

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.08.013

四氨基钴酞菁催化产生活性氧的性能*

薛娟琴** 张 桀 赵 肖 李国平 毕 强 郭莹娟

(西安建筑科技大学冶金工程学院, 西安, 710055)

摘 要 四氨基钴酞菁作为一种有前途的可见光催化剂,可光敏化为三线态,与溶液中的 O_2 反应产生活性氧. 实验考察了反应过程中的光照时间、光敏剂质量、光照强度和 pH 等 4 个因素对活性氧产生的影响,同时确定了一种简单可行的检测方法:活性氧与卡巴肼(DPCI)反应,生成卡巴脎(DPCO),以苯-四氯化碳萃取,在 563 nm 处测其吸光度,从而表示出活性氧的相对产量. 实验优化了四氨基钴酞菁催化产生活性氧的条件:于 50 mL 的溶液中,光照时间为 25 min,光敏剂质量为 5 mg,光照强度为 60 W, pH 值为 4. 同时证明了在反应体系中生成了自由基和单线态氧等活性氧,并且对光催化产生活性氧的机理进行了探讨.

关键词 四氨基钴酞菁, 氧化-萃取光度法, 卡巴肼, 卡巴脎, 活性氧.

多年以来,光化学领域的研究几乎都集中在 TiO_2 光催化,但其缺点是只能吸收紫外光(约占太阳光的 5%),太阳光中绝大部分的可见光都没有被利用. 为了能够充分利用可见光,研究人员进行了金属酞菁(MPc)的光催化研究.

酞菁(Phthalocyanine)以及金属酞菁(Metallophthalocyanine,简称 Mpc)于二十世纪三十年代首次被合成,经过研究与开发而逐渐进入到生产中^[1]. 随着进一步的发展,一些金属酞菁化合物及其衍生物的性质通过修饰处理得到改善,从而被作为催化剂与光催化剂,在一些重要的化学反应中发挥作用. 酞菁类化合物对可见光具有很强的吸收^[2],能够覆盖约 50% 以上的太阳光;并且化学稳定性高,制备工艺简单,生产成本低,是一类非常有前途的可见光催化剂^[3-8]. 酞菁类化合物的应用非常广泛,如在石油化学工业中广泛用作脱硫的催化剂;应用于临床治疗癌症的光动力学方法(PDT);应用于废水处理中;应用于太阳能电池方面^[9]等. 金属酞菁可见光催化反应中的活性氧主要包括单线态氧、金属酞菁自由基和羧基自由基等.

金属酞菁可见光催化技术还处在探索与起步阶段,不同的金属酞菁光催化的能力不一样,特别是对于含有不同中心金属离子的酞菁来说差异更大. 光敏剂的光催化能力通常是通过它在光激发下产生活性氧的能力来评价,对于金属酞菁光敏剂,中心金属对产生活性氧的能力有着重要的影响. 因此,对于具有强针对性的可见光催化剂进行研究具有重要的意义.

本文对于四氨基钴酞菁催化产生活性氧的过程进行了研究. 运用氧化-萃取光度法,检测产生活性氧的相对产量,确定四氨基钴酞菁光催化性能最佳的反应条件,以及确认体系中存在何种活性氧.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TU1901 紫外分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),721A 分光光度计(四川仪表九厂),钨白炽灯(25 W、40 W、60 W、100 W、150 W、200 W),CP2245 电子分析天平(Sartorius),PB-10 酸度计(Sartorius),自制实验装置如图 1 所示.

2012 年 11 月 13 日收稿.

* 国家自然科学基金项目(50978212);陕西省自然科学基金重点项目(2012JZ7003);陕西省科技统筹计划项目(2011KTDZ01-05-05)资助.

** 通讯联系人, E-mail: huagong 1985@163.com

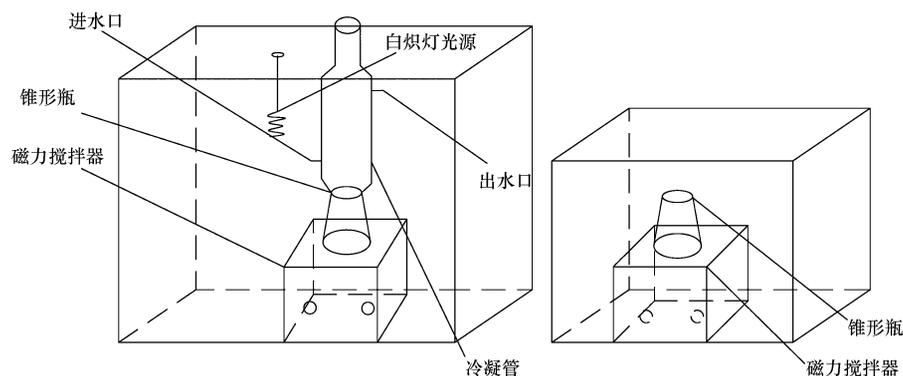


图1 四氨基钴酞菁产生活性氧装置示意图

Fig.1 Schematic of the device for the generation of reactive oxygen species with tetraamino cobalt phthalocyanine

四氨基钴酞菁(MB,实验室提供),抗坏血酸(V_C)、叠氮化钠(NaN_3)均为分析纯试剂.

二苯基碳酰二肼(DPCI)的乙酸溶液:称取 60.6 mg 的 DPCI(分析纯),用 5.0 mL 的冰乙酸溶解,再用去离子水定容至 100 mL,储存于棕色瓶中.

萃取剂:苯与四氯化碳体积比为 1:1 的混合溶液.

1.2 实验方法

1.2.1 四氨基钴酞菁催化产生活性氧的影响因素

取 50 mL DPCI 溶液于锥形瓶中,加入不同量的光敏剂四氨基钴酞菁,调节 pH,混匀,用白炽灯照射不同的时间,放入 250 mL 分液漏斗中,用 50 mL 的萃取剂萃取,静置 10 min,以萃取剂作参比,有机相在分光光度计 563 nm 处测吸光度 A_{563} ,在相同条件下,放于暗处($A_{0,563}$)作空白,以单位质量的 $\Delta A'_{563}$ 表示活性氧的相对产量($\Delta A'_{563} = A'_{563} - A'_{0,563}$).

1.2.2 活性氧种类的确定

众所周知,抗坏血酸(V_C)、叠氮化钠(NaN_3)分别是自由基、单线态氧的猝灭剂.为了能够更好地了解在光催化反应中生成的中间活性氧产物,取 50 mL DPCI 溶液于烧杯中,加入光敏剂四氨基钴酞菁 5 mg,调节 pH 值为 4,再加入自由基猝灭剂 V_C ,在磁力搅拌下用 60 W 的白炽灯照射 25 min,之后测定其吸光度,计算出 $\Delta A'$,通过体系相对的吸光度的变化来确认体系中是否存在自由基.同理加入单线态氧猝灭剂 NaN_3 ,确定体系中是否存在单线态氧.

1.3 测定条件的确定

根据文献[10-11],萃取剂以苯与四氯化碳体积比为 1:1 时的萃取效果最好,而且灵敏,有机相稳定,易于测定.由 TU1901 紫外分光光度计测得的 DPCO 的吸收谱图(图 2)可知,有机相的最大吸收波长为 563 nm.

2 结果与讨论

2.1 光照时间对活性氧产生的影响

将 DPCI 与四氨基钴酞菁光敏剂的混合溶液光照不同时间,实验发现(图 3),在光照初期(0—25 min),随着反应时间的增加,活性氧的相对产量逐渐增大,在 25 min 时达到最大.这是因为在光照初期溶液中溶解的氧浓度较高,易于生成活性氧,而且在初期还可能发生了光敏剂三线态的氢转移(或电子转移)反应,所以产生活性氧的能力较强^[12].活性氧的相对产量随后有所下降,这与光敏剂的光敏化疲劳有关.故在光照时间为 25 min 时光敏剂的光催化能力最强.

2.2 光敏剂质量对活性氧产生的影响

从图 4 可以看出,加入的四氨基钴酞菁光敏剂质量为 5 mg 时活性氧的相对产量达到最大.这是因为在体系中,增加光敏剂的量,吸收的光能就会增加,激发产生更多的活性氧;之后随着光敏剂质量的增加,活性氧的相对产量下降,这是由于照射光源是稳定的,即其在某段恒定的时间里发射出的光子数量

是恒定的,因此,当四氨基钴酞菁光敏剂质量增加到一定值时,光敏剂吸收光子的能力接近或者达到饱和,若再继续增加其质量,会使溶液的浊度增加,透光度下降,其吸光能力及光量子效率反而下降,导致其光催化能力下降;同时光敏剂的增加,使其在水溶液中就易于聚集,从而形成了更多的二聚体或者多聚体,所以其在水溶液中以单体和聚集体的形式存在,但是当它受到激发时,四氨基钴酞菁二聚体易离解成基态单体而消耗其激发能量^[13],也就是说,激发态发生自猝灭而降低了其光催化活性,所以其二聚体分子无光敏作用,影响了产生活性氧的能力.因此,当光敏剂质量为 5 mg 时光敏剂的光催化能力最强.

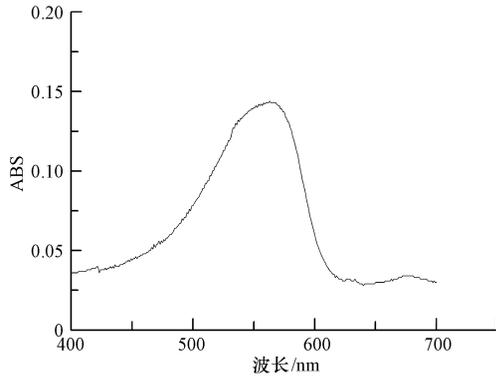


图 2 DPCO 的吸收谱图

Fig. 2 The absorption spectrum of DPCO

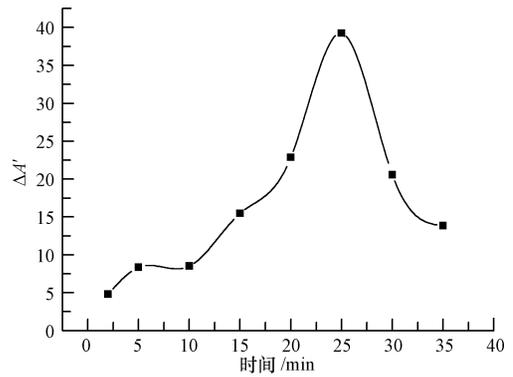


图 3 活性氧的产量与光照时间的关系

Fig. 3 Production of reactive oxygen species as a function of light irradiation time

2.3 光照强度对活性氧产生的影响

从图 5 可以看出,随着光照强度的增加,活性氧的相对产量增大,于 60 W 时达到最大,这是由于随着光照强度的增加,发射的总光子能量就会增加,单位时间内就会激发更多的活性氧.之后随着光照强度的增加,活性氧的相对产量下降,这是因为对于光照强度太大的灯,其光量子效率较差,随着光强的增加,一方面电子与空穴的数量增加,电子与空穴复合的数量也增加,另外产生的自由基会自反应生成 H_2O_2 ,而 H_2O_2 氧化有机物的速率比自由基要慢得多.所以光照强度为 60 W 时光敏剂的光催化能力最强.

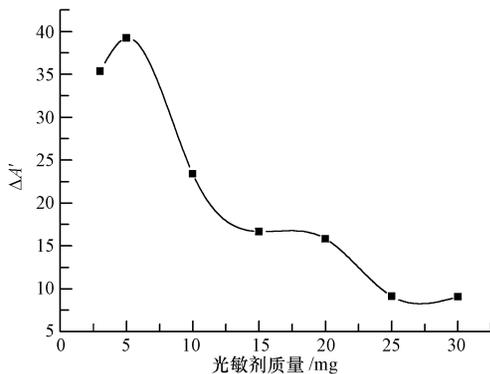


图 4 活性氧的产量与光敏剂质量的关系

Fig. 4 Production of reactive oxygen species as a function of photosensitizer quantity

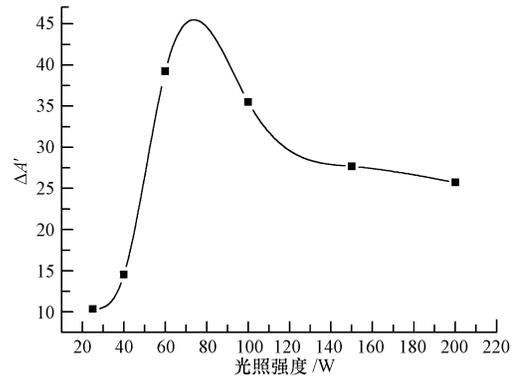


图 5 活性氧的产量与光照强度的关系

Fig. 5 Production of reactive oxygen species as a function of light intensity

2.4 pH 对活性氧产生的影响

pH 对光敏剂的光敏氧化效率有着较大的影响,由图 6 可以看出,活性氧的相对产量随着 pH 的增加而逐渐增加,在 pH 值等于 4 时达到最大,之后随着 pH 的增加,活性氧的相对产量下降.造成这种情况可能有多方面的原因:(1)因为不同的酸碱度下的四氨基钴酞菁的最大吸光率是不同的;(2)因为活性氧中的单线态氧具有很强的氧化作用,而四氨基钴酞菁所在体系酸性过强或者碱性过强不但单线态氧

不容易生成,而且容易聚集失活,从而抑制了反应的进行^[14]; (3)也可能与在不同酸碱度条件下光催化氧化还原后续过程进行的程度不同有关. 故在 pH 值为 4 时,光催化能力最强.

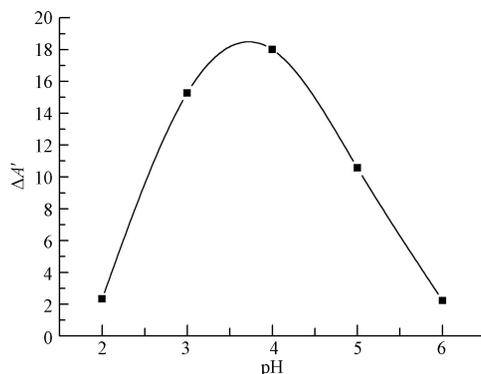


图 6 活性氧的产量与 pH 的关系

Fig. 6 Dependence of reaction oxygen species production of pH

2.5 氧气对 DPCI 光敏氧化的影响

在四氨基钴酞菁光催化氧化 DPCI 过程中,体系通氧气与否, $\Delta A'_{563}$ 没有明显的变化,说明溶液体系中的溶解氧已经足够其形成活性氧.

2.6 活性氧种类的确定

活性氧是指氧的某些中间代谢产物或含氧的衍生物,具有比氧更强的氧化能力. 活性氧包括以自由基形式存在和以非自由基形式存在的具有高活性的中间产物.

淬灭剂是指通过分子间的能量转移,迅速而且有效地将激发态分子淬灭,使其转变成热能或者转变成荧光或磷光,从而辐射散失,回到基态的一类物质. 通过加入淬灭剂考察体系活性氧的种类,实验结果(表 1)表明,随着自由基淬灭剂 V_c 的增加,反应体系的相对吸光度不断下降,其对体系变化有着明显的影响; 1O_2 淬灭剂 NaN_3 对 1O_2 的生成也有着明显的影响. 从而证明了体系中确实存在自由基和单线态氧等活性氧.

表 1 淬灭剂对光敏化的影响

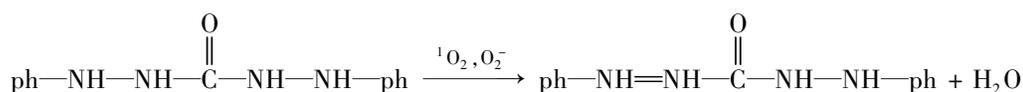
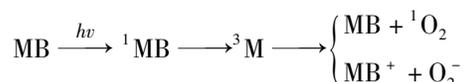
Table 1 Quencher photoactivated

体系	淬灭剂浓度/(mol·L ⁻¹)				
	0	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
DPCI + MB + V_c 体系的 $\Delta A'_{563}$	39.246	18.391	12.006	10.514	4.092
DPCI + MB + NaN_3 体系的 $\Delta A'_{563}$	17.703	—	12.229	9.763	3.226

注: C_p 指的是淬灭剂的浓度.

2.7 光敏机理探讨

根据以上实验和已有的光敏理论,推测氧化-萃取光度法的光敏反应机理如下:



光敏化氧化是光催化氧化的一种,光敏化剂是光敏氧化的关键. 光敏化剂作为一种能够吸收光的分子,它吸光后,将能量转给其他底物——氧化还原体系,使之发生氧化还原反应^[15]. 在光敏化过程中,四氨基钴酞菁(MB)光敏剂吸收可见光后,首先从基态(MB)通过吸光跃迁到单线激发态(1MB),再通过系间窜越转变到三线激发态(3MB),这是一个无辐射过程. 三线激发态的寿命(μS 级)要高于单线激发态(ns 级),它们可以进一步发生反应,其有两种过程进行氧化:一种是三线激发态将能量传递给基态氧分子,使之变成为一电子激发态的单线态氧(1O_2);另一种是一些三线态敏化剂将电子转移给基态氧分

子形成氧负离子自由基(O_2^-)^[16]. 之后 O_2^- 和 1O_2 再与溶液中的 DPCI 发生氧化还原反应, 生成 DPCO.

3 结论

本文运用氧化-萃取光度法探讨了四氨基钴酞菁可见光催化产生活性氧与光照时间、光敏剂质量、光照强度和 pH 4 个因素的影响关系, 确定了在体系溶液为 50 mL 时, 光照时间为 25 min, 光敏剂质量为 5 mg, 光照强度为 60 W, pH 值为 4 时为四氨基钴酞菁产生活性氧的较好条件; 探讨了四氨基钴酞菁光催化氧化的反应机理, 确认了体系中存在自由基和单线态氧等活性氧. 本实验确认了氧化-萃取光度法是检测四氨基钴酞菁催化产生活性氧性能研究的可行方法.

参 考 文 献

- [1] 陈祖栩. 酞菁可见光敏化氧化水中氯苯酚的研究 [D]. 浙江: 浙江大学硕士论文, 2003
- [2] 陈伟, 毕程, 李婷婷, 等. 酞菁锌改性介孔分子筛催化降解孔雀石绿 [J]. 环境化学, 2012, 31(7): 1043-1048
- [3] 徐利平, 吕海宁, 钱程. 负载型金属酞菁降解印染废水研究进展 [J]. 染整技术, 2010, 32(9): 26-28
- [4] 范志云, 李爱民, 吴林, 等. 金属酞菁可见光催化降解水中污染物研究进展 [J]. 现代化工, 2006, 26(10): 20-24
- [5] 朱荣义. 金属酞菁的光物理性质研究 [D]. 上海: 复旦大学博士论文, 2006
- [6] 李芳. 金属酞菁的光学特性研究 [D]. 武汉: 华中科技大学硕士论文, 2008
- [7] 鲍双玉. 基于金属酞菁催化降解染料及检测过氧化氢的研究 [D]. 浙江: 浙江理工大学硕士论文, 2011
- [8] 任参, 宋敏, 张琳萍, 等. 金属酞菁配合物在催化双氧水漂白棉型织物中的应用 [J]. 纺织学报, 2012, 33(1): 81-86
- [9] 徐明生, 季振国, 阙端麟, 等. 回顾与展望: 酞菁及其应用 [J]. 材料科学与工程, 1999, 17(2): 1-6
- [10] 刘德启, 顾钧, 丁梅香, 等. 萃取-催化氧化光度法测定 H_2O_2 的羟基自由基 (II) [J]. 分析科学学报, 2002, 18(2): 124-126
- [11] Cheng K L. Handbook of Organic Analytical Reagents [M]. Florida: C R C Press, 1982: 278
- [12] 汪守建. 光敏氧化技术在高浓度有机废水处理中的应用研究 [D]. 甘肃: 兰州大学硕士论文, 2002
- [13] 熊志刚. 金属酞菁负载化及其可见光敏化降解氯苯酚 [D]. 浙江: 浙江大学博士论文, 2008
- [14] 吴谊群, 左霞, 欧阳瑞珍. 金属酞菁配合物在光激发下产生单线态氧能力的研究 [J]. 化学物理学报, 1999, 12(1): 93-98
- [15] 藤业方. 光敏氧化技术在垃圾渗滤液处理中的应用研究 [D]. 甘肃: 兰州大学硕士论文, 2003
- [16] 赵地顺, 李发堂, 孙智敏. 核黄素光敏氧化噻吩脱硫研究 [J]. 燃料化学学报, 2008, 36(2): 166-169

The four amino cobalt phthalocyanine catalyzes the production of reactive oxygen species performance

XUE Juanqin* ZHANG Jie ZHAO Xiao LI Guoping BI Qiang GUO Yingjuan

(Xi'an University of Architecture and Technology, School of Metallurgical Engineering, Xi'an, 710055, China)

ABSTRACT

As a kind of promising catalyst with visible light, tetraamino cobalt phthalocyanine can be sensitized triplet state. And it can react with O_2 in solution to produce reactive oxygen species. This experiment studies the influences on reactive oxygen by the four factors of reaction time, quality of photosensitizer, light intensity and pH in the reaction process. Meanwhile, this experiment ensures a simple and feasible test method: When the reactive oxygen species reacts with kappa hydrazine (DPCI), kappa hydrazone (DPCO) will be generated and the relative production of reactive oxygen will be expressed when measuring the absorbance at 563 nm by using benzene-carbon tetrachloride extraction. This experiment optimizes the conditions in which the tetraamino cobalt phthalocyanine serves as a catalyst to produce reactive oxygen condition: 50 mL solution with 25 min illumination time and 5 mg photosensitizer quality, the light intensity is 60 W and the pH value is 4. This experiment also proves that singlet oxygen and other reactive oxygen species are generated in the reaction. The mechanisms of reactive oxygen species production under light catalytic are discussed.

Keywords: Four amino cobalt phthalocyanine, oxidation-the extraction and spectrophotometric, DPCI, DPCO, reactive oxygen species.