不同直径改性 PAN 纳米纤维膜与 Fe^{3+} 的配位反应及其配合物对有机染料降解的催化性能

赵雪婷¹ 董永春^{1,2,*} 程博闻¹ 康卫民¹

(¹天津工业大学纺织学院纺织化学与生态研究中心, 天津 300387;

²天津工业大学教育部先进纺织复合材料重点实验室, 天津 300387)

摘要: 使用静电纺丝技术和偕胺肟反应制备了三种不同直径的改性聚丙烯腈(PAN)纳米纤维膜, 然后将它们作为配体分别与 Fe^{3+} 进行配位反应制备改性 PAN 纳米纤维膜铁配合物, 重点研究了三种改性 PAN 纳米纤维膜与 Fe^{3+} 配位反应的动力学特性及其温度和 Fe^{3+} 初始浓度的影响. 最后将其作为非均相 Fenton 反应催化剂应用于染料降解反应中, 考察了改性 PAN 纳米纤维膜直径对其催化活性的影响. 结果表明, 在所涉及的温度和浓度范围内, 改性 PAN 纳米纤维膜与 Fe^{3+} 之间配位反应不仅符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式, 而且可理想地使用 Lagergren 准二级动力学方程进行描述, 反应速率常数随着 Fe^{3+} 初始浓度的增加而逐渐降低. 在相同反应条件下, 较小直径的纤维膜更容易与 Fe^{3+} 发生配位反应, 且反应速率常数和 Fe^{3+} 配合量均随着纤维直径的降低而增大. 不同直径改性 PAN 纳米纤维膜铁配合物在暗态条件下对染料的氧化降解反应表现出很好的催化活性, 且在辐射光下其催化活性得到加强. 改性 PAN 纳米纤维膜铁配合物的催化作用受到纤维直径的显著影响, 由中等直径纳米纤维构成的配合物表现出最高的催化活性.

关键词: PAN 纳米纤维膜; Fe^{3+} ; 反应动力学; 光催化; Fenton 反应; 染料降解
中图分类号: O643

Coordination Kinetics of Fe^{3+} with Membranes Based on Modified PAN Nanofibers with Different Diameters, and Catalytic Effect of Their Complexes on Decomposition of Organic Dye

ZHAO Xue-Ting¹ DONG Yong-Chun^{1,2,*} CHENG Bo-Wen¹ KANG Wei-Min¹

(¹Division of Textile Chemistry & Ecology, School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, P. R. China;

²Key Laboratory of Advanced Textile Composites, Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, P. R. China)

Abstract: Membranes produced from modified polyacrylonitrile (PAN) nanofibers with different diameters were prepared by electrospinning and amidoximation. They were then used as ligands to coordinate with Fe^{3+} for preparing modified PAN nano-fibrous membrane Fe complexes. The coordination kinetics of three modified PAN nano-fibrous membranes with Fe^{3+} were studied, and the effects of temperature and the Fe^{3+} initial concentration on the coordination kinetics were also examined. Finally, the catalytic activities of the three modified PAN nano-fibrous membrane Fe complexes were evaluated as heterogeneous Fenton catalysts in the degradation of an organic dye. The effect of fiber diameter on the catalytic activity of the complexes was investigated. The results indicated that within the observed temperature and concentration ranges, the equilibrium data for the coordination of Fe^{3+} with the modified PAN nano-fibrous membranes correlated with the Langmuir and Freundlich isotherm equations, but the coordination kinetics showed

Received: August 12, 2013; Revised: October 18, 2013; Published on Web: October 23, 2013.

*Corresponding author. Email: dye@tjpu.edu.cn; Tel: +86-22-83955359.

The project was supported by the Tianjin Municipal Science and Technology Committee for a Research Program of Application Foundation and Advanced Technology, China (11JCZDJC24600, 11ZCKFGX03200) and National Natural Science Foundation of China (20773093, 51102178). 天津市应用基础与前沿技术重点研究计划(11JCZDJC24600, 11ZCKFGX03200)和国家自然科学基金(2020773093, 51102178)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

better agreement with the Lagergren second-order equation. Modified PAN nanofibrous membranes with small diameters showed higher Fe-coordinating capacities and reaction rate constants under the same conditions, indicating that they reacted with Fe^{3+} more easily than the others did. Better catalytic activities for dye degradation were found for the three modified PAN nanofibrous membrane Fe complexes in the dark, and these were further improved by light irradiation. The catalytic activities of the complexes were significantly affected by the nanofiber diameter. The complex prepared using a modified PAN nanofibrous membrane with fibers of an appropriate diameter exhibited the best catalytic activity.

Key Words: PAN nano-fibrous membrane; Fe^{3+} ; Coordination kinetics; Photocatalysis; Fenton reaction; Dye degradation

1 引言

高分子金属配合物是一种由金属离子和高分子配体组成的金属有机化合物,通过改变高分子类型、主链长短和侧链功能基团等可为配位金属离子提供特殊的微环境,从而使其具有独特的催化、电磁或光学等性能,为制备功能材料提供了新途径.¹⁻³金属离子和高分子配体之间的配位反应是合成高分子金属配合物不可缺少的技术,而其配位反应动力学研究不仅有利于了解反应速率和机理,而且对于优化制备和调控高分子金属配合物性能也具有重要作用.⁴⁻⁵目前关于金属离子和高分子配体之间配位反应动力学研究的相关报道不多,其中所使用的高分子配体多为普通的纤维或膜材料,⁶⁻⁹而关于高分子纳米材料与金属离子的配位反应的论文很少,^{10,11}更未见关于纳米材料尺寸对配位反应影响的报道.另一方面,高分子金属配合物作为一种新型非均相Fenton反应催化剂具有抗氧化能力强和易于重复使用的优点,已经引起人们的关注.研究发现,改性聚丙烯腈(PAN)纤维作为配体可与多种金属离子特别是 Fe^{3+} 反应形成配合物,并对染料等环境污染物的氧化降解反应具有显著催化作用.¹²⁻¹⁸但是由于普通PAN纤维直径大而比表面积小,使得到的配合物催化剂活性受到限制,影响实际应用效果.因此本文首先使用静电纺丝技术和偕胺肟改性反应制备了三种不同直径的改性PAN纳米纤维膜配体,然后使其分别与 Fe^{3+} 进行反应制备改性PAN纳米纤维膜铁配合物,重点考察了纤维直径对其配位反应动力学及其配合物催化性能的影响,这对于推动高分子纳米材料与金属离子配合物的制备和应用具有重要意义.

2 实验部分

2.1 材料与试剂

本实验采用市售PAN纤维纱线. N,N -二甲基甲

酰胺(DMF)、盐酸羟胺、氢氧化钠、三氯化铁和30%过氧化氢均为分析纯试剂.商品化偶氮染料活性红195(简称RR 195)在使用前经纯化处理,其化学结构参见文献.¹⁹

2.2 实验仪器

自制的静电纺丝装置主要由高压直流电源(DW-P503-4ACCD型,天津市东文高压电源厂),微量注射泵(WZL-506型,浙江大学医学仪器有限公司)和接收圆盘组成. SHY-2型旋转水浴恒温振荡器(上海君竺仪器制造有限公司), S-4800型场发射扫描电镜(FE-SEM)(日本Hitachi公司), Micromeritics ASAP2010比表面积测定仪, UV2541紫外-可见(UV-Vis)分光光度计(日本岛津公司), 1020A总有机碳(TOC)分析仪(美国OI仪器公司), VISTA-MPX型电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)仪(美国Varian公司), Carry 500型紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)分光光谱仪(美国Varian公司)、接触角测定仪(北京盛鑫监测仪器有限公司)和自制水冷式控温光化学反应器(实用新型专利,专利号: 03275610.0).

2.3 PAN纳米纤维膜的纺制

首先将PAN纤维纱线浸入25℃的乙醇和水体积比为1:1的混合溶液中处理30 min,取出后在50℃真空干燥3 h备用.参照文献²⁰⁻²²将规定重量的PAN纤维加入到适量的DMF中,并使其完全溶解制成质量分数为12%–16% (w)的PAN纺丝溶液. PAN纳米纤维膜的纺制在自制静电纺丝装置上进行,通过控制纺丝液的挤出速率($0.3\text{--}1.0\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$)和针头处的电压(16.0–25.0 kV)使纺丝液从针头喷出并被牵伸在转动圆盘表面形成白色PAN纳米纤维膜.取下纤维膜后使用乙醇和水混合溶液对其进行清洗并在50℃下真空干燥24 h.最后使用场发射扫描电镜观测PAN纳米纤维膜的表面形貌并通过Image-Pro Plus 6.0软件计算其中纤维的平均直径(D_m),应用文

献²³⁻²⁴的方法测定其孔隙率(P).

2.4 PAN纳米纤维膜的偕胺肟改性反应

将一定质量的PAN纳米纤维膜浸入由盐酸羟胺与氢氧化钠组成的混合水溶液中, 使PAN纳米纤维膜、盐酸羟胺、氢氧化钠质量比为1.0:1.40:0.48, 并在pH为5.5–6.0、70 °C和搅拌条件下对PAN纳米纤维膜进行偕胺肟改性反应. 然后取出并使用蒸馏水反复洗涤至中性后烘干称重, 得到偕胺肟改性PAN纳米纤维膜(简称AO- n -PAN-X, 其中X=S, M, L, 分别代表小、中或大直径). 最后依照(1)式¹⁶⁻¹⁸计算纤维表面腈基转化为偕胺肟基团的百分率(简称CP), 并测定改性PAN纳米纤维膜中纤维的平均直径和孔隙率.

$$CP = \frac{(W - W_0) \times 53}{W_0 \times 33 \times 0.87} \times 100\% \quad (1)$$

式中 W_0 、 W 分别代表反应前、后PAN纳米纤维膜的质量(g); 53表示PAN纳米纤维膜中链节 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$ 的分子量; 33表示 NH_2OH 的分子量; 0.87表示PAN纳米纤维膜中丙烯腈单体所占的质量比.

2.5 改性PAN纳米纤维膜与Fe³⁺的配位反应

将精确称量的改性PAN纳米纤维膜加入到规定浓度的 FeCl_3 水溶液中, 在一定温度和搅拌条件下使它们进行配位反应, 一段时间后取出并使用蒸馏水反复冲洗至无氯离子后烘干得到改性PAN纳米纤维膜铁配合物(简称Fe-AO- n -PAN-X), 相关反应

式如(2)式所示.

然后将 FeCl_3 残液和洗涤液收集定容, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定其中 Fe^{3+} 浓度, 并计算单位质量配合物中 Fe^{3+} 的配合量(Q). 同时测定配合物中纳米纤维的平均直径和孔隙率的变化, 并使用UV-Vis-NIR分光光谱仪和接触角测定仪分别测定其光吸收性能和对水的接触角.

2.6 配合物催化性能测试

改性PAN纳米纤维膜铁配合物催化性能测试实验在自制光化学反应系统中进行, 此系统主要是由箱体、光源、电磁阀、继电器、水浴和玻璃反应器等

部件组成, 其结构示意图参见文献.¹⁶ 其中光源为400 W的高压汞灯, 位于水浴中多个玻璃反应器的上方. 电磁阀和继电器用来控制水浴的温度. 使用FZ-A型辐照计和UV-A型紫外辐射计测定反应器液面的平均辐照度为可见光(400–1000 nm): 8.42 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和紫外光(365 nm): 0.62 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. 首先使用蒸馏水配制50 mL含有0.05 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的RR 195和3.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 水溶液. 然后将0.20 g的配合物浸入其中, 使RR 195在25 °C和pH=6以及暗态或光辐照条件下进行降解反应. 按照公式(3)计算脱色率(D):

$$D = ((A_0 - A) / A_0) \times 100\% \quad (3)$$

式中 A_0 和 A 分别为反应初始和 t 时刻染料水溶液最大吸收波长处(522 nm)的吸光度值. 此外使用总有机碳分析仪测定染料溶液的TOC变化, 并按照公式(4)计算TOC去除率(TOC_R):

$$\text{TOC}_R = ((\text{TOC}_0 - \text{TOC}) / \text{TOC}_0) \times 100\% \quad (4)$$

式中 TOC_0 和 TOC 分别为反应初始和 t 时刻溶液的总有机碳值.

3 结果与讨论

3.1 PAN纳米纤维膜的制备和改性反应

研究^{24,25}表明, 在PAN纳米纤维膜的制备过程中影响纤维直径的主要因素是PAN溶液质量分数、纺丝电压和挤出速率等工艺参数. 因此我们通过调控和优化这三个因素制备了三种不同直径的PAN纳米纤维膜, 它们的SEM图以及 D_m 和 P 值如图1和表1所示.

我们初步研究证明, 当PAN纳米纤维膜发生偕胺肟改性反应时, 纤维直径愈大, CP值越高, 因此可通过控制反应时间得到具有相似CP值的三种改性PAN纳米纤维膜. 并且通过观察发现, 改性会使PAN纳米纤维膜收缩和硬化, 直径有所增加, 孔隙率也有所减小, 参见表1.

3.2 改性PAN纳米纤维膜与Fe³⁺的配位反应

动力学

研究^{12,13,15}证明, 偕胺肟改性PAN纤维分子中的氨基和羟基能够与 Fe^{3+} 发生配位反应并生成偕胺肟改性PAN纤维铁配合物, 其中1个 Fe^{3+} 可与3个氨基氮原子和3个羟基氧原子反应, 生成配位数为6的配合物. 偕胺肟改性PAN纳米纤维膜同样也能够与 Fe^{3+} 发生配位反应, 并且通常表现为其对水溶液中 Fe^{3+} 的吸附现象, 且该反应受到反应温度和 Fe^{3+} 初始

图1 不同直径PAN纳米纤维膜的SEM图

Fig.1 SEM images of PAN nano-fibrous membranes with different diameters

(a) 156.7 nm; (b) 512.2 nm; (c) 842.7 nm

表1 改性后PAN纳米纤维膜的平均直径(D_m)和孔隙率(P)的变化Table 1 Variation in average diameter (D_m) and porosity (P) values of PAN nano-fibrous membranes after modification

Sample	CP/%	D_m /nm		P %	
		before amidoximation	after amidoximation	before amidoximation	after amidoximation
<i>n</i> -PAN-S	43.23	156.7	303.1	89.28	69.57
<i>n</i> -PAN-M	44.30	512.2	860.2	81.02	62.27
<i>n</i> -PAN-L	44.71	842.7	1460.3	75.63	51.48

n-PAN-S, M, and L represent three PAN nano-fibrous membranes with different diameters, respectively.

CP: percentage of fiber surface nitrile group into amidoxime groups

浓度的影响.

3.2.1 反应温度

分别在20、35和50 °C下使用0.20 g的三种不同直径改性的PAN纳米纤维膜与不同初始浓度的 Fe^{3+} 进行配位反应,达到平衡后测定水溶液中 Fe^{3+} 的平衡浓度(c_e)和改性PAN纳米纤维膜对 Fe^{3+} 的平衡吸附量(Q_e),并得到两者的关系曲线.然后分别使用Langmuir和Freundlich等温吸附方程对相关数据进行拟合处理,结果参见图2、表2和表3.

Langmuir等温吸附方程可以表示为 $Q_e = (k_L Q_m c_e) / (1 + k_L c_e)$,式中 Q_m 是改性PAN纳米纤维膜对 Fe^{3+} 的最大吸附量(即饱和配合量), k_L 是吸附平衡常数;而Freundlich等温吸附方程可以描述为 $Q_e = k_F c_e^{1/\alpha}$,其中 k_F 和 α 为Freundlich常数.

图2显示,改性PAN纳米纤维膜的 Q_e 值随着 c_e 值的增加而逐渐提高,而且温度升高也使得 Q_e 值变大.需要指出的是,在相同条件下直径越小的改性PAN纳米纤维膜的 Q_e 值越高,这说明小直径的改性PAN纳米纤维膜更容易与 Fe^{3+} 反应形成高 Fe^{3+} 含量的配合物.从表2和表3可知,虽然Langmuir和Freundlich等温吸附方程都能够很好地表达改性PAN纳米纤维膜对 Fe^{3+} 的配位反应,但是比较 r^2 值发现前者比后者更适合描述该反应.这表明改性PAN纳米纤维膜对 Fe^{3+} 的反应更趋近于单分子层均匀吸附模式,这与文献⁸的结果相似.特别需要注意的是,纳米纤维的直径愈细,其 k_L 、 Q_m 和 k_F 值愈高,且它们的 α 值均大于1.这意味着细直径的纳米纤维对 Fe^{3+} 具有更高的亲和力,有利于溶液中更多的 Fe^{3+} 被

图2 不同直径改性PAN纳米纤维膜对 Fe^{3+} 的吸附等温线Fig.2 Isothermal adsorption curves of Fe^{3+} onto modified PAN nano-fibrous membranes with different diameters

表2 改性PAN纳米纤维膜对Fe³⁺的Langmuir吸附等温方程和参数

Table 2 Equations and parameters for Langmuir adsorption isothermals of Fe ³⁺ onto modified PAN nano-fibrous membranes					
Ligand	T/°C	Linear regression equation	k _L /(L·mmol ⁻¹)	Q _m /(mmol·g ⁻¹)	r ²
AO- <i>n</i> -PAN-S (303.1 nm)	20	Q _e =0.2707c _e /(1+0.0402c _e)	0.0402	6.734	0.9845
	35	Q _e =0.4407c _e /(1+0.0513c _e)	0.0513	8.591	0.9940
	50	Q _e =0.6149c _e /(1+0.0618c _e)	0.0618	9.950	0.9983
AO- <i>n</i> -PAN-M (860.2 nm)	20	Q _e =0.1619c _e /(1+0.0243c _e)	0.0243	6.662	0.9680
	35	Q _e =0.2703c _e /(1+0.0330c _e)	0.0330	8.190	0.9689
	50	Q _e =0.4288c _e /(1+0.0464c _e)	0.0464	9.242	0.9964
AO- <i>n</i> -PAN-L (1460.3 nm)	20	Q _e =0.1234c _e /(1+0.0202c _e)	0.0202	6.109	0.9672
	35	Q _e =0.1857c _e /(1+0.0236c _e)	0.0236	7.868	0.9843
	50	Q _e =0.3117c _e /(1+0.0355c _e)	0.0355	8.779	0.9951

Q_e: equilibrium adsorption capacity; Q_m: the maximum adsorption capacity of Fe³⁺; k_L: the adsorption equilibrium constant; c_e:equilibrium concentration of Fe³⁺; r: correlation coefficient. AO-*n*-PAN-S, M and L represent three modified PAN nano-fibrous membranes with different diameters, respectively.

表3 改性PAN纳米纤维膜对Fe³⁺的Freundlich吸附等温方程和参数

Table 3 Equations and parameters for Freundlich adsorption isothermals of Fe ³⁺ onto modified PAN nano-fibrous membranes					
Ligand	T/°C	Linear regression equation	k _F	α	r ²
AO- <i>n</i> -PAN-S (303.1 nm)	20	Q _e =2.521c _e ^{0.396}	0.915	2.521	0.9294
	35	Q _e =2.660c _e ^{0.375}	1.372	2.660	0.9401
	50	Q _e =2.715c _e ^{0.368}	1.735	2.715	0.9657
AO- <i>n</i> -PAN-M (860.2 nm)	20	Q _e =2.088c _e ^{0.478}	0.537	2.088	0.9108
	35	Q _e =2.248c _e ^{0.444}	0.859	2.248	0.9320
	50	Q _e =2.468c _e ^{0.405}	1.281	2.468	0.9586
AO- <i>n</i> -PAN-L (1460.3 nm)	20	Q _e =1.964c _e ^{0.509}	0.401	1.965	0.9081
	35	Q _e =1.990c _e ^{0.502}	0.571	1.990	0.9296
	50	Q _e =2.235c _e ^{0.447}	0.939	2.235	0.9572

k_F and α are Freundlich constants.

固定在其表面. 这主要是因为细直径的纳米纤维具有更大的比表面积, 而且组成膜的孔隙率更高, 与Fe³⁺接触几率增加, 更容易发生反应. 此外, 对于特定直径的纳米纤维, 温度升高会导致k_L、Q_m和k_F值的增大, 这是因为温度升高不仅会导致改性PAN纳米纤维膜在水中溶胀变大, 而且也会加剧Fe³⁺的运动, 有利于它们之间的反应. 更重要的是, 偕胺肟改性PAN纳米纤维膜在50℃的Q_m值(6–10 mmol·g⁻¹)显著大于相同温度条件下偕胺肟改性PAN普通纤维

(D_m=2.24×10⁴ nm)的Q_m值(2–4 mmol·g⁻¹),⁸ 这主要取决于它们在直径方面的巨大差别.

3.2.2 Fe³⁺初始浓度

使三种改性PAN纳米纤维膜与不同初始浓度(c₀)的Fe³⁺在温度为50℃时发生反应, 所形成配合物的Fe³⁺配合量(Q_t)在反应过程中的变化如图3所示. 从图3可看出, 配合物的Q_t值均随着反应时间延长而逐渐增加, 当超过50 min时不再发生显著变化, 且c₀的增加导致Q_t值变大. 这说明改性PAN纳

图3 不同初始浓度Fe³⁺与改性PAN纳米纤维膜的配位反应动力学曲线

Fig.3 Coordination kinetics curves of modified PAN nano-fibrous membranes at different Fe³⁺ initial concentrations
Q_t: Fe³⁺ adsorption at t time

图4 Lagergren 准一级吸附动力学方程拟合曲线

Fig.4 Lagergren pseudo first-order equation plots

表4 Lagergren 准一级吸附动力学方程拟合结果
Table 4 Results from linear regression of Lagergren pseudo first-order equation plots

Ligand	$c_0/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Rate equation	k_1	r^2
AO- <i>n</i> -PAN-S (303.1 nm)	0.02	$\ln(1-F)=-0.0503t$	0.0503	0.9859
	0.06	$\ln(1-F)=-0.0434t$	0.0434	0.9764
	0.10	$\ln(1-F)=-0.0379t$	0.0379	0.9802
AO- <i>n</i> -PAN-M (860.2 nm)	0.02	$\ln(1-F)=-0.0404t$	0.0404	0.9794
	0.06	$\ln(1-F)=-0.0352t$	0.0352	0.9846
	0.10	$\ln(1-F)=-0.0291t$	0.0291	0.9753
AO- <i>n</i> -PAN-L (1460.3 nm)	0.02	$\ln(1-F)=-0.0345t$	0.0345	0.9935
	0.06	$\ln(1-F)=-0.0279t$	0.0279	0.9540
	0.10	$\ln(1-F)=-0.0239t$	0.0239	0.9704

k_1 : pseudo first-order rate constant; $F=Q_t/Q_e$

米纤维膜与 Fe^{3+} 之间的配位反应在初始阶段快速进行, 50 min 后逐渐趋于平衡状态. c_0 的增加不仅会使 Q_e 值提高, 而且还会延长达到平衡状态的时间. 而且对于特定的 c_0 值, 纤维直径降低会引起 Q_e 值增加.

3.2.3 动力学模拟

纤维材料对吸附质的化学吸附过程通常经历液膜扩散、颗粒内扩散和化学吸附三个基本步骤, 其中速度最慢的一步是吸附过程的速度控制步骤. 因此本文使用三种动力学模型对图3中的数据进行处理, 从而定量研究不同直径改性 PAN 纳米纤维膜与 Fe^{3+} 配位反应速率的变化.

(1) Lagergren 准一级吸附动力学方程: $\ln(1-F)=-k_1t$, 其中 $F=Q_t/Q_e$, k_1 为准一级吸附速率常数, 使用此方程对图3中的数据进行处理, 结果参见图4和表4.

图4和表4显示, 在初始反应阶段不同 c_0 的条件下拟合方程的相关系数(r^2)均高于0.95, 且数据随着反应时间延长而逐渐偏离拟合直线. 这说明使用 Lagergren 准一级动力学吸附方程能较好地描述改性 PAN 纳米纤维膜与 Fe^{3+} 配位反应的初始阶段. 另外, k_1 随着 c_0 的增加而降低, 证明升高浓度并不利于 Fe^{3+} 在纤维膜表面的吸附. 对于特定的 c_0 值, 小直径的改性 PAN 纳米纤维膜具有更高的 k_1 值, 这意味着它能以更快的速率与 Fe^{3+} 进行配位反应.

(2) Lagergren 准二级吸附动力学方程: $t/Q_t=1/k_2Q_e^2+t/Q_e$ (k_2 是准二级吸附动力学速率常数). 使用此方程对图4中的数据进行处理, 结果参见图5和表5.

图5和表5显示, 在不同 c_0 的条件下拟合直线方程的 r^2 均高于0.97, 而且 k_2 值随着 c_0 的升高而减小, 这证明改性 PAN 纳米纤维膜对 Fe^{3+} 反应的全过程均符合准二级吸附动力学方程, 且主要表现为化学吸附, 这与文献⁸的结果具有一致性. 特别注意的是, 对于特定的 c_0 值, k_1 值和 Q_e 值随着纤维膜直径增加而减小, 且 Q_e 值显著高于文献⁸中改性普通 PAN 纤维

图5 Lagergren 准二级吸附动力学方程拟合曲线

Fig.5 Lagergren pseudo second-order equation plots

表5 Lagergren 准二级吸附动力学方程拟合结果

Table 5 Results from linear regression of Lagergren pseudo second-order equation plots					
Ligand	$c_0/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Rate equation	k_2	$Q_e/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	r^2
AO- <i>n</i> -PAN-S (303.1 nm)	0.02	$t/Q_t=1.1362+t/3.906$	0.0577	3.906	0.9991
	0.06	$t/Q_t=1.0424+t/6.697$	0.0214	6.697	0.9954
	0.10	$t/Q_t=0.9300+t/9.259$	0.0125	9.259	0.9941
AO- <i>n</i> -PAN-M (860.2 nm)	0.02	$t/Q_t=1.5554+t/3.649$	0.0483	3.649	0.9986
	0.06	$t/Q_t=1.4593+t/6.024$	0.0189	6.024	0.9960
	0.10	$t/Q_t=1.5026+t/8.696$	0.0088	8.696	0.9876
AO- <i>n</i> -PAN-L (1460.3 nm)	0.02	$t/Q_t=2.4958+t/3.085$	0.0421	3.085	0.9968
	0.06	$t/Q_t=2.2137+t/4.982$	0.0182	4.982	0.9888
	0.10	$t/Q_t=2.1273+t/7.651$	0.0080	7.651	0.9784

k_2 : pseudo second-order rate constant

的 Q_e 值.

(3) 颗粒内扩散方程: $Q_t=k_p t^{1/2}$, 其中 k_p 为颗粒内扩散速率常数. 使用此方程对图4中数据进行拟合处理, 结果参见图6和表6.

从图6和表6发现, 在配位反应初始阶段不同 c_0 的条件下颗粒内扩散方程拟合曲线的 r^2 均高于0.95, 表明该方程可用于初始反应阶段的描述. 然而这些拟合曲线不经过原点, 说明反应初始过程受到颗粒内扩散的控制, 但其并非是的唯一的速率控制步骤.

表6 颗粒内扩散动力学方程拟合结果
Table 6 Results from linear regression of intra-particle diffusion equation plots

Ligand	$c_0/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Rate equation	k_p	r^2
AO- <i>n</i> -PAN-S (303.1 nm)	0.02	$Q_t=0.306t^{1/2}$	0.306	0.9610
	0.06	$Q_t=0.542t^{1/2}$	0.542	0.9975
	0.10	$Q_t=0.747t^{1/2}$	0.747	0.9939
AO- <i>n</i> -PAN-M (860.2 nm)	0.02	$Q_t=0.298t^{1/2}$	0.298	0.9596
	0.06	$Q_t=0.510t^{1/2}$	0.510	0.9922
	0.10	$Q_t=0.703t^{1/2}$	0.703	0.9927
AO- <i>n</i> -PAN-L (1460.3 nm)	0.02	$Q_t=0.250t^{1/2}$	0.250	0.9879
	0.06	$Q_t=0.361t^{1/2}$	0.361	0.9883
	0.10	$Q_t=0.576t^{1/2}$	0.576	0.9895

k_p is particle diffusion rate constant.

图6 颗粒内扩散动力学方程拟合曲线
Fig.6 Fitting plots of intra-particle diffusion equation

3.3 改性PAN纳米纤维膜铁配合物的催化特性

使用上述三种不同直径的改性PAN纳米纤维膜与Fe³⁺进行配位反应制备三种铁离子配合量(Q)相近的改性PAN纳米纤维膜铁配合物, 它们的特性参数列于表7中.

比较表1和表7发现, 经配位反应后三种改性PAN纳米纤维膜的 D_m 和 P 值都相应地减小, 但是仍保持着原来的排列规律. 此外, 它们的比表面积(S_{BET})随着 D_m 值升高而下降, 而Fe-AO-*n*-PAN-M的接触角(θ_{ca})最低, 说明其在水中的润湿性最佳. 分别将三种改性PAN纳米纤维膜铁配合物作为非均相Fenton反应催化剂应用于染料RR 195在水中的氧化降解反应中. 为了比较其催化性能, 对于每一种配合物分别构建四个不同的含有 $0.05\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ RR 195的反应体系. 其中体系A仅含有 $3.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 , 体系B仅加入 0.20 g 的改性PAN纳米纤维膜铁配合物, 体系C和体系D均含有 $3.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 和 0.20 g 的改性PAN纳米纤维膜铁配合物. 除体系C在暗态条件下反应之外, 其它体系均在辐射光条件下进行, RR 195在30 min内的脱色率(D_{30})如表8所示.

表8显示, 在体系A中染料的 D_{30} 值不足3.0%,

表7 改性PAN纳米纤维膜铁配合物的特性参数
Table 7 Characteristic parameters of modified PAN nano-fibrous membrane Fe complexes

Fe complex	$\frac{Q}{(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})}$	D_m/nm	$P/\%$	$\frac{S_{\text{BET}}}{(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})}$	$\theta_{\text{ca}}/(^{\circ})$
Fe-AO- <i>n</i> -PAN-S	1.53	231.2	75.79	5.79	82
Fe-AO- <i>n</i> -PAN-M	1.48	612.3	73.05	5.13	69
Fe-AO- <i>n</i> -PAN-L	1.51	987.0	70.54	4.34	72

S_{BET} : specific surface area, θ_{ca} : contact angle of Fe-AO-*n*-PAN-M

表8 RR 195在不同反应体系中30 min的脱色率(D_{30})
Table 8 Decoloration percentages of RR 195 within 30 min (D_{30}) in different reaction systems

Complex	$D_{30}/\%$			
	A	B	C	D
Fe-AO- <i>n</i> -PAN-S	2.213	20.31	61.03	82.98
Fe-AO- <i>n</i> -PAN-M	2.905	31.63	89.12	99.02
Fe-AO- <i>n</i> -PAN-L	2.825	24.97	76.17	91.22

* D_{30} level was found to be 20.70 or 46.02 under C or D condition when the Fe complex with similar Q value prepared with conventional PAN fibers being used as a catalyst in this experiment. (A) irradiation and $3.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$; (B) irradiation and 0.20 g Fe-AO-*n*-PAN-X (X=S, M, L); (C) $3.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ and 0.20 g Fe-AO-*n*-PAN-X; (D) irradiation, and $3.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ and 0.20 g Fe-AO-*n*-PAN-X

这主要归因于 H_2O_2 对染料的微弱氧化作用. 而在体系B中 D_{30} 值不低于20%, 其中Fe-AO-*n*-PAN-M存在时 D_{30} 值已超过30%, 这是改性PAN纳米纤维膜铁配合物对染料分子的吸附作用所致. 这种现象可解释为改性PAN纳米纤维膜铁配合物具有微孔结构和较大的比表面积, 对染料分子吸附性强, 两者的吸附模式如图7所示. 通常而言, 增大材料的表面积和孔隙率有利于其吸附性的提高. 但是根据文献,^{27,28} 由细纤维构成的膜材料内部能形成较小孔

图7 染料在改性PAN纳米纤维膜铁配合物表面的吸附模型

Fig.7 Dye adsorption mode on the surface of modified PAN nano-fibrous membrane Fe complex

隙, 这尽管使其具有较强的毛细管内压, 吸水性能改善. 然而这也会导致水传输扩散速度下降, 并需要更长时间达到吸水饱和, 限制了其在水中的润湿性.²⁸ 因此由中等细度纤维构成的Fe-AO-*n*-PAN-M不仅具有较大的表面积和孔隙率, 而且能够形成适中的孔隙, 另外表面接触角较小(见表7), 能够在水溶液中润湿性好, 表现出最佳的染料吸附性能.

在体系C中 D_{30} 值急剧升高, 特别是当Fe-AO-*n*-PAN-M作为催化剂时 D_{30} 值接近90%, 明显高于其它两种配合物被使用时. 这表明在 H_2O_2 和配合物存在时, 虽然部分染料分子被吸附, 但是大部分与 H_2O_2 发生了氧化降解反应. 这主要是因为配合物中 Fe^{3+} 配位的不饱和性使其能够作为非均相Fenton反应催化剂,^{8,11,15} 并使 H_2O_2 分解产生高氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 自由基. 更重要的是, 在三种配合物中Fe-AO-*n*-PAN-M的催化活性最强. 其原因主要与改性PAN纳米纤维膜铁配合物的结构特征和表面性能有关. 如上所述, 虽然由细直径纤维构成的Fe-AO-*n*-PAN-S具有更大的表面积和孔隙率, 但是膜内细小的孔隙却限制了染料水溶液的扩散, 阻碍了染料分子与纤维表面的接触, 不利于其发生催化降解反应. 由粗直径纤维构成的Fe-AO-*n*-PAN-L尽管含有较大的孔隙, 但是表面积和孔隙率相对较小, 不利于其催化活性的发挥. 而Fe-AO-*n*-PAN-M具有适当的比表面积和孔隙率以及适中的孔隙, 使染料分子与纤维表面充分接触, 因此表现出优良的催化作用. 在体系D中辐射光的加入使得 D_{30} 值进一步提高, 这证明辐射光能够促进改性PAN纳米纤维膜铁配合物的催化活性, 这是由于改性PAN纳米纤维膜铁配合物在紫外光和可见光是光活性的(见图8).

图8 三种改性PAN纳米纤维膜铁配合物的紫外-可见漫反射光谱

Fig.8 UV-visible (UV-Vis) diffuse reflectance spectra of modified PAN nano-fibrous membrane Fe complexes

图9 降解反应中染料的紫外-可见光谱和TOC的变化

Fig.9 Changes in UV-Vis spectra and TOC of dye during degradation

TOC_R: TOC removal

这使它们能够吸收可见光和紫外光并促进H₂O₂分解生成更多的氢氧自由基,同时使负载于PAN纤维表面的Fe³⁺转化为Fe²⁺.氢氧自由基具有强氧化性能,能够使吸附在催化剂表面的染料发生氧化降解反应,进而脱附到水溶液中.此外,辐射光还能导致吸附于配合物表面的染料分子被激发并给出电子,而在其表面的Fe³⁺接受电子被还原为Fe²⁺,促进Fe³⁺/Fe²⁺之间的催化循环反应,^{8,16}有利于染料氧化降解反应.因此,改性PAN纤维铁膜配合物对染料降解反应的催化作用可用下列反应表示:

同时分别使用紫外-可见光谱仪和TOC测定仪考察在光催化降解反应过程中染料分子的芳香环部分的降解和矿化情况,结果如图9所示.

从图9可知,染料的两个特征吸收峰(296和522 nm)均随时间的延长而不断降低.此外,染料水溶液的TOC_R在反应过程中不断升高,表明在水溶液中

染料分子不断降解并转化为二氧化碳、水和无机盐.这说明三种改性PAN纤维膜铁配合物对染料分子中的偶氮键和芳香环结构的降解反应和矿化反应均具有催化作用.尤其需要注意的是,当Fe-AO-*n*-PAN-M被使用时上述两峰在反应过程中下降得更快且TOC_R的升高幅度也有所增大,这些都显示出该配合物对染料降解和矿化反应的催化活性更高.

4 结论

三种不同直径的改性PAN纳米纤维膜能与Fe³⁺进行反应制备改性PAN纳米纤维膜铁配合物.改性PAN纳米纤维膜与Fe³⁺之间的配位反应不仅符合Langmuir和Freundlich等温吸附模型,而且也可很好地使用Lagergren准二级动力学方程进行描述,反应速率常数随着Fe³⁺初始浓度的增加而逐渐降低.故可认为尽管改性PAN纳米纤维膜与Fe³⁺的反应速率受到液膜扩散和颗粒内扩散的影响,但是整个反应过程仍被两者之间的配位反应所控制.在相同反应条件下,较小直径的改性纳米纤维膜更容易与Fe³⁺发生反应,且反应速率常数和铁离子配合量均随着纤维直径的降低而增大.这主要因为较小直径

的改性纳米纤维膜显示出更大的表面积和孔隙率,有利于其与 Fe^{3+} 发生反应. 三种不同直径改性 PAN 纳米纤维膜铁配合物在暗态条件下对染料氧化降解反应都表现出催化活性,且在辐射光条件下其催化活性得到加强. 改性 PAN 纳米纤维膜铁配合物的催化作用受到纤维直径的显著影响,具有适当直径的配合物表现出最高的催化活性,能使更多染料降解,这主要决定于纤维的比表面积、纤维间的孔隙尺寸、孔隙率以及表面性能等多种因素的综合作用.

References

- (1) Janiak, C. *Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 14 (6), 2781.
- (2) Vassilev, K.; Turmanova, S. *Polym. Bull.* **2008**, 60 (2), 243.
- (3) Wu, S. H.; Xie, Q. X.; Zhu, C. Y.; Huang, W. P.; Yang, X. L.; Wu, W. Y. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2000**, 16 (3), 1. [吴世华, 解勤兴, 朱常英, 黄唯平, 杨秀樾, 吴文艳. 高分子材料科学与工程, **2000**, 16 (3), 1.]
- (4) Espenson, J. H. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, 2nd ed.; McGraw-Hill Inc: New York, 1995; pp 1–3.
- (5) Xu, Y. *Chemical Reaction Kinetics*; Chemical Industry Press: Beijing, 2005; pp 151–153. [许越. 化学反应动力学. 北京: 化学工业出版社, 2005: 151–153.]
- (6) Zhang, D. Y.; Wu, Z. C.; Zhou, K.; Chen, P. G. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2008**, 24 (6), 38. [张宇东, 吴之传, 周凯, 陈培根. 高分子材料科学与工程, **2008**, 24 (6), 38.]
- (7) Dong, Y. C.; Wu, J. N.; Sun, S. T.; Zheng, X.; Han, Z. B.; Liu, C. Y. *Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition)* **2011**, 43 (1), 173. [董永春, 武金娜, 孙苏婷, 郑戊, 韩振邦, 刘春燕. 四川大学学报(工程科学版), **2011**, 43 (1), 173.]
- (8) Han, Z. B.; Dong, Y. C.; Liu, C. Y. *Chem. J. Chin. Univ.* **2010**, 31 (5), 986. [韩振邦, 董永春, 刘春燕. 高等学校化学学报, **2010**, 31 (5), 986.]
- (9) Bagheri, B.; Abdouss, M.; Aslzadeh, M. M.; Shoushtari, A. M. *Iran. Polym. J.* **2010**, 19 (12), 911.
- (10) Feng, Q.; Wang, Q. Q.; Tang, B.; Wei, A. F.; Wang, X. Q.; Wei, Q. F.; Huang, F. L.; Cai, Y. B.; Hou, D. Y.; Bi, S. M. *Polym. Int.* **2013**, 62 (2), 251. doi: 10.1002/pi.2013.62.issue-2
- (11) Kampalananwat, P.; Supaphol, P. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2010**, 2 (2), 3619.
- (12) Ishtchenko, V. V.; Huddersman, K. D.; Vitkovskaya, R. F. *Appl. Catal. A* **2003**, 242 (1), 123. doi: 10.1016/S0926-860X(02)00511-2
- (13) Ishtchenko, V. V.; Huddersman, K. D.; Vitkovskaya, R. F. *Appl. Catal. A* **2003**, 242 (2), 221. doi: 10.1016/S0926-860X(02)00512-4
- (14) Vitkovskaya, R. F.; Rumynskaya, I. G.; Romanova, E. P.; Tereshchenko, L. Y. *Fiber Chem.* **2003**, 35 (3), 202. doi: 10.1023/A:1026109923284
- (15) Dong, Y. C.; Du, F.; Han, Z. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, 24 (11), 2114. [董永春, 杜芳, 韩振邦. 物理化学学报, **2008**, 24 (11), 2114.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20081130
- (16) Dong, Y. C.; Han, Z. B.; Liu, C. Y.; Du, F. *Sci. Total. Environ.* **2010**, 408 (10), 2245. doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.01.020
- (17) Han, Z. B.; Dong, Y. C.; Dong, S. M. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 189 (1–2), 241. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.02.026
- (18) Dong, Y. C.; Dong, W. J.; Han, Z. B. *Catal. Today* **2011**, 175 (1), 299. doi: 10.1016/j.cattod.2011.04.026
- (19) Yang, X. W.; Luo, Y. Y. *Textbook of Chemical Products: Dyestuffs*; Chemical Industry Press: Beijing, 2005; pp 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.]
- (20) Li, S. F.; Chen, J. P.; Wu, W. T. *J. Mol. Catal. B* **2007**, 47 (3–4), 117. doi: 10.1016/j.molcatb.2007.04.010
- (21) Feng, Q.; Wang, X. Q.; Wei, Q. F.; Hou, D. Y.; Wei, L.; Liu, X. H.; Wang, Z. Q. *Fiber. Polym.* **2011**, 12 (8), 1025. doi: 10.1007/s12221-011-1025-0
- (22) Neghlani, P. K.; Rafizadeh, M.; Taromi, F. A. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 186 (1), 182. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.121
- (23) Lee, K. H.; Kim, H. Y.; Khil, M. S.; Ra, Y. M.; Lee, D. R. *Polym.* **2003**, 44 (4), 1287. doi: 10.1016/S0032-3861(02)00820-0
- (24) Vassilev, K.; Turmanova, S. *Polym. Bull.* **2005**, 1 (5), 575.
- (25) Qin, X. H.; Wang, X. W.; Hu, Z. M.; Liu, Z. F.; Wang, S. Y. *Journal of Donghua University (Natural Science)* **2005**, 31 (6), 16. [覃小红, 王新威, 胡祖明, 刘兆峰, 王善元. 东华大学学报(自然科学版), **2005**, 31 (6), 16.]
- (26) Yordem, O. S.; Papila, M.; Menciloglu, Y. Z. *Mater. Des.* **2008**, 29 (1), 34. doi: 10.1016/j.matdes.2006.12.013
- (27) Wang, N.; Burugapalli, K.; Song, W.; Hall, J.; Moussy, F.; Zheng, Y. D.; Ma, Y. X.; Wu, Z. T.; Li, K. J. *Membr. Sci.* **2013**, 427 (10), 207.
- (28) Chen, X.; Chen, N. L. *Journal of Donghua University (Natural Science)* **2009**, 35 (1), 30. [陈霄, 陈南梁. 东华大学学报(自然科学版), **2009**, 35 (1), 30.]