

四羟基苯基金属卟啉(MTHPP)/TiO₂的合成及其光催化活性的研究

钮金芬, 姚秉华¹⁾, 刘婷婷

(西安理工大学 应用化学系, 陕西 西安 710048)

摘要: 采用 Alder 法合成四羟基苯基卟啉, 并用四种醋酸盐: 醋酸锌, 醋酸镍, 醋酸铜, 醋酸钴与原卟啉合成了相应 4 种金属卟啉(MTHPP). 采用金属卟啉为敏化剂, 并与蒸汽热法制备的纯锐钛矿型 TiO₂ 作用, 得到相应的金属卟啉敏化 TiO₂ 复合光催化剂. 利用红外、紫外、SEM、和 XRD 对所得金属卟啉以及金属卟啉-TiO₂ 复合光催化剂进行了表征和分析. 结果表明, 所合成的金属卟啉均为目标化合物, 金属卟啉负载于 TiO₂ 表面, 未改变 TiO₂ 的晶型和形貌. 金属卟啉与 TiO₂ 之间存在氢键的作用力. 可见光降解亚甲基蓝(MB)实验结果表明, 用锌卟啉(ZnTHPP)敏化的复合催化剂性能最好, 复合催化剂性质稳定, 可重复使用多次.

关键词: 金属卟啉; TiO₂; 敏化; 亚甲基蓝; 光催化剂

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现 TiO₂ 电极光致分解水以来, 应用 TiO₂ 作为光催化剂一直是研究者的兴趣热点^[1]. 近年来, 随着环境污染的日益加重, 水中难降解有机物的处理成为污水处理领域中的难点, TiO₂ 以其稳定性高、无毒、易制备等优点, 成为解决环境污染问题的理想材料. 然而, 由于 TiO₂ 的禁带宽度为 3.2 eV, 对应的激发波长在 387 nm, 属于紫外光区, 而紫外光区在太阳能中只占了不足 5%, 而波长为 460 ~ 750 nm 的可见光占了太阳能中的 43%, 单纯纳米 TiO₂ 对太阳光的利用率很低. 为拓展 TiO₂ 的可见光吸收范围和提高其光催化效率, 研究者从掺杂改性、半导体复合和染料敏化等方面进行了大量研究, 并取得了一定效果^[2-6]. 其中, 应用金属卟啉配合物作为光敏化剂敏化 TiO₂ 形成新的复合光催化剂表现出优异的性能, 显示出了较好的应用前景^[7]. 然而在卟啉敏化 TiO₂ 的研究中, 众多的研究学者都将研究重点集中在了金属卟啉的周边环的修饰改性^[8-9], 对于中心的配位金属原子的种类对敏化的效果却研究很少, 而中心配位离子作为卟啉化合物的重要部分对于卟啉分子的吸光性能起着很重要的作用, 研究中

心配位离子的不同对敏化 TiO₂ 的效果影响为以后进一步研究合成高效光敏剂可以提供有益的思路和借鉴.

我们以吡咯、对羟基苯甲醛、金属醋酸盐为原料, 合成了 4 种四羟基苯基金属卟啉(MTHPP): 四羟基苯基卟啉锌、四羟基苯基卟啉铜、四羟基苯基卟啉镍和四羟基苯基卟啉钴(分别记作 ZnTHPP、CuTHPP、NiTHPP 和 CoTHPP), 结构式如图 1 所示. 利用蒸汽热法制备了 TiO₂, 并采用金属卟啉为

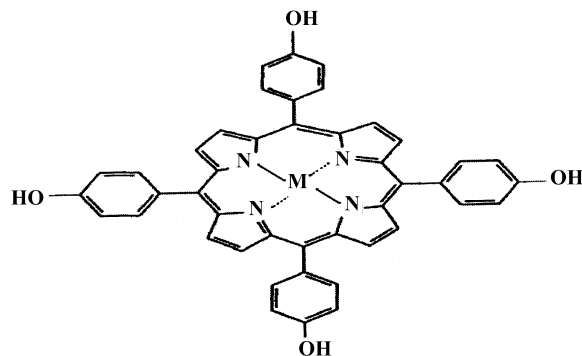


图 1 MTHPP 结构式图

Fig. 1 Structure of MTHPP

(M = Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Co²⁺)

收稿日期: 2011-07-15; **修回日期:** 2011-08-20.

基金项目: 陕西省科技计划项目(2011K103-02); 教育部博士点基金(20096118110008); 西安市科技创新计划(CXY09025);

西安理工大学优秀博士学位论文研究基金项目(108、1211005); 西安理工大学青年科学研究计划项目(108、1211011).

作者简介: 钮金芬, 女, 生于 1980 年, 博士生.

1) 通讯联系人, E-mail: bhayao@xaut.edu.cn.

敏化剂制备了金属卟啉/ TiO_2 复合催化剂, 通过红外光谱、紫外-可见光谱、XRD 和 SEM 等对金属卟啉及其 TiO_2 复合光催化剂进行表征和分析, 以亚甲基蓝(MB)为模型降解物研究了不同金属卟啉/ TiO_2 复合催化剂中配位金属离子种类及与 TiO_2 表面的结合方式等对 TiO_2 光催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂硫酸钛, 苯甲醛, 吡咯(用前重蒸)均为分析纯; 层析柱所用硅胶, 青岛海洋化工厂(粒径 $0.071 \sim 0.050 \text{ mm}$); 蒸馏水, 自制。光催化反应装置, 自制。

采用 XRD-7000S 型 XRD($\text{Cu K}\alpha$ 辐射)对样品进行晶相分析, 管流 40 mA , 管压 40 kV , 扫描速度 $5(^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$; JSM-6700F 型高分辨 SEM 观察样品的形貌和粒径大小; 采用 Shimadzu FTIR 8000(KBr 压片)红外光谱仪进行样品的结构分析; UV-2102PC 型紫外可见分光光度计; 紫外-可见漫反射光谱(DRS)的测量在 TU-1901 型(普析通用公司)紫外-可见光谱仪上进行, 漫反射谱测量时用 BaSO_4 做参比。

1.2 四羟基苯基卟啉(THPP)的合成

四羟基苯基卟啉(THPP)的合成按照 Alder 法并且加以改进。量取 240 mL 丙酸, 对羟基苯甲醛 6.5 g , 敞口加热至回流, 量取新蒸吡咯 4.3 mL , 用恒压漏斗缓慢滴加, 5 min 内滴加完毕, 加完后继续回流 1.5 h 。冷却至室温, 加 100 mL 甲醇, 有紫色固体析出, 冰浴冷却, 静置 0.5 h , 抽滤, 用适量甲醇洗涤滤饼至滤液无色。再将固体溶解入二氯甲烷: 甲醇 = $1: 1$ 的混合液中, 静置过夜, 抽滤, 干燥。得到紫色晶体, 过(粒径 $0.071 \sim 0.050 \text{ mm}$)层析柱纯化, 三氯甲烷为淋洗液, 产率 $> 10\%$, 熔点 $\text{mp} > 300^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 四羟基苯基金属卟啉(MTHPP)配合物的合成

四羟基苯基卟啉锌的制备 称取 THPP 0.1064 g , 乙酸锌 0.5054 g , 用玛瑙研钵将其进行研磨 30 min , 将混合后粉体倒入三口烧瓶中, 并加入 50 mL DMF, 加热回流 45 min 。趁热倒入两倍体积的冰水中, 于 -4°C 静置一夜。后将静置好的溶液进行抽滤。得紫色物质 0.3616 g 。产率为 71.54% , 记为 ZnTHPP 。

按照同样的方法, 将四羟基苯基卟啉与醋酸

钴, 醋酸镍, 醋酸铜按相同方法可得到四羟基苯基卟啉与 Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 金属离子形成的配合物, 即四羟基苯基卟啉钴(CoTHPP), 四羟基苯基卟啉镍(NiTHPP), 四羟基苯基卟啉铜(CuTHPP), 其对应产率分别为 57.75% , 60.0% 和 60.09% 。

1.4 TiO_2 的制备

采用蒸汽热法^[10]制备 TiO_2 : 将 4.32 g $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 加入到装有 10 mL 水的 25 mL 内胆, 待固体充分溶解后, 小心地置于装有 20 mL 蒸馏水的内衬有聚四氟乙烯的高压反应釜(100 mL)中密封, 在 180°C 下水热反应 24 h 。待反应釜冷却至室温后取出反应产物, 真空抽滤、用去离子水清洗(以 BaCl_2 溶液检验 SO_4^{2-} 的存在), 反复进行多次, 直至滤液呈中性, 最后用无水乙醇清洗 2 次, 于 80°C 干燥。

1.5 金属卟啉/ TiO_2 的制备

在 50 mL 双口烧瓶中加入 50 mL 0.4 g/L ZnTHPP 乙醇溶液, 再加入 0.5 g 经干燥处理过的 TiO_2 , 130°C 下回流 45 min 。减压旋转蒸干溶剂, 将瓶壁上附着的固体一并收集并在玛瑙研钵中研磨, 于 80°C 干燥 30 min 即得到相应的催化剂, 记 ZnTHPP/TiO_2 , 负载量为 0.4 mg/g (金属卟啉的质量/ TiO_2 的质量), 用类似方法制备其它相同负载量金属卟啉敏化催化剂, 分别记为 CoTHPP/TiO_2 , NiTHPP/TiO_2 , CuTHPP/TiO_2 。

1.6 光催化降解试验

采用自制的光催化反应装置进行光催化试验。整个催化装置四周避光, 采用 Xe 灯(150W)为光源, 光源与降解液距离为 20 cm 。试验时, 在反应器中加入 50 mL 质量浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液和一定量的催化剂在无光照下鼓气 10 min , 待吸附达到平衡, 打开氙灯光源, 开始计时, 每隔 20 min 取样, 在紫外-可见分光光度计上测定波长 650 nm 处吸光度, 以亚甲基蓝的降解率 η 表征该催化剂的活性。降解率的计算: $\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$ 。其中, A_0 : 染料溶液在反应体系中避光吸附 10 min 后的吸光度值, A_t : 反应时间为 t 时染料溶液的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 金属卟啉的红外光谱分析

图 2 为四羟基苯基卟啉(THPP)与 4 种金属卟啉(MTHPP)的红外光谱, $1501 \sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ 处归

属于卟啉环上的 C = C, CH = N 的吸收峰, 1 096 cm⁻¹左右为卟啉环骨架伸缩振动, 在 1 237 cm⁻¹处

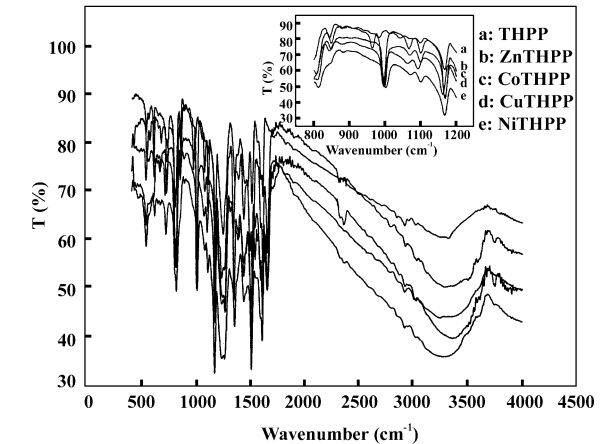


图 2 THPP 与 MTHPP 的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of THPP and MTHPP

为 PhC-O 的吸收, 3 118 cm⁻¹处的宽、弱吸收为酚羟基分子间形成氢键后的吸收峰, 配位前后这些数据变化不大。

四羟基苯基卟啉在 3 322 cm⁻¹处弱的肩峰为吡咯环上的 N - H 键的伸缩振动吸收, 面内摇摆出现在 966. 3 cm⁻¹处, 形成配合物后, 两个特征吸收峰消失, 从图 2 中插图中比较四羟基苯基卟啉与四种金属卟啉的红外光谱图, 966. 3 cm⁻¹的峰在四种金属卟啉中消失, 而分别在 997. 1 cm⁻¹ (ZnTHPP)、1 003. 2 cm⁻¹ (CoTHPP)、1 001. 0 cm⁻¹ (CuTHPP) 和 1 00 4. 8 cm⁻¹ (NiTHPP) 出现新的吸收峰, 这是

N - M 键的敏感峰, 说明氮原子上氢被金属离子取代, 形成了金属卟啉。

2.2 紫外-可见光谱分析

图 3 为 TiO₂ 被四种金属卟啉(ZnTHPP、CoTH-

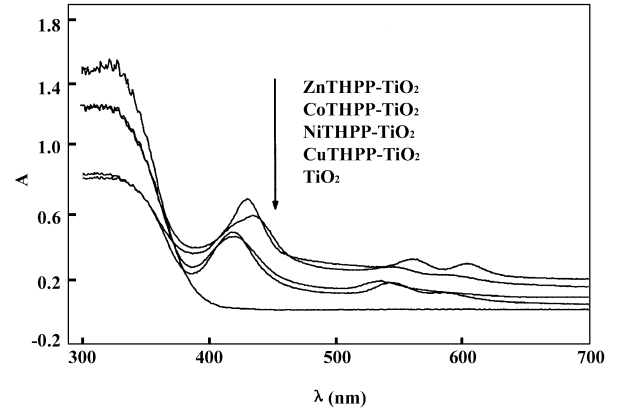


图 3 不同光催化剂的漫反射图

Fig. 3 UV-Vis diffraction spectra of different photocatalysts

PP、NiTHPP、CuTHPP) 敏化后的紫外-可见漫反射图谱。从图 3 可看到, 与纯 TiO₂ 的固体紫外可见吸收曲线相比, 金属卟啉的存在对 TiO₂ 的禁带宽度并未造成显著的改变, 只是在可见光区域对应的出现不同数目的吸收峰, 被金属卟啉修饰后的 TiO₂ 所有样品对可见光均有不同程度的吸收, 在可见区域都出现了 2 - 3 个吸收峰, 并且各样品之间的吸收峰强度均不相同, 说明金属卟啉负载于 TiO₂ 的表面。为了说明金属卟啉分子负载于 TiO₂ 前后紫外-可见光吸收变化, 表 1 选择对比各种金属卟啉的乙

表 1 MTHPP 和 MTHPP /TiO₂ 的紫外-可见吸收光谱数据

Table 1 UV-vis spectra data of MTHPP and MTHPP/TiO₂

Q -band (nm)		Soret -band (nm)	
ZnTHPP	426	561	600
ZnTHPP/TiO ₂	430	566	606
CoTHPP	429	545	586
CoTHPP/TiO ₂	435	549	593
CuTHPP	419	541	582
CuTHPP/TiO ₂	420	547	590
NiTHPP	419	530	
NiTHPP/TiO ₂	420	536	

醇溶液(c = 4 mg/L) 和样品固体的紫外-可见漫反射吸收光谱数据。

从表 1 中数据可以看出, 金属卟啉吸附在 TiO₂ 表面后, 与溶液条件下相比, Soret 带和 Q 带的吸收峰均出现不同程度的红移. 4 种金属卟啉的 Soret 带

红移值分别为 4、6、1 和 1 nm. 说明 4 种金属卟啉与 TiO₂ 发生作用, 并且相互作用的强度不同, Co-THPP 与 TiO₂ 作用较其它 3 种金属卟啉要强一些。

Nuzeeruddin 等曾经^[11]报道 ZnTCPP(四羧基苯基卟啉锌) 吸附在 TiO₂ 表面后 Soret 带和 Q 带红移

的原因是由于纳米 TiO_2 的 d^0 组态 $\text{Ti}(\text{IV})$ 空位的 dz^2 轨道与 ZnTCPP 分子的 $3au$ 最高占据轨道(HOMO)轨道之间发生配合作用形成 $\text{C}-\text{O}-\text{Ti}$ 键, 导致染料分子的电子云密度减少, 使染料分子的最低空轨道(LUMO)能级降低.

可以推测四羟基苯基金属卟啉(MTHPP)分子上的羟基($-\text{OH}$)与 TiO_2 表面存在的羟基($-\text{OH}$)之间发生氢键作用, 同样有可能形成 $\text{C}-\text{O}-\text{Ti}$ 键, 导致染料分子的电子云密度减少, 使染料分子的最低空轨道(LUMO)能级降低.

2.3 XRD 表征

分析 4 种 $\text{MTHPP}/\text{TiO}_2$ 催化剂, 测试其 XRD 谱并与纯 TiO_2 比较, 结果见图 4 所示. 图 4 曲线 a 为蒸汽热法合成 TiO_2 的 XRD 谱线, 可以看出, 实验所制备的 TiO_2 催化剂具有纯锐钛型 TiO_2 的晶型^[12], 锐钛矿相 TiO_2 的特征 2θ 角为: 25.4° , 37.8° , 48.1° , 53.9° , 55.2° 及 62.8° , 其峰位与标准 PDF 卡(89-4921)一致. 图 4 曲线 b, c, d, e 对应为四种金属卟啉敏化后的 $\text{MTHPP}/\text{TiO}_2$ 催化剂的 XRD 谱线, 和纯锐钛矿型 TiO_2 相比它们都具有相同的衍射峰, 表明 4 种金属卟啉催化剂负载于 TiO_2 表面后并没有改变 TiO_2 的晶型, 复合催化剂中

TiO_2 仍以四方晶系锐钛矿结构形式存在, 并且 4 种复合催化剂和纯 TiO_2 相比衍射峰的宽度都未发生

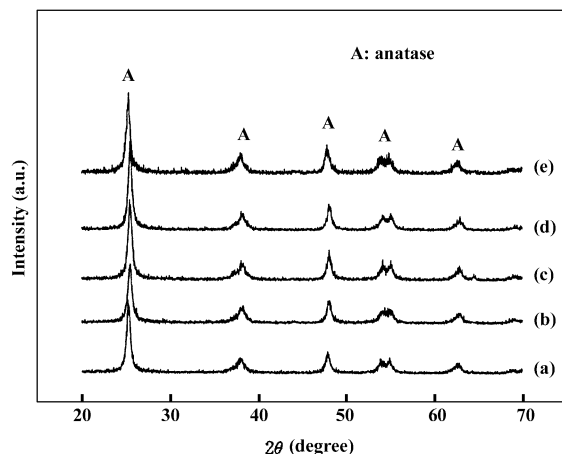


图 4 不同光催化剂的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns recorded for different photocatalysts

(a) TiO_2 ; (b) $\text{ZnTHPP}/\text{TiO}_2$; (c) $\text{CoTHPP}/\text{TiO}_2$;
(d) $\text{CuTHPP}/\text{TiO}_2$; (e) $\text{NiTHPP}/\text{TiO}_2$

变化, 说明用金属卟啉敏化 TiO_2 后, 并未改变催化剂的晶粒大小.

2.4 形貌分析

为了研究金属卟啉负载于 TiO_2 之后对其形貌的影响, 我们选择纯 TiO_2 和 $\text{ZnTHPP}/\text{TiO}_2$ 进行了扫描电镜分析, 结果如图 5 所示. 其中图 5-a 是纯

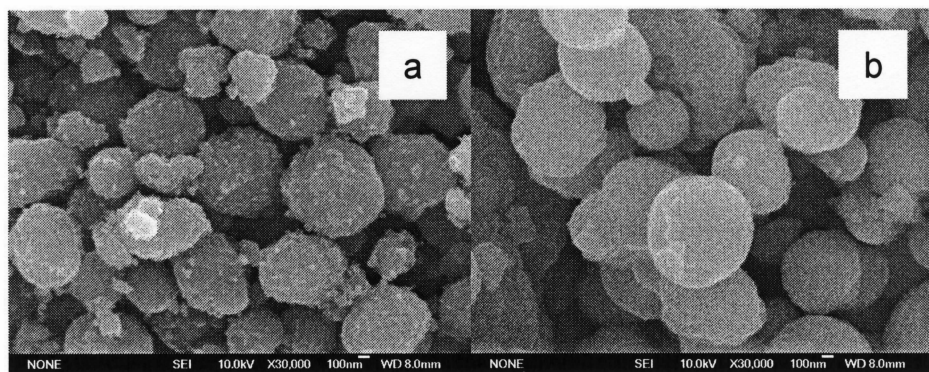


图 5 光催化剂的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of TiO_2 photocatalysts

TiO_2 的 SEM 图, 从图中可以看出实验所制备的 TiO_2 为一些球形和近似球形的颗粒. 图 5-b 是 $\text{ZnTHPP}/\text{TiO}_2$ 样品的 SEM 图, 对照图 5-a 可以看出, 样品中由于卟啉的用量很少, 所以并未发现其金属卟啉的存在, TiO_2 表面负载金属卟啉(ZnTHPP)后, 对其粒径形貌和大小都没有造成改变. 但是负载金属卟啉后 TiO_2 表面比负载前 TiO_2 的表面光滑, 这可能是由于在负载金属卟啉的过程中,

TiO_2 需要在含有金属卟啉的有机溶剂中回流, 在此过程中有机溶剂的润洗作用将 TiO_2 粗糙表面变得光滑.

2.5 光催化降解实验

采用亚甲基蓝降解体系来评价样品的光催化活性. 图 6 为 TiO_2 及合成的系列催化剂在可见光下($\lambda > 420 \text{ nm}$)光催化降解亚甲基蓝溶液吸光度随时间的变化曲线. 结果表明, 金属卟啉负载 TiO_2 在可

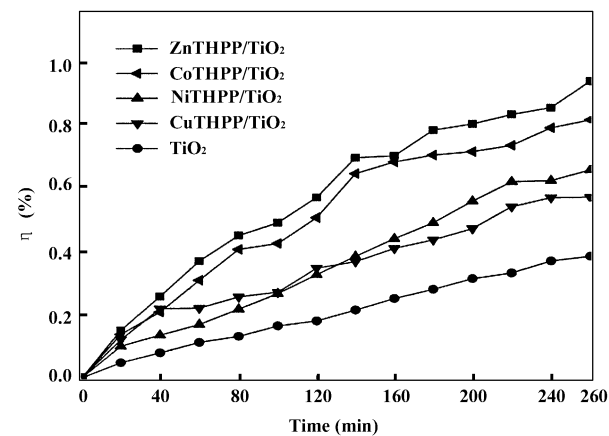


图 6 不同样品光催化降解亚甲基蓝的降解率图
Fig. 6 Photocatalytic degradation of methylene blue (MB) over different samples

见光下的光催化活性明显高于纯 TiO₂, 不同金属卟啉对亚甲基蓝溶液的降解情况不一样, 其中催化剂 ZnTHPP/TiO₂ 降解效果最好, 260 min 的降解率为 93.5%, 其次为 CoTHPP/TiO₂. 分析认为: 不同的金属卟啉敏化后的 TiO₂ 表现出不同的催化效果主要是由于它们具有不同的吸光系数, 对于浓度均为 4 mg/L 的金属卟啉乙醇溶液, 四种金属卟啉在 420 nm 处的摩尔吸光系数分别为: $\varepsilon_{\text{ZnTHPP}, 420 \text{ nm}} = 1.5304 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\varepsilon_{\text{CoTHPP}, 420 \text{ nm}} = 1.4426 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\varepsilon_{\text{NiTHPP}, 420 \text{ nm}} = 1.4322 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\varepsilon_{\text{CuTHPP}, 420 \text{ nm}} = 1.4368 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ZnHTPP 在同类型的金属卟啉中摩尔吸光系数最大, 表明在相同条件下吸光能力最强, 从而在和 TiO₂ 复合后表现出最优的降解效果.

为了测定光催化剂的稳定性, 选取 ZnHTPP/TiO₂ 光催化剂重复使用降解亚甲基蓝. 图 7 为该光催化剂重复使用 6 次对亚甲基蓝在 260 min 的降解

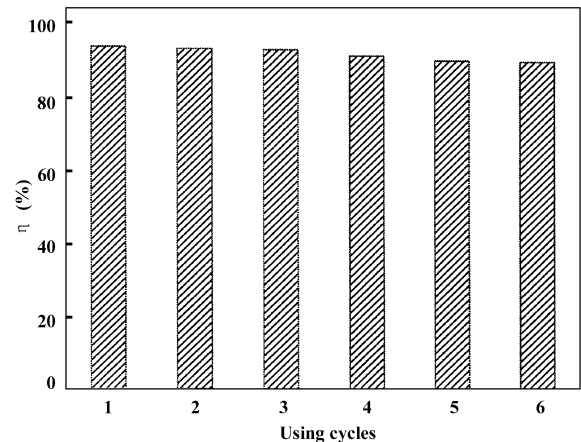


图 7 ZnTHPP/TiO₂ 光催化剂重复使用降解率图
Fig. 7 Cycling degradation graph using ZnTHPP/TiO₂ as photocatalyst

率. 可以看出, 催化剂重复使用 6 次后, 催化效率几乎无变化, 说明复合光催化剂性质稳定, TiO₂ 与金属卟啉之间的结合很牢固, 催化剂寿命较长.

2.6 光催化降解机理

通常认为染料敏化机理为染料受光照射后将电子转移到 TiO₂ 导带上, 从而将 TiO₂ 的吸收光谱由紫外区拓展到可见光区^[13], 金属卟啉光敏化 TiO₂ 的降解亚甲基蓝溶液主要是通过以下途径进行氧化反应: 吸附在 TiO₂ 颗粒表面的金属卟啉即是光生电子的贡献者 (doner) 又是光生电子的传递者 (transmitter). 首先金属卟啉吸收可见光, 生成光生电子, 自身成为激发态的金属卟啉分子 MTHPP⁺, 激发态的卟啉又将电子传递至 TiO₂ 的导带上, 导带上的电子与水中的溶解氧反应生成 $\cdot \text{O}_2^-$, $\cdot \text{O}_2^-$ 通过一系列反应产生氧化性极强的 $\cdot \text{OH}$, $\cdot \text{OH}$ 能够氧化催化剂表面吸附的亚甲基蓝^[14], 降解机理如图 8 所示. 结合红外知识^[15]可知, TiO₂

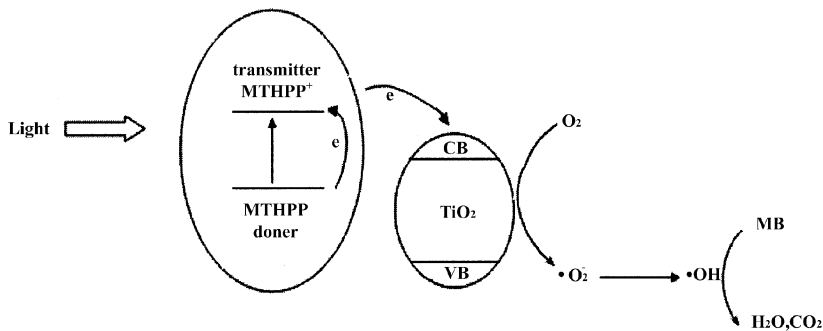


图 8 MTHPP/TiO₂ 光催化剂降解机理
Fig. 8 Photocatalytic mechanism under visible light of MTHPP/TiO₂ photocatalyst

表面存在羟基,可以和卟啉周边环上的-OH 之间形成氢键, TiO_2 表面配合形成的 C-O-Ti 键为染料分子和 TiO_2 之间的电子转移提供通道,加速了染料分子向 TiO_2 导带注入电子的速度,从而加速了光催化氧化还原反应的速度. 在四种金属卟啉中, ZnTHPP 的摩尔吸光系数最大,对可见光的吸收能力最强,从而在四中金属卟啉中表现出最好的降解效果.

3 结 论

实验所制备四羟基苯基卟啉 (THPP) 及其金属配位化合物 (MTHPP) 均为目标产物,与锐钛矿 TiO_2 复合后并未改变 TiO_2 的禁带宽度、晶型及表面形貌,而是以弱相互作用力氢键负载于 TiO_2 表面,使复合催化剂能够吸收可见光;在可见光下光催化降解亚甲蓝的研究表明,金属卟啉中的中心离子种类对光催化效果有着显著的影响,由于不同金属卟啉的摩尔吸光系数不同,从而表现出对亚甲基蓝不同的降解效果, ZnHTPP 在同类型的金属卟啉中摩尔吸光系数最大,所以 $\text{ZnHTPP}/\text{TiO}_2$ 复合催化剂表现出最优的降解效果. 金属卟啉/ TiO_2 复合催化剂性能稳定,可多次重复利用,有望应用于实际的废水处理中.

参考文献:

- [1] Akira Fujishima, Kenichi Honda. *Nature* [J], 1972, **238**: 37-38
- [2] a. Ma Y F, Zhang J L, Tian B Zh, *et al. Journal of Hazardous Materials* [J], 2010, **182**(1-3): 386-393
b. Zhang Jin-ling (张金岭), Bao Xu-chen (鲍旭晨), Dai Xiao-dong (代晓东), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2009, **23**(6): 574-578
c. Qu Yi-chun (屈宜春), Jing Li-qiang (井立强), Lin Jing-sheng (林景升), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2009, **23**(4): 357-361
- [3] a. Chong L W, Chien H T, Lee Y L. *Journal of Power Sources* [J], 2010, **195**(15): 5 109-5 113
b. Yang Xi-kun (杨喜昆), Hu Xian-zhi (胡显智), He Bin (何 兵), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2009, **23**(4): 366-371
- [4] Wang Zhi-yu (王智宇), Chen Hai-feng (陈海锋), Zhao Bin (赵 彬), *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2008, **37**(suppl. 2): 402-405
- [5] Diwald O, Thompson T L, Goralski E G, *et al. J. Phys.*

- Chem. B* [J], 2004, **108**: 52-57
- [6] Sun Xiu-yun (孙秀云), Li Xin (李 欣), Duan Chuan-ling (段传玲), *et al. Chin. J. Inorg. Chem. (无机化学学报)* [J], 2007, **23**: 517-521
- [7] Lu Xiang-fei (吕向菲), Li Jun (李 珺), Wang Chen (王 晨), *et al. Chemical Journal of Chinese University* (高等学校化学学报) [J], 2010, **31**(7): 1 391-1 397
- [8] Wang Ch, Yang G M, Li Jun, *et al. Dyes and Pigments* [J], 2009, **80**(3): 321-328
- [9] Kathiravan A, Renganathan R. *Journal of Colloid and Interface Science* [J], 2009, **331**(2): 401-407
- [10] Yang Jing (杨 静) Deng An-ping (邓安平), Huang Ying-ping (黄应平), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2009, **23**(2): 178-184
- [11] Nuzeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, *et al. J. Am. Chem. Soc.* [J], 1993, **115**: 6 382-6 390
- [12] Zhang H Z, Finnegan M, Banfield J F. *Nano Lett.* [J], 2001, **1**(2): 81-85
- [13] Zhao Feng-wei (赵凤伟), Song Han (宋 寒), Shang Jing (尚 静), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2010, **24**(4): 372-377
- [14] Yang J, Chen C C, Ji H W, *et al. J. Phys. Chem. B* [J], 2005, **109**: 900-907
- [15] Lin Hua-xiang (林华香), Wang Xu-xu (王绪绪), Fu Xian-zhi (付贤智). *Progress in Chemistry* (化学进展) [J], 2007, **19**(5): 665-670

Preparation and Photocatalytic Activity Study of Meso-tetrakis (4-Hydroxyphenyl) Porphyrin(MTHPP) / TiO₂ Composites

NIU Jin-fen¹, YAO Bing-hua¹, LIU Ting-ting¹

(1. Department of Applied Chemistry, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The original porphyrin of meso-5, 10, 15, 20-tetra(4-hydroxyphenyl) porphyrin(THPP) was synthesized by Alder method. Four metal porphyrin complexes of original porphyrin with Zn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ were synthesized by the method of room temperature solid state synthesis, denoted as MTHPP. Using four kinds of metal porphyrin(MTHPP) as sensitizer, anatase TiO₂ samples prepared by stream method were impregnated with metal porphyrin to form MHTPP/TiO₂ composite photocatalysts. The photocatalysts were characterized by IR, VU-Vis, SEM, and XRD. The results showed that the crystal structure and morphology of TiO₂ were not effected by the exist of porphyrin on its surface. The photocatalytic activity of MHTPP/TiO₂ composite photocatalysts were investigated by carrying out the photodegradation of methylene blue(MB) in aqueous suspension and under visible light. The degradation test results show that ZnTHPP/TiO₂ composite exhibited the best performance among the four composite catalysts. The photocatalysts show good stability under irradiation conditions and they continued to maintain good photocatalytic activity also after several cycles.

Key words: metal porphyrin; TiO₂; sensitize; methylene blue; photocatalysts