

卟啉敏化的钛酸盐纳米管的可见光催化活性

严 亚¹ 吕 瑛¹ 夏 怡¹ 李向清² 康诗钊² 穆 劲^{*,1}

(¹ 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237)

(² 上海应用技术学院化工系, 上海 200235)

摘要: 制备了四碘化 5,10,15,20-四(对-*N,N,N*-三甲基苯胺基)卟啉敏化的钛酸盐纳米管(TAPPI-TNTs),并利用甲基橙(MO)作为模型污染物考察了其可见光催化活性。结果表明,TAPPI-TNTs 是一个高效的可见光催化剂,在其催化作用下,可见光照射 1 h 后,甲基橙的降解率为 89%。与此相反,纯钛酸盐纳米管并不具有可见光催化活性。此外,TAPPI-TNTs 的稳定性较高,可以多次循环使用,在第五次循环中,甲基橙的降解率仍可达到 50%以上。这可能是由于带正电荷的卟啉与带负电荷的钛酸盐纳米管之间存在着较强的静电吸引作用,卟啉紧密地吸附在钛酸盐纳米管上,导致卟啉的光激发电子易于向钛酸盐纳米管转移,从而使钛酸盐纳米管得到了有效敏化。

关键词: 钛酸盐纳米管; 卟啉; 敏化; 光催化

中图分类号: O611.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)10-1999-06

Photocatalytic Activity of Titanate Nanotubes Sensitized with Porphyrin

YAN Ya¹ LÜ Ying¹ XIA Yi¹ LI Xiang-Qing² KANG Shi-Zhao² MU Jin^{*,1}

(¹School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237 China)

(²Department of Chemical Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235 China)

Abstract: Titanate nanotubes sensitized with 5, 10, 15, 20-tetrakis (*p*-*N,N,N*-trimethylanilinium) porphyrin tetraiodide (TAPPI-TNTs) were prepared. Meanwhile, the photocatalytic activity was evaluated under visible light irradiation using methyl orange (MO) as a model contaminant. The results display that TAPPI-TNTs are an efficient photocatalyst with 89% degradation of MO after 1 h visible irradiation. In contrast, the pure titanate nanotubes do not show any photocatalytic activity. In addition, the TAPPI-TNTs are good at recycling photocatalytic activity. The degradation rate of MO is still up to 50% in the fifth cycle. One possible explanation is that the porphyrin molecules can be adsorbed closely on the titanate nanotubes due to the strong electrostatic attraction between the porphyrin molecules with positive charges and the titanate nanotubes with negative charges, which leads to an effective transfer of photo-excited electrons from the porphyrin molecules to the titanate nanotubes. Therefore, the titanate nanotubes are effectively sensitized by porphyrin.

Key words: titanate nanotubes; porphyrin; sensitization; photocatalysis

0 引 言

有机染料被广泛应用于印刷工业、纺织工业以及照相器材工业,产生了大量含染料的废水。由于这

些有机染料在自然界中很难降解,其直接排放会造成严重的环境污染。因此,人们对有机染料的处理技术进行了广泛的研究。在这些研究中,太阳光催化降解技术由于高效、二次污染少、环境友好、能源成本

收稿日期:2011-04-11。收修改稿日期:2011-06-03。

国家高技术研究发展计划(No.2009AA05Z101)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:jinmu@ecust.edu.cn; 会员登记号:S060000183M。

低廉等原因倍受人们的关注^[1]。目前人们已研制出许多紫外活性的半导体光催化剂,如 TiO_2 ^[2]、 ZnO ^[3]、 ZnO/SnO_2 复合物^[4]、碳纳米管/ TiO_2 复合物^[5]等。由于太阳光谱的大部分落在可见光区,因而,为了更好地利用太阳能,寻找高效的可见光催化剂一直是人们研究的重点之一。

钛酸盐纳米管具有多层纳米管状结构、大的比表面积、高长径比,物理和化学性能优异,并且阳离子交换能力强,因而被认为是一种非常有前途的光催化剂和催化剂载体。为此,人们进行了大量的研究,并发现它对水中的有机染料光降解具有很高的催化活性。例如,Wang 等^[6]报道表面修饰有 ZnO 纳米颗粒的钛酸盐纳米管对罗丹明 B 光降解的催化活性很高。在它的催化作用下,经 40 min 紫外光照罗丹明 B 的降解率可达到 90% 左右。目前,主要采用以下几种办法来获得在可见光区具有催化活性的钛酸盐纳米管:(1)通过阳离子交换,将金属离子引入到钛酸盐纳米管中,从而使其工作波长红移到可见光区^[7]。(2)通过掺杂 C 等非金属元素,获得具有可见光催化活性的钛酸盐纳米管^[8]。为了得到可见光催化活性更高的钛酸盐纳米管,人们开始探讨利用金属离子和非金属离子共掺杂来进一步增强其光催化活性,并取得了一些有意义的结果。例如,Liu 等^[9]制备了 Gd^{3+} 和 N 共掺杂的钛酸盐纳米管,并在可见光照射下考察了其对于罗丹明 B 光降解的催化活性。他们发现 Gd^{3+} 和 N 共掺杂可以有效地增强钛酸盐纳米管的可见光催化活性,并且共掺杂的效果要好于单掺杂。(3)利用 CeO_2 ^[10]、 WO_3 ^[11]、 CdS ^[12] 等无机功能材料对钛酸盐纳米管进行修饰来拓展其光响应范围。此外,最近还有人利用两种无机功能材料,如 PbS/CdS 的共敏化作用获得了可见光催化活性较高的钛酸盐纳米管^[13]。在上述 3 种方法中,方法(3)具有效果好、选择面宽等特点,因而具有很大的应用潜力。然而,目前这方面的研究主要集中在无机功能材料敏化方面。尽管关于有机染料敏化钛酸盐纳米管在含有机染料污水处理方面应用的研究已有报道^[14],但该领域目前仍少有人涉足。以往的研究表明,卟啉具有高的摩尔吸光系数和宽的可见光吸收范围,是一个高效的敏化剂,已被广泛用于染料敏化太阳能电池^[15]、光催化制氢^[16]、光催化有机污染物降解^[17]等领域。我们最近构建了卟啉-钛酸盐纳米管以及卟啉-碳纳米管催化体系,并在可见光照射下考察了它们对有机染料光降解的催化活性^[18-19]。结

果表明上述催化体系在可见光照射下对于水中有机染料的降解具有很高的光催化活性。

在本研究工作中,我们利用带正电荷的四碘化 5,10,15,20-四(对-*N,N,N* 三甲基苯胺基)卟啉(TAPPI)与带负电荷的钛酸盐纳米管(TNTs)之间的静电吸引作用制备了卟啉敏化的钛酸盐纳米管(TAPPI-TNTs),在可见光照射下考察了 TAPPI-TNTs 对甲基橙光降解的催化活性,并对 TAPPI-TNTs 光催化剂的稳定性进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 药品和仪器

钛酸盐纳米管按照 Hodos 等^[12]报道的方法进行合成,并使用 X 射线衍射仪(XRD)和透射电子显微镜(TEM)对其进行了表征。结果表明所得到的产品为 $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米管,其管壁具有多层结构,直径在 8~10 nm 之间。TNTs 的 BET 比表面积为 $344 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。TAPPI 的合成按照 Adler 等^[20]报道的方法进行。甲基橙、HCl 为市售分析纯试剂;实验用水为二次蒸馏水。

使用日本 Rigaku 公司产 D/Max 2550 X 射线衍射仪检测样品的 XRD 图,工作电压 40 kV,电流 50 mA,Cu 靶 $K\alpha$ 辐射,波长 0.154 18 nm,石墨单色器滤波,步宽 0.02° ,扫描速度 $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。使用日本 JEOL JEM-2100F 透射电子显微镜观测样品形貌,加速电压 80 kV。利用美国 Nicolet Magna-IR550 红外光谱仪检测样品的红外光谱,KBr 压片。国产 UV-2102 PCS 紫外-可见光谱仪用来检测溶液的紫外-可见光谱;美国 Varian Cary-500 紫外-可见-近红外光谱仪用来检测固体样品的紫外-可见漫反射光谱,参比物为 BaSO_4 。荧光光谱在日本 Shimadzu RF-5301PC 荧光光谱仪上进行测量,激发波长 410 nm。使用瑞士 Micromeritics Tristar 3000 BET 比表面积测试仪,通过液氮吸附测量样品的比表面积。使用国产 JS94H 微电泳仪在 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液中检测样品的 ζ 电位。

1.2 TAPPI-TNTs 的制备

首先,将 20 mg TAPPI 溶于 100 mL 去离子水中得到澄清的紫红色卟啉水溶液。然后将 100 mg TNTs 加入到上述卟啉水溶液中,并在室温下剧烈搅拌 12 h。离心分离,用去离子水洗涤所得到的绿色沉淀直至上层清液变为无色。最后,将洗涤后的固体在室温下进行真空干燥,得到 TAPPI-TNTs。

1.3 吸附实验

将 25 mg TNTs 加入到 6 个盛有 100 mL TAPPI 水溶液的锥形瓶中, TAPPI 的初始浓度分别为 14.8、22.2、29.6、44.4、59.2 和 74.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。随后在暗处振荡上述悬浮液 2 h 以达到吸附-脱附平衡。最后, 离心分离除去 TNTs, 通过测试上层清液在 514 nm 处的吸光度来检测溶液中 TAPPI 的残余浓度。吸附量 $\Gamma(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$ 可利用下式计算得到:

$$r = \frac{(C_0 - C) \times 0.1}{0.025} \quad (1)$$

式中, C_0 和 $C(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 分别是溶液中 TAPPI 的初始浓度和平衡浓度, 0.1(L) 是 TAPPI 溶液的体积, 0.025(g) 是 TNTs 的质量。

为了确定甲基橙何时可以在 TNTs 上达到吸附平衡, 我们将 80 mg TNTs 加入到 80 mL 甲基橙的水溶液($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 中, 室温下在暗处进行磁力搅拌。每隔一定时间, 取样进行离心分离。用紫外-可见光谱仪检测清液的紫外-可见光谱, 以确定甲基橙是否在 TNTs 上达到了吸附平衡。

1.4 可见光催化实验

使用 1 000 W 卤钨灯作为光源, 用滤光片滤去波长小于 400 nm 的光。光源与反应器之间的距离为 16 cm。将 80 mg TAPPI-TNTs 加入到盛有 80 mL 甲基橙溶液($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的反应器中, 避光搅拌 30 min, 达到吸附-脱附平衡后开启光源进行光催化反应。每隔 10 min 取样 3 mL 进行离心分离, 在波长 464 nm 处测定清液的吸光度。甲基橙的降解率通过下式计算:

$$\text{Degradation}(\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, A_0 和 A 分别表示甲基橙溶液在暗处达到吸附-脱附平衡时的吸光度以及光照一定时间后的吸光度。

在 N_2 气氛下进行实验时, 首先通入 N_2 以除去体系中的 O_2 , 然后边通入 N_2 边进行光催化反应。其余的实验条件、实验路线均与上述实验一致。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 光谱分析

图 1 示出了 TAPPI 和 TAPPI-TNTs 的 FTIR 光谱。由 TAPPI 的 FTIR 光谱可见, TAPPI 在 3 415、2 996、2 935、1 478、1 396、801 cm^{-1} 以及 727 cm^{-1} 处有红外吸收峰。其中, 3 415 cm^{-1} 处的吸收峰应归属

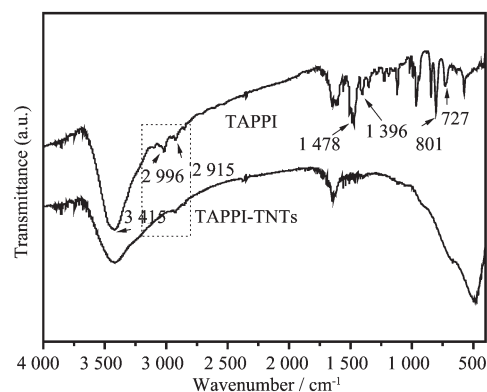


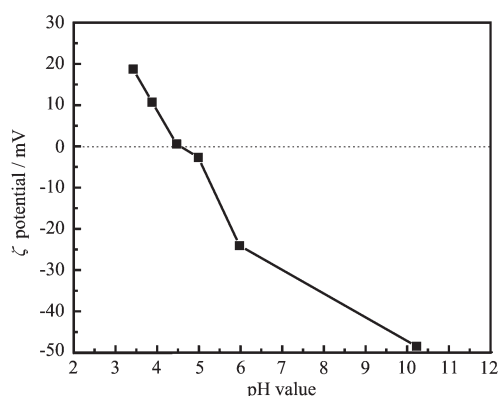
图 1 TAPPI 和 TAPPI-TNTs 的 FTIR 光谱

Fig.1 FTIR spectra for TAPPI and TAPPI-TNTs

为 N-H 的伸缩振动峰; 2 996 和 2 935 cm^{-1} 处的吸收峰应分别归属为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰; 1 478 和 1 396 cm^{-1} 处的吸收峰应分别归属为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的弯曲振动峰; 801 和 727 cm^{-1} 处的吸收峰是由苯环的对位取代引起的。在这些吸收峰中, 1 396 cm^{-1} 处的吸收峰是连接在 $-(\text{NCH}_3)_4^+$ 上的 $-\text{CH}_3$ 的特征峰。同时, 在 TAPPI-TNTs 的 FTIR 光谱中, 我们可以看到在 3 400、2 996、2 935 cm^{-1} 以及 1 634 cm^{-1} 处有红外吸收峰。通过与 TAPPI 的 FTIR 光谱比较可知, 3 400 和 1 634 cm^{-1} 处的吸收峰应分别归属为 TNTs 表面羟基的伸缩、弯曲振动峰^[21]。2 996 和 2 935 cm^{-1} 处的吸收峰应分别为 TAPPI 上的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰。这个结果表明 TAPPI 已被成功地负载在 TNTs 上。此外, 我们还可以观察到, 在 TAPPI-TNTs 的 FTIR 光谱中并没有出现新峰, 且 TAPPI 的吸收峰也没有发生移动。这说明 TAPPI 与 TNTs 之间没有共价键合作用, TAPPI 仅仅是通过静电作用吸附在 TNTs 上。

2.2 ζ 电位分析

图 2 为 TNTs 的 ζ 电位随 pH 值变化曲线。由图可知, 当 pH 值为 3 时 TNTs 的 ζ 电位为正, 说明 TNTs 带有正电荷。随着 pH 值的增大, TNTs 的 ζ 电位逐渐降低, 其等电点大约为 4.5。如 pH 值继续增大, TNTs 的 ζ 电位变为负值, 说明 TNTs 带有负电荷。制备 TAPPI-TNTs 时, TAPPI 溶液的 pH 值为 6, 此时 TNTs 的电位大约为 -24 mV。它意味着 TNTs 表面的负电荷密度较大, 对 TAPPI 分子具有强的静电吸引作用。这个结果验证了上面的推测。此外, 为了进一步证明 TAPPI 与 TNTs 之间相互作用很强, 我们将 10 mg TAPPI-TNTs 加入到 10 mL 去离子水中, 并超声振荡 30 min。然后, 离心分离除去 TAPPI-

图 2 TNTs 的 ζ 电位随 pH 值的变化曲线Fig.2 pH dependence of ζ potential for TNTs

TNTs, 检测清液的紫外-可见吸收光谱。从该紫外-可见吸收光谱中, 我们没有观察到 TAPPI 的吸收峰。这个现象进一步证明 TAPPI 与 TNTs 之间的静电作用非常强。此外, TAPPI 分子还有可能进入到 TNTs 的层状结构和纳米管腔中, 这也使得 TAPPI 分子难于从 TNTs 上脱附。因此, TAPPI-TNTs 很稳定, 几乎不发生 TAPPI 的脱附。

2.3 TAPPI 在 TNTs 上的吸附行为

图 3A 示出了 TAPPI 在 TNTs 上的吸附等温线。它显示 TAPPI 在 TNTs 上的吸附有可能符合 Langmuir 吸附模型, 即 TAPPI 是以单层膜的形式吸附在 TNTs 上的。Langmuir 吸附模型中, TAPPI 吸附量与其浓度之间的关系如下:

$$\frac{c}{F} = \frac{1}{F_{\infty}}c + \frac{1}{F_{\infty}K} \quad (3)$$

式中, $F(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$ 为平衡时的吸附量, $F_{\infty}(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$ 为饱和吸附量, $c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 为平衡浓度, K 是吸附平衡

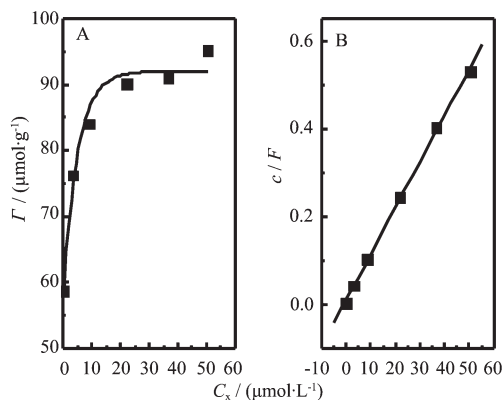
图 3 (A) TAPPI 在 TNTs 上的吸附等温线, (B) c/F 对 c 的拟合曲线

Fig.3 (A) Adsorption isotherm for TAPPI on TNTs,

(B) linear fitting for c/F versus c

常数。将 c/F 对 c 作图可得一条直线, 斜率即为 $1/F_{\infty}$ 。图 3B 为 c/F 对 c 的线性拟合曲线。结果显示, c/F 与 c 之间是良好的线性关系, 符合下列方程:

$$\frac{c}{F} = 10\,520.7c + 0.008\,4 \quad (4)$$

$$R = 0.999$$

这表明 TAPPI 在 TNTs 上确是 Langmuir 吸附, 即 TAPPI 是以单层的形式吸附在 TNTs 上的。这可能是由于 TNTs 表面的负电荷密度较大, 对 TAPPI 分子具有强的静电吸引作用。另一方面, TAPPI 带有 4 个正电荷, 分子之间的静电排斥作用较强, 这抑制了 TAPPI 分子之间的相互聚集。此外, TNTs 的比表面积 ($344 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 很大, 这也可能是 TAPPI 在 TNTs 上发生单层吸附的原因之一。

根据(4)式我们可以得到 F_{∞} 为 $95 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ($128 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。制备 TAPPI-TNTs 时, 所使用的 TAPPI 和 TNTs 分别为 20 和 100 mg, 已经超过了 TNTs 对 TAPPI 的饱和吸附量。因此, 我们判断在 TAPPI-TNTs 中, TAPPI 以单层膜的形式吸附在 TNTs 上, 含量大约为 $128 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 每个 TAPPI 分子所占面积约为 6.02 nm^2 。据文献报道, *trans*-dihydroxo[5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrinato] tin (IV) 分子的截面积为 3.0 nm^2 。由此, 我们推测每个 TAPPI 分子所占的面积远大于其自身的分子的截面积。再考虑到 TAPPI 和 TNTs 之间具有很强的静电吸引作用, 所以 TAPPI 分子可能是平躺在 TNTs 的表面上。

2.4 UV-Vis 光谱和荧光光谱分析

图 4A 和 4B 分别示出了 TAPPI 溶液的紫外可见光谱和 TNTs、TAPPI-TNTs 的固体紫外可见光谱。由这些光谱我们可以看到, TAPPI 在 412 nm 处有 1 个 Soret 吸收带, 在 513、550、578 和 635 nm 处有 4 个 Q 带吸收。TNTs 对于可见光没有吸收。TAPPI-TNTs 在 400~700 nm 范围内有明显吸收, 吸收峰的位置分别为 425、515、589 和 641 nm。将 TAPPI-TNTs 的紫外可见光谱与 TAPPI 溶液的紫外可见光谱进行比较, 可以得知上述吸收峰应为 TAPPI 的 Soret 吸收和 Q 带吸收。并且我们还可以观察到在 TNTs 上 TAPPI 的吸收峰发生了宽化和红移。这可能是由于 TAPPI 和 TNTs 之间具有很强的静电吸引作用, 并且 TAPPI 分子平躺在 TNTs 的表面上, 从而导致 TAPPI 的电子与 TNTs 之间存在一定程度的电子耦合, 提高了电子离域的程度, 使得 TAPPI 的吸收峰发生宽化和红移。这个现象预示着 TAPPI 可能

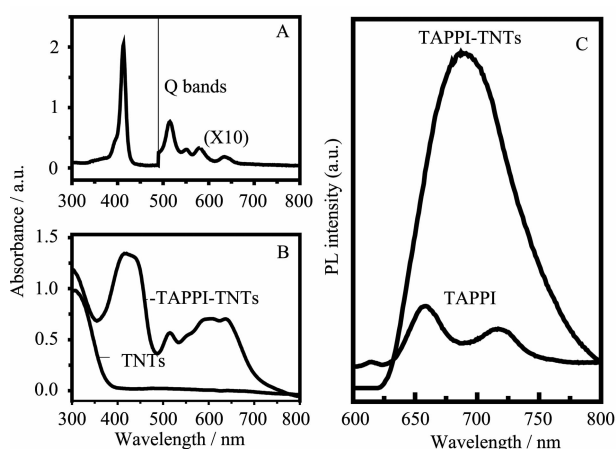


图 4 (A) TAPPI 溶液的紫外可见光谱, (B) TNTs、TAPPI-TNTs 的固体紫外可见光谱, (C) TAPPI 和 TAPPI-TNTs 固体荧光光谱

Fig.4 (A) UV-visible absorption spectrum of TAPPI aqueous solution, (B) solid diffuse reflectance UV-visible spectra of TNTs and TAPPI-TNTs, and (C) fluorescence spectra of solid TAPPI and TAPPI-TNTs ($\lambda_{ex}=410$ nm)

对 TNTs 具有敏化作用,从而使 TNTs 工作波长得到拓展。

图 4C 示出了 TAPPI 和 TAPPI-TNTs 荧光光谱。由图我们可以看到 TAPPI 的荧光很弱。这可能是由于在固体中 TAPPI 形成了聚集体,导致其荧光发生猝灭^[23]。然而,当 TAPPI 被负载在 TNTs 上时,其荧光被增强。一种可能的原因是 TAPPI 以单层膜的形式被吸附在 TNTs 上时,TNTs 对 TAPPI 的吸附作用抑制了 TAPPI 聚集体的形成,从而使 TAPPI 荧光得到增强^[24]。这从另一方面验证了我们之前的推测。

2.5 TAPPI-TNTs 的光催化活性

图 5A 为在 TNTs 上暗吸附不同时间后甲基橙溶液的紫外-可见光谱。由图可知,甲基橙在 TNTs 上暗吸附 15 min 后即可达到吸附-脱附平衡。因此,在进行光催化实验时,先将甲基橙在 TNTs 上暗吸附 30 min,以确保达到吸附-脱附平衡。图 5B 示出了在可见光照射下甲基橙光降解反应的动力学曲线。我们可以看到,在可见光下甲基橙比较稳定,光

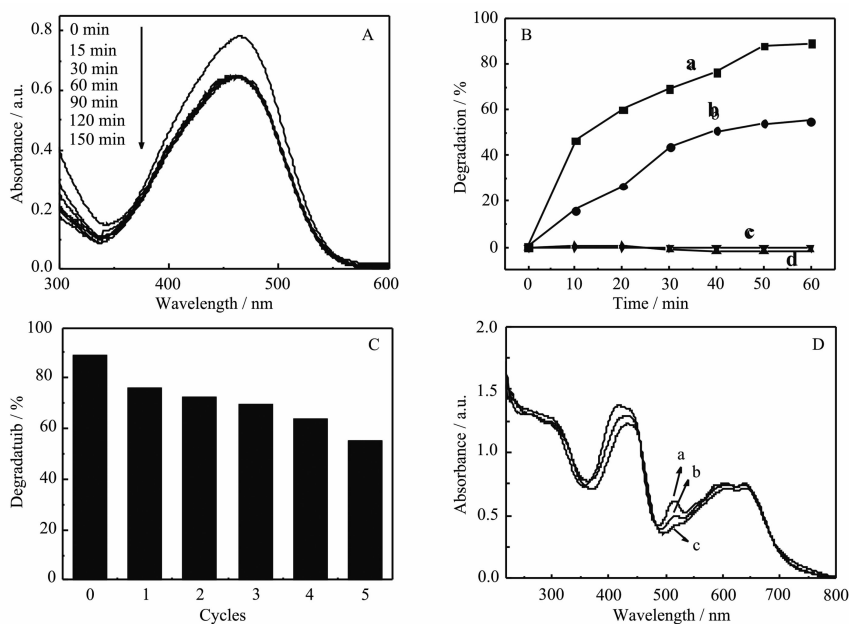


图 5 (A)在 TNTs 上暗吸附不同时间后甲基橙溶液的紫外-可见光谱;(B)在可见光($\lambda > 400$ nm)照射下,甲基橙光降解反应的动力学曲线,(a)空气中,TAPPI-TNTs 为催化剂,(b) N_2 中,TAPPI-TNTs 为催化剂,(c)空气中,没有催化剂,(d)空气中,TNTs 为催化剂;(C)TAPPI-TNTs 对甲基橙光降解反应循环使用的稳定性,每个循环的反应时间为 60 min;(D) TAPPI-TNTs 的紫外-可见光谱,(a)未使用的 TAPPI-TNTs,(b)第一次使用后的 TAPPI-TNTs,(c)重复使用五次后的 TAPPI-TNTs

Fig.5 (A) UV-Vis absorption spectra for methyl orange aqueous solution after dark adsorption with various time; (B) kinetic curves for the photodegradation of MO under visible light irradiation ($\lambda > 400$ nm) using TAPPI-TNTs in air (a) and in N_2 (b) as photocatalyst, without any catalysts in air (c) and using TNTs as photocatalyst in air (d); (C) durability of TAPPI-TNTs for the photocatalytic degradation of MO, reaction time of 60 min each cycle; (D) solid diffuse reflectance UV-Visible spectra of original TAPPI-TNTs (a), TAPPI-TNTs after the first cycle (b), and TAPPI-TNTs after the fifth cycle (c)

照 1 h 后,降解率几乎为零。TNTs 的可见光催化活性很差,在它的作用下,光照 6 h 后,甲基橙没有发生光降解反应,降解率为零。这一结果还说明甲基橙与 TNTs 之间并不存在自敏化作用。与此相反,TAPPI-TNTs 表现出了很高的可见光催化活性,在它的作用下,光照 1 h 后,甲基橙的降解率达到 89%。由于甲基橙与 TNTs 之间不存在自敏化作用,因此,可以推断 TNTs 可见光催化活性的增强应来源于 TAPPI 的敏化作用。一个可能的原因是卟啉与钛酸盐纳米管之间较强的静电吸引作用导致卟啉在钛酸盐纳米管上发生单层吸附,使得卟啉的光生电子向钛酸盐纳米管的转移变得较为容易,从而有效地敏化了钛酸盐纳米管。

不同气氛下的光催化实验显示,在空气中 TAPPI-TNTs 的光催化活性要高于其在 N_2 中的光催化活性。一般来说,半导体光催化降解有机物有两条途径:(1) 光生空穴与 OH^- 或吸附水反应生成 $\cdot OH$, $\cdot OH$ 氧化有机污染物使其降解;(2) 光生电子与 O_2 反应生成 $O_2^{\cdot-}$, $O_2^{\cdot-}$ 再与水反应生成 $\cdot OH$, $\cdot OH$ 氧化有机污染物使其降解。这个现象说明在本实验中途径 (2) 是甲基橙降解的主要途径。由于 TNTs 对于可见光没有吸收,因此,该光生电子应来自于 TAPPI 的激发,这从另一方面再次表明了 TAPPI 对 TNTs 具有明显的敏化作用。

要想在实际中得到应用,光催化剂不仅需要具有高的催化活性,还需具有良好的稳定性,即可以反复使用。为此,我们对 TAPPI-TNTs 的稳定性进行了初步探讨,结果示于图 5C。实验结果表明 TAPPI-TNTs 具有较高的稳定性。尽管 TAPPI-TNTs 的催化活性随着循环次数的增加而逐渐降低,但在第五个循环中,其对甲基橙的光降解反应仍具有较高的催化活性,甲基橙的降解率保持在 50% 以上。此外,使用后的 TAPPI-TNTs 的紫外-可见光谱(图 5D)显示,其在 400~700 nm 范围内的吸光度随着使用次数的增加而逐渐降低。这说明在催化过程中有部分 TAPPI 发生了自敏化降解,从而导致了 TAPPI-TNTs 的催化活性下降。然而,从这些紫外-可见光谱中仍可看到明显的 TAPPI 的吸收峰,并且吸光度下降的幅度并不大,表明其稳定性较高。这可能是由于在催化过程中,处于激发态的 TAPPI 分子在将电子转移给 TNTs 后可以较为迅速地 with OH^- 或吸附水反应生成 $\cdot OH$, 同时得到电子使自身复原,从而钝化了自降解反应。

参考文献:

- [1] Wang H, Wang H L, Jiang W F, et al. *Water Res.*, **2009**,**43**: 204-210
- [2] Subramanian V, Wolf E E, Kamat P V. *Langmuir*, **2003**,**19**: 469-474
- [3] Zhang Y, Mu J. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**,**309**:478-484
- [4] Wang C, Wang X, Xu B Q, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**,168:47-52
- [5] Gao B, Chen G Z, Puma G L. *Appl. Catal. B*, **2009**,**89**:503-509
- [6] Wang L S, Xiao M W, Huang X J, et al. *J. Hazardous Mater.*, **2009**,**161**:49-54
- [7] Sun X M, Li Y D. *Chem. Eur. J.*, **2003**,**9**:2229-2238
- [8] Wu Z, Dong F, Zhao W, et al. *Nanotechnology*, **2009**,**20**:No. 235701
- [9] Liu H, Liu G, Xie G, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**,**257**:3728-3732
- [10] Viana B C, Ferreira O P, Filho A G S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**:20234-20239
- [11] Li Q, Kako T, Ye J. *Chem. Commun.*, **2010**,**46**:5352-5354
- [12] Hodos M, Horvath E, Haspel H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**,**399**:512-515
- [13] Li Q, Kako T, Ye J. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**:10187-10192
- [14] Bavykin D V, Walsh F C. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**,977-997
- [15] Campbell W M, Burrell A K, Officer D L, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**,**248**:1363-1379
- [16] Zhang L, Lu Y, Du Y, et al. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2010**,**14**:540-546
- [17] Madriz L, Carrero H, Herrera J, et al. *Top. Catal.*, **2011**,**54**: 236-243
- [18] Li X, Liu L, Kang S Z, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**,**257**: 5950-5956
- [19] YAN Ya(严亚), SUN Hui-Ping(孙慧萍), ZHANG Li(张力), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(10):1828-1836
- [20] Adler A D, Longo F R, Kampas F, et al. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**,**32**:2443-2445
- [21] Yang J, Jin Z, Wang X, et al. *Dalton Trans.*, **2003**,3898-3901
- [22] Kim W, Park J, Jo H J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**: 491-499
- [23] Kano K, Minamizono H, Kitae T, et al. *J. Phys. Chem. A*, **1997**,**101**:6118-6124
- [24] Ikeda A, Hatano T, Konishi T, et al. *Tetrahedron*, **2003**,**59**: 3537-3540