

磁性聚苯胺吸附材料的制备及对碘的吸附性能研究

张祎鹏, 吴展华

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘要:研究了以聚苯胺(PANI)包覆四氧化三铁制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PANI}$ 磁性吸附材料,并用于吸附水中的碘单质。采用 SEM、TEM、FT-IR、XRD、VSM、XPS 和 Raman 等方法对该复合材料吸附前后的形貌与性质进行表征,探究了该复合材料的吸附机制,同时考察了吸附时间、碘溶液浓度、吸附温度及再生对吸附性能的影响。结果表明:聚苯胺包覆四氧化三铁吸附溶液中的 I_2 时,碘分别与聚苯胺的苯环、醌环及醌环结构单元的氮原子结合; $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PANI}$ 对 I_2 的吸附为自发吸热的过程,符合准二级动力学模型与 Langmuir 等温吸附模型;在 303.15 K 时,理论最大吸附量为 1 777.13 mg/g,负载吸附剂用乙醇脱附并循环使用 3 次后,其吸附率可达第 1 次吸附率的 44.22%。

关键词:磁性吸附材料;聚苯胺;四氧化三铁;碘;制备;吸附

中图分类号: TQ424; O647.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)03-0284-09

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.03.010

放射性碘由 ^{235}U 裂变所产生^[1],其中 ^{131}I 是一种常见的裂变产物,在放射性产物中占比很高。人体接触高浓度 ^{131}I 会引发甲状腺炎,还会加大患甲状腺癌的可能性^[2]。因此,处理放射性碘具有十分重要的意义。

目前常见的碘收集方法主要有液膜分离法、空气吹出法、溶剂萃取法、离子交换法及吸附法。其中,吸附法因具有操作简单、去除率高、吸附量大等优点而备受关注。常见的碘吸附材料有沸石^[3]、活性炭^[4]、金属有机框架材料^[5]、共轭微孔聚合物^[6]及共价有机框架材料^[7]等,但这些材料存在成本高、污染大、稳定性较差等缺点,因此迫切需要一种合成简单、稳定性良好的吸附材料。

聚苯胺广泛应用于太阳能电池^[8]、超级电容器^[9]、电磁屏蔽材料^[10]等领域,因其具有比表面积大、合成方法简单、成本低廉及稳定性良好等优点,在吸附领域日益受到关注。目前,已有将聚苯胺应用于吸附含碘废水的研究^[11],但聚苯胺为固体粉末,在应用于水体吸

附时,材料的回收较困难,将材料磁性功能化可有效解决该问题^[12]。

试验采用共沉淀法制备四氧化三铁,再以苯胺为单体,采用原位聚合法合成聚苯胺并包覆四氧化三铁,得到磁性聚苯胺纳米粒子($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PANI}$)。采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、X射线衍射仪(XRD)、振动样品磁强计(VSM)、光电子能谱仪(XPS)和拉曼光谱仪(Raman)等技术手段对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PANI}$ 吸附碘前后的形貌与性质进行表征,研究 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PANI}$ 对溶液中碘的吸附性能和吸附机制,考察了吸附时间、碘溶液浓度、吸附温度及再生对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PANI}$ 吸附性能的影响。

1 试验部分

1.1 试验试剂及仪器

试验用试剂为苯胺、过硫酸铵、七水合硫酸亚铁、六水合氯化铁、氢氧化钠,均为分析纯,购于西陇科学股份有限公司。

收稿日期:2024-02-03

第一作者简介:张祎鹏(1995—),男,硕士,工程师,主要研究方向为放射性核素的分离。

通信作者简介:吴展华(1979—),男,博士,研究员,主要研究方向为核燃料循环与材料。E-mail:wuzhanhuacae@sina.com.cn。

主要设备为数显型机械搅拌器(Rw20,德国 IKA 仪器设备有限公司)、恒温振荡器(SHA-C,常州国华电器有限公司)、超声波清洗器(KQ3200,昆山市超声仪器有限公司)、紫外-可见分光光度计(T6 新世纪,北京普析通用仪器有限责任公司)、扫描电子显微镜(Nova Nano 450,美国 FEI 公司)、透射电子显微镜(JEM-1200EX,日本电子株式会社)、X 射线衍射仪(D8-A25X,布洛克-铂锐仪器有限公司)、傅里叶变换红外光谱仪(NICOLET iS5,美国赛默飞世尔科技公司)、光电电子能谱仪(Escalab 250Xi,美国赛默飞世尔科技公司)、振动样品磁强计(VersaLab,美国 Quantum Design 公司)、拉曼光谱仪(RM 2000,英国 RENISHAW 公司)。

1.2 吸附剂的制备

Fe_3O_4 纳米粒子的制备:取 1.39 g 七水合硫酸亚铁溶于 5 mL 去离子水中,另取 1.35 g 六水合三氯化铁溶于 25 mL 去离子水中,将二者混

合溶解,机械搅拌并加热至 50 °C,然后迅速加入 50 mL 1 mol/L 的 NaOH 溶液,反应 3 h。反应结束后,通过磁分离方法用去离子水和乙醇洗 3 次,60 °C 真空干燥,即可得到 Fe_3O_4 纳米粒子。

磁性聚苯胺的制备:在暗室环境下,取 100 mg 上述 Fe_3O_4 纳米粒子加入 100 mL 去离子水中,超声 10 min,再加入 1 g 苯胺,超声 10 min,随后在冰浴(0~4 °C)搅拌条件下加入过硫酸铵溶液(3 g/25 mL),搅拌 24 h,通过磁分离方法用去离子水洗 3 次,60 °C 下真空干燥 24 h,即可得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PANI$ 。

1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PANI$ 吸附碘的机制

结合已有文献资料^[13-14],认为 I_2 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PANI$ 的吸附机制分为 2 个步骤:1)碘与醌环结合形成电荷转移复合物;碘与苯环结构单元中的苯环反应形成 C—I,并释放出 HI;2)HI 参与反应,掺杂在醌环结构单元中的亚胺上(图 1)。

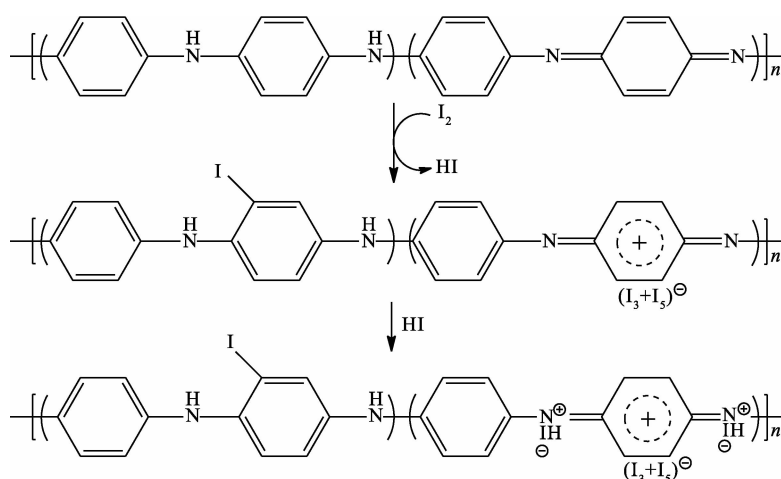


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PANI$ 吸附碘的反应机制

1.4 试验方法

在暗室环境下,用 800 mL 去离子水溶解 150 mg 再升华碘,并转移至 1 L 的棕色容量瓶中,定容,摇匀,即可得到 150 mg/L 的碘标准溶液。将吸附用的碘标准溶液用一定浓度盐酸或氢氧化钠调节 pH 至 7;移取 100 mL 碘标准溶液至 150 mL 锥形瓶中,准确称量 4 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@PANI$ 至锥形瓶中,短暂超声,使 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PANI$ 与溶液充分混合;随后将锥形瓶置入恒温水浴振荡箱中,于一定温度下振荡一定时间;采用磁分离方法,将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PA-$

NI 与溶液分离,得上清液,在 460 nm 波长处测定吸光度,用初始质量浓度减去平衡质量浓度即可得到平衡吸附量 q_e (mg/g)。计算公式如下:

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: ρ_0 —吸附原液碘标液初始质量浓度,mg/L;
 ρ_e —吸附达到平衡时尾液中碘质量浓度,mg/L;
 V —碘标液体积,L; m — $\text{Fe}_3\text{O}_4@PANI$ 质量,g。

分配系数 k_d (mL/g) 也是碘吸附过程中的一个重要参数,计算公式如下:

$$k_d = \frac{q_e}{\rho_e} \times 1\,000 \quad (2)$$

2 试验结果与讨论

2.1 Fe₃O₄@PANI 材料的表征

2.1.1 Fe₃O₄@PANI 材料的稳定性分析

为测试 PANI 是否将 Fe₃O₄ 完全包覆, 将所合成 Fe₃O₄ 与 Fe₃O₄@PANI 放入装有磺基水杨酸的 50 mL 样品瓶中。加入 Fe₃O₄ 时, 即有磺基水杨酸与铁发生反应, 生成磺基水杨酸合铁(III)配合物, 溶液呈紫色(见图 2(a))。放置 1 d 后, 加入 Fe₃O₄ 的溶液完全呈紫红色; 而装有 Fe₃O₄@PANI 样品瓶中的溶液无变化, 说明聚苯胺将 Fe₃O₄ 完全包覆(见图 2(b))。

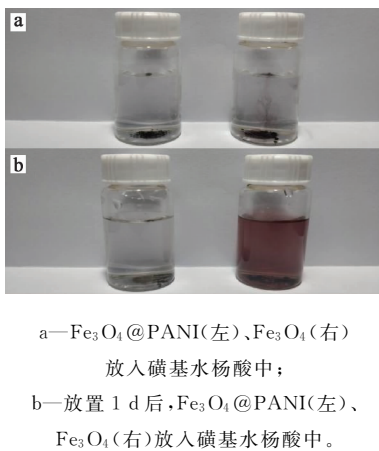


图 2 Fe₃O₄@PANI 的稳定性分析结果

2.1.2 Fe₃O₄@PANI 的 SEM 及 TEM 表征

图 3 为 Fe₃O₄@PANI 样品的 SEM 及 TEM 分析结果。由图 3(a) 看出, Fe₃O₄@PANI 直径为 180 nm 左右; 由图 3(b) 看出, Fe₃O₄@PANI 呈球形核壳结构, PANI 将 Fe₃O₄ 纳米粒子完全包覆, 这与图 1 相符。

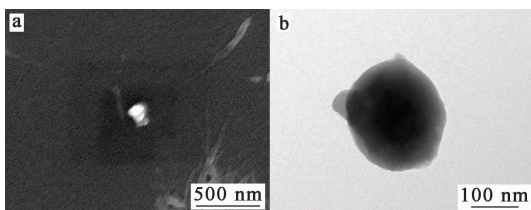


图 3 Fe₃O₄@PANI 的 SEM(a) 及 TEM(b) 表征结果

2.1.3 Fe₃O₄@PANI 的 FT-IR 表征

图 4 为 Fe₃O₄、Fe₃O₄@PANI 及吸附 I₂ 后 Fe₃O₄@PANI-I 的红外光谱, 扫描波数范围为 4 000~400 cm⁻¹。可以看出: Fe₃O₄ 红外光谱分别在 1 620、583 cm⁻¹ 处出现了振动峰, 可分别归因于 Fe₃O₄ 表面 O—H 羟基的弯曲振动与 Fe—O 的伸缩振动^[15-16]; Fe₃O₄@PANI 在 1 577、1 497、1 299、1 129 cm⁻¹ 处出现新的振动峰, 分别归属于聚苯胺醌环结构单元的 C=C 伸缩振动峰、苯环结构单元的 C=C 伸缩振动峰、苯环结构单元的 C—N 伸缩振动峰与醌环结构单元的 C=N 伸缩振动峰^[17]; 吸附 I₂ 后的 Fe₃O₄@PANI 红外光谱在 496 cm⁻¹ 处多出 1 个峰, 该峰属于 C—I 的伸缩振动峰^[18], 聚苯胺醌环结构单元中的 C=C 振动峰(1 577 cm⁻¹)、C=N 振动峰(1 129 cm⁻¹) 与聚苯胺苯环结构单元中 C=C 振动峰(1 497 cm⁻¹) 分别位移至 1 559、1 110 和 1 474 cm⁻¹ 处, 说明醌环结构单元的醌环与氮原子、苯环结构单元上的苯环参与了 I₂ 吸附过程^[19]。

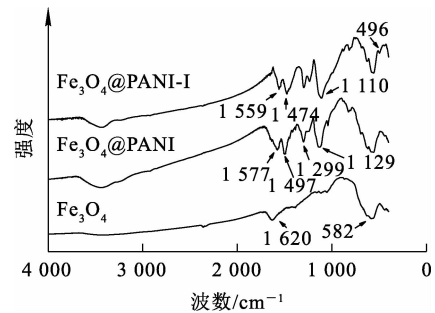


图 4 Fe₃O₄、Fe₃O₄@PANI 及 Fe₃O₄@PANI-I 的红外光谱

2.1.4 Fe₃O₄@PANI 的 XRD 表征

为进一步表征目标产物结构, 采用 XRD 对比分析合成物的物相, 结果如图 5 所示。

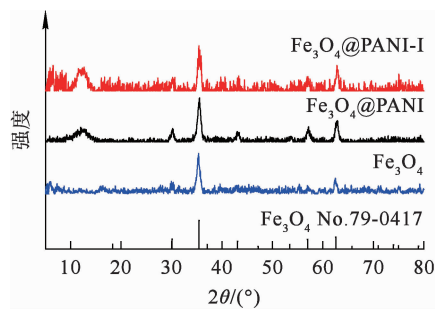


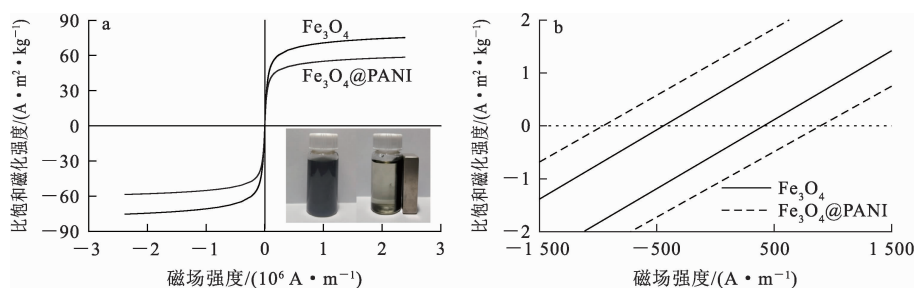
图 5 Fe₃O₄、Fe₃O₄@PANI 及 Fe₃O₄@PANI-I 的 XRD 图谱

由图 5 看出: Fe_3O_4 在 30.09° 、 35.44° 、 43.07° 、 56.96° 和 62.54° 出现 5 个明显特征峰, 分别属于 Fe_3O_4 的 (220)、(311)、(400)、(333) 和 (440) 晶相, 基本符合 JCPDS Card No. 79-0417 标准卡片^[20], 证明 Fe_3O_4 成功合成; Fe_3O_4 @PANI-I 在 20° 左右未出现聚苯胺的特征峰, 这可能是由于金属峰过强而聚苯胺本身结晶性太低而被掩盖; 在 28.82° 处也未出现特征衍射峰, 说明试验中所吸附的碘的主要存在形式不是 I_2 ^[21]。

2.1.5 Fe_3O_4 @PANI 的 VSM 表征

为了表征 Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 @PANI 的磁性, 对

Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 @PANI 的磁性进行比饱和磁化强度、矫顽力的分析与磁分离测试。 Fe_3O_4 @PANI 比饱和磁化强度大于 $16.3 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 时, 极易与吸附物分离^[22]。由图 6(a) 看出: Fe_3O_4 比饱和磁化强度为 $75.33 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 由于 Fe_3O_4 @PANI 被聚苯胺包覆, 其饱和磁化强度为 $58.51 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 略低于纯 Fe_3O_4 纳米颗粒, 但仍有很强的磁性, 极易从吸附介质中分离出来。由图 6(b) 看出: Fe_3O_4 @PANI 的矫顽力 (889.67 A/m) 大于 Fe_3O_4 的矫顽力 (436.08 A/m)。



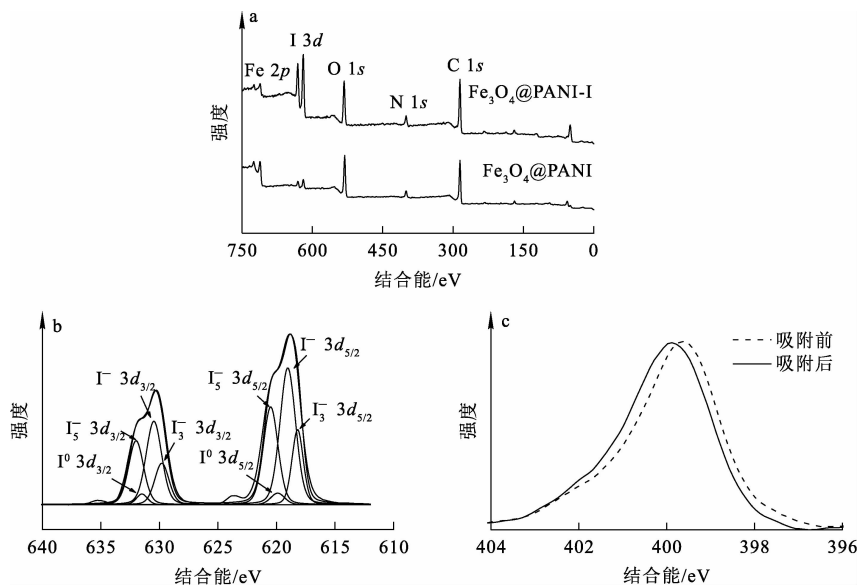
a— Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 @PANI 的 M-H 曲线; b— Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 @PANI 的 M-H 曲线(近景)。

图 6 Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 @PANI 的磁化强度与磁场的关系

2.1.6 Fe_3O_4 @PANI 的 XPS 表征

Fe_3O_4 @PANI 的 XPS 表征结果如图 7 所示。图 7(a) 为 Fe_3O_4 @PANI 吸附碘前、后的 XPS 图谱。可以看出: Fe_3O_4 @PANI 的谱线中,

在 285、400、532 和 710 eV 处的峰分别属于 C 1s、N 1s、O 1s 和 Fe 2p 的振动峰, 在 Fe_3O_4 @PANI-I 的 XPS 谱线中, 625 eV 处出现的 2 个峰归属于 I 3d 的振动峰, 证明了碘的存在。



a— Fe_3O_4 @PANI 吸附碘前、后的 XPS 全谱; b— Fe_3O_4 @PANI-I 的 I 3d 精细谱; c— Fe_3O_4 @PANI 吸附碘前、后的 N 1s 精细谱。

图 7 Fe_3O_4 @PANI 的 XPS 表征结果

图 7(b) 为 I 3d 的精细谱, 分别在结合能为 618.2、619.0、619.9、620.5、629.8、630.4、631.5 和 632 eV 处出现了 I₃⁻ 3d_{5/2}、I⁻ 3d_{5/2}、I⁰ 3d_{5/2}、I₅⁻ 3d_{5/2}、I₃⁻ 3d_{3/2}、I⁻ 3d_{3/2}、I⁰ 3d_{3/2} 和 I₅⁻ 3d_{3/2} 的特征峰, 通过峰面积看出, 碘是以 I⁻、I₃⁻ 和 I₅⁻ 为主, I₂ 含量极少^[23-24]。

图 7(c) 为 Fe₃O₄@PANI 吸附碘前、后 N 1s 图谱。可以看出: 吸附碘后, 氮原子的结合能增大, 这是因为醌环部分的氮原子(路易斯碱)提供电子与碘单质(路易斯酸)结合, 使得氮原子的电子云密度减小, 从而使结合能增大^[25], 与图 4 中 C=N 振动峰的位移相符合。

2.1.7 Fe₃O₄@PANI 的 Raman 表征

图 8 为 Fe₃O₄@PANI 吸附碘前、后的拉曼光谱, 激光激发波长为 532 nm, 激光功率为 0.2 mW, 扫描范围为 50~2 000 cm⁻¹。可以看出: Fe₃O₄@PANI 的拉曼光谱中, 在 1 166、1 327、1 462、1 531 和 1 595 cm⁻¹ 处出现了特征峰, 这些峰分别属于醌环上 C—H 的面内弯曲振动峰、醌环上 C—N 的伸缩振动峰、醌环上 C=N 的伸缩振动峰、苯环上 C=C 的伸缩振动峰和醌环上 C=N 的伸缩振动峰^[26-27]; Fe₃O₄@PANI-I 的拉曼光谱中, 在 109、163 cm⁻¹ 处出现了 2 个新振动峰, 通过峰强可判断, 所吸附的碘的存在形式是 I₃⁻ 和 I₅⁻, 含量多于 I₂ 含量, 这与上述光电子能谱测试结论相符^[28]。

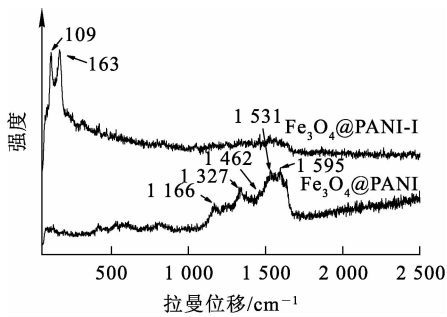


图 8 Fe₃O₄@PANI 和 Fe₃O₄@PANI-I 的拉曼光谱

2.2 Fe₃O₄@PANI 对 I₂ 的吸附性能

2.2.1 吸附动力学模型

在碘标液体积 100 mL、碘初始质量浓度 100 mg/L、温度 303.15 K 条件下进行吸附试验, 并绘制 Fe₃O₄@PANI 对碘的吸附动力学曲线, 如图 9 所示。可以看出: 在吸附前 60 min, Fe₃O₄@PANI 对碘的吸附速度较快, 之后吸附速度减缓, 在吸附 120 min 时达到平衡。后续试验吸附时间选择为 120 min。

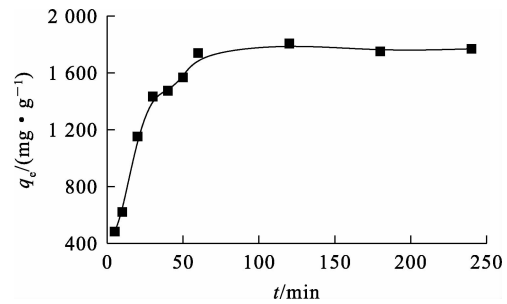


图 9 吸附时间对 Fe₃O₄@PANI 吸附碘的影响

采用准一级和准二级吸附动力学模型对上述试验数据进行拟合。准一级^[29]和准二级动力学^[30]方程如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t; \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}. \quad (4)$$

式中: q_e —吸附平衡时 Fe₃O₄@PANI 对碘的吸附量, mg/g; q_t —吸附 t 时间时 Fe₃O₄@PANI 对碘的吸附量, mg/g; k_1 —准一级动力学反应速率常数, min⁻¹; k_2 —准二级动力学反应速率常数, g/(mg·min), t —吸附时间, min。

Fe₃O₄@PANI 吸附碘的准一级、准二级动力学拟合曲线如图 10 所示, 拟合参数见表 1。由表 1 看出, Fe₃O₄@PANI 对碘吸附的准二级动力学拟合相关系数更高, 理论吸附量与实际值也更为接近, 说明 Fe₃O₄@PANI 对碘的吸附主要为化学吸附。

表 1 Fe₃O₄@PANI 吸附碘的动力学拟合参数

q_e , 试验/ (mg·g ⁻¹)	准一级动力学			准二级动力学		
	k_1 /min ⁻¹	$q_{1,理论}$ /(mg·g ⁻¹)	R^2	k_2 /(g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	$q_{2,理论}$ /(mg·g ⁻¹)	R^2
1 775.20	0.056 7	2 022.31	0.881 7	$4.517 4 \times 10^{-5}$	1 883.49	0.996 1

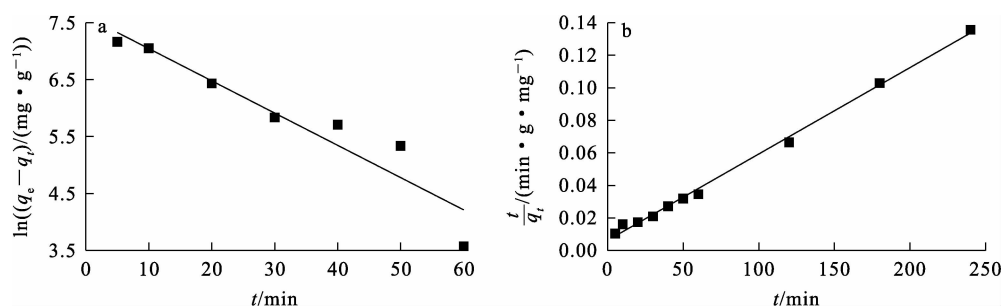


图 10 Fe₃O₄@PANI 吸附碘的准一级(a)、准二级(b)动力学拟合曲线

2.2.2 吸附等温模型

在 Fe₃O₄@PANI 质量 4 mg、碘标液体积 100 mL、pH=7.0、吸附时间 120 min 条件下,碘平衡质量浓度对 Fe₃O₄@PANI 吸附碘的影响试验结果如图 11 所示。可以看出:随碘平衡质量浓度增大,吸附量增加;碘平衡质量浓度为 78 mg/L 时,平衡吸附量达 1 793.28 mg/g。

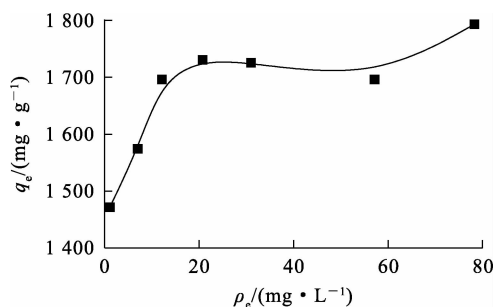


图 11 平衡质量浓度对 Fe₃O₄@PANI 吸附碘的影响

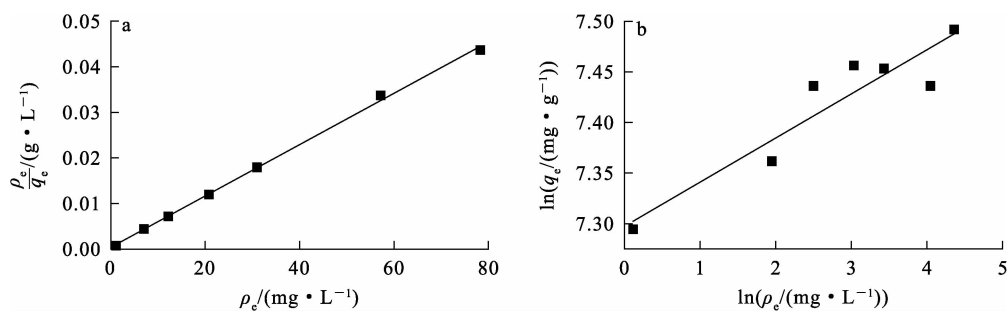


图 12 Fe₃O₄@PANI 吸附 I₂ 的 Langmuir(a)和 Freundlich(b)等温吸附拟合曲线

表 2 Fe₃O₄@PANI 的等温吸附拟合参数

Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
$k_L/(L \cdot g^{-1})$	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	$k_F/(L \cdot mg^{-1})$	n	R^2
1.337	1 777.13	0.998 4	1 476.54	22.941	0.843 12

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对上述试验数据进行拟合^[31],拟合曲线如图 12 所示,拟合参数见表 2。Langmuir 等温吸附是发生在均匀表面的单层吸附, Freundlich 等温吸附是可逆的非均相吸附。Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的线性表达式如下:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m}; \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e. \quad (6)$$

式中: ρ_e —吸附平衡时尾液中碘质量浓度, mg/L; q_e —吸附平衡时 Fe₃O₄@PANI 对碘的吸附量, mg/g; q_m —Fe₃O₄@PANI 对碘的最大吸附量, mg/g; k_L —Langmuir 平衡常数, L/g; k_F —Freundlich 平衡常数, L/mg; $1/n$ —吸附强度。

由表 2 看出: Fe₃O₄@PANI 对碘的吸附过程更符合 Langmuir 等温吸附模型,说明吸附过程主要为单层吸附。

2.2.3 吸附热力学

在碘标液体积 100 mL、碘初始质量浓度 100 mg/L、吸附时间 120 min 条件下,温度对 Fe₃O₄@PANI 吸附碘的影响试验结果如图 13 所示。可以看出,随吸附温度升高,Fe₃O₄@PANI 对碘的吸附量升高。

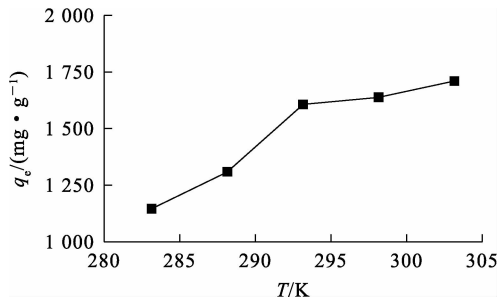


图 13 温度对 Fe₃O₄@PANI 吸附碘的影响

为了研究 Fe₃O₄@PANI 吸附 I₂ 的热力学特性,引入了热力学函数^[32],如 Gibbs 自由能的变化(ΔG)、熵变(ΔS)、焓变(ΔH)。其中,ΔH 和 ΔS 通过式(7)计算:

$$\ln k_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (7)$$

式中:R—气体摩尔常数,8.314 J/(K·mol); k_d—分配系数;T—热力学温度,K。

不同温度条件下的 ΔG 通过式(8)计算:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

ln k_d 与 1/T 之间的关系如图 14 所示,Fe₃O₄@PANI 吸附碘的热力学参数见表 3。可以看出:该吸附反应是自发且吸热的熵增过程,且升温有利于增大反应自发趋势。

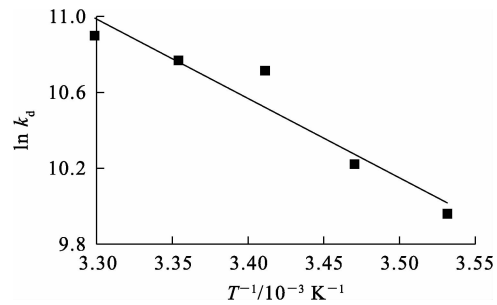


图 14 ln k_d 与 1/T 之间的关系

表 3 Fe₃O₄@PANI 吸附 I₂ 的热力学参数

ΔH/(kJ·mol ⁻¹)	ΔS/(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔG/(kJ·mol ⁻¹)				
		283.15 K	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K
34.77	206.08	-23.58	-24.61	-25.64	-26.67	-27.70

2.2.4 碘的解吸及再生

将吸附碘后的 Fe₃O₄@PANI 置于乙醇中解吸,发现解吸 48 h 后,溶剂的颜色由无色变为棕色。将解吸后 Fe₃O₄@PANI 循环吸附 3 次,考察材料的再生性能,试验结果如图 15 所示。可以看出,循环吸附 3 次的吸附量仅为第 1 次吸附量的 44.22%。这可能是因为 PANI 在聚合时产生孔隙,并在第 1 次吸附后形成阻塞,从而造成重复使用率较低。

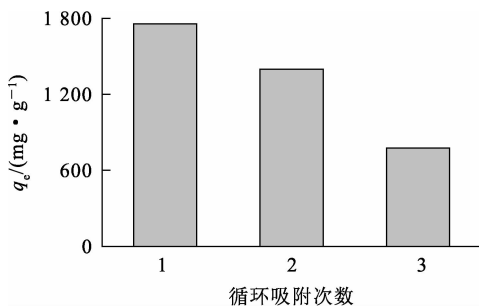


图 15 Fe₃O₄@PANI 的重复使用效果

3 结论

1) 采用原位聚合法可以合成具有核壳结构磁性聚苯胺 Fe₃O₄@PANI 纳米颗粒,粒径在 180 nm 左右,比饱和磁化强度为 58.51 A·m²/kg,在酸性溶液中有良好稳定性,吸附后可采用磁分离法进行回收分离。在适宜条件下,I₂ 吸附量为 1 775.20 mg/g。Fe₃O₄@PANI 对 I₂ 的吸附过程为吸热且自发的过程,其吸附行为是以化学吸附为主的单层吸附,符合准二级动力学模型与 Langmuir 等温吸附模型。

2) Fe₃O₄@PANI 在循环使用 3 次后吸附量仅为第 1 次吸附量的 44.22%,可能由聚苯胺内部孔隙形成阻塞引起,后续研究中考虑与其他材料进行复合或掺杂以扩大孔隙同时增大比表面积,提高重复使用率并进一步提升吸附量。

参考文献:

- [1] BROWN C F, GEISZLER K N, VICKERMAN T S. Extraction and quantitative analysis of iodine in solid and solution matrixes [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77 (21): 7062-7066.
- [2] RIVKEES S A, CHARLES S, MICHAEL F. The management of Graves' disease in children, with special emphasis on radioiodine treatment[J]. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 1998, 83(11): 3767-3776.
- [3] Pham T C T, Docao S, Hwang I C, et al. Capture of iodine and organic iodides using silica zeolites and the semiconductor behaviour of iodine in a silica zeolite[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(3): 1050-1062.
- [4] ADAMS G M, WELLER A S. POP-type ligands: variable coordination and hemilabile behaviour [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 355: 150-172.
- [5] SHAHVAR A, SOLTANI R, SARAJI M, et al. Covalent triazine-based framework for micro solid-phase extraction of parabens[J]. *Journal of Chromatography: A*, 2018, 1565: 48-56.
- [6] AFSHARI M, DINARI M. Synthesis of new imine-linked covalent organic framework as high efficient absorbent and monitoring the removal of direct fast scarlet 4BS textile dye based on mobile phone colorimetric platform[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2019. 121514.
- [7] 黄易伟, 喻志武, 张晴云, 等. 光催化还原杂环化共价有机框架构筑富电子吸附剂实现碘的理想吸附[J]. *中国科学(材料科学): 英文版*, 2023, 66(6): 2339-2345.
- [8] 金韶, 孙志贤, 杨晓敏, 等. 聚苯胺复合对电极的制备及其在太阳能电池中的应用[J]. *广东化工*, 2018, 45(13): 18-20.
- [9] PARK S H, JEONG J M, KIM S J, et al. Large-area and 3D polyaniline nanoweb film for flexible supercapacitors with high rate capability and long cycle life[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(8): 7746-7755.
- [10] LI D Y, LIU L X, WANG Q W, et al. Functional polyaniline/mxene/cotton fabrics with acid/alkali-responsive and tunable electromagnetic interference shielding performances[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14 (10): 12703-12712.
- [11] 任超, 李兴发, 王朝旭. 聚苯胺对含碘废水净化作用的研究[J]. *现代化工*, 2021, 41(增刊 1): 189-193.
- [12] 张雨, 花榕, 李阳, 等. 碳包覆磁性 Fe_3O_4 的制备及其对废水中铀的吸附行为研究[J]. *湿法冶金*, 2019, 38(5): 398-403.
- [13] STEJSKAL J, MIROSLAVA T, BLINOVA N V, et al. The reaction of polyaniline with iodine[J]. *Polymer*, 2008, 49(1): 180-185.
- [14] AYAD M M, AMER W A, STEJSKAL J. Effect of iodine solutions on polyaniline films[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(21): 5969-5973.
- [15] 杜雪岩, 马芬, 李芳, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 磁性纳米粒子的制备及表征[J]. *兰州理工大学学报*, 2011, 37(2): 22-25.
- [16] YEW Y P, SHAMELI K, MIYAKE M, et al. Green synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles using seaweed (*Kappaphycus alvarezii*) extract [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11(1). DOI: 10. 1186/s11671-016-1498-2.
- [17] ZHOU T, LI C, JIN H, et al. Effective adsorption/reduction of Cr(VI) oxyanion by halloysite@polyaniline hybrid nanotubes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(7): 6030-6043.
- [18] 闫卓君, 元野, 刘佳, 等. 定向合成带电荷多孔芳香骨架材料用于碘单质的捕获和释放[J]. *化学学报*, 2016, 74(1): 67-73.
- [19] 韩春玉, 刘春生, 罗根祥. 碘掺杂聚苯胺催化合成乙酸叔丁酯[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2007, 27(3): 14-17.
- [20] RUKMAN N K, JANNATIN M, SUPRIYANTO G, et al. GO- Fe_3O_4 nanocomposite from coconut shell: synthesis and characterization[J]. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, 2019, 217. DOI: 10. 1088/1755-1315/217/1/012008.
- [21] HENDRICKS S B, MERWIN H E. The atomic arrangement in crystals of alkali platini-thiocyanates[J]. *American Journal of Science*, 1928, 15(90): 487-494.
- [22] GONG J L, WANG X Y, ZENG G M, et al. Copper(II) removal by pectin-iron oxide magnetic nanocomposite adsorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 185/186: 100-107.
- [23] WOCHNOWSKI C, METEV S. UV-laser-assisted synthesis of iodine-doped electrical conductive polythiophene [J]. *Applied Surface Science*, 2002, 186(1/2/3/4): 34-39.
- [24] SHERWOOD P M A. X-ray photoelectron spectroscopic studies of some iodine compounds [J]. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 1976, 72. DOI: 10. 1039/f29767201805.
- [25] HARIJAN D K L, CHANDRA V, YOON T, et al. Radioactive iodine capture and storage from water using magnetite nanoparticles encapsulated in polypyrrole[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 344: 576-584.
- [26] 闭锦叶, 李建三, 王华洁, 等. 不同酸掺杂聚苯胺/环氧涂层的防腐蚀性能研究[J]. *电镀与涂饰*, 2022, 41(20): 1435-1443.
- [27] 郝厚芳. 聚苯胺/碳系电极材料的制备及其性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2022.
- [28] SVENSSON P H, KLOO L. Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide: iodine systems[J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103(5): 1649-1684.
- [29] MELLAH A, CHEGROUCHE S, BARKAT M. The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: kinetic and thermodynamic investigations[J]. *Journal of colloid*

- and interface science, 2006, 296(2):434-441.
- [30] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34 (5): 451-465.
- [31] MITTAL A, KURUP L, MITTAL J. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(1/2):243-248.
- [32] KUMAR P S, RAMAKRISHNAN K, KIRUPHA S D, et al. Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption from aqueous solution onto rice husk [J]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2010, 27(2):283-284.

Preparation of Magnetic Polyaniline Adsorbent Material and Its Adsorption Performance for Iodine

ZHANG Yipeng, WU Zhanhua

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: Polyaniline (PANI) coated iron tetroxide was used to prepare of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PANI}$ magnetic adsorption material for the adsorption of iodine in water. The morphology and properties of the composite before and after adsorption were characterized by SEM, TEM, FT-IR, XRD, VSM, XPS and Raman, and the adsorption mechanism of the composite was explored. The effects of adsorption time, iodine solution concentration, adsorption temperature and regeneration on the adsorption properties were also investigated. The results show that iodine is bound to benzene ring, quinone ring and nitrogen atom of quinone ring structure unit of polyaniline when coated with ferric tetroxide adsorbed I_2 . The adsorption process of I_2 by $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PANI}$ is endothermic and spontaneous, which accords with the quasi-second-order kinetic model and the Langmuir isothermal adsorption model. At 303.15 K, the theoretical maximum adsorption capacity is 1 777.13 mg/g. After the adsorbent is desorbed with ethanol and recycled for 3 times, the adsorption rate reached 44.22% of the first adsorption rate.

Key words: magnetic adsorption material; polyaniline; Fe_3O_4 ; iodine; preparation; adsorption

本刊声明

本刊已加入《中国期刊全文数据库》(中国知网)、《中文科技期刊数据库》(维普网)、《中国核心期刊(遴选)数据库》(万方网)、《超星期刊数据库》(超星移动“域出版”平台)、钛学术智慧平台、EBSCO数据库(EBSCO Information Services), 许可在其网站及其系列数据库产品中以数字化方式复制、发行、信息网络传播本刊全文。本刊所付稿酬包括上述各项目。作者向本刊投稿即视为同意我刊上述声明, 如有异议请在投稿时声明。