

改性 PAN 纤维与铁离子的配位结构及其对染料降解的催化作用

董永春^{1,2*} 杜芳¹ 韩振邦¹

¹天津工业大学纺织学院纺织化学与生态学研究中心, 天津 300160;

²福州大学光催化国家重点实验室培育基地, 福州 350002)

摘要: 在室温条件下应用偕胺肟改性聚丙烯腈纤维(AO-PAN)与 FeCl₃ 反应制备了聚丙烯腈纤维铁配合物(Fe-AO-PAN), 并分别使用 X 射线光电子能谱(XPS)、傅立叶红外光谱(FTIR)、动态热机械分析(DTMA)和电导法对 Fe-AO-PAN 进行了表征以确定其组成结构. 然后将 Fe-AO-PAN 作为非均相 Fenton 催化剂应用于两种常用偶氮染料 C.I.活性红 195(RR 195)和 C.I.酸性黑 234(AB 234)的光催化氧化降解反应中, 考察了其降解反应的催化作用. 结果表明, Fe-AO-PAN 中的 Fe³⁺能够与 AO-PAN 表面三个偕胺肟(AO)链节单元的三个氨基氮原子和三个羟基氧原子进行配位反应, 配位数为 6. 在 Fe-AO-PAN 和辐射光存在下, 两种染料的氧化降解反应速度显著加快, 染料结构中的偶氮键和芳香环结构都遭到破坏. PAN 纤维腈基转化率的提高不仅能够明显增加 Fe-AO-PAN 表面结构中 Fe³⁺含量, 而且可显著促进其对染料氧化降解反应的催化作用.

关键词: 高分子-金属配合物; 配位结构; 改性 PAN 纤维; 铁离子; 催化; 偶氮染料; 降解

中图分类号: O643

Coordination Structure between Modified PAN Fiber and Fe(III) Ion and Its Catalytic Function on Degradation of Azo Dyes

DONG Yong-Chun^{1,2,*} DU Fang¹ HAN Zhen-Bang¹

¹Division of Textile Chemistry & Ecology, School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, P. R. China;

²State Key Laboratory Breeding Base of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002, P. R. China)

Abstract: The coordination process and structure between amidoxime modified polyacrylonitrile (AO-PAN) fiber and FeCl₃ in aqueous solution were studied by using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), dynamic thermal mechanical analyzer (DTMA), and electrical conductivity method, respectively. The coordination Fe-AO-PAN fiber was obtained, and then used as a heterogeneous Fenton catalyst for the oxidative degradation of two azo dyes including C.I. Reactive Red 195(RR 195) and C.I. Acid Black 234(AB 234) in the presence of H₂O₂. The catalytic function of Fe-AO-PAN on dye degradation was investigated with respect to decoloration percentage in this work. The results indicated that the Fe³⁺ ion of Fe-AO-PAN was coordinated with three amino nitrogen atoms and three hydroxyl oxygen atoms of three amidoxime units on the surface of AO-PAN by covalent bond, and the coordination number was six. Moreover, the oxidative degradation of two azo dyes in water was significantly accelerated in the presence of Fe-AO-PAN under light irradiation, and the azo linkages and aromatic ring of azo dye molecules were decomposed. Increasing the degree of conversion from nitrile group to amidoxime group on the surface of PAN fiber caused not only higher Fe³⁺ content of Fe-AO-PAN, but also its stronger catalytic performance on dye degradation in aqueous solution.

Key Words: Polymer-metal complex; Coordination structure; Modified PAN fiber; Ferric ion; Catalysis; Azo dye; Degradation

Received: April 28, 2008; Revised: July 1, 2008; Published on Web: September 15, 2008.

*Corresponding author. Email: dye@tjpu.edu.cn; Tel: +8622-24528430.

国家自然科学基金(20773093)及教育部高等学校博士点专项基金(20070058005)资助项目

多年来,均相 Fenton 技术以其反应简单和物料廉价在染料废水处理中备受关注,然而其缺点主要表现为反应体系的 pH 值必须控制在 2-4 之间,而且作为均相催化剂的 Fe^{3+} 难以与反应介质分离而引起二次污染^[1]. 因此近年来非均相 Fenton 技术已成为研究热点,不仅可以在较广泛的 pH 范围得以应用,而且易于循环利用. 在非均相 Fenton 催化剂的研究中,将 Fe^{3+} 固定于有机负载材料,如 Nafion 膜^[2-4]、离子交换树脂^[5]、海藻酸凝胶微球^[6]和聚丙烯腈(PAN)纤维^[7]等表面而构成的金属有机复合材料就是其中一个重要的方面. 但是关于这些催化剂的研究目前主要集中于其对染料降解性能的影响方面,而对于催化剂分子结构及其对 Fenton 反应的催化性能方面却很少涉及. 另外目前尽管已有关于 PAN 纤维的偕胺肟改性及其对金属离子吸附作用的研究^[8-15],但是却未涉及两者之间的配位结构及其催化性能. 因此本研究的主要目的是考察 Fe^{3+} 与改性 PAN 纤维表面偕胺肟基团之间形成的配位结构及其对水中偶氮染料氧化降解反应的催化作用. 这不仅对于认识 PAN 纤维与过渡金属离子之间的配合反应具有重要意义,而且为非均相 Fenton 催化剂的制备奠定理论基础.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

本研究使用的是市售漂白 PAN 纤维绒线,经元素分析测定其中的氮、碳和氢含量分别为 22.97%、66.31% 和 5.51%. $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 、 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O_2 等均是分析纯试剂. C.I. 活性红 195(RR 195) 和 C.I. 酸性黑 234(AB 234) 分别是经过纯化的含有一个和三个偶氮基的纺织用染料,由天津三环化学有限公司提供,其化学结构参见文献[16].

1.2 实验仪器

NEXUS670 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司), PHI1600 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Pekin Elmer 公司), DMA242C 型动态热机械分析仪(德国 NETZSCH 公司), DDSJ-308 型电导率仪(上海分析仪器有限公司), UV2541 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司), UV-A 型紫外辐照计, FZ-A 型辐照计(北京师范大学光电仪器厂), 电子分析天平 AL204(梅特勒-托利多仪器上海有限公司)和高压汞灯(功率 400 W, Osram 佛山有限公司)等.

1.3 偕胺肟改性 PAN 纤维的制备

将精确称量的 PAN 绒线置于 NaOH 和 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 混合水溶液中,在 $\text{pH}=5.5-6.0$ 、 $(70\pm 1)^\circ\text{C}$ 和搅拌条件下反应 1-3 h, 得到偕胺肟改性 PAN 纤维(简称 AO-PAN), 然后将其取出并用蒸馏水反复洗涤至中性后烘干称重,按文献[8,10]中的方法计算其中腈基转化为偕胺肟基团的百分率(简称 CP). 通过变化 PAN 绒线、 NaOH 和 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 三者之间的摩尔比能制备多种不同转化率的 AO-PAN.

1.4 PAN 纤维铁配合物的制备

将约 5.0 g 的 AO-PAN 浸入 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 水溶液中,在室温条件下搅拌反应 2-6 h 后取出,并使用蒸馏水反复洗涤至无氯离子后烘干得到棕褐色的 PAN 纤维铁配合物(简称 Fe-AO-PAN).

1.5 PAN 纤维铁配合物的表征

1.5.1 Fe-AO-PAN 的铁离子含量($C_{\text{Fe-PAN}}$)

将 1.0 g 的 Fe-AO-PAN 置于 20 mL 浓度为 $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中约 10 h. Fe-AO-PAN 从棕褐色逐渐转变为白色,表明其中的铁离子已经完全从其表面脱附,然后利用邻菲罗啉法测定脱附液中的铁离子浓度,并按照式(1)计算单位质量 Fe-AO-PAN 中的铁离子含量:

$$C_{\text{Fe-PAN}}=(A-0.023)M/m_0 \quad (1)$$

其中, A 是测定溶液的吸光度值, M 是铁离子的原子量(56), m_0 是 Fe-AO-PAN 的质量.

1.5.2 Fe-AO-PAN 的化学结构

分别使用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)、X 射线光电子能谱仪(XPS)和动态热机械分析仪(DTMA) 等对 Fe-AO-PAN 的结构进行分析测定.

1.5.3 AO-PAN 与 Fe^{3+} 的配位数

在搅拌条件下分别向 50 mL 的 Fe^{3+} 浓度为 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水溶液中添加 AO-PAN,使 AO-PAN 中含有偕胺肟基团的链节($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{H}_2\text{NCNOH})-$)单元与 Fe^{3+} 的摩尔浓度之比分别为 0.25:1、0.5:1、1:1、2:1、4:1、5:1、6:1、8:1、10:1、12.5:1 和 15:1, 然后使用电导率仪分别测定各反应体系在配位反应过程中的电导率值直至反应完成,绘制电导率(κ)和两者摩尔浓度比($[\text{AO-PAN}]/[\text{Fe}^{3+}]$)之间的关系曲线. 使用不同腈基转化率的 AO-PAN 分别与对应浓度的 Fe^{3+} 进行反应,绘制 κ 和 $[\text{AO-PAN}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 之间的关系曲线,最后采用切线作图法确定 AO-PAN 与 Fe^{3+} 之间反应的配位数.

1.6 偶氮染料的氧化降解方法

染料降解反应在自行设计的光催化反应系统中

进行, 系统主要由高压汞灯、控温磁力搅拌器、反应器(特制烧杯)和玻璃架等组成. 首先将 100 mL 染料浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 H_2O_2 浓度为 $3.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液添加于反应器中并调节 pH 至 6.0, 然后将 0.6 g 的 Fe-AO-PAN 绒线以网状缠绕固定于玻璃架表面并浸入溶液中. 将反应器置于控温磁力搅拌器上进行搅拌并控制反应温度为 $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, 同时将高压汞灯置于反应器液面上方 15 cm 处, 使反应在光源的垂直照射下进行, 并使用 UV-A 型紫外辐照计和 FZ-A 型辐照计测定反应器液面的平均辐照度为紫外光(365 nm): $0.49 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 可见光(400–1000 nm): $5.07 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. 同时使用紫外可见分光光度计考察染料降解反应过程, 并通过测定染料最大吸收波长处的吸光度及其与染料浓度之间的线性关系求得反应体系中的残余染料浓度.

2 结果与讨论

2.1 配合物 Fe-AO-PAN 的结构

2.1.1 配位过程与配位数

将不同腈基转化率的 AO-PAN 置于 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 溶液中, 使其与溶液中的 Fe^{3+} 发生配位反应形成 Fe-AO-PAN, 腈基转化率对 Fe-AO-PAN 中 Fe^{3+} 的含量 $C_{\text{Fe-PAN}}$ 的影响如图 1 所示.

从图 1 可以看出, 在反应初始阶段, $C_{\text{Fe-PAN}}$ 随着反应时间延长而急剧增加, 但是当反应时间超过 2 h 后不再发生显著变化. 这说明 AO-PAN 中的偕胺肟基团与 Fe^{3+} 之间的配位反应速度较快, 在约 2 h 内就已接近完成. 值得注意的是, 在相同反应条件下, 提高 PAN 纤维的腈基转化率能够使 $C_{\text{Fe-PAN}}$ 明显增加. 这主要因为 PAN 纤维腈基转化率的提高可导致

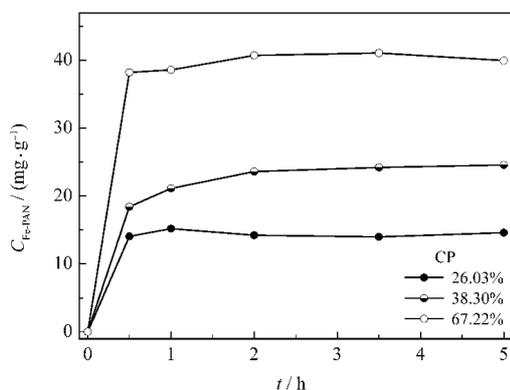


图 1 腈基转化率(CP)对化合物 Fe-AO-PAN 中铁离子含量($C_{\text{Fe-PAN}}$)的影响

Fig.1 Effect of CP on the content of Fe^{3+} ($C_{\text{Fe-PAN}}$) in Fe-AO-PAN compound

CP: degree of conversion from nitrile group to amidoxime group on the surface of AO-PAN fiber; Fe-AO-PAN: coordination compound of Fe^{3+} and amidoximated PAN fiber

AO-PAN 中偕胺肟基团数目的增加^[8,10], 促进了其与溶液中 Fe^{3+} 的配位反应, 使溶液中更多的 Fe^{3+} 被固定在 PAN 纤维表面.

将不同腈基转化率的 AO-PAN 分别与规定浓度的 Fe^{3+} 进行配位反应, 使用电导率仪分别测定各反应体系在反应过程中的电导率值直至反应完成, 然后绘制电导率 κ 和 $[\text{AO-PAN}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 之间的关系曲线, 如图 2 所示.

从图 2(A)可以发现, 溶液体系的电导率 κ 随着 $[\text{AO-PAN}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 的提高而逐渐降低, 当 $[\text{AO-PAN}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 超过约 3.0 后不再发生显著变化, 这说明反应体系中偕胺肟基团数目的增加使得更多的 Fe^{3+} 与 AO-PAN 进行反应而生成配位结构, 使 Fe^{3+} 由离子态转变为结合态, 导致其在电场中的迁移速率降低,

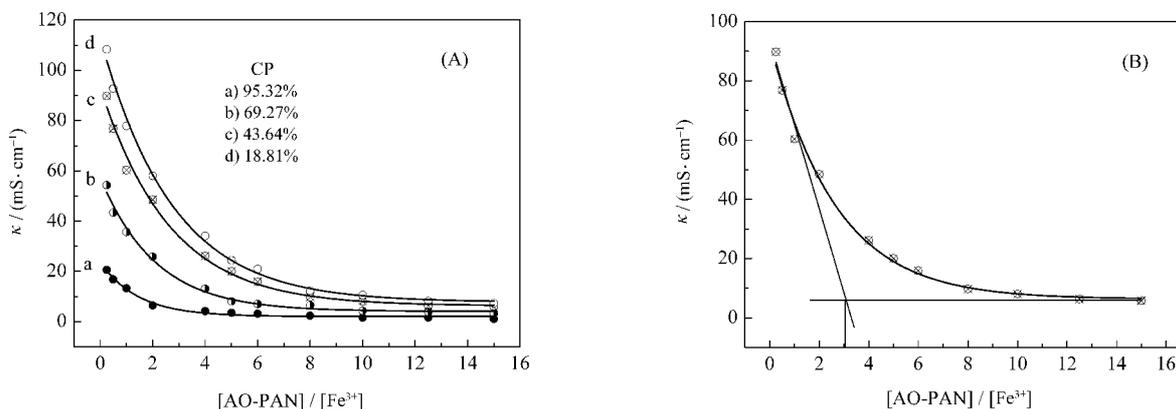


图 2 电导率 κ 和 $[\text{AO-PAN}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 之间的关系曲线

Fig.2 Plots of electrical conductivity (κ) vs $[\text{AO-PAN}]/[\text{Fe}^{3+}]$

(A) effect of CP on κ of solution; (B) determination of coordination number from curve (c) in Fig.2(A)

宏观上表现为电导率下降. 当两者之间的配位反应接近饱和时, Fe^{3+} 几乎不再进入配合物中, 溶液体系的电导率几乎保持恒定. 为求得两者之间的配位数, 对每条曲线采用图 2(B)(以图 2(A)中 $\text{CP}=43.64\%$ 为代表)所给出的切线作图法进行处理, 两条切线的交点所对应的 $[\text{AO-PAN}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 均在 3.0 附近. 这证明在配合物 Fe-AO-PAN 中, AO-PAN 中偕胺肟基团链节单元与 Fe^{3+} 之间的摩尔比为 3 左右, 因此可以认为每个 Fe^{3+} 能够与其周围 3 个偕胺肟基团进行配位反应.

2.1.2 FTIR 光谱分析

对于 PAN 纤维的 FTIR 谱线(图 3a), 在 2246 cm^{-1} 处可发现高强度的腈基吸收峰; 而在 AO-PAN 的谱线(图 3b)中, 其强度显著降低, 证明其中腈基与 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 发生了反应. 同时谱线 b 还显示在 $3500\text{--}3000$ 、 1637 和 923 cm^{-1} 等处出现新吸收峰, 其中 $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰是 NH 和 OH 基团的伸缩振动吸收峰, 1637 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰, 而 923 cm^{-1} 为 $\text{N}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰^[15], 这说明在 PAN 纤维中生成了偕胺肟基团. 与谱线 b 相比较, 发现 Fe-AO-PAN 谱线(图 3c)在 $3700\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ 处出现极宽的吸收, 这是螯合 OH 的特征, 说明 AO-PAN 结构中 OH 参与了配位反应. 而且谱线 c 还显示在 1637 和 923 cm^{-1} 处吸收峰的位置均向短波数稍有偏移, 且吸收强度也相对下降. 此外谱线 c 在 820 cm^{-1} 附近存在新的吸收峰, 这是铁与氮或氧成键后的吸收峰^[15,17], 说明偕胺肟基团中 NH_2 和 OH 与 Fe^{3+} 发生了配位反应.

2.1.3 XPS 分析

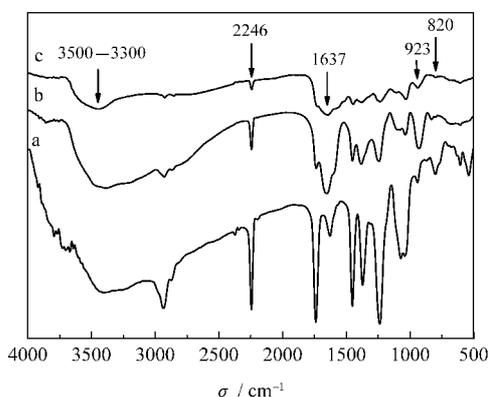


图 3 PAN (a)、AO-PAN (b)和 Fe-AO-PAN (c)纤维的 FTIR 光谱

Fig.3 FTIR spectra of PAN (a), AO-PAN (b), and Fe-AO-PAN (c) fibers

表 1 Fe-AO-PAN、AO-PAN 和 FeCl_3 的 XPS 分析
Table 1 XPS analysis of Fe-AO-PAN, AO-PAN, and FeCl_3

XPS peak	E_b/eV		
	AO-PAN	FeCl_3	Fe-AO-PAN
O 1s	531.2	-	532.8
N 1s	399.2	-	400.0
Fe 2p	-	711.3	709.5

从表 1 中的数据可知, Fe-AO-PAN 中 O 1s 和 N 1s 的结合能分别比 AO-PAN 中对应的 O 1s 和 N 1s 的结合能向高能量方向位移了 1.6 和 0.8 eV, 这说明 Fe-AO-PAN 中氧原子和氮原子上的电子云密度减少, 这是两个原子上孤对电子转移的表现. 另外 Fe-AO-PAN 中的 Fe 2p(709.5 eV)的结合能也比 FeCl_3 中的 Fe 2p(711.3 eV)的结合能低 1.8 eV, 表明 Fe^{3+} 具有较强的吸电子效应, 容易从配位原子上接受电子. X 射线光电子能谱的能量变化反映分子中原子电荷分布的变化. 通常认为结合能的形成将伴有给体非键轨道向受体未占有轨道的电子电荷转移, 势必表现出相应原子电子结合能的变化, 即给体原子的电子结合能升高, 而受体原子的电子结合能降低^[18]. 由此推测, Fe-AO-PAN 表面偕胺肟基团中的氧原子和氮原子都将各自的孤对电子转移到 Fe^{3+} 的空轨道上, 即在 Fe-AO-PAN 表面存在 $\text{O}\rightarrow\text{Fe}$ 和 $\text{N}\rightarrow\text{Fe}$ 配位键, 与红外光谱分析结果一致. 因此推断, 在 FeCl_3 溶液浸渍过程中, AO-PAN 纤维与其中的 Fe^{3+} 发生了配位反应而形成配位聚合物 Fe-AO-PAN.

2.1.4 DTMA 分析

为进一步确定 AO-PAN 与 Fe^{3+} 之间的配位反应, 使用 DTMA 分别对 PAN 纤维、AO-PAN 和 Fe-AO-PAN 进行分析, 得到了它们的储能模量(E')和玻璃化温度(T_g)的关系, 如图 4 所示. 图 4 显示, PAN 纤维和 Fe-AO-PAN 的储能模量曲线在低温区较为平缓, 但是当温度分别升高至约 100 和 160 $^{\circ}\text{C}$ 时发生显著下降, 然后在约 135 和 180 $^{\circ}\text{C}$ 时又呈平缓趋势, 即两者分别在 100–135 $^{\circ}\text{C}$ 和 160–180 $^{\circ}\text{C}$ 区域存在一个明显的储能模量转化点. 这可以认为是 PAN 纤维和 Fe-AO-PAN 的玻璃化温度(T_g), 分别为 107.9 和 168.3 $^{\circ}\text{C}$, 其中 PAN 纤维的 T_g 与文献[19]中的测定值相近. AO-PAN 的储能模量曲线与前两者不同, 其储能模量随着温度的升高逐渐增加, 并不存在较为明显的转化点, 但是进一步的测定证明其 T_g 为 58.5 $^{\circ}\text{C}$. 这说明经过偕胺肟改性反应后 PAN 纤维的 T_g 发生显著降低, 可能主要与其结晶度减小^[8]有关.

主要归因于 Fe^{3+} 与不同 AO-PAN 分子链上的偕胺

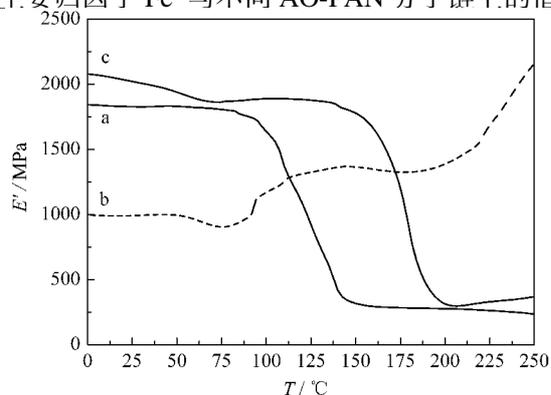


图 4 PAN (a)、AO-PAN (b) 和 Fe-AO-PAN (c) 纤维的储能模量 (E') 随温度的变化曲线

Fig.4 Relations of storage modulus (E') of PAN (a), AO-PAN (b), and Fe-AO-PAN (c) fibers with temperature

基团发生交联作用,使得分子链运动困难,其 T_g 明显增加,这与 Cu^{2+} 对聚 4-乙烯吡啶分子链的配位交联现象^[20]具有相似性。

综上所述可以认为,在本实验条件下,1 个 Fe^{3+} 与纤维表面 3 个 AO-PAN 单元中的 3 个氨基氮原子和 3 个羟基氧原子进行了配位反应,从而形成配位数为 6 的配位聚合物。通常而言,配位数为 6 的低分子配合物应为正八面体构型,但是由于 PAN 纤维大分子链的缠绕和卷曲,Fe-AO-PAN 的配位结构可能发生了扭曲或畸变,使得 Fe^{3+} 与 AO-PAN 单元的氧原子或/和氮原子配位不够完全, Fe^{3+} 存在着空位

AO-PAN 的 T_g 却发生大幅度提高,这说明与配位中心,为其具有催化活性奠定了基础。

2.2 Fe-AO-PAN 配合物对偶氮染料氧化降解反应的催化作用

2.2.1 Fe-AO-PAN 配位催化染料降解反应的判别

为考察 Fe-AO-PAN 对水溶液中偶氮染料氧化降解反应的催化特性,选择 RR 195 和 AB 234 为目标染料,分别构建了五种不同的 100 mL 的反应体系,其中染料浓度均为 $50.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,并调节体系 $\text{pH}=6.0$ 。体系 A 仅含有浓度为 $3.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$,体系 B 含有浓度为 $3.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 和 0.6 mg AO-PAN (CP=46.07%),体系 C 仅加入 0.6 mg Fe-AO-PAN ($C_{\text{Fe-PAN}}=61.95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),体系 D 和 E 都含有浓度为 $3.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 和 0.6 mg Fe-AO-PAN ($C_{\text{Fe-PAN}}=61.95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。然后同时将它们置于 1.6 节中所述的光催化反应系统中,除体系 D 在暗态条件下反应之外,其它四个体系均在光辐射条件下反应,结果如图 5 所示。

从图 5 中可以发现,对于反应体系 A、B 和 C 而言,在反应 60 min 后其中的染料浓度略有下降,这主要由于 AO-PAN 及其配合物对染料分子的有限吸附或 H_2O_2 对染料分子缓慢的氧化作用所致。而在反应体系 D 中,染料浓度随着反应时间的延长而不断降低,在反应 60 min 后约有 20% 至 40% 的染料被脱色降解,这表明在 H_2O_2 和 Fe-AO-PAN 存在条件下,两种偶氮染料能够发生较为显著的降解反应,与文献[7]的实验结果具有相似性。其原因可以认为是 H_2O_2 和 Fe-AO-PAN 构成了非均相 Fenton 催化氧化体系,Fe-AO-PAN 由于具有上述配位结构特点而发挥着非均相 Fenton 催化剂的作用。关于非均相 Fenton 催化剂作用机理, Arends 等认为将具有氧化

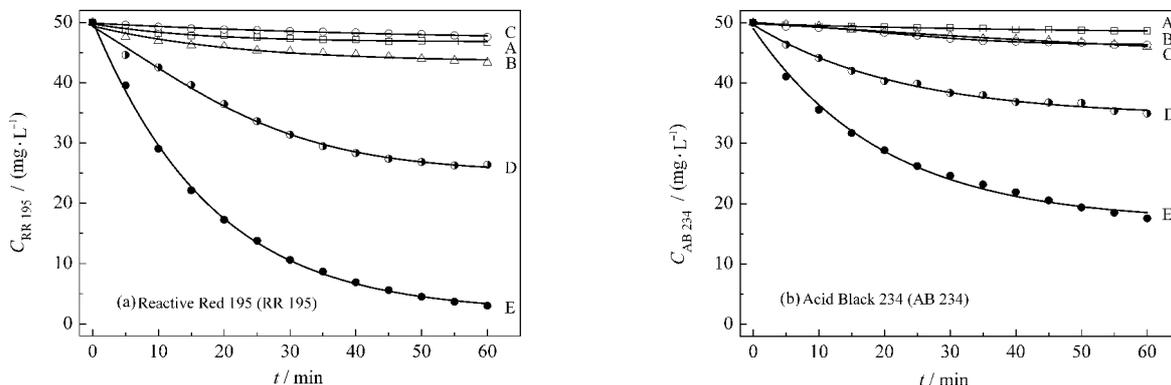
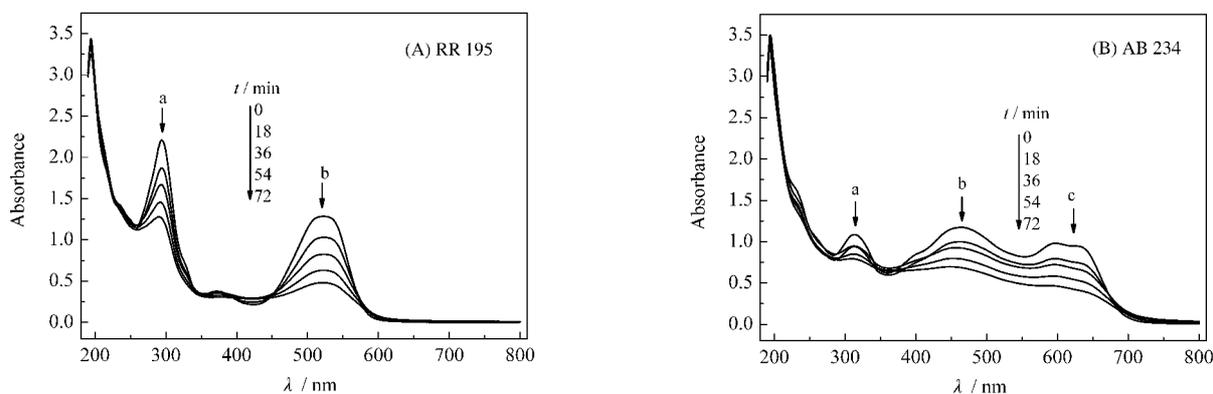


图 5 Fe-AO-PAN 对偶氮染料氧化降解反应的催化特性

Fig.5 Catalytic characteristics of Fe-AO-PAN on oxidative degradation of azo dyes

conditions: (A) H_2O_2 and irradiation; (B) AO-PAN, H_2O_2 , and irradiation, (C) Fe-AO-PAN; (D) Fe-AO-PAN and H_2O_2 , (E) Fe-AO-PAN, H_2O_2 , and irradiation

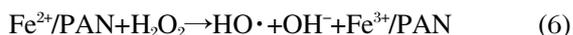
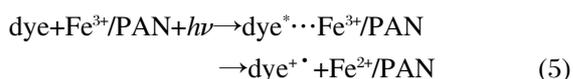
值得关注的点是,Fe-AO-PAN 的热稳定性显著高于

图 6 Fe-AO-PAN 和 H_2O_2 存在下偶氮染料光催化降解反应的 UV-Vis 光谱Fig.6 UV-Vis spectra of photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of Fe-AO-PAN and H_2O_2

还原活性的元素固定在固体基质表面,很可能不会影响该元素的催化氧化机理^[21],同时结合非均相催化氧化的基本原理^[2,22]可以推测,在本实验条件下偶氮染料和 H_2O_2 分子首先被吸附于 Fe-AO-PAN 表面的活性中心,然后 H_2O_2 在 Fe^{3+} 的催化作用下发生类 Fenton 反应,如反应式(2)和(3),并通过 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 之间的催化循环反应产生高氧化性的氢氧自由基($\text{HO}\cdot$),使染料氧化降解,并从 Fe-AO-PAN 表面脱附于水溶液中.此外,生成的 Fe^{2+} 也可能继续与 H_2O_2 反应形成高活性的氧化中间产物高价铁(Fe^{4+})^[23,24],并通过不同价态铁离子之间的转换反应实现染料的氧化降解,如反应式(4).



值得注意的是,在光辐射条件下,反应体系 E 中两种染料的浓度明显低于它们在反应体系 D 中在相同反应时间的浓度,其中 RR 195 在反应 60 min 内几乎完全被脱色降解,而且也有超过 60% 的 AB 234 发生分解.这说明光辐射能够促进 Fe-AO-PAN 对染料氧化降解反应的催化作用,使更多染料分子发生降解反应.其原因可解释为,当反应体系受到光辐射时,吸附于 Fe-AO-PAN 表面的偶氮染料被激发并给出电子,而在其表面的 Fe^{3+} 接受电子而被还原为 Fe^{2+} ,促进了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 之间的催化循环反应^[5,25],并能够催化体系中更多的 H_2O_2 分子发生分解反应生成氢氧自由基,并与更多染料分子发生氧化反应,反应式(5)、(6)和(7)描述了可能的反应过程.



为进一步考察 Fe-AO-PAN 对偶氮染料氧化降解反应的催化作用,对图 5 反应体系 E 中两种偶氮染料的降解过程进行了 UV-Vis 光谱分析,结果如图 6 所示.

从图 6 可知,在降解反应过程中,两种染料不仅在可见光谱区的吸收峰,如 RR 195 的 b 峰(524 nm)以及 AB 234 的 b 峰(460 nm)和 c 峰(620 nm)逐渐降低,而且它们在紫外光谱区的吸收峰,如 RR 195 的 a 峰(294 nm)和 AB 234 的 a 峰(305 nm)也发生了显著的下降.这证明在 Fe-AO-PAN/ H_2O_2 的催化氧化体系中染料分子中的偶氮键和芳香环结构均遭到了破坏,因此进一步证明 Fe-AO-PAN 在 H_2O_2 对偶氮染料的氧化降解反应中具有显著的催化作用.

为研究 Fe-AO-PAN 分子结构与催化性能之间的关系,将三种不同脬基转化率的 AO-PAN 分别与 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的 Fe^{3+} 进行配位反应 3 h 制备不同结构的 Fe-AO-PAN,然后在 H_2O_2 存在下分别以其为催化剂对两种染料进行光催化氧化反应,其中脬基转化率与两种染料浓度的关系如图 7 所示.

图 7 显示,在三种不同结构 Fe-AO-PAN 的催化作用下,两种染料的浓度随着反应的进行而逐渐下降,并且在相同反应时间脬基转化率越高,染料浓度越低,这可以认为主要决定于 Fe-AO-PAN 结构中 Fe^{3+} 含量($C_{\text{Fe-PAN}}$).从图 1 可知,在 AO-PAN 与 Fe^{3+} 的配位反应中,提高脬基转化率能够使 Fe-AO-PAN 中的 $C_{\text{Fe-PAN}}$ 明显增加,这意味着 Fe^{3+} 在 Fe-AO-PAN 表面结构中的分布密度增加,即在反应体系中引入了更多的催化活性中心,促进了与 H_2O_2 分子之间的反应而产生更高浓度的氢氧自由基.另一方面,研究

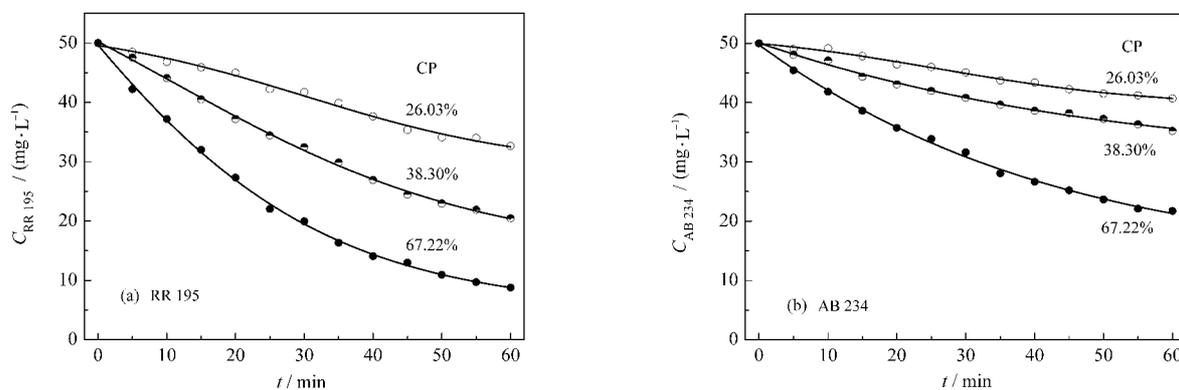


图7 腈基转化率与 Fe-AO-PAN 催化作用的关系

Fig.7 Relationship between CP of PAN fiber and catalytic function of Fe-AO-PAN

表明在 PAN 纤维表面引入偕胺肟基团有利于其对阴离子偶氮染料的吸附^[26]. 因此可以推测在本研究中腈基转化率的提高能够使 Fe-AO-PAN 较容易地吸附偶氮染料分子, 并通过上述反应机理使其发生氧化降解反应.

为排除在染料降解反应过程中 Fe-AO-PAN 表面的 Fe^{3+} 脱落进入反应体系而发生均相光 Fenton 反应的可能性, 将 0.5 mg 的 Fe-AO-PAN ($C_{\text{Fe-PAN}}=61.95 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 在搅拌条件下分别放入不同 pH 值的水溶液中 6 和 24 h, 取出后测定溶液中 Fe^{3+} 浓度并计算 Fe-AO-PAN 的 $C_{\text{Fe-PAN}}$, 参见图 8.

从图 8 可知, 在水溶液的 pH 值低于 3.0 时, Fe-AO-PAN 的 $C_{\text{Fe-PAN}}$ 下降较为显著, 尤以 pH 值为 1.0 时最为突出, 这意味着在强酸性条件下 Fe-AO-PAN 不甚稳定, 其表面的 Fe^{3+} 易于脱落. 而当 pH 值高于 3.0 时, $C_{\text{Fe-PAN}}$ 保持在 60.5 至 61.5 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 的水平, 说明仅有极少量的 Fe^{3+} 发生脱落, Fe-AO-PAN 在此 pH 范围内具有高稳定性. 而在本研究中偶氮染料的

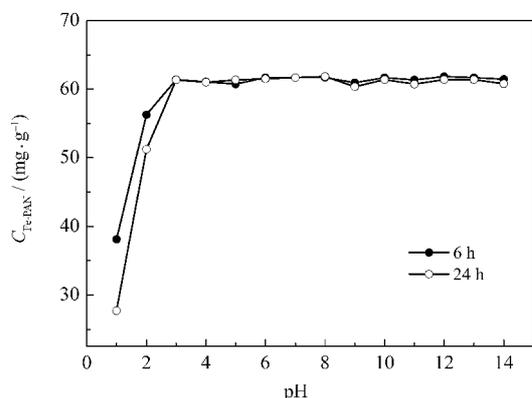


图8 Fe-AO-PAN 在不同 pH 介质中的稳定性

Fig.8 Stability of Fe-AO-PAN in aqueous medium with different pH values

降解反应是在 pH=6.0 条件下仅进行 1 h, 因此可以认为在反应过程中没有 Fe^{3+} 从 Fe-AO-PAN 表面脱落而发生均相光 Fenton 反应的可能性, 偶氮染料的降解应归因于 Fe-AO-PAN 作为催化剂的非均相光 Fenton 反应.

3 结论

使用偕胺肟改性 PAN 纤维 AO-PAN 与 FeCl_3 反应在室温条件下能够制备 PAN 纤维铁配合物 Fe-AO-PAN, 并且 PAN 纤维腈基转化率的提高能够显著增加其表面结构中 Fe^{3+} 的含量. 通过多种表征方法证实了在 Fe-AO-PAN 表面存在 O \rightarrow Fe 和 N \rightarrow Fe 配位键, 其中 1 个 Fe^{3+} 与 3 个 AO-PAN 单元中的 3 个氨基氮原子和 3 个羟基氧原子进行配位反应并形成配位数为 6 的配位聚合物. Fe-AO-PAN 存在下, H_2O_2 对两种偶氮染料的氧化降解反应速度显著加快, 说明 Fe-AO-PAN 与 H_2O_2 构成了非均相 Fenton 催化氧化体系, 并且 Fe-AO-PAN 由于具有特殊的配位结构而起着非均相 Fenton 催化剂的作用. 辐射光能够促进 Fe-AO-PAN 对染料的氧化降解反应的配位催化作用, 使其分子中的偶氮键和芳香环结构都遭到破坏. 提高 PAN 纤维的腈基转化率可明显促进 Fe-AO-PAN 对染料氧化降解反应的催化作用, 这主要归因于 Fe-AO-PAN 表面结构中 Fe^{3+} 含量的增加.

References

- Parra, S.; Guasaquillo, I.; Enea, O.; Mielczarski, E.; Mielczarki, J.; Albers, P.; Kiwi-Minsker, L.; Kiwi, J. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*: 7026
- Dhananjeyan, M. R.; Kiwi, J.; Albers, P.; Enea, O. *Helv. Chim.*

- Acta*, **2001**, **84**: 3433
- 3 Fernandez, J.; Bandara J.; Lopez, A.; Albers, P.; Kiwi, J. *Chem. Commun.*, **1998**, (14): 1493
- 4 Fernandez, J.; Bandara, J.; Lopez, A.; Buffar, P.; Kiwi, J. *Langmuir*, **1999**, **15**: 185
- 5 Tao, X.; Ma, W.; Li, J.; Huang, Y.; Zhao, J.; Yu, J. *Chem. Commun.*, **2003**, (1): 80
- 6 Fernandez, J.; Dhananjeyan, M. R.; Kiwi, J. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**: 5298
- 7 Ishtchenko, V. V.; Vitkovskaya, R. F.; Huddersman, K. D. *Appl. Catal. A*, **2003**, **242**: 221
- 8 Lin, W. P.; Lu, Y.; Zeng, H. M. *Acta Polym. Sin.*, **1993**, (2): 206 [林伟平, 陆 耘, 曾汉民. 高分子学报, **1993**, (2): 206]
- 9 Lin, W. P.; Fu, R. W.; Tang, L. Y.; Lu, Y.; Zeng, H. M. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1993**, **14**(2): 283 [林伟平, 符若文, 汤丽鸳, 陆 耘, 曾汉民. 高等学校化学学报, **1993**, **14**(2): 283]
- 10 McComb, M. E.; Gesser, H. D. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, **66**: 1175
- 11 Kavakli, P. A.; Seko, N.; Tamada, M.; Guven, O. *Sep. Sci. Technol.*, **2004**, **39**: 1631
- 12 Nicolae, B.; Doina, B.; Gabriela, M. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, **92**: 3730
- 13 Dedkova, V. P.; Shvoeva, O. P.; Savvin, S. B. *J. Anal. Chem.*, **2006**, **61**: 813
- 14 Seko, N.; Katakai, A.; Tamada, M.; Sugo, T.; Yoshii, F. *Sep. Sci. Technol.*, **2004**, **39**: 3753
- 15 Wu, Z. C.; Tao, T. X.; Wang, X. Q. *Spectrosc. Spectral Anal.*, **2004**, **24**(4): 440 [吴之传, 陶庭先, 汪学寿. 光谱学与光谱分析, **2004**, **24**(4): 440]
- 16 Yang, X. W.; Luo, Y. Y. Textbook of chemical products——dyestuffs. Beijing: Chemical Industry Press, **2005**: 156, 541 [杨新玮, 罗钰言. 化工产品手册——染料. 北京: 化学工业出版社, **2005**: 156, 541]
- 17 Nakamoto, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Trans. Huang, D. R.; Wang, R. Q. Beijing: Chemical Industry Press, 1991: 199–200 [无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 黄德如, 汪仁庆译. 北京: 化学工业出版社, 1991: 199–200]
- 18 Su, Y. C.; Guan, H. M. *Acta Chim. Sin.*, **1999**, **57**: 596 [苏英草, 关怀民. 化学学报, **1999**, **57**: 596]
- 19 Zhan, H. Y.; Li, Z. Q.; Cai, Z. S. Chemistry and physics of fiber. Beijing: Science Press, 1991: 498 [詹怀宇, 李志强, 蔡再生. 纤维化学与物理. 北京: 科学出版社, 1991: 498]
- 20 Kong, D. L.; Gao, B. J.; Li, G. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22** (11): 1399 [孔德轮, 高保娇, 李 刚. 物理化学学报, **2006**, **22** (11): 1399]
- 21 Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A. *Appl. Catal. A*, **2001**, **212**: 175
- 22 Gallard, H.; Laat, J. D. *Wat. Res.*, **2000**, **34**: 3107
- 23 Bossmann, S. H.; Oliveros, E.; Gob, S.; Siegwart, S.; Dahlen, E. P.; Payawan, L.; Straub, M.; Worner, M.; Braun, A. M. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**: 5542
- 24 Lei, L. C.; He, F. *J. Chem. Ind. Eng. (China)*, **2003**, **54**: 1592 [雷乐成, 何 峰. 化工学报, **2003**, **54**: 1592]
- 25 Cheng, M. M.; Ma, W. H.; Li, J.; Huang, Y. P.; Zhao, J. C. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, **38**: 1569
- 26 El-Shishtawy, R. M.; Ahmed, N. S. E. *Color Technol.*, **2005**, **121**: 139