

# 2,3,9,10,16,17,23,24-八羧基酞菁铁敏化 TiO<sub>2</sub> 的合成及光催化性能研究

尤会敏,赵彦英

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

**摘 要:** 将固体熔融法合成的 2,3,9,10,16,17,23,24-八羧基酞菁铁(FePc(COOH)<sub>8</sub>)敏化二氧化钛制备了酞菁铁二氧化钛催化剂。通过 UV、FTIR、PL、XRD、DRS、XPS 和 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等一系列实验方法对催化剂进行了表征和催化性能分析。在可见光条件下研究了八羧基酞菁铁(FePc(COOH)<sub>8</sub>)敏化的 TiO<sub>2</sub> 催化剂对亚甲基蓝(MB)、罗丹明 B(RB)、中性红(NR)、酸性红(AR)和孔雀石绿(MG)水溶液的降解动力学。研究结果表明在  $t=100\text{ min}$  时,此光催化剂降解这四种有机染料均有良好的效果。染料降解动力学曲线拟合表明此光催化降解过程符合一级化学反应动力学方程,其降解 MB、RB、NR、AR 和 MG 动力学常数分别为  $0.04359$ 、 $0.03508$ 、 $0.01901$ 、 $0.01302\text{ min}^{-1}$  和  $0.00968\text{ min}^{-1}$ 。

**关键词:** 八羧基酞菁敏化二氧化钛;可见光催化;染料降解;一级反应动力学

**中图分类号:** TB34      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1673-3851 (2016) 05-0781-07      **引用页码:** 091004

## 0 引 言

TiO<sub>2</sub> 具有氧化能力强,光稳定性高和无毒性等特点,已经被广泛研究并应用在光催化空气净化和污/废水处理方面。然而,基于锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的带隙宽度为  $3.2\text{ eV}$ ,只能吸收利用紫外光,而紫外区域的光只占有太阳光谱全部的  $3\%\sim 5\%$ <sup>[1]</sup>。为有效利用太阳光,寻求可以将二氧化钛的光利用范围拓展到可见光区的方法更为迫切。近些年来,酞菁已经证明是一种相对廉价并且有效的方法可以扩展底物的吸收光范围至可见光区。酞菁是一类由 8 个 N 原子和 8 个碳原子组成的 16 中心  $18\pi$  电子且具有分子机构可调的芳香共轭配合物,其在可见光区有较好的吸收。酞菁分子能吸收可见光产生单线态或者三线态(dye\*),接着电子从单线态或者三线态(dye\*)转移到 TiO<sub>2</sub> 的导带(CB),然后表面吸附的 O<sub>2</sub> 吸收电子转化成具有更强氧化性的自由基(例如  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{HO}_2$  和  $\cdot\text{OH}^-$ )。此外,酞菁在反应过程

中还能产生有催化作用的<sup>1</sup>O<sub>2</sub> 单线态氧物种<sup>[2-3]</sup>。这些自由基能有效降解有机污染物。由于无取代的酞菁几乎不溶于水和有机溶剂,极大地限制了它的应用。在酞菁苯环上引入亲水性基团可大大改善其水溶性拓展更多的应用。例如酞菁铜和二氧化钛纳米管以高压静电纺丝的方式结合后,自由基浓度升高<sup>[4]</sup>。四磺酸基酞菁在过氧化氢存在的情况下,对 RB 的降解效果大大加强<sup>[5]</sup>。

为使研究更有广泛性,本文采用商品化二氧化钛。采用固体熔融法合成了 2,3,9,10,16,17,23,24-八羧基酞菁铁,将八羧基酞菁铁于水基二氧化钛分散液中浸渍制备了一种酞菁敏化的二氧化钛光催化剂,制备方法简单,对仪器设备要求不高,且没有过氧化氢辅助的情况下研究了在可见光条件下,此金属酞菁敏化的 TiO<sub>2</sub> 对亚甲基蓝(MB)、罗丹明 B(RB)、中性红(NR)、酸性红(AR)和孔雀石绿(MG)水溶液的光催化降解性能。

收稿日期: 2015-12-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(21273202, 21473162)

作者简介: 尤会敏(1988—),女,河南商丘人,硕士研究生,主要从事酞菁类化合物的合成及光催化性能方面的研究。

通信作者: 赵彦英, E-mail: yzhaoy@zstu.edu.cn

## 1 实验

### 1.1 主要试剂和仪器

六水合三氯化铁、尿素、钼酸铵、均苯四甲酸酐、二氧化钛、罗丹明 B(RB)、亚甲基蓝(MB)、孔雀石绿(MG)、酸性红(AR)和中性红(NR),以上药品均购于天津永大化学试剂有限公司,均为分析纯。

Nicolet 5700 傅里叶红外光谱仪(美国热电公司);Cary 50 紫外可见分光光度计(美国)Varian Echnologies 公司);DX-2700 X 射线衍射仪(丹东方圆仪器有限公司);ASAP 2020  $N_2$  吸附仪(上海麦克默瑞提克有限公司);Shimadzu 2450 紫外固体漫反射吸收光谱仪(日本岛津);F-7000 荧光光谱仪(日本 Hitachi);K-Alpha X 射线光电子能谱(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 2,3,9,10,16,17,23,24-八羧基酞菁铁的合成及光催化剂的制备

以  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、尿素、均苯四甲酸酐为原料,钼酸铵为催化剂(摩尔比为:1:25:0.25:0.001),以固体熔融法合成 2,3,9,10,16,17,23,24-八羧基酞菁铁(简称为  $FePc(COOH)_8$ )并对产物进行纯化。具体的实验过程如下:

将反应物加入到研钵中混合均匀,充分研磨。在  $180^\circ C$  反应 0.5h,待反应物溶解后升温至  $230^\circ C$  继续反应 4h。黑色固体产物用 6mol/L 盐酸浸泡 12h,过滤,滤饼在  $80 \sim 90^\circ C$  蒸馏水中搅拌 30min 后过滤,重复此搅拌过滤操作直至过滤液无固体析出。将过滤残留物烘干后,加入一定量的 2.0mol/L 的氢氧化钠饱和的氯化钠溶液,在  $100^\circ C$  条件下反应 8~10h,直至检测不到氨气放出。用浓盐酸调节滤液  $pH \leq 3$ ,待沉淀全部析出后,过滤,再依次用蒸馏水、甲醇、丙酮清洗固体产物,真空干燥后以浓硫酸纯化后得到八羧基酞菁铁产物。

八羧基酞菁铁敏化二氧化钛催化剂的制备具体实验步骤是:取 300 mL 水基二氧化钛分散液(1 g/L)磁力搅拌 10 min,然后再超声 30 min。再配制 10 mL  $5 \times 10^{-3}$  mol/L 的 2,3,9,10,16,17,23,24-八羧基酞菁铁的二甲基亚砷溶液,以  $FePc(COOH)_8$  的 DMSO 溶液逐滴加入持续搅拌的二氧化钛水溶液中。待滴加完成后,在  $40^\circ C$  水浴条件下继续搅拌 12 h。反应结束后,离心分离,将离心所得固体分别用水、甲醇和丙酮

逐次清洗 3 次,最后对产物真空烘箱  $60^\circ C$  干燥,得到目标产物。

#### 1.2.2 光催化性能的测试

以亚甲基蓝(MB)、罗丹明 B(RB)、中性红(NR)、酸性红(AR)和孔雀石绿(MG)为脱色降解染料配置一定浓度的水溶液(浓度为:MB 20 mg/L, RB 6.5 mg/L, NR 17 mg/L, AR 30mg/L, MG 84 mg/L),采用带有 400 nm 过滤片的 300 W 高压汞灯为光源。取 0.5 g 催化剂和 100 mL 的待降解染料溶液,黑暗条件下搅拌 30 min 达到吸附平衡,开始光照实验。每隔 20 min 用紫外可见分光光度计测试染料在相应波长下的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $FePc(COOH)_8$ 和 $FePc(COOH)_8/TiO_2$ 的结构表征

八羧基酞菁铁化合物在图 1 的紫外可见光谱中显示在 688nm 处的吸收峰是 Q 带吸收峰,是由于  $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$  电子跃迁造成的;在 351nm 处的吸收峰是 B 带吸收峰,是由于  $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$  的电子跃迁造成的<sup>[6-7]</sup>。其中 Q 带和 B 带是由于  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的结果,也是判断化合物是否具有酞菁类大环结构化合物的紫外依据。

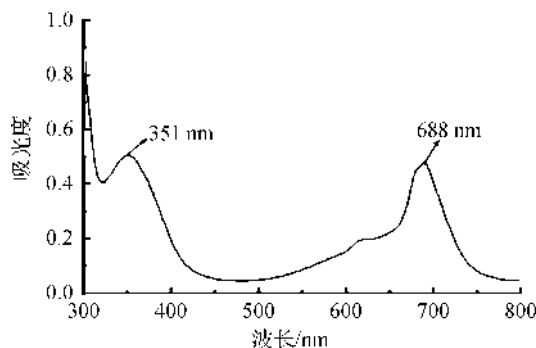


图1  $FePc(COOH)_8$  在 DMSO 溶液中的 UV-Vis 光谱图(浓度  $3.28 \times 10^{-6}$  mol/L)

在图 2 的红外光谱中展示了在  $1676 \sim 1665$   $cm^{-1}$ <sup>[8]</sup> 范围内羧基官能团的  $C=O$  的特征峰,还有在  $3350 \sim 3250$   $cm^{-1}$  的  $-OH$  键特征峰。在  $1365 \sim 1345$   $cm^{-1}$  范围的峰归属于  $C-N$  伸缩振动,在  $1093 \sim 1083, 992 \sim 983, 799 \sim 769$   $cm^{-1}$  和  $667 \sim 617$   $cm^{-1}$  范围内的峰归属于酞菁的骨架振动<sup>[9]</sup>。在  $1547 \sim 1537$   $cm^{-1}$  范围内的峰展示的是酞菁中芳香苯环的存在。结合对比图(a)、(b)和(c),二氧化钛和八羧基金属酞菁铁以氢键或者范德华力的方式相结合。

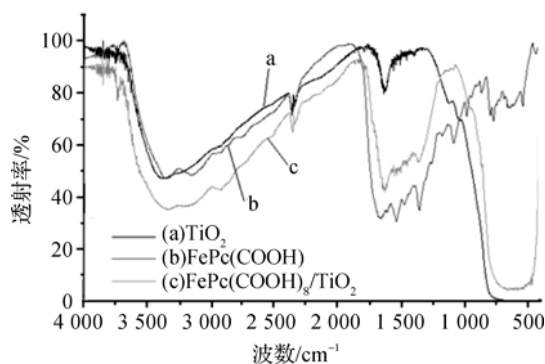


图 2  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{FePc}(\text{COOH})_8$  和  $\text{FePc}(\text{COOH})_8/\text{TiO}_2$  的红外光谱图

图 3 是  $\text{N}_2$  的吸附-脱附平衡曲线,从图中可以看出,曲线类型是第 IV 型介孔材料吸附-脱附平衡曲线类型。在  $\text{TiO}_2$  的平衡曲线中,比表面积为  $58.36 \text{ m}^2/\text{g}$ ,孔径平均为  $10.0 \text{ nm}$ 。对比  $\text{FePc}(\text{COOH})_8/\text{TiO}_2$  的平衡曲线,比表面积减少到  $51.73 \text{ m}^2/\text{g}$ 。根据谢乐公式计算敏化前后二氧化钛的粒径由  $15 \text{ nm}$  增大到  $20 \text{ nm}$ ,由于八羧基酞菁铁是取代基较多的大基团化合物在与二氧化钛相结合之后能明显增加粒径。从另一方面来看,二氧化钛较大的比表面积能为和酞菁充分接触提供了更多的位点,能更好地促进光催化反应的进行。

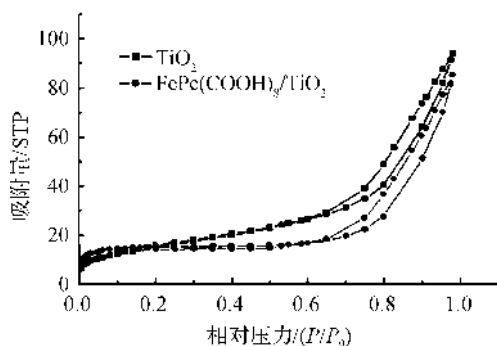


图 3  $\text{TiO}_2$  和  $\text{FePc}(\text{COOH})_8/\text{TiO}_2$  的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线图

由图 4 中 XRD 谱图可以看出,所有 X 射线衍射峰都属于锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的特征衍射峰,可确认试样为单相锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  [10]。对比图可判断,在  $\text{FePc}(\text{COOH})_8/\text{TiO}_2$  中既没有改变  $\text{TiO}_2$  的晶型,又有四羧基酞菁铁的特征峰( $2\theta=20^\circ$ )出现 [11],同时利用 Scherrer 方程,由(101)晶面的衍射峰半高宽数据计算得到各个试样的晶粒尺寸,结果表明  $\text{FePc}(\text{COOH})_8$  的加入没有改变  $\text{TiO}_2$  的晶型以及晶粒尺寸的大小。

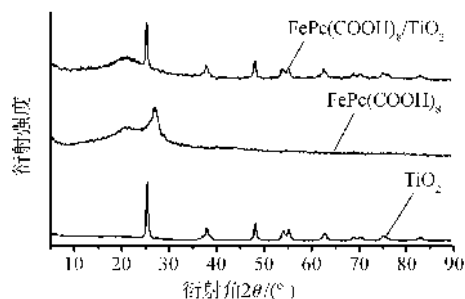


图 4  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{FePc}(\text{COOH})_8$  和  $\text{FePc}(\text{COOH})_8/\text{TiO}_2$  的 XRD 图

图 5 中为荧光光谱图,激发波长为  $373 \text{ nm}$ ,从图中可以看出,荧光强度的强弱顺序是  $\text{TiO}_2 > \text{FePc}(\text{COOH})_8/\text{TiO}_2 > \text{FePc}(\text{COOH})_8$ 。 $\text{TiO}_2$  和  $\text{FePc}(\text{COOH})_8$  之间有能量转移过程发生,这些过程减少了荧光的能量释放,导致荧光强度减弱。表明敏化后产物的电子空穴复合率降低,发生了荧光淬灭作用,进而提高了光催化效率。

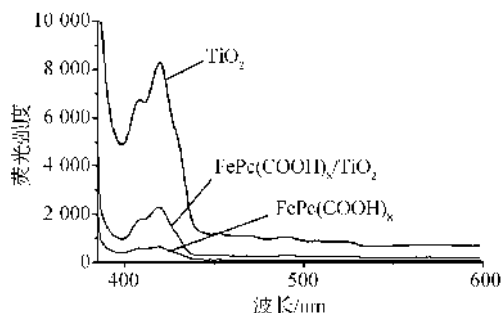


图 5  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{FePc}(\text{COOH})_8$  和  $\text{FePc}(\text{COOH})_8/\text{TiO}_2$  的荧光光谱图

紫外-可见漫反射光谱如图 6 所示, $\text{FePc}(\text{COOH})_8$  分别在紫外光区和可见光区出现一个峰,结合图 1 中的紫外光谱,这两个峰分别是 B 带和 Q 带的特征峰。从  $\text{FePc}(\text{COOH})_8/\text{TiO}_2$  的谱图中,可以对比出既有二氧化钛的特征峰也有八羧基酞菁铁在可见光区的特征峰,这表明八羧基酞菁铁已经和二氧化钛相结合,并且将二氧化钛的吸收光范围扩展到可见光区。另外,粗略比较敏化后二氧化钛的禁带宽度变窄也说明了光催化反应活性提高。

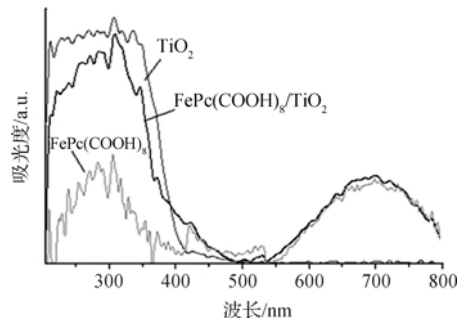


图 6  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{FePc}(\text{COOH})_8$  和  $\text{FePc}(\text{COOH})_8/\text{TiO}_2$  的 DRS 图

由图7可以看出,样品中 Ti2p 结合能是 $(458.5 \pm 0.2)$  eV(Ti2p<sub>3/2</sub>)和 $(464.2 \pm 0.3)$  eV(Ti2p<sub>1/2</sub>),对应的分离能是 5.7 eV<sup>[12]</sup>。从图7(a)中的 XPS 全谱可以看出 Ti, O 和 C 元素存在于 TiO<sub>2</sub> 中,而 Ti, Fe, O, N 和 C 存在于催化剂 FePc(COOH)<sub>8</sub>/TiO<sub>2</sub> 中。在图7(b)的 2p 区域内,在 710.7 eV 位置的峰归属于 Fe2p<sub>3/2</sub>,在 724.3 eV 位置的峰归属于 Fe2p<sub>1/2</sub>,表明在 FePc(COOH)<sub>8</sub> 中 Fe 元素存在的价态是 Fe<sup>3+</sup>。在图7(c)样品 FePc(COOH)<sub>8</sub> 的 O1s 光电子信号分离成了两个峰。第一个峰在 531.2 eV(羧基基团中的 C-OH 键),第二个峰在 532.0 eV

(C=O 键)。用 FePc(COOH)<sub>8</sub> 敏化 TiO<sub>2</sub> 后, O1s 的结合能从 531.2 eV 降低到 529.7 eV,这表明 FePc(COOH)<sub>8</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 之间存在明显的电子耦合作用,这种作用可能是 FePc(COOH)<sub>8</sub> 中的一 COOH 基团和 TiO<sub>2</sub> 表面上的一 OH 键之间形成的醚键。羧基基团促进了电子给体 FePc(COOH)<sub>8</sub> 和电子受体 TiO<sub>2</sub> 之间的电子耦合作用<sup>[13]</sup>。结合图7(d),分析 FePc(COOH)<sub>8</sub> 和 FePc(COOH)<sub>8</sub>/TiO<sub>2</sub> 中 N1s 的光电效应信号可以发现,其中至少存在两种化学性质不同的 N 元素,分别是在 FePc(COOH)<sub>8</sub> 中的 4-吡咯环和 4-氮杂环中的 N 元素。

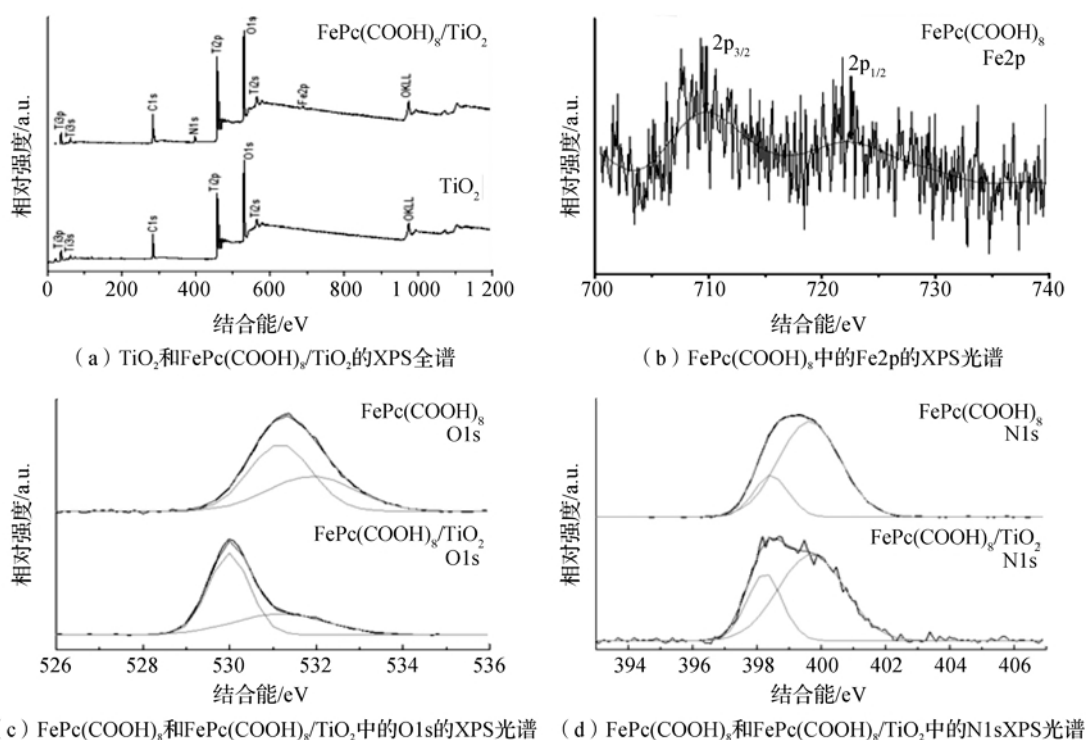


图7 样品的XPS谱图

## 2.2 光催化性能

由图8的对比图,任意时刻二氧化钛和八羧基酞菁铁的降解速率均低于 FePc(COOH)<sub>8</sub>/TiO<sub>2</sub>, 在 100 min 内 FePc(COOH)<sub>8</sub>/TiO<sub>2</sub> 降解率可达 96.9%,而其他两种光催化效率都很低,只为 29.6%和 24.8%。这可归因于二氧化钛只能吸收利用紫外光区的光,FePc(COOH)<sub>8</sub> 在溶液中容易发生团聚降低光催化效率。因此,八羧基酞菁铁敏化的二氧化钛不仅提高了光催化降解 RB 的效率,而且有效的将二氧化钛的吸收光范围扩展到了可见光区,这可做为有效利用太阳光光源的潜力材料。

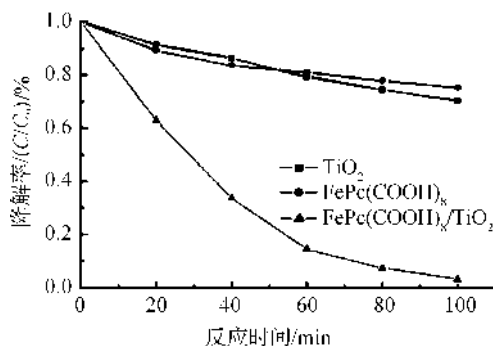


图8 催化剂降解 RB(6.5 mg/L)的降解图

表1 酞菁负载量的确定通过使用不同浓度的酞菁制备催化剂,设定  $C_0 = 5 \times 10^{-3}$  mol/L,分别以



1/3C<sub>0</sub>、1/2C<sub>0</sub>、C<sub>0</sub>、2C<sub>0</sub>、3C<sub>0</sub> 五个浓度制成不同酞菁负载量的催化剂并进行降解 RB 实验。实验结果表明,酞菁的浓度为 C<sub>0</sub> 时,降解效果最佳。当浓度小于 C<sub>0</sub> 时,二氧化钛表面上没有足够的酞菁量发挥光催化作用;当浓度大于 C<sub>0</sub> 时,对 RB 的光催化效果并没有随之成倍提高。由于酞菁属于大基团化合物,会在二氧化钛表面聚集,不能有效进行所有酞菁分子和二氧化钛之间的电子传递,从而光催化作用没有显著变化。

表 1 不同酞菁负载量制备光催化剂降解 RB

Pc 负载量	降解时间/min	降解率/%
1/3C <sub>0</sub>	100	75.55
1/2C <sub>0</sub>	100	82.32
C <sub>0</sub>	100	96.91
2C <sub>0</sub>	100	93.65
3C <sub>0</sub>	100	92.73

图 9 中光照时间为 100 min 时,各个染料废水的降解率分别为:96.96%、98.76%、84.65%、62.44%、75.06%。表 2 动力学曲线拟合表明此过程均符合一级反应动力学直线方程。由此可知,经八羧基酞菁铁敏化后二氧化钛对多种染料废水均有良好的光催化降解效果。

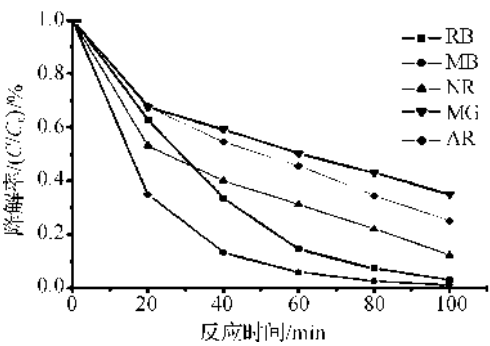


图 9 催化剂对不同有机染料的降解曲线

表 2 FePc(COOH)<sub>8</sub>/TiO<sub>2</sub> 对不同染料溶液的动力学方程及参数

Dye	Kinetics equation	$k/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$T_{1/2}/\text{min}$
MB	$y = -0.1403 - 0.04359x$	0.04359	0.9979	19.76
NB	$y = -0.0998 - 0.01901x$	0.01901	0.9887	15.90
MG	$y = -0.0980 - 0.00968x$	0.00968	0.9838	36.46
AR	$y = -0.0522 - 0.01302x$	0.01302	0.9946	71.60
RB	$y = -0.2531 - 0.03508x$	0.03508	0.9848	53.23

图 10 为光催化剂降解 RB 的回收循环利用图。实验结果表明经过 5 次循环利用之后,对 RB 的光催化降解率仍能达到 80% 以上,说明催化剂仍保持较好的光催化活性以及酞菁和二氧化钛之间相互作用力较强,不易脱落。

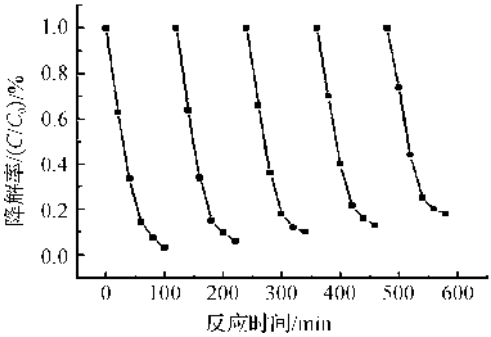


图 10 催化剂降解 RB(6.5 mg/L)的循环利用实验

3 反应机理探讨

以对 RB 的降解实验为例,对反应机理进行探讨。降解过程的发生是由于光照条件下发生电子跃迁,产生自由基,在自由基的作用下发生染料的降解反应。参考相关文献后,选取四种最可能存在的自

由基为研究对象,分别为·OH、O<sub>2</sub>·、电子、空穴。探索反应过程中出现的自由基,选取对应的四种自由基捕获剂,分别为叔丁醇、对苯醌、硝酸银、乙二酸四乙酸。催化剂 50 mg/L,罗丹明 B 为 6.5 mg/L。实验结果如图 11 所示。

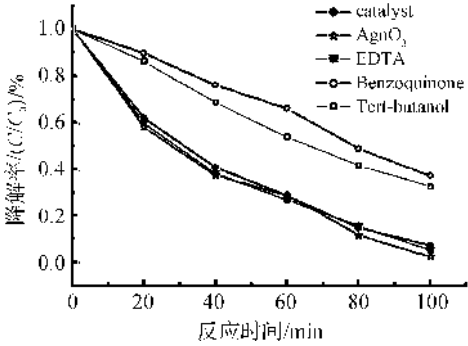


图 11 加入自由基捕获剂的降解图

实验结果表明,与不加自由基捕获剂的降解曲线相比较,硝酸银和乙二胺四乙酸自由基捕获剂的加入并没有减弱催化剂在可见光条件下对罗丹明 B 的降解作用。这表明在光催化过程中,没有明显检测到空穴和电子,或是它们的寿命极短,在捕获剂捕获之前就已经猝灭。同时,叔丁醇、对苯醌的对照试

验表明,光催化过程中明显产生了 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ ,由于自由基被叔丁醇、对苯醌部分捕获,导致光催化效果减弱。在可见光照射下,二氧化钛不易受到激发产生价带的电子跃迁至导带,同时在价带上留下空穴的反应。故推测反应机理如图12所示。

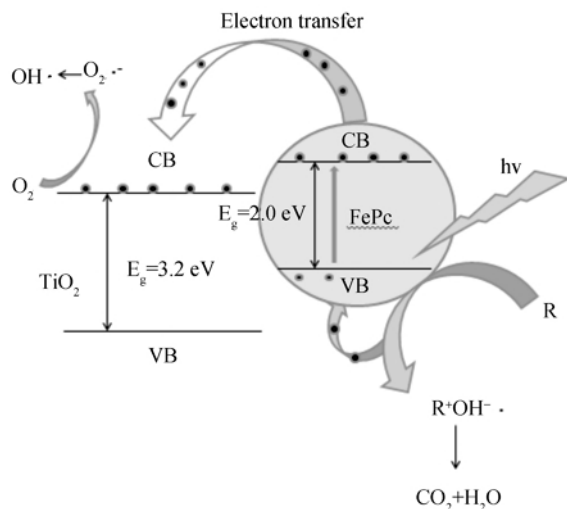


图12  $\text{FePc}(\text{COOH})_8/\text{TiO}_2$  在可见光条件下光催化降解有机染料机理示意图

在光催化过程中, $\text{TiO}_2$  作为电子媒介, $\text{FePc}$  为敏化剂。当用大于 400 nm 的光照射时, $\text{TiO}_2$  表面上的酞菁受到激发,通过能量转移产生 $^1\text{O}_2$ <sup>[14]</sup>,如图12所示。激发电荷从酞菁  $\text{FePc}$  的激发态通过电子转移到  $\text{TiO}_2$  的导带,而后不断聚集染料阳离子自由基( $\text{dye}\cdot^+$ )和  $\text{TiO}_2$  导带电子( $\text{e}_{\text{cb}}^-$ )。此外,溶解在溶液中的氧分子和单线态( $^1\text{O}_2$ )和导带电子( $\text{e}_{\text{cb}}^-$ )发生反应生成超氧阴离子自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ ),然后再质子化生成过氧自由基( $\cdot\text{HO}_2^-$ )进一步反应生成分解有机染料的强氧化剂羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )。酞菁在固体时为 p 型半导体,带隙宽度约为 2.0 eV<sup>[15-19]</sup>。因为  $\text{dye}\cdot^+$  自由基的氧化还原电势为 1.2 eV(vs NHE)<sup>[20-21]</sup>,它能氧化合适的底物(R)和还原染料。另外,二氧化钛能起到聚集表面  $\text{FePc}$  激发的电子作用, $\text{FePc}$  激发的电子转移到二氧化钛上,这些电子能促进活性氧物种的生成。除了这些活性氧物种之外,副产物  $\text{FePc}\cdot^+$  自由基阳离子能和底物 R 反应,促进 R 的光降解。

## 4 结 论

a) 本文以苯酸酐、六水合氯化铁、尿素、为原材料,钼酸铵为催化剂,以固体熔融法发生四聚合反应过程合成 2,3,9,10,16,17,23,24-八羧基酞菁铁。

b) 实验证实了经八羧基酞菁铁敏化后的二氧化钛  $\text{FePc}(\text{COOH})_8/\text{TiO}_2$  对亚甲基蓝、罗丹明 B、中性红、酸性红和孔雀石绿等有机染料均有良好的光催化降解效果。

c) 本文的研究体系中,光催化剂的制备方法简单,且在光催化性能测试过程中,无需外加自由基辅助剂既能对多种有机染料废水有良好的降解效果。光催化剂经过 5 次循环利用后,降解效果依然明显,表明催化剂稳定性好。

## 参考文献:

- [1] CHEN X, SELLONI A. Introduction: Titanium Dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) Nanomaterials[J]. Chemical Reviews, 2014,114(19):9281-9282.
- [2] CHAUKE V, NYOKONG T. Photocatalytic oxidation of 1-hexene using GaPc and InPc octasubstituted derivatives [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,2008,289(1):9-13.
- [3] NYOKONG T. Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines [J]. Coordination Chemistry Reviews,2007,251(13):1707-1722.
- [4] ALVES W, RIBEIRO A O, PINHEIRO M V B, et al. Quenching of photoactivity in phthalocyanine copper (II)-titanate nanotube hybrid systems[J]. The Journal of Physical Chemistry C,2011,115(24):12082-12089.
- [5] TAO X, MA W, ZHANG T, et al. A novel approach for the oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solutions mediated by iron tetrasulfophthalocyanine under visible light radiation[J]. Chemistry-A European Journal,2002,8(6):1321-1326.
- [6] DAI E, PANG W, ZHANG X F, et al. Synthesis and photophysics of  $\text{BF}_2$ -rigidified partially closed chain bromotetrapyrroles: near infrared emitters and photosensitizers[J]. Chemistry-An Asian Journal,2015, 10(6):1327-1334.
- [7] GHANI F, KRISTEN J, RIEGLER H. Solubility properties of unsubstituted metal phthalocyanines in different types of solvents[J]. Journal of Chemical & Engineering Data,2012,57(2):439-449.
- [8] SHARMAN W M, VAN LIER J E. A new procedure for the synthesis of water-soluble tri-cationic and-anionic phthalocyanines [J]. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines,2005,9(9):651-658.
- [9] ACHAR B N, LOKESH K S. Studies on polymorphic modifications of copper phthalocyanine[J]. Journal of Solid State Chemistry,2004,177(6):1987-1993.

- [10] LINSEBIGLER A L, LU G Q, Yates J T. Interfacial photochemistry, fundamentals and applications [J]. Chem Rev, 1995, 95(3): 735-758.
- [11] DENG L, WANG S, LIU D, et al. Synthesis, characterization of Fe-doped  $\text{TiO}_2$  nanotubes with high photocatalytic activity[J]. Catalysis Letters, 2009, 129(3/4): 513-518.
- [12] LIN L, HUANG X, WANG L, et al. Synthesis, characterization and the electrocatalytic application of prussian blue/titanate nanotubes nanocomposite [J]. Solid State Sciences, 2010, 12(10): 1764-1769.
- [13] CAMPBELL W M, BURRELL A K, Officer D L, et al. Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitized  $\text{TiO}_2$  solar cell[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2004, 248(13): 1363-1379.
- [14] SUN Q, XU Y. Sensitization of  $\text{TiO}_2$  with aluminum phthalocyanine: factors influencing the efficiency for chlorophenol degradation in water under visible light [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(28): 12387-12394.
- [15] SCHLETTWEIN D, KANEKO M, Yamada A, et al. Light-induced dioxygen reduction at thin film electrodes of various porphyrins [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1991, 95(4): 1748-1755.
- [16] MU J, SHAO C, GUO Z, et al. High photocatalytic activity of ZnO-carbon nanofiber heteroarchitectures [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(2): 590-596.
- [17] TANG C W. Two-layer organic photovoltaic cell [J]. Applied Physics Letters, 1986, 48(2): 183-185.
- [18] GALBAS M, BANASZCZYK A, DYRDA G, et al. Activity of phthalocyanine-sensitized  $\text{TiO}_2$ -anatase in photooxidation of sulfite ions [J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2015, 17(2): 64-69.
- [19] NICHOLLS D, LI R R, WARE B, et al. Scanning tunneling microscopy and density functional theory study on zinc (II)-phthalocyanine tetrasulfonic acid on bilayer epitaxial graphene on silicon carbide (0001) [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(18): 9845-9850.
- [20] SHINOHARA H, TSARYOVA O, Schnurpfeil G, et al. Differently substituted phthalocyanines: comparison of calculated energy levels, singlet oxygen quantum yields, photo-oxidative stabilities, photocatalytic and catalytic activities [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 184(1): 50-57.
- [21] CHAURE N B, CAMMIDGE A N, CHAMBRIER I, et al. A Tetrabenzotriazaporphyrin based organic thin film transistor: comparison with a device of the phthalocyanine analogue [J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2015, 4(4): 3086-3090.

## Study on Synthesis and Photocatalytic Property of $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ -Sensitized $\text{TiO}_2$

YOU Huimin, ZHAO Yanying

(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In this paper,  $\text{Fe}(\text{III})$  2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-phthalocyanine octacarboxylic acid [ $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ ] sensitized titanium dioxide which was synthesized by solid melting method was used to prepare  $\text{FePc}(\text{COOH})_8/\text{TiO}_2$  catalyst. The catalyst was characterized and its catalytic property was analyzed by a series of experimental methods such as UV, FT-IR, fluorescence, X-ray diffraction, UV-Vis diffuse reflectance, X-ray photoelectron spectroscopy and Nitrogen Adsorption-Desorption. Degradation kinetics of  $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ -sensitized  $\text{TiO}_2$  catalyst on methylene blue (MB), Rhodamine B (RB), neutral red (NR), acid red (AR) and malachite green (MG) aqueous solutions was studied under visible light. The results show that when  $t=100$  min, the photocatalyst exhibits good effects on degrading the four organic dyes. Dye degradation kinetics curve fitting shows that this photocatalytic degradation process complies with the first-order chemical reaction kinetics equation. The reaction rate constants are 0.04359, 0.03508, 0.01901, 0.01302  $\text{min}^{-1}$  and 0.00968  $\text{min}^{-1}$  for methylene blue, rhodamine B, neutral red, acid red, malachite green solutions, respectively.

**Key words:**  $\text{FePc}(\text{COOH})_8$ -sensitized  $\text{TiO}_2$ ; visible light catalysis; dye degradation; first-order reaction kinetics

(责任编辑: 许惠儿)