研究开发

不同无机酸对聚吡咯/TiO_2 复合物的吸附性能影响

冯江涛，李晶晶，徐浩，延卫
（西安交通大学能源与动力工程学院环境工程系，陕西 西安 710049）

摘要：考察了不同无机酸对 PPy/TiO_2 复合物吸附性能的影响。首先分别在 HNO_3、H_2SO_4 和 H_3PO_4 体系中合成了聚吡咯（PPy）/TiO_2 复合物（分别简写为 N-PPy/TiO_2、S-PPy/TiO_2 和 P-PPy/TiO_2）。以红外光谱、热重分析、Zeta 电位、比表面积分析和扫描电镜等测试方法对复合物的物理化学性能进行了表征。接着以几种合成的复合对阴离子染料酸性红 G 和阳离子染料亚甲基蓝进行吸附研究，发现无机酸对合成的复合物的吸附性有较大的影响。几种复合物均可在 30min 内达到吸附平衡，并且可以重复使用 6 次以上吸附量没有明显的降低。其中 S-PPy/TiO_2 的吸附性能最好，其对 ARG 和 MB 的最大吸附量分别达到 218.34mg/g 和 314.68mg/g。复合物对染料的吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温式。对 S-PPy/TiO_2 进行吸附热力学研究表明，其对染料的吸附过程为熵增的自发过程。

关键词：聚吡咯/TiO_2 复合物；吸附；动力学；热力学
中图分类号：TQ 317 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-6613（2016）s1-0294-10
DOI：10.16085/j.issn.1000-6613.2016.s1.048

The influence of various inorganic acids on the adsorption performance of the polypyrrole/TiO_2 composites

FENG Jiangtao, LI Jingjing, XU Hao, YAN Wei
(Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China)

Abstract: This study focused on the impact of various inorganic acids on the adsorption polypyrrole/TiO_2 (PPy/TiO_2) composites. Firstly, PPy/TiO_2 composites were prepared in the HNO_3 (N-PPy/TiO_2)、H_2SO_4 (S-PPy/TiO_2) and H_3PO_4 (P-PPy/TiO_2) systems, respectively. FT-IR spectra, TG analysis, Zeta potential, specific surface area analysis and SEM were employed to character the physicochemical properties of the composites. Secondly, the adsorption of the as-prepared composites for anionic dye Acid red G (ARG) and cationic dye methylene blue (MB) were investigated. It was found that the adsorption performance of the composites prepared in acid system has been greatly improved. The adsorption equilibrium of all composites can reach in 30min. The composites could be reused for 6 cycles without obvious loss of adsorption capacity. S-PPy/TiO_2 composite had the best adsorption properties. Its maximum adsorption capacity for ARG and MB were 218.34mg/g and 314.68mg/g, respectively. The adsorption process of dyes onto the composites was in accordance with pseudo-second-order models and Langmuir isotherm. The S-PPy/TiO_2 adsorption thermodynamics research showed that the adsorption process of dyes onto the composite was a spontaneous process of entropy increase.

Key words: polypyrole/TiO_2 composite; adsorption; kinetics; thermodynamics

收稿日期：2016-03-14；**修改稿日期**：2016-04-22。
基金项目：国家自然科学基金青年基金（21307098）及陕西省科技统筹工程计划（2015KTZDSF01-02）项目。

第一作者及联系人：冯江涛（1981—），男，博士，讲师，主要研究环境吸附材料及导电聚合物材料。E-mail fjtes@xjtu.edu.cn。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

吸附作为一种操作简单、成本较低的污染物处理方法已被广泛地应用于环境领域[1-2]。吸附的核心是性能优良的吸附剂。活性炭是使用较早的吸附剂材料[3]。但是随着工业的不断发展，活性炭已经难以满足社会发展的需求。基于此，人们不断开发新型的性能优良的吸附剂，目前已经研究和使用的吸附剂有生物类[4]、矿物类[5]、高分子材料类[6]和纳米材料[7]等。导电聚合物由于其环境稳定性、生物相容性、吸附的快速性等特点而受到人们的关注。近年来，对于导电聚合物的吸附行为也已有大量的报道[8-10]。单独导电聚合物的吸附速度虽快，但其吸附量不能满足实际需求。因此，有研究将其与无机材料复合，形成一种新型的复合吸附材料[11]。已有研究发现，导电聚合物和 TiO_2 的复合物对水中染料具有良好的吸附性能，并且不同酸对其复合物的物理化学和吸附性能都有一定影响[12-15]，但已有文献主要研究某一种酸对复合物的影响，对不同酸的影响缺乏系统的对比研究。

本文系统研究了不同无机酸（HNO_3、H_2SO_4 和 H_3PO_4）对聚吡咯/TiO_2（PPy/TiO_2）物理化学性能和吸附性能的影响。首先，分别在这 3 种无机酸体系中合成了 PPy/TiO_2 复合物；接着，详细对比了合成的复合物的物理化学性能；最后，对比研究了不同无机酸体系中得到的复合物对水中阴离子染料酸性红 G（ARG）和阳离子染料亚甲基蓝（MB）的吸附行为，为无机酸对 PPy/TiO_2 复合物的吸附性能影响提供了理论依据。

1　实验部分

1.1　实验试剂和仪器

吡咯单体（分析纯）购于浙江清泉医药化工股份有限公司，使用前经重蒸后置于冰箱中并以氮气保护。酸性红 G（ARG，工业级），使用前经两次重结晶；亚甲基蓝（MB）、钛酸四丁酯（TBOT）、正丙醇、六水合三氯化铁（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）和氢氧化钠均为分析纯，购于国药集团化学试剂有限公司。HNO_3（体积分数 65%～68%）、H_2SO_4（体积分数 98%）和 H_3PO_4（体积分数 85%）购于西安试剂厂。

以德国 BRUKER TENSOR 37 傅里叶变换红外光谱仪测定产物结构：采用 KBr 压片法，扫描范围为 400～4000cm^{-1}。产物的热稳定性以 Setaram Labsys Evo 型热重分析仪测定：在 N_2 氛围下，以 10℃/min 的升温速度由室温升至 800℃。Zeta 电位分析通过 Malvern Zetasizer Nano ZS90 分析仪测定：称取 5mg 样品，加入到 10mL 不同 pH 的 NaCl（10^{-3}mol/L）溶液中，在恒温摇床中震荡 24h（25℃），然后测定其在不同 pH 溶液中的电位变化，测定的 Zeta 电位值为 0 时的 pH 即为产物的等电点（pH_{iep}）。溶液的 pH 采用 NaOH（0.1mol/L）和 HNO_3（0.1mol/L）溶液调节。产物的比表面积［S_{BET}（m/g）］、平均孔径［R（nm）］以及孔体积［V（cm^3）］采用液氮条件下的 N_2 吸脱附法得到，测试仪器为北京彼奥德 SSA-4200 比表面积分析仪。采用 Jeol JSM-6700F 型扫描电镜（SEM）对合成复合物的微观形貌进行表征。以紫外-可见分光光度计（Agilent 8453，美国安捷伦科技有限公司）对吸附实验过程中溶液中的染料浓度进行定性和定量监测。

1.2　实验方法

1.2.1　不同无机酸体系中 PPy/TiO_2 的合成

PPy/TiO_2 复合物参考文献［13］合成。具体过程如下：将 100mL 0.16mol/L 的无机酸溶液加热至 65℃，然后将钛酸四丁酯的正丙醇溶液（将 5mL 钛酸四丁酯加入 2mL 的正丙醇中搅拌 10min，使之混合均匀）缓慢加入到无机酸溶液中，在 65℃持续搅拌 2h 后停止加热，冷至室温，得到乳白色 TiO_2 悬浮液。将得到的 TiO_2 悬浮液（100mL）转移至三口烧瓶中，待温度降至室温时，加入 0.34mL 重蒸吡咯单体并搅拌 30min。之后，以恒流泵逐滴加入 8.4mL 的 $FeCl_3$ 溶液（1.5mol/L），60min 左右滴加完毕。之后继续在室温下搅拌反应 20h，抽滤、水洗，得到的固体于 50℃下干燥 24h，即得 PPy/TiO_2 产物。根据采用的无机酸的种类，将 PPy/TiO_2 分别标注为 N-PPy/TiO_2（HNO_3）、S-PPy/TiO_2（H_2SO_4）、P-PPy/TiO_2（H_3PO_4）。空白样标注为 B-PPy/TiO_2（不加任何酸）。

1.2.2　吸附实验方法

以 ARG 或 MB 染料为去除对象，利用制备的复合物对染料溶液进行吸附处理，考察复合物对 ARG 或 MB 吸附行为。具体步骤如下：取 20mL 一定浓度的染料溶液置于 50mL 的锥形瓶中，加入 40mg（2.0g/L）复合物作为吸附剂，在恒温摇床（转速 200r/min，以铝箔挡光保持吸附过程在暗条件下进行）中于一定温度下振荡 120min。间隔一定时间取样离心，用 UV-Vis 测试仪测定上清液吸光度。纪录染料在特定波长的吸光度值（ARG 特征吸收波长为 503nm，MB 特征吸收波长为 665nm）。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

并以此计算溶液中剩余的染料浓度。根据下列公式（1）计算出染料的在复合物上的吸附量 Q_t（mg/g）。

$$Q_t=\frac{(C_0-C_t)V}{m} \tag{1}$$

式中，C_0 为染料溶液的初始浓度，mg/L；C_t 为 t 时刻溶液中的染料浓度，mg/L；V 为染料溶液的体积，mL；m 为吸附材料的质量，mg。

1.2.3 吸附动力学分析

本研究采用准一级动力学模型［式（2）］和准二级动力学模型［式（3）］的线性方程描述得到的复合材料对染料吸附的动力学特性。

$$\ln(Q_e-Q_t)=\ln Q_e-k_1t \tag{2}$$

$$\frac{t}{Q_t}=\frac{1}{k_2Q_e^2}+\frac{t}{Q_e} \tag{3}$$

式中，Q_t 为 t 时刻吸附剂的吸附量，mg/g；Q_e 为达到吸附平衡时的吸附量，mg/g；k_1 为准一级动力学模型的吸附速率常数，min^{-1}；k_2 为准二级动力学模型的吸附速率常数，g/(mg·min)。

1.2.4 吸附等温式

本文主要采用 Langmuir 和 Freundlich 两种吸附等温模型对吸附过程进行描述[16]。

Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型的表达式分别为式（4）和式（5）。

$$Q_e=\frac{Q_{max}K_LC_e}{1+K_LC_e} \tag{4}$$

$$Q_e=K_FC_e^{1/n} \tag{5}$$

式中，Q_e 为达到吸附平衡时吸附剂的吸附量，mg/g；C_e 为吸附平衡时被吸附物在溶液中的浓度，mg/L；K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数，L/mg；Q_{max} 为吸附剂的最大吸附量，mg/g；K_F 为 Freundlich 吸附平衡常数，L/g；$1/n$ 是与吸附亲和力相关的常数。

1.2.5 吸附热力学性质

在 288 K、298 K、308 K 和 318 K 温度下进行吸附等温实验过程，研究温度对吸附过程的影响，进而获得吸附剂相关的热力学性质。吸附过程的热力学参数包含熵变 ΔS^0［J/(mol·K)］、焓变 ΔH^0（kJ/mol）以及 Gibbs 自由能变化 ΔG^0（kJ/mol）。这些参数之间的关系可用式（6）、式（7）得出[17]。

$$\ln K_L=\frac{\Delta S^0}{R}+\frac{-\Delta H^0}{RT} \tag{6}$$

$$\Delta G^0=-RT\ln K_L \tag{7}$$

式中，K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数，L/mg；R 为气体常数，−8.314J/(mol·K)；T 为绝对温度，K。

2 结果与讨论

2.1 PPy/TiO_2 复合物的表征

2.1.1 FTIR 分析

图 1 是得到的 4 种 PPy/TiO_2 复合物的 FTIR 图，表 1 为 FTIR 图中 4 个特征峰的归属。400～800cm^{-1}是 O—Ti—O 的特征峰，说明复合物中含有 TiO_2[20]。这一现象在未加酸的 B-PPy/TiO_2 的红外谱图中表现最为明显。而硝酸、硫酸和磷酸在制备 TiO_2 的过程中都能够与其发生配位反应[21-23]，使 TiO_2 表面带上不同类型的官能团，进而改变 TiO_2 的表面化学性质，使 PPy/TiO_2 复合物中代表 TiO_2 的特征峰强度减弱。有文献报道，根据吡咯环上 C═C 伸缩振动的峰强与吡咯环上 C═N伸缩振动的峰强比值，来确定 PPy 的共轭情况[24-25]。从 FTIR 图中可以很明显地看出 PPy/TiO_2 的这两个特征峰的相对峰强变化非常大，这也说明了 TiO_2 与 PPy 之间存在较强的作用力。另外，在 P-PPy/TiO_2 的谱图中隶属于 C—H 和 N—H^+ 的变形振动峰被 PO_4^{3-} 与 TiO_2 间的配位键较大的吸收峰掩盖，难以显现出来。这可能是因为 P-PPy/TiO_2 表面的 PPy 聚合情况不理想导致内层 TiO_2 与 PO_4^{3-} 的配位结构没有完全被 PPy 所掩盖导致的。FTIR 结果说明 PPy/TiO_2 复合物被成功合成，并且这两种材料之间通过较强的作用力结合。

2.1.2 TG 分析

图 2 为合成的 4 种复合物的热重分析图。从图中可以看出，不同酸中得到的 PPy/TiO_2 的质量损失随温度的变化有较大的差异。可将 PPy/TiO_2 的热重损失分成 4 个阶段：第一阶段（<100℃）是复合物表面物理吸附水的损失；第二阶段（100<T<250℃）为外层聚吡咯掺杂离子的分解以及小

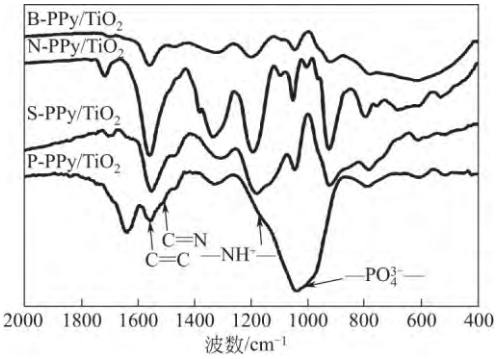


图 1 合成的 4 种复合物的 FTIR 谱图

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　无机酸条件下得到的 PPy/TiO_2 红外谱图中各吸收峰归属[18-19]

波数/cm^{-1}				归属
B-PPy/TiO_2	N-PPy/TiO_2	S-PPy/TiO_2	P-PPy/TiO_2	
1556	1558	1550	1552	吡咯环上 C═C 伸缩振动
1463	1469	1469	1465	吡咯环上的 C═N 伸缩振动
1318	1334	1307	1328	吡咯环上的伸缩振动
1201	1193	1180	—	N—H^+ 的面内变形振动
1047	1055	1047	—	C—H、N—H 的面内变形振动
923	927	925	—	C—H 面外变形振动
400～800				O—Ti—O

分子量聚吡咯的分解[26]，P-PPy/TiO_2 在此阶段的质量损失最大；第三阶段（250℃＜T＜500℃）主要是长链聚吡咯的分解[26]，由图可知硫酸溶液中合成的 S-PPy/TiO_2 中聚吡咯的含量最大，其次是硝酸溶液中得到的 N-PPy/TiO_2；第四阶段（500℃＜T＜800℃）是内层 TiO_2 表面配位结合的无机酸的损失。从图中可以很明显地看出，P-PPy/TiO_2 基本上在 300℃之后没有明显的质量损失，但在200～300℃时失重量远大于其他复合物。这说明聚吡咯在 P-TiO_2 上的聚合情况并不好，形成了分子量小的短链 PPy，所以 P-PPy/TiO_2 外层的 PPy 在较低温度下就完全分解掉[26-27]。

2.1.3　Zeta 电位分析

由图 3 和表 2 可知，P-PPy/TiO_2 的等电点与其他 3 种复合物相比有非常明显的下降。这可能是因为内层 P-TiO_2 的表面酸性基团与外层 PPy 链上的—N^+—发生作用，形成电子受体-供体结构[28-30]。另外，根据 FTIR 和 TG 分析结果，得知 P-PPy/TiO_2 外层 PPy 含量低，推测 P-PPy/TiO_2 内层的酸性基团并没有被完全覆盖，所以 P-PPy/TiO_2 的等电点处于酸性范围。而 N-PPy/TiO_2 和 S-PPy/TiO_2 的等电点较高。这可能是因为内层 TiO_2 表面所带有的基团能与外层的 PPy 之间形成氢键或是 π-π 共轭效应所致[31-32]。对于 B-PPy/TiO_2，其内层 TiO_2 上带有羟基基团，能够与外层 PPy 形成氢键作用[31]。图 4 是 4 种复合物可能的结构。

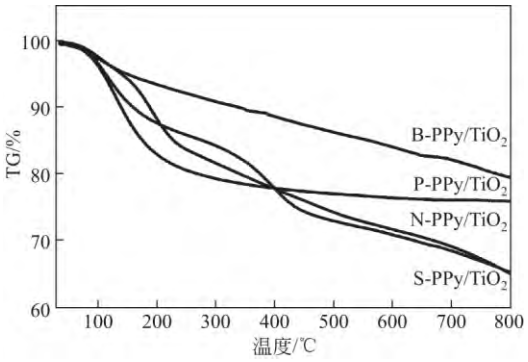


图 2　合成的 4 种复合物的热重曲线

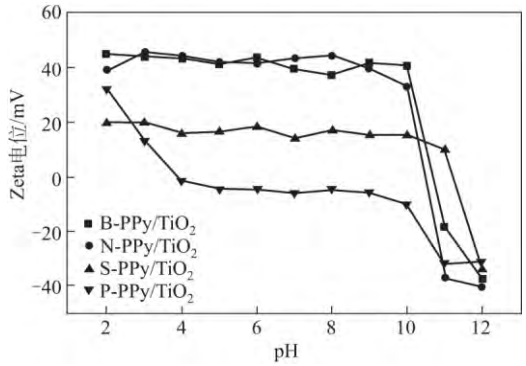


图 3　合成的 4 种复合物的 Zeta 电位随变化情况

表 2　合成的 4 种复合物的等电点

样品	等电点
B-PPy/TiO_2	10.69
N-PPy/TiO_2	10.58
S-PPy/TiO_2	11.22
P-PPy/TiO_2	3.93

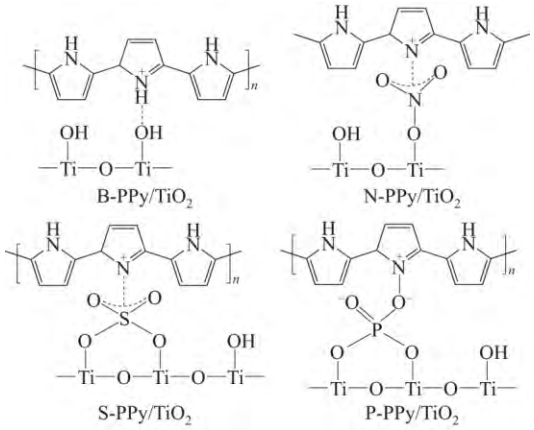


图 4　B-PPy/TiO_2、N-PPy/TiO_2、S-PPy/TiO_2 和 P-PPy/TiO_2 的结构示意图

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.1.4 BET 分析

考察了合成的 PPy/TiO_2 的比表面积（S_{BET}）、孔体积（V）以及平均孔径（R），相关测试结果见表 3。从表 3 可见，不加酸的 B-PPy/TiO_2 比表面积最大，但是其的孔半径最小；无机酸的引入使得孔半径增大。由此可知无机酸的类型将会影响到吸附剂的物理结构性质。一般情况下比表面积越大，吸附剂所具有的吸附性能就越好，不加酸条件下的 B-PPy/TiO_2 可能会具有比较好的吸附性能；但是，对于多孔性的吸附剂，其孔结构也是影响吸附性能的因素之一。B-PPy/TiO_2 的孔半径非常小，这又将不利于它们吸附能力的发挥。

表 3 不同酸掺杂 PPy/TiO_2 样品的 BET 分析

样品	S_{BET}/$m^2 \cdot g^{-1}$	V/$cm^3 \cdot g^{-1}$	R/nm
B-PPy/TiO_2	239.10	0.25	2.63
N-PPy/TiO_2	53.51	0.14	5.67
S-PPy/TiO_2	104.58	0.15	3.38
P-PPy/TiO_2	127.71	0.36	5.51

2.1.5 SEM 分析

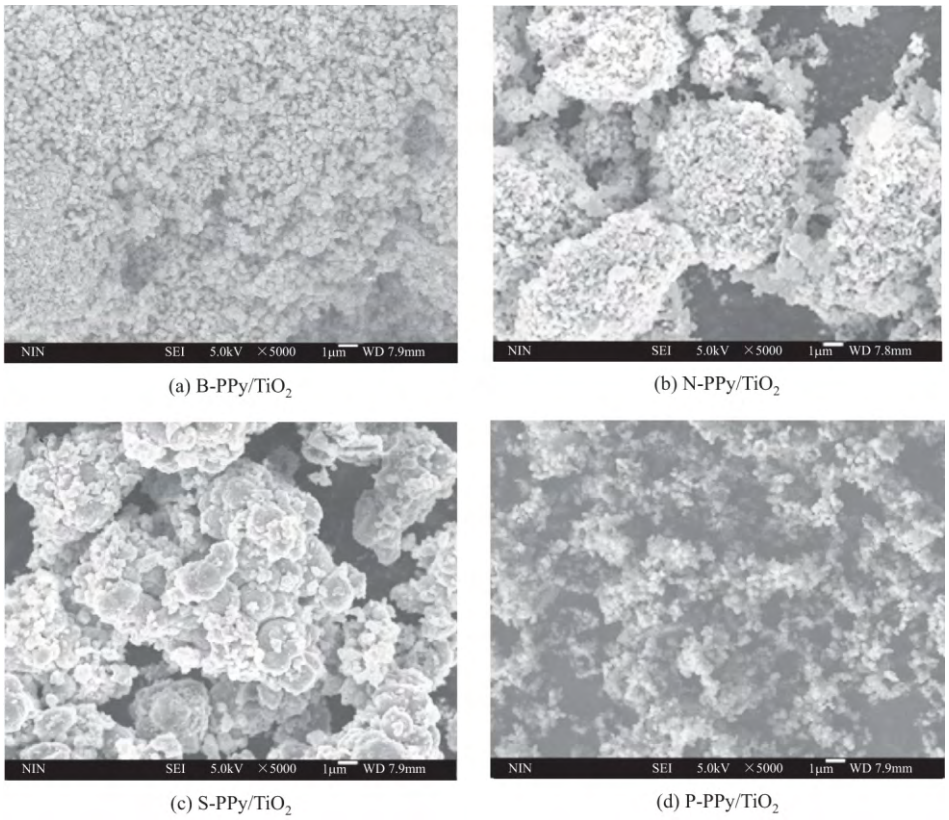
图 5 为 4 种复合材料的 SEM 图。从图 5 中可以看出，B-PPy/TiO_2 为直径 100～300nm 的颗粒，其颗粒分散较均匀；N-PPy/TiO_2 主要是由 100～300nm 的小颗粒团聚成直径 5～7μm 的大颗粒；S-PPy/TiO_2 的形貌中既有直径 100～300nm 的小颗粒，也有直径 3～5μm 的大颗粒；而 P-PPy/TiO_2 的形貌与 B-PPy/TiO_2 类似，都为小颗粒，但是 P-PPy/TiO_2 的小颗粒有少量的团聚现象。这也同时解释了 P-PPy/TiO_2 比表面积大于 N-PPy/TiO_2 和 S-PPy/TiO_2 而小于 B-PPy/TiO_2 的现象。

2.2 PPy/TiO_2 复合物的吸附性能

2.2.1 吸附动力学分析

图 6 是当 ARG 和 MB 的初始浓度为 300mg/L、吸附剂用量为 2g/L、温度为 25℃时 4 种复合材料对染料吸附的时间与吸附量之间的关系。由此可见，复合物对染料的吸附均可在 30min 内达到吸附平衡。4 种复合材料对 ARG 和 MB 吸附的准一级和准二级动力学的拟合相关数据见表 4。

表 4 的数据结果显示准二级动力学的相关系数 R^2 要大于准一级动力学的相关系数，且其标准方差 SD 值较小，说明准二级动力学模型更适合用来描述整个吸附过程。此外，通过动力学方程拟合出



(a) B-PPy/TiO_2 (b) N-PPy/TiO_2 (c) S-PPy/TiO_2 (d) P-PPy/TiO_2

图 5 B-PPy/TiO_2、N-PPy/TiO_2、S-PPy/TiO_2 和 P-PPy/TiO_2 的 SEM 图

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

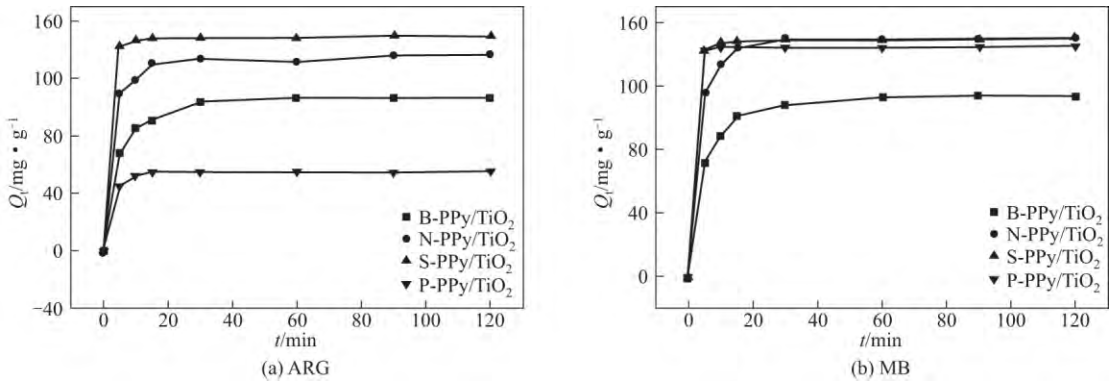


图 6　4 种复合物吸附 ARG 和 MB 时间与吸附量的关系

表 4　4 种复合物吸附 ARG 和 MB 的动力学参数

参数	ARG				MB			
	B-PPy/TiO_2	N-PPy/TiO_2	S-PPy/TiO_2	P-PPy/TiO_2	B-PPy/TiO_2	N-PPy/TiO_2	S-PPy/TiO_2	P-PPy/TiO_2
$Q_{e实验}$/mg · g^{-1}	106.51	135.81	149.23	54.58	113.83	149.13	149.53	144.98
准一级动力学								
k_1/min^{-1}	1.09	1.32	2.09	1.01	1.10	1.22	3.13	2.82
$Q_{e拟合}$/mg · g^{-1}	99.99	126.61	147.05	52.68	106.65	141.10	148.70	143.90
R^2	0.9459	0.9574	0.9979	0.9653	0.9454	0.9390	0.9997	0.9997
标准方差 *SD*	8.46	9.38	2.35	3.55	9.07	12.65	0.86	0.90
准二级动力学								
k_2/g · mg^{-1} · min^{-1}	0.015	0.016	0.043	0.027	0.014	0.012	0.13	0.10
$Q_{e拟合}$/mg · g^{-1}	104.29	130.81	148.52	54.78	111.22	146.71	149.18	144.51
R^2	0.9815	0.9829	0.9997	0.9917	0.9817	0.9742	0.9999	0.9999
标准方差 *SD*	4.94	5.94	0.86	1.74	5.24	8.22	0.38	0.34

来的 $Q_{e拟合}$ 更接近实验值 $Q_{e实验}$，这也说明 4 种复合物对 ARG 和 MB 的吸附行为更适合采用准二级动力学方程描述。同时说明这 4 种复合材料对染料的吸附过程以化学吸附为主[33]。

2.2.2　吸附等温模型分析

对 4 种复合物吸附 ARG 和 MB 的实验数据进行 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型的非线性拟合所得曲线见图 7。由拟合结果得到的相关参数见表 5。结合图表可知，Langmuir 等温模型比 Freundlich 模型更适合描述 4 种复合物的吸附行为。也就是说吸附剂的有效吸附位点是有限的，当有效吸附位点被染料分子完全占据后，达到了吸附剂的最大吸附量，此时吸附剂对染料分子的吸附出现动态平衡。另外，比较分析最大吸附量 Q_{max}，发现除了不加酸条件下得到的 B-PPy/TiO_2，其他 3 种复合吸附剂对 MB 的吸附能力均要明显高于对 ARG 的吸附能力，这说明该复合物更适合应用到吸附阳离子染料。这可能与染料分子的结构和复合物表面的电荷情况有关[34]。无机酸的引入增加了有效吸附位点数量。此外，P-PPy/TiO_2 对 MB 和 ARG 的吸附能力差距最大，其对 ARG 的吸附能力最差，而对 MB 的吸附能力最强。根据 Zeta 电位、FTIR 和 TG 分析，可知 P-PPy/TiO_2 外层的聚吡咯聚合度非常差，导致 P-PPy/TiO_2 表面依然存在较多酸性基团。而酸性基团的存在会导致其对阳离子染料 MB 的大量吸附。通过比较分析，最终确定硫酸条件下得到 S-PPy/TiO_2 的吸附效果最好。

另外，从表 5 中可以看到 4 种复合物吸附 ARG 和 MB 的 Freundlich 常数 $1/n$ 均小于 1，说明 4 种复合物对 ARG 和 MB 的吸附过程容易进行[35]。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

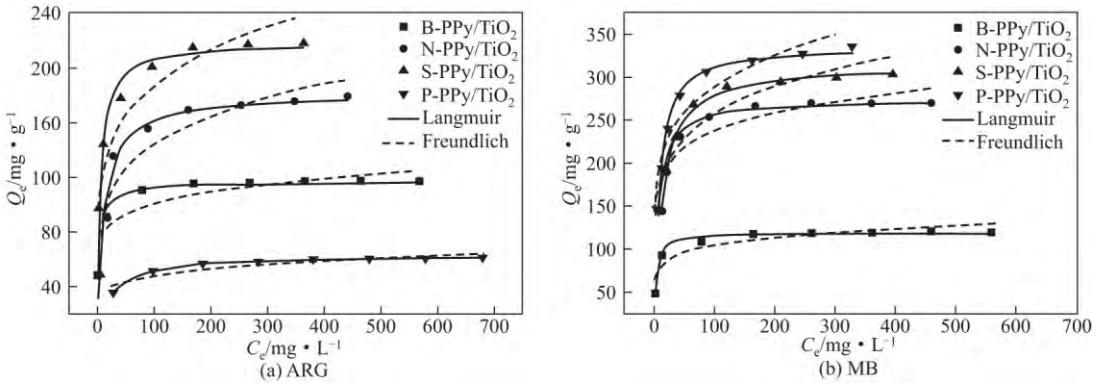


图 7 4 种复合物对 ARG 和 MB 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线

表 5 4 种复合物吸附 ARG 和 MB 的等温模型参数

染料	吸附剂	$Q_{max实验}$/mg·g^{-1}	Langmuir			Freundlich		
			Q_{max}/mg·g^{-1}	K_L/L·mg^{-1}	R^2	K_F/L·g^{-1}	$1/n$	R^2
ARG	B-PPy/TiO_2	117.56	116.43	0.29	0.9673	57.68	0.12	0.8493
	N-PPy/TiO_2	179.52	181.45	0.084	0.9505	59.22	0.19	0.8734
	S-PPy/TiO_2	218.54	218.34	0.16	0.9893	78.94	0.18	0.8674
	P-PPy/TiO_2	60.57	63.08	0.044	0.9981	25.12	0.14	0.8436
MB	B-PPy/TiO_2	120.79	119.17	0.37	0.9743	60.96	0.12	0.8486
	N-PPy/TiO_2	270.30	274.14	0.14	0.9858	134.52	0.12	0.8588
	S-PPy/TiO_2	302.90	314.68	0.078	0.9947	120.10	0.17	0.8460
	P-PPy/TiO_2	335.59	336.79	0.12	0.9858	135.43	0.17	0.8931

表 6 给出了已有文献报道的吸附材料与本文 S-PPy/TiO_2 对 ARG 和 MB 的吸附性能对比。由表 6 可见，S-PPy/TiO_2 与文献报道的吸附材料相比，最大吸附量有较大提高。同时，吸附平衡时间也大大缩短。说明本文合成的 S-PPy/TiO_2 对阴离子和阳离子染料都有良好的吸附性能。这主要归因于 S-PPy/TiO_2 复合物中较高的长链 PPy 含量（TG 数据）。在 PPy/TiO_2 复合物中，PPy 的存在能够很大程度上提高其对染料的吸附性能[15]。

2.2.3 复合吸附剂的再生性能

依据前期的研究结果，使用酸或碱溶液可对吸附后的 PPy/TiO_2 复合物进行脱附和活化处理，并且处理过程简单方便[15]。在本研究中，采用 0.1mol/L 的 NaOH 溶液对吸附了 ARG 的复合物进行脱附活化处理，以 0.1mol/L 的 HCl 溶液对吸附了 MB 的复合物进行脱附活化处理，脱附活化后的复合物再对 ARG 和 MB 分别进行吸附研究，循环吸附使用结果见图 8。由图 8 可见，在重复利用 6 次后 4 种复合物的平衡吸附量都没有明显的降低，说明合成的复合物吸附剂具有良好的可重复利用性能。并且其再生过程简单易操作，这就大大降低了其使用成本。

表 6 不同吸附材料对 ARG 和 MB 的吸附性能比较

染料	吸附剂	Q_{max}/mg·g^{-1}	吸附平衡时间/h	参考文献
ARG	S-PPy/TiO_2	218.34	0.5	本文
	粉煤灰	92.59	3.0	[36]
	蒙脱土	171.53	1.0	[37]
MB	S-PPy/TiO_2	314.68	0.5	本文
	竹基活性炭	454	48	[38]
	MoS_2 纳米片	146.43	1.0	[39]

2.2.4 吸附热力学分析

以 S-PPy/TiO_2 为对象，研究其对 ARG 和 MB 吸附的热力学性质。图 9 是 S-PPy/TiO_2 对 ARG 和 MB 的吸附性能随温度的变化情况，采用 Langmuir 模型进行拟合，相关参数见表 7。由图 9 中可以看出，随着温度的上升，S-PPy/TiO_2 对 ARG 和 MB 的吸附能力也增加，最大吸附量 Q_{max} 和吸附常数 K_L 均呈现出增大的趋势，这说明温度的升高有利于吸附过程的进行。可能是因为温度的升高使得未活化的吸附位点活化，增加了有效吸附位点数量，从而使吸附量增大。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

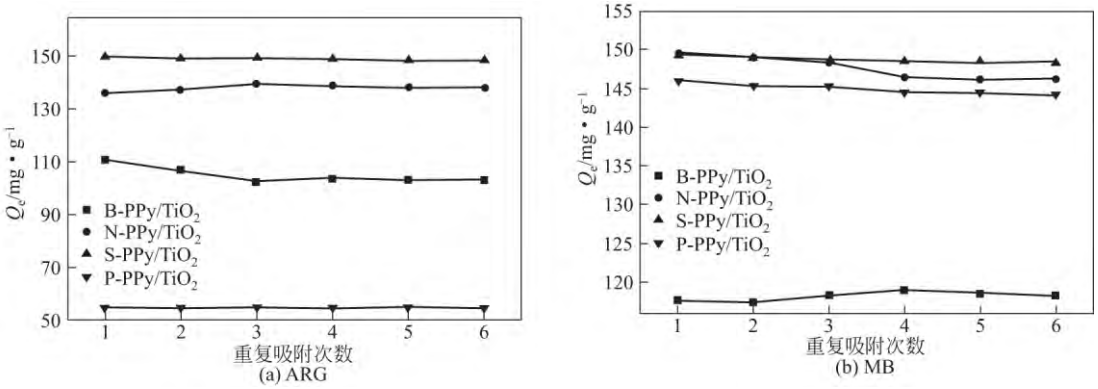


图 8　4 种复合物对 ARG 和 MB 的重复吸附结果

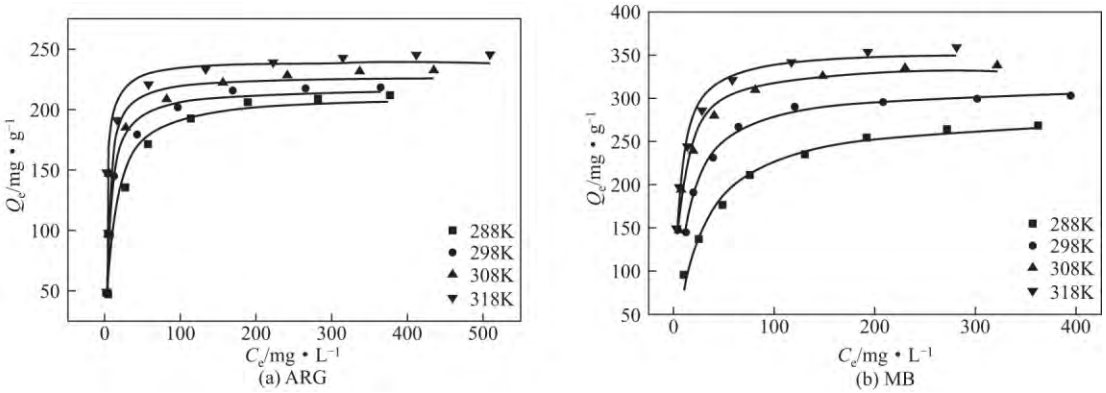


图 9　不同温度下 S-PPy/TiO_2 对 ARG 和 MB 的 Langmuir 吸附等温模型

表 7　S-PPy/TiO_2 吸附 ARG 和 MB 的热力学参数

染料	温度/K	Q_{max}/mg · g^{-1}	K_L/L · mmol^{-1}	ΔG^0/kJ · mol^{-1}	ΔS^0/J · mol^{-1} · K^{-1}	ΔH^0/kJ · mol^{-1}
ARG	288	212.98	42.28	−8.95	173.00	40.87
	298	218.34	81.51	−10.68		
	308	228.64	127.35	−12.41		
	318	240.39	203.77	−14.14		
MB	288	284.42	12.79	−6.09	165.59	41.60
	298	314.68	24.95	−7.74		
	308	339.82	41.58	−9.40		
	318	356.59	60.77	−11.50		

利用式（6）和式（7）对 S-PPy/TiO_2 吸附 ARG 和 MB 的数据进行拟合计算，结果见表 7。由表可知 $\Delta S^0>0$，说明吸附过程为熵增的过程；$\Delta H^0>0$，说明整个吸附过程属于吸热反应；$\Delta G^0<0$，并且该值随着温度的上升而降低，说明吸附过程是吸热的自发过程。另外，ΔH^0 大于 40kJ/mol，说明吸附过程属于化学吸附过程[40]，此结果与动力学分析结果一致。

3　结　论

通过研究不同酸体系中得到的 PPy/TiO_2 复合物并以其作为吸附剂去除水中的阴离子染料 ARG 和阳离子染料 MB 得出以下结论。

（1）不同无机酸对 PPy/TiO_2 复合物表面基团、表面带电情况及比表面积都有较大影响。

（2）所得 PPy/TiO_2 复合物能在 30min 对

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

ARG 和 MB 达到吸附平衡。

（3）所得 PPy/TiO_2 复合物对 ARG 和 MB 的吸附动力学符合准二级动力学模型，Langmuir 吸附等温式能够很好地描述其吸附过程。S-PPy/TiO_2 对 ARG 和 MB 的吸附量都比较大，分别达到 218.34mg/g 和 314.68mg/g。

（4）S-PPy/TiO_2 对 ARG 和 MB 吸附的热力学参数计算显示，吸附的 ΔG^0 均小于零，$\Delta S^0>0$，$\Delta H^0>40$kJ/mol，说明复合物对染料的吸附过程为熵增的自发过程。

参 考 文 献

[1] ZHAO Z Q，CHEN X，YANG Q，et al. Selective adsorption toward toxic metal ions results in selective response：electrochemical studies on a polupyrrole/reduced graphene oxide nanocomposite[J]. Chemical Communication，2012，48：2180-2182.

[2] HAMEED B H，DIN A T M，AHMAD A L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon：kinetics and equilibrium studies[J]. Journal of Hazardous Materials，2007，141（3）：819-825.

[3] 杨晓东，顾安忠．活性炭吸附的理论研究进展[J]．炭素，2000（4）：11-16.

[4] 王文华，冯咏梅，常秀莲，等．玉米芯对废水中铅的吸附研究[J]．水处理技术，2004，30（2）：95-99.

[5] THIEGAULT T，GUEGAN R，BOUSSAFIR M. Adsorption mechanisms of emerging micro-pollutants with a clay mineral：case of tramadol and doxepine pharmaceutical products[J]. Journal of Colloid and Interface Science，2015，453：1-8.

[6] 杨光，许汇，王传明，等．两亲性嵌段共聚物在选择性溶液中吸附行为的理论研究[J]．高分子学报，2015（12）：1435-4442.

[7] LIU C B，CHEN Z G，NI C Y，et al. Adsorption of phenol from aqueous solution by hierarchical micro-nano porous carbon material[J]. Rare Metals，2012，31（6）：582-589.

[8] MPHAMAD M A，AHMED A E N. Adsorption of cationic dye（methylene blue）from water using polyaniline nanotubes base[J]. Journal of Physical Chemistry C，2010，114：14377-14383.

[9] 张瑜，苏翔，周远涛，等．不同酸掺杂聚吡咯对酸性红 G 的吸附性能[J]．化工进展，2014，33（9）：2286-2292.

[10] BHAUMIK M，MCCRINDLE R，MAITY A. Efficient removal of Congo red from aqueous solutions by adsorption onto interconnected polypyrrole-polyaniline nanofibres[J]. Chemical Engineering Journal，2013，228：506-515.

[11] 丁艳，金叶，王伟祥，等．硅磁微粒/聚苯胺复合物的制备及其对染料废水的吸附-降解性能[J]．中国科学：化学，2015，45（2）：202-210.

[12] WANG N，LI J J，LV W，et al. Synthesis of polyaniline-TiO_2 composite with excellent adsorption performance on acid red G[J]. RSC Advances，2015，5：21132-21141.

[13] LI J J，ZHANG Q，FENG J T，et al. Synthesis of PPy-modified TiO_2 composite in H_2SO_4 solution and its novel adsorption characteristics for organic dyes[J]. Chemical Engineering Journal，2013，225：766-775.

[14] LI J J，FENG J T，YAN W. Excellent adsorption and desorption characteristics of polypyrrole/TiO_2 composite for Methylene Blue[J]. Applied Surface Science，2013，279：400-408.

[15] LI J J，FENG J T，YAN W. Synthesis of PPy-modified TiO_2 composite adsorbent and its adsorption performance on Acid Red G[J]. Journal of Applied Polymer Science，2013，128：3231-3239.

[16] FOO K Y，HAMEED B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems[J]. Chemical Engineering Journal，2010，156（1）：2-10.

[17] IQBAL M J，ASHIQ M N. Adsorption of dyes from aqueous slutions on activated charcoal[J]. Journal of Hazardous Materials，2007，139（1）：57-66.

[18] BLINOVA N V，STEJSKAL J，TRCHOVA M，et al. Polyaniline and polypyrrole：a comparative study of the preparation[J]. European Ploymer Journal，2007，43（6）：2331-2341.

[19] LIM CW，SONG K，KIM S H. Synthesis of PPy/silica nanocomposites with cratered surfaces and their application in heavy metal extraction[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry，2012，18（1）：24-28.

[20] LI X Y，WANG D S，CHENG G X，et al. Preparation of polyaniline-modified TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination[J]. Applied Catalysis B：Environmental，2008，81（3）：267-273.

[21] GÓMEA P C，GÁLVEZ O，MOSTEO R G，et al. Clusters of atmospheric relevance：$H_2O/HCl/HNO_3$. Prediction of IR & MW spectra[J]. Physical Chemistry Chemical Physics，2010，12（18）：4617-4624.

[22] WANG Z C，SHUI H F. Effect of PO_4^{3-} and PO_4^{3-}-SO_4^{2-} modification of TiO_2 on its photocatalytic properties[J]. Journal of Molecular Catalysis A：Chemical，2007，263（1）：20-25.

[23] WANG X C，YU J，LIU P，et al. Probing of photocatalytic surface sites on SO_4^{2-}/TiO_2 solid acids by in suit FT-IR spectroscopy and pyridine adsorption[J]. Journal of Photochemistry Photobiology A：Chemistry，2006，179（3）：339-347.

[24] TIAN B，ZERBI G. Lattice-dynamics and virbrational spectra of polypyrrole[J]. Journal of Chemical Physics，1990，92（6）：3886-3891.

[25] LIANG W，LEI J，MARTIN C R. Effect of synthesis temperature on the structure，doping level and charge-transport properties of polypyrrole[J]. Synthetic Metals，1992，52（2）：227-239.

[26] WEI M，LU Y. Templating fabrication of polypyrrole nanorods/nanofibers[J]. Synthetic Metals，2009，159（11）：1061-1066.

[27] KULKAMI M V，VISWANATH AK，MARIMUTHA R，et al. Spectroscopic，transport，and morphological studies of polyaniline doped with inorganic acids[J]. Polymer Engineering and Science，2004，44（9）：1676-1681.

[28] KAR P，CHOUDHURY A. Carboxylic acid functionalized multi-walled carbon nanotube doped polyaniline for choroform sensors[J]. Sensors and Actuators B：Chemical，2013，183：25-33.

[29] CHOUDHURY A，KAR P. Doping effect of carboxylic acid group functionalized multi-walled carbonnanotube on polyaniline[J]. Composites Part B：Engineering，2011，42（6）：1641-1647.

[30] WU T M，LIN Y W. Doped polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites：preparation，characterization and properties[J]. Polymer，2006，47（10）：3576-3582.

[31] CHENG Q，HE Y，PAVLINEK V，et al. Surfactant-assisted polypyrrole/titanate composite nanofibers：morphology，structure and electrical properties[J]. Synthetic Metals，2008，158（21）：953-957.

[32] LI X C，JIANG G L，HE G H，et al. Preparation of porous

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

PPy-TiO_2 composites: improved visible light photoactivity and the mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236: 480-489.

[33] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption process[J]. Process Biochemistry, 1999, 34 (5): 451-465.

[34] ZHANG X, BAI R B. Surface electric properties of polypyrrole in aqueous solutions[J]. Langmuir, 2003, 19 (26): 10703-10709.

[35] **覃岳隆，张寒冰，陈宁化，等. 乙酸膨润土对孔雀石绿的吸附去除[J]. 化工进展**, 2016, 35 (3): 944-949.

[36] HSU T C. Adsorption of an acid dye onto coal fly ash[J]. Fuel, 2008, 87: 3040-3045.

[37] TONG D S, ZHOU C H, LAN Y, et al. Adsorption of acid red G on octadecyl trimethylammonium montmorillonite[J]. Applied Clay Science, 2010, 50: 427-431.

[38] HAMEED B H, DIN A T M, AHMAD A L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141: 819-825.

[39] QIAO X Q, Hu F C, TIAN F Y, et al. Equilibrium and kinetic studies on MB adsorption by ultrathin 2D MoS_2 nanosheets[J]. Rsc Advances, 2016, 6: 11631-11636.

[40] CRINI G, BADOT P M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature[J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33: 399-447.

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net