

基于电子顺磁共振的锌卟啉敏化 TiO<sub>2</sub> 光催化性机理的研究

李佩欣 冯铭扬 吴彩平 李少波 侯磊田 马嘉赛 殷春浩

Study on the photocatalytic mechanism of TiO<sub>2</sub> sensitized by zinc porphyrin

Li Pei-Xin Feng Ming-Yang Wu Cai-Ping Li Shao-Bo Hou Lei-Tian Ma Jia-Sai Yin Chun-Hao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 137601 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.137601

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.137601>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I13>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Z型光催化材料的研究进展

Photocatalytic application of Z-type system

物理学报.2015, 64(9): 094209 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.094209>

脉冲强磁场高频电子自旋共振装置的研制

Development of high-magnetic-field high-frequency electronic spin resonance system

物理学报.2012, 61(10): 107601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.107601>

二氧化钛修饰的微结构聚合物光纤预制棒制备及其在光催化中应用的探索研究

TiO<sub>2</sub> modified 547 holes microstructured polymer optical fiber preform and basic application on photocatalytic

物理学报.2012, 61(3): 034212 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.034212>

# 基于电子顺磁共振的锌卟啉敏化TiO<sub>2</sub>光催化性机理的研究\*

李佩欣 冯铭扬 吴彩平 李少波 侯磊田 马嘉赛 殷春浩†

(中国矿业大学理学院, 徐州 221116)

(2014年10月15日收到; 2015年2月16日收到修改稿)

为了研究锌卟啉/TiO<sub>2</sub>复合光催化剂的光催化效率及电子转移问题, 本文采用溶胶凝胶法制备了锌卟啉/TiO<sub>2</sub>的混合光催化材料, 并利用紫外可见光谱、电子顺磁共振谱对锌卟啉/TiO<sub>2</sub>复合光催化剂进行了表征与分析. 采用溶胶凝胶法制备了锌卟啉-TiO<sub>2</sub>的混合光催化材料, 通过比较纯P25型TiO<sub>2</sub>和掺入质量比分别为0.2%, 0.5%, 0.9%锌卟啉敏化剂的锌卟啉/TiO<sub>2</sub>混合光催化材料的紫外可见光谱图可知, 加入适量锌卟啉敏化剂可提高TiO<sub>2</sub>对甲基橙溶液的降解效率, 过多的掺入锌卟啉敏化剂会导致TiO<sub>2</sub>表面被敏化剂覆盖, 从而影响了其对光子的吸收, 降低TiO<sub>2</sub>的光催化效率, 降低TiO<sub>2</sub>的光降解率, 甚至低于纯TiO<sub>2</sub>的光降解率. 应用电子顺磁共振技术对锌卟啉敏化TiO<sub>2</sub>光催化剂的光催化机理进行了合理的解释, 当使用紫外可见光源对粉末样品进行辐照时, 锌卟啉受光辐照产生的激发态电子促进具有强氧化性的Ti<sup>3+</sup>和超氧根自由基的生成, 从而有效的促进了光生空穴-电子对的分离, 提高了TiO<sub>2</sub>的光催化性能.

**关键词:** 锌卟啉, 紫外可见光谱, 电子顺磁共振, 光催化**PACS:** 76.30.-v, 76.30.Rn, 42.65.An**DOI:** 10.7498/aps.64.137601

## 1 引言

TiO<sub>2</sub>作为一类特殊的半导体材料( $E_g \geq 3.2$  eV), 最早被用于太阳能转换进行水分解, 后被用作合成有机物和回收贵金属的催化剂, 氮气、二氧化碳的还原剂, 以及净化空气、废水处理、自清洁材料等领域. 作为污水处理的光催化剂, TiO<sub>2</sub>在紫外线照射下, 价带的电子被激发到导带, 从而在体相中产生光生电子-空穴对. 当体相中的光生电子-空穴对转移到TiO<sub>2</sub>表相时, 会与TiO<sub>2</sub>表面上吸附的H<sub>2</sub>O和O<sub>2</sub>发生氧化还原反应, 产生活泼性强的强氧化剂超氧自由基( $\cdot O_2^-$ )和羟基自由基( $\cdot OH$ ), 它们与污染物分子发生氧化降解最终生成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O等小分子, 实现有机污染物的矿化. 但是光生电子空穴对在向表面转移的过程中, 会发生复合现象, 这对光催化效率的提高造成严重障碍.

目前可通过掺杂金属元素、表面修饰或使用有机敏化剂等方法来拓宽TiO<sub>2</sub>的光谱响应范围<sup>[1-3]</sup>和提高电子-空穴对的利用效率, 从而达到提高光催化材料的光催化效率的目的. 其中有机敏化剂越来越受到研究学者的喜爱. 在众多的光敏化剂<sup>[4]</sup>中, 卟啉类敏化剂尤其是金属卟啉类敏化剂表现尤为突出, 这不仅是由于金属卟啉类敏化剂良好的光、热稳定性, 以及对于可见光的强吸收特性(卟啉的特征吸收波带主要分布在380—450 nm的B带和500—700 nm波长范围内的Q带, 因此卟啉敏化剂可以拓宽TiO<sub>2</sub>光谱响应范围), 更重要的是, 通过金属卟啉分子周边基团的修饰, 不仅能够有选择性的进行光谱响应调节, 还能有效的实现与TiO<sub>2</sub>分子的结合和电子传递<sup>[5,6]</sup>. 目前, 关于TiO<sub>2</sub>光催化性质研究的文献资料已有很多<sup>[7-9]</sup>, 但是对于以金属卟啉作为TiO<sub>2</sub>材料敏化剂的研究还不太多. 李景泉<sup>[10]</sup>、万中全<sup>[11]</sup>、钮金芬<sup>[12]</sup>等对钴卟

\* 中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 2013xk04)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chunhaoyin@sohu.com

啉/TiO<sub>2</sub>、铜卟啉/TiO<sub>2</sub>等的研究表明,复合材料比纯TiO<sub>2</sub>表现出更好的光催化活性。

对于卟啉敏化TiO<sub>2</sub>提高光催化效率的具体机理,当前研究者的认识尚未统一,但是多数学者较为认同的机理是:卟啉吸收光能被激发后的激发态电子处于最低空轨道(Lower Unoccupied Molecular Orbital, LUMO),根据前线轨道理论,该能级高于TiO<sub>2</sub>的导带,因此卟啉的激发态电子可传递到TiO<sub>2</sub>导带,或者将能量转移给TiO<sub>2</sub>,进而与TiO<sub>2</sub>的光生电子、空穴对共同迁移到TiO<sub>2</sub>表相发生氧化还原反应.在迁移过程中,由于电子的数目要多于空穴的数目,所以经过卟啉敏化后的TiO<sub>2</sub>表相会有更多的电子与其吸附的O<sub>2</sub>反应生成·O<sub>2</sub><sup>-</sup>,从而发生氧化还原反应,进而可以催化降解有机污染物。

电子顺磁共振是指电子自旋磁矩在磁场中受相应频率的电磁波作用时发生的共振跃迁现象,这个现象在具有顺磁物质的中能够观察到.通过对顺磁物质的电子自旋共振波谱的观测,可以获得有关物质中未成对电子状态以及它们与周围原子相互作用,微观结构方面的信息<sup>[13-15]</sup>.在本次研究中,通过紫外可见光谱,特别是电子顺磁共振波谱的特征,对锌卟啉的敏化机理及混合光催化剂的光催化机理进行了合理的解释。

## 2 实验

### 2.1 ZnTPP-TiO<sub>2</sub>混合催化材料的制备

称取 $x$  mg 锌卟啉(zinc porphyrinogen, ZnTPP)粉末( $x = 2, 5, 9$ )和1 g P25型TiO<sub>2</sub>粉末,分别置于两个烧杯中待用;在ZnTPP中加入200 ml乙醇并用玻璃棒搅拌使其溶解;然后向TiO<sub>2</sub>粉末加入ZnTPP乙醇溶液并置于恒温(20 °C)磁力搅拌器上搅拌;搅拌20 min后向混合溶液中滴入适量乙酸水溶液(pH值约为4),使其PH值低于6,继续搅拌混合溶液2 h;将搅拌均匀的溶液置于60 °C的鼓风干燥箱中干燥9 h以上;最后将干燥的样品经过研磨后置于-1 MPa的真空干燥箱中干燥5 h,得到最终的待测样品。

### 2.2 ZnTPP敏化TiO<sub>2</sub>光催化降解甲基橙实验

为了验证ZnTPP对TiO<sub>2</sub>的敏化效果,实验中使用甲基橙做模拟污染物,通过测量光催化降

解后的甲基橙溶液的紫外可见光吸收谱来分析ZnTPP/TiO<sub>2</sub>混合光催化剂的光催化效率.甲基橙(C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na),是一种微溶于水的橙红色鳞状晶体或粉末,可以用于酸碱指示剂,属于较难降解的偶氮类有色化合物,较低浓度的甲基橙水溶液就可以显示出明亮的橙红色,在波长270 nm和462 nm附近具有两个强吸收峰。

将15 mg甲基橙粉末溶于200 ml双重蒸馏水中(未完全溶解),配置成甲基橙水溶液待用;分别称取20 mg的P25型TiO<sub>2</sub>粉末和质量比为0.2%, 0.5%, 0.9%的ZnTPP-TiO<sub>2</sub>混合催化材料,并置于四个分别加入9 ml甲基橙水溶液的10 ml小型烧杯中(分别标记为样品2, 3, 4, 5),另取一个10 ml烧杯加入同体积的甲基橙水溶液作对比(样品1);用玻璃棒充分搅拌并用胶头滴管反复向五份溶液中挤压空气泡,达到粉末分散均匀同时提升氧含量的目的。

在距离高压汞灯紫外可见辐照装置出光口约30 cm处,将五份溶液迎向光源扇面展开排放,并打开室内的白炽灯同时照射;光照30 min后使用胶头滴管再次向5份溶液中挤压气泡,使沉淀的粉末再次悬浊,2.5 h后停止光照;取5份样品的上清液约1 ml,用纯水分别以1 : 8的体积比进行稀释处理。

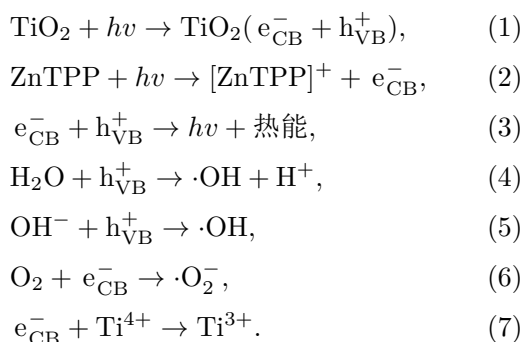
### 2.3 电子顺磁共振参数设置

为了进一步了解自己制备的ZnTPP敏化TiO<sub>2</sub>光催化剂的光催化机理,对掺入0.5%的ZnTPP/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>以及ZnTPP进行了电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)波谱测量,测量前将上述粉末样品置于-1 MPa的真空干燥箱中干燥1 h.设置FA200型的EPR仪参数为:中心磁场400 mT,扫场宽度800 mT,磁场调制宽度0.1 mT(调制宽度过大会导致信号失真),测量时长30 s,信号增益放大倍数100倍,水循环冷却装置温度设为18 °C,搭建紫外可见辐照装置待用.依次测量未经光照射、光照射5 s、光照射1 min的混合粉末的EPR波谱。

## 3 实验结果及分析

### 3.1 光催化

在ZnTPP/TiO<sub>2</sub>光催化过程中所涉及到的反应过程如下<sup>[16,17]</sup>:



本文根据文献中记载的卟啉类敏化剂敏化TiO<sub>2</sub>复合材料的掺入比例, 设计了三种不同混合比例(ZnTPP与TiO<sub>2</sub>的质量比分别为0.2%, 0.5%, 0.9%)的光催化材料, 将它们分别与P25型TiO<sub>2</sub>粉末的甲基橙光催化降解效果进行对比测量。

图1是不同光催化材料催化降解甲基橙的UV-Vis谱图, 横坐标为紫外可见光波长λ/nm, 纵坐标为光吸收强度/arb.units. 由图1可以看出, 甲基橙溶液对波长为270 nm左右的紫外线和462 nm左右的可见光具有较强的吸收, 且加入TiO<sub>2</sub>或AnTPP/TiO<sub>2</sub>对甲基橙具有明显的光降解作用。

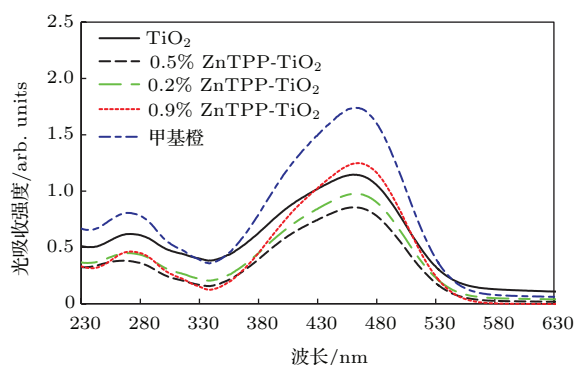


图1 加入不同光催化剂的甲基橙溶液经光照后的UV-Vis图(光催化剂材料分别为: TiO<sub>2</sub>, 掺入ZnTPP质量比为0.2%, 0.5%, 0.9%的TiO<sub>2</sub>)

Fig. 1. The UV-Vis spectra of methyl orange solution with different photocatalysts after light(The photocatalytic materials are TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> with different ZnTPP mass ratio of 0, 0.2%, 0.5%, 0.9%).

图2是五样品经光照后的两个吸收峰值比较图, 图中横坐标为样品种类编号, 从左到右分别为甲基橙、TiO<sub>2</sub>-甲基橙, 掺入0.2%, 0.5%, 0.9%的ZnTPP/TiO<sub>2</sub>-甲基橙溶液, 纵坐标为信号峰强度. 根据图2中四样品的信号峰峰值, 由公式  $\eta = (I_0 - I_x)/I_0 \times 100\%$  (其中,  $I_0$ 为甲基橙吸收峰峰值,  $I_x$ 为样品-甲基橙混合溶液的吸收峰峰值) 计算出各样品经光照后对甲基橙的光降解度, 列于表1.

由图2和表1可知, TiO<sub>2</sub>对甲基橙溶液具有一定的光降解作用, 且加入适量的ZnTPP敏化剂, 可提高TiO<sub>2</sub>的光催化活性. 在紫外线区, 混合光催化材料的光催化效率均高于纯TiO<sub>2</sub>, 且在掺入0.5%的ZnTPP时达到最高效率, 高达52.92%; 在可见光区, 混合光催化材料的光催化降解效率随着掺入量的增加而先增大后减小, 其中掺入ZnTPP 0.5%时效率最高(50.82%), 且掺入0.9%的混合光催化剂的光催化降解效率却低于纯TiO<sub>2</sub>.

表1 四样品经光照后对甲基橙的光降解度

Table 1. The methyl orange photo degradation degree of four kinds of samples after light.

样品	紫外线区/%	可见光区/%
TiO <sub>2</sub>	23.19	34.20
0.2% ZnTPP/ TiO <sub>2</sub>	44.28	43.84
0.5% ZnTPP/ TiO <sub>2</sub>	52.92	50.82
0.9% ZnTPP/ TiO <sub>2</sub>	42.52	28.27

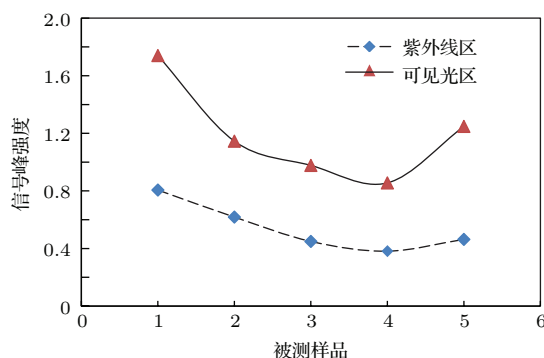


图2 五种样品经光照后的UV-Vis谱中吸收峰峰值比较  
Fig. 2. The UV-Vis spectra peak comparison of the five samples after light.

在光照甲基橙降解的过程中, 曾明显观察到不同的粉末沉降现象: P25型TiO<sub>2</sub>粉末会在溶液中悬浊, 使甲基橙水溶液的颜色由红橙色变为粉色; 掺入0.9%的ZnTPP混合粉末在溶液中呈絮状沉淀; 掺入0.5%的ZnTPP的混合粉末在光照30 min内以一定浓度悬浊, 光照结束后完全沉淀; 掺入0.2%的ZnTPP粉末与0.5%的基本相同, 但甲基橙溶液的颜色要比掺入0.5%粉末处理的溶液颜色更深一些. 从沉降效果上来看, 可以粗略的判断催化材料颗粒的大小情况. 在ZnTPP掺入量达到0.9%时, 混合催化剂的颗粒过大, TiO<sub>2</sub>表面受敏化剂的覆盖过多, 这导致TiO<sub>2</sub>吸收光子的效率降低, 并且影响了与污染物分子的接触面积, 不能保证产生的



电子、空穴分别与氧分子和水充分反应,从而导致催化降解效果逊于较低掺入比例的混合催化剂.

### 3.2 电子顺磁共振实验

如图3所示,在300 mT至500 mT范围检测到半高宽为208 mT、中心磁场为273.735 mT的EPR波谱,对应的 $g$ 因子为2.3585,在EPR波谷位置出现中心磁场323.211 mT的EPR波谱,对应的 $g$ 因子为1.9968. ZnTPP/TiO<sub>2</sub>混合粉末的EPR波谱比较微弱并且谱线宽度被明显加宽,对混合粉末施加紫外可见光后微波吸收信号稍有加强但变化不大.

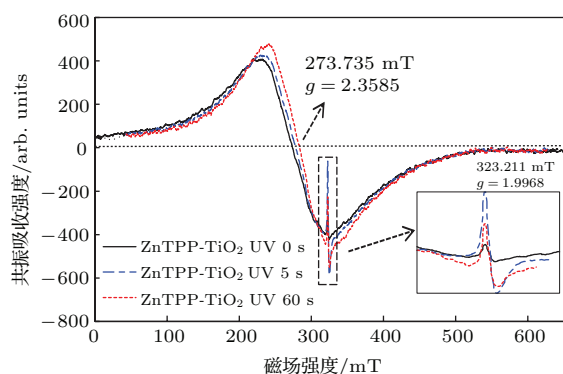


图3 (网刊彩色) 掺入质量比为0.5%的ZnTPP/TiO<sub>2</sub>混合光催化材料EPR波谱

Fig. 3. (color online) The EPR spectra of hybrid photocatalytic material ZnTPP/TiO<sub>2</sub> (mass ratio of 0.5%).

实验中对体相P25型TiO<sub>2</sub>粉末单独进行测量,没有检测到明显的有效信号;测量ZnTPP敏化TiO<sub>2</sub>混合粉末则发现了明显的两处吸收峰,根据相关文献记载, $g = 1.9968$ 的EPR吸收峰对应于Ti<sup>3+</sup>氧化中心<sup>[18,19]</sup>.当使用紫外可见光源对粉末样品进行辐照时,该信号先增强后减弱,这是因为ZnTPP受光辐照产生的激发态电子与晶体中的Ti<sup>4+</sup>相互作用生成Ti<sup>3+</sup>((7)式),从而有效的促进光生空穴-电子对的分离.自由基的增加提高了TiO<sub>2</sub>的光催化性能,但随着光照时间的增加,表面自由基Ti<sup>4+</sup>逐渐减少,导致信号强度减弱,证实该处的自由基有一个饱和点,也说明ZnTPP对提高TiO<sub>2</sub>的光催化性能具有局限性.对于 $g = 2.3585$ 的EPR吸收峰随着辐照时间的增加而增加,且该信号强于Ti<sup>3+</sup>的信号.经过真空干燥的ZnTPP/TiO<sub>2</sub>表面几乎没有H<sub>2</sub>O,也就不会有·OH的生成((4)式),但是空气中的O<sub>2</sub>却可以与ZnTPP/TiO<sub>2</sub>完全接触,生成大量的具有强氧化

性的·O<sub>2</sub><sup>-</sup>((6)式)因此我们认为这是·O<sub>2</sub><sup>-</sup>的信号峰.随着光照时间的增加,参与反应的e<sub>CB</sub><sup>-</sup>增加,有效促进了光生-空穴电子对的分离,提高光催化降解效率.

## 4 结 论

1) 甲基橙降解实验表明, ZnTPP/TiO<sub>2</sub>混合光催化剂比纯P25型TiO<sub>2</sub>具有更好的光催化性,且在ZnTPP掺入0.5%时,光催化效果最佳,掺入0.9%的ZnTPP/TiO<sub>2</sub>混合溶液由于TiO<sub>2</sub>表面被敏化剂覆盖,影响了其对光子的吸收,从而在可见光区的催化效率下降,甚至低于纯TiO<sub>2</sub>.

2) 选择掺入量为0.5%的ZnTPP/TiO<sub>2</sub>混合催化剂粉末进行了EPR测量,结果表明,位于 $g = 1.9968$ 和2.3585处的吸收峰分别归属于均具有强氧化性的自由基Ti<sup>3+</sup>和·O<sub>2</sub><sup>-</sup>.掺入ZnTPP敏化剂后,ZnTPP受光辐照产生的激发态电子与晶体中的Ti<sup>4+</sup>相互作用生成Ti<sup>3+</sup>,此过程不仅有效的分离了光生空穴-电子对,而且促使TiO<sub>2</sub>产生更多的空穴-电子对((1)式),间接增加了具有强氧化性的·O<sub>2</sub><sup>-</sup>自由基和·OH自由基浓度,进而提高了光催化效率.

3) 应用EPR技术实现了对光敏化机理的研究方法,并给出了合理解释,成功的表征了ZnTPP对TiO<sub>2</sub>敏化中的电子转移的过程,正确的建立了应用EPR技术对光催化材料电子转移过程分析方法.

## 参考文献

- [1] Yang K S, Dai Y, Huang B B 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 12086
- [2] Yang K S, Dai Y, Huang B B 2007 *Phys. Rev. B* **76** 195201
- [3] Yang K S, Dai Y, Huang B B 2009 *Chem. Phys. Chem.* **10** 2327
- [4] Cai D Y, Qiao D Y 2011 *Chemistry and Adhesion* **33** 442 (in Chinese) [蔡冬英, 乔庆东 2011 化学与黏合 **33** 442]
- [5] Li J Q 2006 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **26** 2061 (in Chinese) [李景泉 2006 光谱学与光谱分析 **26** 2061]
- [6] Yu X Y, Liang W, Du Y J, Cheng J J 2000 *Material Review* **14** 38 (in Chinese) [于向阳, 梁文, 杜永娟, 程继健 2000 材料导报 **14** 38]
- [7] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhu Z Q, Zhang J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3760 (in Chinese) [赵宗彦, 柳清菊, 朱忠其, 张瑾 2008 物理学报 **57** 3760]
- [8] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37

- [9] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Taga Y 2001 *Science* **293** 269
- [10] Li J Q 2006 *M.S. Dissertation* (Fuzhou: Fuzhou University) (in Chinese) [李景泉 2006 硕士学位论文 (福州: 福州大学)]
- [11] Wan Z Q, Zheng S N, Jia C Y, Yan W 2009 *Acta Chim. Sin.* **67** 403 (in Chinese) [万中全, 郑树楠, 贾春阳, 延卫 2009 化学学报 **67** 403]
- [12] Niu J F, Yao B H, Yu X J, Peng C, Lu L L 2013 *Journal of Functional Materials* **8** 1132 (in Chinese) [钮金芬, 姚秉华, 余晓皎, 彭超, 鲁蕾蕾 2013 功能材料 **8** 1132]
- [13] Yin C H, Li P X, Hou L T, Xu Z K, Wu C P, Li S B 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 097201 (in Chinese) [殷春浩, 李佩欣, 侯磊田, 徐振坤, 吴彩平, 李少波 2014 物理学报 **63** 097201]
- [14] Wu C P, Yin C H, Xu Z K, Lu L, Li P X, Li S B 2014 *Journal of Synthetic Crystals* **43** 937 (in Chinese) [吴彩平, 殷春浩, 徐振坤, 路璐, 李佩欣, 李少波 2014 人工晶体学报 **43** 937]
- [15] Yin C H, Li S B, Wu C P, Xu Z K, Shen G, Li P X 2014 *Journal of Synthetic Crystals* **43** 2062 (in Chinese) [殷春浩, 李少波, 吴彩平, 徐振坤, 神干, 李佩欣 2014 人工晶体学报 **43** 2062]
- [16] Liu S X, Sun C L 2004 *Acta. Phys. Chim. Sin.* **20** 355 (in Chinese) [刘守新, 孙承林 2004 物理化学学报 **20** 355]
- [17] Shen G 2012 *M.S. Dissertation* (Xuzhou: China University of Mining and Technology) (in Chinese) [神干 2012 士学位论文 (徐州: 中国矿业大学)]
- [18] Chong S V, Xia J, Suresh N, Yamaki K, Kadowaki K 2008 *Solid State Commun.* **148** 345
- [19] Song X Y, Miao J P, Li L P, Su W H 2000 *Chinese Journal of High Pressure Physics* **14** 37 (in Chinese) [宋小羽, 苗继鹏, 李莉萍, 苏文辉 2000 高压物理学报 **14** 37]

## Study on the photocatalytic mechanism of TiO<sub>2</sub> sensitized by zinc porphyrin\*

Li Pei-Xin Feng Ming-Yang Wu Cai-Ping Li Shao-Bo Hou Lei-Tian  
Ma Jia-Sai Yin Chun-Hao<sup>†</sup>

(Surface And Magnetism Lab, School of Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

( Received 15 October 2014; revised manuscript received 16 February 2015 )

### Abstract

We have investigated the photocatalysis efficiency and electron transfer of the zinc porphyrin/TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst, a sensitised hybrid porphyrin material, and prepared it successfully by sol-gel method. The UV-visible spectroscopy and electron paramagnetic resonance spectra are used to analyze and characterize the zinc porphyrin/TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst. The proportions 0%, 0.2%, 0.5% and 0.9% (mass ratio) of zinc porphyrin, and the photocatalytic mechanism of TiO<sub>2</sub> sensitized by zinc porphyrin are reasonably explained by ultraviolet visible spectroscopy and electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR). Different samples' UV-visible spectra show that the degradation efficiency of methyl orange solution by TiO<sub>2</sub> may be improved via adding appropriate amount of zinc porphyrin sensitizer. Prohibitive incorporation of the sensitizer would cause excess of particles in the mixed catalyst, leading to the TiO<sub>2</sub> surface covered by the sensitizer, thus affecting the absorption of photons, and the light degradation rate of TiO<sub>2</sub> may be lowered, even lower than the pure TiO<sub>2</sub>. EPR spectra show the excited state of electrons in zinc porphyrin generated by irradiation of light can promote the generation of Ti<sup>3+</sup> with strong oxidizing and superoxide radicals when using UV-visible light to irradiate the powder samples, thus effectively enhancing the separation of photogenerated electron-hole pairs, and improving the photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub>.

**Keywords:** ZnTPP, UV-visible spectrum, electronic paramagnetic resonance, photocatalysis

**PACS:** 76.30.-v, 76.30.Rn, 42.65.An

**DOI:** 10.7498/aps.64.137601

\* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 2013xk04).

† Corresponding author. E-mail: [chunhaoyin@sohu.com](mailto:chunhaoyin@sohu.com)