

聚合物纤维固载型催化剂的制备与应用研究

滕 娜^{1,2},任清华²,那海宁^{1*},朱 锦^{1*}

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所,宁波市高分子材料重点实验室,宁波 315201;

2. 上海大学理学院化学系,上海 200444)

摘要:发展高活性且可回收的催化剂成为近几十年研究的一个热点,本文系统地介绍了聚合物纤维固载型催化剂的制备技术,并简要阐述了其在各领域中的应用。与传统非聚合物纤维固载型催化剂相比,聚合物纤维固载型催化剂能同时满足高比表面积、易加工成型和易分离等要求,具有高催化活性和优良的循环使用性能。聚合物纤维制备技术和催化剂负载方法的发展,能够显著促进了以聚合物纤维材料为载体的高性能固载型催化剂的进步,在空气净化、污水处理和大型化工生产等领域具有重要的研究意义。

关键词:聚合物纤维; 固载型催化剂; 催化

引言

催化剂是在化学反应里能改变其它物质的化学反应速率,而本身的质量和化学性质在化学反应前后保持不变的一类物质^[1],在现代化学工业中具有极其重要的作用,常用催化剂可呈现为气体、液体或固体。气体与液体催化剂易与反应物混合形成均相体系进行化学反应的催化转化,具有较高的催化活性。然而,正是由于均相催化的这一特点,经常导致催化剂与反应物及产物的分离能力差,阻碍了产物的收集和提纯。为降低催化剂与产物的分离难度,简化产物的收集过程,提高产物收率,研究人员开始考虑将催化剂的活性位点负载于固体载体,制备固载型催化剂。与均相催化体系不同,固载型催化剂的催化活性主要取决于催化活性位点在固体载体表面负载量。一般选用固相载体的比表面积越大,所负载催化活性位点的数量就越多,得到固载型催化剂的催化能力就越强。按照这一思路,超细粉末^[2,3]与介孔材料^[4,5]等比表面积较大的固体载体被分别用于提高催化活性位点的负载量,将所得固载型催化剂用于化学催化反应时,反应的催化效率和产物产率由此得到了明显提升^[2]。

尽管高比表面积固体载体的利用一定程度上能缓解催化活性提升与催化产物分离间的矛盾,但是固体载体尺寸的持续减小最终还是会增加固载型催化剂与产物的分离难度,不可避免地导致产物产率的降低。此外,小尺寸的固体载体使固载型催化剂丧失了可加工性,难以被直接用于催化反应器关键组件的制备。因此,只有开发出一种兼具高比表面积、可加工成型且易分离等性能的新型固体载体,才能真正满足化学工业催化转化对高活性固载型催化剂及高性能催化反应器制造的要求。

聚合物纤维(尤其是超细级纤维)具有比表面积大、二次加工简单、分离回收方便等优点,完全符合固载型催化剂载体的设计制备条件。近年来,随着聚合物纤维制备技术的逐渐发展^[6~9],已能充分实现各类聚合物纤维材料形貌尺寸的可调可控,显著促进了以聚合物纤维材料为载体的高性能固载型催化剂进步,在化工生产、污水处理、生物转化等领域展现出良好的应用前景。

本文将系统地介绍聚合物纤维固载型催化剂的制备技术,并简要阐述了聚合物纤维固载型催化剂在各领域中的应用。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.08.004

收稿:2014-12-22;修回:2015-03-06;

基金项目:国家自然科学基金(51403224);

作者简介:滕娜(1990—),女,硕士研究生,主要研究方向为固载型催化及其在纤维素水解中的应用;

* 通讯联系人,E-mail: nahaining@nimte.ac.cn; jzhu@nimte.ac.cn.

1 催化剂活性位点的固载

1.1 浸渍法

浸渍法是将聚合物纤维载体置于含有催化剂的液体中一段时间,再经干燥使催化剂吸附于载体表面,制备聚合物纤维固载型催化剂的技术。

Han 等^[10]曾把聚酯纤维浸渍在含有 TiO_2 的悬浮液中,搅拌 30min,然后干燥 15min 得到聚酯纤维固载型 TiO_2 催化剂,所得催化剂具有良好的光催化活性。浸渍法制备聚合物纤维固载型催化剂的过程对设备的要求低,且兼具操作简便和绿色环保等优点,是一种比较经济实用的方法。然而,催化剂颗粒在干燥的过程中易团聚,降低了催化剂的比表面积,在一定程度上弱化了催化剂的催化能力。

1.2 气相沉积法

为增大催化剂的分散程度,利用物理作用(对催化剂固体蒸发、辉光放电、弧光放电等)或化学作用(催化活性物质前驱体气态间的化学反应)获得催化剂粒子并沉积在纤维载体表面形成薄膜的方法开始被广泛应用于研究中。

Han 等^[10]将溅射法用于 TiO_2 在聚酯纤维上的负载,得到了 TiO_2 均匀分散的固载型催化剂,此催化剂对气态甲醛的去除效率($92.86\% \pm 2.58\%$)明显高于由浸渍法制备的固载型催化剂($75.28\% \pm 3.13\%$)。而且连续震荡 72h 后, TiO_2 的损失仍低于 3.6%,这种方法经济有效,在室内空气净化中的应用中有很好的前景。研究表明,气相沉积法可在聚合物纤维载体上固载高纯度的、亚纳米厚的催化剂薄膜。但是溅射法中溅射电流、溅射气压、载体温度及载体角度等参数都会影响沉积膜的厚度,化学气相沉积法中反应室内的压力、载体的温度、气体的流动速率及一种气体相对于另一种气体的比率等参数也会影响沉积膜的厚度,使聚合物载体上催化剂薄膜的厚度不够精确。

1.3 原子层沉积法

为了精确控制纤维固载型催化剂中催化剂薄膜的厚度,原子层沉积法被广泛应用于催化剂的固载。它是一种可以将含有催化活性的物质以单原子膜形式一层一层地镀在纤维载体表面的方法。2012 年,Kayaci 等^[11]利用静电纺丝和原子层沉积法制备了尼龙 6,6-氧化锌核壳结构弹性纳米纤维垫。他们发现尼龙 6,6 纤维的直径较小时,催化活性较高,这可能与较大的比表面积有关;而且重复使用两次后,纤维的弹性和催化活性几乎没有降低。这种具有优异的光催化活性及结构稳定性和弹性的催化剂有望用于废水中有机污染物的处理。Gong 等^[12]将通过原子层沉积法制备的聚对苯二甲酸丁二醇酯纤维固载型 ZnO 在 $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 的混合溶液中进一步水热处理,得到具有较高光催化活性的负载 ZnO 纳米棒的聚合物纤维垫,其 2h 内对水溶液中有机染料的降解率达到 90%,且使用过的聚合物纤维垫可以直接重复使用,并不需要额外的颗粒恢复处理。

原子层沉积制备聚合物纤维固载型催化剂展现了沉积参数(厚度、成份和结构)的高度可控型、优异的沉积均匀性和一致性等优点^[13,14]。另外,和 CVD 相比,原子层沉积过程中温度较低,特别适用于温度敏感的聚合物纤维载体。但是原子层沉积法通过弱界面结合力将催化剂固载在载体上,难以形成稳定连接,催化剂易脱落,不仅使产物的纯化变得困难,还降低了固载型催化剂的重复使用性能。

1.4 化学接枝法

化学接枝法是通过化学键在聚合物纤维载体表面接上不同效能的催化基团或催化剂的方法,此方法所得催化剂的稳定性较高。

2002 年,Jia 等^[15]将 α -胰凝乳蛋白酶接枝在功能化的聚苯乙烯纳米纤维上。研究发现,不管是在水溶液中还是悬浮在有机溶剂中,所得纳米纤维固载酶的活性都较高,这一点很重要,因为先前研究的大部分固载酶只在水溶液或有机溶剂中有较高的催化活性。另外,酶与载体的共价结合减少了酶的结构变性、提高了酶的储存稳定性,此固载酶在甲醇中的半衰期是天然酶的 18 倍。Li 等^[16]通过脲化反应将念

珠菌藿香中的脂肪酶接枝在聚丙烯腈纳米纤维上。制备的固定化酶具有较好的储存稳定性,30℃下在缓冲液中储存 20 天,仍具有 95% 的催化活性,而自由酶只有 20% 的催化活性。脲化反应也被 Xu 等^[17]用于制备具有较高操作稳定性和储存稳定性的漆酶-聚丙烯腈纳米纤维薄膜。所得固载酶可用于去除水溶液中的 2,4,6-三氯酚,且储存稳定性是自由酶的 4.6 倍。2010 年, Lee 等^[18]以聚苯乙烯(PS)和马来酸酐(PSMA)的混合液为纺丝液,通过电纺制备了 PS-PSMA 纳米纤维,并利用纤维表面马来酸酐基团与酶分子表面伯胺残基的共价结合作用,将胰蛋白酶固载在 PS-PSMA 纳米纤维上。制备的固载酶具有高稳定性且对 *N*- α -苯甲酰-L-精氨酸-对硝基苯胺的水解具有较高催化活性。辣根过氧化物酶(HRP)也被 Xu 等^[19]通过化学接枝法固载在甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸乙酯共聚物(PMMA CEA)纤维薄膜上。所得固载酶(HRP-PFM)对双酚 A 的去除效率(93%)远远大于自由 HRP 和 PMMA CEA 纤维薄膜单独存在时的去除效率(分别为 61% 和 42%)。而且,储存 18 天后,此固载酶仍保持 95% 的酶活性,同样条件下自由 HRP 仅有 25% 的酶活性。HRP-PFM 的操作稳定性也高于其它固载型 HRP, HRP-PFM 六个循环后仍有 50% 的活性,相比之下,大孔甲基丙烯酸缩水甘油酯基共聚物固载型 HRP 四个循环后的活性仅剩 45%^[20]。所以, HRP-PFM 在污水处理领域具有很大的应用前景。2013 年, Lee 等^[21]仅通过紫外光照射有机催化剂浸渍过的尼龙织物载体,制备了具有优异的催化活性、选择性、循环使用性及稳定性的尼龙织物固载型有机催化剂,在化学合成领域具有重要应用价值。

化学接枝法通过化学键将催化剂固载在聚合物纤维载体上,因此提高了催化剂在聚合物纤维表面的连接稳定性,不仅使固载型催化剂具有良好的循环使用性能,还提高了其储存稳定性。但是这种方法需要载体表面含有一些可转化为反应基团的官能团,因此大大限制了聚合物载体的选择范围。

1.5 层-层自组装法

层-层自组装法是借助各层膜材料分子间的弱相互作用(如静电引力、氢键、配位键等),使不同层在聚合物纤维载体上自发缔合并形成薄膜的方法。这种方法对载体的选取并无特殊限制,只需将载体表面预处理,使其具有亲水性或疏水性、带正电荷或带负电荷。早在 1999 年, Kovtyukhova 等^[22]已经利用静电层层自组装法,以 Si 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 为基板,制备了超细 TiO_2 /聚合物复合薄膜。2009 年, Chen 等^[23]以聚丙烯腈纤维垫为载体,借助聚阴离子-聚异羟肟酸(PHA)和聚阳离子-聚 *N*-乙基胍(PVG)间的静电相互作用制备了对二异丙基氟磷酸(DFP)有较高水解活性的纤维固载型 PHA 催化剂,所得催化剂还具有较强的杀菌能力和透气性,在防护服和防毒面具制造领域具有很大的应用前景。层层自组装法也被 Lee 等^[24]用于在二甲基硅氧烷与醚酰亚胺的无规嵌段共聚物(PSEI)纳米纤维上覆盖 TiO_2 层,得到的纤维负载型催化剂对烯丙醇的降解具有较高的光催化活性。另外,层层自组装法也可用于纤维固载酶的制备, Huang 等^[25]利用带正电的壳聚糖与带负电的过氧化氢酶间的静电作用将过氧化氢酶沉积在电纺纤维素纳米纤维垫上,这种固载酶对过氧化氢的分解具有较高的催化活性,大大减少了过氧化氢诱导的细胞损伤,在生物医学领域具有潜在的应用价值。这种制备纤维固载型催化剂的方法操作简单、条件温和。而且,对载体的选取并无特殊限制,广泛适用于各种聚合物纤维载体材料。

另一类纤维固载型催化剂的制备方法是:先制备催化剂或其前驱体与载体的纺丝液,再进行纺丝,有时还需要还原等进一步的后处理将催化剂的前驱体转化为催化剂。Yun 等^[26]利用静电纺丝技术,以聚乙烯醇(PVA)、聚 *N*, *N*-二甲基丙烯酰胺(PDMPAA)和 TiO_2 分散液的混合溶液为纺丝液,制备了用于高效处理酸性废水的 TiO_2 固载的 pH 敏感型 PVA/PDMPAA 复合纳米纤维。研究发现超声时间越长, TiO_2 的分散性越好,催化活性越高。为了提高催化剂的分散性, Demir 等^[27]以丙烯腈与丙烯酸的共聚物(PAN-AA)和 PdCl_2 的均相溶液为纺丝液,通过静电纺丝、还原,制备了球形 Pd 纳米粒子均匀负载的 PAN-AA 纳米纤维,所得催化剂对 3, 7-二甲基辛-6-烯-1-炔-3-醇选择性脱氢的催化效率是 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 4.5 倍。

2 结论与展望

在污水和空气中有机物降解及化工生产中有机反应催化等领域,聚合物纤维固载型催化剂可以同时

满足高比表面积、易加工成型和易分离等要求,具有高催化活性和优良的循环使用性能,所以聚合物纤维固载型催化剂成为研究的热点。聚合物纤维制备技术的发展,已能充分实现各类聚合物纤维材料形貌尺寸的可调可控;催化剂负载方法的进步,使催化剂负载量高度可控、分布更加均匀、稳定性和活性更高,因此显著促进了以聚合物纤维材料为载体的高性能固载型催化剂的进步,在化工生产、污水处理、空气净化等领域展现出良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Kotz J C, Treichel P M, Townsend J R. Chemistry and Chemical Reactivity. 8. Boston: Cengage Learning, 2011, 695~697.
- [2] Kim K J, Ahn H G. Appl Catal B: Environ, 2009, 91(1): 308~318.
- [3] Starodubtseva E V, Vinogradov M G, Turova O V, Bumagin N A, Rakov E G, Sokolov V I. Catal Commun, 2009, 10(10): 1441~1442.
- [4] Părvulescu V I, Coman S M, Candu N, Haskouri J E, Beltrán D, Amorós P. J Mater Sci, 2009, 44(24): 6693~6700.
- [5] Szegedi Á, Popova M, Minchev C. J Mater Sci, 2009, 44(24): 6710~6716.
- [6] Wang D L, Li K, Teo W K. J Membr Sci, 1999, 163(2): 211~220.
- [7] Theron A, Zussman E, Yarin A L. Nanotechnology, 2001, 12(3): 384~390.
- [8] Li D, Xia Y N. Nano Lett, 2004, 4(5): 933~938.
- [9] Moghe A K, Gupta B S. Polym Rev, 2008, 48(2): 353~377.
- [10] Han Z N, Chang V W C, Zhang L, Tse M S, Tan O K, Hildemann L M. Aerosol Air Qual Res, 2012, 12(6): 1327~1335.
- [11] Kayaci F, Ozgit-Akgun C, Donmez I, Biyikli N, Uyar T. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(11): 6185~6194.
- [12] Gong B, Peng Q, Na J S, Parsons G N. Appl Catal A: Gen, 2011, 407(1): 211~216.
- [13] Peng Q, Sun X Y, Spagnola J C, Hyde G K, Spontak R J, Parsons G N. Nano Lett, 2007, 7(3): 719~722.
- [14] Kim G M, Lee S M, Michler G H, Roggendorf H, Gösele U, Knez M. Chem Mater, 2008, 20(9): 3085~3091.
- [15] Jia H F, Zhu G Y, Vugrinovich B, Kataphinan W, Reneker D H, Wang P. Biotechnol Progr, 2002, 18(5): 1027~1032.
- [16] Li S F, Chen J P, Wu W T. J Mol Catal B: Enzym, 2007, 47(3): 117~124.
- [17] Xu R, Chi C L, Li F T, Zhang B R. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(23): 12554~12560.
- [18] Lee S M, Nair S, Ahn H K, Kim B S, Jun S H, An H J, Hsiao E, Kim S H, Koo Y M, Kim J. Enzyme Microb Technol, 2010, 47(5): 216~221.
- [19] Xu R, Chi C L, Li F T, Zhang B R. Bioresour Technol, 2013, 149: 111~116.
- [20] Prodanović O, Prokopijević M, Spasojević D, Stojanović Ž, Radotić K, Knežević-Jugović Z D, Prodanović R. Appl Biochem Biotechnol, 2012, 168(5): 1288~1301.
- [21] Lee J W, Mayer-Gall T, Opwis K, Song C E, Gutmann J S, List B. Science, 2013, 341(6151): 1225~1229.
- [22] Kovtyukhova N, Ollivier P J, Chizhik S, Dubravin A, Buzaneva E, Gorchinskiy A, Marchenko A, Smirnova N. Thin Solid Films, 1999, 337(1): 166~170.
- [23] Chen L, Bromberg L, Lee J A, Zhang H, Schreuder-Gibson H, Gibson P, Walker J, Hammond P T, Hatton T A, Rutledge G C. Chem Mater, 2010, 22(4): 1429~1436.
- [24] Lee J A, Krogman K C, Ma M L, Hill R M, Hammond P T, Rutledge G C. Adv Mater, 2009, 21(12): 1252~1256.
- [25] Huang R, Deng H B, Cai T J, Zhan Y F, Wang X K, Chen X X, Ji A L, Li X Y. J Biomed Nanotechnol, 2014, 10(7): 1346~1358.
- [26] Yun J, Jin D, Lee Y S, Kim H I. Mater Lett, 2010, 64(22): 2431~2434.
- [27] Demir M M, Gulgun M A, Menciloglu Y Z. Macromolecules, 2004, 37(5): 1787~1792.

Preparation and Application of Polymer Fibers Immobilized Catalysts

TENG Na^{1,2}, REN Qing-hua², NA Hai-ning^{1*}, ZHU Jin^{1*}

(1. *Ningbo Key Laboratory of Polymer Materials, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;*

2. *Department of Chemistry College of Science, Shang University, Shanghai 200444, China*)

Abstract: The development of highly active and recoverable catalysts has been the subject of research in recent decades. A systematic introduction of techniques for preparing polymer fibers immobilized catalysts, and a brief description of the it's application are discussed. Compared with conventional non-polymer fibers immobilized catalysts, polymer fibers immobilized catalysts can meet high specific surface area, easy processing, easy separation and so on, and therefore possess a high catalytic activity and excellent cycle performance. Advances in techniques for preparing polymer fibers and methods for immobilizing catalysts significantly promote the progress of high-performance immobilized catalysts with polymer fibers for the carriers, so that the catalysts will exhibit important significance in air purification, sewage treatment, large-scale chemical production and other fields.

Key words: Polymer fibers; Immobilized catalyst; Catalyze