改性PAN纤维负载hemin催化降解染料的研究

李锦芳[1],晏宗勇[2],韩振邦[1]

(1.天津工业大学 纺织学院,天津 300387;
2.天纺标检测认证股份有限公司,天津 300193)

摘要:使用含有偕胺肟基团的改性聚丙烯腈(PAN)纤维作为载体材料,通过轴向配位作用负载氯化血红素(hemin)制备了非均相催化剂hemin-PAN,重点对其在有机染料氧化降解反应中的催化性能进行研究。结果表明,hemin-PAN能够通过活化H_2O_2催化染料的氧化降解反应,其催化活性与纤维中偕胺肟基团数量密切相关,PAN增重率为14.9%时,hemin-PAN有最高的催化活性;增加催化剂hemin负载量或提高反应温度都有利于染料的氧化降解反应,hemin-PAN(增重率为14.9%,hemin负载量为0.026 mmol/g)催化罗丹明B染料氧化降解反应的活化能为63.83 kJ/mol。

关键词:氯化血红素;载体材料;改性PAN纤维;非均相催化剂;染料降解

中图分类号:X 791 **文献标志码**:A **文章编号**:1000-4033(2018)04-0048-03

Study of Catalytic Degradation Dyes with Modified PAN Fiber Loaded Hemin

Li Jinfang[1], Yan Zongyong[2], Han Zhenbang[1]

(1.School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;
2.Tianfang Standardization Certification & Testing Co., Ltd., Tianjin 300193, China)

Abstract: A kind of heterogeneous catalyst(hemin-PAN) was synthesized by supporting hemin onto the amidoximated polyacrylonitrile(PAN) fiber through axial coordination bonds, and its catalytic performance for the oxidative degradation of organic dyes was investigated. The results show that hemin-PAN could effectively catalyze the oxidative degradation of dyes by H_2O_2 activation, and its catalytic activity was greatly affected by the amount of amidoxime groups, and when PAN weight gain rate is 14.9%, hemin-PAN has the highest catalytic activity. In addition, increasing hemin content of the catalyst and enhancing the reaction temperature can facilitate the dye degradation, and the activation energy of the Rhodamine B degradation catalyzed by hemin-PAN (14.9% of weight gain rate and 0.026 of $mmolg^{-1}$ hemin content) is 63.83 $kJ\cdot mol^{-1}$.

Key words: Hemin; Carrier Material; Modified Polyacrylonitril Fiber; Catalyst; Dye Degradation

近年来,氯化血红素(hemin)作为一种天然铁卟啉化合物,被广泛应用于制备仿生催化剂处理有机污染物[1]。但均相hemin催化剂存在分离回收困难、易发生集聚和自氧化失活等问题。因此,研究者尝试将其负载于TiO_2、蒙脱石和石墨烯等载体材料上制备了多相催化剂[2],但仍存在催化活性较低以及制备过程复杂等不足。另外,改性聚丙烯腈(PAN)纤维能够通过配位作用负载铁离子及其配合物

基金项目:天津市应用基础与前沿技术研究计划青年项目(15JCQNJC06300);天津市高等学校科技发展基金计划项目(20140313)。

作者简介:李锦芳(1995—),女,硕士研究生。主要从事功能纤维材料方面的研究。

通讯作者:韩振邦(1985—),男,讲师,博士。Email:hzbang@aliyun.com。

制备高效的非均相催化剂，并因其具有制备反应简单、应用方式灵活等优势而受到关注[3-4]。PAN 纤维经化学改性后可以引入多种活性基团，使其能够通过轴向配位作用负载 hemin 制备多相催化剂，但相关方面的研究仍未见报道。因此，本文使用偕胺肟改性 PAN 纤维作为 hemin 的载体材料制备非均相催化剂，重点考察其在有机染料罗丹明 B 氧化降解反应中的催化活性。

1 试验

1.1 材料及试剂

材料：漂白 PAN 纤维绒线。

试剂：罗丹明 B 染料（试剂纯），氯化血红素、盐酸羟胺、氢氧化钠、邻菲罗啉、乙酸钠和 30% H_2O_2（均为分析纯，天津金波化工实验试剂有限公司），二甲基甲酰胺（DMF），浓硝酸。

仪器：CP224C 型电子分析天平（奥豪斯仪器上海有限公司），SHY-2 水浴恒温振荡器（上海君兰仪器制造有限公司），723 型可见分光光度计（上海美普达有限公司）。

1.2 试验方法

1.2.1 hemin-PAN 的制备

使用盐酸羟胺溶液对 PAN 纤维改性，在 70 ℃、pH 值 6.0 条件下充分反应 0.5~2.0 h，得到一系列不同增重率的偕胺肟改性 PAN 纤维（AO-PAN）[5]。称取 0.5 g AO-PAN 纤维，置于 20 mL、2 g/L hemin 的 DMF 溶液中，50 ℃搅拌下反应 2.0 h，得到棕褐色的负载 hemin 改性 PAN 纤维（hemin-PAN）。

1.2.2 染料的催化降解

配制 20 mL 浓度为 0.02 mmol/L 的罗丹明 B 染料溶液，添加 0.2 g hemin-PAN 和 0.1 mmol 的 H_2O_2，在 50 ℃、pH 值为 6.0 的条件下进行催化降解反应。每隔一定时间取出少量染液，并测定其在最大吸收波长处（550 nm）的吸光度值。

1.3 测试

1.3.1 hemin 负载量

称取 0.2 g hemin-PAN 溶于浓硝酸，充分反应 24 h 使纤维上 Fe 离子全部转移至溶液中，使用邻菲罗啉法测定溶液中铁离子浓度，并计算 hemin-PAN 的 hemin 负载量。

1.3.2 染料脱色率

染料的脱色率计算见式（1）。

$$D=(1-A/A_0)\times 100\% \quad (1)$$

式中：D 为脱色率，%；A_0 为染料溶液降解前吸光度；A 为染料溶液降解后的吸光度。

1.3.3 hemin-PAN 催化染料氧化降解反应的活化能

根据阿伦尼乌斯方程，见式（2），计算 hemin-PAN 催化染料氧化降解反应的活化能，评价其对有机染料氧化降解的催化作用[5]。

$$\ln k=E_0/rT+A \quad (2)$$

式中：k 为不同温度下的反应常数；r 为摩尔气体常数，J/(mol·K)；E_0 为活化能，J/mol；T 为热力学温度，K；A 为指前因子。

2 结果与讨论

2.1 AO-PAN 增重率对 hemin-PAN 的影响

2.1.1 hemin 负载量

探讨 AO-PAN 增重率对 hemin-PAN 中 hemin 负载量的影响，如图 1 所示。

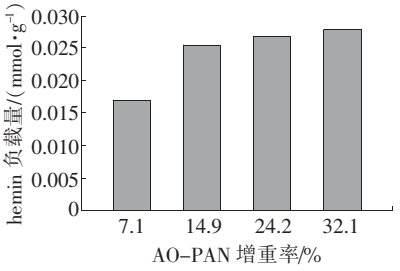


图 1 AO-PAN 的增重率对催化剂 hemin 负载量的影响

由图 1 可知，当 AO-PAN 的增重率从 7.1% 升高至 14.9% 时，hemin-PAN 中催化剂 hemin 负载量大幅增加，但进一步升高 AO-PAN 的增重率对 hemin-PAN 中催化剂 hemin 负载量影响较小（0.026~0.028 mmol/g）。这是由于随着 AO-PAN 增重率的升高，改性 PAN 纤维中的偕胺肟基团数量增加，可以通过轴向配位负载更多的 hemin 分子，当 AO-PAN 增重率过高时，改性 PAN 纤维中邻近的两个偕胺肟基团可能同时与一个 hemin 分子发生轴向配位作用，从而形成六配位的铁配合物，导致增加的部分偕胺肟基团无法通过轴向配位负载更多的 hemin 分子，因此对催化剂 hemin 负载量影响不再显著。

2.1.2 催化活性

测试不同增重率的 AO-PAN 制备的 hemin-PAN 催化降解罗丹明 B 染料的脱色率，如图 2 所示。

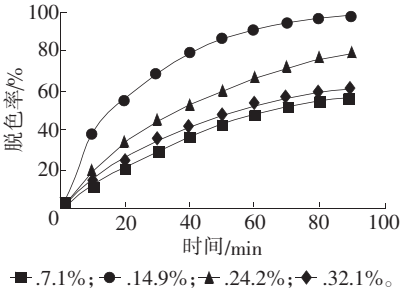


图 2 AO-PAN 增重率对 hemin-PAN 催化降解染料的影响

由图 2 可知，4 种体系中染料脱色率均随着反应时间的延长不断升高，说明 hemin-PAN 能够活化 H_2O_2 有效催化染料的氧化降解反应。AO-PAN 增重率对 hemin-PAN 的催化活性影响较大，当增重率为 14.9% 时 hemin-PAN 具有最高的催化活性，反应 90 min 后染料的脱色率接近 100%，其原因可能是：当 AO-PAN 增重率较低时，hemin-PAN 中 hemin 负载量较低，能够参与 H_2O_2 的活化及染料降解

反应的hemin分子数量较少；当AO-PAN增重率过高时，部分hemin分子可能与两个偕胺肟基团配位形成六配位化合物，失去通过轴向配位活化H_2O_2的能力，导致其催化活性有所降低。

2.2 hemin负载量对hemin-PAN催化活性的影响

选择增重率为14.9%的AO-PAN作为载体材料，并控制其与hemin的反应时间获得5种不同hemin负载量的hemin-PAN，探讨hemin负载量对hemin-PAN催化活性的影响，如图3所示。

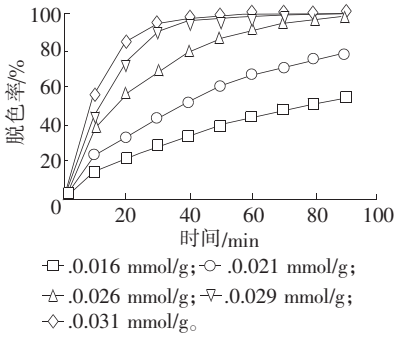


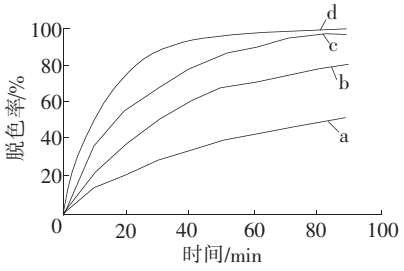
图3 hemin负载量对hemin-PAN催化活性的影响

由图3可知，随着hemin-PAN中hemin负载量增加，染料在相同反应时间内的脱色率不断升高，说明AO-PAN的增重率一定时，增加hemin负载量能够明显提高hemin-PAN对染料降解反应的催化活性。这是由于提高hemin负载量能够直接为反应体系带来更多的催化活性中心，促进H_2O_2的活化反应并产生更多的强氧化活性物，使更多的染料分子被氧化降解。

2.3 反应温度对hemin-PAN催化活性的影响

2.3.1 脱色率

选择AO-PAN增重率14.9%、hemin负载量0.026 mmol/g的hemin-PAN，探讨反应温度对染料催化降解的影响，如图4所示。



注：图中a为30 ℃，b为40 ℃，c为50 ℃，d为60 ℃。

图4 反应温度对hemin-PAN催化活性的影响

由图4可知，升高温度有利于染料氧化降解反应，这是由于升高温度可以加剧H_2O_2和染料等分子在反应体系中的运动和扩散，同时增大hemin-PAN的溶胀性，使染料氧化降解速率明显提高。

2.3.2 活化能

参照1.3.3计算染料氧化降解的活化能，并对图4中不同反应温度下染料的降解反应进行假一级动力学拟合，反应速率方程及相关参数如表1所示。对$\ln k$与$1/T$之间的关系进行拟合，如图5所示。

表1 不同温度下染料的降解反应速率方程和速率常数

温度/℃	反应速率方程	K	R^2
30	$\ln x=0.007\ t+0.074$	0.007	0.974
40	$\ln x=0.018\ t+0.117$	0.018	0.978
50	$\ln x=0.043\ t+0.077$	0.043	0.992
60	$\ln x=0.067\ t+0.063$	0.067	0.995
注：K为反应速率常数；x为A_0/A。			

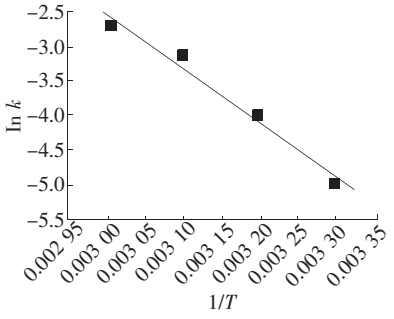


图5 $\ln k$与$1/T$的阿伦尼乌斯方程

由表1可知，hemin-PAN催化染料氧化降解反应的$\ln(A_0/A)$与时间线性关系良好，表明该反应符合假一级动力学反应特征，而且随着反应温度升高染料的降解反应速率常数明显增大。由图5所得线性关系的斜率和截距得出hemin-PAN催化罗丹明B染料氧化降解反应的活化能E_0为63.83 kJ/mol。

3 结论

3.1 改性PAN纤维能够通过轴向配位作用负载hemin制备仿生催化剂hemin-PAN，而且提高纤维中偕胺肟基团的数量有利于hemin的负载反应。

3.2 hemin-PAN可有效活化H_2O_2并催化染料的氧化降解，增重率为14.9%时具有最高的催化活性。

3.3 增加hemin负载量、提高反应温度都有利于染料的氧化降解反应，hemin-PAN（增重率为14.9%，hemin负载量为0.026 mmol/g）催化罗丹明B氧化降解反应的活化能为63.83 kJ/mol。

参考文献

[1]许航，韩振邦，韩旭.Cu^{2+}对$Fe(bpy)_3^{2+}$负载改性PAN纤维光催化的影响[J].针织工业，2015(4)：55-58.

[2]DUAN M，LI J，MELE G，**et al.** Photocatalytic activity of novel tin porphyrin/TiO_2 based composites[J].Journal of Physical Chemistry C，2010，114(17)：7857-7862.

[3]韩振邦，董永春，刘春燕.改性PAN纤维与Fe^{3+}的配位反应及配合物的催化性能[J].高等学校化学学报，2010，31(5)：986-993.

[4]韩振邦，李伟.改性PAN纤维负载$Fe(bpy)_3^{2+}$的制备及其光催化性能[J].天津工业大学学报，2012，31(6)：6-9.

[5]梁苏亮，吴臣仁，谌兴华，等.碳纤维负载铁酞菁催化氧化有机污染物的性能[J].现代纺织技术，2016，24(1)：32-36.

收稿日期 2017年9月30日