

研究简报

聚吡咯/铁酸镍纳米复合材料制备和应用研究

孙万虹^{1*}, 朱利云², 姚绍铭², 马海林², 安红伟²

(1. 西北民族大学实验中心, 兰州 730030; 2. 西北民族大学化工学院, 兰州 730030)

摘要:以 FeCl_3 为氧化剂和掺杂剂经原位氧化聚合制备了聚吡咯/铁酸镍纳米复合材料, 用以吸附处理废液中高浓度的铬(VI)。分别采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和振动样品磁强计(VSM)对产物的结构、形貌与磁性能进行了表征。结果表明, 复合吸附材料由 20~30nm 大小的 NiFe_2O_4 多晶球簇内核及外层聚吡咯包覆而成, 其饱和磁化强度为 7.89emu/g。对含铬(VI)污水吸附研究表明, 该吸附剂在 60min 内即可达到吸附平衡, 吸附效果优异, 同时考察了 NiFe_2O_4 掺杂比例、吸附时间、pH、铬(VI)初始浓度对吸附效果的影响。在 pH=5 的条件下, 聚吡咯/铁酸镍复合材料在 30min 内对铬(VI)的最大吸附量为 49.81mg/g。

关键词:聚吡咯; 铁酸镍; 含铬污水; 复合材料

中国目前是世界上污水排放量最大的国家, 也是污水排放量增长速度最快的一个国家, 近年来随着对生态环境保护的日益重视, 重金属对水体的污染已经引起国内外的广泛关注^[1]。目前国内外对含重金属污水处理的方法主要有氧化还原法、滤膜法、吸附分离、微生物综合治理等物理化学方法。其中, 吸附法以成本少, 操作简单而广泛应用。已报道的吸附剂有木炭、氧化铝、沸石、高岭石、膨润土、锯末、红泥等, 但这些吸附剂对低浓度重金属离子具有吸附能力, 但存在吸附效率低、不易分离和再利用等不足, 使其实际应用受到限制^[2,3]。因此, 开发具有大的比表面积、高活性表面位点和快速吸附速率的纳米材料成为吸附法污水处理的新兴技术, 已引起广泛关注。

磁性纳米粒子因其具有表面电位高、比表面积大、超顺磁性和易分离等特性, 对污水中多种重金属离子及有机物有较强的吸附能力或螯合作用, 且可借助于具有诸多优点的超导磁分离技术, 可将吸附剂纳米粒子从污水中分离出来, 从而达到净化污水的目的, 已成为最有发展前途的新型污水处理技术之一。而纳米氧化铁磁性材料是非常有前景工业化的废水处理吸附剂, 纳米氧化铁的除污吸附性能已在实验室和实际试验中得到证实^[4]。Qiao 等^[5]报道了具有核壳结构的磁性 $\text{ZnLa}_{0.02}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_4$ /Polypyrrole 复合纳米材料, 研究表明, 该复合材料与 $\text{ZnLa}_{0.02}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_4$ 纳米颗粒相比具有更好的吸附水中甲基橙的性能, 该材料对甲基橙的最大吸附可达到 76.34mg/g, 实验数据符合 Langmuir 的单层吸附模型。Bhaumik 等^[6]通过原位氧化聚合制备了聚吡咯/四氧化三铁纳米复合材料, 并研究了对铬(VI)的去除效果。研究发现, 在 pH 为 2 的情况下, 对 200mg/L 的铬(VI)水溶液可以达到 100% 吸附。

将导电聚合物与磁性纳米粒子进行复合制备污水处理磁性聚合物材料, 一方面充分利用导电聚合物的无毒无害、低成本、易加工和优异的电磁性能, 另一方面为了改善磁性氧化物粒子的分散, 利用纳米粒子高的比表面积, 这将在污水吸附速率、去除范围、回收利用等方面显示出优越的应用前景^[7,8]。因此, 作者以磁性铁酸镍纳米材料为填料, 与聚吡咯复合构建磁性聚吡咯纳米复合材料, 研究其对含铬(VI)重金属离子污水的去除性能, 期望为某种重金属离子污水处理提供科学依据。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.02.007

收稿: 2015-05-06; 修回: 2015-10-10;

基金项目: 2014 年甘肃省自然科学基金(145RJZA224); 2014 年甘肃省教育厅项目(2014B-007); 西北民族大学 2015 年国家级大学生创新创业训练计划项目(201510742073); 2014 年西北民族大学开放实验项目经费资助;

* 通讯联系人: 孙万虹(1978—), 副教授, 研究方向为功能纳米复合材料。Tel: 0931-4512923, E-mail: sunwh2004@126.com.

1 实验部分

1.1 纳米 NiFe_2O_4 制备

纳米 NiFe_2O_4 的制备参考文献优化合成^[9],具体合成步骤如下:称取 2.5×10^{-3} mol 硝酸铁和 1.25×10^{-3} mol 乙酸镍进行充分研磨,再加入一定量的柠檬酸充分研磨 30~60min,在 80°C 中干燥 10~12h,充分研磨后在马弗炉中热处理 2~3.5h 得粒径 5~15nm 铁酸镍纳米材料。

1.2 纳米 $\text{PPy}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 制备

将 4mg 十二烷基磺酸钠加入 10mL 无水乙醇-水中超声 10~15min;再加入 0.4g 铁酸镍继续超声分散 30~60min 后;加入 0.2mL 吡咯单体超声 5~10min;控制 $0\sim 5^\circ\text{C}$ 超声条件下,向体系中缓慢滴加 50mL 0.13mol/L FeCl_3 水溶液,超声反应 2~4h;再放入摇床常温反应 16~18h,抽滤洗涤,真空干燥得聚吡咯/铁酸镍纳米复合材料。

1.3 结构表征

产品的物相通过 D/max-2400D 型 X 射线粉末衍射仪(日本理学)进行分析。粉末表面形貌分析在 JSM-6330F 型扫描电子显微镜(SEM)观察其形貌特征(日本日立公司),样品经辉光放射喷金处理后测试;通过 TECNAI G^2 型透射电子显微镜(TEM)观察材料的微结构(日本电子公司),加速电压 100kV,铜网支撑制样。

1.4 污水处理实验设计

1.4.1 铬标准液的配制 准确称取一定量的分析纯重铬酸钾(预先在 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干)于蒸馏水中,准确配制一系列不同浓度的含铬(VI)溶液。

1.4.2 Cr(VI) 吸附试验 分别向 6 个 50mL 锥形瓶中加入 20mL 的含铬(VI)溶液(即以预先配好的重铬酸钾溶液作为模拟含铬(VI)污水),再向其中分别加入 0.2g 聚吡咯/铁酸镍纳米复合材料,然后放入摇床中振荡。接触吸附一定时间后取出分别抽滤,然后采用二苯碳酰二肼分光光度法检测溶液中 Cr(VI) 的浓度,并计算吸附量和去除率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为样品纯的 NiFe_2O_4 (a)、PPy(b)和 $\text{PPy}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (c,d)复合材料的 XRD 谱图。从 XRD 图可以看出,所制备的 NiFe_2O_4 为尖晶石结构的纳米颗粒, 2θ 在 30.39° 、 35.79° 、 43.25° 、 53.8° 、 57.4° 、 62.8° 和 74.76° 出现了 NiFe_2O_4 的特征衍射峰,分别归属于 NiFe_2O_4 的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)和(533)晶面^[10]。由图 1a 可知此方法能够制备出纯相的 NiFe_2O_4 粉体,每个衍射峰清晰,无杂峰,表明样品纯度很高。而纯的 PPy 在 $20\sim 30^\circ$ 之间有一个宽峰,且 $2\theta=23.52^\circ$,这是 PPy 的特征峰。而不同比例 $\text{PPy}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料 XRD 谱图与 NiFe_2O_4 的不同仅是半峰宽不同而已。

2.2 形貌分析

图 2 是纯 PPy(a)、 NiFe_2O_4 (b)和 $\text{PPy}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的电镜照片。由图 2(a)可以看出,PPy 为近似圆形的球状颗粒,且球状颗粒的大小较均匀,颗粒间互相无序地黏结、堆积搭建成一个具有空隙的网状“桥”结构。从图 2(b)中可以清楚地看到所合成的纳米 NiFe_2O_4 为球状纳米颗粒,颗粒大小均匀,粒径在 20~30nm 之间,但稍有一定程度的软团聚。通过图 2(c)可以看到,在 $\text{PPy}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料中铁酸镍都掺杂到 PPy 的纳米球上,有的被包覆在其中,充当了“核”的作用,有的被复合在球的表面。图 2(d)为 $\text{PPy}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料的透射电镜图。从图 2d 中可以明显看到,纳米 NiFe_2O_4 分散在复合材料中得到明显的改善,分散较均匀。因此,在表面活性剂存在的条件下,通过超声法使吡咯的聚合反应控制在一定的范围内,大大降低了低聚物、单体之间的碰撞聚合几率,进而降低了反应速率、细化聚合物颗粒的作用^[7]。

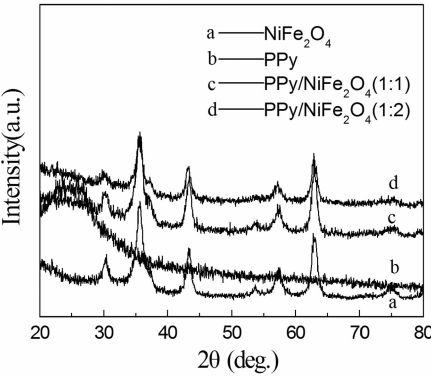


图 1 NiFe₂O₄、PPy 和 PPy/NiFe₂O₄ 纳米复合材料的 XRD 图
Figure 1 XRD for NiFe₂O₄, PPy and PPy/NiFe₂O₄ composites

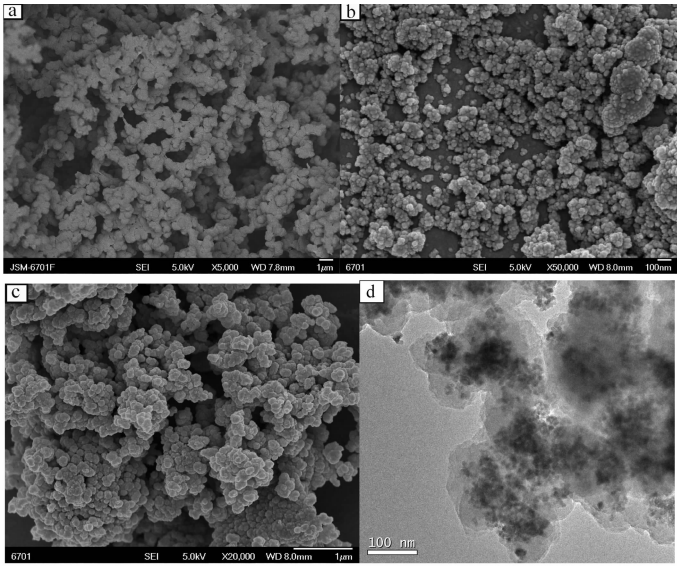
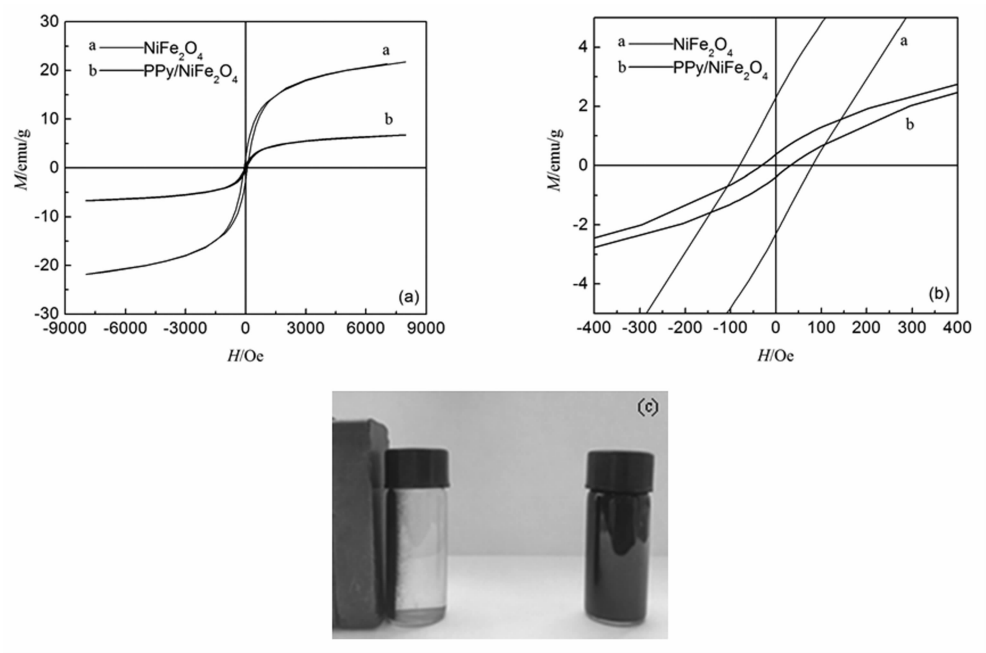


图 2 NiFe₂O₄、PPy 和 PPy/NiFe₂O₄ 的电镜图
Figure 2 Images of the products prepared NiFe₂O₄, PPy and PPy/NiFe₂O₄

因此,本实验制备的 PPy/NiFe₂O₄ 复合材料中,纳米 NiFe₂O₄ 均匀分散在 PPy 当中,明显降低了 NiFe₂O₄ 磁性颗粒的团聚,同时,纳米 NiFe₂O₄ 又可作为吡咯聚合的“核”,改善吡咯聚合的聚集和粒径^[7,8,11],因此,相互作用的结果有利于复合材料污水处理性能的提高。

2.3 磁性能分析

图 3a、b 为 NiFe₂O₄ 和 PPy/NiFe₂O₄ 纳米复合材料的磁滞回线图。从图可以看出,NiFe₂O₄ 纳米粒子与 PPy/NiFe₂O₄ 复合纳米粒子均具有极好的软磁性质,两种粒子在室温下呈现出较好的顺磁性特征^[12]。比较 NiFe₂O₄ 纳米粒子与 PPy/NiFe₂O₄ 复合纳米粒子的磁学性质:PPy 复合前的 NiFe₂O₄ 纳米粒子($M_s=25.44\text{emu/g}$)较复合后 PPy/NiFe₂O₄ 纳米粒子饱和磁化强度($M_s=7.89\text{emu/g}$)要高,说明了 PPy 壳厚度的增加会导致磁化强度(M_s)的迅速降低,这与其它磁性纳米粒子外层包覆一层抗磁性壳会使磁化强度降低相关结论一致^[13]。而图 3c 为 PPy/NiFe₂O₄ 复合材料磁分离的照片,可以看出,在外加磁场的情况下,复合材料可以有效分离,这也为含重金属铬(VI)污水性能测试回收提供了极大的方便。



3 NiFe_2O_4 和 $\text{PPy}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的磁滞回线

(a) 全部范围磁场; (b) 小范围磁场; (c) $\text{PPy}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料的磁分离

Figure 3 Room-temperature magnetic hysteresis loop for NiFe_2O_4 and $\text{PPy}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$

(a) full range of magnetic field; (b) small-scale magnetic field; (c) magnetic separability of $\text{PPy}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ composites

2.4 $\text{Cr}(\text{VI})$ 污水处理性能分析

污水中 Cr^{6+} 吸附率和吸附量的测定采用二苯碳酰二肼分光光度法测定。 c_0 为污水中 Cr^{6+} 初始浓度 (mg/L), 污水经样品处理后, 在 t 时刻污水中 Cr^{6+} 的浓度为 c_t (mg/L), V 为 Cr^{6+} 溶液的体积 (L), m 为吸附剂的质量 (g)。 吸附率 (C) 和吸附量 (M) 分别按公式 (1) 和 (2) 计算:

$$C = [(c_0 - c_t)/c_0] \times 100\% \tag{1}$$

$$q_e = [V \times (c_0 - c_t)]/m \tag{2}$$

2.4.1 掺杂比例与吸附效果关系 表 1 为纯的 PPy 、 NiFe_2O_4 和 $\text{PPy}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 对含 Cr^{6+} 污水 30min 的吸附率。 从表 1 的数据可以看出, 纯的 NiFe_2O_4 对高浓度 (500mg/L) 的含 Cr^{6+} 污水在 30min 内的处理效果很弱, 而 PPy 对 500mg/L Cr^{6+} 污水处理效果与 $\text{PPy}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料的相差不大, 都具有显著地去除效果, 对 500mg/L 含 Cr^{6+} 污水吸附率均达到 99% 以上。 由此可见, PPy 和 $\text{PPy}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料对含 Cr^{6+} 污水都具有较好的去除效果, 且以不同比例掺杂的 $\text{PPy}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料对含 Cr^{6+} 污水的吸附率差异很小。 从吸附量的结果可看出, 纯的 NiFe_2O_4 纳米颗粒对含 Cr^{6+} 污水处理效果并不佳, 但与 PPy 复合后却表现出优异的处理效果, 这可能是两者的协同效应缘故。 虽然纯 PPy 对含 Cr^{6+} 污水具有较高的吸附率, 但纳米 NiFe_2O_4 颗粒的引入大大改善了复合材料的磁性能, 这将为复合材料的后期分离提供便利。

表 1 NiFe_2O_4 和 $\text{PPy}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的吸附率

Table 1 The absorption rate of NiFe_2O_4 and $\text{PPy}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$

	PPy	NiFe_2O_4	$\text{PPy}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$		
			1:2	1:1	2:1
处理前 Cr^{6+} 浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	500	500	500	500	500
处理后 Cr^{6+} 浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	2.89	483.6	1.00	1.38	1.17
吸附率/(%)	99.4	3.28	99.8	99.7	99.8
吸附量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	49.7	1.64	49.9	49.86	49.88

2.4.2 时间与吸附率关系 在 Cr^{6+} 的浓度为 500mg/L、吸附温度为 298K、吸附剂用量为 0.1g 的条件下,考察吸附时间对吸附效果的影响。由表 2 可看出,PPy/NiFe₂O₄ 纳米复合材料仅在 5min 对 Cr^{6+} 的吸附率达到 95.5%,表明大部分 Cr^{6+} 在很短的时间内就可以被吸附;在 30min 使 Cr^{6+} 的吸附率超过 99%,基本接近吸附平衡。说明 PPy/NiFe₂O₄ 复合材料吸附效果良好,在较短的时间内就可以达到吸附平衡;处理 180min 使 Cr^{6+} 浓度从 500mg/L 降低到 0.21mg/L,此值远低于国家规定的排放标准(GB8978-1996,总铬含量 $\leq 1.5\text{mg/L}$, Cr^{6+} 含量 $\leq 0.5\text{mg/L}$)。从吸附量的实验数据可看出,PPy/NiFe₂O₄ 纳米复合材料在 30min 就已达到饱和吸附,饱和吸附量为 49.81mg/g,延长吸附时间对吸附率提高不多。

表 2 时间对吸附率的影响
Table 2 The effect of adsorption time on the absorption rate

吸附时间	5min	15min	30min	60min	180min	360min
处理前 Cr^{6+} 浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	500	500	500	500	500	500
处理后 Cr^{6+} 浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	22.51	4.69	1.86	0.612	0.21	0.05
吸附率/(%)	95.5	99.1	99.63	99.88	99.96	99.99
吸附量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	47.75	49.53	49.81	49.94	49.98	49.99

2.4.3 pH 与吸附效果关系 表 3 为 PPy/NiFe₂O₄(1:1)纳米复合材料在不同 pH 下对含 Cr^{6+} 污水处理 60min 的去除效果。由表 3 可看出,在实验测试的 pH 范围内,PPy/NiFe₂O₄ 纳米复合材料在 60min 对 Cr^{6+} 的吸附率均达到 100%,且在测试时间 60min 内,均已完全达到吸附平衡,饱和吸附量为 50mg/g。由此可以看出,该材料对污水处理体系的 pH 要求很低,可以在非常宽的 pH 范围适用,可见该材料非常便于在不同的类型的污水厂使用。

表 3 pH 对吸附率的影响
Table 3 The effect of pH on the absorption rate

pH	3	5	8	10	12
处理前 Cr^{6+} 浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	500	500	500	500	500
处理后 Cr^{6+} 浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.051	0.12	0.11	0.30	0.36
吸附率/(%)	99.99	99.98	99.98	99.94	99.93
吸附量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	49.99	49.99	49.99	49.97	49.96

2.4.4 铬(VI)初始浓度与吸附效果关系 在吸附温度为 298K、吸附时间为 60min、吸附剂用量为 0.1g 的条件下,考察 Cr^{6+} 初始浓度对吸附效果的影响。从表 5 可见,当 Cr^{6+} 的初始浓度在 100~1000mg/L 之间变化时,吸附率均已超过 99.9%,表明在该浓度区间内溶液中的 Cr^{6+} 基本被完全去除。当 Cr^{6+} 的初始浓度增加到 2000mg/L 时,吸附率呈下降趋势,这可能是因为 PPy/NiFe₂O₄ 复合材料中吸附位点的数量是一定的,随着溶液中 Cr^{6+} 数量的增加,吸附位点达到饱和,因而吸附能力下降。另外,由于重铬酸根的强氧化性,浓度增大,可能会破坏聚吡咯的结构,导致吸附能力下降^[14]。而实验所选的含 Cr^{6+} 污水浓度较高,高于大多数电镀、皮革、冶金、纺织等工业排放未经处理的含 Cr^{6+} 污水浓度。可见,PPy/NiFe₂O₄ 纳米复合材料对于高浓度的含铬污水具有较好的处理效果,最大吸附量达到 175.14mg/L。

因此,本实验以吡咯和纳米铁酸镍为原料,在超声条件下,使吡咯和铁酸镍纳米粒子均匀复合形成立体网状的纳米复合材料,不仅改善了铁酸镍纳米粒子的分散性,同时对含 Cr^{6+} 废水具有非常显著处理效果,在短时间内就可以快速降低含 Cr^{6+} 废水中其浓度。因此,PPy/NiFe₂O₄ 纳米复合材料在含 Cr^{6+} 废水吸附处理方面有着广泛的应用前景。

表 4 铬(Ⅵ)初始浓度与吸附率的关系						
Table 4 The effect of initial concentration of Cr ⁶⁺ ions on the absorption rate						
处理前 Cr ⁶⁺ 浓度/(mg•L ⁻¹)	100	200	300	500	1000	2000
处理后 Cr ⁶⁺ 浓度/(mg•L ⁻¹)	0.022	0.029	0.040	0.051	0.19	248.63
吸附率/(%)	99.99	99.99	99.99	99.99	99.98	87.56
吸附量/(mg•g ⁻¹)	10.00	20.00	30.00	49.99	99.98	175.14

3 结 论

(1) 聚吡咯以铁酸镍纳米粒子为“核”,包覆在其表面形成磁性纳米复合材料,通过磁性核和聚吡咯网状结构的协同作用达到吸附目的;

(2) 聚吡咯/铁酸镍纳米复合材料对溶液中的 Cr⁶⁺ 有很好的去除效果,吸附达到平衡时间短。最佳的吸附条件是:20mL 的 Cr⁶⁺ 溶液吸附剂用量是 0.2g;吸附时间为 60min;Cr⁶⁺ 溶液的初始浓度为 500mg/L,pH=2~12 之间,在该条件下吸附率可达到 99%以上。

参考文献:

[1] 马前,张小龙. 环境工程学报,2007,1(7):10~14.

[2] Shi T H, Jia S G, Chen Y, Wen Y H, Du C M, Guo H L, Wang Z C. J. Hazard Mater, 2009, 169(1/3):838~846.

[3] Nassar N N. J Hazard Mater, 2010, 184(1/3):538~546.

[4] Yuan P, Liu D, Fan M, Yang D, Zhu R, Ge F, Zhu J, He H. J Hazard Mater, 2010, 173(1/3):614~621.

[5] Qiao P, Zhao B, Nan Z. Mater Sci Eng B, 2013, 178(20):1476~1482.

[6] Bhaumik M, Maity A, Srinivasu V V, Srinivasu C, Maurice S. J Hazard Mater, 2011, 190(1/3):381~390.

[7] Hasani T, Eisazadeh H. Synthetic Met, 2013(1), 175:15~20.

[8] Bhaumik M, Setshedi K, Maity A, Onyango M S. Sep Purif Technol, 2013, 110(7):11~19.

[9] 李桂金,白志民,傅瀛,金玥. 功能材料,2010,41(8):1313~1316.

[10] Vidal-Abarca C, Lavela P, Tirado J L. J Phys Chem C, 2010, 114(29):12828~12832.

[11] Guo J, Gu H, Wei H, Zhang Q, Haldolaarachchige N, Li Y, Young D P, Wei S, Guo Z. J Phys Chem C, 2013, 117(19):10191~10202.

[12] 吕丽,边小兵,周剑平,朱刚强,刘鹏,陈险峙,刘倩. 人工晶体学报,2010,39(4):977~987.

[13] 王都留,杨建东,杨升宏,郭锦秀. 化学学报,2013,71(9):1287~1292.

[14] 陈泳,徐惠,王时雨,孙进宝. 高分子材料科学与工程,2013,29(8):54~58.

Preparation and Application Research of Polypyrrole/ NiFe_2O_4 Composites

SUN Wan-hong^{1*}, ZHU Li-yun², YAO Shao-ming², MA Hai-lin², AN Hong-wei²

(1. *Experiment Center of Northwest University for Nationalities, Lanzhou 730030, China;*

2. *College of Chemical Engineering, Northwest University for Nationalities, Lanzhou 730030, China*)

Abstract: Using FeCl_3 as oxidant and dopant, polypyrrole/ NiFe_2O_4 composites were prepared by in situ oxidative polymerization to remove high concentration Cr^{6+} ions from wastewater solutions. Structure and morphology of polypyrrole/ NiFe_2O_4 composites were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Their magnetic saturation values were determined using a vibration sample magnetometer (VSM). The results show the composites structure was composed of a polycrystalline NiFe_2O_4 inner core (diameter $20\sim 30$ nm) and outer shells of polypyrrole. The magnetic saturation of polypyrrole/ NiFe_2O_4 composites was found to be 7.89 emu/g. The adsorption of polypyrrole/ NiFe_2O_4 composites for containing chromium(VI) sewage indicate that the adsorption possesses can reach the adsorption equilibrium within 60 min and have the excellent adsorption capacity. Other influencing factors such as doping ratio of NiFe_2O_4 , adsorption time, pH and initial concentration of Cr^{6+} ions were investigated. The maximum adsorption capacity of polypyrrole/ NiFe_2O_4 composites for Cr^{6+} is 49.81 mg/g within 30 min under the conditions of pH=5.

Key words: Polypyrrole; NiFe_2O_4 ; Containing chromium(VI) sewage; Composites