

# 以酚氧基桥连的双核 CoPc/SnO<sub>2</sub> 复合材料的合成及光催化性能研究

尹彦冰 张 浩 宫 晶

(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

**摘 要** 以对苯二酚-二[2,3(3,4)-二氰基苯基]醚、邻苯二腈(4-苯氧基邻苯二腈、4-硝基邻苯二腈)、硝酸钴及氢氧化锡为原料原位合成了系列酚氧基桥连的双核 CoPc/SnO<sub>2</sub> 复合材料,通过红外光谱、紫外-可见分光光度计、X 射线衍射及热重等手段对目标产物进行了表征,确定了复合材料的基本结构。同时,考察了各种复合材料对罗丹明 B 的催化降解能力。结果表明:各种复合材料对罗丹明 B 均具有较好的催化降解效果,酞菁外围取代基的类型及桥连基团在酞菁环上位置对催化降解都会产生影响。

**关键词** 双核 CoPc/SnO<sub>2</sub> 复合材料,合成,表征,光催化

## Synthesis and photocatalytic property of binuclear CoPc/SnO<sub>2</sub> composite material linked by phenol oxygen radicals

Yin Yanbing Zhang Hao Gong Jing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006)

**Abstract** A series of binuclear CoPc/SnO<sub>2</sub> composite material linked by phenol oxygen radicals were synthesized by in-situ method, while hydroquinone-di[2,3(3,4)-dicyanophenyl] ether, phthalonitrile (3-nitro phthalonitrile, 4-nitro phthalonitrile), cobalt nitrate and tin hydroxide were selected as raw materials. The target products were characterized by FT-IR, UV-Vis, XRD and TG method. The basic structure of composite materials were determined. At the same time, the catalytic degradation ability of various composite materials to rhodamine B were examined. The results showed that all kinds of composite materials had good catalytic degradation effect on rhodamine B. The catalytic degradation efficiency can be influenced by peripheral substituents of phthalocyanine and position of bridging groups in phthalocyanine.

**Key words** binuclear CoPc/SnO<sub>2</sub> composite material, synthesis, characterization, photocatalysis

在当今社会,化学污染是环境污染中最主要、最普遍的问题,传统的化学污染治理方法主要有物理吸附、化学氧化和高温焚烧法<sup>[1]</sup>等。这些方法效率低,不易彻底除去污染物且易产生二次污染。近些年,半导体氧化物在污染处理方面优于传统方法,受到广泛重视。SnO<sub>2</sub> 半导体材料因具有特殊的氧化还原电位和优异的光性能,成为污染治理研究的焦点,但其禁带宽度仅为 3.6~3.8 eV,光催化性能需在紫外光条件下方可实现。对 SnO<sub>2</sub> 进行光敏化可有效改善激发波长的限制,其中化学性质稳定、在可见光区有强吸收的金属酞菁配合物可有效地拓展 SnO<sub>2</sub> 的光谱响应范围<sup>[2]</sup>。

酞菁类化合物因其特有的热稳定性、可见光区

具有强吸收的性质,在太阳能电池、化学传感器、非线性光学材料及静电复印等领域得到广泛应用<sup>[3-4]</sup>。与单核酞菁相比,双核酞菁因具有协同作用与扩大的  $\pi$  共轭体系,其催化与抗腐蚀性能增强<sup>[5]</sup>,在有机催化、电催化和脱硫等领域取得较大的进展<sup>[6-7]</sup>。因此,本研究采用双核金属酞菁对 SnO<sub>2</sub> 进行敏化,以期获得性能更加优异的光催化复合材料。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

邻苯二腈、3-硝基邻苯二腈、4-硝基邻苯二腈,天津化学试剂一厂;对苯二酚,郑州天邦化工厂;氢氧化锂,天津市元立化工有限公司;硝酸钴,天津市

化学试剂纯二厂;氢氧化钠,京华化工厂;*N,N*-二甲基甲酰胺,天津市凯通化学试剂有限公司;结晶四氯化锡,上海试剂总厂第三分厂。

集热式磁力搅拌器(DF-II型),江苏省金坛市医疗仪器厂;红外光谱仪(FT-IR, Spectrum One FT-IR Spectrometer 型),英国 Perkin Elmer 公司;紫外可见分光光度计(UV-Vis, UV-8000 型),上海元析仪器有限公司;超导核磁共振波谱仪(600MHz),瑞士 Bruker 公司。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 前体化合物的合成

对苯二酚-{二[2,3(3,4)-二氰基]苯基}醚(3c、3d)、4-苯氧基邻苯二腈、 $\text{Sn}(\text{OH})_4$  粉体,实验室自制,分别参考文献[8-10]的方法合成。

### 1.2.2 酚氧基桥连的系列双核 $\text{CoPc}/\text{SnO}_2$ 复合材料的合成

将对苯二酚-二[(2,3-二氰基)苯基]醚(3c)、对苯二酚-二[(3,4-二氰基)苯基]醚(3d)分别与 4-苯氧基邻苯二腈(邻苯二腈、4-硝基邻苯二腈)、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、以 1:6:2 的摩尔比混合,同时以甲醇为溶剂取适量于混合物内,将其搅拌溶解,并在混合液中加入  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  纳米粉体,经超声震荡混合至溶液均匀,室温下真空干燥 1d,在  $240^\circ\text{C}$  下马弗炉中烧结 5h,得到 6 种以酚氧基桥连的系列双核  $\text{CoPc}/\text{SnO}_2$  复合材料,分别标记为 4ca、4cb、4cc、4da、4db、4dc。合成路线见图 1。

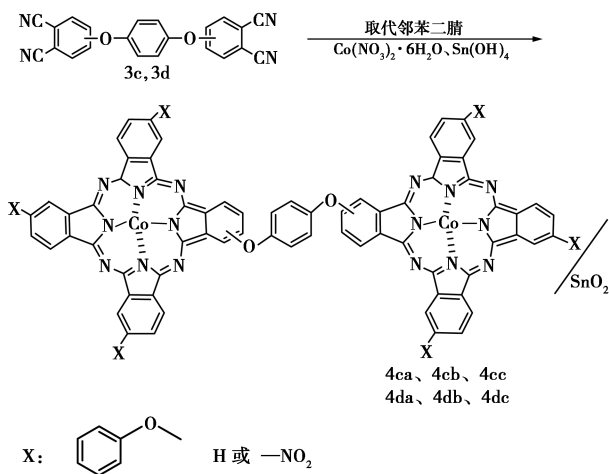


图 1 系列双核  $\text{CoPc}/\text{SnO}_2$  复合材料的合成过程示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 分析

图 2 为复合材料 4ca、4cb、4cc、4da、4db、4dc 的 FT-IR 谱图。由图可知,在  $1370$ 、 $1190$ 、 $1080$  和

$750\text{cm}^{-1}$ 附近都出现了酞菁骨架振动吸收峰,其中在  $1470\sim 1490\text{cm}^{-1}$  和  $1580\sim 1600\text{cm}^{-1}$  为 Pc 环的  $\text{C}=\text{C}$  与  $\text{C}=\text{N}$  的伸缩振动, $1050\sim 1200\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动, $840\sim 870\text{cm}^{-1}$  出现的吸收峰为  $\text{Co}-\text{O}$  振动吸收,是  $\text{SnO}_2$  中  $\text{O}^{2-}$  的孤对电子进到  $\text{Co}^{2+}$  的空轨道产生  $\text{Co}-\text{O}$  共价键造成的<sup>[11]</sup>,表明双核酞菁与  $\text{SnO}_2$  之间确实存在相互作用。

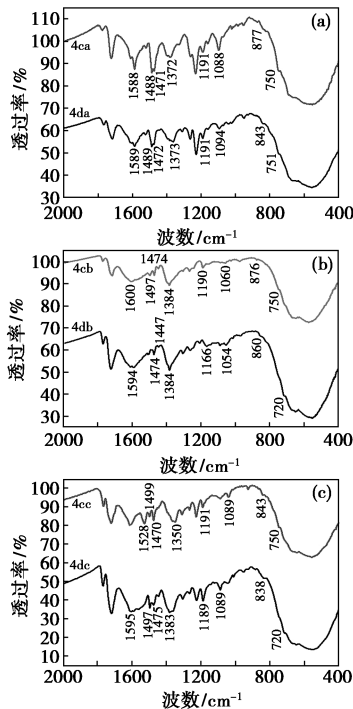


图 2 试样的 FT-IR 谱图

[(a)4ca 和 4da;(b)4cb 和 4db;(c)4cc 和 4dc]

### 2.2 UV-Vis 分析

试样的 UV-Vis 谱图如图 3 所示。由图可知,复合材料在  $600\sim 700\text{nm}$  的可见光区域(Q-Brand)和  $300\sim 400\text{nm}$  的近紫外区域(B-Brand)出现两个特征吸收带,表明存在酞菁环的基本骨架,在 Q 带中,苯氧基取代的复合材料吸收峰波长最大,而取代基为硝基的复合材料吸收峰波长最小,当酞菁环上引入取代基后,酞菁环和取代基产生共轭作用,共轭体系增加,电子活动的区域变大,致使复合材料的最高已占据分子轨道(HOMO)与最低未占据分子轨道(LUMO)的能极差发生改变。与无取代基的复合材料相比,苯氧基因其给电子作用使复合材料的 HOMO 与 LUMO 的能极差变小,Q 带吸收峰波长发生红移,而硝基因其吸电子作用致使复合材料的 HOMO 与 LUMO 的能极差变大,Q 带吸收峰发生蓝移,故复合材料的 Q 带吸收峰波长受到取代基类型的影响。

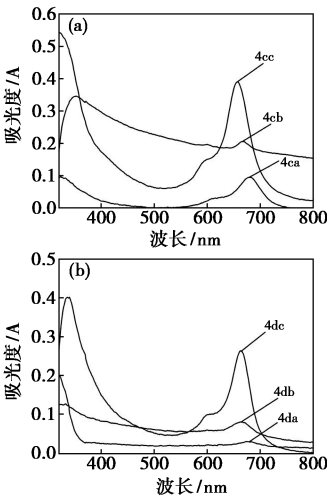


图 3 试样的 UV-Vis 谱图  
[(a)4cc、4cb 和 4ca;(b)4dc、4db 和 4da]

2.3 XRD 分析

图 4 为试样的 XRD 谱图,复合材料是在 240℃、5h 下焙烧而成的。由图可知,通过与 JCPDS 卡对比发现,6 种复合材料都能找到对应 SnO<sub>2</sub> 的金红石型<sup>[12]</sup>,衍射峰出现较显著的宽化,其衍射峰强度变小。通过 Scherrer 公式: $D = k\lambda / \beta \cos\theta$  计算出粒子粒径,如表 1 所示。

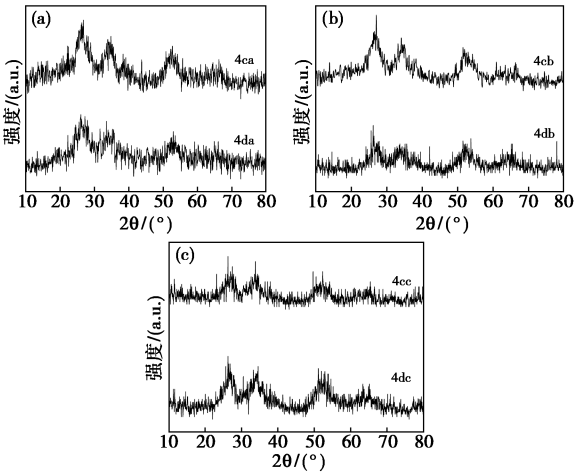


图 4 试样的 XRD 谱图  
[(a)4ca 和 4da;(b)4cb 和 4db;(c)4cc 和 4dc]

表 1 样品的粒径

| 样品    | 4ca | 4da | 4cb | 4db | 4cc | 4dc |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 粒径/nm | 2.4 | 2.5 | 2.1 | 2.7 | 2.4 | 2.2 |

2.4 TG 分析

试样的 TG 曲线如图 5 所示。由图可知,4ca 和 4dc 在 100℃ 及 600℃ 附近有两个较明显的失重过程,其中第一次失重过程是由于  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

及酞菁的失水所致,第二次失重过程是由于酞菁环的分解所致。另外,4ca、4da、4cc 和 4dc 在 300℃ 附近还有一个失重过程,是由于苯氧基、硝基的断裂引起的,从整体上来看,6 种复合材料都具有较好的热稳定性。

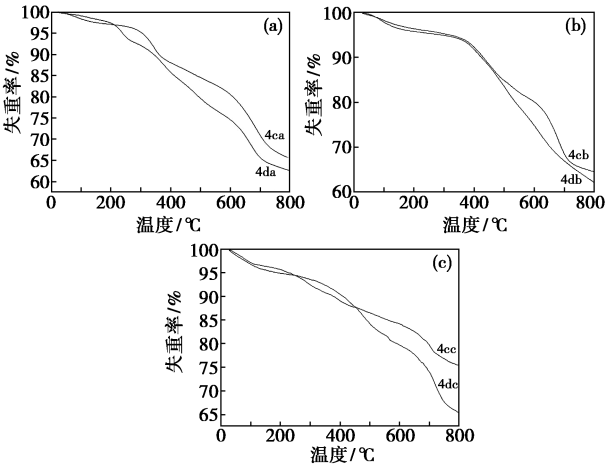


图 5 试样的 TG 曲线图  
[(a)4ca 和 4da;(b)4cb 和 4db;(c)4cc 和 4dc]

2.5 可见光光催化效率分析

可见光条件下试样对罗丹明 B 的降解曲线如图 6 所示。由图可知,在 60min 之内,6 种复合材料对罗丹明 B 都具有很高的降解速率,但在 60min 后反应速率持续下降最终趋向于平缓。降解率分别为 66.8%(4ca)、63.4%(4da)、49.1%(4cb)、47.8%(4db)、45.6%(4cc 和 44.7%(4dc)。对比发现,取代基为苯氧基的复合材料的光催化降解效率最好,取代基为硝基的复合材料的光催化降解效率最低,无取代基的复合材料的光催化降解效率介于两者之间。这是因为给电子基团苯氧基增强了酞菁环的共轭作用,当该复合材料在可见光下激发后,转移到 SnO<sub>2</sub> 的激发电子数量增多,提升了复合材料的光催化效率。吸电子基团硝基降低了酞菁环的共轭作用,当复合材料被在可见光下激发后,转移到 SnO<sub>2</sub> 的激发电子的数量反而减少。

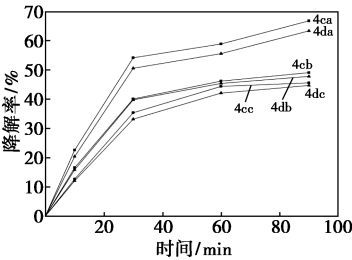


图 6 可见光条件下试样对罗丹明 B 的降解曲线图

通过分析降解曲线发现,取代基相同而酚氧基

连接位置不同的复合材料光催化降解效率中,  $4ca > 4da, 4cb > 4db, 4cc > 4dc$ , 表明复合材料的光催化降解效率受到其桥连基团在酞菁环上取代位置的影响。其中苯氧基、硝基在酞菁  $\alpha$  位置取代的复合材料的共轭效应要大于  $\beta$  位取代的复合材料。在可见光照射下, 苯氧基、硝基在酞菁  $\alpha$  位置取代的复合材料比  $\beta$  位取代的复合材料的激发电子数量多, 导致其光催化效率升高。

### 3 结论

经原位合成反应合成了 6 种以酚氧基桥连的双核  $CoPc/SnO_2$  复合材料, 以 FT-IR、UV-Vis、XRD 及 TG 等手段对目标产物进行了表征, 确定了复合材料的基本结构, 由于双核酞菁的介入, 复合材料的衍射峰出现宽化现象, 强度变小。TG 分析表明该复合材料在氮气中拥有较高的热稳定性。光催化降解实验证实, 6 种复合材料对染料都具有较好的催化降解能力, 降解效率与酞菁外围取代基及桥连基团在酞菁环上的位置有关, 为进一步开发和利用该类化合物提供了依据。

### 参考文献

- [1] 韩世同, 习海玲, 史瑞雪, 等. 半导体光催化研究进展与展望[J]. 化学物理学报, 2003, 16(5): 339-349.
- [2] 申树芳, 庞玉玺, 徐承天, 等. 酞菁镍- $SnO_2$  纳米复合材料的制备及其光催化性能[J]. 化学世界, 2008, 49(1): 1-4.
- [3] 徐明生, 李振国, 阙端麟, 等. 回顾与展望: 酞菁及其应用[J]. 材料科学与工程学报, 1999, 17(2): 4-9.

- [4] Huang Z, Bao H, Yao Y, et al. Novel green activation processes and mechanism of peroxymonosulfate based on supported cobalt phthalocyanine catalyst[J]. Appl Catal B: Environ, 2014, 154: 36-43.
- [5] Reddy D S, Ovchinnikov Y E, Shishkin O V, et al. Effect of intramolecular cycles on the photocyclotrimerization of aromatic dicyanates[J]. J Am Chem Soc, 1996, 118(17): 4085-4089.
- [6] Thierry Toupance, Vefa Ahsen, Jacques Simon. Ionoelectronics cation-induced nonlinear complexation: crown ether and poly(ethylene oxide)-substituted lutetium bisphthalocyanines[J]. J Am Chem Soc, 1994, 116: 5352-5361.
- [7] Iliev V, Mihaylova A, Bilyarskal L P. Oxidation of phenols in aqueous solution, catalyzed by mononuclear and polynuclear metal phthalocyanine complexes[J]. J Mol Catal A: Chem, 2002, 184(1/2): 121-130.
- [8] 尹彦冰, 张浩, 官晶, 等. 对苯二酚-二[2,3(3,4)-二氰基苯基]醚的合成、表征与性质研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2016, 41(2): 106-109.
- [9] 薛红艳, 尹彦冰, 吴大清, 等. 2,9,16,23-四烷氧基酞菁钴(II)的合成及光谱性质研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(2): 65-66.
- [10] 尹彦冰, 孙季如, 任卉蕾.  $CoPc(\beta-OC_6Cl_5)_4/SnO_2$  复合材料的制备及光催化性能研究[J]. 分子科学学报, 2012, 28(4): 310-313.
- [11] 黄俊, 姜德生, 官建国. 酞菁镍与  $Fe_3O_4$  纳米粒子的复合机理及复合粒子的结构模型[J]. 复合材料学报, 2001, 18(2): 81-84.
- [12] 刘美梅, 李晓燕.  $SnO_2/MWNTs$  复合材料的结构表征及其储锂性能研究[J]. 电子显微学报, 2014, 33(2): 95-100.

收稿日期: 2016-10-15

## 天津工业生物所在萜类化合物合成方面取得新进展

萜类化合物是数量最多的一类植物天然产物, 具有重要的医疗保健功效, 在医药、食品、化工等领域应用广泛。萜类化合物的传统生产方式为植物种植提取, 对野生植物资源、土壤和环境造成严重破坏。利用合成生物学方法构建微生物细胞工厂生产萜类化合物是一种新型的生产模式, 是目前国际上的研究热点。

类胡萝卜素是一类代表性的萜类化合物, 包括番茄红素、 $\beta$ -胡萝卜素、虾青素等。中科院天津工业生物技术研究所张学礼研究员带领的微生物代谢工程研究团队前期在改造大肠杆菌生产类胡萝卜素方面有较好的研究基础, 一方面通过对中央代谢途径的系统改造提高 ATP 和 NADPH 供给, 解决萜类化合物合成途径中辅因子不足的问题; 另一方面, 通过细胞膜形态和细胞膜合成的改造提高大肠杆菌的细胞膜含量, 解决萜类化合物在底盘细胞中的存储问题。

近期, 张学礼研究组与上海植物生理生态研究所的杨琛研究员合作, 在萜类化合物通用前体合成途径改造方面取得新进展。萜类化合物的通用前体合成途径有两条, 一条是 MEP 途径, 另一条是 MVA 途径, 这两条途径

都能提供萜类化合物最关键的前体代谢物异戊烯焦磷酸(IPP)。大肠杆菌自身含有 MEP 途径, 早期的研究发现  $dxs$  和  $idi$  两个基因是 MEP 途径中的关键限速因子, 然而目前对其它相关基因的研究较少, MEP 途径中是否存在其它的限速因子还不清楚。本研究系统研究了 MEP 途径中其它 5 个基因( $dxr$ ,  $ispD$ ,  $ispE$ ,  $ispG$  和  $ispH$ )的表达量和  $\beta$ -胡萝卜素产量之间的相互关系。通过构建启动子文库分别调控这 5 个基因, 研究细胞生长、 $\beta$ -胡萝卜素产量及代表性菌株相应基因的转录水平, 发现  $ispG$  基因表达量与细胞生长以及  $\beta$ -胡萝卜素产量呈反比关系。MEP 途径中间代谢物浓度测定发现  $ispG$  活性过高会导致其催化产物 HMBPP 积累; 过表达  $ispG$  下游的  $ispH$  基因可以避免 HMBPP 积累, 解除生长抑制, 并将  $\beta$ -胡萝卜素产量提高 73%。转录组分析发现 HMBPP 积累会导致核酸和蛋白合成相关的基因显著下调, 表明 HMBPP 是有毒的中间代谢物。该研究表明  $ispG$  和  $ispH$  是 MEP 途径中另一个重要的限速步骤, 它们需要协同表达才能发挥作用。本研究进一步明确了 MEP 途径的调控机制, 对构建高产萜类化合物的细胞工厂具有普适意义。(新型)