

铜卟啉合成及其敏化二氧化钛光催化剂的制备 ——一个大学化学综合性实验

南志祥 李 珺* 张逢星 白银娟

(西北大学化学与材料科学学院, 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 西安 710127)

摘要: 介绍了一个大学化学综合性实验——铜卟啉合成及其敏化二氧化钛光催化剂的制备。该实验是一个科研转化的大学生综合化学实验, 内容包括铜四苯基卟啉的合成、铜四苯基卟啉敏化二氧化钛光催化剂的制备, 以及光催化剂对水中有机污染物的降解。通过本实验, 可以拓宽学生的化学专业知识, 提高学生的综合实验操作技能, 激发学生对科学研究的兴趣, 培养学生的科研探究能力。

关键词: 铜卟啉; 二氧化钛; 光催化剂; 光降解; 综合化学实验

中图分类号: G64; O6

Preparation of TiO₂ Photocatalyst Sensitized by Copper(II) Porphyrin: A College Comprehensive Chemical Experiment

NAN Zhi-Xiang LI Jun* ZHANG Feng-Xing BAI Yin-Juan

(Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry of Ministry of Education, College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, P. R. China)

Abstract: A new college comprehensive chemical experiment, preparation of TiO₂ photocatalyst sensitized by copper(II) porphyrin, was developed. The experiment is from the achievements of scientific research. It includes the synthesis of copper(II) tetraphenyl porphyrin, the preparation of TiO₂ photocatalyst sensitized by copper(II) tetraphenyl porphyrin, and photodegradation of organic contaminant in water. Through the experimental process, students' chemical knowledge will be expanded, and chemical experiment skill will be improved. Furthermore, students' interest in scientific research can be stimulated and cultivated.

Key Words: Copper(II) porphyrin; Titanium dioxide; Photocatalyst; Photodegradation; Comprehensive chemical experiment

20世纪90年代末, 在以素质、创新和宽口径大专业的教育理念为主导的高等教育改革推动下, 国内多数高校的化学实验教学逐步建立起了一体化、多层次、开放式的实验教学模式。综合化学实验课程就是在这样的环境下开设的一门新的一级化学学科平台课程, 也是一门未与理论课程相配合的实验课程。我们在多年课程实践的基础上, 逐步建设完善了符合西北大学培养目标和特点的综合化学实验课程教学内容, 取得了良好的效果^[1,2]。西北大学综合化学实验项目划分为两个大类, 一类是基本型和综合型必修项目, 一般在8学时之内完成; 另一类研究型项目, 由学生选作, 为科研成果转化形成的大型实验项目, 学时在16学时左右。本文介绍的实验项目就属于研究型项目, 实验内容包括铜四

*通讯作者, Email: junli@nwu.edu.cn

苯基卟啉的合成，铜四苯基卟啉敏化二氧化钛光催化剂制备，以及光催化剂对水中有机污染物的降解，旨在向学生引入科学研究思维和环境保护理念。

TiO₂是一种优良的半导体光催化材料，在水溶液中，紫外光照射下，能产生氧化性极强的羟基自由基，是目前最具有发展前景的一类绿色光催化材料^[3]。近年来，已经有一些关于TiO₂材料制备和光催化性能研究的综合性实验的报道^[4-6]。常用的锐钛矿型TiO₂的禁带宽度为3.2 eV，只能吸收 $\lambda < 387.5 \text{ nm}$ 的紫外光，因此TiO₂对太阳光利用率很低。要使得TiO₂能在太阳光下起到有效的催化作用，必须拓展其对太阳光的光谱响应范围，将催化剂的吸收光谱红移到可见光区。金属卟啉敏化是一种有效扩展TiO₂可见光吸收范围和提高其光催化效率的手段，具有良好应用前景^[7,8]。

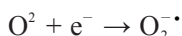
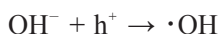
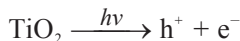
该实验基于近年来的全球能源危机和环境污染问题，制备了一个性能优良的铜卟啉敏化二氧化钛光催化剂(CuTPP/TiO₂)，研究其在光照下对水中有机污染物的光催化降解性能。由于铜卟啉强的可见光吸收及与TiO₂的能级相匹配，铜卟啉敏化的TiO₂光催化剂可以将光的吸收延伸到可见光范围，提高太阳光的利用率，延长光生电子和空穴的寿命，从而提高其光催化剂的活性。

1 实验目的

- (1) 通过查阅文献，了解金属卟啉和金属卟啉修饰TiO₂光催化剂的基本原理、应用前景和现状。
- (2) 掌握铜四苯基卟啉和卟啉修饰TiO₂光催化剂的制备方法。
- (3) 熟练掌握紫外-可见光谱仪、旋转蒸发仪、X射线粉末衍射仪等仪器的基本操作。

2 实验原理

TiO₂是一种半导体材料，当用紫外光照射时，价带的电子就会被激发到导带上，形成电子(e⁻)-空穴(h⁺)对，在电场的作用下，电子和空穴发生分离，迁移到TiO₂表面不同的位置。分布在表面的空穴h⁺可以将吸附在TiO₂表面的OH⁻和H₂O分子氧化成·OH自由基，·OH自由基的氧化能力是水体中存在的氧化剂中最强的，这样，水中的大部分有机污染物将被氧化降解，最终矿化为CO₂和H₂O等无害物质。而分布在TiO₂表面的高活性的电子e⁻则具有很强的还原能力，还原吸附于其上的氧分子，生成O₂⁻·，并在水中进一步反应生成活性的·OH自由基，O₂⁻·和·OH都可以氧化降解有机污染物。因此，在紫外光照射并在通空气的情况下，TiO₂能够利用光生空穴和电子在其表面发生氧化还原反应，从而将水中的有机物氧化分解掉。主要反应如下：



铜卟啉对可见光有强的吸收，在卟啉修饰的二氧化钛光催化剂中，卟啉吸收可见光获得能量，形成激发态，激发态的卟啉分子可给出电子到TiO₂导带上，并与吸附在TiO₂表面的氧分子作用，生成O₂⁻·，并在水中进一步反应生成强氧化性的·OH自由基，氧化存在于水中的有机污染物，使其最终降解成为CO₂和H₂O等无害物质。同时，将电子给到TiO₂导带的卟啉自身成为氧化态，也可以氧化有机污染物，并从有机污染物分子得到电子还原为初始状态。因此，卟啉修饰的TiO₂光催化剂能够利用可见光分解有机污染物。如果用太阳光照射，那么太阳光中的紫外光部分可被TiO₂吸收，可见光部分可被卟啉吸收，从而增加了太阳光的利用率，使光催化降解有机污染物的能力提高。

3 实验仪器与试剂

仪器：常规玻璃仪器，磁力搅拌器，电子分析天平，旋转蒸发仪，紫外-可见光谱仪，低速离心机，XPA光化学反应仪。

试剂：无水乙醇(AR)，二氯甲烷(AR)，正己烷(AR)，四苯基卟啉(AR)，醋酸铜(AR)，柱层析硅胶(99%，200–300目)，对硝基苯酚(AR)，纳米二氧化钛(锐钛矿，AR)， $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对硝基苯酚水溶液。

4 实验步骤

4.1 铜四苯基卟啉(CuTPP)的合成

取61.5 mg (0.1 mmol)四苯基卟啉于100 mL圆底烧瓶中，将其溶于二氯甲烷(30 mL)和乙醇(20 mL)的混合溶液中，加入过量醋酸铜(0.1 g, 1 mmol)，加热回流2 h，至反应完全(TLC监测反应进程，二氯甲烷/正己烷(体积比6:4)作为展开剂)。反应方程见图1。

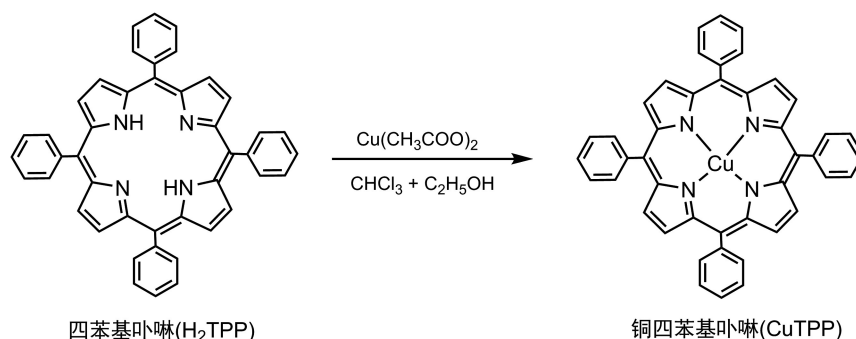


图1 铜四苯基卟啉合成路线

将未反应的固体盐滤除，减压除去溶剂后，以层析硅胶为固定相进行柱层析，以体积比为7:3的二氯甲烷和正己烷的混合溶液为淋洗剂，第二色带红色主色带即为铜四苯基卟啉。旋转蒸发仪上蒸去溶剂，即可得到红色的铜四苯基卟啉粉末，产率80%。

测定铜四苯基卟啉的二氯甲烷溶液的紫外-可见光谱，并与四苯基卟啉的紫外-可见图谱进行比较。

4.2 CuTPP/TiO₂复合光催化剂的制备及表征

在50 mL烧瓶中，将4.1 mg (6 μmol)铜四苯基卟啉溶于20 mL氯仿中，再加入1 g经120 °C下2 h干燥处理并研磨过的锐钛矿型TiO₂粉末，室温充分搅拌1 h。

在旋转蒸发仪上减压慢慢蒸干溶剂，可以明显地看到附着在烧瓶壁上的TiO₂粉末表面显示出铜卟啉的颜色，说明卟啉已负载于TiO₂表面，将瓶壁上附着的样品收集，得到CuTPP/TiO₂复合光催化剂。

测定CuTPP/TiO₂复合光催化剂和TiO₂的XRD、固体紫外-可见光谱。

4.3 光催化降解对硝基苯酚实验

光催化降解对硝基苯酚的实验是在XPA-VII型光化学反应仪上进行的，首先向反应石英管中加入50 mL对硝基苯酚($c = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)水溶液，然后加入10 mg CuTPP/TiO₂复合光催化剂，用气泵向溶液中鼓入空气，并控制水浴温度为 $25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，避光搅拌30 min，使对硝基苯酚在光催化剂表面上达到吸附平衡，此时取样4 mL，作为参照。打开金卤灯照射，进行光催化降解实验，每隔10 min取样4 mL于离心管中，60 min后停止反应。将所取样品溶液离心，用滴管取上层清液，在紫外-可见光

谱仪上检测对硝基苯酚溶液在 317 nm 处的吸光度值, 由朗伯-比尔定律($A = \lg(I_0/I) = \varepsilon cl$)计算出溶液中对硝基苯酚的浓度。为了对比, 同时测定空白溶液(即不加光催化剂)、加二氧化钛对对硝基苯酚的降解。

5 结果与讨论

5.1 CuTPP/TiO₂复合光催化剂的 XRD 表征

选择 CuTPP/TiO₂ 光催化剂, 测试其 XRD 谱并与原料 TiO₂ 的 XRD 谱比较, 结果见图 2, 可看出, 制备的 CuTPP/TiO₂ 复合光催化剂具有和原料 TiO₂ 相同的结构, 表明铜卟啉负载于 TiO₂ 表面后并没有改变 TiO₂ 的晶型, 复合催化剂中 TiO₂ 仍以四方晶系锐钛矿结构形式存在。

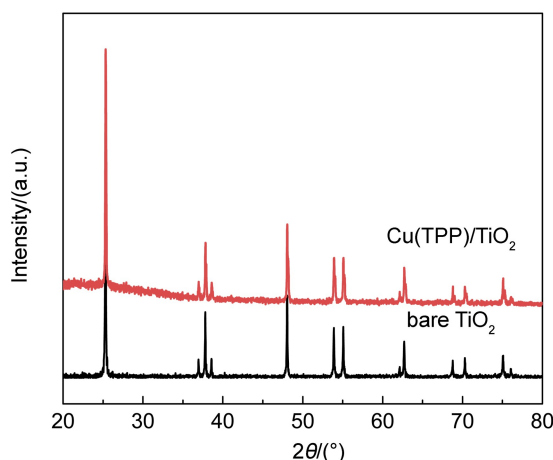


图2 光催化剂的 XRD

5.2 紫外-可见光谱

图 3 为 H₂TPP 和 CuTPP 溶液的紫外-可见光谱, 可看出, 与四苯基卟啉相比, 形成铜卟啉后, 由于卟啉环对称性增加, Q 带峰数目由 4 个减少为 2 个, 同时, Soret 带由 420 nm 蓝移到 417 nm。图 4 为制备的 CuTPP/TiO₂ 和 TiO₂ 的固体紫外-可见反射光谱, 可看出, 催化剂中铜卟啉的 Soret 带吸收峰(420 nm)与单独铜卟啉的 Soret 带(417 nm)相比发生红移, 这是因为铜卟啉与 TiO₂ 之间弱的相互作用所致。同时, 与纯二氧化钛的固体紫外-可见吸收曲线相比, 敏化后的铜卟啉/TiO₂ 光催化剂在可见光区有吸

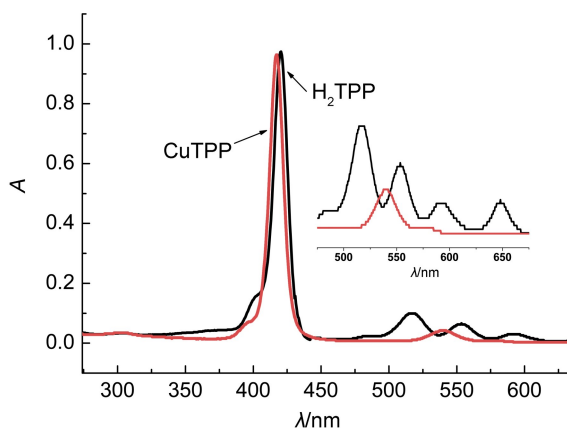


图3 H₂TPP 和 CuTPP 溶液(CH₂Cl₂)的紫外-可见光谱

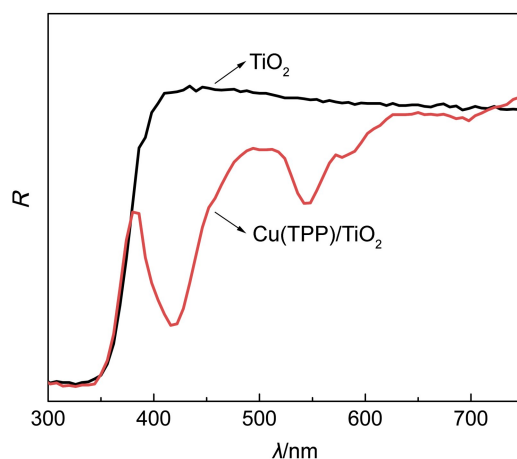


图4 光催化剂的固体紫外-可见反射光谱

收, 说明铜卟啉负载后增加了TiO₂的可见光吸收。

5.3 CuTPP/TiO₂光催化剂的光催化活性

TiO₂与CuTPP/TiO₂复合催化剂光催化降解对硝基苯酚的降解曲线如图5所示。从中可以看出, 只是光照但不加催化剂时, 对硝基苯酚几乎没有降解, 说明对硝基苯酚对光是比较稳定的。与TiO₂相比, CuTPP/TiO₂光催化剂显示了较高的降解对硝基苯酚的光催化活性。

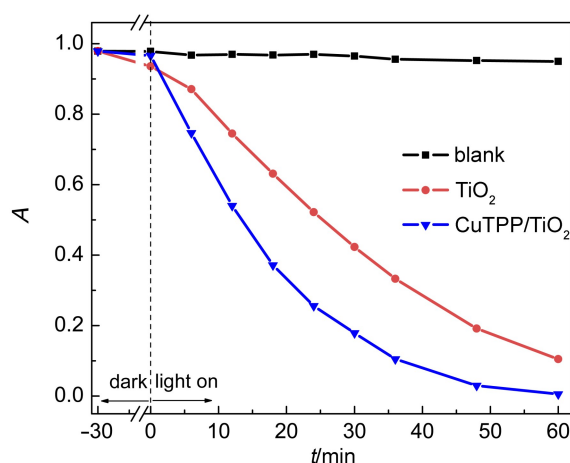


图5 不同光催化剂降解对硝基苯酚的活性

6 实验组织运行的建议

(1) 本实验在我们课程中安排为研究型实验项目, 要求学生完成实验方案的设计。因此在课前应要求学生查阅文献并拟定实验方案提纲。提纲包括: ① 铜卟啉制备技术; ② 铜卟啉/TiO₂光催化剂制备技术; ③ 对硝基苯酚光催化降解实验技术; ④ 相关催化剂表征技术等。

(2) 我们将研究型实验安排为选做大学时实验项目, 学生一般集中3天时间完成实验。若将本实验安排为必做短长度实验项目, 一般可划分为两个8学时实验项目, 即: ① 铜四苯基卟啉的合成与表征, 实验内容主要包括实验部分4.1小节; ② 铜卟啉-TiO₂光催化剂的制备与光催化降解对硝基苯酚, 即实验内容4.2和4.3小节。

(3) 根据实验课时、实验室条件和学生兴趣, 在本实验的操作中可以有以下改进方向: ① 在光催

化过程中,不同照射时间取样,溶液进行色谱分析,了解有机物降解路径。② 本实验光催化降解目标物为研究中文献较多采用的对硝基苯酚底物。也可以采用其他有机废水,从而使实验具有实际应用的针对性。③ 光催化剂的稳定性也是其中一个重要方面,可以将光催化剂多次重复使用以测试其稳定性。

7 结 语

本文给出了一个大学化学综合实验,内容包括铜四苯基卟啉的合成、铜四苯基卟啉/ TiO_2 光催化剂制备,以及光催化降解对硝基苯酚。依据实验学时,内容上可以灵活调整,例如,铜四苯基卟啉的表征可以增加红外光谱,光催化剂的表征可以增加X-射线粉末衍射、扫描电镜、红外光谱等。实验可以安排为大学时实验(3天),也可以分两个8学时完成。通过这个实验,学生能够得到多方面的综合训练,掌握多种仪器的使用方法。同时,该实验也让学生能够了解目前的科学研究前沿,特别是与能源、环境密切相关的一些前沿研究领域,加深学生对化学研究的认识,提高学生的创新能力和实验操作技能,为学生毕业后进入工作岗位或进一步深造打下坚实的基础。

参 考 文 献

- [1] 张逢星,李 珺,郭慧林. 大学化学, **2009**, 24 (3), 18.
- [2] 李 珺,张逢星,董绮功,南志祥,李恒欣. 高等理科教育, **2003**, No. 1, 50.
- [3] 张守民,王淑荣,黄唯平,吴世华. 大学化学, **2007**, 22 (2), 49.
- [4] 李灵芝,李建渠. 大学化学, **2009**, 24 (4), 47.
- [5] 王向东,阴倩倩,向靖宇,王海霞. 大学化学, **2016**, 31 (8), 66.
- [6] Chen, X.; Selloni, A. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (19), 9281.
- [7] Su, X.; Li, J.; Zhang, Z.; Yu, M.; Yuan, L. *J. Alloy. Compd.* **2015**, 626, 252.
- [8] Yu, M.; Wang, C.; Li, J.; Yuan, L.; Sun, W. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 342, 47.