

技术进展

金属酞菁可见光催化降解水中 污染物研究进展

范志云¹, 李爱民¹, 吴林¹, 侯国华², 高冠道¹, 陈金龙¹

(1. 南京大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏南京 210093;

2. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要:对金属酞菁可见光催化降解水中污染物研究现状进行了综述,从金属酞菁本身的性质、活性氧性质、金属酞菁在水中的分散性、金属酞菁的负载方式及载体性质等方面分析了影响金属酞菁可见光催化效率的关键因素,并在此基础上提出了增强金属酞菁可见光催化效率的途径。

关键词:金属酞菁;可见光;催化效率;影响因素

中图分类号:TQ616.8

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)10-0020-05

Research progress in degradation of contaminants in water catalyzed by metal phthalocyanine under visible light

FAN Zhi-yun¹, LI Ai-min¹, WU Lin¹, HOU Guo-hua², GAO Guan-dao¹, CHEN Jin-long¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science & Engineering, Nanjing

University, Nanjing 210093, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: The research progress in degradation of contaminants in water catalyzed by metal phthalocyanine under visible light was reviewed in this paper. Influencing factors on the catalytic performance of metal phthalocyanine were analyzed from four aspects including property of phthalocyanine, nature of active oxygen, dispersibility of phthalocyanine in water, loading way of phthalocyanine on supporter and property of the supporter. Based on these factors, the directions to promote the catalytic efficiency were proposed.

Key words: metal phthalocyanine; visible light; catalytic efficiency; influencing factor

随着工业的快速发展,环境和能源成为两大重要问题,半导体光催化氧化技术特别是二氧化钛光催化降解水中污染物的研究非常活跃。二氧化钛是一种非常高效的光催化剂,可以降解大多数难降解的污染物,包括表面活性剂、染料、杀虫剂和农药等。但是,二氧化钛的禁带宽度较宽(带隙能 $E_g = 3.2$ V),只有在波长 ≤ 387.5 nm 的紫外光下才具有活性,而在太阳光中紫外光只占 4% ~ 6%,这在实际中就排除了太阳光作为光源的可能性。太阳光是一种经济清洁的能源,其中有 47% 为可见光,因此,从环境保护和能源利用的角度讲,开发环境友好的可见光催化剂具有重要的现实意义。

在寻求可见光响应催化剂的研究中^[1-6],金属酞菁类化合物近年来引起高度关注,成为环境化学领域的一个研究热点^[7-35]。酞菁类化合物具有高度共轭的 18 π 电子体系,由于大环体系间强的电子

相互作用,使该类化合物显示出非常好的光、电、热、磁性质,被广泛应用于染料、催化剂、非线性光学材料、光存储材料、电致变色材料等。金属酞菁类化合物的 E_g 约为 2.0 V,在可见光区有强的跃迁,对 600 ~ 700 nm 的可见光具有强的吸收,对环境无毒无害,廉价易得,是一类非常有前途的可见光催化剂。

1 研究现状

保加利亚科学院的 Iliev 等^[7-15]、法国 Meunier 和 Wöhrle 等^[16-23]对中心金属对金属酞菁催化降解含硫化合物性能的影响、多核酞菁与单核酞菁可见光催化性能的比较、金属酞菁可见光催化氧化机理与二氧化钛光催化机理的比较、酞菁分散性的重要性、影响金属酞菁分散性的因素以及金属酞菁光催化氧化活性氧的形态对催化效率的影响等进行了详尽深入的研究。研究发现,钴酞菁不具有可见光催

化活性,而锌酞菁、铝酞菁和空心酞菁具有较好的可见光催化活性,多核酞菁的可见光催化活性比相应的单核酞菁高2~5倍;金属酞菁光催化降解农药秀去津的反应能使环破裂,反应机理与二氧化钛光催化机理不同,更接近于生物降解机理;实现金属酞菁的分散是充分发挥其光催化活性的必要前提;影响金属酞菁分散性的因素主要有表面活性剂的存在、轴向配体的存在、负载、金属酞菁分子位阻效应和体系黏度等;在金属酞菁可见光催化反应中的活性氧主要包括单线态氧、羟基、超氧阴离子自由基和金属酞菁自由基等。此外,南非的 Sehlotho 等^[24]也在该领域进行了探索,研究了锌酞菁在红光或白光照射下催化氧化环己烯的反应,发现光催化反应中活性氧的形态既有单线态氧,又有超氧阴离子自由基。

国内以浙江大学的许宜铭和中国科学院的赵进才教授^[25-29]以及南京大学的陈金龙教授为首的课题组^[30-31]最先在这方面进行了探索,对树脂(IRA200、IRA400、IRA900)负载的四磺酸金属酞菁和黏土负载的金属酞菁作为催化剂可见光催化 H₂O₂ 和 O₂ 氧化降解水中污染物(主要包括氯酚、罗丹明、亚甲蓝、二号橙和孔雀绿等)的性能进行了研究,均取得了很好的效果,发现该催化反应不仅能够使这些底物发生降解,而且还发生了不同程度的矿化。

金属酞菁可见光催化技术还处于探索和起步阶段,目前,催化效率不高、反应时间过长是金属酞菁可见光催化剂的主要缺点。因此,分析制约金属酞菁催化效率的因素,从而找出提高金属酞菁可见光催化效率的途径具有重要的理论意义和应用价值。

2 催化性能的影响因素

2.1 本身性质

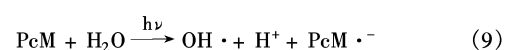
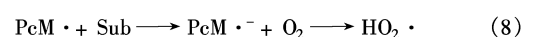
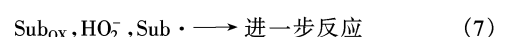
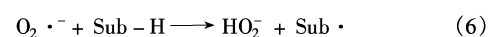
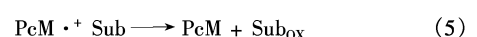
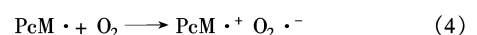
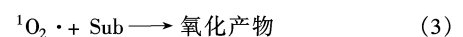
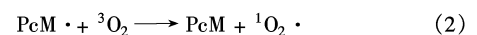
影响金属酞菁光催化性能的首要因素是中心金属离子的性质。Iliev 等^[7-15]通过对含硫化物(硫化钠和硫代硫酸钠)的光催化降解研究了中心金属离子对酞菁光催化性能的影响,发现钴酞菁作为催化剂时降解进行得不彻底,产物为二硫化物,光照并不能提高钴酞菁的催化活性,这主要是因为钴酞菁三线态的寿命太短(0.065 μs),因此不能发生能量转移将三线态的氧转化为单线态的氧,从而不能发挥其光催化活性。而锌酞菁、铝酞菁和空心酞菁在无光照的条件下不具有催化活性,主要是因为这些酞菁的中心金属离子不能与氧化剂(氧分子、过氧化氢等)发生可逆结合,只有在可见光照射下才具有光催化活性,能够彻底氧化含硫化物,使低价态的硫转

化为六价的硫。通过研究他们得出以下结论:空心酞菁和闭壳电子层中心金属酞菁由于没有中心金属 d 轨道和大环配体 π 电子混合交换反应的发生,因此在光照下具有较长的三线态寿命。如在可见光照射下,锌酞菁、铝酞菁和空心酞菁受到激发生成三线态金属酞菁,具有较长的寿命,分别为 245、500、180 μs,通过能量转移产生活性氧参与氧化降解底物的反应。

另外,研究^[7]还发现,多核金属酞菁的可见光催化活性比相应的单核金属酞菁高2~5倍,这主要是因为:①按照 Dexter 原理在多核金属酞菁大环上的金属酞菁单元间进行的能量传递,三线态氧可以与直接吸收可见光的激发态金属酞菁单元发生能量传递,也可以与接受激发态金属酞菁单元能量传递的大环上的其他金属酞菁单元进行能量传递,因而增加了单态氧的产率;②由于底物与金属酞菁中心金属离子的轴向配位作用,使得多核金属酞菁周围底物浓度较相应的单核金属酞菁增加。

2.2 活性氧的性质

目前,国内外研究多以氧气作为氧化剂,反应机理如式(1)~(7),其中式(1)~(3)称为Ⅱ型反应机理,金属酞菁吸收可见光产生激发态,通过能量转移产生单线态氧对底物进行氧化;而式(4)~(6)称为Ⅰ型反应机理,通过电子转移产生酞菁自由基和超氧阴离子自由基对底物进行氧化^[7]。据报道^[24],超氧阴离子自由基的产率比单态氧的产率低2个数量级。除了这2种类型的反应,至少还有其他2种产生活性氧的途径,如式(8)~(9),首先光还原态的酞菁发生氧化产生超氧阴离子自由基,第二是光激发态的酞菁分解水(或氧化 OH⁻)生成羟基,第一条途径在还原剂存在条件下效果更为显著。式(1)~(9)中 PcM 表示金属酞菁,Sub 表示底物,Sub_{ox} 表示底物的氧化态中间产物。



Xu 等^[25]发现,负载于 Amberlite IRA 400 树脂上

的四磺酸基铝酞菁在可见光(波长 ≥ 450 nm)照射下催化 O_2 氧化降解 pH 为 12 的水溶液中的 4-氯酚,产物包括富马酸、苯醌和氢醌,氢醌在该催化剂上具有强的吸附,减慢了反应的进行,在体系中加入 H_2O_2 能有效地去除有色中间产物,恢复催化剂的活性。Tao 等^[26-27]在铁酞菁可见光催化过氧化氢氧化降解染料 Rhodamine B 的研究中发现,在该催化降解反应中起主要作用的活性氧形式为羟基。高冠道等^[30-31]也发现,在金属酞菁和过氧化氢体系中的主要活性氧为羟基。另外,Pykhtina 等^[32]采用电子自旋共振(ESR)研究了钛酞菁在有/无氧气条件下的可见光催化反应,发现在无氧气条件下,电子从水转移到激发态的酞菁,产生 $OH\cdot$,酞菁被还原;在有氧气条件下,还包括还原态的酞菁向氧气发生电子转移产生 $OH\cdot$ 。羟基具有很高的氧化还原电位,其氧化性仅次于氟,而且能够在溶液中扩散一定的距离,即使在低浓度下,也可以得到较高的反应速率。因此从活性氧的形式考虑,提高 $OH\cdot$ 在光催化体系中的产率是提高催化效率的非常重要的因素。

2.3 在水中的分散性

金属酞菁在水中易于聚集,受到可见光激发时,聚集状态的金属酞菁激发态能量被没有受到激发的金属酞菁分子抵消,光催化活性大大降低。研究表明,双分子聚合使金属酞菁的光催化活性下降至原来的 $1/10 \sim 1/5$ ^[8]。因此,要充分发挥金属酞菁的光催化活性,必须使其呈单分子分散状态。金属酞菁在介质中的分散性与中心金属离子和环取代基的性质、介质中分散剂的存在(如阳离子表面活性剂、季铵盐、乙醇、喹啉等)和介质黏度等因素有关。

在四磺酸基铝、锌、镓酞菁可见光催化氧化碱性溶液中的苯酚、邻、间、对氯酚的研究中发现,磺化锌酞菁在水中易于聚集,催化活性较低,而磺化铝酞菁在水中聚集程度较弱,因此活性较高^[17]。铝酞菁的聚集程度取决于制备方法和磺化程度,含有多种取代基的酞菁混合物的聚集程度要低^[33]。在研究磺化铝酞菁的磺化程度对单线态氧产率的影响时发现,平均含有 3 个磺酸基的酞菁具有较好的分散性,单线态氧产率为 0.42;四磺酸酞菁易发生二聚反应,单线态氧产率为 0.22;二磺酸酞菁聚集现象非常严重。单分子态铝酞菁的单线态氧产率为 0.3 ~ 0.4,而聚集态氧产率为 0.10 ~ 0.15^[34]。磺酸基金属酞菁较羧酸基金属酞菁在水中的溶解性好,因此前者的聚集程度较后者要低。与羧酸基和磺酸基金属酞菁相比,在酞菁环上具有 8-喹氧基-5-磺酸基

的金属酞菁具有更好的分散性,这是由于金属酞菁的位阻效应使得分子间平行平面间的 $\pi - \pi$ 作用不能发生^[8]。

在水溶液中加入乙醇、喹啉以及相反电荷的大分子如四丁铵氯化物(TBAC)也能降低酞菁的聚集。Xu 等^[25]研究了负载于 Amberlite IRA 400 树脂上的四磺酸基铝酞菁在可见光照射下降解 pH 为 12 的水溶液中的 4-氯酚,发现在乙醇-水溶液中负载的催化剂催化活性较单纯水溶液中负载的催化剂在相同催化剂剂量的条件下活性要高,这是由于乙醇中负载的金属酞菁呈单分子分散状态,不易发生聚集。喹啉与金属酞菁中心金属离子轴向配位,同样阻止了分子间平行平面间的 $\pi - \pi$ 作用。体系黏度增加,金属酞菁聚集程度增加,这表明金属酞菁聚集现象是扩散控制过程,羧酸基、磺酸基金属酞菁聚集程度与四 8-喹氧基-5-磺酸基金属酞菁相比受介质黏度的影响更为严重。四丁铵氯化物(TBAC)的加入不仅抑制了金属酞菁的寡聚现象,而且也抑制了分子间平行平面间的 $\pi - \pi$ 作用^[8]。金属酞菁的单体-二聚平衡与 Q 带电子跃迁有关,吸收峰在 670 ~ 680 nm 和 610 ~ 630 nm 分别为二者存在状态的反映。在氯化十六烷基三甲胺体系中,金属酞菁的聚集程度随着氯化十六烷基三甲胺浓度的增加而减弱,金属酞菁最大吸收波长(670 ~ 800 nm)强度增加,而发生蓝移的吸收波长(610 ~ 630 nm)强度减弱。在对氧饱和的碱性水溶液中的四磺酸基锌酞菁、铝酞菁和空心酞菁可见光催化氧化硫化氢的研究中,在不添加氯化十六烷基三甲胺时,大部分的金属酞菁发生聚集,反应到 40 min 时只有 20% 的氧被消耗掉;而在 0.1 mol/L 的氯化十六烷基三甲胺存在条件下,反应 15 min 时氧化反应便进行完全^[18]。金属酞菁可见光催化氧化碱性溶液中的苯酚、邻、间、对氯酚时,在氯化十六烷基三甲胺存在条件下,催化活性均有提高^[19]。氯化十六烷基三甲胺减弱金属酞菁聚集现象的作用对于易于聚集的锌酞菁效果尤为明显。

负载也能实现金属酞菁的分散,金属酞菁负载于规则结构的载体后被孤立于载体环境中,载体的序列结构和晶体内部空间的定域作用抑制了酞菁分子聚集,使得金属酞菁催化剂分子呈分散状态。已有报道称,负载于层状黏土或分子筛上的金属酞菁具有很高的分散性,在该系统中,单分子的酞菁被孤立于无机环境中,不易发生聚集现象^[9]。

2.4 负载方式及载体性质

金属酞菁负载方式有5种:①金属酞菁作为载体网状结构或链状结构的一部分;②金属酞菁中心金属离子作为载体链状结构的一部分;③金属酞菁环通过共价键与载体结合;④金属酞菁中心金属离子与载体配位结合或者是带电荷的酞菁与带相反电荷的载体通过静电作用结合;⑤金属酞菁物理包裹于载体中。在上述5种结合方式中,只有③和④结合的酞菁具有催化和光催化活性。共价键结合的催化剂能够保持酞菁本身的性质,同时受到载体环境的调节。配位结合能够抑制酞菁的聚集现象,高浓度的载体分子可将酞菁分子分隔开来^[35]。

法国 Gerdes 等^[17]研究了 Amberlite IRA-910 树脂负载的磺化铁酞菁对农药秀去津的光催化降解作用,结果表明,负载量为 4.6% (质量分数) 的磺化铁酞菁能够高效地降解秀去津,反应机理为底物吸附到载体表面,然后和催化剂发生反应,产物脱附进入水中。Xu 等^[25]研究了负载于 Amberlite IRA 400 树脂上的四磺酸基铝酞菁在可见光照射下降解 pH 为 12 的水溶液中的 4-氯酚,结果表明,四磺酸基铝酞菁的最佳负载量为 1.0% (质量分数)。Iliev 等^[10]研究了水滑石 (HT) 离子交换负载锌酞菁可见光催化降解硫化钠和硫代硫酸钠,结果表明,催化活性大小顺序为: $\text{ZnPc}(\text{COOH}) > \text{ZnPc} > \text{ZnPc}(\text{COOH})/\text{HT}$ 。通过共价键负载于硅石上的锌酞菁在没有表面活性剂的条件下也呈单分子状态,具有较好的光催化活性,提高了催化剂稳定性,对于光催化氧化碱性溶液中的 2-硫醇具有很好的效果^[20]。

负载后尽管催化剂分散性有了提高,但是也存在一些问题。首先,负载量要适中,否则也可能发生聚集或抑制底物向催化剂载体表面的吸附;同时载体的亲水性也是影响催化剂催化活性的重要因素,例如在负载金属酞菁可见光催化降解含硫化合物的研究中发现,由于载体(水滑石和 X-型分子筛等)的亲水性,载体空穴中的水阻碍了反应物和产物的迁移,因此催化活性反而较均相催化剂降低了。可以通过改性使载体呈现憎水性,从而提高催化活性。利用十二烷基苯磺酸钠和四丁铵氯化物对载体进行改性,对硫醇的光催化活性提高了 2~8 倍。同时,载体的亲水性对催化剂的稳定性也有重要影响,亲水载体负载的催化剂的稳定性比均相催化剂高 4~8 倍,而憎水载体负载催化剂的稳定性仅为均相催化剂稳定性的 1/4~1/2^[9]。

3 结语

金属酞菁是一类非常有前途的可见光催化剂,目前,金属酞菁可见光催化降解水中有机污染物的研究尚处于起步阶段,催化效率不高是关键问题。综合国内外研究成果,影响金属酞菁催化活性的因素和提高催化活性的途径主要有:

(1)中心金属离子对金属酞菁可见光催化性能具有重要影响,空心酞菁和闭壳电子层金属酞菁具有较高的光催化活性,而过渡金属酞菁如钴酞菁不具备光催化活性。另外,多核酞菁的催化和光催化活性比相应的单核酞菁高 2~5 倍。

(2)金属酞菁催化降解水中有机污染物的体系中有多种活性氧形态存在,包括单线态氧、超氧阴离子自由基、酞菁自由基和羟基等,影响这些活性氧存在状态的因素主要有氧化剂的种类、底物浓度、还原剂的性质等,在这些活性氧形态中,提高羟基的产率对于提高金属酞菁的催化活性具有重要作用。

(3)金属酞菁分散性是充分发挥其催化活性的前提条件,实现金属酞菁分散的主要途径有对金属酞菁分子进行修饰、在反应体系中加入分散剂(如阳离子表面活性剂、季铵盐、乙醇、喹啉等)和改变介质黏度等方法。另外,负载也能很好地实现金属酞菁的分散。

(4)与均相金属酞菁催化相比,金属酞菁环通过共价键与载体结合、金属酞菁中心金属离子与载体配位结合或者是带电荷的酞菁与带相反电荷的载体静电作用结合形成的负载金属酞菁有利于金属酞菁分散和催化活性的发挥、提高催化剂稳定性和易于回收等优势,但是载体的亲水性对催化活性和稳定性的影响不容忽视。

参考文献

- [1] Li X Z, Li F B, Yang C L, *et al.* Photocatalytic activity of $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ under visible light irradiation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 41(2/3): 209-217.
- [2] Wang Jinshu, Yin Shu, Masakazu K, *et al.* Photo-oxidation properties of nitrogen doped SrTiO_3 made by mechanical activation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 52(1): 11-21.
- [3] Sato S. Photocatalytic activities of indium oxide powder prepared from indium hydroxide[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1988, 45(3): 361-367.
- [4] Shang Jing, Chai Ming, Zhu Yongfa. Photocatalytic degradation of polystyrene plastic under fluorescent light[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(19): 4494-4499.
- [5] Iliev V, Tomova D, Bilyarska L, *et al.* Phthalocyanine modified TiO_2 or WO_3 -catalysts for photooxidation of sulfide and thiosulfate ions upon ir-

- radiation with visible light[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 159(3): 281 – 287.
- [6] Iliev V. Phthalocyanine-modified titania-catalyst for photooxidation of phenols by irradiation with visible light[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 151(1/2/3): 195 – 199.
- [7] Iliev V, Mihaylova A, Bilyarska L. Photooxidation of phenols in aqueous solution, catalyzed by mononuclear and polynuclear metal phthalocyanine complexes[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 184(1/2): 121 – 130.
- [8] Iliev V, Alexiev V, Bilyarska L. Effect of metal phthalocyanine complex aggregation on the catalytic and photocatalytic oxidation of sulfur containing compounds[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, 137(1/2/3): 15 – 22.
- [9] Iliev V, Ileva A, Bilyarska L. Oxidation and photooxidation of sulfur-containing compounds in the presence of immobilized phthalocyanine complexes[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1997, 126(1): 99 – 108.
- [10] Iliev V, Prahov L, Bilyarska L, *et al.* Oxidation and photooxidation of sulfide and thiosulfate ions catalyzed by transition metal chalcogenides and phthalocyanine complexes[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 151(1/2): 161 – 169.
- [11] Iliev V, Ileva A. Oxidation and photooxidation of sulfur-containing compounds in the presence of water soluble phthalocyanine complexes[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1995, 103(3): 147 – 153.
- [12] Iliev V. Catalytic and photocatalytic oxidation of 2-mercaptobenzothiazole in water medium[J]. *Oxidation Communications*, 2002, 25(2): 279 – 285.
- [13] Iliev V, Tomova D. Photocatalytic oxidation of sulfide ion catalyzed by phthalocyanine modified titania[J]. *Catalysis Communications*, 2002, 3(7): 287 – 292.
- [14] Iliev V, Ileva A. Oxidation and photooxidation of 2-mercaptoethanol and sodium thiosulphate catalysed by water soluble polymeric phthalocyanine complexes[J]. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 2001, 2(3): 603 – 613.
- [15] Iliev V I, Alexiev V D, Bilyarska L P. Oxidation and photooxidation of 2-mercaptoethanol and sodium sulfide catalyzed by immobilized molybdenum sulfide and transition metal phthalocyanine complexes[J]. *Bulgarian Chemical Communications*, 1998, 30(1/2/3/4): 286 – 294.
- [16] Gerdes R, Wöhrle D, Schneider G, *et al.* Photooxidation of 2-chlorophenol by solar and artificial light irradiation in oxygen-saturated aqueous solutions[J]. *Journal of Information Recording*, 1998, 24(3/4): 223 – 227.
- [17] Gerdes R, Wöhrle D, Spiller W, *et al.* Photo-oxidation of phenol and monochlorophenols in oxygen-saturated aqueous solutions by different photosensitizers[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1997, 111(1/2/3): 65 – 74.
- [18] Spiller W, Wöhrle D, Schulz-Ekloff G, *et al.* Photo-oxidation of sodium sulfide by sulfonated phthalocyanines in oxygen-saturated aqueous solutions containing detergents or latexes[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1996, 95(2): 161 – 173.
- [19] Hequeta V, Le Cloireca P, Gonzalez C, *et al.* Photocatalytic degradation of atrazine by porphyrin and phthalocyanine complexes[J]. *Chemosphere*, 2000, 41: 379 – 386.
- [20] Schneider G, Wöhrle D, Spiller W, *et al.* Photooxidation of 2-mercaptoethanol by various water-soluble phthalocyanines in aqueous alkaline solution under irradiation with visible light[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 1994, 60(4): 333 – 342.
- [21] Wöhrle D, Spiller W, Schneider G, *et al.* Solar photochemistry: Photooxidation of hydrogen sulfide[J]. *Journal of Information Recording Materials*, 1994, 21(5/6): 481 – 485.
- [22] Wöhrle D. Phthalocyanines in macromolecular phases-methods of synthesis and properties of the materials[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(2): 68 – 97.
- [23] Wöhrle D, Schlettwein D, Schnurpfeil G, *et al.* Phthalocyanines and related macrocycles for multi-electron transfer in catalysis, photochemistry and photoelectrochemistry[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 1995, 6(3): 118 – 130.
- [24] Sehlotho N, Nyokong T. Zinc phthalocyanine photocatalyzed oxidation of cyclohexene[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 219(2): 201 – 207.
- [25] Xu Yiming, Hu Meiqin, Chen Zuxu, *et al.* Mineralization of 4-chlorophenol under visible light irradiation in the presence of aluminum and zinc phthalocyaninesulfonates[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2003, 21(8): 1092 – 1097.
- [26] Tao Xia, Ma Wanhong, Zhang Tianyong, *et al.* A novel approach for the oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solutions mediated by iron tetrasulphthalocyanine under visible light radiation[J]. *Chem Eur J*, 2002, 8(6): 1321 – 1326.
- [27] Tao Xia, Ma Wanhong, Zhang Tianyong, *et al.* Efficient photooxidative degradation of organic compounds in the presence of iron tetrasulphthalocyanine under visible light irradiation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(16): 3014 – 3016.
- [28] Hu Meiqin, Xu Yiming, Xiong Zhigang. A novel photosensitizer of palladium(II) phthalocyanine tetrasulfonate for chlorophenol oxidation under visible light irradiation[J]. *Chemistry Letters*, 2004, 33(9): 1092 – 1093.
- [29] Hu Meiqin, Xu Yiming, Zhao Jincui. Efficient photosensitized degradation of 4-chlorophenol over immobilized aluminum tetrasulphthalocyanine in the presence of hydrogen peroxide[J]. 2004, 20(15): 6302 – 6307.
- [30] 高冠道, 陈金龙, 费正皓, 等. 超高交联树脂催化剂对水溶液中孔雀绿催化降解研究[J]. *高分子学报*, 2006(1): 113 – 117.
- [31] 高冠道, 陈金龙, 郑寿荣, 等. 仿生光催化剂的合成及其降解水溶液中孔雀绿的研究[J]. *催化学报*, 2005, 2(7): 545 – 549.
- [32] Pykhtina E V, Ulanova L A, Kovaleva M A, *et al.* An EPR study of the photogeneration of hydroxyl radicals in aqueous solutions of titanyl octakis(pyridinylmethyl) phthalocyanine[J]. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 2000, 74(12): 2240 – 2247.
- [33] Ozoemena K, Kuznetsova N, Nyokong T. Photosensitized transformation of 4-chlorophenol in the presence of aggregated and non-aggregated metallophthalocyanines[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 139: 217 – 224.
- [34] Kuznetsova N A, Gretsova N S, Derkacheva V M, *et al.* Generation of singlet oxygen with anionic aluminum phthalocyanines in water[J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2002, 72(2): 3303 – 3306.
- [35] Wöhrle D, Suvorova O N, Trombach N, *et al.* Synthesis of polymeric and low molecular weight phthalocyanines from nitriles and metal carbonyls on SiO₂ and TiO₂ and catalytic activities in the sulfide oxidation[J]. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2001, 5: 381 – 389. ■