# 蚕丝纤维/金属酞菁活化双氧水催化氧化酸性橙的研究

# 郑彬彬 黄振夫 朱 舜 姚玉元 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 浙江 杭州 310018)

摘 要: 合成了四磺酸基钴酞菁(CoPcS),采用基质 辅助激光解析电离飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)、 紫外-可见光谱(UV-Vis)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR) 对其进行表征 然后通过三聚氯氰改性将其负载到 蚕丝纤维(SF)上 制得了新型蚕丝纤维负载钴酞菁催 化剂(CoPcS-SF)。以H,O,为氧化剂 考察了CoPcS-SF 对酸性橙 II (AO2) 的催化氧化性能 结果表明 在中性 条件下,CoPcS-SF能高效催化氧化 AO2 反应 60min 后 AO2 的去除率可达 97% 以上,并且具有较好的重复使 用性。考察了pH值、电解质 NaCl 和温度对 CoPcS-SF 催化性能的影响,结果表明,CoPcS-SF在pH值3~9 较宽范围内均具有较高催化活性; NaCl 对催化 AO2 有 促进作用:催化活性随反应温度升高而增强。FT-IR 和气质联用(GC-MS)对 AO2 的降解产物分析表明, AO2 的主要产物为顺丁烯二酸、反丁烯二酸和丁二酸 等小分子可生物降解脂肪酸。

关键词: 金属酞菁; 蚕丝纤维; 酸性橙; 催化氧化中图分类号: TQ426.99 文献标识码: A文章编号: 1001-9731(2013)02-0294-05

# 1 引 言

近年来,采用典型芬顿反应及改进芬顿反应催化氧化有机物倍受重视 $^{[1\ 2]}$ ,这是由于该类反应使用了环境友好的氧化剂  $H_2O_2$ ,它的最终产物是  $H_2O$  和  $O_2$ ,具备了绿色氧化的特性。该类反应的关键是活化  $H_2O_2$  的催化剂。

模拟酶金属酞菁(MPc)由于与细胞色素 P450 的活性中心金属卟啉结构类似,具有良好的催化活性和热稳定性<sup>[3]</sup>,因此作为改进芬顿试剂在均相溶液中通过活化双氧水来催化氧化有机物被广泛关注<sup>[4]</sup>。但是 在均相溶液中,小分子金属酞菁回收困难,而且在溶液中容易形成二聚体而降低催化活性。为此,一种有效解决方法是将酞菁负载到合适载体上进行非均相催化反应<sup>[5 6]</sup>。目前,这些载体有硅材料<sup>[7]</sup>、活性炭<sup>[8]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[9]</sup>等。与以上载体相比,关注到纤维具有比表面积大和容易进行物理化学改性等特点,是一种理想的载体,其中蚕丝纤维(SF)由 18 种氨基酸组成,具有典型天然蛋白结构,可为金属酞菁构筑高活性催化剂提供理想骨架和反应微环境<sup>[10]</sup>。本文选择蚕丝

纤维作为金属酞菁的骨架,将改性四磺酸基钴酞菁 (CoPeS) 负载在蚕丝纤维(SF) 上制备得到了一种新型高分子催化剂(CoPeS-SF) ,以  $H_2O_2$ 为氧化剂,研究了 CoPeS-SF 对酸性橙 II (AO2) 的催化氧化性能。

# 2 实验

# 2.1 实验试剂

蚕丝纤维(SF,浙江理工大学材料与纺织学院);4-磺酸基邻苯二甲酸三铵盐(分析纯,日本东京化成工业株式会社);尿素(分析纯,杭州惠普化工仪器公司); 六水合氯化钴(分析纯,上海山海工学团实验试剂厂);钼酸铵(分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司);酸性橙 II(分析纯,日本东京化成工业株式会社);双氧水、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)均为分析纯,购于杭州米克精细化工公司。

#### 2.2 CoPcS-SF 的制备

12g 4-磺酸基邻苯二甲酸三铵盐、24g 尿素、3g CoCl<sub>2</sub> •  $6H_2O$  和 0.3g 钼酸铵充分混合、研细 ,195  $^{\circ}$  恒 温加热 4h 酸洗碱洗数次后 ,经提纯并干燥可得四磺酸基钴酞菁( CoPcS) 。

参考文献 [11] 采用三聚氯氰(TD) 来改性 CoPeS ,即 1g CoPeS 溶于 150mL DMF 中 ,加入三聚氯氰 1.3g ,在  $0^{\circ}$ C 下搅拌 4h 后离心可得改性 CoPeS 溶液。 20g SF 加入到改性 CoPeS 溶液中  $40^{\circ}$ C 反应 1h ,取出洗涤并烘干可得催化剂 CoPeS-SF。

#### 2.3 测试方法

采用 Hitachi U-3010 型紫外-可见光谱仪 UV-Vis、Qtrap LC/MS/MS System 型基质辅助激光解析电离时间飞行质谱仪 MALDI-TOF-MS(基质: DHB)、Spectrum One 型傅立叶红外光谱仪 FT-IR 对 CoPcS 进行表征;采用 Sollar M6 型火焰原子吸收光谱法测定 CoPcS-SF 催化剂中钴元素含量 根据钴含量计算出 CoPcS-SF 中 CoPcS 质量分数为 1.6%。

AO2 降解产物采用 Agilent Technologies 6890N/5973i 型气质联用仪 GC-MS 和 Spectrum One 型傅立叶红外光谱仪 FT-IR 分析; AO2 降解机理采用 Bruker E500 型电子顺磁共振波谱仪 EPR 分析(中心场: 0.3505T; 微波频率: 9.85GHz; 功率: 20MW)。

2.4 CoPcS-SF 催化氧化 AO2 的性能评价

\*基金项目: 国家自然科学重点基金资助项目(51133006); 国家自然科学基金资助项目(51003096,51103133); 浙江省自然科学基金资助项目(Y4100094); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20093318120003)

业员的项目(14100094), 高等字校博工学科总专项科研基金员的项目(2009331612000) 收到初稿日期: 2012-40-20 收到修改稿日期: 2012-40-40 通讯作者: 姚玉元作者简介: 郑彬彬 (1992 – ) , 男 浙江衢州人 , 师承姚玉元副教授 , 从事功能高分子材料研究。 将 CoPeS-SF 置于 AO2 溶液中,在恒温振荡器中反应,反应一定时间后进行取样,采用 UV-Vis 对样品进行测试。由于 AO2(结构如图 1)的紫外光谱图在484nm 处具有很强的特征吸收峰,当 AO2 被催化氧化后,其特征吸收峰会逐渐变小直至消失。因此,溶液中AO2 的剩余率计算公式如下:

剩余率(%) = 
$$\frac{C}{C_0}$$
 =  $\frac{A}{A_0}$ 

 $C_0$ 为 AO2 的初始浓度 C 为反应一定时间的 AO2 浓度;  $A_0$ 为初始吸光度 A 为反应一定时间的吸光度。

Fig 1 The structure of AO2

酸性橙Ⅱ的结构图

# 3 结果与讨论

# 3.1 CoPcS 的表征

## 3.1.1 CoPcS 的飞行时间质谱表征

图 2 为 CoPeS 的飞行时间质谱图。由图 2 可知,在 891.71 处出现了分子离子峰,说明分子量为891.71 这与理论计算值891.65 几乎一致。

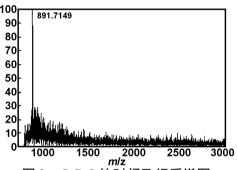


图 2 CoPcS 的时间飞行质谱图 Fig 2 The TOF-MS data of CoPcS

#### 3.1.2 CoPcS 的紫外表征

图 3 为 CoPeS 的紫外-可见光谱图。由图 3 可知 在 668 和 350nm 处分别出现了较大吸收峰,这两个吸收峰分别对应于 CoPeS 的 Q 带和 B 带特征吸收峰 [12] 。

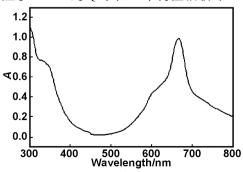


图 3 CoPeS 的紫外-可见光谱图

Fig 3 The UV-Vis spectrum of CoPcS

# 3.1.3 CoPcS 的红外表征

图 4 为 CoPcS 的红外光谱图。由图 4 可见,在

 $1710 \times 1613 \times 1210 \times 1060$  和  $823 \, \mathrm{cm}^{-1}$  处出现了酞菁骨架振动吸收峰 $^{[13]}$ ,说明已经形成了酞菁的大环结构。  $1317 \times 1255 \, \mathrm{cm}^{-1}$  处出现的吸收峰说明了大环中—C—N—的存在。而  $1375 \times 1162 \, \mathrm{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 — $\mathrm{SO_3H}$  的伸缩振动吸收峰,说明了取代基为 — $\mathrm{SO_3H}$ 

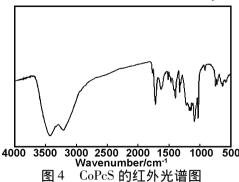


Fig 4 The FT-IR spectrum of CoPcS

#### 3.2 CoPcS-SF 催化氧化 AO2

#### 3.2.1 CoPcS-SF 催化氧化 AO2 的性能

CoPeS-SF 对 AO2 的催化氧化性能如图 5 所示。由图 5 可知 ,当小分子 CoPeS 和  $H_2O_2$ 同时存在时 ,60min 后 AO2 的剩余率基本保持不变 ,这说明小分子 CoPeS 在  $H_2O_2$ 作用下不能催化氧化 AO2 ,这可能是由于小分子 CoPeS 在水中容易形成二聚体 ,使得催化活性降低。仅 CoPeS-SF 存在而无  $H_2O_2$ 时 60min 后 AO2 的剩余率为 77% ,这是由于 CoPeS-SF 对 AO2 的吸附所致。当 CoPeS-SF 和  $H_2O_2$ 共存时 60min 后 AO2 的剩余率为 2.4% 这说明了 CoPeS-SF  $H_2O_2$ 催化氧化体系可以有效去除 AO2 相比小分子 CoPeS ,负载在蚕丝纤维上的 CoPeS 的催化活性大大提高。与  $Shen^{[14]}$  报道的壳聚糖负载磺酸基钴酞菁 4h 才能降解酸性红染料相比 ,在同样中性条件下 ,CoPeS-SF 在 1h 内就可有效降解酸性染料。

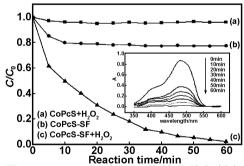


图 5 CoPcS-SF 对 AO2 的催化降解性能

Fig 5 The catalytic activity for AO2 by CoPcS-SF

显然 磺酸基钴酞菁负载在蚕丝纤维上,其催化活性与同类研究相比,催化降解性能大幅度提高。这可能是由于 CoPcS 负载到蚕丝纤维上,避免了二聚体的形成,从而提高了其催化活性;另外,蚕丝是一种天然蛋白纤维,为模拟酶金属酞菁提供了理想骨架和反应微环境[10],从而有助于金属酞菁催化活性的提高。

#### 3.2.2 CoPcS-SF 催化氧化 AO2 的重复使用性

图 6 为 CoPcS-SF 催化氧化 AO2 的重复使用性。由图 6 可知 第一次循环时 ,CoPcS-SF/ $H_2O_2$ 对 AO2 的去除率为 97.6% ,再经第 2、3 次循环使用后 ,AO2 的去除率分别为 94.5% 和 90.8% ,这表明经过 3 次循环后 CoPcS-SF 仍具有较高催化活性。由此可知 ,CoPcS-SF 具有较好的重复使用性。

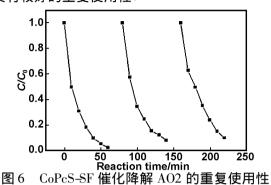


Fig 6 Recycle of CoPcS-SF for oxidizing AO2

#### 3.3 CoPcS-SF 催化氧化 AO2 的影响因素

# 3.3.1 pH 值的影响

图 7 为 pH 值对 CoPeS-SF 催化氧化 AO2 的影响。由图 7 可见,当 pH 值为 3、5、7 和 9 时,CoPeS-SF 对 AO2 的吸附分别为 97.0%、14.1%、15.6% 和 16.0%,而对其降解率分别为 98.5%、66.2%、97.6% 和 81.1%。由此可见,CoPeS-SF 在较宽的 pH 值范围内均能有效降解 AO2,而且在中性和弱碱性条件下均能保持较好的降解效果。这与以前报道的纤维素纤维负载氨基钴酞菁在 pH 值为 2 的强酸条件下才能有效降解酸性红染料<sup>[15]</sup>相比,大大拓宽了 CoPeS-SF 对 pH 值适应的范围,使其更接近于实际印染废水弱碱性条件。

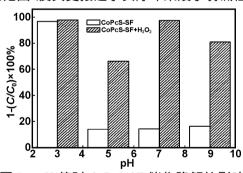


图 7 pH 值对 CoPcS-SF 催化降解的影响

Fig 7 Effect of pH on the catalytic activity for oxidizing AO2

#### 3.3.2 NaCl 的影响

图 8 为 NaCl 对催化氧化 AO2 的影响。由图 8 可知在 CoPeS-SF 存在下,NaCl 明显提高了 CoPeS-SF 对 AO2 的吸附速率,而且总平衡吸附量也有所增加。在 CoPeS-SF 和  $H_2$   $O_2$  共存时,NaCl 使其催化氧化速率显著提高,反应 20min 后有超过 80%的 AO2 被去除,这不同于以往  $Fe^{2+}$  / $H_2$   $O_2$  体系中 NaCl 对降解染料的消极作用。这是由于在 pH 值为 7 时,pH 值高于 SF 的等电点 PI(3.5~5.2),使得 SF 表面带负电,而染料在水

溶性基团磺酸钠盐电离后带负电,这不利于染料向纤维扩散。加入 NaCl 后,  $Na^+$  使染料电离受到抑制,这有助于染料向纤维进行转移; 另外, 纤维对  $Na^+$  的吸附会使纤维表面扩散双电层中的 zeta 电位( $\zeta$ ) 升高,有利于带负电的 AO2 染料向纤维扩散  $[^{16}]$ ,这促进了 CoPcS-SF 对 AO2 的降解作用。

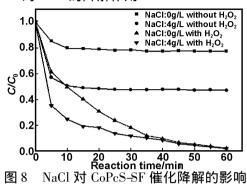


Fig 8 Effect of NaCl on the catalytic activity for oxidizing

# 3.3.3 温度的影响

温度对催化氧化 AO2 的影响见图 9。由图 9 可知 催化氧化性能随温度升高而增加。以不同温度下前  $10\min$  内 AO2 的去除率求出初始反应速率  $V_0$  做出曲线  $\ln V_0 - 1/T$ 。结果发现  $\ln V_0$ 与 1/T 呈线性关系,这个反应的初始反应速率和温度之间满足 Arrhenius公式:

$$\ln V_0 = -E_a/RT + A$$

根据斜率求出催化 AO2 的活化能  $E_a$  为 5.097 kJ/mol 因此该反应是一个吸热反应。

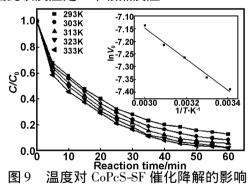


Fig 9 Effect of temperature on the catalytic activity for oxidizing AO2

# 3.4 产物分析

#### 3.4.1 红外(FT-IR)测试

图 10 为 AO2 降解产物的 FT-IR 图 ,由图 10 可知 ,与 AO2 的红外光谱( a) 相比 ,降解产物的红外光谱( b) 在 1381 和 1457cm  $^{-1}$ 处的—N —N—吸收峰和萘环吸收峰已完全消失,在 924 和 855cm  $^{-1}$ 处的苯环衍生物吸收峰也完全消失。在 1176cm  $^{-1}$ 处的— $SO_3$ H 吸收峰未完全消失,这是因为磺酸基转变成  $SO_4^2$  后仍有较强的吸收峰。在 1659cm  $^{-1}$ 处出现了 C —O 的吸收峰,说明降解产物中可能含有小分子酸。因此,可以推测

AO2 中的偶氮键已断裂 ,并且萘环也已开环氧化成一些小分子酸。

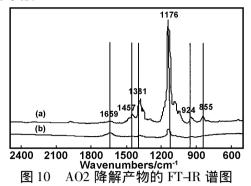


Fig 10 The FT-IR spectra of the oxidation products for AO2

#### 3.4.2 气质联用(GC-MS)测试

图 11 为 AO2 氧化产物的 GC-MS 谱图。由图 11 可见 在保留时间分别为 6.363min(A)、9.196min(B) 和 11.095min(C) 处有 3 个明显峰 ,经过分析 ,A 和 B 两个峰均可能对应为顺丁烯二酸二甲酯或反丁烯二酸二甲酯 推测 C 峰对应为丁二酸二甲酯。由此可见,该反应的氧化产物为顺丁烯二酸、反丁烯二酸和丁二酸,这些小分子酸具有可生物降解性,这一结果与 FT-IR 的分析十分吻合。

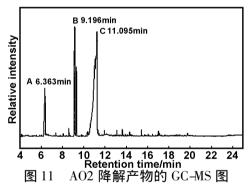


Fig 11 The GC-MS spectrum of the oxidation products for AO2

#### 3.5 CoPcS-SF 催化氧化 AO2 机理初探

图 12 为 CoPeS-SF 催化氧化 AO2 的电子顺磁共振 (EPR) 波谱图。由图 12 可见 在 CoPeS-SF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系中没有检测到 DMPO-• OH,这说明 CoPeS-SF 降解 AO2 不同于以往均相反应的羟基自由基机理<sup>[17]</sup> ,因此我们对反应机理进行了探讨。酞菁具有 18π 电子共轭大环结构 这种结构不仅为电子转移提供了通道 ,而且可作为电子供体或受体使中心金属离子的价态发生变化 从而实现氧化-还原过程<sup>[18]</sup>。基于上述分析,推测反应机理如图 13 所示,当 CoPeS-SF 存在时,双氧水从Co(Ⅱ) PeS-SF 得到电子而被活化产生活性种,而催化剂本身因失去电子变为一种中间态结构 [Co(Ⅰ) PeS-Co(Ⅲ) PeS]-SF,这种中间态结构又可从双氧水得到电子变为 Co(Ⅱ) PeS-SF 整个反应过程催化剂结构并没发生变化 而且还可不断地产生活性种,该活性种可

将染料 AO2 降解成可生物降解的顺、反丁烯二酸和丁二酸,这些小分子酸可进一步被矿化为 CO,和 H,O。

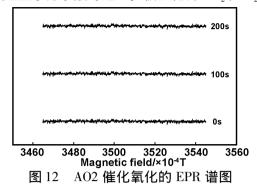


Fig 12 The DMPO spin-trapping EPR spectra of AO2 catalytic oxidizing in aqueous solution

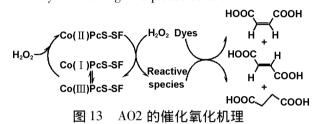


Fig 13 The proposed mechanism of catalytic oxidizing AO2

## 4 结 论

小分子四磺酸基钴酞菁负载在蚕丝纤维后,其催化性能大大提高,在  $H_2O_2$ 作用下可高效降解染料酸性 橙 II 。这克服了小分子四磺酸基钴酞菁无法降解相应染料的缺陷。

CoPcS-SF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系在 pH 值为 3~9 较广范围内均能有效降解酸性橙 II 。这拓宽了 CoPcS-SF 对 pH 值适应的范围,使其更接近于实际印染废水弱碱性条件。废水中本身存在的电解质 NaCl 对催化氧化 AO2 有促进作用,克服了以往  $Fe^{2+}/H_2O_2$ 体系中 NaCl 对氧化染料的消极影响。因此, $CoPcS-SF/H_2O_2$ 无须外加任何酸碱试剂就可高效处理印染废水,是一种经济环保的高级氧化技术,在处理实际印染废水方面极具应用前景。

酸性橙 II 的主要氧化产物为顺丁烯二酸、反丁烯二酸和丁二酸等小分子可生物降解脂肪酸,CoPeS-SF催化氧化 AO2 的反应机理属非羟基自由基机理。

#### 参考文献:

- [1] Melgoza D, Hernández R A, Peralta H J M. Comparative efficiencies of the decolourisation of methylene blue using fenton's and photo-Fenton's reactions [J]. Photochem Photobio Sci, 2009, 8(1):596-599.
- [2] Serra A , Domènech X , Brillas E , et al. Life cycle assessment of solar photo-fenton and solar photoelectro-Fenton processes used for the degradation of aqueous α-methylphenylglycine [J]. J Environ Monit , 2011 , 13(1):167-174.
- [3] Fatemeh G , Juliane K , Hans R. Solubility properties of unsubstituted metal phthalocyanines in different types of sol-

- vents [J]. J Chem Eng Data , 2012 , 57(2): 439-449.
- [4] Iliev V, Mihaylova A, Bilyarska L. Photooxidation of phenols in aqueous solution, catalyzed by mononuclear and polynuclear metal phthalocyanine complexes [J]. J Mol Catal A: Chemical, 2002, 184(1):121-130.
- [5] Pui-Chi L, Crystal M H C, Jian-Yong L, et al. Highly photocytotoxic glucosylated silicon (W) phthalocyanines. Effects of peripheral chloro substitution on the photophysical and photodynamic properties [J]. J Med Chem, 2007, 50(9): 2100-2107.
- [6] Yao Yuyuan , Sheng Fengxiang , Wu Xiongping , et al. Catalytic oxidation of 2-mercaptoethanol by activated carbon fibers supported cobalt phthalocyanine [J]. Journal of Functional Materials 2011 42(12):2171-2175.
- [7] Chen X , Zou J , Liu L , et al. Preparation of magnetic silica nanoparticle-supported iron tetra-carboxyl phthalocyanine catalyst and its photocatalytic properties [J]. Appl Spectrosc , 2010 , 64(5):552-557.
- [8] Valente A, Palma C, Fonsecai M, et al. Oxidation of pinane over phthalocyanine complexes supported on activated carbon: effect of the support surface treatment [J]. Carbon, 2003, 41(14):2793-2803.
- [9] Amin E , Nasser S , Mohammad H P. Aerobic oxidation of cyclohexane with  $\gamma$ -alumina supported metallophthalocyanines in the gas phase [J]. Appl Cata: A ,2007 ,321(2): 135-139.
- [10] Cheng C, Yang Y, Chen X, et al. Templating effect of silk fibers in the oriented deposition of aragonite [J]. Chem

- Commun , 2008 , 5511-5513.
- [11] Heather L , Rayle L , Fellmeth. Development of a process for triazine-promoted amidation of carboxylic acids [J]. Org Process Res Dev , 1999 , 3: 172-176.
- [12] Sindhu S, Agashe MS, Srinivas D, et al. Effect of peripheral substitution on spectral and catalytic properties of copper phthalocyanine complexes [J]. J Mol Catal A: Chem, 2001, 168: 61-68.
- [13] John M, Martin J S. Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and zindo calculations [J]. J Coord Chem Rev, 2001, 219: 993-1032.
- [14] Shen C Song S , Zang L ,et al. Efficient removal of dyes in water using chitosan microsphere supported cobalt ( II ) tetrasulfophthalocyanine with H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> [J]. J Hazard Mater , 2010 , 177: 560-566.
- [15] Chen W , Lu W , Yao 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]. Envir Sci Technol , 2007 , 41:6240-6245.
- [16] Thomas V. The physical chemistry of dyeing [M]. London: Oliver, Boyd, 1954.
- [17] Chen M , Peng K , Wang H , et al. High performance of a simple cobalt (  $\rm II$  ) monoethanolamine complex for orange  $\rm II$  degradation with  $\rm H_2\,O_2\,as$  an oxidant at ambient conditions [J] . Chem Eng J , 2012 , 197: 110–115.
- [18] 沈永嘉. 酞菁的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版 社 2000.3-7.

# Catalytic oxidation of acid orange based on the activation of hydrogen peroxide by silk fibers supported mentallophthalocyanine

ZHENG Bin-bin , HUANG Zhen-fu , ZHU Shun , YAO Yu-yuan , LV Wang-yang , CHEN Wen-xing

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

Abstract: Cobalt tetrasulfophthalocyanine ( CoPcS) was synthesized , characterized by matrix-assisted laser desorption/i-onization time of flight mass spectra ( TOF-MS) , Fourier transform infrared spectra ( FT-IR) and ultraviolet and visible spectra ( UV-Vis) . CoPcS modified by cyanuric chloride was supported onto silk fibers ( SF) to obtain a novel supported catalyst ( CoPcS-SF) . The catalytic oxidation activity for acid orange II ( AO2) was investigated in the presence of  $H_2$   $O_2$ . The experimental results showed that AO2 could be efficiently decomposed in CoPcS-SF and  $H_2O_2$ , and more than 97% of AO2 in 60 min was eliminated at initial PIF. Moreover , CoPcS-SF could be recycled. The effects of PIF, the electrolyte of PIF and temperature indicated the reaction could efficiently proceed in a wide PIF range from 3 to 9 , and the reaction rate could be obviously enhanced when PIF was present , increasing with the elevation of the temperature. FT-PIF and gas chromatography/mass spectrometry ( PIF analysis showed that PIF and PIF was mainly oxidized into some small molecular biodegradable aliphatic carboxylic compounds such as maleic acid , fumaric acid , succinic acid , etc.

Key words: metallophthalocyanine; silk fiber; acid orange; catalytic oxidation