

磁性聚苯胺复合材料对工业废水中重金属吸附的研究进展

张文娟¹, 费玉龙², 王有良³✉, 张波波², 马晓凯²

1 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050

2 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050

3 兰州理工大学机电工程学院, 兰州 730050

随着工业的快速发展, 金属电镀、肥料制造、电池、采矿等行业排放出大量含重金属离子的废水, 不但严重污染环境, 而且危害人类身体健康。因此, 如何实现对废水中重金属离子的快速有效处理成为人们关注和亟待解决的关键技术问题。

近年来去除废水中重金属离子的方法不断涌现, 主要有: 氧化还原法、化学沉淀法、离子交换法、膜分离法和吸附法等。其中吸附法因具有吸附剂的材料来源广泛、种类繁多、较强的吸附能力等优点被广泛应用于废水处理领域。但是传统吸附材料因吸附效率低、吸附材料不能回收等问题已经不能满足日益严格的环境法规, 因此, 制备具有良好吸附效果、操作简单且可以回收的新型吸附材料一直是研究的重点。

磁性纳米颗粒具有很大的比表面积、良好的吸附性能, 作为吸附剂能在外加磁场的作用下快速从液相中分离出来, 避免二次污染, 但磁性纳米颗粒具有较高的比表面能, 易于团聚和氧化, 限制了磁性纳米颗粒作为吸附剂在废水处理领域的应用。聚苯胺是一种导电高分子聚合物, 对重金属离子具有良好的吸附性能。将聚苯胺材料引入磁性纳米颗粒中, 不但可以提高磁性纳米颗粒的分散性和稳定性, 使其能够适应各种复杂的吸附环境, 还提高了磁性纳米颗粒对废水中重金属离子的吸附性能。

本文综述了磁性聚苯胺复合材料的结构、性质和制备方法, 以及磁性聚苯胺复合材料的合成条件、形貌和吸附条件等因素对重金属离子吸附性能的影响机制。最后分析了磁性聚苯胺复合材料在处理工业废水时有待解决的问题, 并展望了该材料的发展趋势, 为含有重金属离子的废水处理提供更加充足的理论依据。

关键词 磁性纳米颗粒 聚苯胺 工业废水 吸附 重金属离子

中图分类号: O482.54 文献标识码: A

Research Progress on the Adsorption of Heavy Metals in Industrial Wastewater by Magnetic Polyaniline Composites

ZHANG Wenjuan¹, FEI Yulong², WANG Youliang³✉, ZHANG Bobo², MA Xiaokai²

1 State Key Laboratory for Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

2 School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

3 School of Mechanical and Electrical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

With the rapid development of industry, a large number of wastewater containing heavy metal ions are discharged from metal plating, fertilizer manufacturing, batteries, mining and other industries, which not only seriously pollutes the environment but also endangers human health. Therefore, the preparation of new adsorbents with good adsorption effect, simple operation and recoverable has always been the focus of research.

In recent years, there have been many methods to remove heavy metal ions from wastewater, such as redox method, chemical precipitation method, ion exchange method, membrane separation method and adsorption method. Among many methods available, adsorption is considered to be a very promising technique for heavy metals removal since its easy synthesis, low cost and high efficiency. However, conventional adsorbents are difficult to meet the increasingly stringent environmental regulations to treat the heavy metal wastewaters. Therefore, development of new adsorbent material with good adsorption efficiency, simple operation and recoverable has always been the focus of research.

Magnetic nanoparticles with large surface areas, high adsorption capacities and good magnetic properties, which can be quickly separated from liquid phase with external magnetic forces and no secondary pollution. However, magnetic nanoparticles are prone to agglomeration in solution due to their high surface activities and magnetic interaction, which limits the application of magnetic nanoparticles as adsorbents in wastewater treatment. Polyaniline is a polyamine polymer with good adsorption properties for heavy metal ions. The introduction of polyaniline into magnetic nanoparticles can not only improve the dispersion and stability of magnetic nanoparticles, but also improve the adsorption performance of magnetic nanoparticles for heavy metal ions in wastewater.

In this paper, the structure, properties and preparation methods of magnetic polyaniline composites are summarized. The factors influencing the adsorption of heavy metal ions by magnetic polyaniline composites, such as the synthesis conditions, morphology and adsorption conditions of magnetic polyaniline composites, are also discussed. Finally, the problems to be solved in the treatment of industrial wastewater by magnetic polyaniline composites are analyzed, and the development trend of the material is prospected, which will provide more sufficient theoretical basis for the treatment of wastewater containing heavy metal ions.

Key words magnetic nanoparticle, polyaniline, industrial wastewater, adsorption, heavy metal ions

0 引言

随着工业的快速发展, 金属电镀、采矿、肥料制造、电池、

造纸等行业不断增加, 大量含有重金属离子的废水被排入到自然环境中。重金属离子不但会严重污染水体、大气和土壤, 还可以通过生物富集作用, 经食物链进入人体, 重金属可

基金项目: 国家自然科学基金(51703088); 甘肃省高等学校科研项目(2017A-010); 2018年高分子材料重点实验室开放基金项目(KF-18-03); 兰州理工大学红柳青年基金(061805); 博士科研启动基金(061602)

This work was financially supported by the National Natural Science Foundation of China (51703088), Gansu University Research Project (2017A-010), Key Laboratory of Polymer Materials Opening Fund Project in 2018 (KF-18-03), Hongliu Youth Fund of Lanzhou University of Technology (061805), Doctoral Research Start-up Fee (061602).

以和生物体内蛋白质等结合,从而严重危害人体的生理机能^[1-3]。近几年来,重金属水污染事件在中国经常发生,比如中金岭南的铊污染事件、湖南浏阳的镉污染事件和多起“血铅超标”等事件^[4],涉及到安徽、陕西、河南等省,这些事件均严重影响了人类的健康,因此如何有效处理废水中的重金属离子至关重要。

目前,重金属离子的处理方法主要有两大类:生物法(生物絮凝法、植物修复法和生物吸附法)和物理化学法(化学沉淀法、离子交换法、氧化还原法、膜分离法、电化学法、吸附、浓缩、蒸发等)^[5]。在重金属离子的处理方法中,吸附法因为具有吸附剂的材料来源广泛、种类繁多、能耗低、二次污染小、操作简单、经过处理后吸附剂可以重复利用等优点,在处理重金属离子方面有很好的应用前景^[6-7]。吸附过程中吸附剂是决定该技术能否成功应用的关键因素,因此研制经济、方便和高效的新型吸附剂一直是研究的重点。

磁性纳米颗粒是20世纪80年代随着纳米材料的出现而发展起来的一种新型磁性材料,具有良好的生物相容性、磁响应性等性能,作为吸附剂能在外加磁场的帮助下快速从液相中分离出来,避免二次污染,因此在废水处理领域受到了广泛的关注。但磁性纳米颗粒具有较高的比表面积,易于团聚,并且易氧化,限制了磁性纳米颗粒作为吸附剂在废水处理领域的应用。为了提高磁性纳米颗粒的分散性与稳定性,通常会对磁性纳米颗粒进行表面修饰或改性。聚苯胺是一种导电高分子聚合物,具有良好的耐溶剂性,分子中含有的氨基和亚氨基功能基团能与重金属离子发生络合反应、离子交换反应或者氧化还原反应,使其转化为无毒的低价金属离子或者吸附废水中的重金属离子。因此,将聚苯胺材料引入磁性纳米颗粒中,不但可以提高磁性纳米颗粒的分散性和稳定性,使其能够适应于各种复杂的吸附环境,还提高了磁性纳米颗粒对废水中重金属离子的吸附性能。目前,关于磁性聚苯胺复合材料的应用研究主要集中在储能材料、电磁屏蔽材料和吸附材料,缺乏对含重金属离子废水处理方面的详细阐述。因此,本文主要从磁性聚苯胺复合材料的结构、性质和制备方法入手,详细介绍磁性聚苯胺复合材料对重金属离子吸附性能的影响。

1 磁性聚苯胺复合材料

导电高分子聚苯胺由氧化单元醌式结构和还原单元苯式结构组成,其结构如图1所示。其中 y 值表示聚苯胺的还原程度,当 $y=1$ 时,分子内只有苯环呈现全还原状态;当 $y=0$ 时,分子内只有醌式结构,呈现全氧化状态;当 $0<y<1$ 时,聚苯胺处于一种中间态,分子的性能有所变化,且苯环和醌环交替出现。聚苯胺的分子结构、颜色、导电性等都会随着 y 值

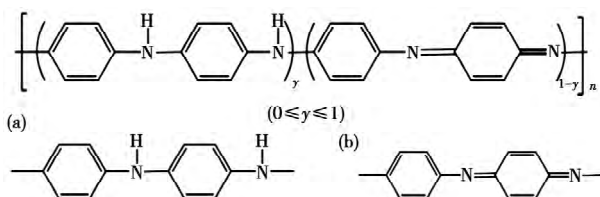


图1 聚苯胺的分子结构^[8]

Fig.1 Molecular structure of polyaniline^[8]

的改变而变化,这使得它在光电子器件、传感器、电容器、电磁屏蔽和隐身技术领域有着广阔的应用前景^[8]。

将导电聚苯胺高分子用于改性磁性纳米颗粒,所得到的磁性聚苯胺复合材料既具有导电高分子优良的导电性,还拥有磁性纳米颗粒独特的物理化学性能。磁性聚苯胺复合材料可以用来吸附Cr(VI)、Hg(II)、Cu(II)、Pb(II)等重金属离子,聚苯胺/聚苯胺(PANI/PANI)衍生物基纳米复合材料吸附污染物的机理如图2所示。聚苯胺分子的氨基和亚胺基对重金属离子具有良好的配位络合作用,并且氨基和亚胺基具有一定的还原性,使Cr(VI)等电位较高的重金属离子发生氧化还原吸附,然后与低价的Cr(III)形成稳定的络合物^[9],从而处理废水中Cr(VI)等重金属;当处理Pb(II)、Hg(II)、Cu(II)等重金属离子时,聚苯胺复合材料发生配位络合反应,从而移除水体中的重金属离子^[10]。磁性聚苯胺复合材料在吸附不同重金属离子时表现出不同的吸附机理,这是因为Cr(VI)的电极电势最大(+1.33V),容易得到电子被还原;而Pb(II)(+0.987V)、Hg(II)(+0.854V)、Cu(II)(+0.337V)的电极电势较小,只能发生配位络合反应。

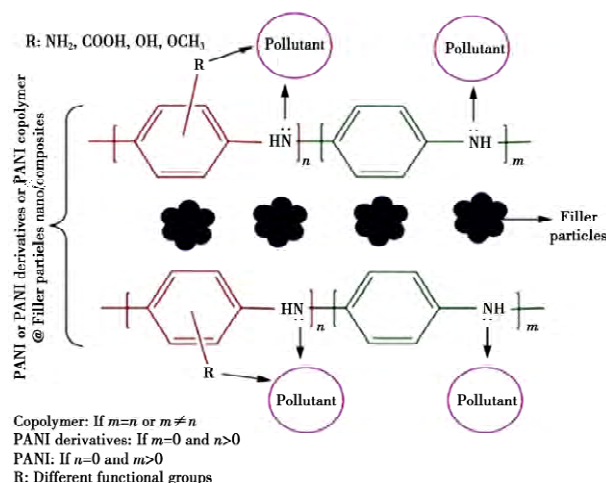


图2 PANI/PANI 衍生物基纳米复合材料吸附污染物的机理^[11]

Fig.2 Proposed mechanism of pollutants adsorption by the PANI/PANI derivatives based nanocomposites^[11]

2 磁性聚苯胺复合材料的制备方法

磁性聚苯胺复合材料的制备方法在很大程度上决定了复合材料的理化性能。磁性聚苯胺复合材料常见的制备方法有共混复合法、原位合成法、自组装法和电化学合成法等。

2.1 共混复合法

共混复合法是制备纳米复合材料最简单和最常用的方法,根据共混方式的不同,大致分为机械共混法、溶液共混法、乳液共混法、熔融共混法^[12]。其中机械共混法是常用的共混方法之一。Bao等^[13]以 Fe_3O_4 粉体及导电聚苯胺为原料,用高能球磨法制备了 Fe_3O_4 /PANI纳米复合材料,球磨210h后发现 Fe_3O_4 的晶粒平均尺寸为21nm,并且在球磨初期,复合材料的电性能保持较好;在球磨后期,复合材料的电性能明显下降,而磁性变化较小,这是在球磨过程中,聚苯胺主链断裂,导致聚苯胺降解,以及聚苯胺脱掺杂和氧化所致。磁性纳米颗粒与导电聚合物的合成是逐步进行的,磁性

纳米颗粒与聚合物为两种不同的相,因此磁性纳米颗粒在聚合物中很难分散均匀,这就会导致共混后复合物结构的不确定性。

利用机械共混法得到分散性较好的复合物,需要在共混前对磁性纳米颗粒进行表面处理或借助超声波进行分散。Tang 等^[14]以阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸修饰的 γ - Fe_2O_3 和樟脑磺酸掺杂的 PANI 为原料,采用溶液共混法制备了 γ - Fe_2O_3 /PANI 复合膜。 γ - Fe_2O_3 在复合物中的含量为 20.8%、47.5% 时电导率仍分别可达到 180 S/cm、80 S/cm,是目前所有报道中性能最好的导电高分子磁性纳米复合物。

2.2 原位合成法

原位合成法是制备聚合物/无机纳米复合材料的重要方法之一。采用原位合成法制备磁性聚苯胺复合材料时,首先制备磁性纳米颗粒,然后向包含磁性纳米颗粒的悬浮液中加入苯胺单体以及引发剂等反应试剂,使其在磁性纳米颗粒表面进行原位聚合。原位合成法是一种操作简单的制备方法,采用原位合成法制备的复合材料具有较好的分散性,并且能够保持各组分材料固有的性质不发生变化。原位聚合法由于简单易行,已成为制备无机纳米颗粒/导电聚合物复合材料最常用的方法之一。

Deng 等^[15]采用乳液聚合法成功制备了 Fe_3O_4 -PANI 磁性纳米复合材料,他们首先合成了 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒,在 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒和苯胺的混合溶液中加入氧化剂过硫酸铵引发聚合,由此合成了 Fe_3O_4 -PANI 核壳结构的纳米复合材料。Deng 课题组还用这种方法制备了 Fe_3O_4 -交联聚苯胺 (CLPANI) 核壳结构的纳米复合物^[16]。Zhang 等^[17]首先通过热分解法制备了单分散粒径为 13 nm 的 Fe_3O_4 纳米颗粒,用阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 对 Fe_3O_4 颗粒进行表面处理,得到亲水性 Fe_3O_4 颗粒,然后在盐酸 (HCl) 溶液中原位合成了 PANI/ Fe_3O_4 复合材料,PANI/ Fe_3O_4 纳米复合材料表现出超顺磁性。

2.3 自组合法

自组合法是体系自发向自由能减少的方向移动,在体系内部直接采用氢键、范德华力等弱相互作用或形成离子键、共价键、配位键等强相互作用自发生成热力学最稳定体系。采用自组合法制备纳米材料因具有所需设备简单、复合程度均匀、结构可控、不需要后处理等优点,处于材料学研究的前沿。

Ding 等^[18]采用原位自组合法合成法,将苯胺、十二烷基苯磺酸 (DBSA) 混合于去离子水中,经超声搅拌后形成乳液,再加入氧化剂过硫酸铵,然后将 FeCl_3 和 FeSO_4 溶液快速加入到上述乳液中,在磁力搅拌下加入氨水,经放置、洗涤、干燥后得到黑色复合物聚苯胺/磁性复合纳米线。经透射电镜 (TEM) 表征可知,纳米线的直径为 80 nm。Wan 的研究小组^[19]用模板自组合法制备了粒径为 80~100 nm 的 PANI-NSA/ Fe_3O_4 (NSA 壬烯基丁二酸酐) 复合纳米管和纳米棒,电导率为 10^{-2} S/cm,表现出超顺磁性,电磁性能可以通过改变复合物中 Fe_3O_4 含量调整。Wan 研究小组还用自组合法制备了 PANI- β -NSA/ $\text{Fe}(\text{OH})$ 、 Fe_3O_4 /PANI 核壳结构复合材料。

2.4 电化学合成法

电化学合成法制备磁性聚苯胺是在含有苯胺的电解质溶液中,在适当的电化学、电极材料条件下,使苯胺单体在阳极发生聚合反应的过程。电化学合成法具有合成条件易控制、不需要氧化剂的参与且产物纯度高等优点。但是电化学合成法具有所需设备复杂、成本高、产物少、难以规模化生产等缺点,且电化学合成法制备的产物通常是薄膜或粉末颗粒。

Singh 等^[20]以苯胺与 γ - Fe_2O_3 纳米颗粒为原料,在十二烷基苯磺酸溶液中原位采用电化学合成法制备了 PANI/铁酸盐 (γ - Fe_2O_3) 纳米复合材料。结果显示,导电复合物的饱和磁化强度为 48.8 emu/g,电导率为 0.13 S/cm。透射电镜 (TEM) 结果表明 γ - Fe_2O_3 的粒径为 8~15 nm。

上述制备磁性聚苯胺复合材料的方法中,应用最广泛的是原位合成法;自组合法因具有操作步骤简单,并且可以很好地控制磁性聚苯胺复合材料的形貌及粒径等优点,具有很好的发展前景。

3 磁性聚苯胺复合材料对重金属离子吸附性能的影响

磁性聚苯胺复合材料作为吸附剂去除重金属离子时,由于酸掺杂、氧化程度和形貌等都会对重金属离子的吸附性能产生巨大影响。因此,本文从磁性聚苯胺复合材料的合成条件、形貌与结构、改性和应用环境等入手,阐明磁性聚苯胺复合材料作为重金属离子吸附剂的影响机制。

3.1 磁性聚苯胺的合成条件

3.1.1 质子酸

引入一定量的质子酸可以增强磁性聚苯胺分子链的极性,磁性聚苯胺分子链发生重排,从而使磁性聚苯胺分子链的有序性和结晶度增强,提高了磁性聚苯胺复合材料对重金属离子的吸附性能。宋恩鹏等^[21]研究了质子酸对磁性聚苯胺吸附染料的影响,结果如表 1 所示。在一定范围内,质子酸的掺杂有利于磁性聚苯胺复合材料吸附性能的提高,这是因为质子酸的掺杂有利于形成结构较完善的磁性聚苯胺。当质子酸的掺量超过合理使用范围时,磁性聚苯胺的吸附性能会随质子酸掺量的增加而下降,这是因为过量的质子酸使磁性聚苯胺分子链的刚性增加,不利于分子链的伸展和扩张,从而使其吸附性能降低。

表 1 盐酸浓度对去除率 (η) 与吸附量 (Q_e) 的影响^[21]

Table 1 Effect of hydrochloric acid concentration on removal rate and adsorption capacity^[21]

Hydrochloric acid concentration/(mol/L)	$\eta/\%$	$Q_e/(mg/g)$
0.5	54.72	13.70
0.8	57.21	14.32
1.0	60.25	15.08
1.5	53.94	13.50
2.0	50.51	12.65

3.1.2 氧化剂

氧化剂在磁性聚苯胺合成中起到非常关键的作用,在聚合过程中,氧化剂主要是氧化苯胺单体,得到苯胺阳离子自由基,进而聚合得到磁性聚苯胺。因此,氧化剂主要影响磁

性聚苯胺的分子量,进而对磁性聚苯胺的吸附性能产生影响。陈萍超等^[22]研究了氧化剂含量对磁性聚苯胺吸附性能的影响,结果如图3所示。随氧化剂用量的增加,磁性聚苯胺的吸附性能先增强后减弱。其原因在于,磁性聚苯胺的聚合机理是氧化剂首先进攻苯胺及苯胺衍生物单体,得到苯胺与苯胺衍生物单体的阳离子,然后由苯胺和苯胺衍生物单体阳离子自由基对苯胺进行亲电进攻,通过氧化聚合反应得到高分子量的磁性聚苯胺复合材料。若氧化剂的用量太少,产生的苯胺及苯胺衍生物阳离子自由基就会很少,聚合反应速率较低,生成的聚苯胺不能被氧化为“苯醌”形式或者生成不了合适数量的“苯醌”结构,导致吸附性能较差。若氧化剂的用量过大,得到的苯胺及苯胺衍生物阳离子自由基数量就会过多,氧化聚合反应速率过快,无法形成结构完善的聚苯胺,进而使磁性聚苯胺复合材料吸附容量值变小。

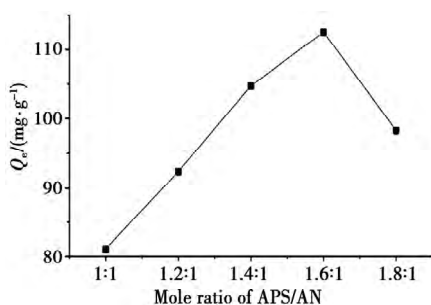


图3 氧化剂过硫酸铵用量对磁性改性聚苯胺吸附 Pb(II) 吸附容量的影响^[22]

Fig.3 Effects of APS amount on Pb(II) adsorption capacity of magnetic modified polyaniline adsorbent^[22]

3.1.3 单体浓度

在磁性聚苯胺制备过程中,单体含量较低,氧化聚合反应速率较慢,无法形成结构完善的聚苯胺;单体浓度过高,聚合反应不均匀性程度增大,也不利于形成完善的聚苯胺结构。这会影响到磁性聚苯胺的吸附性能。陈萍超等^[22]研究了单体浓度对磁性聚苯胺吸附性能的影响,结果如图4所示。随着单体浓度的增加,磁性聚苯胺吸附剂的吸附容量呈先增后减的趋势。其原因是当单体浓度较低时,被氧化剂氧化的阳离子自由基数量较少,导致聚合反应速率较慢,聚苯胺无法形成完善的结构,从而导致吸附容量较低;随着单体浓度的增加,聚合速率加快,形成的聚苯胺结构较为完善,吸附容量达到最大值;而当单体浓度继续增加时,聚合反应不均匀性增强,不利于聚苯胺形成完善的结构,从而使得吸附容量值降低。

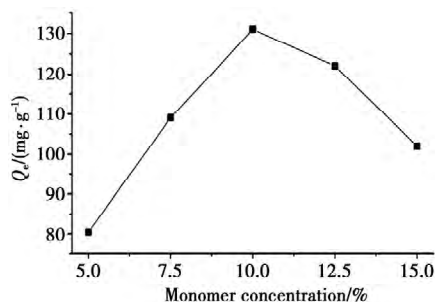


图4 单体浓度对磁性改性聚苯胺吸附 Pb(II) 吸附容量的影响^[22]

Fig.4 Effects of monomer concentration on Pb(II) adsorption capacity of magnetic modified polyaniline adsorbent^[22]

3.1.4 pH 值

当合成体系的 pH 值不断变化时,磁性聚苯胺的官能团形式及表面电荷状态也会改变,从而影响磁性聚苯胺与重金属之间的相互作用,进而影响磁性聚苯胺对重金属的吸附性能。李仁杰等^[23]研究了 pH 值对聚苯胺吸附性能的影响,结果如图5所示。结果表明:随着 pH 值的不断上升,磁性聚苯胺的吸附性能呈先升后降的趋势。其原因是随着 pH 值的不断上升,吸附剂表面的正电荷脱质子化而逐渐减少,有利于阳离子的吸附,当 pH 值达到最佳时,吸附剂的吸附容量也就达到最大;当 pH 值继续上升时,吸附剂表面电荷由正值转向负值,不利于吸附剂的吸附,导致吸附性能下降。

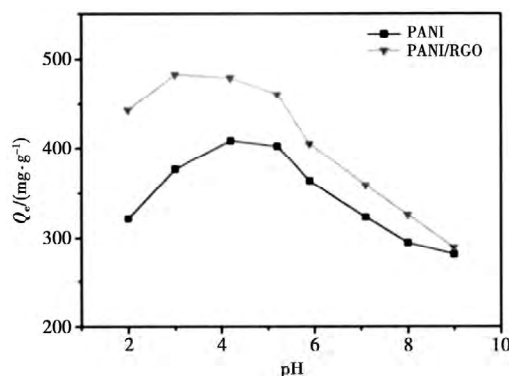


图5 pH 值对 PANI 和 PANI/RGO 吸附 Hg(II) 吸附量的影响^[23]

Fig.5 Effects of pH value on Hg(II) adsorption capacity of PANI and PANI/RGO adsorbent^[23]

3.1.5 聚合温度

磁性聚苯胺的聚合过程是一个自加速的过程,随着自加速反应的迅速进行,会伴随大量热的释放,如果聚合温度过高会导致爆聚,使磁性聚苯胺分子结构发生改变,从而导致孔隙的形成变得难以以及会造成比表面积偏小,因此不利于吸附的进行。宋恩鹏等^[21]研究了磁性聚苯胺合成时聚合温度对吸附染料的影响,结果如表2所示。磁性聚苯胺复合材料的去除率和吸附量都随着聚合温度的升高而降低。

表2 聚合温度对去除率与吸附量的影响^[21]

Table 2 Effect of polymerization temperature on removal rate and adsorption capacity^[21]

Polymerization temperature/°C	η /%	Q_e /(mg/g)
5	60.24	15.08
15	53.39	13.36
20	52.78	13.21
25	52.18	13.06
35	50.46	12.63

磁性聚苯胺的合成条件主要是通过调节磁性聚苯胺的结构、表面电荷和形貌等来影响其吸附性能。磁性聚苯胺的吸附性能随质子酸、氧化剂、单体浓度和 pH 值的增大均呈现先增后减的趋势,随聚合温度的升高而降低。

3.2 磁性聚苯胺的形貌与结构

磁性聚苯胺复合材料形貌、离子传递通道的结构和连通性等对重金属离子的吸附性能均会产生影响。纳米复合材料按照结构可分为零维结构、一维结构、二维结构和三维结构。维度不同对磁性聚苯胺复合材料中原子的组成和排布、表面物理化学性质、宏观结构形貌等有很重要的影响^[24],继

而影响复合材料的性能。下面将详述不同维度的磁性聚苯胺对重金属离子吸附性能的影响。

3.2.1 零维结构

零维结构是指三维空间中尺寸均为纳米尺寸,常见的零维结构有原子团簇、量子点和纳米微粒。曾宪伟等^[25]用水解沉淀法制备 Fe_3O_4 , 然后在其溶液中原位合成聚苯胺, 得到 Fe_3O_4 /聚苯胺纳米复合材料, 其结构示意图如图 6 所示。该复合材料的优点是磁性纳米颗粒的分散性能得到了改善, 其表面含有聚苯胺本身具有的丰富官能团, 并且具有软磁性, 可方便地对其进行分离和磁性导向。

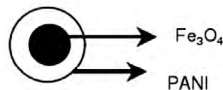


图 6 Fe_3O_4 /聚苯胺纳米复合粒子的核壳结构示意图^[25]

Fig.6 Schematic diagram of core-shell structure of Fe_3O_4 / polyaniline nano-composite particles^[25]

罗米娜等^[26]以盐酸为掺杂剂,重铬酸钾为氧化剂,硝酸铁为铁源,采用一步加热法合成了聚苯胺/ Fe_3O_4 磁性纳米颗粒($\text{PANI-Fe}_3\text{O}_4$),并模拟处理了含 Cr(VI) 废水。结果表明, $\text{PANI-Fe}_3\text{O}_4$ 吸附废水 90 min 时达到饱和状态;吸附温度为 25 °C 时可达到较好的吸附效果, Cr(VI) 的最大吸附量可达 200.2 mg/g,符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型,并且 $\text{PANI-Fe}_3\text{O}_4$ 材料在外加磁场的作用下可以快速分离。

零维结构的磁性聚苯胺复合材料改善了磁性纳米颗粒易团聚的现象,且聚苯胺分散于磁性纳米颗粒表面,提高了聚苯胺的活性功能基团对重金属离子的吸附容量。但是核壳结构的磁性聚苯胺复合材料比表面积有限,提供的活性位点也有限,最终限制了重金属离子与磁性聚苯胺复合材料上活性位点的结合,影响了磁性聚苯胺复合材料的吸附性能。

3.2.2 一维结构

一维结构是指三维空间中有两维处于纳米尺度。目前,研究最多的一维结构主要有棒状、管状和纤维状。

(1) 一维棒状磁性聚苯胺

棒状磁性聚苯胺虽然是一维结构,与其他一维结构相比,其比表面积较小,但优点是棒状磁性聚苯胺的形貌易控制,可以直接用过渡金属氧化物为硬模板,在其表面进行苯胺的聚合,并且得到的 PANI 的厚度比较均匀和可控。

Zhang 等^[27]以 TiO_2 纳米棒为模板, KMnO_4 为氧化剂,通过化学氧化聚合法制得了 TiO_2 /PANI 棒状复合材料,其中纳米棒的直径为 180~250 nm, PANI 壳的厚度为 45~50 nm。李仁杰等^[23]制备了 $\text{PANI/RGO/Fe}_3\text{O}_4$ (RGO 氧化石墨烯) 复合材料,透射电镜(TEM)表征结果显示,复合材料是由聚苯胺纳米棒组成,如图 7 所示。同时,他们还研究了 $\text{PANI/RGO/Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料对初始浓度为 1 000 mg/L Hg(II) 的吸附,结果显示其最大吸附容量可达 282.15 mg/g,表现出较好的吸附性能。

(2) 一维管状磁性聚苯胺

管状磁性聚苯胺常见的合成方法有硬模板法和软模板法,其中硬模板法对制备特定形貌和大小的管状磁性聚苯胺

具有较强的可控性。管状磁性聚苯胺具有尺寸效应小、比表面积较大等性能,因而在吸附重金属离子方面得到广泛应用。管状磁性聚苯胺对重金属离子的吸附能力主要取决于比表面积和管径的大小,这是因为比表面积越大,所提供的活性位点越多,表面活性越高,越有利于吸附。

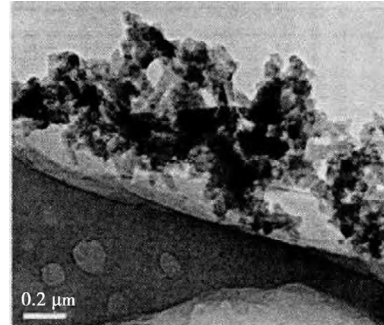


图 7 $\text{PANI/RGO/Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的 TEM 照片^[23]

Fig.7 TEM photo of $\text{PANI/RGO/Fe}_3\text{O}_4$ composites^[23]

张之魁等^[28]利用模板法合成了聚苯胺/磺基水杨酸(PANS)纳米管,如图 8 所示。透射电镜(TEM)结果说明,产物以管状为主,外径为 150~250 nm,内径为 20~80 nm,长度为 1~2 μm 。他们还研究了聚苯胺/磺基水杨酸(PANS)纳米管对初始浓度为 100 mg/L Hg(II) 和初始浓度为 1.0 mg/L Cu(II) 的吸附。结果显示,对 Hg(II) 的最大吸附量可达 65 mg/g,而对 Cu(II) 的最大吸附量仅为 0.8 mg/g,可见 PANS 对 Hg(II) 的吸附效果优于对 Cu(II) 的吸附效果。

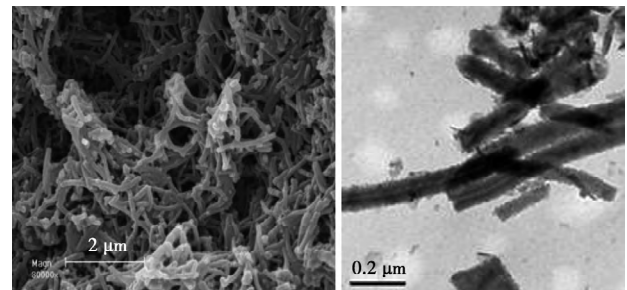


图 8 聚苯胺/磺基水杨酸(PANS)纳米管的 SEM 和 TEM 照片^[28]

Fig.8 SEM and TEM photo of PANS nanotubes^[28]

(3) 一维纤维状磁性聚苯胺

纤维状的磁性聚苯胺具有高比表面积、高长径比和高孔隙率等特点。聚苯胺与磁性纳米颗粒复合后,二者可以产生协同作用,还能改善磁性纳米颗粒的稳定性,用于吸附重金属离子时,可以通过扩散作用使重金属离子与聚苯胺活性位点接触,从而提高对重金属离子的吸附能力。

赵霞等^[29]用静电自组合法制备聚苯胺纳米纤维/ Fe_3O_4 纳米颗粒多功能复合材料(图 9),并研究其对初始浓度为 5 mg/L 的 Pb(II) 的吸附。结果显示, PANI 纳米纤维/ Fe_3O_4 纳米复合材料对 Pb(II) 可实现快速吸附,10 min 内的去除率大于 98%,这是由于 PANI 纳米纤维组装成的三维网状结构可使 Pb(II) 快速传输到吸附位点,从而实现重金属离子的快速吸附分离。

一维结构中的棒状、管状和纤维状磁性聚苯胺复合材料在吸附重金属离子时表现出不同的吸附性能。棒状和管状磁性聚苯胺复合材料宏观上呈现无序状态,对重金属离子的

吸附容量值相对较小;而纤维状的磁性聚苯胺复合材料对重金属离子的吸附能力最强。这是由于纤维状磁性聚苯胺的分子链呈现无序生长,相互穿插连接组装成三维网状结构,该结构具有良好的网络通道,有利于重金属离子在磁性聚苯胺复合材料表面和内部进行快速吸附。

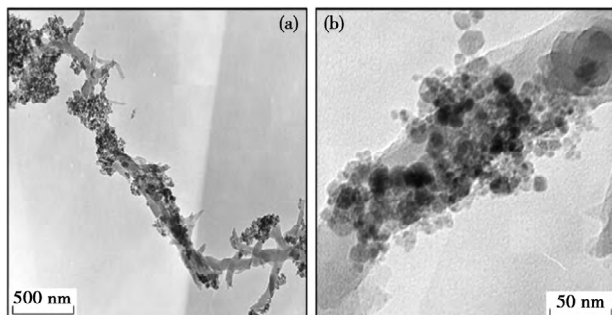


图9 PANI 纳米纤维/ Fe_3O_4 纳米复合材料的 TEM 照片^[29]

Fig.9 TEM photos of PANI nanofibers/ Fe_3O_4 nanocomposites^[29]

3.2.3 二维结构

二维纳米材料是指三维空间中有一维处于纳米尺寸,随纳米尺寸的变化会出现不同形貌,如片状、多层膜、超晶格等。其中二维片状磁性聚苯胺复合材料有较高的比表面积,作为吸附剂时,在其表面有大量能与重金属离子接触的活性位点,因而表现出较强的吸附性能。

钟文斌等^[30]在全氟辛酸(PFOA)的水溶液中以过硫酸铵(APS)为氧化剂合成超疏水聚苯胺(PANI)片状材料,如图10所示。由表征结果可知,合成的片状聚苯胺长度为20 nm左右,宽度为2~3 μm 。洪小琴等^[31]通过原位化学氧化聚合法制备片状的剥离型聚苯胺/蒙脱土,并且研究了其对Cr(VI)的吸附性能。结果显示,片状聚苯胺/蒙脱土对Cr(VI)的最大吸附容量达到308.64 mg/g,吸附均符合准二级动力学模型和Langmuir等温线,且吸附过程是吸热的、自发进行的。

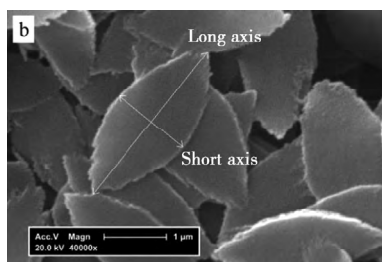


图10 片状聚苯胺的 SEM 照片^[30]

Fig.10 SEM photo of lamellar polyaniline^[30]

3.2.4 三维结构

三维磁性聚苯胺具有独特的多孔结构以及很高的比表面积,可以通过毛细管作用或扩散作用使重金属离子与磁性聚苯胺活性位点相接触,进而提高材料对重金属离子的吸附能力。多孔状磁性聚苯胺形成的原理是苯胺含有氨基基团,可以与模板剂形成较强的氢键,能引导聚苯胺的形成与组装,形成不同孔径、孔容和孔道结构的聚苯胺。

罗建萍等^[32]以自制聚苯胺水凝胶和氧化石墨烯为原料,采用原位聚合法和溶液灌注法制备三维多孔结构的聚苯胺/氧化石墨烯复合材料,其扫描电镜(SEM)照片如图11c所

示。表征结果表明,氧化石墨烯的掺入能有效防止聚苯胺和氧化石墨烯的团聚和叠加问题,获得了具有良好三维多孔结构的聚苯胺/氧化石墨烯复合材料。

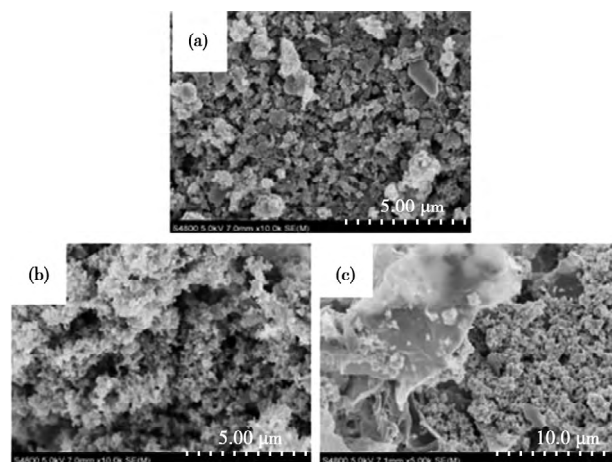


图11 (a) PANI (b) PANI/GO (c) PANI/RGO 的 SEM 照片^[32]

Fig.11 SEM photos of (a) PANI, (b) PANI/GO, (c) PANI/RGO^[32]

磁性聚苯胺复合材料结构的不同导致其吸附重金属离子的性能各异。二维片状磁性聚苯胺复合材料的吸附容量最大,可达到308.64 mg/g,这是因为二维片状磁性聚苯胺有较高的比表面积,在其表面有大量能与重金属离子相接触的活性位点,从而提高了其吸附性能;同时其具有其他维度材料所不具备的各向异性,在微观尺度有序,宏观尺度也有序。

零维结构和一维管状结构磁性聚苯胺复合材料的吸附容量最小,这是由于其比表面积小,所提供的能与重金属离子相接触的活性位点少;而且其微观有序,宏观呈无序排列^[33],其构建的离子通道也是无序的,限制了其对重金属离子的吸附性能。三维有序的多孔磁性聚苯胺材料也有良好的吸附性能,但是合成三维有序的磁性聚苯胺复合材料过程复杂,需要模板,且形貌、孔道结构不易控制。

3.3 磁性聚苯胺的改性

对磁性聚苯胺复合材料进行再改性,不仅可以提高磁性聚苯胺复合材料的粘结性、生物相容性、抗污染性和亲水性,还有利于磁性聚苯胺复合材料分子链的伸展和扩张,使其形成完善的结构,进而提高磁性聚苯胺复合材料对重金属离子的吸附性能。万涛课题组^[22]采用改良共沉淀法制备磁性纳米颗粒,用壳聚糖对磁性纳米颗粒进行表面改性,得到壳聚糖改性磁性纳米颗粒,然后将壳聚糖改性磁性纳米颗粒与苯胺和邻氨基苯磺酸单体进行化学氧化接枝共聚,制备磁性改性壳聚糖/导电聚苯胺吸附剂,并且探讨了该吸附剂对重金属离子Pb(II)和染料甲基橙的吸附性能。结果显示:在最佳改性条件下合成的磁性改性壳聚糖/导电聚苯胺对Pb(II)的最大吸附容量为95.8 mg/g,对染料甲基橙的最大吸附容量为115 mg/g,并且通过五次解吸附与循环再生利用,磁性壳聚糖/导电聚苯胺吸附剂对重金属铅离子和甲基橙染料的吸附容量均超过第一次吸附容量的80%,重金属离子和染料在解吸附过程的解吸率均超过90%。这表明磁性壳聚糖/导电聚苯胺吸附剂具有良好的解吸附与循环再生利用性能。

壳聚糖(CTS)分子链有大量的氨基和羟基,对重金属离

子有良好的吸附作用,但其分子上的氨基在酸性条件下易被质子化,且未经处理的壳聚糖比例低不易分离,使其应用范围受到限制。崔京京等^[34]成功制备了聚苯胺-磁性壳聚糖,并考察了其对于Cu(II)的吸附性能。结果发现在温度为25℃、pH值为6、吸附时间2h、初始浓度为200mg/L时,PAN-Fe₃O₄/CTS对Cu(II)的吸附过程可以用Langmuir模型描述,并且最大吸附量可以达到112.44mg/g,表现出良好的吸附性能。

3.4 磁性聚苯胺的吸附环境

磁性聚苯胺作为吸附剂使用时,吸附性能除受本身性质的影响以外,还受到以下因素的影响:(1)重金属离子的性质,例如重金属离子在水中的存在形式、价态以及各组分之间的相互作用;(2)各种吸附条件,例如吸附时间、吸附温度、体系的pH值、共存离子、重金属离子的初始浓度以及吸附时间等。重金属离子在溶液中存在的形式会根据溶液pH值的变化而呈现出不同的价态,而且溶液pH值还会影响磁性聚苯胺的质子化程度;吸附温度会根据吸附过程属于吸热或放热而对吸附性能产生不同的影响。

4 结语与展望

本文主要介绍了以下方面:(1)磁性聚苯胺复合材料的结构与性质;(2)磁性聚苯胺复合材料的制备方法,其中自组装法因可控性好,是材料学研究的热点,具有良好的发展前景;(3)磁性聚苯胺复合材料的合成条件、结构与形貌、改性和吸附环境对重金属离子吸附性能均会产生影响。

磁性聚苯胺复合材料对重金属离子具有良好的吸附和分离性能及广阔的应用前景,但还存在以下问题亟待解决:(1)目前对磁性聚苯胺复合材料作为吸附剂处理含重金属离子废水的研究还不够深入;(2)磁性聚苯胺复合材料对重金属离子的作用机制尚不明确,有待进一步研究;(3)磁性聚苯胺复合材料的制备方法很多,但是均存在制备流程长、制备过程复杂等问题,需要进一步简化其制备流程;(4)磁性聚苯胺复合材料的形貌和结构的可控合成还比较困难,需开发和研究磁性聚苯胺复合材料的可控合成技术。

参考文献

- Xu X, Cao Z, Zhang Z. *Marine Pollution Bulletin* 2016, 110, 596.
- Yang C M, Wu Y Q, Zhang F. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 2016, 28, 133.
- Zhang Z, Li J Y, Mamat Z. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 126, 94.
- Li X G, Dou Q, Huang M R. *Progress Chemistry*, 2008, 20(2/3), 228 (in Chinese).
李新贵, 袁强, 黄美荣. *化学进展*, 2008, 20(2/3), 228.
- Fang X H. Preparation of polyaniline/carbon composites and their performances in heavy metal removal from water. Master's Thesis, Dalian University of Technology, China 2013 (in Chinese).
房晓红. 聚苯胺/碳复合材料的制备及去除水中重金属的性能研究. 硕士学位论文, 大连理工大学, 2013.
- Jain M, Garg V K, Kadirvelu K. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2016, 13, 493.
- Zarghamia Z, Akbaria A, Latifib A M. *Bioresource Technology*, 2016, 205, 230.
- Jiang J, Ai L H. *Materials Letters* 2008, 62, 3643.
- Yang F, Chen J, Wu S, et al. *New Chemical Materials* 2018, 46(11), 234 (in Chinese).

- 杨帆, 陈均, 吴思, 等. *化工新型材料* 2018, 46(11), 234.
- Xu Y. Product of HCl doped polyaniline/attapulgite nanocomposites and study on adsorption properties. Master's Thesis, Lanzhou University of Technology, China 2011 (in Chinese).
徐焱. 盐酸掺杂聚苯胺/凹凸棒土纳米复合材料的制备及其吸附性能的研究. 硕士学位论文, 兰州理工大学, 2011.
- Ehsan Nazarzadeh Zare, Ahmad Motahari. *Environmental Research* 2018, 162, 173.
- Gu S Y, Ren J. *Polymer matrix composites*, Chemical Industry Publisher, 2007 (in Chinese).
顾书英, 任杰. *聚合物基复合材料*, 化学工业出版社, 2007.
- Bao L, Jiang J S. *Physica B* 200, 367, 182.
- Tang B Z, Geng Y H, Sun Q H, et al. *Pure and Applied Chemistry*, 2000, 72(1-2), 57.
- Deng J G, He C L, Peng Y X, et al. *Synthetic Metals* 2003, 139, 295.
- Deng J G, Din X B, Zhang W C, et al. *Polymer* 2002, 43, 2179.
- Zhang Yijing, Lin Yenwen, Chang Chiachih, et al. *Synthetic Metals*, 2010, 160, 1086.
- Ding X F, Han D X, Wang Z J, et al. *Journal of Colloid and Interface Science* 2008, 320, 341.
- Zhang Z M, Wan M X. *Synthetic Metals* 2003, 132, 205.
- Singh K, O hl an A, Kotnala R K, et al. *Materials Chemistry and Physics* 2008, 112, 651.
- Song E P. The research on preparation and absorption properties of polyaniline. Master's Thesis, Xidian University, China 2014 (in Chinese).
宋恩鹏. 聚苯胺的合成及其吸收特性的研究. 硕士学位论文, 西安电子科技大学, 2014.
- Chen P C. Preparation of magnetic modified polyaniline and its adsorption of heavy metals. Master's Thesis, Chengdu University of Technology, China 2018 (in Chinese).
陈萍超. 磁性改性聚苯胺的制备及其吸附重金属. 硕士学位论文, 成都理工大学, 2018.
- Li R J. Adsorptive removal of Hg(II), Cr(VI) and Pb(II) ions from aqueous solutions using nitrogen-containing conductive polymer composites. Ph.D. Thesis, Dalian University of Technology, China 2016 (in Chinese).
李仁杰. 含氮导电聚合物复合吸附材料去除水中Hg(II)、Cr(VI)和Pb(II)离子. 博士学位论文, 大连理工大学, 2016.
- Manish Chowalla, Hyeon Suk Shin, Goki Eda. *Nature Chemistry* 2013, 5(4), 263.
- Zeng X W, Zhao D L. *Function Materials* 2004, 35(s), 605 (in Chinese).
曾宪伟, 赵东林. *功能材料* 2004, 35(s), 605.
- Luo M N, He X M, Chen F, et al. *Applied Chemical Industry* 2018, 47(9), 1847 (in Chinese).
罗米娜, 何雪梅, 陈馥, 等. *应用化工* 2018, 47(9), 1847.
- Zhang L, Chen L, Qi B, et al. *RSC Advance* 2015, 5(3), 1680.
- Zhang Z K. Study on the synthesis and adsorption properties of tubular polyaniline. Master's Thesis, Yangzhou University 2008 (in Chinese).
张之魁. 管状聚苯胺的合成及吸附性能研究. 硕士学位论文, 扬州大学, 2008.
- Zhao X, Li J. *Journal of Jilin University* 2015, 53(5), 1035 (in Chinese).
赵霞, 李佳. *吉林大学学报* 2015, 53(5), 1035.
- Zhong W B, Xiong C L. *Journal of Hunan University* 2017, 44(12), 70 (in Chinese).
钟文斌, 熊昌伦. *湖南大学学报* 2017, 44(12), 70.
- Hong X Q. Synthesis of micro/Nano structured conducting polymer/clay composites and their application for removal of Cr(VI) in aqueous solution. Master's Thesis, Anhui University of Technology, China 2014 (in Chinese).
洪小琴. 微/纳米结构导电聚合物/黏土复合材料的合成及其对水中六价铬的吸附性能研究. 硕士学位论文, 安徽工业大学, 2014.
- Luo J P, Fan X, Lu W, et al. *Polymer Materials Science and Engineering* 2017, 33(3), 85 (in Chinese).
罗健萍, 樊新, 陆唯, 等. *高分子材料科学与工程* 2017, 33(3), 85.
- Jonathan N. Coleman, Mustafa Lotya, Arlene O. Neill, *Science*, 2011, 331(6017), 568.
- Cui J J. The research on the modification of magnetic chitosan and its adsorption performance of copper ions. Master's Thesis, Hunan University, China 2016 (in Chinese).
崔京京. 磁性壳聚糖改性及其对铜离子吸附性能的研究. 硕士学位论文, 湖南大学, 2016.

(责任编辑 杨霞)
(下转第09033页)

- 2018 ,104 28.
- 36 González-Cobos J , Ruiz-López E , Valverde J L , et al. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016 41(42) ,19418.
- 37 Zhou Kaibin , Sun Xiaodan , Yaseen Muhammad , et al. *Applied Catalysis A: General* 2018 555 ,138.
- 38 Fang R , He M , Huang H , et al. *Chemosphere* 2018 213 235.
- 39 Miller J H , Aditya B. *ChemCatChem* 2018 ,10(23) 5511.
- 40 Deng Lei , Huang Chao , Kan Jiawei , et al. *Journal of Rare Earths* ,2018 , 36(3) 265.
- 41 Mazen Eldeeb , Benjamin Akih-Kumgeh. *Energies* 2018 ,11(3) 512.
- 42 Subhashish Dey , Ganesh Chandra Dhal , Devendra Mohan , et al. *Applied Surface Science* 2018 441 303.
- 43 Chen Hong , Tong Xinli , Li Yongdan. *Applied Catalysis A: General* , 2009 370(1-2) 59.
- 44 Ye Z , Giraudon J M , Nuns N , et al. *Applied Catalysis B: Environmental* , 2018 223 ,154.
- 45 Li W B , Liu Z X , Liu R F , et al. *Physical Chemistry Chemical Physics* , 2016 ,18(33) 22794.
- 46 Pan H Y , Zhao J Y , Zhang X , et al. *Kinetics and Catalysis* ,2018 ,59 (3) 296.
- 47 Papavasilou J , Avgouropoulos G , Ioannides T. *Journal of Catalysis* , 2007 251(1) 7.
- 48 Lee J , Kim H , Lee H , et al. *Nanoscale Research Letters* 2016 ,11(1) 6.
- 49 Song Yong , Liu Lisha , Fu Zhidan , et al. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 2017 ,11(2) 5.
- 50 Njagi E C , Chen C H , Genuino H , et al. *Applied Catalysis B Environmental* 2010 99(1) 103.
- 51 Peng C T , Lia H K , Liaw B J , et al. *Chemical Engineering Journal* , 2011 ,172(1) 452.
- 52 Melody Kimi , Mohd Muazmil Hadi Jaidie , Suh Cem Pang. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2018 ,112 50.
- 53 Qian Kun , Qian Zhaoxia , Hua Qing , et al. *Applied Surface Science* 2013 , 273 357.
- 54 Mohamed Assal , Mohammed Shaik , Mufsir Kuniyil , et al. *Catalysts* , 2017 7(12) 391.
- 55 Abubakar Yusuf , Colin Snape , Jun He , et al. *Catalysis Reviews* 2017 59 (3) ,189.

(责任编辑 王琳琳)



Yuantao Tang graduated from Panzhihua University and became a postgraduate student in Chongqing Technology and Business University ,majoring in heterogeneous catalysis and nano sized functional materials.

唐源桃 2017 年毕业于攀枝花学院并进入重庆工商大学攻读化学工程专业硕士研究生 ,研究方向为催化氧化反应与金属氧化物纳米功能材料。



Haidong Zhang received his Ph.D. degree in 2005 in Dalian Institute of Chemical Physics. He was offered a position in Chongqing Technology & Business University in 2007 and then do research in environmental catalysis and heterogeneous/homogeneous catalysis.

张海东 博士 研究员(三级教授) ,巴渝学者特聘教授。2005 年毕业于大连化物所 ,主要从事新型多相/均相催化反应、新型环境催化材料等研究。

(上接第 09018 页)



Wenjuan Zhang is an associate researcher and master's supervisor in the State Key Laboratory for Advanced Processing and Reuse of Nonferrous Metals , Lanzhou University of Technology. In 2015 , she received her Ph. D. degree from Akita Prefectural University in Japan. Her research interests are mainly on preparation and application of magnetic nanomaterials.

张文娟 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室副研究员、硕士研究生导师。2015 年在日本秋田县立大学取得博士学位。主要从事磁性纳米材料的制备及其应用研究 ,发表 SCI、EI 学术期刊研究论文 8 篇。



Youliang Wang received his Ph.D. in the Akita Prefectural University , Akita , Japan in 2016. After that he works as a lecturer in the School of Mechanical and Electrical Engineering , Lanzhou University of Technology , Lanzhou , China. His research interests are mainly on the preparation and application of nanometer magnetic materials.

王有良 兰州理工大学机电工程学院讲师。2016 年 9 月毕业于日本秋田县立大学 ,获得工学博士学位。从 2016 年 10 月至今 ,在兰州理工大学机电工程学院工作。主要从事纳米磁性材料的制备与应用的研究工作。