

碳纳米纤维负载钴酞菁催化分解双氧水的研究

卢 琴,高美萍,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:通过将四氨基钴酞菁(CoTAPc)以共价键方式负载到碳纳米纤维(CNF)上,制备得到了碳纳米纤维负载钴酞菁催化剂(CoTAPc-CNF)。研究了CoTAPc-CNF对H₂O₂的催化分解性能,考察了不同底物浓度、pH和温度对CoTAPc-CNF催化分解H₂O₂的影响。结果表明:随着底物浓度的增加,CoTAPc-CNF催化分解H₂O₂的速率加快;在碱性条件下,CoTAPc-CNF具有较好的催化分解H₂O₂性能;温度越高,CoTAPc-CNF催化分解H₂O₂越快,并求得该催化反应的活化能为17.917 kJ/mol。

关键词:双氧水;催化氧化;钴酞菁;碳纳米纤维

中图分类号:O621 **文献标识码:**A **文章编号:**1009—265X(2012)05—0008—04

Research on Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide Using Carbon Nanofiber Supported Cobalt Phthalocyanine

LU Qin, GAO Meiping, LÜ Wangyang, CHEN Wenxing

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

Abstract: A nanomaterial-based metallophthalocyanine catalyst (CoTAPc-CNF) is prepared by covalently immobilizing cobalt tetraaminophthalocyanine (CoTAPc) on functionalized carbon nanofiber (CNF). The catalytic performance of CoTAPc-CNF is investigated by the hydrogen peroxide. Besides, this paper investigates the initial concentration of H₂O₂, pH and temperature of the solution. The results indicate that the decomposed speed of hydrogen peroxide increase with the raising of initial substrate concentration. In the condition of alkalinity, CoTAPc-CNF holds favorable ability for the catalytic decomposition of H₂O₂. The higher the temperature is, the faster of the catalytic decomposition of H₂O₂ will be. The catalytic activity is improved. The activation energy of catalytic reaction is 17.917 kJ/mol according to estimation.

Key words:hydrogen peroxide; catalytic oxidation; cobalt phthalocyanine; carbon nanofiber

0 引言

双氧水在纺织业被广泛应用于漂白脱色,但脱色后残留的双氧水会影响染料和纤维的结合牢度,从而产生色花、色浅等,漂白废水排出后也会带来生态破坏,因此为保证后道染色的安全性,以及减少漂白废水中双氧水对生态环境的影响,必须将残留的双氧水去除干净。传统去除双氧水的方法一般采用多次升温水洗或加入化学还原剂,但可能带入有毒

和难降解的物质;而过氧化氢酶虽然具有高效、环保等优点,但是其价高、易失活等问题也阻碍着其在纺织工业的大规模应用^[1]。金属酞菁具有类卟啉的平面大环结构,是一类具有较好发展前景的模拟酶催化剂,其优异的物理化学性质在纳米技术领域引起了广泛关注,特别是催化氧化方面^[2]。研究发现,酞菁分子在溶液中极易团聚的特点很大程度地影响了其催化性能,并且小分子催化剂难以从反应体系中分离。研究者将金属酞菁负载到活性碳^[3]、无机/有机硅^[4]、纤维素纤维^[5]、沸石^[6]和三氧化二铝^[7]等,但效果仍有限。碳纳米纤维(CNF)作为一种新型纳米纤维材料,以其独特的结构和性能,逐渐成为纳米材料领域的研究热点,其优良的电学性能可以从受光激发的卟啉、酞菁类化合物或纳米粒子得到电子^[8],且其表面含有较为丰富的含氧基团,使其成为具有很好的应用价值功能性纤维。本文以碳纳米纤

收稿日期:2012—05—21

基金项目:国家自然科学基金项目(51133006&51103133);浙江省自然科学基金项目(Y4100094);浙江省教育厅项目(Y201019108)

作者简介:卢 琴(1987—),女,广西柳州人,硕士研究生,研究方向为功能性纤维。

通讯作者:吕汪洋,E-mail: luwy@zstu.edu.cn

维为载体负载钴酞菁(CoTAPc-CNF)作为催化剂,研究其催化分解双氧水的性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

化学试剂: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(杭州汇普化工仪器有限公司),钼酸铵(中国医药集团化学试剂公司),六水合氯化钴((上海恒信化学试剂有限公司),双氧水、N,N-二甲基甲酰胺(杭州高晶精细化工有限公司),过硫酸钾(宜兴市第二化学试剂厂),硫化钠(天津永大化工有限公司),二氯亚砜((天津市博迪化工有限公司),碳纳米纤维(日本 Showa Denko 公司)。过氧化物酶(POD,德国 SERVA Electrophoresis 公司);N, N-二乙基对苯二胺(N, N-diethyl-p-phenylenediamine, DPD,东京化学工业有限公司)。所用试剂均为分析纯。

实验仪器:Solar M6 原子吸收光谱仪(美国 Thermo 公司);U-3010 紫外可见光分光光度计(日本 Hitachi 公司);Hanna pH211(意大利 HANNA 公司);DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器(金坛市晶玻实验仪器厂);KQ-100DB 数控超声波清洗器(昆山超声仪器有限公司);DZF-6020 真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);DSHZ-300A 旋转式恒温振荡器(江苏太仓市实验设备厂)。

1.2 催化剂 CoTAPc-CNF 的制备

CoTAPc-CNF 根据参考文献[9]制备。首先制备四氨基钴酞菁,然后称取一定量的过硫酸钾,放入 250mL 的锥形瓶中,加入 100mL 的热水(50℃),再加入一定量的碳纳米纤维,温度为 60℃,超声氧化处理 8h,水洗烘干得到预处理的碳纳米纤维。

预处理的碳纳米纤维接枝:称取预处理过的干燥好的碳纤维,放入 500mL 的三口烧瓶中,加入一定量的二氯亚砜,将装置固定在集热式恒温磁力搅拌器中,冷凝回流,温度设在 90℃,待反应 24h 之后,将二氯亚砜蒸干,将溶解好一定量的氨基钴酞菁的 DMF 溶液加入三口烧瓶中,反应 24h 之后,制得了催化剂 CoTAPc-CNF。

1.3 催化剂 CoTAPc-CNF 中钴元素含量的测试

采用原子吸收光谱法测定催化剂 CoTAPc-CNF 中钴元素的含量,从而根据钴元素的含量换算出钴酞菁在碳纳米纤维上的负载量。得出 CoTAPc-CNF 中钴酞菁的含量为 6.853%。

1.4 CoTAPc-CNF 催化分解 H_2O_2 性能的测试

实验方法如下:在锥形瓶中加入适量的超纯水溶液,调节溶液到所需的反应条件,再加入适量的催化剂 CoTAPc-CNF,将含有催化剂的溶液于超声波清洗器中,超声处理 10min。然后将锥形瓶置入恒温振荡器中,加入适量的 H_2O_2 ,在设定的温度、转速下开始振荡反应,并定时取样,按照 DPD/POD 方法^[10]在紫外可见分光光度计上进行检测、记录、计算。

DPD/POD 方法所需试剂:0.5mol/L 的 $NaHPO_4$ 和 NaH_2PO_4 混合溶液作为缓冲溶液;DPD 溶液(0.1g 的 DPD 溶于 10mL 0.05mol/L 的 H_2SO_4 水溶液,保存在暗处 5℃);POD 溶液(1g/L POD 水溶液 10mL,保存在暗处 5℃)

测试方法:取一定量的样品液,进行稀释,加入一定量的缓冲液,再快速加入 100μL 的 DPD 溶液和 100μL 的 POD 溶液,之后快速放入比色皿中在紫外分光光度计中进行检测。

2 结果与讨论

2.1 CoTAPc-CNF 催化分解 H_2O_2 性能测试

金属酞菁类化合物模拟过氧化氢酶催化分解 H_2O_2 ,可使之分解生成氧气和水。本文通过低浓度 H_2O_2 检测方法可以准确测定溶液中 H_2O_2 的剩余量,通过 H_2O_2 的分解量的变化曲线研究 CoTAPc-CNF 催化分解 H_2O_2 的情况。

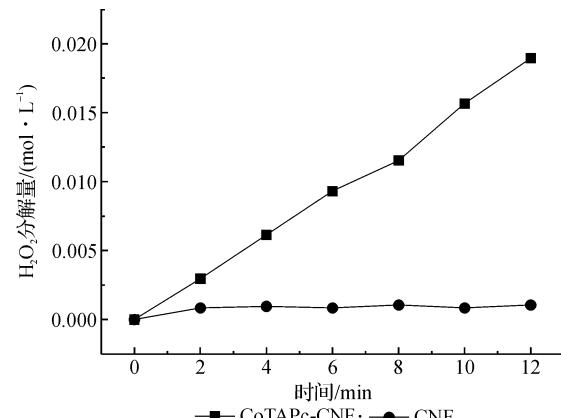


图 1 不同条件下水溶液中 H_2O_2 随时间的分解图

从图 1 中可以看出,在碳纳米纤维材料 CNF 存在的条件下, H_2O_2 的量几乎保持不变,而在 CoTAPc-CNF 存在的条件下, H_2O_2 的量发生改变,发生了一定程度的分解。因此,可以得出 CoTAPc 是催化分解 H_2O_2 的根本原因,CNF 由于比表面积大,表面有一定的化学活性,因此作为载体催化 H_2O_2 发生分解有较高效率。

2.2 H₂O₂浓度对CoTAPc-CNF催化分解H₂O₂的影响

本文首先考察了H₂O₂的初始浓度对催化剂催化分解性能的影响,如图2所示,以H₂O₂分解量为研究对象,研究不同H₂O₂初始浓度随着时间变化的分解情况。从图中可以看出,随着底物初始浓度的增加,H₂O₂分解的量明显增加,这是由于H₂O₂的量的增加将增加催化剂与底物配位的几率。随着底物浓度的增加,CoTAPc-CNF催化分解H₂O₂的速率加快。

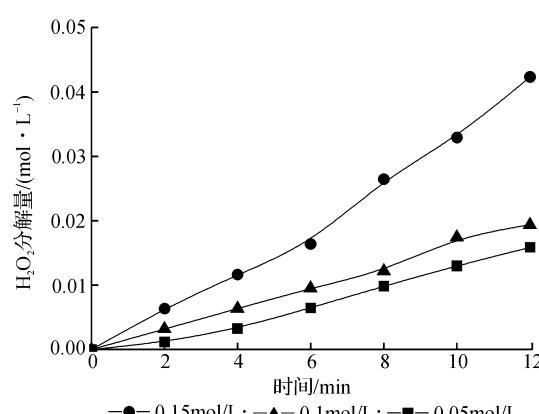


图2 CoTAPc-CNF对不同H₂O₂的初始浓度溶液的H₂O₂催化分解性能
[CoTAPc-CNF]=0.4g/L,T=298K,pH7

2.3 pH对CoTAPc-CNF催化分解H₂O₂的影响

由于H₂O₂在水溶液中,可以电离出H⁺、HOO⁻,继而HOO⁻负离子与酞菁分子轴向配位,并与另一H₂O₂分子发生电子转移,H₂O₂分解为水和氧气。pH的改变可以影响到H₂O₂在水溶液中的电离程度,可能影响到CoTAPc-CNF催化分解H₂O₂的速率,所以研究pH对催化剂催化分解H₂O₂具有必要性。

图3是在pH不同的条件下,CoTAPc-CNF催化分解H₂O₂的量随时间变化的曲线图,从图3中可以看出,在碱性条件下,催化分解的速率和催化分解的量发生了明显的提升,而在酸性条件下,有所降低。这是由于在碱性条件下,溶液中生成了量较多的HOO⁻,它容易与催化剂发生配位,加快了反应的进行。

2.4 反应温度对CoTAPc-CNF催化分解H₂O₂的影响

为了考察温度对催化剂催化分解H₂O₂性能的影响,选择温度值在298、313、328K三个温度条件下实验催化剂分解H₂O₂的量随时间的变化过程。

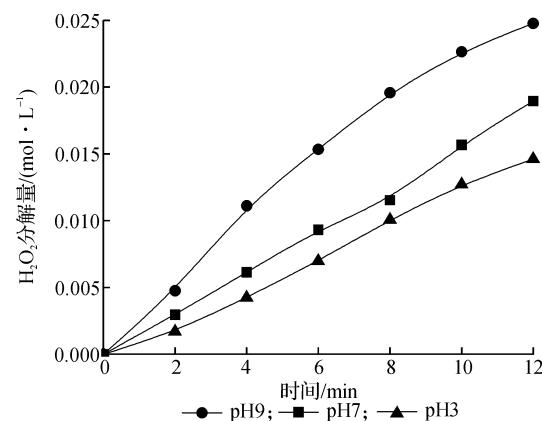


图3 不同pH对CoTAPc-CNF催化分解H₂O₂的影响
[CoTAPc-CNF]=0.4g/L,[H₂O₂]=0.1mol/L,T=298K

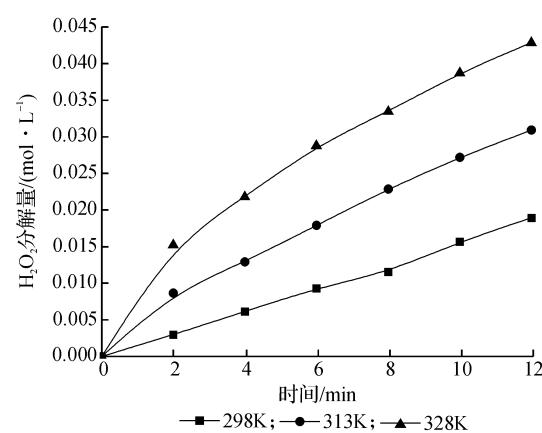


图4 不同温度对CoTAPc-CNF催化分解H₂O₂的影响
[CoTAPc-CNF]=0.4g/L,[H₂O₂]=0.1mol/L,pH7

由图4可知,随着温度的升高,催化剂催化分解H₂O₂的量逐渐加大,分解速率也提高,这主要是由于温度的增加使得钴酞菁与H₂O₂的配位速率加快,分解的H₂O₂的量增多。

在一个化学反应中,活化分子在溶液中占有的分子数越多,反应速度就越快。而在热力学中,为了使活化分子数越多,需要一定的活化能。在催化剂存在的条件下,催化剂催化分解H₂O₂的速率加快,表明催化剂的作用就是减小了反应所需的活化能,催化剂的存在改变了反应的过程,参与了化学反应。活化能的大小与反应速率的关系成反比关系,活化能越低,反应速率越快,降低活化能就能够有效地提高催化分解H₂O₂的速率。

根据阿伦尼乌斯方程,活化能的公式为:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + A$$

式中:k为速率常数,E_a为活化能,R为摩尔气体常量,T为热力学温度,A为指前因子。

通过不同温度 T 下的 k 值,便可得出 $\ln k \sim 1/T$ 的方程直线,由此得到的直线的斜率和截距即可求得反应的 E_a 以及 A 。

以 $\ln(C/C_0) - t$ 作图,如图 5,由图 5 可知,实验数据能成直线关系,即催化剂催化过氧化氢分解的反应适用于一级反应动力学过程,得到的 k 值见表 1。

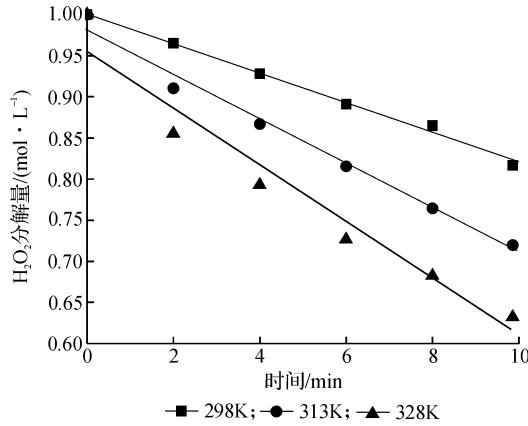


图 5 不同温度下 CoTAPc-CNF 催化下 $\ln(C/C_0) - t$ 的阿累尼乌斯曲线

表 1 CoTAPc-CNF 催化体系 H_2O_2 分解的 k 值

T/K	298	313	328
k	0.01791	0.02701	0.03463

再根据得到的 k 值以 $\ln k - 1/T$ 作图,所得直线如图 6 所示,可求得催化剂 CoTAPc-CNF 的活化能为 17.917 kJ/mol。表明催化剂所需的活化能较低,催化剂的催化性能优异。

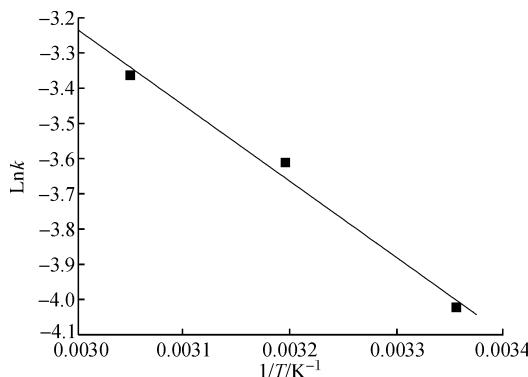


图 6 CoTAPc-CNF 催化下 $\ln k - 1/T$ 的阿累尼乌斯曲线

3 结 论

a) 通过在不同条件下对一定浓度的 H_2O_2 进行催化分解,得到金属酞菁接枝到碳纤维材料上有好的催化分解性能。

b) 通过考察不同 pH、底物浓度、温度对 CoTAPc-CNF 催化分解 H_2O_2 性能的影响,证明了该催化剂有较好地催化性能,实验表明:碱性条件下催化剂的催化分解性能较酸性和中性好;当增加底物浓度,CoTAPc-CNF 催化分解 H_2O_2 的速率加快;随着温度的升高,催化剂的催化分解 H_2O_2 的量增加,并通过阿累尼乌斯方程求出了催化反应的活化能为 17.917 kJ/mol。

参考文献:

- [1] 张东旭,堵国成,陈 坚.微生物过氧化氢酶的发酵生产及其在纺织工业的应用 [J]. Chin J Biotech, 2010, 26 (11): 1473-1481.
- [2] Grootboorn N, Nyokong T. Iron perchlorophthalocyanine and tetrasulfophthalocyanine catalyzed oxidation of cyclohexane using hydrogen peroxide, chloroperoxybenzoic acid and tert-butylhydroperoxide as oxidants [J]. J. Mol. Catal. A, 2002, 179: 113-123.
- [3] Valente A, Palma C, Fonseca I 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.
- [4] Gonzalez L M, Villa De P A L, Montes De C C, et al. Allylic oxidation of cyclohexene over silica immobilized iron tetrasulfophthalocyanine [J]. Tetrahedron Lett, 2006, 47 (36): 6465-6468.
- [5] 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]. Environ Sci Technol, 2007, 41: 6240-6245.
- [6] Armengol E, Corma A, Fornes V, et al. Cu^{2+} -phthalocyanine and Co^{2+} -perfluoro phthalocyanine incorporated inside Y faujasite and mesoporous MCM-41 as heterogeneous catalysts for the oxidation of cyclohexane [J]. Appl Catal A, 1999, 181(2): 305-312.
- [7] Ebadi A, Safari N, Peyrovi M H. Aerobic oxidation of cyclohexane with γ -alumina supported metallophthalocyanines in the gas phase [J]. Appl Catal A, 2007, 321(2): 135-139.
- [8] Ballesteros B, De La Torre G, Ehli C, et al. Single-wall carbon nanotubes bearing covalently linked phthalocyanines-photoinduced electron transfer [J]. J Am Chem Soc, 2007, 129: 5061-5068.
- [9] 鲍双玉,李艳丽,富儒年,等.碳纳米纤维负载钴酞菁催化氧化 β -巯基乙醇的性能研究 [J].浙江理工大学报, 2011, 28(4): 490-494.
- [10] Bader H, Sturzenegger V, Hoigné J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N, N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) [J]. Water Research, 1988, 9(22): 1109-1115.

(责任编辑:许惠儿)