



三吡啶基 Cu(II)配合物的合成及其 催化降解活性艳蓝 KN-R 的研究

华来玉^a, 张 硕^a, 周 磊^a, 徐振凯^a, 陈 涛^{a,b,c}, 王际平^{a,b,c}

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室;

b. 教育部生态染整工程技术研究中心; c. 国家纺织与日用化学国际科技合作基地, 杭州 310018)

摘 要: 以 2-吡啶甲酸乙酯和无水丙酮为原料, 通过三步法合成有机配体三联吡啶(tpy-Cl), 再将其与过渡金属盐 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配位得到三吡啶基 Cu(II)配合物, 并以该配合物为催化剂应用于催化降解活性艳蓝 KN-R。通过 ^1H NMR、FTIR 以及 XRD 对三吡啶基 Cu(II)配合物的结构进行表征, 利用 TG 对配合物中 CuO 含量进行分析以间接算出 Cu 的含量, 利用 EDS 直接测定配合物中 Cu 的含量, 同时探讨该配合物催化剂在活性艳蓝 KN-R 降解中的催化性能; 系统研究了催化剂用量、温度、pH、过氧化氢浓度以及循环使用次数对活性艳蓝 KN-R 脱色效果的影响。结果表明: 有机配体三联吡啶(tpy-Cl)与金属 Cu(II)可形成稳定的 Cu 配合物, 并且 Cu 的含量达 14%; 该催化剂具有优异的催化脱色性能, 室温下, 55 min 脱色率可达到 95% 以上, 在循环使用 5 次后仍可保持着较高的催化活性, 在印染废水处理领域展现出良好的应用前景。

关键词: 三联吡啶配体; Cu(II)配合物; 催化降解; 活性艳蓝 KN-R; 脱色率

中图分类号: O614.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 01-0134-07

Synthesis of tripyridyl Cu(II) complexes and its catalytic degradation of reactive brilliant blue KN-R

HUA Laiyu^a, ZHANG Shuo^a, ZHOU Lei^a, XU Zhenkai^a, CHEN Tao^{a,b,c}, WANG Jiping^{a,b,c}

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology, Ministry of Education;

b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education;

c. National Base for International Science and Technology Cooperation in Textiles and Consumer-Goods Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The organic ligand terpyridine (tpy-Cl) was synthesized with three-step approach by using ethyl 2-picolinate and acetone as the initial raw materials, and then coordinated with $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to obtain tripyridyl Cu(II) complex. The complex was used as the catalyst to catalyze the degradation of reactive brilliant blue KN-R. The structure of tripyridyl Cu(II) complex was well characterized by ^1H NMR, FTIR and XRD. CuO content in tripyridyl Cu(II) complex was analyzed by TG to indirectly figure out the content of Cu. EDS was used to directly measure Cu content in the complex. Meanwhile, the catalytic performance of the catalyst in the degradation of reactive brilliant blue KN-R was also investigated. The effects of catalyst dosage, temperature, pH, the concentration of hydrogen peroxide and number of cycles on decoloration effect of reactive brilliant blue KN-R were studied in detail. The results showed that the terpyridine (tpy-Cl) and Cu(II) could form stable complex, and Cu content reached 14%.

收稿日期: 2018-09-13 网络出版日期: 2018-11-01

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY17B020013); 浙江省重点科技研发项目(2017C03016)

作者简介: 华来玉(1993-), 女, 安徽天长人, 硕士研究生, 主要从事新型染整化学品及绿色合成方面的研究。

通信作者: 陈涛, E-mail: tao.chen@zstu.edu.cn

The tripyridyl Cu(II) complex had excellent decoloration property. The decoloration ratio in 55 min could reach more than 95% under room temperature, and the catalytic system still kept high catalytic activity after cyclic utilization for 5 times. Therefore, the tripyridyl Cu(II) complex has good application prospect in wastewater treatment field.

Key words: terpyridine ligand; Cu(II) complex; catalytic degradation; reactive brilliant blue KN-R; decoloration ratio

0 引言

在印染工业中,纺织品的染色以及印花加工过程常常会使用大量的染料,然而其中 10%~20% 的染料无法得到有效利用而被直接排放到水体中^[1];同时,随着染料品种的日益多样化,一些具有抗氧化降解、抗光降解以及抗生物氧化降解染料被陆续开发,导致印染废水的处理难度进一步增加。印染废水的污染源主要来自于生产过程中使用的染料和助剂,具有污染物成分复杂、水质颜色较深的特点,其通常为一些含有显色基团和极性基团且以芳香烃和杂环化合物为母体的一类化合物^[2]。目前,染料废水的脱色方法主要有三类:以物理絮凝沉淀法^[3]、吸附法^[4]、膜分离法^[5]等为主的物理法,以氯氧化法^[6]、臭氧氧化法^[7]、光催化氧化法^[8]、电化学法^[9]等为主的化学法,以及利用某些微生物自身的代谢作用对染料废水进行降解脱色的生物降解法^[10]。Fenton 法是一种典型的化学氧化法,主要利用 Fe^{2+} 离子和过氧化氢生成羟基自由基氧化降解废水中的有机物,对印染废水的处理效果较为显著,因而得到广泛地关注^[11]。然而,传统 Fenton 法存在着试剂使用条件较为苛刻,易产生大量副产物等缺陷。近些年来发展的类 Fenton 氧化法,通过非 Fe^{2+} 离子催化过氧化氢氧化分解能够克服上述缺点,达到高效处理染料废水的目的。

在具有特定几何形状组装体中,有机配体是一种优良的骨架材料且具有诸多用途。合成许多具有新型空间结构的配合物通常需要选择合适的有机配体,并且通过控制有机配体的用量来实现并赋予其特殊的性能^[12]。在催化领域中,金属有机配合物的类型众多、应用广泛,其中一些配合物的催化活性结构单元与生物酶的结构相似,将其应用于染料废水的催化降解有着重要的意义。在现代配位化学中,三联吡啶作为一种重要的三齿配体,其能够与许多过渡金属离子形成稳定的络合物,将其作为金属配合物催化剂可以催化氧化水、芳基化合物羰基化、醇类烷基化等反应^[13-15],以及作为携氧分子^[16]。金属

配合物催化剂具有催化效率高、使用方便等优点,因此在催化领域有着广泛地应用。故本文通过有机配体三联吡啶(tpy-Cl)与过渡金属盐 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配位制备了金属 Cu(II)配合物催化剂,吡啶对位的氯取代基为今后催化剂的固载提供了可能;将 Cu(II)配合物应用于催化降解活性艳蓝 KN-R 染料,系统研究了催化剂用量、温度、pH、过氧化氢浓度以及循环使用次数等外界因素对脱色效果的影响。本文的研究结果可为染料废水处理提供一定的指导。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

2-吡啶甲酸乙酯(98%)、乙酸铵(AcONH_4 , 分析纯)、五氯化磷(PCl_5 , 分析纯)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、氢化钠(NaH , 60%)、氘代氯仿(CDCl_3 , 分析纯)均来自阿拉丁公司;三氯氧磷(POCl_3 , 分析纯)来自山东西亚化学工业有限公司;冰醋酸(分析纯)、乙醇(分析纯)、无水硫酸钠(Na_2SO_4 , 分析纯)、二氯甲烷(CH_2Cl_2 , 分析纯)均来自杭州高晶精细化工有限公司;四氢呋喃(THF, 分析纯)来自天津市永大化学试剂有限公司,使用前经金属钠和二苯甲酮回流至蓝色后蒸出备用;30%过氧化氢(分析纯)来自上海凌峰化学试剂有限公司;丙酮(分析纯)来自浙江汉诺化工科技有限公司,使用前经高锰酸钾回流蒸出备用;活性艳蓝 KN-R 来自 Sigma-Aldrich,常用于棉织物的染色,其化学结构如图 1 所示。

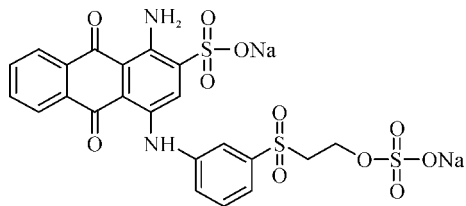


图 1 活性艳蓝 KN-R 化学结构

1.2 仪器与设备

Bruker Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪(瑞士 BRUKER 公司),D-91128 型温控加热磁力搅拌仪(德国 Heidolph 公司),ARA 520 型电子精密

天平(奥豪斯国际贸易(上海)有限公司), AVANCE AV 400 MHz 型傅里叶变换核磁共振波谱仪(瑞士 BRUKER 公司), Lambda 35 型紫外分光光度计(珀金埃尔默仪器上海有限公司), JSM-5610 LV 型 X 射线能谱仪(日本 JEOL 公司), ARLXTRA 型 X 射线衍射仪(美国热电 ARL 公司), PYRIS 1 型热重分析仪(美国 PerkinElmer 公司)。

1.3 有机配体 4'-氯-2,2':6',2''-三联吡啶(tpy-Cl)的合成

有机配体 4'-氯-2,2':6',2''-三联吡啶(tpy-Cl)的合成路线^[17]如图 2 所示。以 2-吡啶甲酸乙酯和无水丙酮为原料加热回流合成 1,5-双(2'-吡啶基)-1,3,5-三羰基戊烷,然后在回流条件下与 AcONH₄ 进行环化反应,最后通过与 PCl₅ 的氯化反应得到目标产物 4'-氯-2,2':6',2''-三联吡啶。

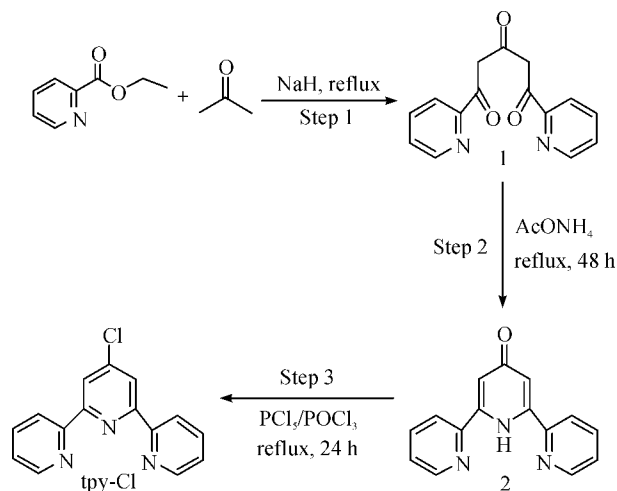


图 2 4'-氯-2,2':6',2''-三联吡啶(tpy-Cl)的合成路线

具体操作如下:

第一步,向装有恒压滴液漏斗和冷凝管的 100 mL 三口圆底烧瓶中,加入无水 THF(50 mL)、NaH(60%, 1.60 g, 24.0 mmol)和 2-吡啶甲酸乙酯(4 mL, 30.0 mmol),加热回流;再将无水丙酮(1 mL, 14.0 mmol)的 THF(15 mL)溶液加入恒压滴液漏斗,然后将上述溶液缓慢滴加到三口圆底烧瓶中,1.5 h 内滴加完毕,搅拌混合物,继续回流 6.0 h。反应结束后,减压浓缩,将得到的橙色糊状物溶于 150 mL 水中,用硅藻土过滤,滤液用乙酸中和析出粗产品为黄色固体,再将粗产品溶解于 CH₂Cl₂,静置后分离,有机相用无水 Na₂SO₄ 干燥,减压旋蒸除去有机溶剂,最后置于无水乙醇中重结晶析出黄色针状晶体 1(2.59 g, 69%)。

第二步,向装有索氏提取器(填充活化后的 4A 型分子筛)的 100 mL 圆底烧瓶中加入无水乙醇(35

mL),再加入 AcONH₄(2.70 g, 35.0 mmol)和 1,5-双(2'-吡啶基)-1,3,5-三羰基戊烷(1.34 g, 5.0 mmol),将反应混合物加热回流 48.0 h。反应结束后,先将反应混合物冷却到室温,再减压旋蒸除去 60% 的乙醇,最后将得到的无色溶液在 4 °C 下静置过夜,析出白色针状结晶沉淀 2(1.02 g, 82%)。

第三步,向装有冷凝管的 100 mL 圆底烧瓶中加入 POCl₃(30 mL),再加入 2,6-双(2'-吡啶基)-4-吡啶酮(0.75 g, 3.0 mmol)和 PCl₅(1.56 g, 7.5 mmol),将混合物搅拌并加热回流 9.0 h。反应结束后,先减压蒸馏除掉溶剂,再向残余物中加入 30 mL 水,水溶液用 CH₂Cl₂ 萃取(4×25 mL),剩余的水溶液用 Na₂CO₃·10H₂O 中和并用 CH₂Cl₂ 萃取(2×25 mL),合并有机相并用无水 Na₂SO₄ 干燥,最后减压旋蒸除去有机溶剂,得到白色晶体 tpy-Cl(0.60 g, 75%)。¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.36(ddd, J = 0.8, 5.2, 6.8 Hz, 2H), 7.87(ddd, J = 1.6, 7.2, 7.2 Hz, 2H), 8.48(s, 2H), 8.59(d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.70(d, J = 4.8 Hz, 2H)。

1.4 三联吡啶(tpy-Cl)与 CuCl₂·2H₂O 的配位反应

60 °C 条件下,首先将 CuCl₂·2H₂O(0.85 g, 5.0 mmol)溶于无水乙醇(20 mL)中,再向上述铜盐溶液中缓慢滴加 4'-氯-2,2':6',2''-三联吡啶(0.27 g, 1.0 mmol)的无水乙醇(15 mL)溶液,产生绿色沉淀,过夜搅拌后,抽滤,洗涤,干燥得到绿色粉末。通过 EDS 和 TG 测试,得到络合物中 Cu 的含量。

1.5 催化降解活性艳蓝 KN-R

将 30 mL 浓度为 500 mg/L 活性艳蓝 KN-R 染料溶液加入到 250 mL 的锥形瓶中,再分别量取 14 mL 缓冲溶液以及 56 mL 蒸馏水加入到上述染液中,充分搅拌均匀后,用针筒量取 2 mL 混合溶液,测量在最大吸收波长 593 nm 处的初始吸光度 C₀。然后再将 Cu(II)配合物催化剂以及 20 mL 过氧化氢溶液加入到上述混合溶液中,开始计时,反应每隔 5 min 取一次样,测量此时溶液的吸光度值 C,根据式(1)将吸光度值转换为脱色率。系统研究了影响脱色效果的因素如:Cu(II)配合物用量、反应温度、缓冲溶液 pH、过氧化氢浓度以及循环使用次数。

$$R/\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

其中:R 表示时测脱色率;溶液初始吸光度记为 C₀;溶液时测吸光度记为 C。

2 结果与讨论

2.1 三吡啶基 Cu(II)配合物的 FTIR 分析

FTIR 表征配位前后配体结构的变化如图 3 所示。从图 3 可以看出,在波数 3056 cm^{-1} 处出现苯环上碳氢键的伸缩振动 $\nu(\text{C—H})$ 的吸收峰,在 1554 cm^{-1} 左右出现的尖峰为吡啶骨架以及苯环上碳骨架的伸缩振动 $\nu(\text{C=N})$ 和 $\nu(\text{C=C})$ 的吸收峰,出现在 1465 cm^{-1} 及 1394 cm^{-1} 处的中等强度吸收峰为吡啶的特征吸收峰。芳环 C—H 的面内弯曲振动 $\delta(\text{C—H})$ 的吸收峰出现在 1265 cm^{-1} 处, 788 、 732 cm^{-1} 和 680 cm^{-1} 处则均为芳环上 C—H 的面外弯曲振动 $\gamma(\text{C—H})$ 的吸收峰。

当配体与 Cu^{2+} 发生配位后,芳环上 C—H 的弯曲振动吸收峰基本不变, 3434 cm^{-1} 处出现的宽峰是—OH 基团的伸缩振动 $\nu(\text{—OH})$ 的吸收峰。同时, 1554 cm^{-1} 处的吡啶骨架的伸缩振动峰 $\nu(\text{C=N})$ 变小,而在较高波数位置 (1594 cm^{-1}) 出现了一个新的吸收峰,且位于 1465 cm^{-1} 及 1396 cm^{-1} 处吡啶的特征吸收峰也分别移动到 1473 cm^{-1} 和 1419 cm^{-1} 处,其主要原因在于吡啶环与 Cu^{2+} 发生配位后发生蓝移现象^[18]。该现象证明配体上的吡啶环与 Cu^{2+} 是以配位键结合的,其牢度较强、不易离去。

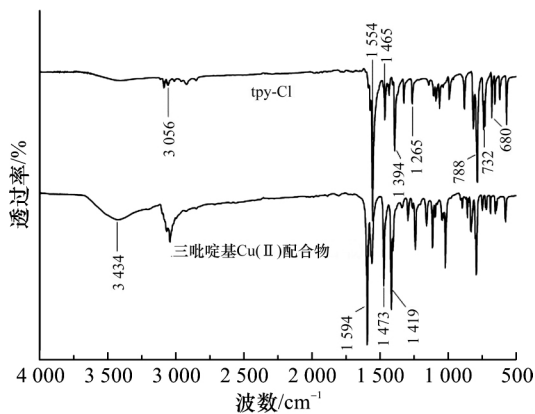


图 3 三联吡啶配位前后的 FTIR

2.2 三吡啶基 Cu(II)配合物的 XRD 分析

金属配合物本身的结构影响其特性,通过 XRD 测定配合物的晶体结构,可以直观地对配合物的分子尺寸和形状进行分析,有利于了解许多重要的化学反应过程。三联吡啶及其 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物的粉末衍射测试如图 4 所示,从中发现配合物具有明显的晶体结构。其中,单独的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的衍射主峰在 16.1° 和 32.7° ,三联吡啶 (tpy-Cl) 的衍射主峰在 17.7° ,配体与 $\text{Cu}(\text{II})$ 发生配位生成络合物后,衍射主峰位置变化到 27.2° 左右,与络合前相比发生明显

的变化,这种现象也证明 $\text{Cu}(\text{II})$ 与三联吡啶 (tpy-Cl) 发生配位作用,并以配位键的形式形成了稳定的 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物。

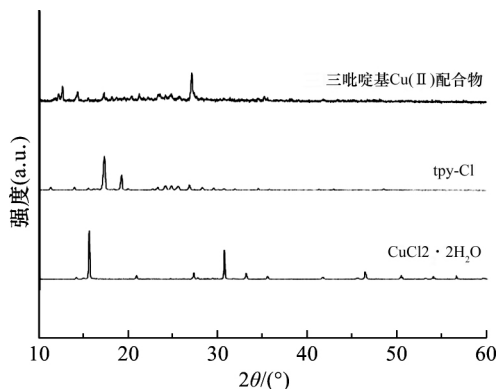


图 4 三联吡啶配位前后的 XRD

2.3 三吡啶基 Cu(II)配合物的 TG 分析

三吡啶基 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物的 TG (N_2 氛围下, $20 \sim 800^\circ\text{C}$, 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$), 结果如图 5 所示。有机配体 tpy-Cl 从 165°C 开始分解,到 435°C 时已基本分解完全,重量不再发生变化。与配位前相比,三吡啶基 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物从 300°C 开始分解,其热稳定性显著提高,主要原因在于 $\text{Cu}(\text{II})$ 与有机配体 tpy-Cl 之间形成了 Cu—N 键。从图中可以清楚地观察到三吡啶基 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物在 $60 \sim 270^\circ\text{C}$ 出现一个微小的失重过程,是因为在加热过程中配合物失去了游离的 H_2O ,且失重率为 2% ,可推测出配合物的组成为 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{tpy-Cl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。此后随着温度的继续升高,在 $300 \sim 789^\circ\text{C}$ 处出现明显的失重现象,归咎于三吡啶基的分解,最终分解产物 CuO 的含量为 17% ^[19]。再经进一步计算,可得到三吡啶基 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物中金属 Cu 的含量为 14% (以重量百分数计)。

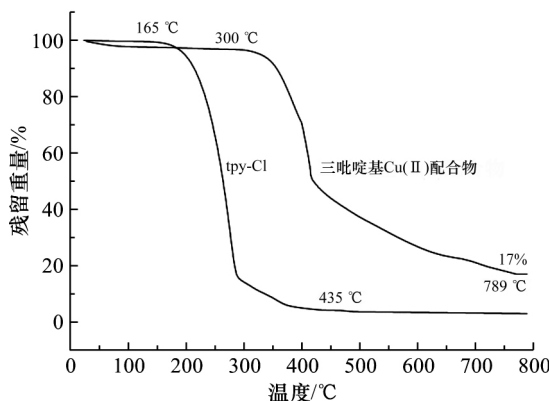


图 5 三联吡啶配位前后的 TG 曲线

2.4 三吡啶基 Cu(II)配合物的 EDS 分析

通过 EDS 能谱分析三吡啶基 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物中各元素的含量,发现该配合物中含有 C、N、Cl、Cu 元

素(图 6),元素含量分别为:52%、12%、20%和 15%,与制备的三吡啶基 Cu(Ⅱ)配合物中元素的理论含量基本一致,并且 Cu 的含量与热重分析结果相近,本文以 TG 测试结果为准。

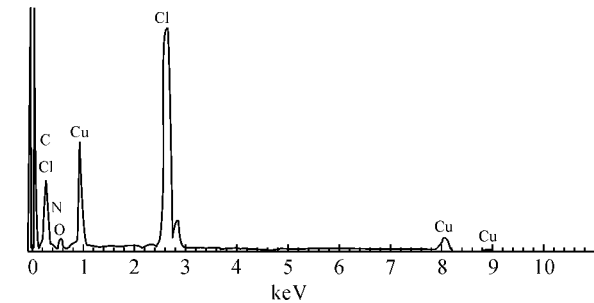


图 6 三吡啶基 Cu(Ⅱ)配合物的 EDS 谱图

2.5 催化降解活性艳蓝 KN-R 的研究

将成功制备的三吡啶基 Cu(Ⅱ)配合物催化剂应用于活性艳蓝 KN-R 的催化降解,分别探讨了催化剂用量、温度、pH、过氧化氢浓度以及催化剂的循环使用次数对脱色效果的影响,并对催化降解机理进行了研究。

2.5.1 催化剂用量对脱色效果的影响

25 ℃条件下,将 30 mL 浓度为 500 mg/L 活性艳蓝 KN-R 染料溶液加入到 250 mL 的锥形瓶中,再分别量取 14 mL pH=9 缓冲溶液以及 56 mL 蒸馏水加入到上述染液中,充分搅拌均匀后,用针筒量取 2 mL 混合溶液,测量在最大吸收波长 593 nm 处的初始吸光度 C_0 。随后再加入 20 mL 质量分数为 3%的过氧化氢溶液以及不同量(0、5、10、15 mg 和 20 mg)的催化剂,所得实验结果如图 7 所示。从图 7 中发现,加入三吡啶基 Cu(Ⅱ)配合物的脱色率明显高于不加催化剂的,表明三吡啶基 Cu(Ⅱ)配合物对活性艳蓝 KN-R 染液具有很好的催化脱色效果。当催化剂用量在 15 mg 时脱色率达到 95%以上,再继续增加三吡啶基 Cu(Ⅱ)配合物的用量,脱色率不再增加。因此,后续降解实验选用 15 mg 的三吡啶基 Cu(Ⅱ)配合物。

2.5.2 温度对脱色效果的影响

将 30 mL 浓度为 500 mg/L 活性艳蓝 KN-R 染料溶液加入到 250 mL 的锥形瓶中,再分别量取 14 mL pH=9 缓冲溶液以及 56 mL 蒸馏水加入到上述染液中,充分搅拌均匀后,用针筒量取 2 mL 混合溶液,测量在最大吸收波长 593 nm 处的初始吸光度 C_0 。然后加入 15 mg 的三吡啶基 Cu(Ⅱ)配合物和 20 mL 质量分数为 3%的过氧化氢溶液,分别在不同温度(20、30、40、50 ℃和 60 ℃)条件下进行,

反应时间为 55 min。实验结果如图 8 所示,当温度从 20 ℃升高到 60 ℃,脱色率均能达到 95%以上,表明升高温度对脱色效果基本没有影响,其在室温下就能达到较好的脱色效果,从脱色效果与节约能源的角度考虑,后续降解实验选择在室温下进行。

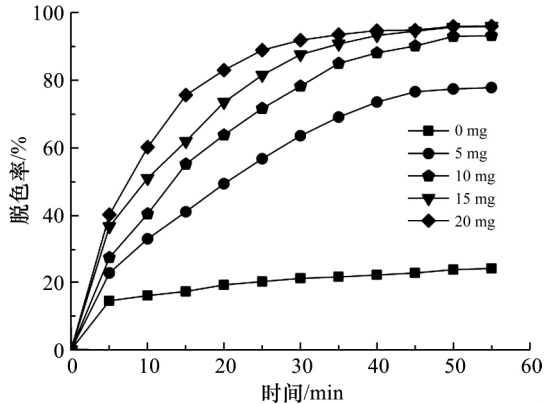


图 7 不同催化剂用量时脱色率与时间的关系曲线

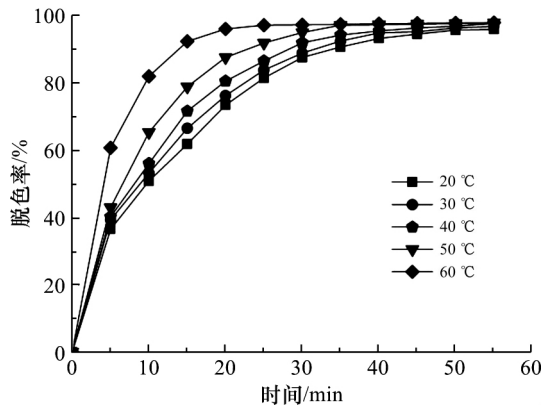


图 8 不同温度下脱色率与时间的关系曲线

2.5.3 pH 对脱色效果的影响

25 ℃下,将 30 mL 浓度为 500 mg/L 活性艳蓝 KN-R 染料溶液加入到 250 mL 的锥形瓶中,再分别量取 14 mL pH 分别为 3、5、7、9、11 和 13 的缓冲溶液(注:pH 值为 3、5、7 的缓冲液为磷酸氢二钠与柠檬酸的混合液,pH 值为 9 和 11 的缓冲液为碳酸钠与碳酸氢钠的混合液,pH 值为 13 的缓冲液为碳酸钠、碳酸氢钠和氢氧化钠的混合液)以及 56 mL 蒸馏水加入到上述染液中,充分搅拌均匀后,用针筒量取 2 mL 混合溶液,测量在最大吸收波长 593 nm 处的初始吸光度 C_0 ,接着加入 15 mg 的三吡啶基 Cu(Ⅱ)配合物和 20 mL 质量分数为 3%的过氧化氢溶液进行脱色试验。实验结果如图 9 所示,当 pH 值从 3 增加到 13,脱色率明显提高。在碱性条件下的脱色率均可达到 95%以上,几乎完全脱色,而脱色率在酸性条件下只有 12%,相比较而言酸性条件下不利于脱色。因此,最佳条件应为 $\text{pH} \geq 9$,

后续降解实验选用 pH=9 的缓冲溶液。

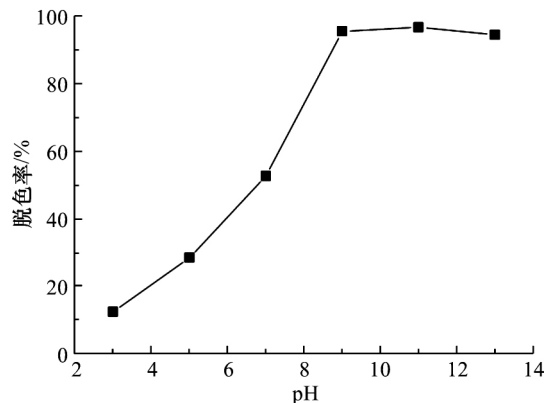


图 9 脱色率与 pH 值的关系曲线

2.5.4 过氧化氢浓度对脱色效果的影响

25 ℃下,将 30 mL 浓度为 500 mg/L 活性艳蓝 KN-R 染料溶液加入到 250 mL 的锥形瓶中,再分别量取 14 mL pH=9 的缓冲溶液以及 56 mL 蒸馏水加入到上述染液中,充分搅拌均匀后,用针筒量取 2 mL 混合溶液,测量在最大吸收波长 593 nm 处的初始吸光度 C_0 。然后加入 20 mL 质量分数分别为 1%、3%、5% 和 7% 的过氧化氢溶液和 15 mg 催化剂进行脱色。实验结果如图 10 所示,脱色率随着过氧化氢浓度的不断增加而明显增大,达到足够处理时间后,过氧化氢浓度在 1% 时的脱色率趋近于 90%,继续增加过氧化氢的浓度,脱色率均可达到 95% 以上。综合来看,过氧化氢的最佳使用浓度为 3%。

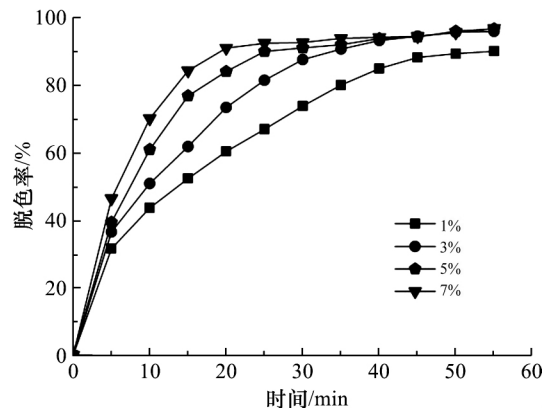


图 10 不同过氧化氢浓度时脱色率与时间的关系曲线

2.5.5 循环使用研究

25 ℃下,在 250 mL 的锥形瓶中加入 56 mL 蒸馏水,30 mL 浓度为 500 mg/L 活性艳蓝 KN-R 染料溶液,14 mL pH 为 9 的缓冲溶液以及 20 mL 质量分数为 3% 的过氧化氢溶液和 15 mg 催化剂,脱色 55 min 以后,再接着加入 15 mg 活性艳蓝 KN-R,继续反应 55 min,进行循环使用研究。实验结果

如图 11 所示,循环使用 5 次脱色率仍能达到 95% 以上,说明该催化剂具有较高的稳定性和较好的催化性能。

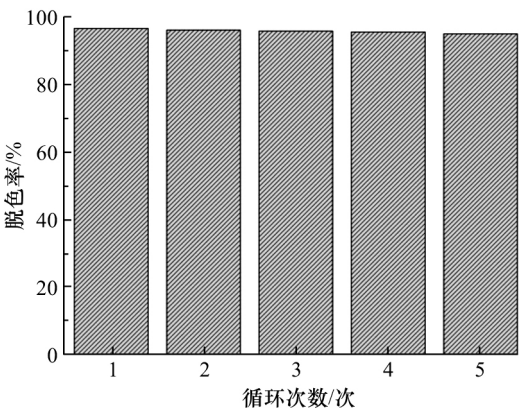


图 11 循环次数对脱色效果的影响

2.5.6 催化机理研究

过氧化氢是一种应用范围十分广泛的强氧化剂,常见的催化机理包括过氧根负离子机理以及羟基自由基机理^[20]。溶液 pH 值对过氧根负离子的产生具有较大的影响,通常在酸性环境下不利于产生过氧根负离子,而在碱性环境下有利于产生过氧根负离子。实验结果表明,染液仅用 NaOH 调节 pH 而不使用缓冲溶液调节时染液基本不会脱色。由此可知,过氧根负离子没有参与三吡啶基 Cu(II) 配合物催化降解活性艳蓝 KN-R 的脱色。

甲醇是一种有效的羟基自由基捕捉剂,当溶液中存在羟基自由基时,甲醇会与羟基自由基之间产生作用并淬灭羟基自由基^[21]。实验结果表明,向染液体系中加入羟基自由基捕捉剂甲醇后,脱色效果明显变差。因此可以判断,在三吡啶基 Cu(II) 配合物催化降解活性艳蓝 KN-R 脱色过程中过氧化氢提供了羟基自由基,并且羟基自由基具有较高的反应活性,在催化降解活性艳蓝 KN-R 的反应中起到至关重要的作用。通过向染液体系中加入羟基自由基捕捉剂甲醇,间接地证明了脱色反应中产生羟基自由基,但是关于该反应更系统、完全的降解机理需要更加深入的研究。

3 结 论

首先合成有机配体三联吡啶(tpy-Cl),然后与 CuCl₂ · 2H₂O 配位得到三吡啶基 Cu(II) 配合物,并通过催化降解活性艳蓝 KN-R 对其催化性能进行评价。结果表明:三吡啶基 Cu(II) 配合物催化降解活性艳蓝 KN-R 时的最佳脱色工艺为:室温, pH = 9, 染料浓度 150 mg/L, 三吡啶基 Cu(II) 配合物

用量 15 mg/100 mL,脱色 55 min,染液的脱色率可达到 95%以上;在循环使用 5 次后,仍保持较高的脱色率。此外,通过自由基捕获实验可知,三吡啶基 Cu(II)配合物催化降解活性艳蓝 KN-R 的过程中羟基自由基起到了至关重要的作用,且过氧化氢在反应过程中提供了羟基自由基。

参考文献:

- [1] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等.染料废水处理技术研究进展[J].化工学报,2013,64(1):84-94.
- [2] Chang J B, Hwang J H, Park J S, et al. The effect of dye structure on the dyeing and optical properties of dichroic dyes for PVA polarizing film [J]. *Dyes & Pigments*, 2011, 88(3): 366-371.
- [3] 田洋名,姚菊明,张勇,等.纤维素基絮凝-脱色复合功能材料制备及其处理染料溶液效果评价[J].浙江理工大学学报,2018,39(3):284-291.
- [4] Danwittayakul S, Jaisai M, Dutta J. Efficient solar photocatalytic degradation of textile wastewater using ZnO/ZTO composites [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 163: 1-8.
- [5] Ghadiri M, Asadollahzadeh M, Hemmati A. CFD simulation for separation of ion from wastewater in a membrane contactor [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2015, 6: 144-150.
- [6] Chen K H, Shih Y J, Huang Y H. Mineralization of citric acid wastewater by photo-electrochemical chlorine oxidation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 121(7): 1-5.
- [7] 刘梦,戚秀芝,张科亭,等.非均相催化臭氧氧化法深度处理染料废水[J].环境污染与防治,2018,40(5):572-576,615.
- [8] 张称称,李楠,吕汪洋,等.类石墨相 C₃N₄ 的制备及其光催化降解酸性红 G 的研究[J].浙江理工大学学报,2014,31(2):117-121.
- [9] Cong V H, Sakakibara Y, Komori M, et al. Recent developments in electrochemical technology for water and wastewater treatments [J]. *Journal of Water & Environment Technology*, 2016, 14(2): 25-36.
- [10] Dellamatrice P M, Silva-Stenico M E, de Moraes L A B, et al. Degradation of textile dyes by cyanobacteria [J]. *Brazilian Journal of Microbiology*, 2017, 48(1): 25-31.
- [11] 王笑笑,陈涛,王际平.改性 PANF 铁配合物催化降解偶氮染料的研究[J].浙江理工大学学报,2016,35(4): 515-520.
- [12] Zhang Z, Zhang L, Wojtas L, et al. Template-directed synthesis of nets based upon octahemioctahedral cages that encapsulate catalytically active metallocporphyrins [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(2): 928-933.
- [13] Wada T, Tsuge K, Tanaka K. Syntheses and redox properties of bis(hydroxoruthenium) complexes with quinone and bipyridine ligands. Water-oxidation catalysis [J]. *Inorganic Chemistry*, 2001, 40(2): 329-337.
- [14] Vavasori A, Toniolo L. The promoting effect of chelating ligands in the oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate catalyzed by Pd-Co-benzoquinone system [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 151(1/2): 37-45.
- [15] Chen X, Liu Q, Sun H B, et al. A BINOL-terpyridine-based multi-task catalyst for a sequential oxidation and asymmetric alkylation of alcohols [J]. *Tetrahedron Letters*, 2010, 51(17): 2345-2347.
- [16] Limburg J, Crabtree R H, Brudvig G W. Kinetic analysis of the O₂-forming reaction between [Mn(III)(dpa)₂]⁻ (dpa = dipicolinate) and potassium peroxomonosulfate [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2000, 297(1/2): 301-306.
- [17] Ulrich S S, Stefan S, Andrei A P. Access to supramolecular polymers: Large scale synthesis of 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine and an application to poly(propylene oxide) telechelics [J]. *Designed Monomers & Polymers*, 2002, 5(2/3): 211-221.
- [18] 王春玲.Cu(II)配合物的合成、结构表征及其在羰基氧化反应中的催化性能[D].天津:河北工业大学,2011:31.
- [19] 赵本桢.三联吡啶 Zn(II)/Cd(II)/Cu(II)配合物的合成、表征及性能研究[D].乌鲁木齐:新疆大学,2009: 51-53.
- [20] 杨作毅,盛钊君,杜志云,等.过氧化物酶模拟化合物在低温漂白中的研究进展[J].日用化学工业,2010,40(3):205-209.
- [21] 赵吉,杨晶晶,马军.Cu²⁺强化 Fenton 反应氧化降解 2,4,6-三氯酚[J].哈尔滨工业大学学报,2013,45(12): 22-25.

(责任编辑:刘国金)