

纤维素纤维负载钴酞菁对活性染料 X-3B 的降解

张冉, 吴杰, 吕汪洋, 陈文兴

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 利用纤维素纤维通过共价键负载氨基钴酞菁, 制备出具有催化功能的纤维素纤维(CoTDTAPc-F)。选择活性染料 X-3B 为模型底物, 环境友好的双氧水为氧化剂。研究表明十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的 SO_3^- 的“Push”效应对 CoTDTAPc-F/ H_2O_2 催化体系具有促进作用。此外探索了 pH, H_2O_2 初始浓度、温度等对催化体系的影响。结果表明: 一定量的 SDBS 能够有效地促进 CoTDTAPc-F/ H_2O_2 体系催化氧化降解染料的效率, 在中性到碱性 pH 范围内, 升高温度和增加 H_2O_2 都能够有效提高催化活性; 无机盐 NaCl 的加入对催化活性没有影响; 此外催化剂多次循环使用后其活性没有明显下降。

关键词: 纤维素纤维; 钴酞菁; 催化氧化; 表面活性剂 SDBS; 活性染料

中图分类号: TQ032.41

文献标志码: A

0 引言

金属酞菁是 18π 电子共轭芳香大环结构, 类似于卟啉由四个对称的异吡咯单元组成^[1-2]。金属酞菁具有耐酸、耐碱、耐热等各种优越性能而被用来做催化剂^[3-4]。然而, 通常大部分金属酞菁只能溶于强极性溶剂内, 在水溶性体系内酞菁分子容易团聚导致催化活性受到限制, 因此通过负载得到非均相金属酞菁催化剂可以避免这样的局限性, 同时还可以使催化剂具有重复利用性能。通过共价键、离子键、配位键等键合方式将金属酞菁负载于各种载体已经得到巨大的发展。Tao 等^[5]将磺酸基铁酞菁通过离子交换负载于阴离子交换树脂得到 FePcS-resin 催化剂, 在双氧水和可见光的条件下能够有效降解偶氮染料酸性橙。本课题组通过酰胺键将氨基钴酞菁接枝于碳纳米管表面^[6], 相比于小分子酞菁, 碳纳米管的引入不仅能够有效降解 Rh6G, 还能改变催化的机理路径。配位键方式负载酞菁的研究也得到了一定的发展, Cao 等^[7]利用吡啶改性的碳纳米管将铁酞菁通过轴向配位方式负载于表面(FePc-Py-CNTs),

碱性条件下, 相比于最先进 Pt/C 电催化还原氧气, FePc-Py-CNTs 具有更好的活性和循环使用性。本文利用廉价且无污染的纤维素纤维作为载体, 通过三聚氯氰改性将氨基钴酞菁负载于纤维素纤维上, 制备得到具有较高催化活性的催化纤维 CoTDTAPc-F。考察催化剂 CoTDTAPc-F 活化 H_2O_2 催化降解活性染料 X-3B, 并以此探究了 SDBS、pH、温度等因素对催化效率的影响。

1 实验

1.1 实验材料与仪器

实验材料: 三聚氯氰(>99.3%工业级)六水合氯化钴(上海恒信化学试剂有限公司), 双氧水(9.7 mol/L, 化学试剂国药控股有限公司), 4-硝基邻苯二甲酸酐(江苏泰兴盛铭精细化工有限公司); 尿素(中国医药集团化学试剂公司), 钼酸铵(中国医药集团化学试剂公司), 所有染料均为工业级, 其他试剂均为分析纯。

实验仪器: 原子吸收光谱仪(Sollar M6, Thermo)紫外可见分光光度计(U-3010, Hitachi), pH 计(Mettler

收稿日期: 2014-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(51133006)

作者简介: 张冉(1988-), 男, 安徽六安人, 硕士研究生, 研究方向为功能性纤维材料。

通信作者: 陈文兴, E-mail: wxchen@zstu.edu.cn

Toledo), 恒温振荡器(上海精宏实验设备有限公司)。

1.2 负载型催化纤维 CoTDTAPc-F 的制备

1.2.1 三聚氯氰改性钴酞菁

三聚氯氰改性的钴酞菁参照本课题组合成方法^[8]进行。

1.2.2 纤维素纤维负载四氨基钴酞菁及表征

称量 5 g 纤维浸入含 1% Wt 改性钴酞菁和 1 g/L 平平加 O 水溶液中, 室温震荡 30 min 再缓慢升温至 65℃, 加入 0.6 g 碳酸钠保温 60 min。冷水洗涤后再依次浸入 1 g/L 碳酸钠和煮沸的 1 g/L 平平加 O 溶液洗涤 30 min, 最后去离子水充分洗涤除去未负载的酞菁, 室温烘干得到催化剂 CoTDTAPc-F。取一定量负载好的纤维, 加入硝酸和双氧水煮沸进行硝解, 定容后用原子吸收测定, 测得酞菁负载量为 7.23 $\mu\text{mol/g}$ 。

制备完成的催化纤维通过光学显微镜和扫描电子显微镜表征。

1.3 催化纤维 CoTDTAPc-F 对 X-3B 的降解实验

实验步骤: 以 5×10^{-5} mol/L 的染料溶液作为底物, 调节其 pH 到实验要求值, 以 CoTDTAPc-F (15 g/L) 为催化剂, 一定量 SDBS 和 H_2O_2 迅速加到活性红 X-3B 溶液中, 一定温度下恒温震荡反应特定时间, 取少量溶液通过 UV-vis 分光光度计在 X-3Bd 特征峰处测定吸光度, 并计算相应的染料剩余率。X-3B 染料吸光度和浓度符合朗伯比尔定律:

$$C/C_0 = A/A_0 \quad (1)$$

$$\text{剩余率} = C/C_0 \times 100\% \quad (2)$$

C: 降解特定时间后 X-3B 浓度; C_0 : X-3B 初始浓度; A: 降解特定时间后, 染料在特征吸收峰处的吸光度值; A_0 : 初始 X-3B 浓度吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 CoTDTAPc-F 催化纤维的表征

制备的催化纤维 CoTDTAPc-F 已在本课题组前期研究中通过光学显微镜和扫描电镜表征^[9-10]。在光学显微下可以清晰地看到接枝酞菁的纤维截面是黑绿色, 而未接枝酞菁的纤维呈白色。表明催化剂酞菁已经被成功负载于纤维上, 并且可以看出纤维内部也有酞菁。通过负载可以起到分散酞菁的作用, 从而避免酞菁小分子之间发生 $\pi-\pi$ 堆积导致催化活性降低。此外, SEM 图中可以看出, 水浸渍后的催化纤维平均直径较干燥的纤维要大, 可见纤维素纤维的溶胀性是有利于底物的吸附和催化过程的进行。

2.2 CoTDTAPc-F/SDBS/ H_2O_2 体系催化氧化活性红 X-3B

图 1 为不同条件下对 X-3B 的催化降解曲线。可看出, 只有催化剂 CoTDTAPc-F 或 CoTDTAPc-F 与 SDBS 存在下不能将 X-3B 有效去除, 只有一定的吸附作用。此外当 H_2O_2 或者 H_2O_2 与 SDBS 存在下也不能完全氧化去除 X-3B。而 CoTDTAPc-F, SDBS, H_2O_2 三者同时存在下可以快速有效降解 X-3B, 相比 CoTDTAPc-F/ H_2O_2 体系, 其催化活性达到非常显著的提高, 因此, CoTDTAPc-F/SDBS/ H_2O_2 体系催化降解活性红 X-3B 是非常高效的, 催化活性的提高可能是由于 SDBS 的 SO_3^- 与钴中心形成配位产生“Push”作用, 使 Co—OOH 结合体的 O—O 键倾向异裂, 更容易形成高价钴活性种, 这与我们前期研究的结果是类似的^[10-11]。

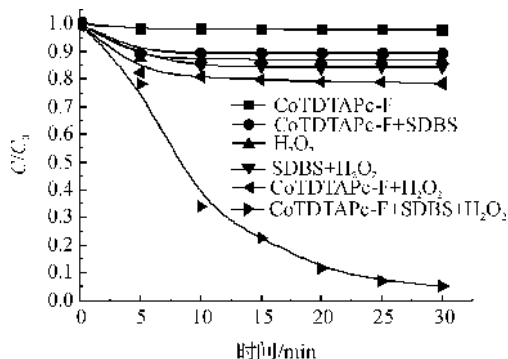


图 1 CoTDTAPc-F/SDBS/ H_2O_2 体系催化氧化活性红 X-3B 的性能

注: CoTDTAPc-F 15 g/L, $[\text{SDBS}] = 1.4 \times 10^{-3}$ mol/L, $[\text{X-3B}] = 5 \times 10^{-5}$ mol/L, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \times 10^{-2}$ mol/L, $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 10$

2.3 染料 X-3B 催化氧化降解的影响因素

2.3.1 不同浓度 SDBS 条件下催化降解活性红 X-3B

图 2 是不同浓度 SDBS 对 CoTDTAPc-F/ H_2O_2 催化降解 X-3B 的影响。从图 2 中可知, 随着浓度的逐渐增大, CoTDTAPc-F/SDBS/ H_2O_2 体系氧化降

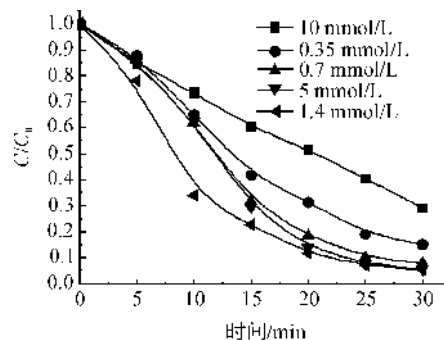


图 2 SDBS 浓度对 CoTDTAPc-F 催化降解活性红 X-3B 的影响

解速率也随着增加,当浓度为 1.4 mmol/L 时,降解速率达到最大,但是浓度增加到一定程度,催化效率出现抑制。这可能是因为 SDBS 与染料分子存在竞争吸附的关系,当 SDBS 浓度过多时,反而会降低其促进催化效果。

2.3.2 不同浓度的 H_2O_2 对活性红 X-3B 催化降解的影响

H_2O_2 是绿色的氧化剂,分解产物是水和氧气并不会带来二次污染,因此选择 H_2O_2 作为氧化剂降解染料。图 3 为 H_2O_2 浓度对 CoTDTAPc-F 催化氧化降解 X-3B 的影响。当 H_2O_2 浓度为 5 mmol/L 时,体系催化氧化 X-3B 的速率较慢,而当 H_2O_2 浓度增加到 50 mmol/L 时,15 min 可将 X-3B 降解 95% 以上。随着 H_2O_2 浓度变大,催化降解染料的速率也是随之而增大。考虑到 H_2O_2 的利用率选择 H_2O_2 的浓度 20 mmol/L 为最佳浓度。我们知道 H_2O_2 氧化电位只有 1.78V,其单独存在是不能将染料分子完全氧化,催化剂钴酞菁的存在可以活化 H_2O_2 ,降低氧化反应的活化能。在整个催化过程中,双氧水首先与酞菁环中心钴离子配位形成 Co—O—OH 前驱物,笔者引入的 SDBS 通过 SO_3^- 从酞菁环的另一面和中心钴离子配位, SDBS 就起到一个“Push”作用,使电子由靠近钴离子的氧原子转移到远离钴离子的氧原子上,这样, O—O 键断裂的时候更倾向异裂,所以产生 OH^- 而不是 $\cdot OH$,同时还产生一个高价态的 $PcCo^{IV}=O$ 活性种,这个高价态的钴氧中心具有缺电子性质^[10],因此它可以通过氧转移或者亲电攻击氧化染料分子。

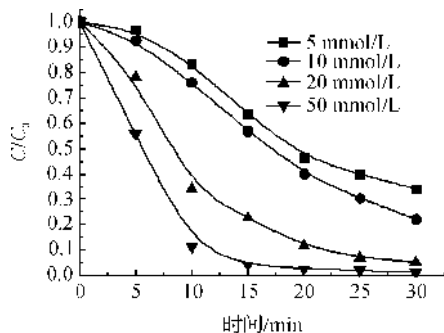


图3 H_2O_2 浓度对 CoTDTAPc-F 催化降解活性红 X-3B 的影响

2.3.3 温度对 CoTDTAPc-F/SDBS/ H_2O_2 体系催化降解活性红 X-3B 的影响

温度对 CoTDTAPc-F 催化降解活性红 X-3B 影响的实验结果见图 4。如图 4, 升高温度对 CoTDTAPc-F/SDBS/ H_2O_2 体系降解 X-3B 有明显

的加快降解作用。室温条件下 30 min 内 X-3B 只被去除 30% 左右, 而温度升高到 75℃, 5 min 即可将染料基本全部去除。因为温度升高使得钴酞菁与 HOO^- 的配位速率加快, 产生高价钴活性种的量增加, 从而氧化降解速率变快, 所以升高温度是有利于此催化过程的。

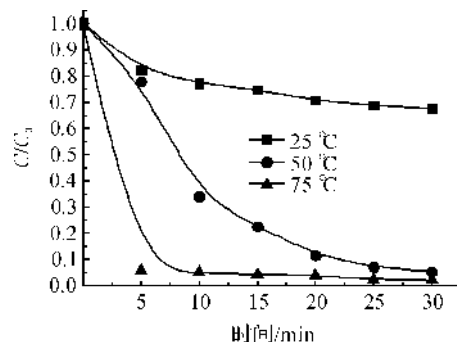


图4 温度对 CoTDTAPc-F 催化降解活性红 X-3B 的影响

2.3.4 pH 对 CoTDTAPc-F/SDBS/ H_2O_2 体系催化降解活性红 X-3B 的影响

H_2O_2 在碱性下电离成共轭碱 HOO^- 并与酞菁配位产生活性种氧化染料, pH 值对降解 X-3B 的影响见图 5。由图 5 可见, pH 从中性到碱性变化并没有影响催化活性, 这表明催化纤维在碱性条件下有较宽的 pH 适用范围, 能应用于染色废水的处理。由于目前棉织物染色废水 pH 呈弱碱性或碱性, 所以纤维素负载酞菁作为催化剂能够很好地发挥纤维和酞菁之间的优势。

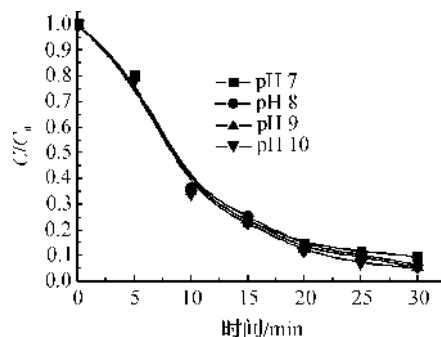


图5 pH 对 CoTDTAPc-F 催化降解活性红 X-3B 的影响

2.3.5 无机盐 NaCl 对 CoTDTAPc-F/SDBS/ H_2O_2 体系催化降解活性红 X-3B 的影响

在棉织物印染工艺中, 通常加入一定量无机盐以促进织物对染料的吸附, 为了考察电解质对 CoTDTAPc-F 催化降解 X-3B 染料的性能, 选用 NaCl 进行研究。如图 6, 电解质的加入能明显提高催化纤维对 X-3B 的吸附量。这是因为盐的加入降

低了活性红 X-3B 溶解度,从而使催化纤维富集更多的染料分子,促进催化纤维对活性红 X-3B 的吸附。加入 H_2O_2 和 SDBS 后,NaCl 的存在几乎不影响催化氧化活性,在 30 min 内仍能染料降解完成。我们知道 Cl^- 通常会捕获羟基自由基,因此,从这里也可以看出本文的催化机理不是以羟基自由基为主导的,而是高价态金属钴的活性种,前期研究已经证明这种活性种的存在^[11]。

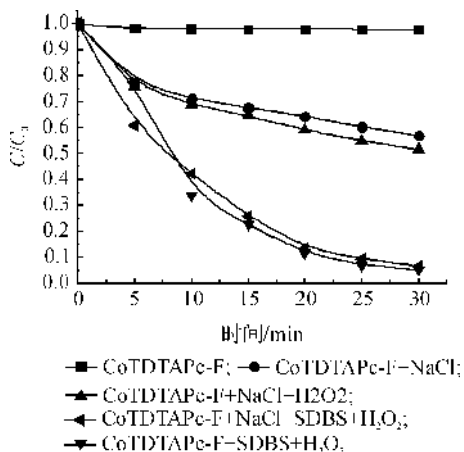


图 6 NaCl(20 g/L)对 CoTDTAPc-F 催化降解活性红 X-3B 的影响

2.3.5 X-3B 浓度对 CoTDTAPc-F/SDBS/ H_2O_2 体系的影响

由于在实际印染废水中的染料浓度是不确定的,能否在不同浓度梯度中将染料降解完全是考察催化剂适用性的另一个重要方面。因此我们选择了 0.01~0.1 mmol/L 染料浓度范围进行实验。实验结果表明(见图 7),无论是高浓度还是低浓度,同样的条件下,催化剂 CoTDTAPc-F 仍然能够有效降解完染料,由于浓度不同所以在初始阶段的催化速率表现得不一致,但从以上实验结果的几条曲线趋向一致我们可以推测,增加染料浓度的同时,增加反应时间同样可以完全去除染料。

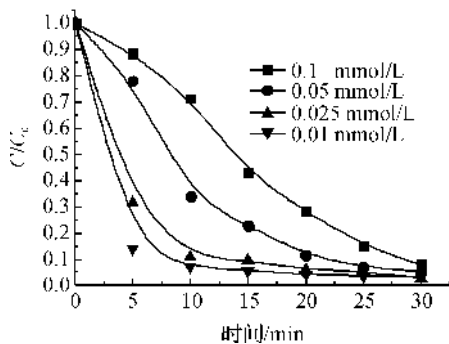


图 7 染料初始浓度对 CoTDTAPc-F 催化降解活性红 X-3B 的影响

2.4 CoTDTAPc-F 催化纤维的循环使用性

图 8 为 CoTDTAPc-F/SDBS/ H_2O_2 体系催化氧化降解活性红 X-3B 循环使用性。每次反应完成后均向 CoTDTAPc-F/SDBS/ H_2O_2 体系中滴加浓染料达到与上一次相同的条件,继续催化反应,经过 6 个循环过程中,活性红 X-3B 均能在 30 min 内被去除而且降解速率没有明显降低。因此 CoTDTAPc-F/SDBS/ H_2O_2 体系具有很好的循环使用性能,满足重复利用的要求。

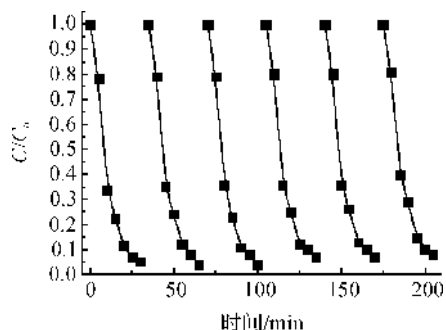


图 8 CoTDTAPc-F 催化降解活性红 X-3B 的循环使用活性

3 结 论

采用廉价的纤维素纤维作为载体,成功负载氨基钴酞菁。制备得到的催化纤维不仅具有良好的催化活性,还有很好的循环使用性及较宽的 pH 适用范围。对催化体系 CoTDTAPc-F/SDBS/ H_2O_2 的 H_2O_2 浓度及温度研究表明,增加 H_2O_2 浓度和升高温度均有利于提高催化活性,而 SDBS 的浓度过低或过高都会出现抑制体系的活性,存在最佳的浓度值。SDBS 的主要作用是其磺酸根的“Push”效应,导致双氧水与钴的结合物 O—O 键更加容易异裂,从而产生高价态钴的活性种氧化底物。另外,无机盐 NaCl 的存在对体系催化活性没有明显影响,因此有利于催化纤维在实际废水处理中的应用。

参考文献:

- [1] McKeown N B. Phthalocyanine Materials Synthesis, structure and Function [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998, 1-211.
- [2] Shirai H, Kobayashi N. Phthalocyanines: Chemistry and Functions [M]. Tokyo: IPC Press, 1997. 1-135.
- [3] Sorokin A, SERIS J L, Meunier B. Efficient oxidative dechlorination and aromatic ring cleavage of chlorinated phenols catalyzed by iron sulfophthalocyanine [J]. Science,

- 1995, 268(5214): 1163-1166.
- [4] Hadasch A, Sorokin A, Rabion A, et al. Sequential addition of H_2O_2 , pH and solvent effects as key factors in the oxidation of 2, 4, 6-trichlorophenol catalyzed by iron tetrasulfophthalocyanine [J]. New Journal of Chemistry, 1998, 22(1): 45-51.
- [5] Tao X, Ma W H, Li J, et al. Efficient degradation of organic pollutants mediated by immobilized iron tetrasulfophthalocyanine under visible light irradiation[J]. Chemical Communication, 2003(1): 80-81.
- [6] LÜ W Y, Li N, Chen W X, et al. The role of multiwalled carbon nanotubes in enhancing the catalytic activity of cobalt tetraaminophthalocyanine for oxidation of conjugated dyes [J]. Carbon, 2009, 47(14): 3337-3345.
- [7] Cao R G, Thapa R, Him H, et al. Promotion of oxygen reduction by a bio-inspired tethered iron phthalocyanine carbon nanotube-based catalyst [J]. Nature Communications, 2013(4): 2076-2083.
- [8] Chen W X, Lu W Y, Yao Y Y, et al. Highly efficient decomposition of organic dyes by aqueous-fiber phase transfer and in situ catalytic oxidation using fiber-supported cobalt phthalocyanine [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(17): 6240-6245.
- [9] Gao M P, Lu W Y, Li N, et al. Enhanced removal of acid red 1 with large amounts of dyeing auxiliaries; the pivotal role of cellulose support[J]. Cellulose, 2014, 21(3): 2073-2087.
- [10] Li N, Lu W Y, Pei K M, et al. Formation of high-valent cobalt-oxo phthalocyanine species in a cellulose matrix for eliminating organic pollutants[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 163: 105-112.
- [11] Li N, Lu W Y, Pei K M, et al. Ordered-mesoporous-carbon-bonded cobalt phthalocyanine: a bioinspired catalytic system for controllable hydrogen peroxide activation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(8): 5869-5876.

Degradation of Reactive Dye X-3B Dye by CoPc Loaded with Cellulose Fiber

ZHANG Ran, WU Jie, LÜ Wang-yang, CHEN Wen-xing

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,
Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: CoTDTAPc-F with catalytic function was prepared by use of cellulose fiber loaded onto cobalt phthalocyanine (CoPc) via covalent bond. Reactive dye X-3B was chosen as model substrate, and hydrogen peroxide was chosen as the oxidizing agent. The researches indicate that “Push” effect of SO_3^- of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) can promote CoTDTAPc-F/ H_2O_2 catalytic system. Furthermore, the effects of pH, concentration of H_2O_2 and temperature et al. on catalytic system were also studied. The results indicate that certain amount of SDBS can effectively promote oxydative degradation efficiency of CoTDTAPc-F/ H_2O_2 catalytic system; from pH 7 to 11, temperature rise and the rise in H_2O_2 can effectively boost catalytic activity. The addition of inorganic salt (NaCl) has no effect on catalytic activity. Besides, activity of the catalyst does not obviously decline after recycling.

Key words: cellulose fibers; cobalt phthalocyanine (CoPc); catalytic oxidation; surfactant SDBS; reactive dyes

(责任编辑: 张祖尧)