

DOI: 10.13208/j.electrochem.150210

Artical ID:1006-3471(2015)04-0344-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(4): 344-352

Http://electrochem.xmu.edu.cn

电化学法控制聚吡咯/ α -磷酸锆/碳毡电极去除水中低浓度铅离子

陈如意¹, 张朋乐¹, 廖森梁², 李馨然¹, 王忠德¹, 郝晓刚^{1*}

(1. 太原理工大学化学工程系, 山西 太原 030024;

2. 广东省国家模具产品质量监督检验中心, 东莞市质量监督检测中心, 广东 东莞 523808)

摘要: 采用循环伏安法在水相中制备了电活性聚吡咯/ α -磷酸锆 (PPy/ α -ZrP) 有机-无机杂化膜, 通过 FT-IR、XRD、XPS 对电活性 PPy/ α -ZrP 杂化膜进行表征. 将制备在碳毡 (PTCF) 基体上的电活性 PPy/ α -ZrP 膜电极 (聚吡咯/ α -磷酸锆/碳毡电极, PPy/ α -ZrP/PTCF) 用于电控离子交换去除废水中的铅离子. 通过对 PPy/ α -ZrP 膜电极施加氧化还原电位来调节电活性组分 PPy/ α -ZrP 的氧化还原状态, 使废水中的铅离子能够快速置入和释放. 在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb(II) 水溶液中, 膜电极对铅离子的去除效率为单纯离子交换的 1.8 倍, 膜电极的吸附量为单纯离子交换的 2 倍, 表明该膜电极在电控离子交换条件下对铅离子具有较强的去除效率和更高的吸附容量. 吸附过程符合准二级动力学模型, 电控离子交换的准二级吸附速率常数 k_2 ($0.6142 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 明显高于单纯离子交换 ($0.2632 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

关键词: 电控离子交换; 聚吡咯/ α -磷酸锆/碳毡电极; 吸附选择性; 铅离子; 吸附动力学

中图分类号: O646

文献标识码: A

铅是主要的水源重金属污染物之一, 对人体健康危害重大^[1-3]. 因此, 去除水中的铅殊为重要. 传统的去除水中重金属离子的方法有化学沉淀法^[4]、吸附法^[5]、离子交换法^[6]以及电解法^[7]等, 这些方法都具有一定优点, 但往往很难去除水中较低浓度的离子, 且再生需要添加剂, 易造成二次污染. 电控离子交换法 (Electrochemically Switched Ion Exchange, ESIX)^[8-11]作为一种新型的离子交换法, 结合了电化学和离子交换的优点. ESIX 通过电化学方法调节电活性离子交换功能膜的氧化/还原状态来控制离子的置入/释放, 实现溶液中离子的分离. 离子交换基体则通过电化学电位再生而无需化学再生, 消除了二次污染, 同时还可回收重金属实现资源化利用.

电控离子交换法处理废水的关键在于电活性材料的选择. 常用的电活性材料包括有机高分子 (如聚苯胺、聚吡咯、聚酚噻)^[12]、无机物 (如金属铁氰化物)^[10]和有机-无机杂化膜^[13]等. Cui 等^[14]制备了掺杂氯离子的聚苯胺电活性膜, 并将聚苯胺修

饰的电极反应器用于去除水中氟离子. Weidlich 等^[12,15]考察了聚吡咯掺杂不同阴离子时的离子交换性能, 并将掺杂大阴离子 (PSS) 的聚吡咯用于水的软化. 无机层状磷酸锆亦被用于去除水中的铅离子. Pan 等^[16]将制备的无定型磷酸锆用于选择性去除水中的重金属离子, 并考察了吸附机理, 结果显示无定型磷酸锆对铅离子具有很好的去除特性. Jiang 等^[17]研究了无定型磷酸锆和晶型磷酸锆对铅离子的吸附性能, 结果显示无定型磷酸锆的吸附效果显著, 但磷酸锆的导电性较差, 难以用于电控离子交换. 因此, 可将有机导电高分子材料与大的磷酸锆阴离子复合成有机-无机杂化电活性离子交换材料, 通过电控离子交换技术来去除水中有害重金属离子. 然而, 有机物掺杂无机大阴离子用于电控离子交换去除重金属的研究报道尚不多见. Takei 采用阳极电沉积法制备出聚苯胺/插层磷酸锆和聚吡咯/插层磷酸锆, 考察了这两种杂化膜的制备条件和电容性能^[18-20]. 作者课题组之前已经采用电化学法制备出聚苯胺/ α -磷酸锆杂化膜, 并将

其用于电控离子交换去除水中的镍离子,获得了较高的离子去除效率^[13,21]。

本文采用循环伏安法在碳毡(PTCF)基体上制备出聚吡咯/ α -磷酸锆(PPy/ α -ZrP),研究了聚吡咯/ α -磷酸锆/碳毡(PPy/ α -ZrP/PTCF)电极的电控离子交换性能,并考察了该电极对几种常见重金属离子的选择性,对比电控离子交换(ESIX)和单纯离子交换(IX)对铅离子的去除效果,考察了膜电极的吸附动力学。

1 实验

1.1 试剂与仪器

实验所用试剂均为分析纯或优级纯,配制溶液采用超纯水(18.2 M Ω ·cm)。使用北京普析TAS-990型原子吸收分光光度计检测重金属离子的浓度。碳毡购于Q-CARBON公司。通过EC-Lab软件控制的多通道Princeton VMP2电化学工作站进行电化学实验。杂化膜的制备及离子去除实验均采用三电极体系,聚吡咯/ α -磷酸锆/碳毡电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂片(2 cm × 8 cm)作为对电极。

1.2 电极的制备

α -磷酸锆的制备参考文献^[22],用过量磷酸作为沉淀剂直接沉淀锆的可溶性盐制得 α -磷酸锆。将25 g 氯化锆溶解在430 mL的2 mol·L⁻¹的盐酸中,然后将得到的溶液缓慢添加到400 mL的1.25 mol·L⁻¹的磷酸中,并不断搅拌。然后将得到的沉淀进行离心,用0.3 mol·L⁻¹的磷酸洗涤,直到洗涤液中检测不到氯离子为止。最后,将得到的白色固体在室温下进行干燥。

将5 mmol·L⁻¹四丁基氢氧化铵(TBAOH)和5 mmol·L⁻¹四丁基氯化铵(TBACl)加入到6 mmol·L⁻¹的 α -ZrP水溶液中,离心剥离24 h以上,得 α -ZrP的剥离溶液。在剥离液中加入2 mmol·L⁻¹的吡咯,得到剥离的 α -ZrP与吡咯的混合溶液。为增强碳毡的亲水性,在实验前,将碳毡(直径为3 cm,厚度为0.5 cm)浸泡在乙醇之中12 h以上。在三电极体系之中,碳毡作为工作电极,剥离的 α -磷酸锆与吡咯的混合溶液作为制膜液,使用循环伏安法制备PPy/ α -ZrP杂化膜,扫描速率为50 mV·s⁻¹,电压扫描范围为-0.2 ~ 0.9 V,制备15周。将所得PPy/ α -ZrP/PTCF电极置于干燥箱中35 °C下干燥12 h以上。

1.3 活性组分PPy/ α -ZrP的表征

在PPy/ α -ZrP/PTCF电极中,碳毡基体不吸附Pb(II),故电极的活性组分为PPy/ α -ZrP杂化膜。但碳毡松软且纤维较长,其上沉积的杂化膜难于刮下,不利于检测。为便于实验,均先将PPy/ α -ZrP沉积在涂有碳纳米管的铂片(1 cm × 1 cm)基体上,再进行表征实验。使用傅里叶红外光谱(赛默飞世尔Nicolet 6700,美国)测试杂化膜的红外光谱图;使用X射线衍射仪(岛津-6000,日本)测试膜的XRD谱图,扫描范围5°~40°,扫速为8°·min⁻¹;使用X射线光电子能谱仪(VG Scientific ESCALab250i-XL,英国)分析杂化膜的元素组成;使用扫描电镜(JSM-6700F,日本)对杂化膜的形貌进行表征。

1.4 膜电极性能实验

1)分配性实验

配制200 mL浓度均为0.015 mmol·L⁻¹的硝酸铅、硝酸锌、硝酸镉、硝酸钴、硝酸镍溶液,用原子吸收分光光度计检测Pb(II)、Zn(II)、Cd(II)、Co(II)、Ni(II)的初始浓度。在三电极体系中,PPy/ α -ZrP/PTCF电极作为工作电极,控制恒电压为-0.3 V(vs. SCE),电控离子交换达到平衡以后,再次检测各种离子的浓度。据公式(1)可以得到分配系数 K_d ,其大小代表了膜电极对离子的选择性。

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times \frac{V}{M} (\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}) \quad (1)$$

C_0 为溶液中离子的初始浓度(mg·L⁻¹), C_e 为膜电极离子交换达到平衡时溶液中离子的浓度(mg·L⁻¹), V 为溶液的体积(mL), M 为膜电极活性组分聚吡咯/ α -磷酸锆的质量(g)。

2)吸附实验

对比IX和ESIX中膜电极对10 mg·L⁻¹的Pb(II)的吸附动力学,并考察ESIX中膜电极在不同浓度(10、20、30 mg·L⁻¹)中的吸附动力学,分别使用公式(2)、(3)计算铅离子吸附量以及铅离子的去除效率 e 。

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (2)$$

$$e = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

q_t 为时间 t 时膜电极吸附的铅离子质量(mg·g⁻¹), V 为溶液的体积(L), C_0 为溶液中铅离子的初始浓度(mg·L⁻¹), C_t 为时间 t 时溶液中金属离子浓度(mg·L⁻¹), C_e 为离子交换达到平衡时溶液中铅离子的浓度(mg·L⁻¹), M 为膜电极活性组分PPy/ α -ZrP

的质量(g).

3) 吸附动力学

用准一级动力学^[23]和准二级动力学^[24]分别拟合吸附实验数据. 其中准一级动力学的线性形式为:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

k_1 为准一级速率常数 (h^{-1}), t 为离子交换时间(h), q_t 为时间 t 时膜电极吸附的铅离子质量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_e 为膜电极吸附平衡时的离子吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). 对 $\lg(q_e - q_t)$ - t 作图, 由直线的截距和斜率算出速率常数 k_1 和拟合值 q_e .

准二级吸附动力学模型的线性方程为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

其中, k_2 为准二级吸附速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), k_2 和 q_e 的值可以由 t/q_t - t 的线性方程的截距和斜率算出.

2 结果与讨论

2.1 电活性组分 PPy/ α -ZrP 的傅里叶红外光谱分析

图 1 显示了电活性组分 PPy/ α -ZrP 的红外光谱图. 在 583 cm^{-1} 处的峰为 Zr—O 的伸缩振动峰^[16,21], 在 1098 cm^{-1} 左右的峰为 PO_4^{3-} 的不对称伸缩振动峰^[25], 这些是磷酸锆的特征峰. 在 1033 cm^{-1} 和 3410 cm^{-1} 处的峰分别为典型的 N—H 弯曲和伸缩振动峰^[26-27]; 在 1396 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} 和 2923 cm^{-1} 处的峰分别为— CH_2 —的弯曲振动峰、对称伸缩振动和不

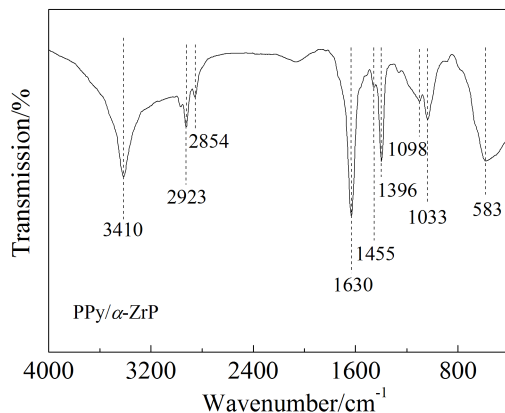


图 1 电活性组分 PPy/ α -ZrP 的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum of electroactive component PPy/ α -ZrP in film electrode

对称伸缩对称^[28], 1455 cm^{-1} 处的峰为吡咯环的伸缩振动峰^[27], 1630 cm^{-1} 处的峰为强烈的水峰^[16], 这些峰的存在表明在膜电极表面成功地将聚吡咯与 α -磷酸锆复合.

2.2 电活性组分 PPy/ α -ZrP 的 XRD 谱图

图 2 为 α -磷酸锆 (α -ZrP) 和聚吡咯/ α -磷酸锆 (PPy/ α -ZrP) 的 XRD 谱图. 曲线 a 中, 在 11.7° 、 19.8° 和 25° 处出现的衍射峰对应于 (002)、(110) 和 (112) 面的主要衍射峰, 这是层状 α -ZrP 的特征峰^[29]. 在曲线 b 中, 这些主要衍射峰完全消失, 表明 α -ZrP 层间范德华力消失, 其层状结构已被破坏, α -ZrP 被完全剥离^[30]. 因此, 杂化膜中的 α -ZrP 是无定形的.

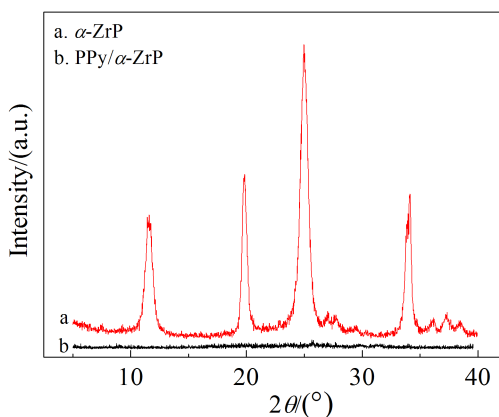


图 2 α -ZrP 和 PPy/ α -ZrP 的 X 射线衍射图

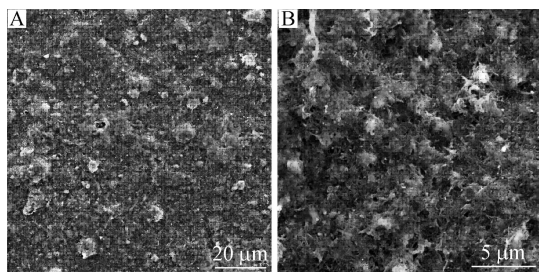
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of α -ZrP and PPy/ α -ZrP film

2.3 电活性组分 PPy/ α -ZrP 的 SEM 表征

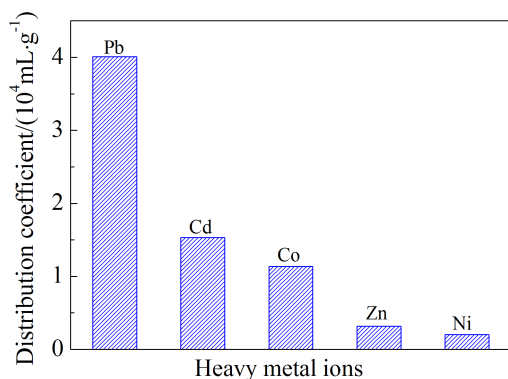
图 3 为 PPy/ α -ZrP 在不同放大倍数下的 SEM 照片. 由图 3 可看出, 杂化膜沉积在基体表面后呈现三维多孔结构, 这种形貌具有较高的比表面积和较大的离子扩散通道, 有利于离子的置入与置出.

2.4 分配性研究

分配系数的大小代表了膜电极对几种重金属离子的去除选择性. 由图 4 的数据可以看出, PPy/ α -ZrP/PTCF 电极对这几种常见重金属离子的分配性顺序为 $\text{Pb(II)} (40069.5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}) > \text{Cd(II)} (15293.9 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}) > \text{Co(II)} (11362 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}) > \text{Zn(II)} (3189.7 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}) > \text{Ni(II)} (2038 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1})$. 这说明 PPy/ α -ZrP/PTCF 电极对 Pb(II) 具有较高的选择性. 一般来说, 对于二价阳离子, 具有较低的水合吉布斯自由能的总是优先被吸附^[30-31]. Pb(II) 、 Cd(II) 、 Co(II) 、 Zn(II) 、

图3 PPy/ α -ZrP 的 SEM 图 A. 2.00 kx; B. 10.0 kxFig. 3 SEM images of PPy/ α -ZrP film A. 2.00 kx; B. 10.0 kx

Ni (II) 的水合吉布斯自由能分别为 -1425、-1755、-1915、-1955、-1980 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [32]。这种顺序与分配性实验数据一致,由于 Pb(II) 具有较低的水合吉布斯自由能,可优先被膜电极所吸附。此外, Pb(II) 置入到磷酸锆 (ZrP) 中, Zr—O 键的红外特征峰发生偏移, Pb—O 键出现, ZrP 与 Pb(II) 形成内球络合物,而其他离子置入 ZrP 的过程可能是由静电联接或形成外球络合物,因而磷酸锆对 Pb(II) 具有更高的亲和力[16,30]。针对 PPy/ α -ZrP/PTCF 电极对 Pb(II) 特定的选择性,将进一步考察其对 Pb(II) 的吸附性能。

图4 PPy/ α -ZrP/PTCF 电极对重金属离子的分配性(各金属离子的初始浓度均为 $0.015 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)Fig. 4 K_d -values of some heavy metal ions on PPy/ α -ZrP/PTCF electrode in solvent systems (the initial concentrations of various metal ions were $0.015 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

2.5 吸附性能研究

1) 不同方法对 Pb(II) 去除能力的对比

图 5A 对比了 ESIX 和 IX 过程中,膜电极对 Pb(II) 的去除能力。由图可知,施加 -0.3 V(vs. SCE) 的恒电位后,铅离子浓度快速减少且明显高于单纯离子交换去除速率。单纯离子交换 10 min 时, Pb

(II) 的浓度由 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 减小至 $6.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。而 ESIX 过程中 Pb(II) 的浓度减小到 $0.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除速率是 IX 的 2.7 倍。且在 IX 过程中,离子交换 30 min 后,溶液中 Pb(II) 浓度基本不再发生变化,平衡浓度达到 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。而在 ESIX 过程中,溶液中 Pb(II) 浓度在 10 min 左右达到恒定,且平衡浓度减小到 $0.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Pb(II) 的去除效率是 IX 的 1.8 倍。可见,在电位驱动下,溶液中 Pb(II) 移除速率及去除效率均明显高于 IX 过程。在图 5B 中,可以看出 IX 过程中膜电极对 Pb(II) 的吸附在 30 min 后达到平衡,吸附量为 $43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而对于 ESIX 过程,膜电极在 10 min 后即达到吸附平衡,吸附量为 $86.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可见,在电位的作用下,膜电极的吸附能力加强,离子交换很快达到平衡,且平衡吸附量是单纯离子交换过程的 2 倍。因此,在电位的作用下,电控离子交换过程中的离子交换速率和交换能力明显加强,对 Pb(II) 的去除效果亦有加强,膜电极的吸附能力增大,平衡吸附量增加。

2) 初始浓度的影响

图 6 显示了电控离子交换过程(-0.3 V)中,不同初始浓度 Pb(II) 时膜电极的吸附规律。当 Pb(II) 的初始浓度分别为 10、20、30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,膜电极的平衡吸附量分别为 86.2、159.7、214.3 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着 Pb(II) 初始浓度的增加,膜电极的平衡吸附量增大,表明离子的初始浓度提供了 Pb(II) 在溶液相及固体相中质量传递的驱动力[33-34]。初始浓度越高, Pb(II) 传质推动力(即浓度梯度)越大,离子置入膜电极量越多[35]。此外,随着 Pb(II) 初始浓度的增加,电解质的含量增多,溶液的导电性加强,在电位作用下, Pb(II) 的迁移能力增强,导致膜电极吸附量的增加。从图 6 还可以看出,对于 ESIX 过程,当 Pb(II) 初始浓度由 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大到 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中,吸附平衡时间由 10 min 增至 90 min。由此可见,较低浓度时膜电极的吸附过程更容易达到平衡。

2.6 吸附动力学

1) 不同方法的动力学拟合

分别采用准一级和准二级动力学模型拟合实验数据,表 1 列举了 IX 和 ESIX 过程中相应的动力学参数拟合值。由表 1 可以看出,对于 IX 和 ESIX 过程,准一级动力学拟合得到的线性度(R^2)均小于 0.5,即实验值与拟合值相差较大。而采用准二级动力学模型拟合实验数据时, IX 和 ESIX 两过

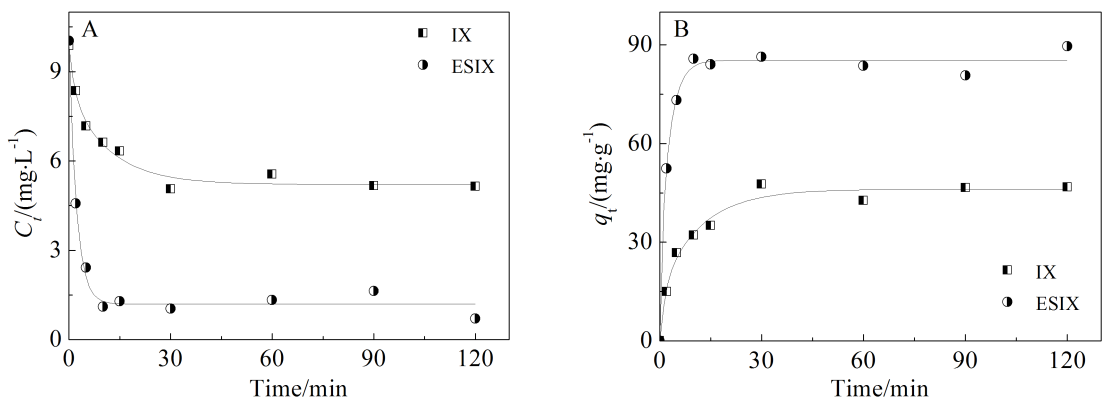


图 5 A. PPy/ α -ZrP/PTCF 电极分别在 IX 和 ESIX 过程中对 Pb(II) 的去除性能对比图;B. 膜电极在这两个过程的吸附量对比图
Fig. 5 A. The comparison of removal properties for 10 mg·L⁻¹ Pb(II) by IX and ESIX methods (-0.3 V) based on PPy/ α -ZrP/PTCF electrode; B. The uptake amounts of Pb(II) onto PPy/ α -ZrP/PTCF electrode by IX and ESIX (-0.3 V)

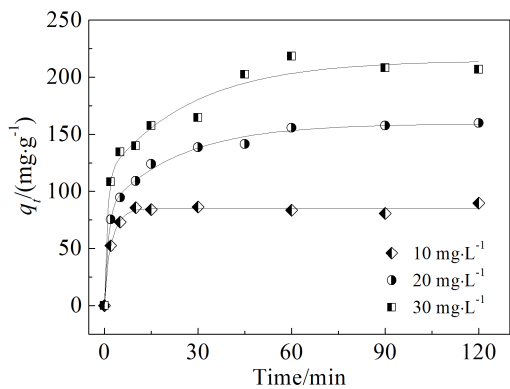


图 6 ESIX 过程中初始浓度和时间对铅离子置入 PPy/ α -ZrP/PTCF 电极的影响
Fig. 6 Effects of initial ion concentration and contact time on the uptake amounts of Pb(II) onto PPy/ α -ZrP/PTCF electrodes during ESIX processes

程的线性度均在 0.99 以上,具有较高的线性度. 通过对比可发现,准二级动力学模型更适合用来拟合实验数据. 准二级动力学模型的拟合曲线如图 7 所示,数据点能够很好地分布在拟合曲线上. 由准

二级动力学模型计算所得理论吸附量(q_{cal})列于表 1,IX 及 ESIX 条件下的理论吸附量分别为 50、87 mg·g⁻¹,相应的实验吸附量(q_{exp})分别为 45.6、86.2 mg·g⁻¹. 可见,实验数据与理论吸附量相吻合,进一

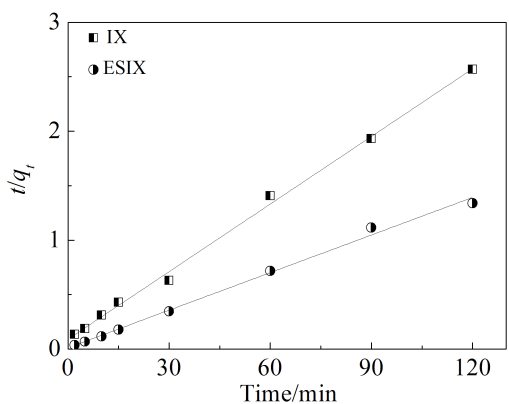


图 7 不同方法下 PPy/ α -ZrP/PTCF 电极对 Pb(II) 吸附的准二级动力学拟合曲线
Fig. 7 Pseudo-second-order kinetic plots for the uptake amounts of Pb(II) onto PPy/ α -ZrP/PTCF by IX and ESIX methods

表 1 膜电极吸附 Pb(II)过程中不同方法的动力学参数拟合值

Tab. 1 Kinetics parameters of different methods for the uptake amounts of Pb(II) on PPy/ α -ZrP/PTCF electrodes

Method	$q_{exp}/(mg \cdot g^{-1})$	Pseudo-first-order kinetics			Pseudo-second-order kinetics		
		k_1/h^{-1}	$q_{cal}/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1})$	$q_{cal}/(mg \cdot g^{-1})$	R^2
IX	45.6	1.70	16	0.322	0.2632	50	0.997
ESIX (-0.3 V)	86.2	1.76	21	0.479	0.6142	87	0.995

步说明准二级动力学模型能够很好地拟合实验数据. 此外, 对比准二级吸附速率常数 k_2 发现, ESIX 过程的准二级吸附速率常数 ($0.6142 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 明显高于 IX 过程 ($0.2632 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). 综上可知, 在电位作用下, 离子交换速率加快, 膜电极吸附速率及吸附能力明显加强.

表 2 对比了几种吸附剂在不同条件下对 Pb(II) 的吸附容量. 由表 2 可看出, PPy/ α -ZrP/PTCF 电极在 ESIX 过程中对 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Pb(II) 水溶液的平衡吸附容量为 $86.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附能力远高于其他吸附剂.

2) 不同初始浓度的动力学拟合

表 3 列举了 ESIX 中不同初始浓度下的准一级及准二级动力学模型参数拟合值. 可以看出, 不同初始浓度下由准一级动力学模型拟合得到的线性度 R^2 均在 0.95 以下, 说明准一级模型不适合用来拟合不同初始浓度下的实验数据. 而对于准二级动力学模型, 不同初始浓度时对应的线性度 R^2 分别为 0.995、0.999、0.995, 均具有较高的线性度.

此外, 由图 8 可以看出, 实验数据点能够很好地分布在拟合曲线上, 说明准二级模型能够很好地拟合实验数据. 对比表 3 中膜电极的实验吸附量(q_{exp})和准二级模型理论吸附量(q_{cal})可以看出, 两组数据均比较接近, 这进一步说明准二级动力学模型适合描述吸附过程. 对比表 3 中不同初始浓度下的准二级吸附速率常数 k_2 可以看出, 随着初始浓度的增加其数值逐渐减小, 这与图 6 描述的规律相一致. 这表明, 在较低浓度时离子的置入速率更快, 膜电极的吸附过程更容易达到平衡, 这一规律与 Wang 等^[41]的研究相似.

综上可知, 准二级动力学模型能够很好地描述不同实验方法、不同初始浓度下的膜电极吸附过程. 符合准二级动力学模型说明吸附过程的速率控制步骤是化学吸附过程, 其过程涉及膜电极与离子之间电子共用或者电子转移^[42].

2.7 X 射线光电子能谱分析

为考察聚吡咯/ α -磷酸锆在还原 (离子置入膜) 和氧化状态(离子置出膜)的结构组成, 将制备在涂

表 2 一些吸附剂对 Pb(II) 的吸附容量对比
Tab. 2 Comparison in adsorption capacities of some adsorbents for Pb(II) from aqueous solutions

Adsorbent	Initial concentration/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH	Adsorption capacity/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Ref.
Activated alumina	10	5	1.97	[36]
Titanate nanotubes	20	5.5	103.81	[1]
Crop milling waste	10	5	0.998	[37]
Sawdust of Pinus sylvestris	10	5.5	9.49	[38]
Annona squamosa shell	50	5.1	33.3	[39]
Montmorillonite	50	5.7	21.7	[40]
PPy/ α -ZrP/PTCF (IX)	10	5.5	45.6	This study
PPy/ α -ZrP/PTCF (ESIX)	10	5.5	86.2	This study

表 3 不同初始浓度的动力学参数拟合值
Tab. 3 Kinetic parameter of different initial concentrations for the uptake amounts of Pb(II) on PPy/ α -ZrP/PTCF electrodes during ESIX (-0.3 V) processes

Concentration/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$q_{\text{exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Pseudo-first-order kinetics			Pseudo-second-order kinetics		
		$k_1/(\text{h}^{-1})$	$q_{\text{cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	$q_{\text{cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
10	86.2	5.975	34.8	0.589	0.6142	87	0.995
20	159.7	2.685	92.7	0.941	0.0795	165	0.999
30	214.3	1.741	99.9	0.824	0.0659	216	0.995

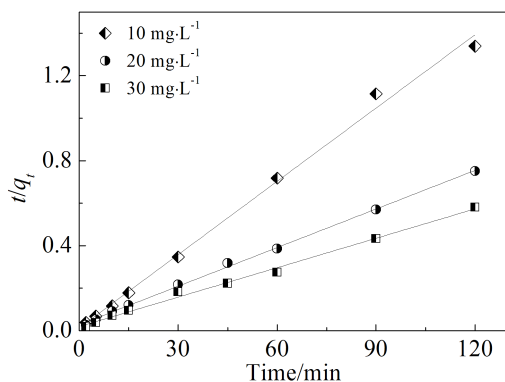


图 8 不同初始浓度下 PPY/α-ZrP/PTCF 电极对 Pb(II) 吸附的准二级动力学拟合曲线

Fig. 8 Pseudo-second-order kinetic plots of different initial concentrations for the uptake amounts of Pb(II) from aqueous solutions onto PPY/α-ZrP/PTCF electrodes during ESIX (-0.3 V) processes

有碳纳米管的铂片上的 PPY/α-ZrP 膜作为工作电极, 0.1 mol·L⁻¹ Pb(NO₃)₂ 水溶液作为电解质, 施加 -0.3 V(vs. SCE) 恒电压, 电控离子交换 15 min 后停止实验, 取出膜电极, 此时的膜电极为样品 1(还原态); 同样的方式, 得到另一还原态的样品, 再改用 0.1 mol·L⁻¹ KNO₃ 水溶液作为电解质, 施加 0.9 V(vs. SCE) 氧化电压, 脱附 15 min 后取出膜电极, 此时膜电极为样品 2(氧化态). 测试样品 1 和样品 2 的 X 射线光电子能谱(图 9). 由图 9 可以看出, 膜表面含有 C、N、O、Zr 等元素, 说明聚吡咯和 α-磷酸锆成功地复合在一起. 此外, 还原态膜电极(-0.3

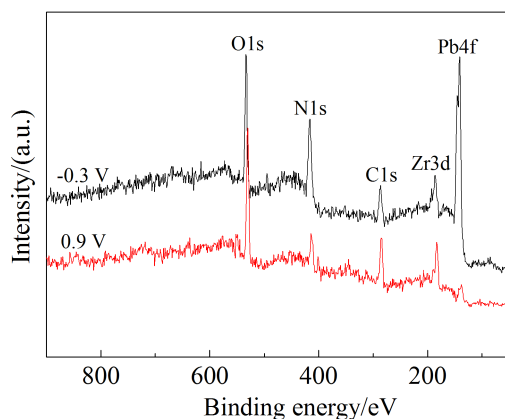


图 9 PPY/α-ZrP 在氧化(0.9 V)和还原状态(-0.3 V)的 XPS 全谱图

Fig. 9 XPS spectra of PPY/α-ZrP hybrid film at oxidation (0.9V)-reduction (-0.3V) states

V) 中 Pb 峰(141 eV) 的强度较高, 说明铅离子置入到了复合膜中. 氧化态(0.9 V) 时, Pb 峰的强度明显减弱, 说明在氧化状态下膜电极中的铅离子被排出到膜外.

3 结 论

本文采用循环伏安法在碳毡基体上合成了 PPY/α-ZrP 杂化膜, 并将 PPY/α-ZrP/PTCF 电极作为工作电极, 吸附实验显示该膜电极对 Pb(II) 离子具有较高的选择性. 将其应用于电控离子交换法去除废水中的 Pb(II) 离子, 其去除能力和吸附量远高于单纯离子交换过程. 此外, 进一步考察了初始浓度对膜电极吸附过程的影响, 得到膜电极吸附 Pb(II) 过程的准二级动力学模型. 调整膜电极氧化电位使其活性组分 PPY/α-ZrP 处于氧化状态, 可将吸附的 Pb(II) 离子从膜内置出, 从而使膜电极再生. 因此, PPY/α-ZrP/PTCF 电极用于电控离子交换去除水中重金属离子具有良好的效果.

参考文献(References):

- [1] Xiong L, Chen C, Chen Q, et al. Adsorption of Pb(II) and Cd (II) from aqueous solutions using titanate nanotubes prepared via hydrothermal method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189(3): 741-748.
- [2] Zhao X, Jia Q, Song N, et al. Adsorption of Pb(II) from an aqueous solution by titanium dioxide/carbon nanotube nanocomposites: Kinetics, thermodynamics, and isotherms [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55(10): 4428-4433.
- [3] Naiya T K, Bhattacharya A K, Das S K. Adsorption of Cd (II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina [J]. Journal of Colloid and Interface science, 2009, 333(1): 14-26.
- [4] Macchi G, Marani D, Pagano M, et al. A bench study on lead removal from battery manufacturing wastewater by carbonate precipitation[J]. Water Research, 1996, 30(12): 3032-3036.
- [5] Tofighy M A, Mohammadi T. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(1): 140-147.
- [6] Dabrowski A, Hubicki Z, Podkościelny P, et al. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method[J]. Chemosphere, 2004, 56(2): 91-106.
- [7] Chellammal S, Raghu S, Kalaiselvi P, et al. Electrolytic recovery of dilute copper from a mixed industrial effluent of

- high strength cod[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1): 91-97.
- [8] Sun B, Hao X G, Wang Z D, et al. Separation of low concentration of cesium ion from wastewater by electrochemically switched ion exchange method: Experimental adsorption kinetics analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 233-234(9): 177-183.
- [9] Wang Z D, Ma Y, Hao X G, et al. Enhancement of heavy metals removal efficiency from liquid wastes by using potential-triggered proton self-exchange effects[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 130: 40-45.
- [10] Hao X G, Li Y, Pritzker M. Pulsed electrodeposition of nickel hexacyanoferrate films for electrochemically switched ion exchange[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 63(2): 407-414.
- [11] Lilga M A, Orth R J, Sukamto J, et al. Metal ion separations using electrically switched ion exchange[J]. *Separation and Purification Technology*, 1997, 11(3): 147-158.
- [12] Weidlich C, Mangold K M, Jüttner K. Continuous ion exchange process based on polypyrrole as an electrochemically switchable ion exchanger[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(25): 5247-5254.
- [13] Wang Z D, Feng Y T, Hao X G, et al. An intelligent displacement pumping film system: A new concept for enhancing heavy metal ion removal efficiency from liquid waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 274(15): 436-442.
- [14] Cui H, Li Q, Qian Y, et al. Defluoridation of water via electrically controlled anion exchange by polyaniline modified electrode reactor[J]. *Water Research*, 2011, 45(17): 5736-5744.
- [15] Weidlich C, Mangold K M, Jüttner K. EQCM study of the ion exchange behaviour of polypyrrole with different counterions in different electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(7): 1547-1552.
- [16] Pan B C, Zhang Q R, Du W, et al. Selective heavy metals removal from waters by amorphous zirconium phosphate: Behavior and mechanism[J]. *Water Research*, 2007, 41(14): 3103-3111.
- [17] Jiang P J, Pan B J, Pan B C, et al. A comparative study on lead sorption by amorphous and crystalline zirconium phosphates[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 322(1/3): 108-112.
- [18] Takei T, Kobayashi Y, Hata H, et al. Anodic electrodeposition of highly oriented zirconium phosphate and polyaniline-intercalated zirconium phosphate films[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(51): 16634-16640.
- [19] Takei T, Dong Q, Yonesaki Y, et al. Preparation of hybrid film of polyaniline and organically pillared zirconium phosphate nanosheet by electrodeposition[J]. *Langmuir*, 2011, 27(1): 126-131.
- [20] Takei T, Dong Q, Yonesaki Y, et al. Synthesis of polypyrrole-intercalated grafted zirconium phosphate films by anodic electrodeposition and their electrochemical capacities[J]. *Polymers*, 2010, 3(1): 1-9.
- [21] Wang Z D, Feng Y T, Hao X G, et al. A novel potential-responsive ion exchange film system for heavy metal removal[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(3): 10263-10272.
- [22] Trobajo C, Khainakov S A, Espina A, et al. On the synthesis of α -zirconium phosphate[J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(6): 1787-1790.
- [23] Shan H Y. Citation review of lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions[J]. *Scientometrics*, 2004, 59(1): 171-177.
- [24] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 681-689.
- [25] Helen M, Viswanathan B, Murthy S S. Synthesis and characterization of composite membranes based on α -zirconium phosphate and silicotungstic acid[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 292(1): 98-105.
- [26] Yang P, Zhang J, Guo Y. Synthesis of intrinsic fluorescent polypyrrole nanoparticles by atmospheric pressure plasma polymerization[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(15): 6924-6929.
- [27] Mallouki M, Tran-Van F, Sarrazin C, et al. Electrochemical storage of polypyrrole- Fe_2O_3 nanocomposites in ionic liquids[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(11): 2992-2997.
- [28] Nicho M, Hu H. Fourier transform infrared spectroscopy studies of polypyrrole composite coatings[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, 63(4): 423-435.
- [29] Sun L Y, Boo W J, Sun D, et al. Preparation of exfoliated epoxy/ α -zirconium phosphate nanocomposites containing high aspect ratio nanoplatelets[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(7): 1749-1754.
- [30] Wang L, Xu W H, Yang R, et al. Electrochemical and density functional theory investigation on high selectivity and sensitivity of exfoliated nano-zirconium phosphate toward lead(II)[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(8): 3984-3990.
- [31] Peng Q M, Guo J X, Zhang Q R, et al. Unique lead adsorption behavior of activated hydroxyl group in two-dimensional titanium carbide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4113-4116.

- [32] Marcus Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. -Gibbs free energy of hydration at 298.15 K[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1991, 87(3): 2995-2999.
- [33] Mashitah M, Yus Azila Y, Bhatia S. Biosorption of cadmium(II) ions by immobilized cells of *Pycnoporus sanguineus* from aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(11): 4742-4748.
- [34] Malkoc E, Nuhoglu Y. Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 127(2): 120-128.
- [35] Salinas E, Elorza de Orellano M, Rezza I, et al. Removal of cadmium and lead from dilute aqueous solutions by *Rhodotorula rubra*[J]. *Bioresource Technology*, 2000, 72(2): 107-112.
- [36] Naiya T K, Bhattacharya A K, Das S K. Adsorption of Cd (II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 333(1): 14-26.
- [37] Saeed A, Iqbal M, Akhtar M W. Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 117(1): 65-73.
- [38] Taty-Costodes V C, Fauduet H, Porte C, et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 105(1): 121-142.
- [39] Isaac C P J, Sivakumar A. Removal of lead and cadmium ions from water using *Annona squamosa* shell: Kinetic and equilibrium studies[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2013, 51(40): 7700-7709.
- [40] Gupta S S, Bhattacharyya K G. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium[J]. *Journal of Environmental Management*, 2008, 87(1): 46-58.
- [41] Wang Y, Tang X W, Chen Y M, et al. Adsorption behavior and mechanism of Cd(II) on loess soil from China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(1): 30-37.
- [42] Ho Y S, McKay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat[J]. *Water Research*, 2000, 34(3): 735-742.

Electrochemical Removal of Low Concentration Pb(II) from Aqueous Solution Based on PPy/ α -ZrP/PTCF Electrode

CHEN Ru-yi¹, ZHANG Peng-le¹, LIAO Sen-liang², WANG Zhong-de¹, HAO Xiao-gang^{1*}

(1. *Department of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;*

2. *Guangdong Dongguan Quality Supervision Testing Center (National Mould Products Quality Supervision Inspection Center), Dongguan 523808, Guangdong, China)*

Abstract: A novel organic-inorganic hybrid film consisting of polypyrrole/ α -zirconium phosphate (PPy/ α -ZrP) was prepared in an aqueous phase by cyclic voltammetry method. It was proved by FT-IR, XRD and XPS characterizations that the electroactive PPy/ α -ZrP hybrid film was synthesized successfully. The PPy/ α -ZrP film electrode prepared on a porous three-dimensional carbon felt (PTCF) was used for removal of a low concentration of Pb(II) ions from an aqueous solution by electrochemically switched ion exchange (ESIX). A quick uptake and release rate of Pb(II) onto the film electrode was obtained by adjusting redox state of the hybrid film. The removal efficiency and adsorption capacity of the PPy/ α -ZrP/PTCF electrode for Pb(II) were about 1.8 and 2 times higher than those of traditional ion exchange (IX), respectively. Thus, the film electrode showed higher removal efficiency and adsorption capacity for Pb(II) by ESIX. The adsorption kinetics of Pb(II) could be described properly by the pseudo-second-order kinetic mode. A greater pseudo-second-order rate constant of $0.6142 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ was achieved by ESIX, which was higher than that of $0.2632 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ by IX.

Key words: electrochemically switched ion exchange; polypyrrole/ α -zirconium phosphate/carbon felt electrode; adsorption selectivity; Pb(II); adsorption kinetics