

钴酞菁修饰两亲性 Janus 颗粒用于 乳液界面光催化染料降解

陈 晨¹, 冯 军¹, 张馨予¹, 张琳林^{1,2,3*},
付琬璐³, 孙大吟⁴, 王 娜^{1,2,3*}

(1. 沈阳化工大学 辽宁省特种功能材料合成与制备重点实验室, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳化工大学 沈阳市新型功能涂层材料重点实验室, 辽宁 沈阳 110142; 3. 辽宁顺风新材料科技有限公司, 辽宁 沈阳 110326; 4. 清华大学 化学工程系, 北京 100084)

摘要: 制备了两亲性雪人状 SiO₂@聚二乙烯基苯 (PDVB) Janus 颗粒和钴酞菁 (CoPc) 催化剂, 将 CoPc 选择性地负载于 SiO₂@PDVB Janus 颗粒的亲水一侧, 得到了 CoPc-SiO₂@PDVB Janus 催化剂。通过 SEM、TEM、XPS、EDS、FTIR、TG 对其进行了表征。将 CoPc-SiO₂@PDVB Janus 催化剂作为乳化剂和界面催化剂用于水/正己烷体系 (水包油乳液) 中罗丹明 B (RhB) 的光催化降解反应中, 对 CoPc-SiO₂@PDVB Janus 催化剂在水包油乳液中的使用条件和催化性能进行了探究。结果表明, CoPc-SiO₂@PDVB Janus 催化剂已成功制备, 表面存在明显分区, 聚合物一侧相对光滑, 800 °C 时质量保留率为 32%。该催化剂对 RhB 降解率最高可达 94.6%, 相对于负载前催化剂展现出明显的催化优势, 并且易于回收并重复利用, 循环 5 次后仍保持良好的催化活性, RhB 降解率为 80.5%。

关键词: 两亲性 Janus; 界面催化; 钴酞菁; 光催化; 降解; 功能材料

中图分类号: X703; O643.36; O644.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 11-2403-10

Cobalt phthalocyanine modified amphiphilic Janus particles for photocatalytic dye degradation at emulsion interface

CHEN Chen¹, FENG Jun¹, ZHANG Xinyu¹, ZHANG Linlin^{1,2,3*},
FU Wanlu³, SUN Dayin⁴, WANG Na^{1,2,3*}

(1. Liaoning Provincial Key Laboratory for Preparation and Application of Special Functional Materials, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. Shenyang Key Laboratory for New Functional Coating Materials, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 3. Liaoning Shunfeng New Material Technology Co., Ltd., Shenyang 110326, Liaoning, China; 4. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: CoPc-SiO₂@polydivinylbenzene (PDVB) Janus catalyst was prepared by selectively loading cobalt phthalocyanine (CoPc) catalyst onto the hydrophilic side of amphiphilic snowman-like SiO₂@PDVB nanoparticles, characterized by SEM, TEM, XPS, EDS, FTIR, and TG, and then applied in the photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) in water/*n*-hexane system (oil-in-water emulsion) as emulsion and interface catalyst to explore the optimal reaction conditions and its catalytic performance. The results showed that the CoPc-SiO₂@PDVB Janus catalyst was successfully synthesized with obvious surface partitions and relatively smooth polymer side with a mass retention of 32% at 800 °C. The highest degradation rate of RhB reached up to 94.6%, showing enhanced catalytic performance in comparison to

收稿日期: 2023-03-20; 定用日期: 2023-04-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230217

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52203271、52203141); 辽宁省揭榜挂帅科技攻关专项 (2021JH1/10400091); 沈阳市重大关键核心技术攻关专项 (20-202-1-15); 中国-西班牙材料联合实验室项目 (2022JH2/10700005)

作者简介: 陈 晨 (1995—), 男, 硕士生, E-mail: 18811555233@163.com。联系人: 张琳林 (1992—), 女, 讲师, E-mail: zhanglinlin@syuct.edu.cn; 王 娜 (1977—), 女, 教授, E-mail: iamwangna@126.com。

the control catalyst without CoPc loaded. Moreover, the catalyst exhibited easy recovery and good catalytic activity after being recycled 5 times with the degradation rate of RhB maintained at 80.5%.

Key words: amphiphilic Janus; interfacial catalysis; cobalt phthalocyanine; photocatalysis; degradation; functional materials

随着印染工业的发展,大量印染废水被排放到环境中。印染废水中的染料性质稳定,不易降解,且种类复杂,降解的中间产物对生物体具有危害,且印染废水组成比较复杂,水中往往包含大量油性物质。因此,寻找一种能够处理复杂水油体系中染料的高效催化剂具有重要意义^[1-3]。

金属酞菁具有独特的高度共平面的大环共轭芳香结构,不仅可以作为电子受体,也可以作为电子供体^[4-6],因此可成为良好的催化剂^[7-10]。然而,金属酞菁通常由于 π - π 共轭作用而发生聚集,形成二聚体或者多聚体,进而严重影响其催化效率^[11-14]。FANG等^[15]将八羧基铁酞菁固定在凹凸石棒上制备了一种新型纳米复合催化剂,在过氧化氢存在下,其对罗丹明B(RhB)降解率达到90%。GORDUK等^[16]使用水热法制备了5种酞菁-二氧化钛(Pc-TiO_2)纳米复合材料,在可见光照射下,130 min内5种光催化剂均可完全降解亚甲基蓝。研究表明,将金属酞菁负载在载体上能有效阻止金属酞菁的聚集,从而发挥其良好的催化性能^[17-18]。针对复杂多相体系的应用,具有两亲性的载体能够更好地发挥催化剂活性。1992年,DE GENNES^[19]提出Janus颗粒的概念,Janus颗粒具有非对称结构,拥有明显的分区,且不同分区的物理或化学特性不同或相反。通过理论计算,Janus颗粒比相同尺寸的均质颗粒具有更高的界面活性和解吸能^[20-22]。SUN等^[23]通过种子乳液聚合制备了两亲性雪人状二氧化硅@聚二乙烯基苯/聚苯乙烯(SiO_2 @PDVB/PS)Janus颗粒,实现了单个颗粒对亲水性/亲油性的集成,颗粒具有明显的分区结构,可以通过选择性修饰分别对不同分区进行改性,并且颗粒易于分离回收,从而循环使用。ZHAO等^[24]将聚离子液体修饰到 SiO_2 @PDVB/PS Janus颗粒亲水一侧,在水油乳液体系内,8 h可降解91.1%的甲基橙,高于均相体系(84.6%)。

根据之前的研究工作,本文拟制备两亲性雪人状 SiO_2 @PDVB Janus颗粒,进一步将钴酞菁(CoPc)选择性修饰于颗粒一侧,作为催化剂应用于乳液界面光催化染料的降解。以二乙烯基苯(DVB)为原料,线性聚苯乙烯(PS)空心球为种子,采用种子溶胀乳液聚合法来制备聚二乙烯基苯/聚苯乙烯(PDVB/PS)交联球;以3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)为原料,PDVB/PS交联球为种

子,采用种子溶胀乳液聚合法来制备雪人状 SiO_2 @PDVB/PS Janus颗粒;使用 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)除去线性PS制备雪人状 SiO_2 @PDVB Janus颗粒;使用苯酚-尿素法得到四酰胺基钴酞菁 $[\text{CoPc}(\text{CONH}_2)_4]$,在碱性条件下进一步水解制备CoPc;使用带有一 NH_2 的硅烷偶联剂KH-550改性 SiO_2 @PDVB Janus颗粒得到氨基化二氧化硅@聚二乙烯基苯(NH_2 - SiO_2 @PDVB)Janus颗粒;最后,通过酰胺化将CoPc选择性负载到 NH_2 - SiO_2 @PDVB Janus颗粒的 SiO_2 组分上,获得两亲性雪人状钴酞菁-二氧化硅@聚二乙烯基苯(CoPc-SiO_2 @PDVB)Janus催化剂;将该颗粒同时作为固体乳化剂和界面催化剂用于乳液界面光催化水溶性染料RhB的降解,旨在为高效、可循环利用的界面催化剂的研究提供新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

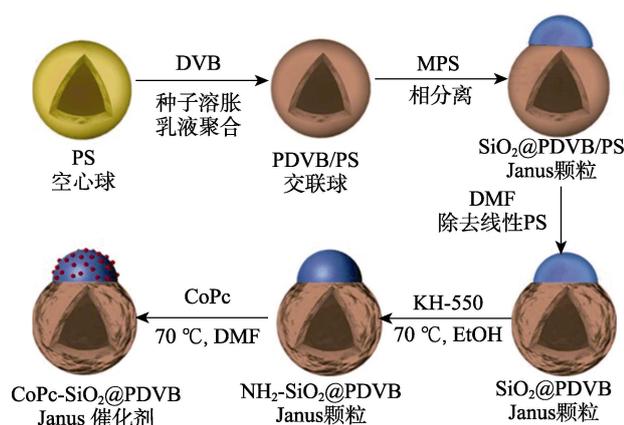
PS空心球(HP-433),工业级,美国Rohm & Haas公司;MPS、KH-550,分析纯,山东优索化工科技有限公司;DVB、尼罗红,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN)、过硫酸钾(KPS)、十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;偏苯三酸酐、六水合氯化亚钴、四水合铂酸铵、氯化铵、尿素、NaOH、浓盐酸(质量分数37.2%)、NaCl、碱性氧化铝(Al_2O_3),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;RhB,分析纯,天津市化工研究所;过氧化氢(质量分数30%)(H_2O_2)、无水乙醇(EtOH)、DMF,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;去离子水,自制。

Gemini 300型扫描电子显微镜(SEM),德国ZEISS公司;JEOL JEM-2100 Plus型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS),赛默飞世尔科技(中国)有限公司;STAR型热重分析仪(TG),瑞士Mettler Toledo公司;CX 33型光学显微镜,日本Olympus公司;TU 1901紫外-可见分光光度计(UV-Vis),北京普析通用仪器有限公司。

1.2 方法

CoPc- SiO_2 @PDVB Janus催化剂的制备过程示

意图如下所示:



1.2.1 PDVB/PS 交联球的制备

取 13.335 g PS 空心球水分散液 (质量分数 37.5%) 和 160.0 mL 去离子水于 250 mL 三口烧瓶中超声分散均匀。取 0.030 g AIBN 超声溶解在 3.000 g DVB 中 (DVB 与 PS 空心球的质量比为 3 : 5), 取 0.048 g SDS 超声溶解在 20.0 mL 去离子水中, 超声乳化 1 min。将混合乳液加入 PS 空心球种子乳液中, 30 °C 下, 300 r/min 搅拌 8 h。升温至 70 °C, 聚合反应 12 h。分别用无水乙醇和去离子水离心洗涤 3 次, -60 °C 冷冻干燥 24 h 后得到 PDVB/PS 交联球, 将该样品命名为 PDVB/PS35。

其余交联球的制备方法同上, 不改变其他组分用量, 只需改变 DVB 的用量, 将 DVB 用量分别为 1.000、2.000 和 4.000 g 制得的交联球分别命名为 PDVB/PS15、PDVB/PS25 和 PDVB/PS45。

室温下, 取 3.000 g PDVB/PS35 交联球超声分散于 50 mL DMF 中, 搅拌 4 h 以溶解线性 PS, 分别用无水乙醇和去离子水离心洗涤 3 次, -60 °C 冷冻干燥 24 h 后得到 PDVB35 颗粒。其余 PDVB 颗粒的制备方法同上, 只需改变对应的 PDVB/PS 交联球种类, 不同样品除去 PS 后分别命名为 PDVB15、PDVB25 和 PDVB45。

1.2.2 SiO₂@PDVB/PS Janus 颗粒及 SiO₂@PDVB Janus 颗粒的制备

取 0.600 g PDVB/PS35 交联球分散在 20 mL 去离子水中。取 0.600 g MPS (MPS 与 PDVB/PS35 交联球的质量比为 5 : 5)、0.020 g SDS 和 10 mL 去离子水超声混合均匀得到混合乳液。将混合乳液缓慢滴入交联球的分散液中, 70 °C 下聚合反应 24 h。分别用无水乙醇和去离子水离心洗涤 3 次, -60 °C 冷冻干燥 24 h 后得到 SiO₂@PDVB/PS Janus 颗粒, 将样品命名为 SiO₂@PDVB/PS55。

其余 SiO₂@PDVB/PS Janus 颗粒的制备方法同上, 不改变其他组分用量, 只需改变 MPS 用量, MPS 用量分别为 0.240、0.360 和 0.480 g, 将制得的

产物分别命名为 SiO₂@PDVB/PS25、SiO₂@PDVB/PS35 和 SiO₂@PDVB/PS45。

室温下, 取 3.000 g SiO₂@PDVB/PS55 Janus 颗粒超声分散于 50 mL DMF 中, 搅拌 4 h 以溶解线性 PS, 分别用无水乙醇和去离子水离心洗涤 3 次, -60 °C 冷冻干燥 24 h 后得到 SiO₂@PDVB Janus 颗粒, 将该样品记为 SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒。

其余 SiO₂@PDVB Janus 颗粒的制备方法同上, 只需改变对应的 SiO₂@PDVB/PS Janus 颗粒的种类, 除去 PS 后分别命名为 SiO₂@PDVB25、SiO₂@PDVB35 和 SiO₂@PDVB45 Janus 颗粒。

1.2.3 NH₂-SiO₂@PDVB Janus 颗粒的制备

将 1.000 g SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒、100 mL EtOH 加入到 250 mL 三口烧瓶中, 超声分散 3 h; 将 0.250 g KH-550 缓慢滴加至上述分散液中, 70 °C 回流 12 h, 分别用无水乙醇和去离子水离心洗涤 3 次, -60 °C 冷冻干燥 24 h 后得到 NH₂-SiO₂@PDVB Janus 颗粒, 将该样品记为 NH₂-SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒。

其余 NH₂-SiO₂@PDVB Janus 颗粒的制备方法同上, 只需改变对应的 SiO₂@PDVB Janus 颗粒的种类, 将制得的产物分别命名为 NH₂-SiO₂@PDVB35 和 NH₂-SiO₂@PDVB45。

1.2.4 CoPc 的制备

取 27.500 g (0.143 mol) 偏苯三酸酐、8.328 (0.035 mol) 六水合氯化亚钴、0.574 g (0.464 mmol) 四水合钼酸铵、3.750 g (0.070 mol) 氯化铵、50.000 g (0.833 mol) 尿素研磨混合后置于 500 mL 三口烧瓶中。冷凝回流条件下使用机械搅拌将混合物加热至 120 °C 保温 2 h, 随后升温至 190 °C 反应 8 h。冷却后将产物在 2 L 2 mol/L 的盐酸中浸泡 5 h, 抽滤, 用去离子水将滤饼洗至中性, 且滤液无色, 80 °C 真空干燥 6 h, 得到 17.852 g CoPc(CONH₂)₄, 产率为 68.6%。

取 5.000 g (0.007 mol) CoPc(CONH₂)₄ 置于 500 mL 三口烧瓶中, 加入 300 mL 2 mol/L 的 NaOH 饱和 NaCl 溶液, 95~100 °C 下冷凝回流 8 h, 抽滤后将滤饼加入 1 mol/L 的稀盐酸调至 pH=2, 再次将溶液抽滤后用去离子水洗至中性, 用无水乙醇洗涤至滤液无色, 60 °C 真空干燥 12 h, 得到 4.067 g CoPc, 产率为 80.9%。

1.2.5 CoPc-SiO₂@PDVB Janus 催化剂的制备

取 1.000 g NH₂-SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒分散在 200 mL DMF 中, 超声处理 18 h; 将 0.200 g CoPc 溶于 100 mL DMF 中, 超声处理 5 h。将上述 NH₂-SiO₂@PDVB55 分散液以 100 mL/h 逐滴加入到 CoPc 分散液中, 70 °C 回流 24 h。分别用无水乙醇和去离子水离心洗涤 3 次, -60 °C 冷冻干燥 24 h 后

得到 CoPc-SiO₂@PDVB Janus 催化剂, 将该样品记为 CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂。

其余 CoPc-SiO₂@PDVB Janus 催化剂的制备方法同上, 只需改变 NH₂-SiO₂@PDVB Janus 颗粒的种类, 将制得的产物分别命名为 CoPc-SiO₂@PDVB35 和 CoPc-SiO₂@PDVB45。

1.2.6 CoPc/SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂的制备

将 1.000 g SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒分散在 200 mL DMF 中, 超声处理 18 h; 将 0.200 g CoPc 溶于 100 mL DMF 中, 超声处理 5 h。将上述 SiO₂@PDVB55 分散液以 100 mL/h 的速率逐滴加入到 CoPc 分散液中, 70 °C 回流 24 h。分别用无水乙醇和去离子水离心洗涤 3 次, -60 °C 冷冻干燥 24 h 后得到 CoPc/SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂。该催化剂为 SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒物理吸附 CoPc 得到的。

1.3 结构表征与性能测试

SEM 测试: 将样品用无水乙醇分散, 配成质量浓度为 1 g/L 后滴至硅片上, 60 °C 真空干燥后贴于导电胶上, 使用真空溅射仪对样品进行铂喷金电镀, 在 5 kV 的加速电压下观察样品。**EDS 测试:** Mapping 模式扫描样品。**TEM 测试:** 将样品用无水乙醇分散, 配成质量浓度为 1 g/L 后滴至超薄碳膜上, 60 °C 真空干燥, 在 100 kV 的加速电压下观察样品。**FTIR 测试:** 采用溴化钾压片法对样品进行测试, 波数范围 4000~400 cm⁻¹。**TG 测试:** 升温速率 10 °C/min, 测试温度范围 40~800 °C。**XPS 测试:** 全谱扫描, 通能为 150 eV。**光学显微镜测试:** 10×40 倍下观察乳液形貌。**UV-Vis 测试:** 测试范围 300~800 nm。

1.4 RhB 的降解实验

将 200 mg CoPc-SiO₂@PDVB Janus 催化剂分散到 100 mL 不同质量浓度的 RhB 水溶液中, 向其中加入 100 mL 正己烷, 在暗室中以 10000 r/min 机械搅拌 3 min 得到水包油 (O/W) 乳液。使用一个 100 W 的日光灯 (模拟阳光) 作为光源, 每隔 15 min 取 1 次样, 反应液和催化剂通过离心分离, 使用 UV-Vis 测定反应液的吸光度。RhB 在 552 nm 处的最大吸光度的变化即为 RhB 质量浓度变化, 依据式 (1) 计算降解率:

$$\eta / \% = (1 - \rho / \rho_0) \times 100 \quad (1)$$

式中: η 为 RhB 降解率, %; ρ_0 和 ρ 分别为 RhB 溶液的初始和降解后的质量浓度, mg/L。

通过离心破乳的方式将催化剂进行分离回收, 将反应液在 10000 r/min 下离心 5 min, 倒去上层反应液, 并分别用无水乙醇和去离子洗涤 3 次后再次重复上述实验。

2 结果与讨论

2.1 颗粒的形貌表征

图 1 为 PS 空心球的 SEM 和 TEM 图。

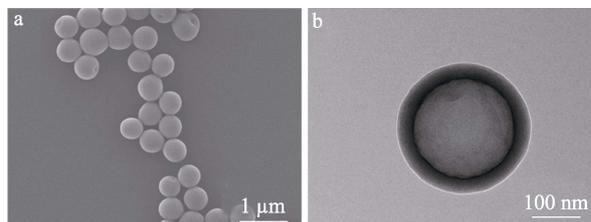


图 1 PS 空心球的 SEM (a) 和 TEM (b) 图
Fig. 1 SEM (a) and TEM (b) images of PS hollow spheres

由图 1 可以看出, PS 空心球的平均直径约为 410 nm, 壁厚约为 50 nm。

PDVB/PS 交联球由 PS 空心球为种子, DVB 为单体, 通过种子溶胀乳液聚合得到, 交联球在良溶剂内保持鲁棒性。对不同 DVB 和 PS 质量比 (1 : 5、2 : 5、3 : 5 和 4 : 5) 制得的 PDVB/PS 交联球进行了 SEM 表征, 结果如图 2 所示。

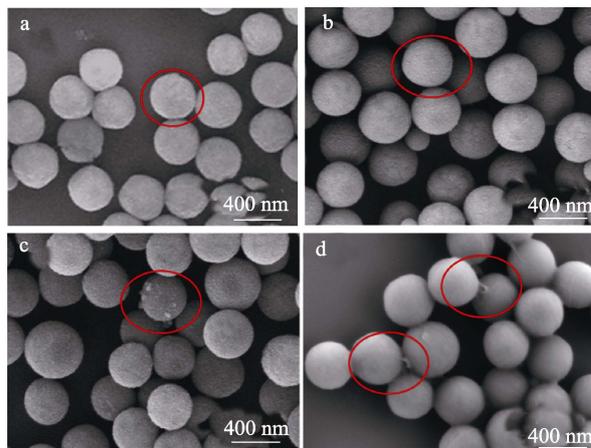


图 2 PDVB/PS15 (a)、PDVB/PS25 (b)、PDVB/PS35 (c) 和 PDVB/PS45 (d) 的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of PDVB/PS15 (a), PDVB/PS25 (b), PDVB/PS35 (c) and PDVB/PS45 (d)

由图 2 可见, DVB 和 PS 质量比为 1 : 5、2 : 5 和 3 : 5 时, PDVB/PS 交联球间彼此独立, 不存在黏连现象; DVB 和 PS 质量比为 4 : 5 时, PDVB/PS 交联球间出现了明显的黏连, 交联球状态由单分散变为聚集状态。

为了进一步确定 DVB 用量, 分别用良溶剂 DMF 处理不同交联度的交联球, 除去 PS 后观察 PDVB 颗粒形貌, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 当 DVB 和 PS 质量比为 1 : 5 和 2 : 5 时, 由于交联度过低导致样品不耐溶剂, PDVB 呈现颗粒状或带有孔隙的不完整球体 (图 3a 和 b); 当 DVB 和 PS 质量比增

至 3 : 5 时, PDVB 呈现出表面略有粗糙度的完整球形(图 3c); 继续增加 DVB 和 PS 质量比至 4 : 5 时, PDVB 表面变得更加粗糙, 但空心球表面出现大量毛状次级粒子, 这是由于 DVB 用量过量导致的(图 3d)。因此, 选用 PDVB/PS35 交联球进行接下来的实验。

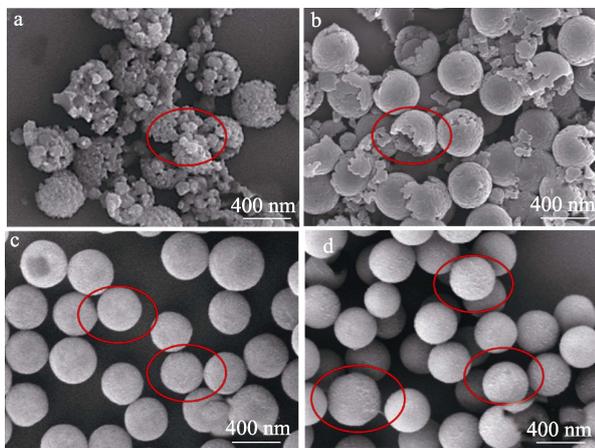


图 3 PDVB15 (a)、PDVB25 (b)、PDVB35 (c) 和 PDVB45 (d) 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of PDVB15 (a), PDVB25 (b), PDVB35 (c) and PDVB45 (d)

SiO_2 @PDVB/PS Janus 颗粒以 PDVB/PS 交联球为种子, MPS 为单体, 通过种子溶胀乳液聚合得到。以不同 MPS 和 PDVB/PS35 交联球质量比合成的雪人状 SiO_2 @PDVB/PS Janus 颗粒的形貌见图 4。

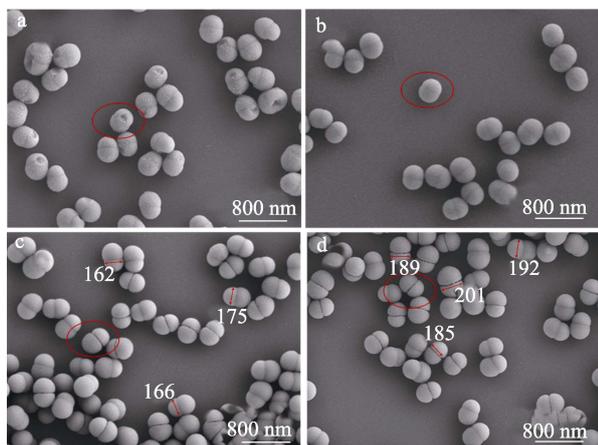


图 4 SiO_2 @PDVB/PS25 (a)、 SiO_2 @PDVB/PS35 (b)、 SiO_2 @PDVB/PS45 (c) 和 SiO_2 @PDVB/PS55 (d) 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of SiO_2 @PDVB/PS25 (a), SiO_2 @PDVB/PS35 (b), SiO_2 @PDVB/PS45 (c), SiO_2 @PDVB/PS55 (d)

由图 4a 可知, SiO_2 @PDVB/PS25 中 SiO_2 部分存在缺陷。当 MPS 和 PDVB/PS35 交联球质量比达到 3 : 5 时, Janus 颗粒呈现完整的雪人形貌, 但分区不够明显(图 4b); 继续增加 MPS 用量, 当 MPS 和 PDVB/PS35 交联球质量比达到 4 : 5 和 5 : 5 时,

得到分区程度越来越明显的完整雪人颗粒, 并且 SiO_2 部分的尺寸也随之增加, 由平均 165 nm 增至 190 nm (图 4c 和图 4d)。 SiO_2 部分尺寸的增加将有利于更多 CoPc 的负载, 因此, 选用 SiO_2 @PDVB/PS55 Janus 颗粒进行接下来的实验。

图 5 为 SiO_2 @PDVB/PS55 Janus 颗粒、 SiO_2 @PDVB55 Janus 颗粒、 NH_2 - SiO_2 @PDVB55 Janus 颗粒和 CoPc- SiO_2 @PDVB55 Janus 催化剂的 SEM 和 TEM 图。

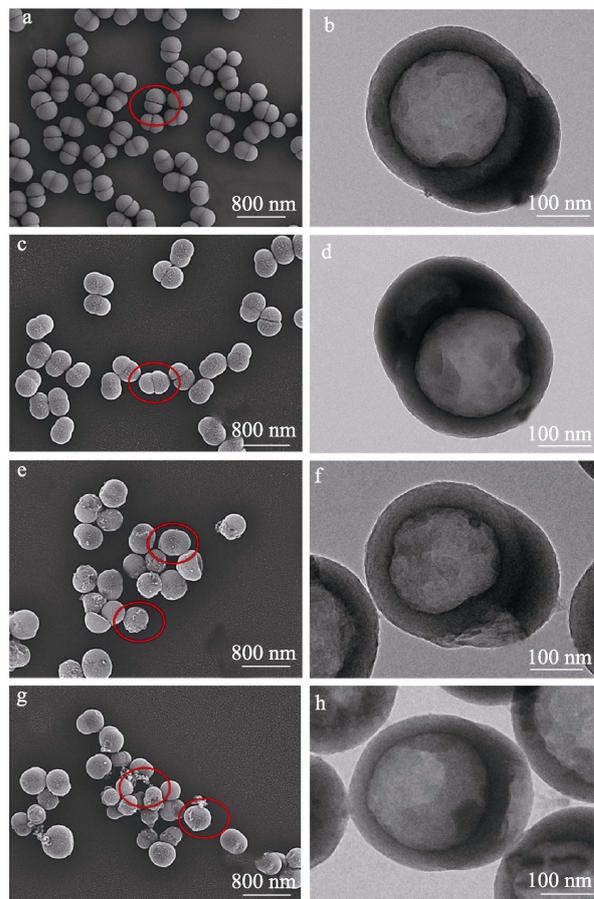


图 5 SiO_2 @PDVB/PS55 (a, b)、 SiO_2 @PDVB55 (c, d)、 NH_2 - SiO_2 @PDVB55 (e, f) 和 CoPc- SiO_2 @PDVB55 (g, h) 的 SEM (a, c, e, g) 和 TEM 图 (b, d, f, h)

Fig. 5 SEM (a, c, e, g) and TEM (b, d, f, h) images of SiO_2 @PDVB/PS55 (a, b), SiO_2 @PDVB55 (c, d), NH_2 - SiO_2 @PDVB55 (e, f) and CoPc- SiO_2 @PDVB55 (g, h)

由图 5 可知, SiO_2 @PDVB/PS55 Janus 颗粒表面比较光滑(图 5a 和 b); 使用 DMF 除去 PS 后, SiO_2 @PDVB55 Janus 颗粒的聚合物一侧变得较为粗糙(图 5c 和 d); 使用 KH-550 将 $-\text{NH}_2$ 引入到 Janus 颗粒后, SiO_2 一侧表面变得粗糙, 颗粒上存在少量次级颗粒(图 5e 和 f); 将 CoPc 催化剂通过酰胺化反应负载于 Janus 颗粒后, 可以看到, CoPc- SiO_2 @PDVB55 Janus 催化剂表面依然存在明显分

区, SiO₂ 一侧表面粗糙, 存在更多次级颗粒, 聚合物一侧相对光滑 (图 5g 和 h)。

2.2 不同颗粒的表征

2.2.1 TG 分析

图 6 为 PS 空心球、PDVB/PS35 交联球、SiO₂@PDVB/PS55 Janus 颗粒、SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒、NH₂-SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒和 CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂的 TG 曲线。

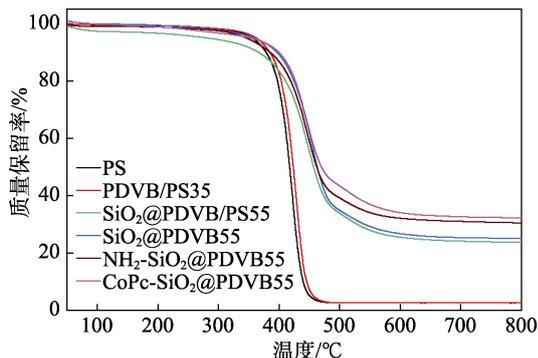


图 6 不同样品的 TG 曲线
Fig. 6 TG curves of different samples

由图 6 可见, PS 空心球由聚合物组成, 800 °C 时质量保留率仅有 3%; PDVB/PS35 交联球由聚合物组成, 800 °C 时质量保留率为 3%; 由于无机部分 SiO₂ 的引入, SiO₂@PDVB/PS55 Janus 颗粒 800 °C 时质量保留率为 24%; 使用 DMF 去除 SiO₂@PDVB/PS55 Janus 颗粒的线性 PS 部分后, 由于聚合物组分的减少, SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒热 800 °C 时质量保留率增至 25%; 使用硅烷偶联剂 KH-550 功能化 Janus 颗粒后, 无机部分比例增加, NH₂-SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒 800 °C 时质量保留率增至 30%; 通过酰胺化将催化剂 CoPc 负载到 SiO₂ 一侧后, 无机部分比例继续增加, CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂 800 °C 时质量保留率增至 32%, 表明了催化剂的成功负载。

2.2.2 FTIR 分析

图 7 为 PS 空心球、PDVB/PS35 交联球、SiO₂@PDVB/PS55 Janus 颗粒、SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒、CoPc(CONH₂)₄、CoPc、NH₂-SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒和 CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂的 FTIR 谱图。由图 7 可知, 3040 cm⁻¹ 处为未反应的 —CH₂=CH 基团的伸缩振动吸收峰, 2940 cm⁻¹ 处为 —CH—CH₂ 基团的伸缩振动吸收峰, 840~680 cm⁻¹ 为苯环骨架的特征峰; 1160 cm⁻¹ 处为 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰, 表明 SiO₂ 的存在; 1640~1605 cm⁻¹ 为 CoPc(CONH₂)₄ 的 —NH₂ 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 1640 cm⁻¹ 处为 C=O 键的特征峰, 3465 和 1715 cm⁻¹ 处为羟基和羧基的特征峰, 1093、940 和

760 cm⁻¹ 处的伸缩振动吸收峰归属于酞菁骨架的振动, 表明了 CoPc(CONH₂)₄ 和 CoPc 的成功合成; 1640~1605 cm⁻¹ 为 —NH₂ 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 表明 —NH₂ 成功由硅烷偶联剂 KH-550 表面改性到 SiO₂ 表面; 3100 cm⁻¹ 处为 —NH— 的特征峰, 1640 cm⁻¹ 处为 C=O 的特征峰, 表明酰胺键的生成。上述结果表明, 通过酰胺化反应将 CoPc 成功负载到 Janus 颗粒上。

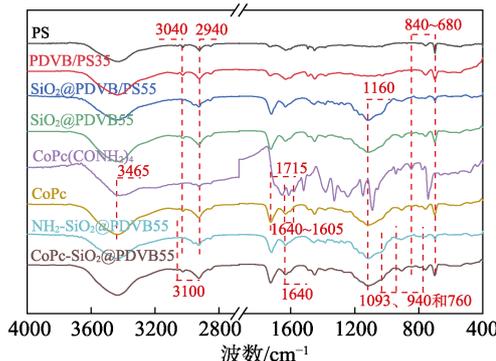
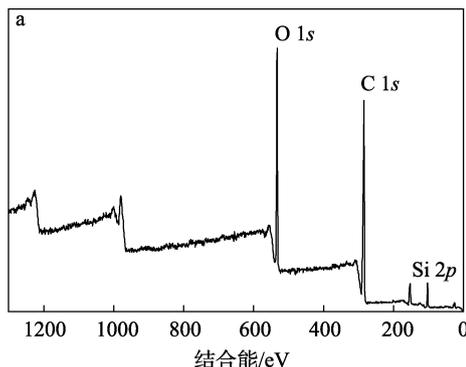


图 7 不同样品的 FTIR 谱图
Fig. 7 FTIR spectra of different samples

2.2.3 XPS 分析

图 8 为 SiO₂@PDVB/PS55 Janus 颗粒、SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒、NH₂-SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒和 CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂的 XPS 谱图。由图 8a 可见, SiO₂@PDVB/PS55 Janus 颗粒由 O、C、Si 3 种元素组成, 在 101.1 eV 处的 Si 2p 峰归属于颗粒上的 SiO₂ 组分。由图 8b 可见, SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒由 O、C、Si 3 种元素组成, 在 101.1 eV 处的 Si 2p 峰归属于颗粒上的 SiO₂ 组分。由图 8c 可见, NH₂-SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒由 O、N、C、Si 4 种元素组成, 在 399.2 eV 处的 N 1s 峰归属于颗粒上的 —NH₂ 基团, 表明成功将 —NH₂ 修饰到 Janus 颗粒上。由图 8d 可见, CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒由 Co、O、N、C、Si 5 种元素组成, 在 802.2 eV 处的 Co 2p 峰属于 CoPc, 表明 CoPc 成功负载到 Janus 颗粒上。



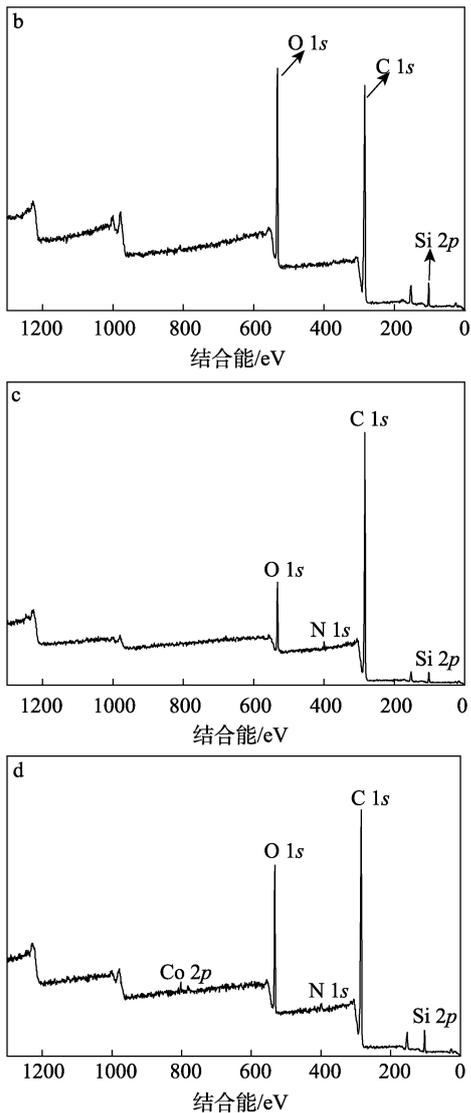


图 8 SiO₂@PDVB/PS55 (a)、SiO₂@PDVB55 (b)、NH₂-SiO₂@PDVB55 (c) 和 CoPc-SiO₂@PDVB55 (d) 的 XPS 谱图
 Fig. 8 XPS spectra of SiO₂@PDVB/PS55 (a), SiO₂@PDVB55 (b), NH₂-SiO₂@PDVB55 (c) and CoPc-SiO₂@PDVB55 (d)

2.2.4 CoPc-SiO₂@PDVB Janus 催化剂的 EDS 分析
 图 9 为 CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂的 EDS 谱图, 其元素质量分数见表 1。

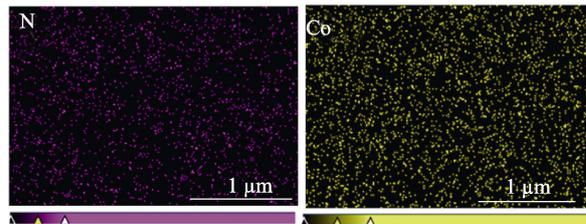
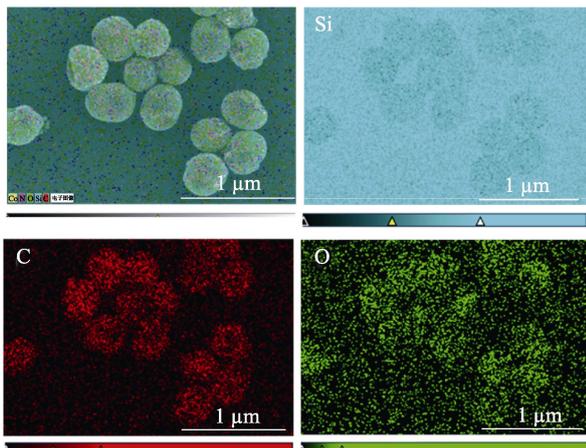


图 9 CoPc-SiO₂@PDVB55 的 EDS 谱图
 Fig. 9 EDS spectra of CoPc-SiO₂@PDVB55

表 1 CoPc-SiO₂@PDVB55 的元素质量分数
 Table 1 Elemental mass fraction of CoPc-SiO₂@PDVB55

元素	C	N	O	Si	Co
质量分数/%	23.66	0.05	1.10	75.08	0.11

由图 9 可以发现, CoPc-SiO₂@PDVB55 由 Si、C、O、N、Co 5 种元素组成, 其中 O 元素只分布在 CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂的一端, 结合 SEM 和 TEM 图 (图 5g、h), 结果表明, 该催化剂具有明显的分区; 由于催化剂负载 CoPc 的量与颗粒整体占比较低, 因此在图中不易观察到 N 和 Co 的元素分布, 结合表 1, N 和 Co 元素质量分数分别为 0.05% 和 0.11%。

2.3 乳液界面光催化染料降解模型及机理

使用 RhB 作为模型染料评估催化剂性能。为了更清楚地观察多相体系, 将 10 mL 尼罗红染色的正己烷 (红色) 加入到 10 mL 分散有 CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂的 RhB 水溶液 (蓝色) 中, 混合溶液呈现明显的分层 (图 10a1), 超声 4 h 后溶液体系变得均一且没有明显界面 (图 10a2)。利用光学显微镜对图 10a2 中的水/正己烷乳液体系进行观察, 可以看到, 体系为水包油乳液液滴, 见图 10b。由图 10b 可知, CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂可以作为固体乳化剂乳化水/正己烷体系, 并且颗粒亲油的 PDVB 一侧倾向朝向油相正己烷, 亲水的 CoPc-SiO₂ 一侧倾向朝向含有 RhB 染料的水相。因此, 利用此乳液体系模型探究 CoPc-SiO₂@PDVB Janus 颗粒作为界面催化剂对水相中的 RhB 的催化降解作用 (图 10c)。

光催化机理如下: CoPc-SiO₂@PDVB Janus 催化剂上的 CoPc 吸收太阳光 (hv) 由基态跃迁到激发态 (CoPc*), CoPc* 与 H₂O 反应生成钴酞菁阴离子自由基 (•CoPc⁻) 和具有强氧化性的羟基自由基 (•OH), 与 O₂ 反应生成基态的 CoPc 和超氧阴离子自由基 (•O₂⁻)。RhB 被太阳光照射后, 由基态跃迁到激发态 (RhB*), 吸附到催化剂的表面, 进而被 •OH 和 •O₂⁻ 氧化为 CO₂、H₂O 等^[25-28]。体系中 CoPc* 与 O₂ 和 •OH 反应生成 H₂O₂ 和 CoPc, H₂O₂ 还会分解为 •OH 参与 RhB* 的降解。加入 H₂O₂ 后能极大增加催化体系中 •OH 的含量, 因此能极大增加催化效率。具体

化学反应式如下：

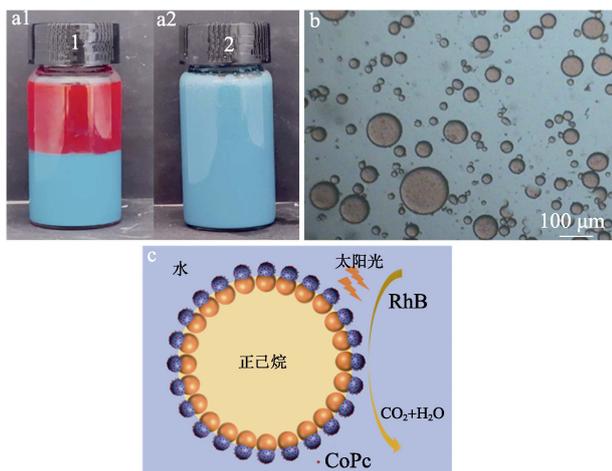
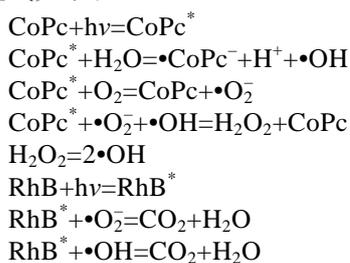


图 10 尼罗红染色的正己烷溶液（红色）和添加了 CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂的 RhB 水溶液（蓝色）混合液的照片，其中 1 为超声前、2 为超声后（a1, a2）；光学显微镜下超声后的乳液液滴（b）；CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂作为固体乳化剂乳化水/正己烷体系并在乳液界面光催化降解水相中 RhB 的示意图（c）

Fig. 10 Photographs of Nile red stained hexane (red) and aqueous solution of RhB (blue) with CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus catalyst, herein, 1 is before sonication and 2 is after sonication (a1, a2); Emulsion droplets after ultrasound under optical microscope (b); Schematic diagram of CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus catalyst as solid emulsifier for emulsification of water/hexane system and photocatalytic degradation of RhB in aqueous phase at the emulsion interface (c)

2.4 影响 RhB 降解率因素的考察

对 CoPc-SiO₂@PDVB Janus 催化剂在水/正己烷（100 mL/100 mL）体系的使用条件和催化性能进行了探究，使用 UV-Vis 对催化 RhB 降解效果进行了检测，并对降解率进行了计算。

2.4.1 不同 CoPc-SiO₂@PDVB Janus 催化剂对 RhB 降解率的影响

为了确定 CoPc 的具体负载固定位置，并探究最佳负载 CoPc 的 SiO₂@PDVB Janus 颗粒的形貌，在催化剂质量浓度为 1000 mg/L、RhB 质量浓度为 20 mg/L 的条件下，考察了不同 CoPc-SiO₂@PDVB Janus 催化剂对 RhB 降解率的影响，结果如图 11 所示。

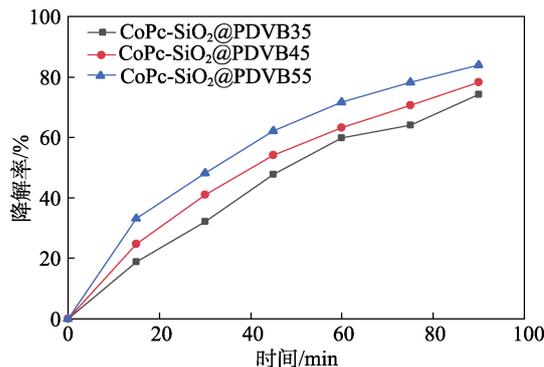


图 11 不同 CoPc-SiO₂@PDVB Janus 催化剂对 RhB 降解率的影响

Fig. 11 Effect of different CoPc-SiO₂@PDVB Janus catalyst on degradation rate of RhB

由图 11 可见，随着 MPS 和 PDVB/PS 质量比的增加，RhB 降解率逐渐增加。CoPc-SiO₂@PDVB35 Janus 催化剂对 RhB 的降解效果较差，90 min 时，降解率为 75.9%；90 min 时，CoPc-SiO₂@PDVB45 Janus 催化剂对 RhB 降解率为 78.5%；CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂对 RhB 的降解效果最好，90 min 时，降解率达到 84.1%。这是因为，随着 MPS 用量的增加，SiO₂@PDVB Janus 颗粒的分区逐渐明显，且 SiO₂ 部分尺寸增加，从而能负载更多的 CoPc，同时确定 CoPc 被选择性负载于 SiO₂ 一侧。所以，选择最优 CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂进行后续实验。

2.4.2 不同样品对 RhB 降解率的影响

在催化剂质量浓度为 1000 mg/L、RhB 质量浓度为 20 mg/L 的条件下，对比了 CoPc、SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒、CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂以及物理吸附得到的 CoPc/SiO₂@PDVB55 催化剂对 RhB 降解率的影响，结果如图 12 所示。

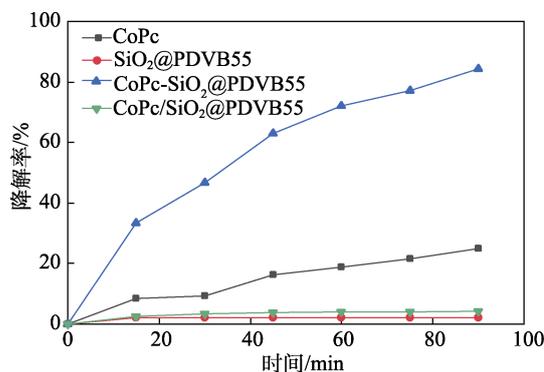


图 12 不同样品对 RhB 降解率的影响

Fig. 12 Effect of different samples on degradation rate of RhB

由图 12 可见，SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒对罗丹明几乎无催化效果；CoPc 单独作为催化剂对 RhB 的降解效果较差，90 min 时，降解率仅为 23.9%，这是因为，CoPc 在溶液中容易团聚形成二聚体并失活；CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂在 90 min 内

催化 RhB 的降解效果极大提高,降解率达到 84.2%,相比之下,物理吸附得到的 CoPc/SiO₂@PDVB55 催化剂对 RhB 降解能力很差,90 min 时,降解率只有 4.2%,原因可能为 SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒对 CoPc 催化剂吸附能力较差,导致极少 CoPc 被负载于 SiO₂@PDVB55 Janus 颗粒上。

2.4.3 通风和光照对 RhB 降解率的影响

为了探究 CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂的催化条件,在 CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂质量浓度为 1000 mg/L、RhB 质量浓度为 20 mg/L 的条件下,设计了通风和光照的对比实验,结果如图 13 所示。

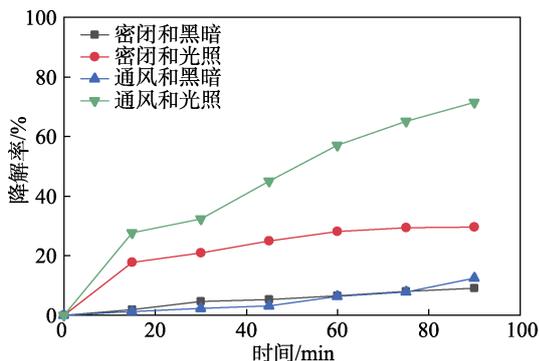


图 13 通风和光照对 RhB 降解率的影响

Fig. 13 Effect of ventilation and light irradiation on degradation rate of RhB

由图 13 可知,在黑暗条件下,无论是密闭还是通风,90 min 时,RhB 的降解率都<10%,说明光照是光催化 RhB 降解的必要条件;在密闭光照条件下,90 min 时,RhB 的降解率只提高至 29%左右,原因是密闭体系中缺少 O₂ 参与降解反应。在通风和光照条件下,RhB 的降解率达到 71.5%。结果表明,RhB 质量浓度的降低是由于光催化的化学反应作用而不仅是颗粒表面的物理吸附。

2.4.4 催化剂质量浓度对 RhB 降解率的影响

探究了不同 CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂质量浓度(分别为 200、600、1000、1400 和 2000 mg/L)对质量浓度为 20 mg/L RhB 降解率的影响,结果如图 14 所示。

由图 14 可知,随着催化剂质量浓度的增加,RhB 降解率大体上逐渐增加。当催化剂质量浓度为 200 和 600 mg/L 时,90 min 时,RhB 的降解率为 32.1%和 52.1%。此时催化剂用量较少,不足以完全乳化水包油乳液且催化剂与底物未完全结合;继续增加催化剂质量浓度至 1000、1400 和 2000 mg/L 时,90 min 时,RhB 的降解率增至 84.2%、84.8%和 85.6%,此时催化剂质量浓度增多,对 RhB 降解率的提高效果变小,这是因为,催化剂对水包油乳液乳化能力和与染料底物结合能力趋于饱和。因此,将催化剂质量浓度控制在 1000 mg/L,这样既能保

证催化剂具有较好的水油乳化能力,又能保证催化剂与底物充分结合,同时还能避免催化剂用量过多导致浪费。

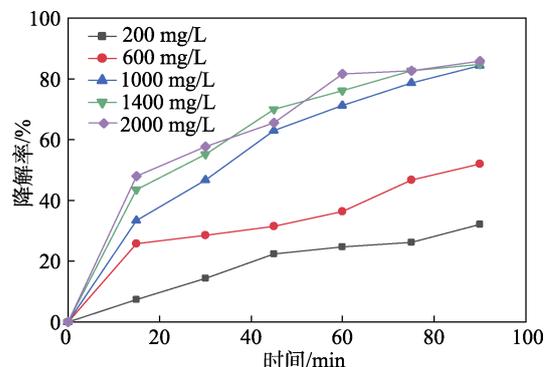


图 14 催化剂质量浓度对 RhB 降解率的影响

Fig. 14 Effect of catalyst mass concentration on degradation rate of RhB

2.4.5 不同染料初始质量浓度对 RhB 降解率的影响

在 CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂质量浓度为 1000 mg/L 条件下,探究了 RhB 不同初始质量浓度(10、20、30、40 和 50 mg/L)对其降解率的影响,结果如图 15 所示。

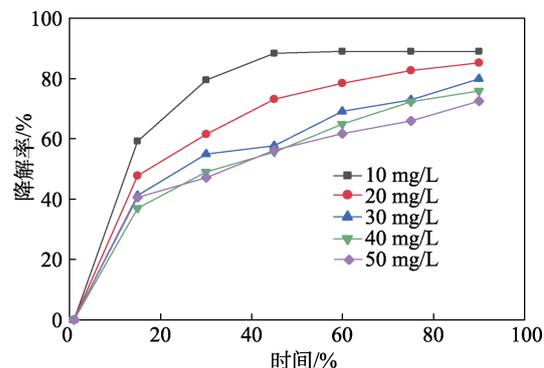


图 15 RhB 不同初始质量浓度对其降解率的影响

Fig. 15 Effect of different initial mass concentration of RhB on its degradation rate

由图 15 可知,RhB 初始质量浓度为 10 mg/L 时,RhB 降解速率很快,15 min 时 RhB 降解率达到了 60.0%,RhB 最终降解率为 89.1%;当 RhB 初始质量浓度为 20 mg/L 时,RhB 最终降解率为 85.2%;当 RhB 初始质量浓度为 40 和 50 mg/L 时,90 min 时 RhB 降解率稳定在 70%左右。随着 RhB 初始质量浓度的增加,催化速率明显降低,RhB 降解率也随之降低,这可能是由于 RhB 质量浓度太高,催化性能达到极限,也可能是 RhB 本身有颜色,质量浓度过高时会减弱光的透过,照射到溶液内部的光较少,从而降低了光催化效率。当 RhB 初始质量浓度过低时,虽然降解速率很快,但会造成催化剂和时间的浪费。实际应用中选择初始质量浓度为 20 mg/L 的 RhB 进行接下来的实验。

2.4.6 不同 H₂O₂ 体积分数对 RhB 降解率的影响

在 CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂质量浓度为 1000 mg/L、RhB 质量浓度为 20 mg/L 的条件下, 探究了不同 H₂O₂ 体积分数 (0、1%、2% 和 3%) 对 RhB 降解率的影响, 结果如图 16 所示。

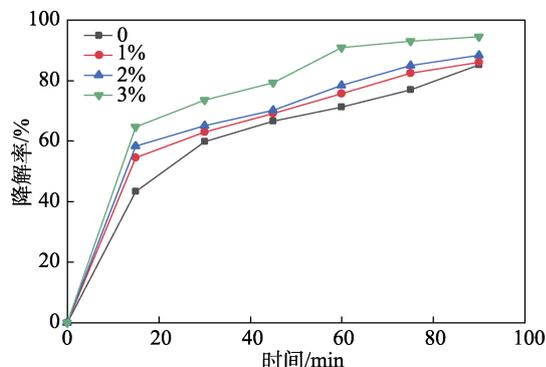


图 16 不同 H₂O₂ 体积分数对 RhB 降解率的影响

Fig.16 Effect of different volume fraction of H₂O₂ on degradation rate of RhB

由图 16 可知, 当体系中没有 H₂O₂ 时, 90 min 时, RhB 的降解率为 85.1%; 随着 H₂O₂ 体积分数的增加, RhB 降解率逐渐提高, 体系中 H₂O₂ 体积分数为 1% 时, RhB 降解速率迅速提高, 90 min 时, RhB 的降解率提高至 86.0%; H₂O₂ 体积分数为 2% 时, 90 min 时, RhB 的降解率提高至 88.4%; 当 H₂O₂ 体积分数为 3% 时, RhB 的降解率在 60 min 时即达到 90.9%, 继续反应, RhB 的降解趋于饱和, 在 90 min 时, 最终降解率提高至 94.6%。因此, 加入 H₂O₂ 能有效提高 RhB 的降解率, 但过高的 H₂O₂ 体积分数虽然导致较高的降解速率和降解率, 但也会造成环境的污染。

2.4.7 催化剂循环使用性能

在 CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂质量浓度为 1000 mg/L、RhB 质量浓度为 20 mg/L, 反应时间 90 min 的条件下, 考察了 CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂的循环使用性能, 结果如图 17 所示。

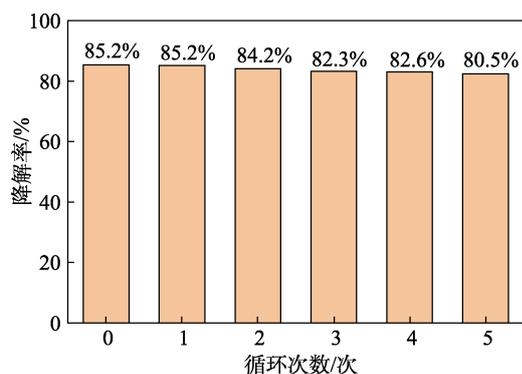


图 17 催化剂的循环使用性能

Fig. 17 Recycling performance of catalyst

由图 17 可知, 第一次循环后, RhB 的降解率为 85.2%, 反应后通过离心破乳的方式将催化剂进行回收, 并分别用无水乙醇和去离子水洗涤 3 次后再次重复实验; 在 5 次循环使用后, RhB 的降解率为 80.5%, 表明 CoPc-SiO₂@PDVB55 Janus 催化剂仍具有良好的稳定性, 可以回收重复利用。

3 结论

将 CoPc 选择性地负载于两亲性雪人状 SiO₂@PDVB Janus 颗粒的亲水一侧, 成功制备了一种分区明显的界面催化剂, 将其作为固体乳化剂和界面催化剂用于乳液界面催化 RhB 的降解, 并探究了不同因素对 RhB 降解率的影响, 结果表明, 所制备 CoPc-SiO₂@PDVB Janus 催化剂具有良好的催化性能和循环使用性。

(1) 基于种子溶胀乳液聚合技术, 成功制备出具有明显分区的两亲性雪人状 SiO₂@PDVB Janus 颗粒, 并将 CoPc 选择性修饰到 SiO₂@PDVB Janus 颗粒的亲水 SiO₂ 一侧, 得到 CoPc-SiO₂@PDVB Janus 催化剂, 通过 SEM 观察到, 催化剂表面存在明显分区; 进一步通过 XPS、EDS、FTIR、TG 测试表征了颗粒;

(2) 将 CoPc-SiO₂@PDVB Janus 催化剂作为固体乳化剂和界面催化剂用于水包油乳液中 RhB 的光催化降解反应中, 分别考察了不同种类催化剂、负载效应、通风和光照、催化剂质量浓度、染料初始质量浓度以及 H₂O₂ 体积分数对 RhB 降解率的影响。结果表明, 该催化剂展现出明显的催化优势, RhB 降解率最高达到 94.6%, 催化剂易于分离回收, 循环 5 次后 RhB 降解率可达 80.5%。

参考文献:

- [1] EWUZIE U, SALIU O D, DULTA K, *et al.* A review on treatment technologies for printing and dyeing wastewater (PDW)[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 50: 103273.
- [2] UDDIN F. Environmental hazard in textile dyeing wastewater from local textile industry[J]. *Cellulose*, 2021, 28(17): 10715-10739.
- [3] SUN W, YANG K. Discussion on printing and dyeing wastewater treatment methods[C]/IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2020, 514(5): 052030.
- [4] JIANG Z, WANG Y, ZHANG X, *et al.* Revealing the hidden performance of metal phthalocyanines for CO₂ reduction electrocatalysis by hybridization with carbon nanotubes[J]. *Nano Research*, 2019, 12: 2330-2334.
- [5] TIAN H Y, WANG K, SHUI Z Y, *et al.* Enhanced CO₂ electroreduction on Co active site of cobalt phthalocyanine by electronic effect[J]. *Materials Letters*, 2022, 310: 131482.
- [6] SZYMCAK J, REBIS T, MIELCAREK J, *et al.* Electrochemical, spectrochemical and catalytic properties of cobalt(II) phthalocyanine regioisomers studies[J]. *Synthetic Metals*, 2022, 283: 116971.
- [7] ZHAO J L, QIU J, GOU X F, *et al.* Iron(III) phthalocyanine chloride-catalyzed oxidation-aromatization of α,β -unsaturated ketones with hydrazine hydrate: Synthesis of 3,5-disubstituted 1H-pyrazoles[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(4): 571-578.

(下转第 2534 页)