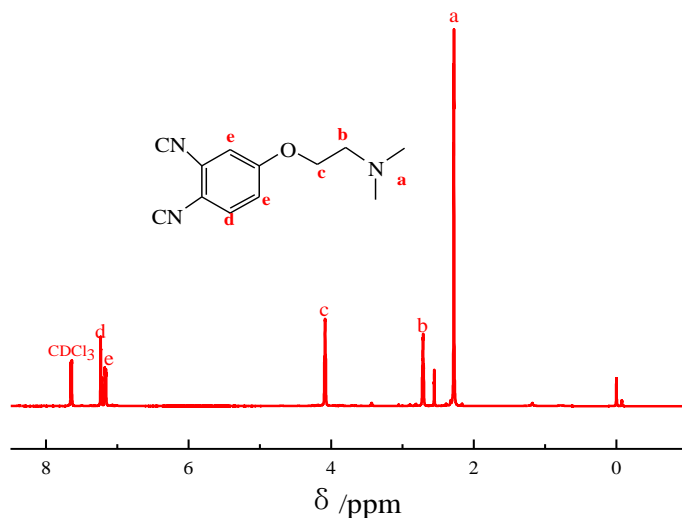


(c) Simultaneous synthesis and immobilization of phthalocyanine on PGMA/SiO₂ surface

图1 固载有叔胺基酞菁的功能微粒ePcZn-PGMA/SiO₂的合成过程示意图Fig. 1 Schematics for synthesis of β -(*N,N*-dimethylaminoethoxy) zinc phthalocyanine-immobilized particles ePcZn-PGMA/SiO₂

2.2 固载化胺基酞菁的结构及形貌表征

2.2.1 ¹H-NMR 图 图2为4-(*N,N*-二甲胺基乙氧基)邻苯二甲腈(ePN)的¹H-NMR谱图,从中可以看出,在 $\delta=2.27$ (a)处为季胺氮原子上两个甲基上的氢质子的位移, $\delta=2.72$ (b)为与季胺氮原子连接的亚甲基上的氢质子的位移, $\delta=4.09$ (c)为与O相邻的亚甲基上氢质子的位移, $\delta=7.23$ (d)处为邻苯二甲腈苯环上的氢质子的位移, $\delta=7.17$ (e)为与O相连的苯环上的氢质子的位移,以上特征共振信号的出现说明4-硝基邻苯二甲腈与*N,N*-二甲基乙醇胺发生了反应,成功制备出4-(*N,N*-二甲胺基乙氧基)邻苯二甲腈(ePN)。

图2 4-(*N,N*-二甲胺基乙氧基)邻苯二甲腈(ePN)的¹H-NMR图Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of 4-(*N,N*-Dimethylaminoethoxy) phthalonitrile (ePN)

2.2.2 红外光谱图 图3为PGMA/SiO₂、CPPN-PGMA/SiO₂和ePcZn-PGMA/SiO₂的红外光谱图。相比PGMA/SiO₂的谱图,在其上键合CPPN形成CPPN-PGMA/SiO₂后,906 cm⁻¹处环氧键的峰消失,且在2209 cm⁻¹处出现腈基的吸收峰,同时1730 cm⁻¹处酯羰基的特征吸收峰大大加强,在1605 cm⁻¹、1475 cm⁻¹、1392 cm⁻¹处出现苯环的特征吸收峰,表明环氧

键已经被开环, CPPN 已经成功键合到了 PGMA/SiO₂ 上。当在 CPPN-PGMA/SiO₂ 上同步合成与固载金属酞菁后, ePcZn-PGMA/SiO₂ 的红外光谱图显示, 在 1 629、1 584 cm⁻¹ 等处出现了酞菁环的骨架伸缩振动吸收峰, 1 259 cm⁻¹ 左右出现了芳醚键的不对称伸缩振动吸收峰, 747 cm⁻¹ 左右出现了 Zn—N 的伸缩振动吸收峰, 同时位于 2 209 cm⁻¹ 附近的氰基的特征吸收峰消失, 这些都表明在接枝微粒 PGMA/SiO₂ 上成功固载上了锌酞菁, 得到固体催化剂 ePcZn-PGMA/SiO₂。

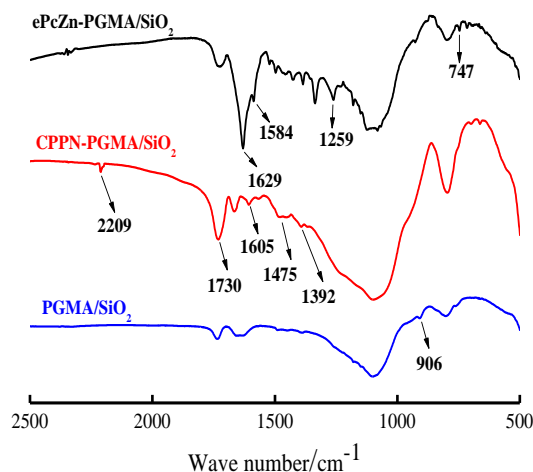
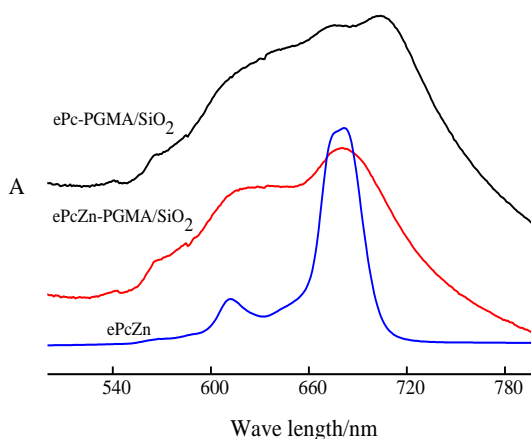


图3 微粒PGMA/SiO₂、CPPN-PGMA/SiO₂和ePcZn-PGMA/SiO₂的红外光谱图

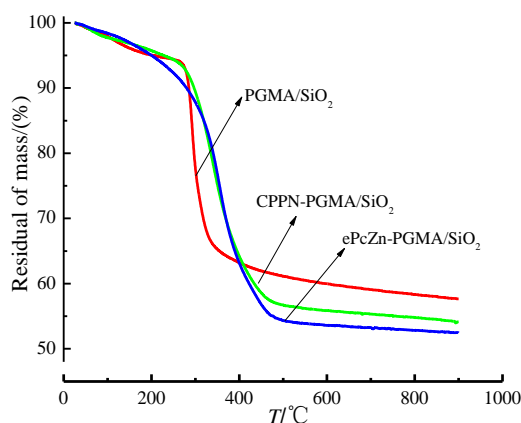
Fig. 3 FT-IR spectra of particles PGMA/SiO₂, CPPN-PGMA/SiO₂ and ePcZn-PGMA/SiO₂

2.2.3 紫外-可见光谱图 图 4 为 ePcZn 在 DMF 溶液中的紫外-可见光谱图以及 ePc-PGMA/SiO₂ 和 ePcZn-PGMA/SiO₂ 的固体紫外-可见漫反射光谱图。从 ePcZn 的紫外-可见光谱图中可以看出, 在 $\lambda=681$ nm 处出现了酞菁的 Q 带特征吸收峰, 该吸收带来源于最高占据轨道 (HOMO) 向最低未占据轨道 (LUMO) 之间的 $a^{1u}(\pi)-e_g(\pi^*)$ 跃迁^[15-16]。在 ePcZn-PGMA/SiO₂ 和 ePc-PGMA/SiO₂ 的固体紫外-可见漫反射光谱图中, 681、702 nm 处分别明显出现了酞菁的 Q 带特征吸收峰, 其中 ePcZn-PGMA/SiO₂ 与 ePcZn 在 Q 带的吸收峰一致, 这进一步说明在 PGMA/SiO₂ 上成功地固载上了酞菁以及锌酞菁。所制备材料 ePc-PGMA/SiO₂ 和 ePcZn-PGMA/SiO₂ 在可见光区 (550~750 nm) 的强而宽的吸收带, 使其具备了作为可见光催化剂的光吸收条件。

图4 ePcZn、ePc-PGMA/SiO₂和ePcZn-PGMA/SiO₂的紫外-可见光谱图Fig. 4 UV-Vis spectrum of ePcZn, ePc-PGMA/SiO₂ and ePcZn-PGMA/SiO₂

2.3 接枝微粒的热失重谱图

图 5 给出了接枝微粒 PGMA/SiO₂、CPPN-PGMA/SiO₂ 和 ePcZn-PGMA/SiO₂ 的热失重谱图。图中, 在温度低于 200 °C 时, PGMA/SiO₂、CPPN-PGMA/SiO₂ 与 ePcZn-PGMA/SiO₂ 的微量失重是由于吸附水的挥发所引起。PGMA/SiO₂ 与 CPPN-PGMA/SiO₂ 的失重量的差即为 CPPN 的键合量, 由图可计算出 CPPN 在 PGMA/SiO₂ 表面上的键合度为 3.80 %。ePcZn-PGMA/SiO₂ 经 900 °C 燃烧后, 其中 Zn 以 ZnO 计, 则推算出所制备的固体催化剂 ePcZn-PGMA/SiO₂ 中 ePcZn 的键合量为 15.32 g / 100 g, 这与 ICP-MS 测量推算的 ePcZn 的键合量 (12.38 g / 100 g) 基本一致。此外, 图中显示 ePcZn-PGMA/SiO₂ 在 300 °C 左右开始分解, 说明其具有较好的热稳定性, 为该材料作为非均相催化剂且能够重复使用提供可能。

图 5 接枝微粒 PGMA/SiO₂、CPPN-PGMA/SiO₂ 与 ePcZn-PGMA/SiO₂ 的热失重谱图Fig. 5 TGA spectra of grafted particles PGMA/SiO₂, CPPN-PGMA/SiO₂ and ePcZn-PGMA/SiO₂

2.4 DBU 用量对酞菁在 CPPN-PGMA/SiO₂ 上同步合成与固载过程的影响

固定其他反应条件不变, 改变 DBU 的用量, 考察 DBU 用量对锌酞菁同步合成与固载反应的影响, 如图 6 所示。由图可知, 当催化剂 DBU 投加量较少时, ePcZn 的键合量较低; 随着 DBU 用量的增多, 加速了邻苯二腈在载体上的成环反应, 从而使 ePcZn 的键合量不断增大, 最大达 19.61 g/100g; 但当 DBU 的用量超过 3 mL 后, ePcZn 的键合量大大降低, 说明催化剂 DBU 的用量存在最佳值, 其最佳用量为 3 mL。

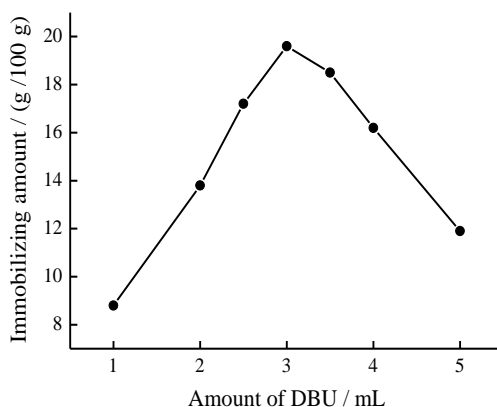


图 6 ePcZn 的键合量随 DBU 用量的变化曲线

Fig. 6 Curve of ePcZn bonding with DBU Dosage

2.5 固载化酞菁的光催化活性

2.5.1 ePcZn-PGMA/SiO₂ 及 ePc-PGMA/SiO₂ 对 MB 的光催化降解性能 图 7 (A) 和 (B) 分别为中性条件下酞菁 ePcZn 及固载化酞菁催化剂 ePcZn-PGMA/SiO₂、ePc-PGMA/SiO₂ 对 MB 吸附平衡后的可见光催化降解图以及 ePcZn-PGMA/SiO₂、ePc-PGMA/SiO₂ 的 Zeta 电位图。从图 7 (A) 中可以看出, 当没有催化剂存在时, MB 在可见光照射下很难降解, 无固载的 ePcZn 对 MB 的吸附比较低, 但是催化降解率达到 43 %, 而固载化后催化剂 ePcZn-PGMA/SiO₂ 和 ePc-PGMA/SiO₂, 可见光照射下其对 MB 的降解率高达 84 % 左右, 且对比 ePcZn-PGMA/SiO₂ 持续在暗光下的溶液中 MB 浓度不变可知 MB 的降解主要来自于两方面: 一是 ePcZn-PGMA/SiO₂ 和 ePc-PGMA/SiO₂ 对 MB 的吸附; 二是 ePcZn-PGMA/SiO₂ 和 ePc-PGMA/SiO₂ 在可见光下对 MB 的氧化降解, 二者的协同耦合作用导致 MB 的氧化降解。由图 7 (B) 可知, ePcZn-PGMA/SiO₂ 和 ePc-PGMA/SiO₂ 在中性溶液中表面带负电荷, 且带电量相近, 因此, 其在溶液中对带正电的 MB 具有较高的吸附能力且二者对 MB 的吸附能力相近。此外, ePcZn-PGMA/SiO₂ 和 ePc-PGMA/SiO₂ 在暗室下对 MB 的吸附达到平衡后, 当其再被可见光照射时, MB 的浓度仍继续降低, 说明溶液中剩余的 MB 在可见光照射下被 ePcZn-PGMA/SiO₂ 和 ePc-PGMA/SiO₂ 进一步氧化降解了, 即 ePcZn-PGMA/SiO₂ 和 ePc-

PGMA/SiO₂ 对 MB 具有一定的可见光催化降解能力, 其中 ePcZn-PGMA/SiO₂ 对 MB 的催化降解效果通过 TOC 与 COD 测得如表 1 所示。ePcZn-PGMA/SiO₂ 和 ePc-PGMA/SiO₂ 的光催化活性来自于硅胶上负载的 ePcZn 和 ePc^[17]。酞菁类催化剂在可见光区具有较强的吸收, 并具有类似于 TiO₂ 等半导体材料的光催化机制^[18], 受可见光激发后产生激发态 (单重态或三重态) 的酞菁, 形成电子-空穴对, 然后电子-空穴对分离, 并分别与溶液中的分子氧及水分子作用产生过氧自由基 O₂ ·⁻、羟基自由基 OH · 等强氧化性物质, 最终污染物被 OH · 和 O₂ ·⁻ 等氧化降解。

表 1 TOC 与 COD 变化值

Table 1 TOC and COD change values

(mg/L)			
Water quality index	MB(10)	Adsorption equilibrium	Photocatalytic
TOC	55.45	21.01	9.64
COD	138.20	41.88	18.11

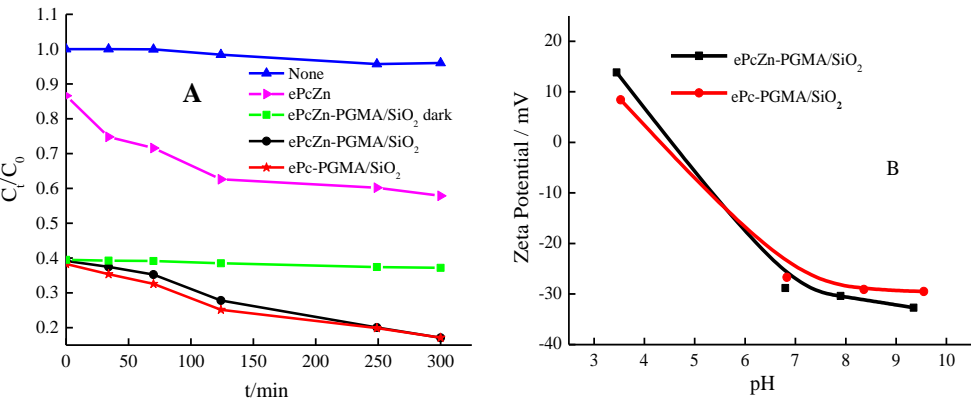


图 7 酞菁及固载化酞菁催化剂对 MB 的光催化降解曲线 (A) 及其 Zeta 电位图 (B)

Fig. 7 Photocatalytic degradation curve of phthalocyanine and immobilized phthalocyanine catalyst on MB (A) and its Zeta potential (B)

2.5.2 不同用量下 ePcZn-PGMA/SiO₂ 的光催化性能 图 8 给出了 ePcZn-PGMA/SiO₂ 的用量对其光催化降解 MB 的影响。由图 8 (A) 可知, 随着 ePcZn-PGMA/SiO₂ 用量的增加, MB 的降解率不断增大。MB 的降解同样是由于 ePcZn-PGMA/SiO₂ 对 MB 的吸附及可见光催化降解协同作用所致, 且随着催化剂用量的增加, MB 的降解率表现出的差别主要源于 ePcZn-PGMA/SiO₂ 对 MB 的吸附量的差别所致。此外, 无光下其对 MB 的吸附量不断增加, 同时,

在吸附 12 h 平衡后,可见光下 ePcZn-PGMA/SiO₂ 对 MB 的降解表现明显,且随其用量增加,光催化活性中心增多,使得 MB 的去除率也明显大幅增加。

以 MB 光降解中的 $\ln(C_0/C_t)$ 对时间 t 作图,得如图 8 (B) 所示的动力学曲线图。由图可知,曲线都显示出较好的线性关系,表明 ePcZn-PGMA/SiO₂ 对 MB 的光催化降解反应符合一级动力学方程。曲线斜率为不同用量催化剂下的反应速率常数 κ (min^{-1}),由图中 κ 值可知,有催化剂存在时的反应速率常数远大于无催化剂的,说明负载的 ePcZn 发挥了催化作用,但当催化剂用量大于 0.01 g 时,反应速率常数 κ 反而减小,这是因为催化剂用量过大后,其对 MB 的吸附量过大,屏蔽了 ePcZn 的光吸收,使得其光催化作用相对减弱。

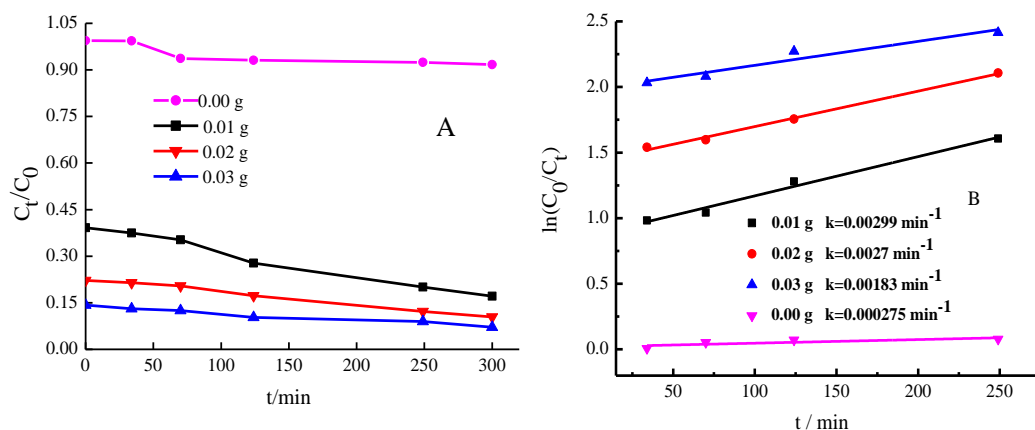


图 8 不同 ePcZn-PGMA/SiO₂ 用量下 MB 的光催化降解曲线(A)及 MB 降解的拟一级动力学曲线(B)

Fig. 8 Photocatalytic degradation curves of MB with different ePcZn-PGMA/SiO₂ dosages and Pseudo-first-order kinetic curves for photodegradation of MB(B)

2.5.3 不同 pH 下 ePcZn-PGMA/SiO₂ 的光催化性能 图 9(A)为不同 pH 下 ePcZn-PGMA/SiO₂ 的可见光催化降解 MB 的曲线图。由图可知, pH 值对 MB 的光催化降解率影响较大,当溶液的 pH 为 3.45 时,MB 的整体降解效果不佳,随着 pH 增大,其对 MB 的光降解率增大,当 pH 增大到 9.61 左右时,MB 的降解率达 88 % 左右。

以 MB 光降解中的 $\ln(C_0/C_t)$ 对时间 t 作图,得如图 9(B)所示的动力学曲线图。图中所示曲线都显示出较好的线性关系,表明其光催化降解反应均符合一级动力学方程,且图中的反应速率常数 κ 随 pH 值增大而减小,说明碱性环境有利于负载化 ePcZn 的光催化活性的发挥,而本研究的载体用的 SiO₂ 在强碱下不稳定,且图中所示的 pH 为 7.74 和 9.61 的斜率相差不大,因此,该负载化催化剂可选择中性条件下进行光催化降解。

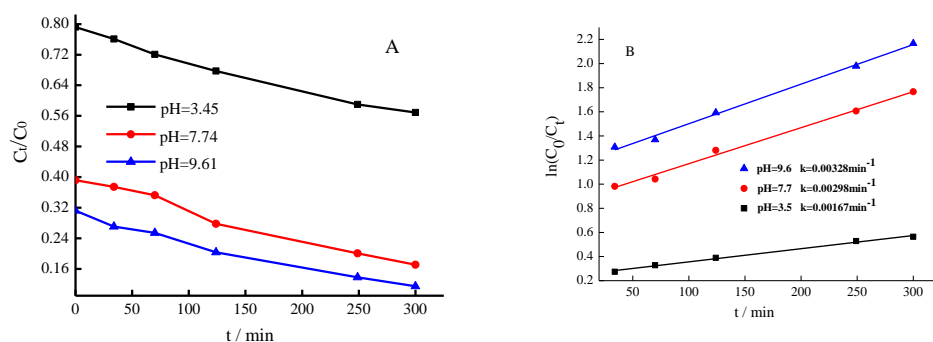


图9 不同 pH 下 MB 的光降解曲线(A)及 MB 降解的拟一级动力学曲线(B)

Fig.9 Photodegradation curve of MB at different pH(A)and Pseudo-first-order kinetic curves for photodegradation of MB(B)

2.6 催化剂的重复使用性

催化剂的重复使用性能也是其重要的考量对象之一。在每次吸附-光催化反应后, 将催化剂通过离心、洗涤烘干后, 用于下次循环使用, 其中, MB 浓度 0.01 g/L, 催化剂用量为 0.02 g, MB 用量为 50 mL。

图 10 所示为 ePcZn-PGMA/SiO₂ 经 5 次循环使用 MB 的降解效果图。图中显示, 5 次循环使用后 MB 的降解率略有降低, 这可能是催化剂表面吸附的 MB 未能充分洗脱, 导致催化剂颗粒的外表面积及孔道被占据, 使其催化活性有下降, 但其降解率仍能达到 72 % 以上, 说明催化剂具有较好的稳定性, 能够反复使用, 具有一定的实用价值。

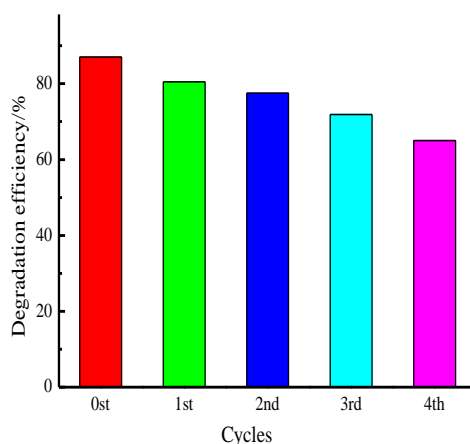
图 10 ePcZn-PGMA/SiO₂ 降解 MB 的循环使用图

Fig .10 Recycling image of ePcZn-PGMA/SiO₂ degradation MB

3 结论

(1) 采用“同步合成与固载”的方式成功制备了固载化酞菁及金属酞菁催化剂 ePcZn-PGMA/SiO₂ 和 ePc-PGMA/SiO₂。DBU 用量为 3 mL 时, ePcZn-PGMA/SiO₂ 的键合量最大达 19.61 g/100 g。ePcZn-PGMA/SiO₂ 还具有较好的热稳定性。所制备材料 ePcZn-PGMA/SiO₂ 和 ePc-PGMA/SiO₂ 在可见区 (550-750 nm) 还具有较强的吸收。

(2) 固载化酞菁催化剂有较好的可见光催化活性, 在较低的浓度下 (0.2 g/L) 能够有效光催化降解 MB, MB 的降解率最高可达 92 %, 且固载化的 ePcZn-PGMA/SiO₂ 具有较好的重复使用性。

(3) MB 的降解是由 ePcZn-PGMA/SiO₂ 对 MB 的强吸附及光催化协同作用所致, 且固

载化酞菁的中心金属对 MB 的降解效果几乎无影响；碱性条件有利于 ePcZn-PGMA/SiO₂ 对 MB 的光催化降解活性的发挥。

参考文献:

- [1] 张伟德, 叶兴凯, 吴越. 固载化金属酞菁(MPc)催化性能的研究-I. 在 NaY 上直接合成 MPc[J]. 分子催化, 1991, 5(2): 168-172.
- [2] 张伟德, 詹瑞云. 硅胶键联 MPc 的制备及其在氧活化中的作用[J]. 物理化学学报, 1994, 10(7): 654-657
- [3] .Choi K H, Park S Y, Park B J, *et al.* Recyclable Ag-coated Fe₃O₄ @TiO₂, for efficient photocatalytic oxidation of chlorophenol[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 320: 240-245.
- [4] ZHOU Y. Preparation of chitosan-cobalt phthalocyanine microspheres and application in catalytic oxidation of cumene[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(2): 47-49.
- [5] Mafukidze D M, Nyokong T. Graphene quantum dot-phthalocyanine polystyrene conjugate embedded in asymmetric polymer membranes for photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol[J]. Journal of Coordination Chemistry, 2017: 1-33.
- [6] ZHANG G, REN J J, LIU B L, *et al.* In situ hydrothermal preparation and photocatalytic desulfurization performance of metallophthalocyanine sensitized SnO₂[J]. Inorganica Chimica Acta, 2018, 471: 782-787.
- [7] Martín E I, Martínez J M, Marcos E S. Modeling the interactions of phthalocyanines in water: From the Cu(II)-tetrasulphonate to the metal-free phthalocyanine[J]. Journal of Chemical Physics, 2011, 134(2): 889-902.
- [8] 陈文兴, 陈世良, 吕慎水, 等. 负载型酞菁催化剂的制备及其光催化氧化苯酚[J]. 中国科学(B 辑: 化学), 2007, 37(4): 369-373.
- [9] 王洪静, 王蕊欣, 王晓刚, 等. 侧基键合有锌酞菁的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯的制备及其光谱性质[J]. 功能高分子学报, 2015, 28(3): 265-271.
- [10] 毕丛丛, 董婷婷, 高保娇. 在 CPS 微球表面实现 N-羟基邻苯二甲酰亚胺的同步合成与固载及固体催化剂催化氧化性能初探[J]. 功能高分子学报, 2015, 28(03): 250-258.
- [11] 陈英军, 高保娇, 田鹏, 等. 在醛基化交联聚苯乙烯微球表面同步合成与固载卟啉及固载化金属卟啉的高效催化氧化性能[J]. 化学学报, 2011, 69(11): 1337-1346.

- [12] 田鹏, 高保娇, 陈英军. 在交联聚苯乙烯微球表面同步合成与固载吡啶基卟啉及固载化钴卟啉的催化氧化性能[J]. 催化学报, 2011, 32(03): 483-489.
- [13] Koysal Y, Samil I, Akdemir N, *et al.* 4-(8-quinolinoxy)phthalonitrile[J]. Acta Crystallographica, 2003, 59(9): 1423-1424.
- [14] GAO B J, SHI N, SHI X H. Preparation of grafted particles PGMA/SiO₂ with a new surface-initiating system of mercapto group/BPO and their functionalization transformation[J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20(10): 260-270.
- [15] 陈珍珍. 功能基取代酞菁配合物的合成、光物理性质和单线态氧量子产率[D]. 福建师范大学, 2016.
- [16] Nakai K, Usami J, Kobayashi N. Metal phthalocyanine showing four-peak Q-band similar to phthalocyanine[J]. Journal of Porphyrins & Phthalocyanines, 2007, 11(04): 222-227.
- [17] LI D P, GE S X, HUANG J, *et al.* Photocatalytic chromogenic identification of chlorophenol pollutants by manganese phthalocyanine under sunlight irradiation[J]. Separation & Purification Technology, 2014, 125(14): 216-222.
- [18] 张钰, 张瑞丰. 新型大孔仿生光催化剂 Fe(III)-taPc/SiO₂ 的制备及其光催化降解性能[J]. 功能材料, 2013, 44(7): 1001-1005.