

羧基苯基卟啉的合成及其复合物的光催化性能

王禹婷*, 陈 辉, 李艳婷, 林万明*

(山西电子科技学院 新能源与材料工程学院, 山西 临汾 041000)

摘要: 卟啉具有较强的结构可修饰性和可见光吸收能力, 被广泛应用于新型光催化剂和光敏剂的设计研究中. 但是, 不同结构的卟啉材料催化活性差异较大, 且卟啉单体催化稳定性较差, 无法充分发挥出高效的光催化活性. 为探究影响卟啉光催化活性产生差异的本征原因以及增强卟啉在光催化过程中的稳定性, 我们设计合成了三种不同分子结构的羧基卟啉 TCPP、TmCPP 和 H₈OCPP. 实验结果表明, H₈OCPP 催化剂光催化产氢速率为 4 111 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 远高于另外两种羧基卟啉. 利用胺基与羧基间的静电相互作用, 将 g-C₃N₄ 和 TDPP 负载于 H₈OCPP 表面, 大幅提高了羧基卟啉的光催化稳定性. 强极性羧基基团数目的增加, 有利于卟啉分子光生空穴-电子的分离, 提升光催化分解水产氢性能, 另外胺基修饰分子的引入提高了羧基卟啉在催化反应体系中的稳定性和催化活性.

关键词: 光催化; 羧基卟啉; 复合材料

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.05.005

能源危机与环境污染是人类社会可持续发展过程中面临的两大难题. 光催化技术可将太阳能直接转化为可利用能源, 同时实现环境污染的有效治理^[1]. 卟啉是含有大共轭体系的杂环化合物, 具有较强的结构可修饰性和可见光吸收能力, 被广泛应用于新型光催化剂和光敏剂的设计开发研究中^[2-3]. 就底层设计来讲, 卟啉分子的本征光化学物理性质仍是决定各种卟啉基催化材料性质的主要因素. 所以通过引入不同取代基团来调节卟啉分子的物理化学性质一直是卟啉研究的主要内容^[4], 卟啉的 meso 位引入不同基团取代的卟啉光催化分解水产氢活性存在很大差异. 不同取代基卟啉分子的电子分布以及分子偶极矩对其本身的光催化性能有显著影响^[5]. 羧基作为较强的吸电子基团, 其数量及位置对卟啉分子整体结构的物理化学性能都有很大的差异, 而且羧基相对于其他官能团来讲具有更好的亲水性. 因此在光解水体系中, 羧基卟啉会具有更好的分散性, 能促进光催化反应的进行^[6-7]. 因此, 我们设计合成了三种不同结构的羧基卟啉, 分别为 TCPP、TmCPP 和 H₈OCPP, 通过光催化产氢性能结果, 可

进一步掌握卟啉分子偶极矩与其光催化性能之间的构效关系, 理解取代基团对卟啉光催化析氢活性的影响机制, 为卟啉本征光催化活性的调控提供新的思路. 另外, 在考虑卟啉本征因素的同时, 利用非共价键或共价键将卟啉与有机、无机半导体进行复合^[8-12], 能够加速电荷转移和提高电子传输速率^[13]. 我们通过向体系中加入含共轭结构的无机聚合物 (g-C₃N₄) 和有机胺分子 (TDPP) 作为模板剂, 以期通过胺基与羧基间的强静电相互作用构建高稳定性的卟啉聚合物, 进一步提高光催化产氢性能.

1 实验部分

使用 Gaussian 09 程序包中的 DFT 方法 (B3LYP/6-31G(d)) 对卟啉分子结构进行了优化, 并在优化结构基础上计算分子偶极矩. 莫特-肖特基曲线测试使用的是上海辰华仪器的 CHI-660E 电化学工作站, 其中参比电极为 Ag/AgCl, 电解液为 0.1 mol·L⁻¹ 的 Na₂SO₄ 溶液. 光催化性能测试是由北京泊菲莱的 Perfectlight/Labsolar 6A 光催化系统以及福立分析仪器的 Fuli GC9790 气相色谱仪组合测试

收稿日期: 2024-05-22; 修回日期: 2024-08-13.

基金项目: 山西省教育厅高等学校科技创新项目 (2023L455, 杂化锌电池钴基多功能阴极材料的可控制备及储能特性研究) (Science and Technology Innovation Project of Higher Education Department of Shanxi Province (2023L455, Controllable preparation and energy storage performance of cobalt based multifunctional cathode materials for hybrid zinc batteries)).

作者简介: 王禹婷 (1996-), 女, 硕士, 助教, 主要从事光催化分解水产氢研究. E-mail: 16622892893@163.com (Wang Yu-ting (1996-), female, master, assistant professor, mainly engaged in research of photocatalytic water splitting for hydrogen production. E-mail: 16622892893@163.com).

* 通信联系人, E-mail: 16622892893@163.com; linwm1970@126.com.

获得. 300 W 氙灯光源为北京中教金源科技的 CEL-HXF300. 紫外可见吸收光谱由 Hitachi TU-1950 紫外-可见分光光度计进行测定.

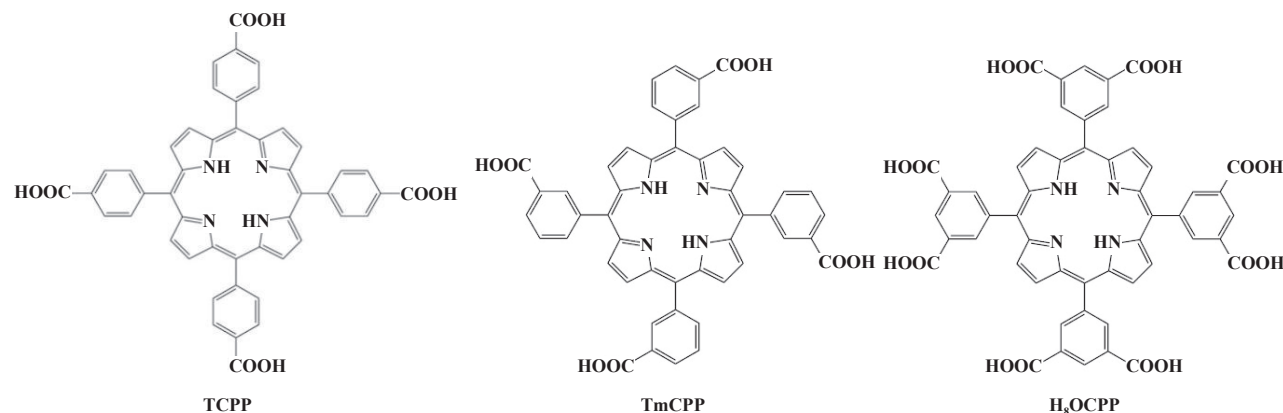


图 1 TCPP、TmCPP 与 H_8OCPP 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure diagram of TCPP, TmCPP and H_8OCPP

5,10,15,20-四(4-羧基苯基)卟啉(TCPP)^[14]: 对甲酰基苯甲酸甲酯(1.04 g)和吡咯(470 μL) 在丙酸溶剂中避光回流 12 h. 反应结束后, 进行抽滤处理, 用四氢呋喃、甲醇、乙酸乙酯进行冲洗, 除去杂质, 得到的样品在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干. 将所得样品(0.75 g)与四氢呋喃(25 mL)和甲醇(25 mL)混合, 加入到 KOH(2.63 g)水溶液中, 85 $^{\circ}\text{C}$ 回流 12 h 后冷却至室温, 除去溶液中的四氢呋喃与甲醇, 用 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 酸化溶液, 至不再出现沉淀, 离心洗涤样品至 pH 值为中性, 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干, 得到紫色产物 TCPP.

5,10,15,20-四(3-羧基苯基)卟啉(TmCPP): 将 3-甲醛苯甲酸甲酯(1.04 g)和吡咯(470 μL) 在丙酸溶剂中避光回流 12 h, 抽滤反应溶液, 用甲醇、四氢呋喃、乙酸乙酯对滤出的固体进行冲洗, 除去杂质, 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干. 将得到的样品(0.75 g)与四氢呋喃(25 mL)、甲醇(25 mL)混合, 加入 KOH(2.63 g)水溶液中, 回流 12 h 后冷却至室温, 除去溶液中的四氢呋喃与甲醇, 用 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 酸化溶液, 将固体离心洗涤, 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干, 得到紫色产物 TmCPP.

5,10,15,20-四(3,5-二羧基苯基)卟啉(H_8OCPP)^[15]: 室温下, 在 100 mL 二氯甲烷中加入 5-甲酰基间苯二甲酸二甲酯(Dimethyl 5-formylisophthalate, 1.6 g)和吡咯(470 μL), 无氧避光条件下, 搅拌 15 min, 加入三氟化硼乙醚(0.34 mL), 反应 60 min, 加入四氯对苯醌(1.2 g), 搅拌 30 min 后静置, 旋蒸除去二氯甲烷, 得到黑色固体. 用色谱柱将混合物进行分

1.1 羧基苯基卟啉合成

三种羧基苯基卟啉分子结构图如图 1 所示, 合成过程如下:

离, 将得到的产物(0.75 g)与四氢呋喃(25 mL)、甲醇(25 mL)混合, 加入 KOH(2.63 g), 回流 12 h 后冷却至室温, 旋蒸除去溶剂四氢呋喃与甲醇, 用 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 将溶液酸化, 将固体离心洗涤, 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干样品, 得到紫色产物 H_8OCPP .

1.2 羧基卟啉复合物的合成

5,10,15,20-四{4-(3,5-二氨基三嗪)苯基}卟啉(TDPP)^[16]: 将对氰基苯甲醛(4.52 g)与吡咯(2.4 mL)在 100 mL 丙酸中加热回流 12 h, 得到产物 5,10,15,20-四(4-氰基苯基)卟啉 TCyPP, 通过柱色谱分离进行提纯. 将得到的产物(300 mg, 0.42 mmol)与 351 mg 二氰二胺溶于二甲基亚砜(DMSO 30 mL)中, 加入 KOH(47 mg)与异丙醇(10 mL), 80 $^{\circ}\text{C}$ 加热 48 h, 反应结束冷却至室温后, 将固体离心洗涤, 重结晶后收集得到样品 TDPP.

$g\text{-C}_3\text{N}_4$: 将三聚氰胺置于马弗炉中, 500 $^{\circ}\text{C}$ 加热 2 h, 冷却至室温, 得到淡黄色固体粉末 $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

H_8OCPP /TDPP 复合材料: 将 TDPP(2.5 mg)与 H_8OCPP (2.5 mg) 分别均匀分散在乙醇(3 mL)与四氢呋喃(3 mL)中, 将含 H_8OCPP 的四氢呋喃溶液逐滴加入至 TDPP 的乙醇溶液中, 室温下搅拌至溶剂完全挥发, 得到复合材料 H_8OCPP /TDPP, 其质量比为 1 : 1.

$H_8OCPP/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料: 将 H_8OCPP (2.5 mg)与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (2.5 mg) 分别均匀分散在四氢呋喃(3 mL)与三氯甲烷(3 mL)中, 将含 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的三氯甲

烷溶液逐滴加入至 H_8OCPP 的四氢呋喃溶液中, 室温下搅拌至溶剂完全挥发, 得到复合材料 $\text{H}_8\text{OCPP}/\text{g-C}_3\text{N}_4$, 其质量比为 1 : 1.

2 结果与讨论

2.1 三种羧基卟啉分子合成表征及理论计算

TCPP ^1H NMR(400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) 数据: δ 13.48 (brs, 4H), 8.87 (s, 8H), 8.37 (d, 8H), 8.34 (d, 8H), -2.90 (s, 2H).

TmCPP ^1H NMR(400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) 数据: δ 13.33 (brs, 4H), 8.86 (s, 8H), 8.73 (d, 4H), 8.52 (d, 4H), 8.43 (d, 4H), 7.99 (d, 4H), -2.93 (s, 2H).

H_8OCPP ^1H NMR(400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) 数据: δ 13.6 (brs, 8H), 8.88–8.95 (t, 20H), -2.95 (s, 2H).

从 TCPP、TmCPP 和 H_8OCPP 的核磁数据可得, 合成的三种羧基卟啉都具有较高的纯度.

为从理论上分析羧基取代基数量和位置对卟啉分子的电子分布以及分子偶极矩的影响规律, 利用

Gaussian 09 软件的密度泛函模型 (DFT) 方法对三种羧基卟啉分子进行理论计算, 所使用泛函和基组为 B3LYP/6-31G(d). 需要指出的是, 由于 meso-位苯取代基团上的羧基可以有多种取向构象, 而不同构象会对卟啉的偶极矩产生很大差异. 计算表明, 不同构象间转化能垒比较小 (<0.1 eV), 且不同构象分子的能量相差很小 (<0.02 eV), 所以我们选取了偶极矩最大的构象进行比较. 三种卟啉的分子偶极和电子分布图如图 2 和表 1 所示, 经计算得知 TCPP 中羧基上的 Mulliken 电荷密度和 ESP 电子密度都最大, 而 TmCPP 和 H_8OCPP 中羧基都位于间位, 电荷基本一致, 都小于 TCPP. 电荷分布的差异必然会导致偶极矩的差异^[17], 计算结果表明, TCPP 的最大偶极矩为 1.503×10^{-29} C·m, TmCPP 最大偶极矩为 2.114×10^{-29} C·m, 而 H_8OCPP 最大偶极矩为 1.420×10^{-29} C·m. 除了偶极矩外, 我们还比较了四极矩和极化率 (表 1).

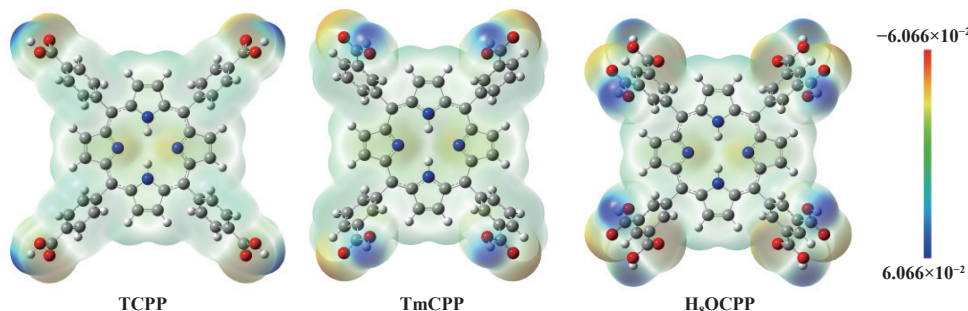


图 2 TCPP、TmCPP 与 H_8OCPP 的 ESP 电荷分布图

Fig.2 The ESP charge distribution of TCPP, TmCPP, and H_8OCPP

表 1 TCPP、TmCPP 与 H_8OCPP 的 DFT 理论计算分子偶极矩数值

Table 1 Numerical value of molecular dipole moment calculated by DFT theory of TCPP, TmCPP and H_8OCPP

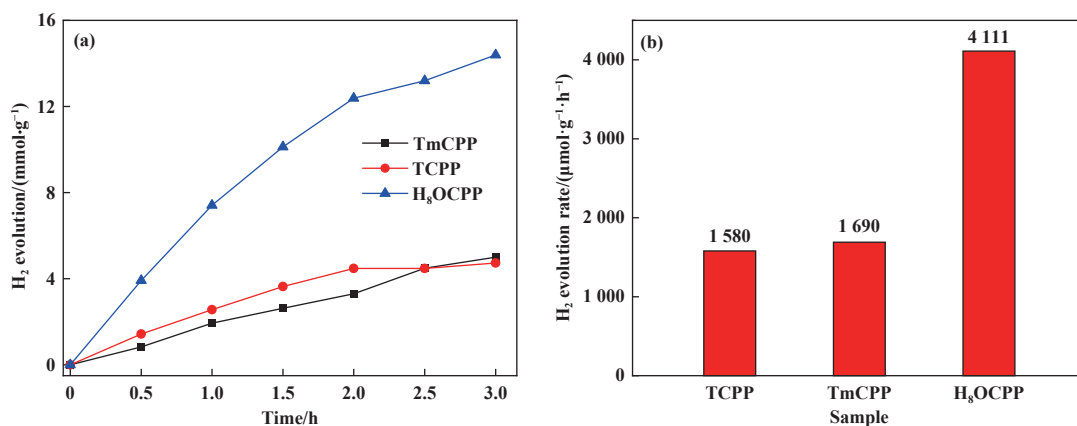
Samples	Mulliken charges of per carboxylate group	ESP charges of per carboxylate group	Dipole moment $/ (10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m})$	Quadrupole moment/ $(10^{-37} \text{ C} \cdot \text{m}^2)$			Isotropic polarizability (Bohr ³)
				XX	YY	ZZ	
TCPP	-0.104	-0.038	1.503	-1.034	-1.189	-1.112	773.2
TmCPP	-0.099	-0.041	2.114	-0.910	-0.963	-1.145	739.4
H_8OCPP	-0.081	-0.027	1.420	-1.323	-1.301	-1.292	825.9

2.2 羧基卟啉光催化性能测试及表征

2.2.1 光催化产氢性能测试

光催化分解水产氢性能测试是以 300 W 的氙灯作为光源, 在全光谱条件下进行的. 具体测试实验条件和过程为: 将 10 mg 的卟啉作为催化剂加入到含有 45 mL H_2O 的光反应瓶中, 另外加入 5 mL 的三乙醇胺作为牺牲剂, 超声分散均匀. 光催化过程

在 5 $^{\circ}\text{C}$ 的恒定温度环境下进行, 并且持续搅拌保证反应体系中光催化剂与水充分接触. 三种羧基卟啉的产氢动力学过程如图 3 所示, 三种卟啉均具有光催化分解水产氢性能, TCPP 和 TmCPP 的产氢速率基本一致, 分别为 1580 和 $1690 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 而 H_8OCPP 的产氢速率为 $4111 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 明显高于 TCPP 和 TmCPP, 约为两种羧基卟啉的 2.5 倍.

图 3 (a) TCPP、TmCPP 与 H₈OCPP 全光谱下光催化产氢动力学曲线及 (b) 产氢速率Fig.3 (a) Photocatalytic H₂ evolution kinetic curves and (b) H₂ evolution rate of TCPP, TmCPP, and H₈OCPP

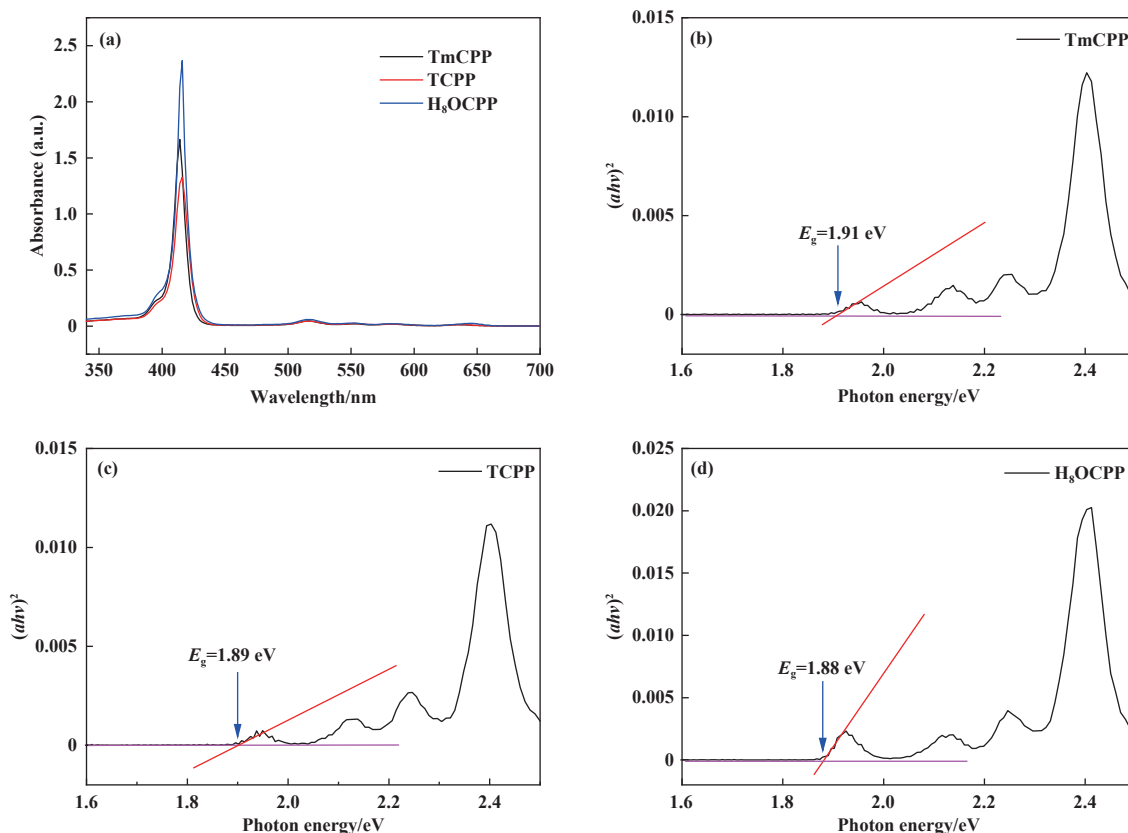
2.2.2 能带结构测试

利用紫外-可见光漫反射光谱测试催化剂的光吸收性能,通过 Kubelka-Munk 方程计算得到了三种羧基卟啉半导体材料的禁带宽度 (E_g),如图 4 所示,三种不同结构的羧基卟啉带隙比较接近,TCPP、TmCPP 和 H₈OCPP 的禁带宽度分别为 1.89、1.91 和 1.88 eV. 莫特-肖特基曲线 (Mott-Schottky (MS)) 测试结果 (图 5) 表明三种卟啉材料均为典型的 n 型

半导体, TCPP、TmCPP 和 H₈OCPP 的平带电位即导带分别为 -0.32、-0.15 和 -0.61 eV. 基于 MS 测试结果与 Tauc plots 表征结果,三种卟啉的价带-导带如图 5(d) 所示.

2.3 羧基卟啉复合物的光催化性能测试及表征

由于羧基卟啉在三乙醇胺水溶液中会发生溶解现象,不能稳定存在,无法持续高效的进行光解水反应. 为解决这一问题,我们通过向体系中加入含共轭

图 4 (a) 三种卟啉的紫外可见光吸收谱图; (b) TmCPP、(c) TCPP 与 (d) H₈OCPP 的 Tauc 图Fig.4 (a) UV-Visible spectra of three carboxyporphyrins, and the Tauc diagrams of (b) TmCPP, (c) TCPP, and (d) H₈OCPP

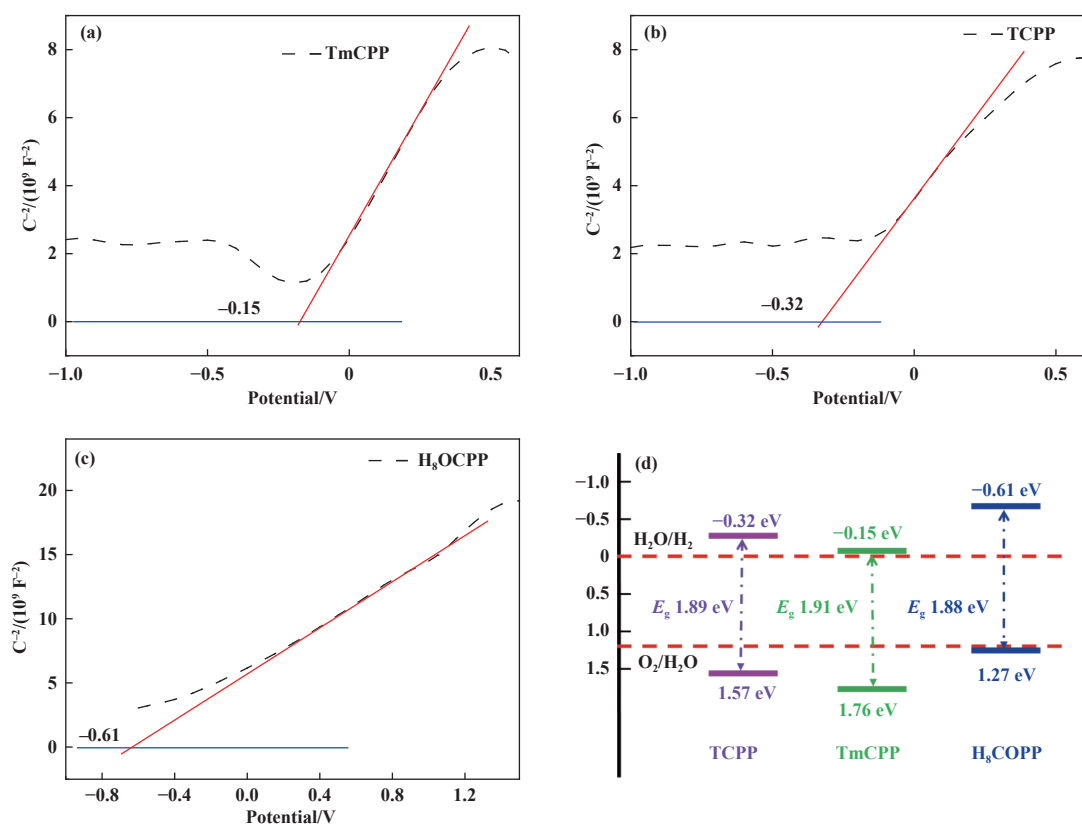


图 5 (a) TmCPP、(b) TCPP 与 (c) H₈OCPP 的 Mott-Schottky 图及其 (d) 价带-导带示意图

Fig.5 (a) Mott-Schottky diagrams of TmCPP, (b) TCPP, (c) H₈OCPP, and (d) VB-CB diagram

结构的无机聚合物 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 和有机胺分子 (TDPP) 作为模板剂, 以期通过胺基与羧基间的强静电相互作用构建高稳定的卟啉聚合物。

2.3.1 光谱分析及形貌表征

我们测试了两种复合材料以及 H₈OCPP、TDPP 在三乙醇胺水溶液中的紫外可见吸收光谱, 测试结果见图 6。可以看出, H₈OCPP 分别与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 TDPP 复合之后, Soret 带的吸收峰有明显的宽化^[18-19], 同

时复合材料在 648 nm 处的 Q 带吸收强度明显增强, 这与文献 [20] 报道的 J 型卟啉聚集吸收光谱特征相一致。尤其令人关注的是, 在 738 nm 处观察到一个新的吸收带, 这可能是由于聚集体内部发生的组分间电子跃迁引起的。通过紫外可见吸收光谱可以观察到两种聚集体复合物在三乙醇胺水溶液中仍以一定比例存在, 这表明模板法的设计能显著提升聚集体的稳定性, 这为其进行长周期的光解水产氢提供了可能。

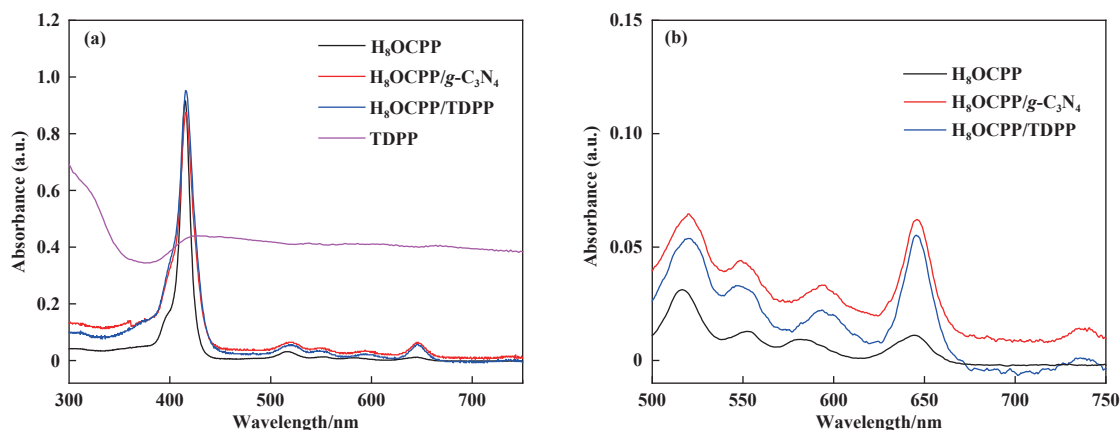


图 6 (a) 催化剂紫外-可见吸收光谱以及 (b) Q 带吸收光谱

Fig.6 (a) UV-Visible and (b) Q-band absorption spectra

为考察催化剂的形貌结构,我们对 $\text{H}_8\text{OCPP}/\text{TDPP}$ 和 $\text{H}_8\text{OCPP}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料进行了 TEM 及元素 mapping 表征,结果如图 7 所示. 由于 TDPP 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的化学结构中无氧元素存在,但复合材料 $\text{H}_8\text{OCPP}/\text{TDPP}$ 和 $\text{H}_8\text{OCPP}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的元素 mapping 测试结果,在其表面观察到分布较为均匀的氧元素,

表明 H_8OCPP 已均匀的负载在 TDPP 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的表面.

2.3.2 光解水产氢性能测试

我们在相同条件下测试了复合催化剂的产氢性能,如图 8 所示. 测试结果显示单独的 TDPP 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在三乙醇胺水溶液中产氢性能较低,产氢速率

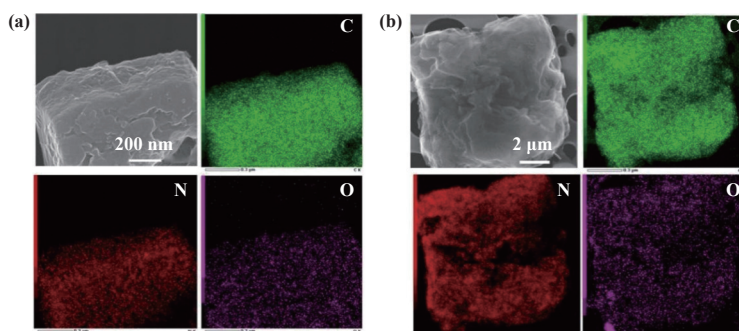


图 7 (a) $\text{H}_8\text{OCPP}/\text{TDPP}$ 与 (b) $\text{H}_8\text{OCPP}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的元素 mapping 图
Fig.7 Elemental mappings of (a) $\text{H}_8\text{OCPP}/\text{TDPP}$ and (b) $\text{H}_8\text{OCPP}/\text{g-C}_3\text{N}_4$

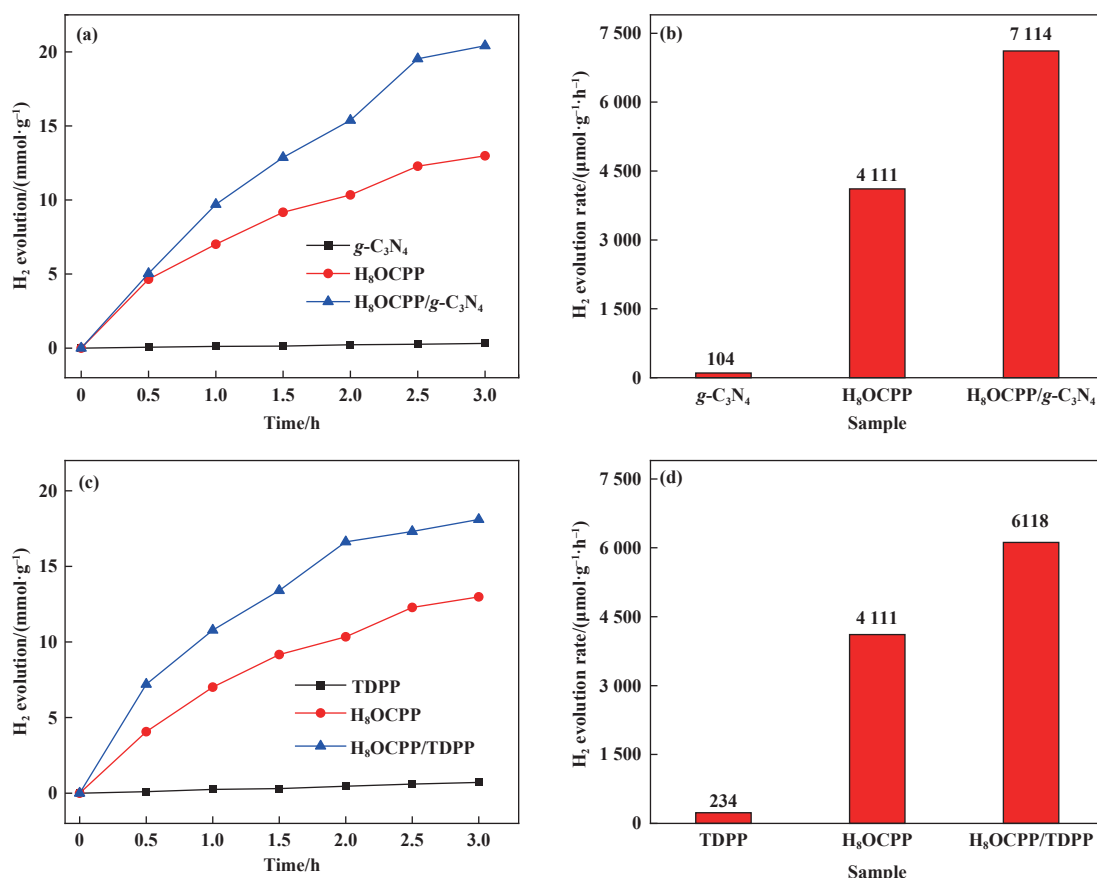


图 8 (a) H_8OCPP 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{H}_8\text{OCPP}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化产氢动力学曲线与 (b) 产氢速率; (c) H_8OCPP 、TDPP 和 $\text{H}_8\text{OCPP}/\text{TDPP}$ 的光催化产氢动力学曲线与 (d) 产氢速率

Fig.8 (a) Photocatalytic H_2 evolution and (b) H_2 evolution rate of H_8OCPP , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{H}_8\text{OCPP}/\text{g-C}_3\text{N}_4$; (c) Photocatalytic H_2 evolution and (d) H_2 evolution rate of TDPP, H_8OCPP and $\text{H}_8\text{OCPP}/\text{TDPP}$

都较低. 而与 H_8OCPP 复合后, 两种复合材料的产氢速率 (以 H_8OCPP 质量来计算) 都有显著提升. H_8OCPP 产氢速率为 $4\,111\, \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 而复合材料 $\text{H}_8\text{OCPP}/\text{TDPP}$ 的产氢速率 (图 8(d)) 高达 $6\,118\, \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 比 H_8OCPP 产氢速率提升了约 49%. $\text{H}_8\text{OCPP}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料产氢速率 (图 8(b)) 达到了 $7\,114\, \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 比单独的 H_8OCPP 产氢速率提升了约 73%. 由此得知, 通过简单模板聚集复合

可以有效诱发卟啉分子的聚集行为. 所获得的聚集组分间存在一定的相互作用力, 从而有效改善了卟啉基材料的光催化性能.

2.3.3 能带结构分析

通过 MS 和紫外-可见光漫反射对催化剂材料的能带结构进行了测试, 得到了催化剂材料的禁带宽度及导带位置, 并绘制了催化剂的导带-价带示意图, 如图 9、10、11 和 12 所示. 结果表明,

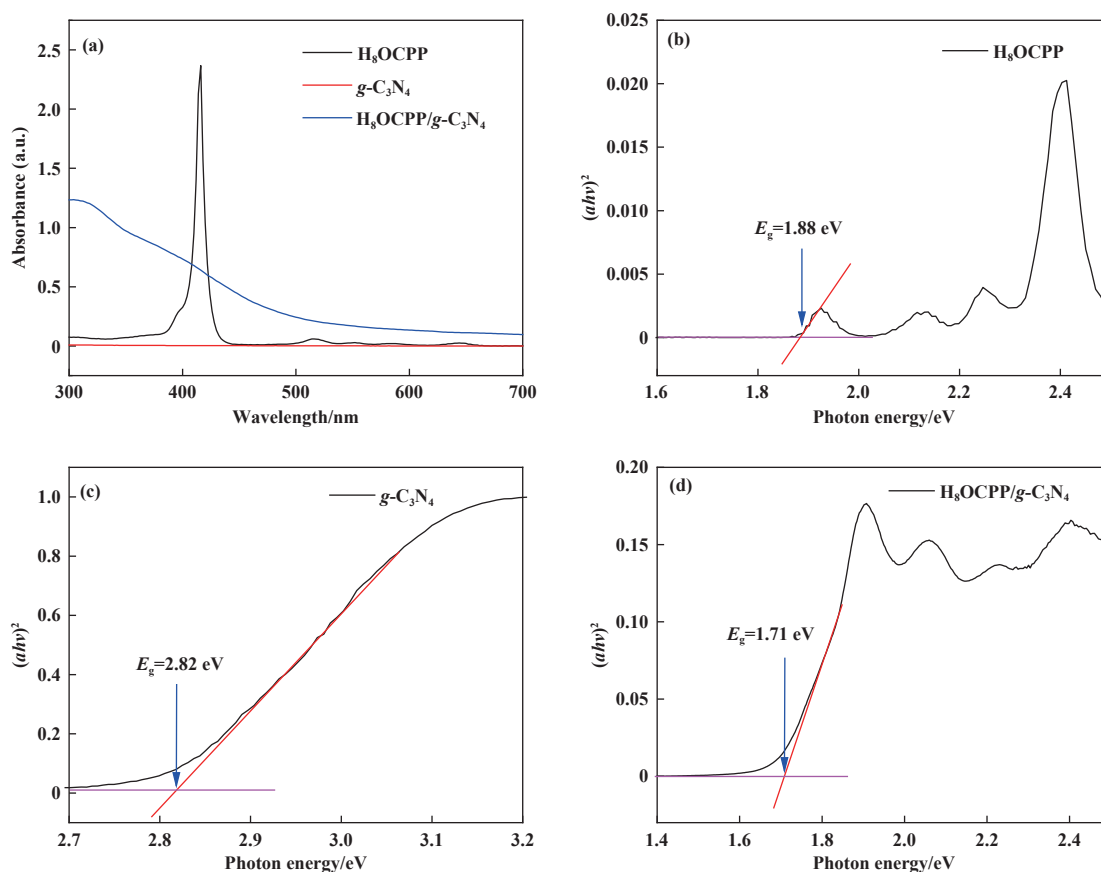
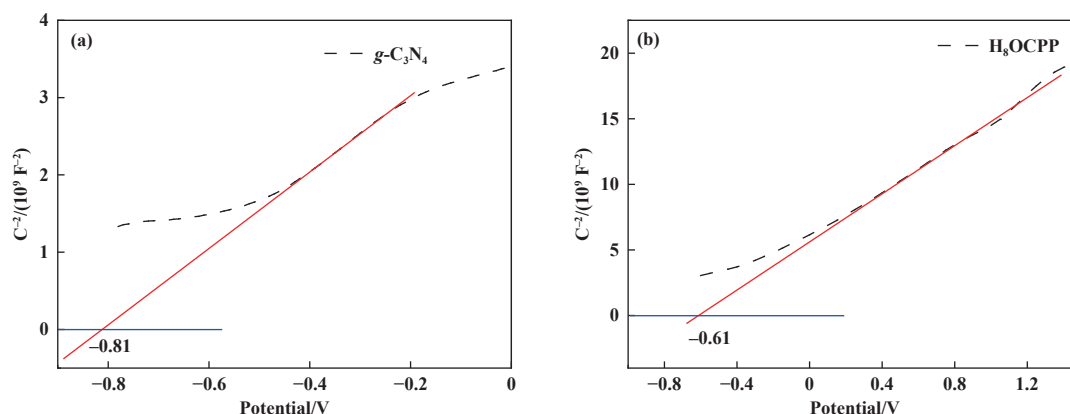
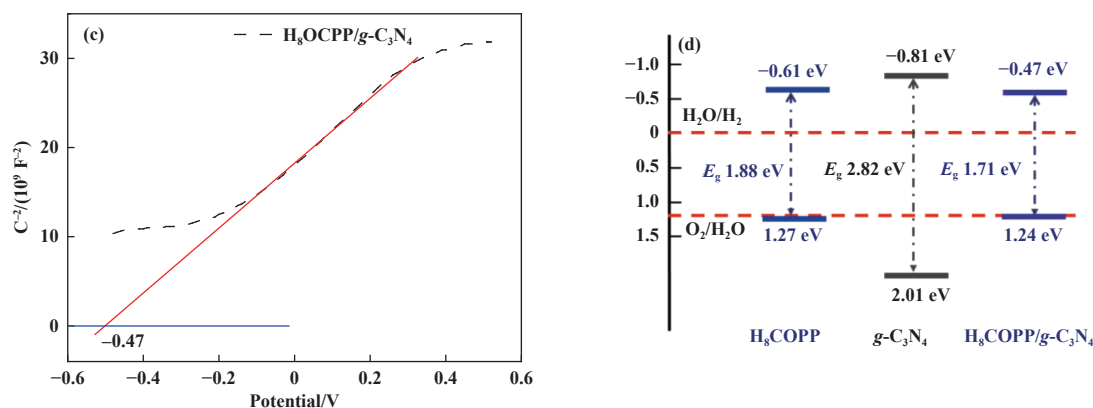
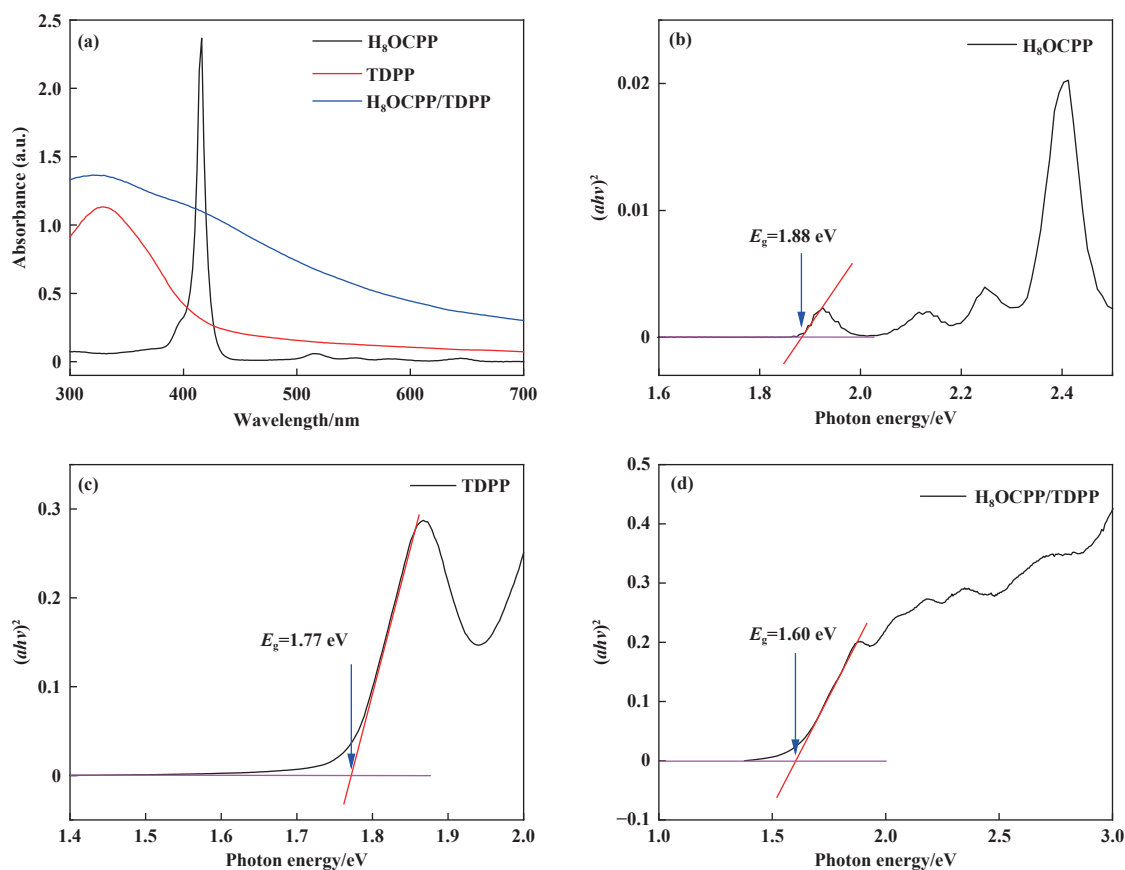


图 9 (a) 催化剂紫外可见漫反射谱图以及相应的 Tauc 测试图 (b) H_8OCPP 、(c) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 (d) $\text{H}_8\text{OCPP}/\text{g-C}_3\text{N}_4$



图 10 (a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、(b) H_8OCPP 与 (c) $\text{H}_8\text{OCPP/g-C}_3\text{N}_4$ 的 MS 图及其 (d) 价带-导带示意图Fig.10 MS diagrams of (a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$, (b) H_8OCPP , (c) $\text{H}_8\text{OCPP/g-C}_3\text{N}_4$, and (d) VB-CB diagram图 11 (a) 催化剂的紫外可见漫反射谱图; (b) H_8OCPP 、(c) TDPP 和(d) $\text{H}_8\text{OCPP/TDPP}$ 的 Tauc 测试图Fig.11 (a) UV-Vis diffuse reflection spectra of catalysts; Tauc test diagram of (b) H_8OCPP ,(c) TDPP and (d) $\text{H}_8\text{OCPP/TDPP}$

当 H_8OCPP 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 或 TDPP 进行复合之后, 禁带宽度略有降低. 在光催化反应中半导体材料的禁带宽度越窄, 电子发生跃迁所需要的能量也越少, 进而使得材料的光催化反应更容易进行^[21-24]. 另外, 带

隙变小也意味着可以拓宽催化剂的光谱吸收范围, 增强可见光吸收能力. 上述表征结果有利于提升光催化分解水产氢活性, 这与卟啉复合材料产氢测试结果相吻合.

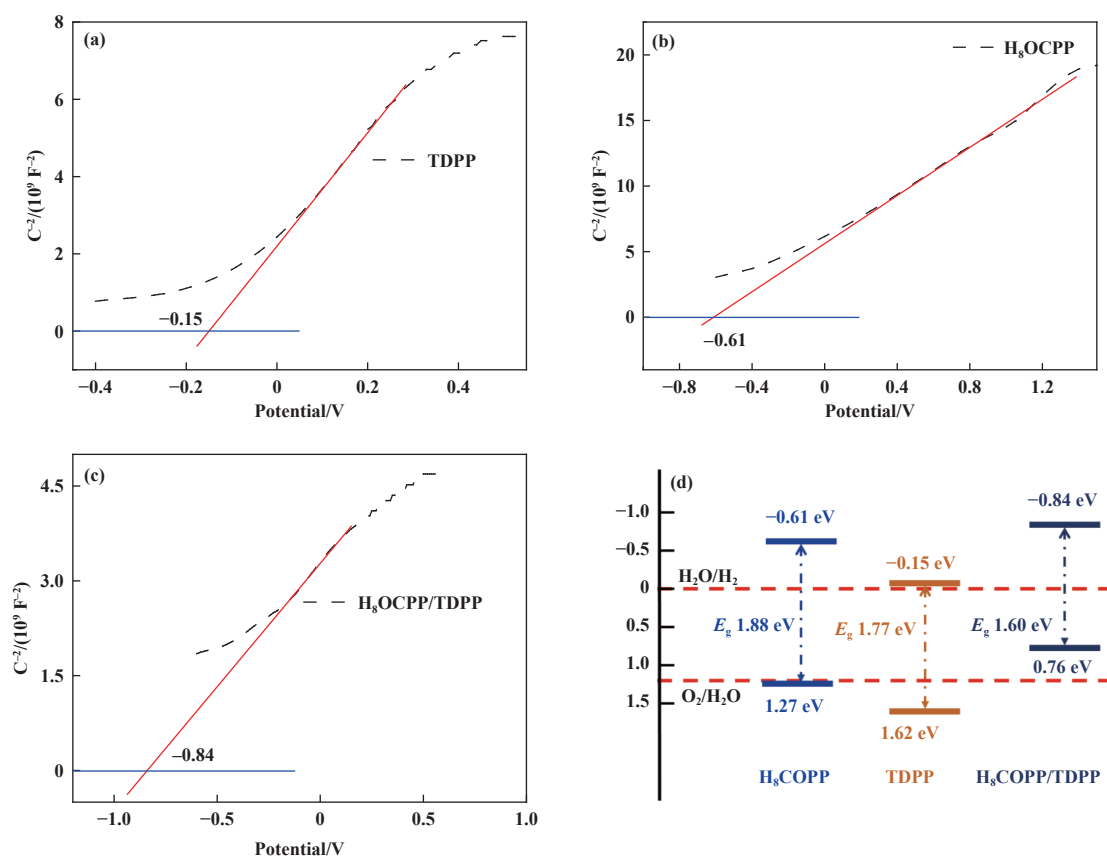


图 12 (a) TDPP、(b) H₈OCPP 与 (c) H₈OCPP/TDPP 的 MS 图及其 (d) 价带-导带示意图
Fig.12 MS diagrams of (a) TDPP, (b) H₈OCPP and (c) H₈OCPP/TDPP, and (d) VB-CB diagram

3 结论

我们设计合成了三种不同分子结构的羧基卟啉 TCPP、TmCPP 和 H₈OCPP。在相同实验条件下, H₈OCPP 产氢速率高达 $4\,111 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 约是另外两种 TCPP ($1\,580 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 和 TmCPP ($1\,680 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 卟啉材料性能的 3 倍。实验结果表明, 三种羧基卟啉光解水产氢性能差异与羧基个数有较大的关联, 由于羧基官能团具有较高的极性, 更多的羧基基团有利于内在光致电场的生成和光生载流子的分离, 这就是 H₈OCPP 表现出较高光催化活性的主要原因。

通过引入胺基模板剂后, 羧基苯基卟啉分子与模板剂复合形成聚集体复合材料。该聚集体表现出增强的稳定性, 能在碱性三乙醇胺水溶液中保持稳定存在, 并且使得光催化材料的禁带宽度有所降低, 增强催化剂的可见光吸收能力, 促进光催化反应的进行。光解水产氢性能结果表明, 聚集体复合材料的光催化产氢性能明显高于相应的纯物质组分。综上所述, 聚集复合方法能有效提升卟啉聚集体的稳定

性和光催化活性, 这为卟啉基光催化复合材料的设计提供了新的思路。

参考文献:

- [1] Li Bo-yuan(李博远), He Feng-gui(何凤贵), Zhang Ming-hui(张明慧), *et al.* Modification of metal organic framework materials and their application in photocatalytic hydrogen evolution(金属-有机骨架材料的改性方法及其光催化制氢应用)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2023, **37**(1): 94–107.
- [2] Chen C, Ma W, Zhao J. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation[J]. *Chem Soc Rev*, 2010, **39**(11): 4206–4219.
- [3] Park J M, Lee J H, Jang W. Applications of porphyrins in emerging energy conversion technologies[J]. *Coordin Chem Rev*, 2020, **407**: 213157.
- [4] Flage-Larsen E, Royset A, Cavka J H, *et al.* Band gap modulations in UiO metal-organic frameworks[J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(40): 20610–20616.
- [5] Zhang Z, Zhu Y, Chen X, *et al.* A full-spectrum metal-

- free porphyrin supramolecular photocatalyst for dual functions of highly efficient hydrogen and oxygen evolution[J]. *Adv Mater*, 2019, **31**(7): 1806626.
- [6] Luo Y, He X, Hong D, *et al.* A dynamic 3D hydrogen-bonded organic frameworks with highly water affinity[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, **28**(48): 1804822.
- [7] Wang Li-ping(王丽苹), Wang Gong-yi(王公应). Progress in metal-organic frameworks based on the carboxyl ligands as the catalyst(羧基配体金属有机骨架材料作为催化剂的研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2015, **29**(3): 275–287.
- [8] Wang Yan-xin(王彦欣), Liu Ya-jing(刘亚靖), Tao Ran(陶然), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of K/Cl doped g-C₃N₄(K/Cl 掺杂 g-C₃N₄ 的制备及其光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2022, **36**(6): 561–570.
- [9] Niu Jin-fen(钮金芬), Yao Bing-hua(姚秉华), Liu Ting-ting(刘婷婷). Preparation and photocatalytic activity study of meso-tetrakis(4-hydroxyphenyl) porphyrin (MTHPP)/TiO₂ composites(四羟基苯基金属卟啉(MTHPP)/TiO₂ 的合成及其光催化活性的研究)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2011, **25**(5): 435–441.
- [10] Zhao Yun-fei(赵云霏), Wu Rui-xian(毋瑞仙), Jiang Ping-ping(蒋平平), *et al.* Integration of g-C₃N₄ and Ni₂P together for photocatalytic hydrogen evolution(g-C₃N₄ 和 Ni₂P 的复合及其光催化产氢性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2018, **32**(2): 142–151.
- [11] Wei Jing-yu(魏婧宇), Liu Li(刘利), Lu Jin-rong(卢金荣). Porphyrin-modified g-C₃N₄ to enhance the photocatalytic hydrogen production activity(卟啉修饰 g-C₃N₄ 提高光催化产氢活性研究)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2023, **37**(5): 439–451.
- [12] Li Yue-xiang(李越湘), Lu Gong-xuan(吕功煊), Li Shu-ben(李树本). Progress in photocatalytic decomposition of water by semiconductors(半导体光催化分解水研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2001, **15**(1): 72–79.
- [13] Tian J, Zhang W. Synthesis, self-assembly and applications of functional polymers based on porphyrins[J]. *Prog Polym Sci*, 2019, **95**: 65–117.
- [14] Feng D, Gu Z Y, Li J R, *et al.* Zirconium - metalloporphyrin PCN - 222: Mesoporous metal-organic frameworks with ultrahigh stability as biomimetic catalysts[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2012, **51**(41): 10307–10310.
- [15] Fudickar W, Zimmermann J, Ruhlmann L, *et al.* Fluorescence quenching and size selective heterodimerization of a porphyrin adsorbed to gold and embedded in rigid membrane gaps[J]. *J Am Chem Soc*, 1999, **121**(41): 9539–9545.
- [16] Dahal S, Goldberg I. Solid-state supramolecular chemistry of porphyrins. Hydrogen-bonded networks and porous crystals of meso-tetra[4-(3,5-diaminotriazino)phenyl] porphyrin[J]. *J Phys Org Chem*, 2000, **13**(7): 382–387.
- [17] Zhang G L, Yang T Y, Zhang J, *et al.* Clarifying the active site role of meso-carboxyphenyl group for free base porphyrins in photocatalytic H₂ evolution reaction[J]. *ChemCatChem*, 2023, **15**(2): e202201271.
- [18] Arasasingham R D, Bruce T C. Reaction of hydroxide ion with manganese(III) tetramesitylporphyrin and the oxidation states of manganese tetramesitylporphyrins[J]. *Inorg Chem*, 1990, **29**(7): 1422–1427.
- [19] Kim D, Kirmaier C, Holtz D. Nickel porphyrin photochemistry and photochemistry. A picosecond investigation of ligand binding and release in the excited state[J]. *Chem Phys*, 1983, **75**(3): 305–322.
- [20] Mandal S, Nayak S K, Mallampalli S, *et al.* Surfactant-assisted porphyrin based hierarchical nano/micro assemblies and their efficient photocatalytic behavior[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(1): 130–136.
- [21] Li Jing(李静), Li Quan-sheng(李全胜). Synthesis and properties of two-dimensional composite photocatalyst (二维复合光催化剂的合成及其性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2024, **38**(2): 99–103.
- [22] Liu Zhi-xi(刘智熹), Qi Rong-jie(戚荣杰), Luo Hao-lin(罗皓霖), *et al.* Iron-doped C₃N₄/BiVO₄ as a Z-scheme photocatalyst system for water splitting(铁掺杂氮化碳/BiVO₄ 构建 Z 型光催化全解水)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2024, **38**(2): 112–120.
- [23] Du Min-xing(杜民兴), Sun Yu-xia(孙玉霞), Yan Chang-zeng(闫长增), *et al.* One-pot synthesis of WS₂/WO₃ heterojunction for UV-visible-light-driven CO₂ reduction to CO(一锅法制备 1T/2H-WS₂/WO₃ 异质结用于紫外可见光催化的 CO₂ 还原)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2023, **37**(6): 523–527.
- [24] Peng Jiang-wei(彭江伟), Jiang Zhuo-ting(江卓婷), Jiang Kui-bing(姜奎兵), *et al.* Preparation of Z-scheme g-C₃N₄/Bi/BiOBr heterojunction photocatalyst and its visible light degradation of formaldehyde gas(Z-机制 g-C₃N₄/Bi/BiOBr 异质结光催化剂制备及其可见光降解甲醛气体研究)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2024, **37**(1): 53–62.

Synthesis of Carboxyphenyl Porphyrins and Photocatalytic Properties of Their Composites

WANG Yu-ting^{*}, CHEN Hui, LI Yan-ting, LIN Wan-ming^{*}
(School of New Energy and Materials Engineering, Shanxi University of
Electronic Science and Technology, Linfen 041000, China)

Abstract: Porphyrins have strong structural modifiability and visible light absorption ability, and are widely used in the design and research of novel photocatalysts and photosensitizers. However, the catalytic activity of porphyrins with different structures varies greatly, and the catalytic stability of porphyrins monomers is poor, so they cannot fully play the efficient photocatalytic activity. In order to explore the intrinsic reasons for the difference in photocatalytic activity of porphyrins and enhance the stability of porphyrins in the photocatalytic process, three kinds of carboxyl porphyrins with different molecular structures TCPP, TmCPP and H₈OCPP were synthesized. The results showed that H₈OCPP exhibited the highest photocatalytic water splitting activity with the hydrogen evolution rate of 4 111 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. In addition, by utilizing the electrostatic interaction between amine and carboxyl groups, g-C₃N₄ and TDPP were loaded onto the surface of H₈OCPP, significantly boosting the photocatalytic stability of carboxyl porphyrin. The increase in the number of strong polar carboxyl groups is beneficial for the separation of photogenerated hole-electron pairs of porphyrin molecules, leading to improve the photocatalytic hydrogen production performance. The introduction of amine group modified molecules enhances the stability and catalytic activity of carboxyl porphyrin in the photocatalytic reaction system.

Key words: photocatalysis; carboxyl porphyrin; composite materials