

聚苯胺@膨胀石墨复合材料的吸附性能研究

刘富晨,陶玉仑*,孙宇,王昊楠

(安徽理工大学 材料科学与工程学院,安徽 淮南 200235)

摘要:为了消除染料对环境的污染,使用 4 种酸、膨胀石墨(GIC)为掺杂剂,过硫酸铵为氧化剂,采用原位聚合法制备了聚苯胺/膨胀石墨复合材料吸附剂。利用紫外、SEM 等手段对材料进行表征。结果表明,成功制备具有纳米棒状结构材料。使用聚苯胺/膨胀石墨复合材料进行吸附实验,研究了吸附剂质量、温度、pH 等因素对吸附条件的影响。吸附实验表明对染料的去除率达到 95%以上。吸附动力学曲线表明吸附过程符合准二级动力学,以化学吸附为主。

关键词:吸附;聚苯胺;复合材料;化学吸附;吸附动力学

中图分类号:TS244 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2024)12-0071-05

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0340

Adsorption Properties of Polyaniline@Expanded Graphite Composites LIU Fu-chen,TAO Yu-lun*,SUN Yu,WANG Hao-nan
(School of Material Science and Engineering,Anhui University of Science and Technology,Huainan 200235,China)

Abstract:In order to eliminate the environmental pollution caused by dyes,the adsorbent of polyaniline/expanded graphite composite was prepared by in-situ polymerization using four kinds of acids,expanded graphite (GIC) as dopant and ammonium persulfate as oxidant.The materials were characterized by UV and SEM.The results showed that the material was successfully prepared and had a nanorod-like structure.The adsorption experiments of polyaniline/expanded graphite composites were carried out to study the effects of adsorbent quality,temperature,pH value and other factors on the adsorption conditions.The adsorption experiment showed that the removal rate of dye was over 95%.The adsorption kinetic curves indicated that the adsorption process was consistent with quasi-secondary kinetics and is dominated by chemisorption.

Key words:adsorption;polyaniline;composite materials;chemisorption;adsorption kinetics

过去十年,各行各业产生的大量的废水对环境带来了巨大的影响,饮用了被有机染料污染后的水源会使有毒物质在人体内富集,损害身体健康,造成巨大危害^[1]。根据目前已有的研究,染料的处理通常有光催化法、电解法、膜分离法等^[2,3]。这些方法对有机染料的去除能力较强,但是对于技术的要求较高,很难实现大规模的生产。因此,开发一种有效处理染料且成本较为低廉的方法很重要。

近年来,聚苯胺由于光电性能优异、比表面积大,制备简单等优点受到了广泛关注。其特殊的纳米纤维棒状形貌以及导电率可调使其不仅在超级电容器上得到了应用,而且在吸附材料上也得到了广泛应用^[4]。聚苯胺表面含氮官能团通过静电作用与染料分子结合达到吸附作用。在本研究中,使用原位聚合法将聚苯胺与另一种多孔材料膨胀石墨进行复合。研究了吸附剂质量、温度、pH 等因素对吸附条件的影响。吸附实验表明对染料的去除率达到 95%以上,制备的复合材料对刚果红以及亚甲基蓝两种染料有着较好的吸附效果。吸附过程符合准二级动力学,表明吸附过程

属于化学吸附。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

JJ-1 型磁力电动搅拌机(金坛市富华仪器有限公司);MH280S 型超声振荡器(常州普天仪器制造有限公司);DF-101S5L 型磁力搅拌水浴锅(湖南力辰仪器科技有限公司);JJ224BC 型电子天平(沈阳龙腾电子有限公司);SHZ-D 型循环水式真空泵(上海凌科实验发展有限公司);DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);UV5500-PC 型紫外-可见分光光度计(上海元析仪器有限责任公司);TESCAN MIRA

收稿日期:2024-06-20;网络首发日期:2024-08-01

基金项目:安徽省高校优秀青年人才项目(gxyqZD2019026)。

作者简介:刘富晨(1998-),男,安徽淮北人,硕士生,主要研究方向为高分子材料聚苯胺。

通讯作者:陶玉仑,E-mail:williamtao795322@163.com。

引用本文:刘富晨,陶玉仑,孙宇,等.聚苯胺@膨胀石墨复合材料的吸附性能研究[J].化学试剂,2024,46(12):71-75。

LMS 型扫描电子显微镜(泰思肯(中国)有限公司)。

苯胺(C_6H_7N)、过硫酸铵($(NH_4)_2S_2O_8$)、对甲苯磺酸($p-CH_3C_6H_4SO_3H$)、盐酸(HCl)、一水合柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)、乙酸(CH_3COOH) (上海阿拉丁生化科技股份有限公司);膨胀石墨(GIC, 南京格瑞发碳材料有限公司);刚果红($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$)、亚甲基蓝($C_{16}H_{18}ClN_3S$) (上海源叶生物科技有限公司);所用试剂均为分析纯。

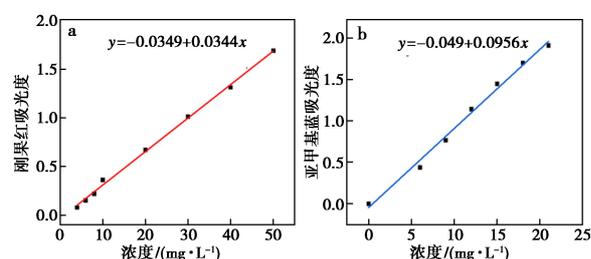
1.2 实验方法

1.2.1 聚苯胺(PANI)@膨胀石墨(GIC)材料合成

分别称取质量比为 1:1 的对甲苯磺酸(TsOH)与苯胺、质量比为 1:1 的柠檬酸(CA)与苯胺、质量比为 1:1 的醋酸(AC)与苯胺、质量比为 1:1 的盐酸(HCl)与苯胺置于 4 个烧杯中,加入去离子水,配制成 150 mL 酸溶液,充分搅拌混合均匀。分别命名为 TsOH-PANI@GIC、CA-PANI@GIC、AC-PANI@GIC 和 HCl-PANI@GIC。称取苯胺质量分数 1% 的膨胀石墨,加入苯胺酸溶液中,混合均匀。随后以 60 滴/min 的速度逐滴滴加过硫酸铵溶液。在 0 °C 冰水浴条件下搅拌聚合 10 h。反应结束后使用去离子水和乙醇交替抽滤,直至下清液澄清,得到滤饼。将滤饼置于 70 °C 烘箱中烘干后研磨备用。

1.2.2 染料标准曲线测定

配制 50 mg/L 的刚果红、30 mg/L 的亚甲基蓝,通过稀释,得到一系列浓度梯度的染料溶液。绘制浓度与吸光度关系得到标准曲线如图 1 所示。



a.刚果红;b.亚甲基蓝

图 1 标准曲线

Fig.1 Standard curve

1.2.3 吸附剂质量对吸附性能的影响

配制 50 mL (50 mg/L) 的刚果红、50 mL (30 mg/L) 亚甲基蓝溶液,分别加入 10~35 mg 等质量梯度的 4 种酸掺杂的 PANI@GIC 复合材料,混合均匀后置于 40 °C 水浴加热锅中进行吸附实验,吸

附时间为 60 min。随后使用胶头滴管取上清液于离心机中,5 min 后置于石英比色皿中测量吸光度,依据标准曲线计算去除率、吸附量。

1.2.4 吸附温度对吸附性能的影响

配制 50 mL (50 mg/L) 的刚果红、50 mL (30 mg/L) 亚甲基蓝溶液。加入 25 mg 的 4 种酸掺杂的 PANI@GIC 复合材料,混合均匀后置于水浴加热锅中进行吸附实验。吸附 60 min 后,依据标准曲线计算去除率、吸附量。

1.2.5 吸附 pH 环境对吸附性能的影响

在上述实验的经验上,保持吸附时间与吸附剂质量处于最佳条件,研究 pH 的变化对吸附量以及吸附效率的影响。配制 50 mL (50 mg/L) 的刚果红、50 mL (30 mg/L) 亚甲基蓝溶液。使用氢氧化钠和盐酸调控 pH 值。分别加入 25 mg 这 4 种酸掺杂的 PANI@GIC 复合材料,混合均匀后置于 40 °C 水浴加热锅中进行吸附实验,吸附时间为 60 min,随后依据标准曲线计算去除率、吸附量。

1.2.6 吸附时间对吸附性能的影响

在其他条件都不变的情况下,使用 0.02 g 这 4 种酸掺杂的吸附剂,吸附 50 mL (50 mg/L) 刚果红。使用 0.01 g 这 4 种酸掺杂的吸附剂,吸附 50 mL (30 mg/L) 亚甲基蓝。pH 环境均为上述实验的最佳值。温度控制在 40 °C,使用磁力搅拌器进行搅拌吸附,每隔 5 min 取溶液上清液离心后测定其吸光度,探究吸附时间对吸附量的影响。为了更好地描述随着时间变化吸附量的变化情况。使用了准一级动力学模型、准二级动力学模型分析吸附过程。

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺@膨胀石墨紫外光谱

图 2 所示为 4 种酸掺杂的 PANI@GIC 复合材料在醇溶液中的紫外-可见光谱图。从图中可以看出在波长为 210、455 nm 左右出现了两个较

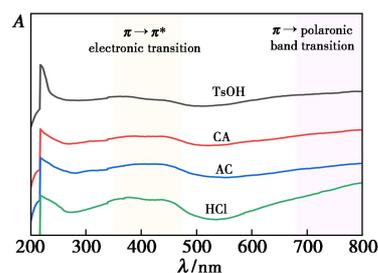


图 2 PANI@GIC 紫外光谱

Fig.2 PANI@GIC UV Spectroscopy

为明显的特征吸收带。这分别对应着苯环上共轭键 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁^[5] 和 $\pi \rightarrow$ 极子带的跃迁。

2.2 X 射线衍射图

图 3 所示为 4 种酸掺杂的 PANI@ GIC X 射线衍射图。从图中可以看出在 $2\theta=6.4^\circ$ 处出现了较强的衍射峰,该峰主要归因于与主链相邻处掺杂的酸与氮原子之间的周期性间距。说明掺杂离子有序程度较高,导电率较高。同时在 $2\theta=20^\circ$ 、 25° 和 26.5° 处都出现了非常明显的衍射峰^[6]。与标准 PDF 卡片进行比较,结果表明在 $2\theta=20^\circ$ 处的衍射峰对应为 (020) 晶面,与周期性平行于聚合物链的基团有关。 $2\theta=25^\circ$ 处的衍射峰对应为 (200) 晶面,与周期性垂直于聚合物链基团有关,表明聚苯胺分子链的间距,说明制备的材料无定形。这些衍射峰是属于 PANI 的特征峰。在 $2\theta=26.5^\circ$ 出现了膨胀石墨的特征峰。因此,PANI@ GIC 复合材料成功制备,且复合材料的晶体结构不会随着掺杂酸种类的变化产生较大的改变。

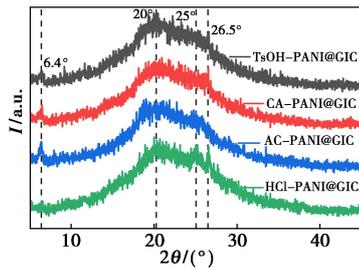
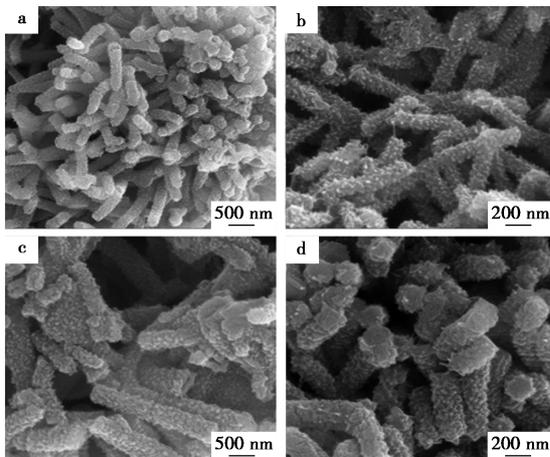


图 3 PANI@ GIC X 射线衍射图

Fig.3 PANI@ GIC X-ray diffraction pattern

2.3 SEM

图 4 为 4 种酸掺杂的 PANI/GIC 复合材料的



a.TsOH-PANI@ GIC;b.CA-PANI@ GIC;c.AC-PANI@ GIC;
d.HCl-PANI@ GIC

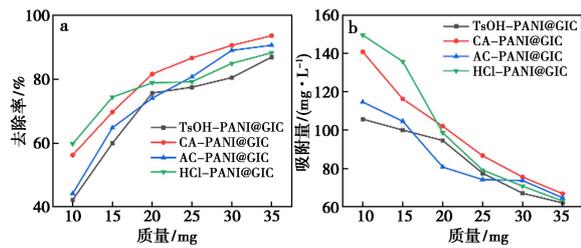
图 4 PANI@ GIC 扫描电子显微镜图

Fig.4 SEM images of PANI@ GIC

扫描电镜图片。从图中可以看出合成的复合材料呈现出棒状^[7-9],纳米纤维棒长度在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 之间。这种特殊的结构可以提升其表面积。增大染料分子与聚苯胺的接触面积,提升吸附效果。

2.4 吸附剂质量对吸附性能的影响

图 5、6 为随着吸附剂质量提升,4 种酸掺杂的 PANI@ GIC 复合材料对刚果红和亚甲基蓝的去除率以及吸附量变化情况。当吸附剂质量较低时,吸附剂表面吸附位点数目较少,因此吸附效率较低。然而吸附位点利用效率较高,因此吸附量高。随着吸附剂质量从 10 mg 增加到 35 mg,吸附剂质量提升,活性位点的数目增多,吸附效率增加,但是超过一定量后不再增加^[10]。吸附量随着吸附剂质量的增加逐渐较小,这可能与材料表面的吸附位点的利用率降低有关,部分吸附位点没有得到充分利用。为了更符合实际应用中对于成本的考虑,在后续的研究中控制吸附剂的质量为 25 mg。

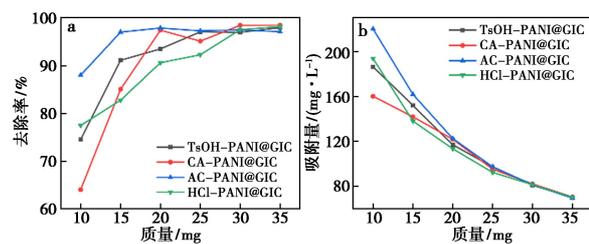


a.去除率;b.吸附量

图 5 吸附剂质量对 PANI@ GIC 刚果红的影响

Fig.5 Effect of adsorbent quality on PANI@ GIC

Congo red



a.去除率;b.吸附量

图 6 吸附剂质量对 PANI@ GIC 亚甲基蓝的影响

Fig.6 Effect of adsorbent quality on PANI@ GIC

methylene blue

2.5 吸附温度对吸附性能的影响

图 7、8 为随着吸附环境温度的提升,4 种酸掺杂的 PANI@ GIC 复合材料对刚果红和亚甲基蓝的去除率以及吸附量变化情况。对于刚果红的吸附,随着温度从 20°C 提升到 60°C ,去除率以及吸附量逐渐提升。随着温度的提升,分子热运动

程度加快,染料分子扩散运动增快,更易于与吸附剂上的吸附位点结合,因此去除率以及吸附量提升。但是,当温度继续上升,在 60 °C 时,PANI@GIC 复合材料吸附剂去除率以及吸附量下降,这可能是由于吸附剂的结构遭到破坏。相比于其他酸,盐酸掺杂的 PANI@GIC 复合材料受温度影响更大,这可能是由于盐酸掺杂的复合材料在温度较高时盐酸有一定的挥发,导致合成的聚苯胺复合材料结构被破坏。从图 7 中可以看出在 60 °C 时,AC-PANI@GIC 对刚果红去除率以及吸附量最高。而对于亚甲基蓝,当温度从 20 °C 提升到 40 °C,去除率以及吸附量逐渐提升。继续提升到 60 °C 后,吸附去除率以及吸附量下降。从图 8 中可以看出,50 °C 时 TsOH-PANI@GIC 对亚甲基蓝去除率以及吸附量最高。

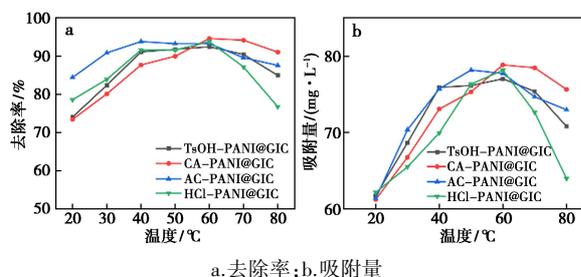


图 7 温度对 PANI@GIC 刚果红的影响

Fig.7 Effect of temperature on PANI@GIC Congo red

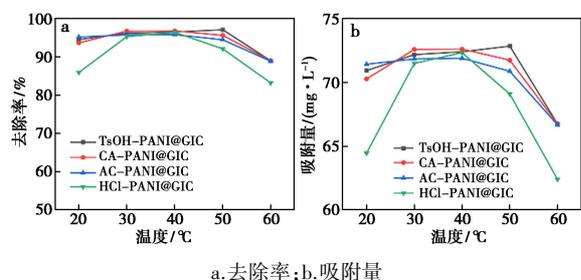


图 8 温度对 PANI@GIC 亚甲基蓝的影响

Fig.8 Effect of temperature on PANI@GIC methylene blue

2.6 吸附 pH 环境对吸附性能的影响

图 9、10 为随着 pH 变化,4 种酸掺杂的 PANI@GIC 复合材料对刚果红和亚甲基蓝的去除率以及吸附量变化情况。从图 9 中可以看出,pH 在 7~10 之间变化时对刚果红吸附效率以及吸附量的影响较小,此时去除率和吸附量较高。当 pH>10 时,对刚果红的吸附量和去除效率急剧下降。而对于亚甲基蓝的吸附,当 pH 在 7~10 之间变化时对亚甲基蓝吸附效率以及吸附量的影响较小,此时去除率和吸附量较低。而当 pH>10 时,对亚甲基蓝的吸附量和去除效率急剧上升。这可能是

因为在 pH 在 7~10 之间时,PANI@GIC 复合材料表面带正电荷,与阴离子染料刚果红相互吸引,与阳离子染料亚甲基蓝相互排斥^[11-14]。在 pH 10~12 时,PANI@GIC 复合材料表面带负电荷,与阴离子染料刚果红相互排斥,而与阳离子染料亚甲基蓝分子因为静电作用相互吸引^[15,16]。即使是在 pH 较高,染料中含有大量的氢氧根离子的情况下,吸附效率仍然能维持在较高水平,去除率在 95% 以上。这表明吸附剂对亚甲基蓝的吸附在恶劣条件下依旧稳定。

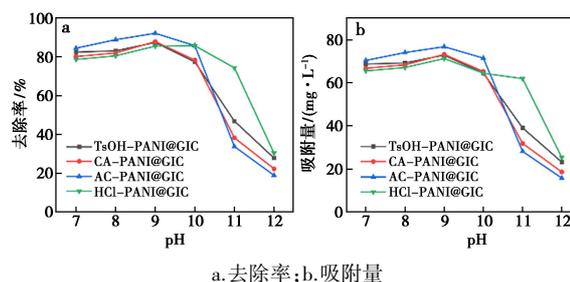


图 9 pH 对 PANI@GIC 刚果红的影响

Fig.9 Effect of pH on PANI@GIC Congo red

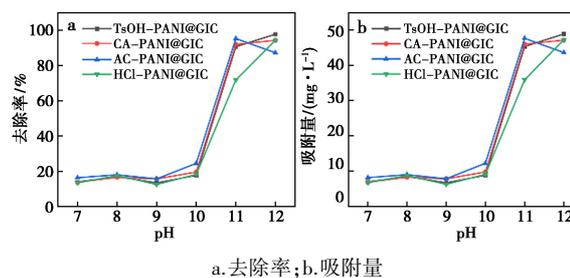


图 10 pH 对 PANI@GIC 亚甲基蓝的影响

Fig.10 Effect of pH on PANI@GIC methylene blue

2.7 吸附时间对吸附性能的影响

图 11、12 为时间对 4 种酸掺杂的 PANI@GIC 复合材料刚果红和亚甲基蓝吸附量的影响。5~20 min 时,吸附剂对刚果红和亚甲基蓝的吸附速率较快,这是由于吸附初期吸附剂的吸附位点较多^[17]。20~30 min 时,吸附逐渐趋于饱和,吸附速率降低最终保持稳定。4 种酸掺杂的复合材料

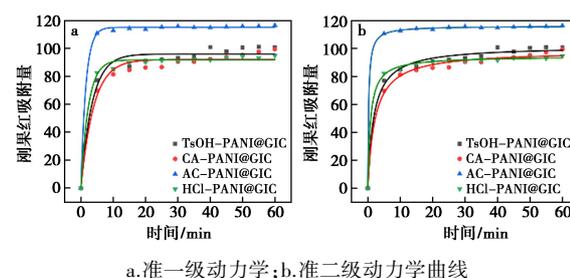
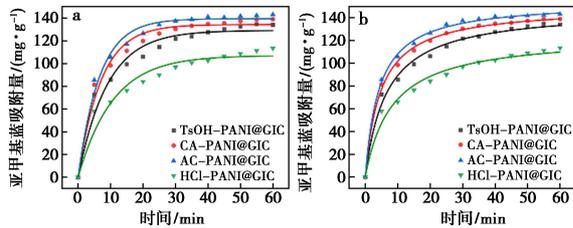


图 11 时间对 PANI@GIC 刚果红吸附量的影响

Fig.11 Effect of time on the adsorption of PANI@GIC Congo red

的准一阶动力学相关系数分别为 0.966 9、0.980 3、0.985 4 和 0.954 9。准二阶动力学相关系数分别为 0.991 3、0.997 7、0.998 1 和 0.983 0。这说明吸附过程更加符合准二级动力学,吸附过程以化学吸附为主^[18-21]。



a.准一级动力学;b.准二级动力学曲线

图 12 时间对 PANI@GIC 亚甲基蓝吸附量的影响

Fig.12 Effect of time on the adsorption of PANI@GIC methylene blue

3 结论

本文使用原位聚合法成功制备了 4 种酸掺杂的 PANI@GIC 复合材料。研究了吸附剂质量、温度等因素对吸附量以及吸附效果的影响。结果表明,在考虑实际应用的情况下,25 mg AC-PANI@GIC 吸附在 60 °C、pH 9 时对刚果红吸附效果最好。25 mg AC-PANI@GIC 吸附在 40 °C、pH 11 时对亚甲基蓝吸附效果最好。吸附过程满足准二级动力学曲线,表明吸附过程以化学吸附为主。制备的复合材料吸附剂对于有色染料有很强的吸附效果,在最适条件下对刚果红的去除率达到 90%,对亚甲基蓝的去除率达到 95%,有一定的应用前景。

参考文献:

- [1]王超然,陶玉仑,李大为,等.多壁碳纳米管/聚苯胺纳米纤维复合材料的制备及其吸附性能研究[J].化工新型材料,2024,**52**(2):120-124;129.
- [2]宋泽稼,张晶,胡越,等.染料废水的电化学处理技术研究进展[J].染料与染色,2024,**61**(2):54-61.
- [3]常雪晴,王子棋,鲁理平.便携式电化学传感平台灵敏检测偶氮类染料日落黄和柠檬黄[J].分析化学,2024,**52**(1):62-71.
- [4]TAO Y, LV Y, LI D, et al. Effect of protonic acid concentration on electrical properties of fly ash magnetic beads/polyaniline composites [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2023, **140**(38):e54 422.
- [5]张开,王奇观.3D 石墨烯/聚苯胺的制备及电学性能研究[J].精细化工中间体,2019,**49**(4):52-58.
- [6]RAZA S, HAMEED M U, GHASALI E, et al. Algae extract delamination of molybdenum disulfide and surface modification with glycidyl methacrylate and polyaniline for the elimination of metal ions from wastewater[J]. *Environ. Res.*, 2023, **221**:115 213.
- [7]任建鹏,吴彩文,刘慧君,等.木质素-聚苯胺复合材料的制备及对刚果红的吸附[J].化工进展,2023,**42**(6):3 087-3 096.
- [8]王婷,许诗咏,陈宝茹,等.三维网络状 PANI 纤维的制备及对 VC 的电化学检测[J].塑料,2023,**52**(2):115-120;138.
- [9]黄晓枫,牟虹枚,梁建豪,等.聚苯胺/改性凹凸棒的制备及其对亚甲基蓝的吸附性能[J].西南科技大学学报,2020,**35**(2):7-14.
- [10]SEKER S, KARAASLAN A N. Adsorption potential of neodymium/alginate beads for removal of Congo red and brilliant blue g from aqueous solution[J]. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2023, **20**(7):7 293-7 304.
- [11]ZHOU J, SUN Y, ZHOU C, et al. Polyaniline/carbon hybrids: Synthesis and application for alizarin red S removal from water[J]. *Colloid. Surf. A*, 2023, **676**:132 204.
- [12]WANG Q, HUANG M, ZHU Y, et al. Polyaniline-modified halloysite nanotubes as high-efficiency adsorbents for removing of naproxen in the presence of different heavy metals [J]. *RSC Adv.*, 2023, **13**(34):23 505-23 513.
- [13]ALIABADI R S, MAHMOODI N O. Synthesis and characterization of polypyrrole, polyaniline nanoparticles and their nanocomposite for removal of azo dyes; sunset yellow and Congo red [J]. *J. Clean. Prod.*, 2018, **179**:235-245.
- [14]SAHNOUN S, BOUTAHALA M. Adsorption removal of tartrazine by chitosan/polyaniline composite: Kinetics and equilibrium studies [J]. *Int. J. Biol. Macro.*, 2018, **114**:1 345-1 353.
- [15]陈萍超,万涛,雷阳,等.磁性聚苯胺的制备及其亚甲基蓝染料吸附性能[J].塑料工业,2018,**46**(3):92-96.
- [16]王艳,郭勇,王存月,等.GO-PANI 复合材料对亚甲基蓝和甲基橙吸附性能[J].工业水处理,2017,**37**(11):62-65.
- [17]HUA Z, PAN Y, HONG Q. Adsorption of Congo red dye in water by orange peel biochar modified with CTAB [J]. *RSC Adv.*, 2023, **13**(18):12 502-12 508.
- [18]李大为,陶玉仑,李硕,等.磁性聚苯胺纳米纤维吸附性能的探究[J].化学试剂,2022,**44**(3):401-407.
- [19]侯芳,郑伟.聚苯胺/聚苯乙烯复合材料的制备及对 Pb²⁺吸附性能的研究[J].塑料科技,2021,**49**(5):48-52.
- [20]刘晓婷,赵云鹏,郑明凯,等.聚苯胺磁性壳聚糖膨润土对 Cr(VI) 离子的吸附性能研究[J].塑料工业,2021,**49**(10):96-100;114.
- [21]王彩君,夏爱清,于玲,等.聚苯胺-氧化铁磁性复合材料的制备及其对甲基橙吸附性能的应用[J].理化检验(化学分册),2020,**56**(5):504-510.