

Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜的制备及其性能研究

吴磊¹ 申干洲¹ 管玉江² 王子波^{1*}

(1.扬州大学环境科学与工程学院,扬州 225127;2.台州学院环境工程系,台州 318001)

摘要 以碳布为支撑体,采用相转化法制得掺锑二氧化锡(Sb-SnO₂)聚醚砜电催化有机膜。采用 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜对直接红 31 染料进行降解,研究降解效果。采用 X 射线衍射对 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜进行表征。考察了导电聚合物用量、催化剂用量、电解质用量以及电压、染料初始浓度等对 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜降解直接红 31 染料的影响。研究表明,在导电聚合物聚苯胺用量为 1.0g,催化剂 Sb-SnO₂ 用量为 2.0g,电解质氯化钠用量为 8%(wt,质量分数),电压为 2.6V,直接红 31 染料初始浓度为 20mg/L 条件下,Sb-SnO₂ 聚醚砜有机膜对直接红 31 染料降解效果较好,降解率达到 96.74%。

关键词 聚醚砜,电催化,有机膜

Preparation and property of Sb-SnO₂ polyether sulfone electric catalytic organic membrane

Wu lei¹ Shen Ganzhou¹ Guan Yujiang² Wang Zibo¹

(1.College of Environmental Science and Engineering,Yangzhou University,Yangzhou 225127;
2.Department of Environmental Engineering,Taizhou College,Taizhou 318001)

Abstract Sb-SnO₂ polyether sulfone electric catalytic organic membrane was prepared via phase inversion method and used carbon fiber cloth as a support body. Direct red dye 31 was degraded by the membrane. The degradation effect was studied. The membrane was characterized via x-ray diffraction. The effect of conductive polymerization content, catalyst content, electrolyte content and the effect of voltage, dye initial concentration on the degradation of direct red dye 31 were investigated. The results showed that the membrane had good dye degradation efficiency when the content of conductive polymer polyaniline, the catalyst Sb-SnO₂ and electrolyte NaCl were 1g, 2.0g and 8% (wt), respectively, and the voltage was 2.6V, the dye concentration was 20mg/L. Under the aforementioned conditions, the degradation rate was 96.74%.

Key words polyether sulfone, electrocatalysis, organic membrane

在电催化氧化技术作用^[1-5]下,废水中的很多有机污染物能够被分解为小分子有机物,还有一些能够直接被降解为水和二氧化碳。这种方法处理有机污染物不仅效率高而且对环境不会造成二次污染。因此,电催化技术在降解有机废水方面有广阔的应用前景。而在电催化过程中,电极的制备和材料很关键。相比金属、难溶盐等电极而言,膜电极具有比表面积大、适用范围广和适应性强等特点;尤其在环境污染检测、药物分析、电化学分析、生化、生物小分子检测以及水处理^[6-9]等领域具有较好的应用前景。

在膜电极中,很大一部分的膜是由无机材料所构成,如陶瓷膜,但此类膜电极最大的缺点就是在反应过程中会出现催化物质脱落的情况,进而降低了催化效果。然而有机膜材料在与催化物质的结合上却有很好的优势。有机膜材料选材广泛、制备方法简便和成本低廉,在食品、医药、化工、冶金、生物、环保、能源和水处理等领域得到了广泛的应用^[10-11]。本研究采用电催化技术与有机膜材料相结合,制得具有优异性能的掺锑二氧化锡(Sb-SnO₂)聚醚砜电催化有机膜,并探究了 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜对

基金项目:江苏省环境材料与环境工程重点实验室开放课题(K13027);扬州市环保科研课题(YHK1413)

作者简介:吴磊(1994-),男,硕士,从事纳米材料在废水处理中应用。

联系人:王子波(1960-),男,硕士生导师,从事纳米材料在废水处理中应用。

直接红 31 染料的降解效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N,N-二甲基乙酰胺、聚乙烯吡咯烷酮、氯化亚锡(SnCl₂·2H₂O)、三氯化锑(SbCl₃)、无水乙醇、氯化钠、盐酸,均为分析纯,杭州化学试剂有限公司;碳纳米管,清华大学;聚醚砜、聚苯胺,湖北远成赛创科技有限公司。

恒温磁力搅拌器(85-2A 型),常州博远实验分析仪器厂;超声震荡仪(SK2200HP 型),上海科导超声仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;可调式涂膜器(1806/150 型),广州市盛华实业有限公司;马弗炉(XL-100 型),上海意丰电炉有限公司;X 射线衍射仪(XRD, D8Advance 型),德国布鲁克公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, U-3900 型),日本日立公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 Sb-SnO₂ 粉末的制备

在 25mL 无水乙醇中加入 2mL 浓盐酸,采用恒温磁力搅拌器(85-2A 型,常州博远实验分析仪器厂)搅拌 10min,混合均匀,再加入 18.0g SnCl₂·2H₂O 敞口搅拌 18h,再加入 25.5mL 无水乙醇搅拌 10h,然后采用超声震荡仪(SK2200HP 型,上海科导超声仪器有限公司)超声震荡 10min 并加热,直至溶液由乳白色变为澄清亮黄色,冷却静置得到氧化锡(SnO₂)溶胶。于 SnO₂ 溶胶中加入 1.82g SbCl₃,采用恒温磁力搅拌器(85-2A 型,常州博远实验分析仪器厂)搅拌均匀、静置;得到 Sb-SnO₂ 溶胶。将静置 24h 后的 Sb-SnO₂ 溶胶采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃烘干,直到溶胶呈固态,采用无水乙醇和去离子水将固态的溶胶反复进行冲洗,再将冲洗后的 Sb-SnO₂ 溶胶再次采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃烘干至固态。将固态的 Sb-SnO₂ 溶胶放入瓷舟中,采用马弗炉(XL-100 型,上海意丰电炉有限公司)600℃高温煅烧 2h。煅烧结束,温度降至室温再取出,即制得 Sb-SnO₂ 粉末,将 Sb-SnO₂ 粉末研磨待用。

1.2.2 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜的制备

分别称取一定量聚醚砜采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)120℃干燥 8h,称取一定量聚乙烯吡咯烷酮采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)80℃干燥 10h。然

后将干燥的聚乙烯吡咯烷酮溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺中,采用恒温磁力搅拌器(85-2A 型,常州博远实验分析仪器厂)充分搅拌均匀,随即加入烘干的聚醚砜并搅拌 8h 以上,制得均匀的铸膜液。再将聚苯胺粉末加入制得的铸膜液中,搅拌均匀,再加入催化剂 Sb-SnO₂ 粉末。将制得的铸膜液用筛网过滤,去除铸膜液中不溶解的杂质。再将铸膜液采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃加热熟化 2h。之后采用超声震荡仪(SK2200HP 型,上海科导超声仪器有限公司)超声震荡 2h 脱泡,静置。将一定量的 *N,N*-二甲基甲酰胺溶于蒸馏水中,制得凝固浴。以碳纤维为支撑,在光滑的玻璃上采用可调式涂膜器(1806/150 型,广州市盛华实业有限公司)刮成一定厚度的膜,然后马上将制得的膜放入事先配置的凝固浴中。将膜在凝固浴中浸泡一段时间,然后在一定浓度的盐酸溶液中浸泡一段时间,最后取出用蒸馏水冲洗干净,即制得 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜,放置纯水中待用。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8Advance 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, U-3900 型,日本日立公司)对降解后直接红 31 染料进行吸光度测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出, Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜的 SnO₂ 特征吸收峰主要出现在 26.749°、34.061°、38.100°和 51.909°,与 SnO₂ 的标准图谱一致,说明 SnO₂ 存在于聚醚砜有机膜中, SnO₂ 已经成功负载在 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜上。

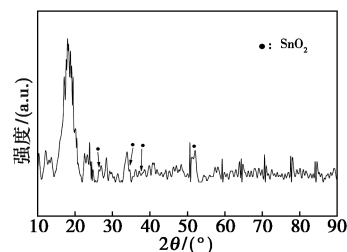


图 1 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜的 XRD 谱图

2.2 对直接红 31 染料降解分析

2.2.1 电压对降解率的影响

在 25℃,直接红 31 染料初始浓度为 20mg/L,氯化钠用量为 8%(wt,质量分数,下同)条件下,电

压不同对 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜降解直接红 31 染料的影响见图 2。从图可以看出,随着电压的上升,Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜对直接红 31 染料的降解率呈不断增长态势,在电压为 2.6V 条件下,Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜对直接红 31 染料的降解率最高达到 96.74%,当电压大于 2.6V 后,降解率呈下降态势。随着电压的增加,Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜中催化剂 Sb-SnO₂ 的电催化效率也在增加,在电压为 2.6V 条件下,对直接红 31 染料的降解率达到最大,在电压大于 2.6V 条件下,对染料降解反应过程中会产生一些副反应,降低了电催化降解效率,对直接红 31 染料的降解率下降。

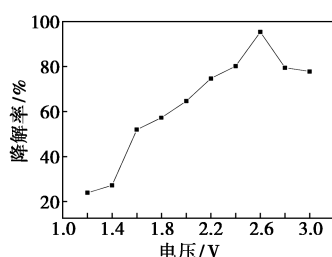


图 2 电压不同对 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜降解直接红 31 染料的影响

2.2.2 聚苯胺用量对降解率的影响

在 25℃,直接红 31 染料初始浓度为 20mg/L,氯化钠用量为 8%,电压为 2.6V 条件下,聚苯胺用量对 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜降解直接红 31 染料的影响见图 3。从图可以看出,随着聚苯胺用量的增加制得的 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜对直接红 31 染料的降解率呈增长态势,在聚苯胺用量为 1.0g 条件下,制得的 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜对直接红 31 染料的降解率达到 96.74%,在聚苯胺用量超过 1.5g 条件下,降解率先是达到最高随后减小并且提高幅度很小,然而聚苯胺用量的增加又会影晌聚醚砜电催化有机膜的成膜性能,因此本研究确定加入聚苯胺为 1.0g。

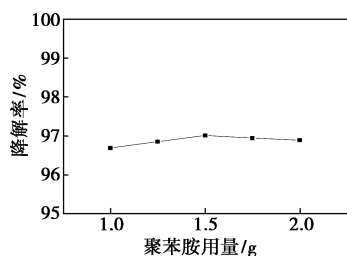


图 3 聚苯胺用量对 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜降解直接红 31 染料的影响

2.2.3 催化剂 Sb-SnO₂ 用量对降解率的影响

在 25℃,直接红 31 染料初始浓度为 20mg/L,

氯化钠用量为 8%,电压为 2.6V,聚苯胺用量为 1.0g 条件下,Sb-SnO₂ 用量对 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜降解直接红 31 染料的影响见图 4。从图可以看出,随着催化剂 Sb-SnO₂ 用量的增加,制得的 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜对直接红 31 染料的降解率呈增长后又呈下降态势,在 Sb-SnO₂ 用量为 2.0g 条件下,Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜对直接红 31 染料的降解率最大达到 96.74%。这是因为,随着催化剂 Sb-SnO₂ 用量的增加,具有催化活性的基团的量也增加,催化剂的活性提高,对染料的降解率也提高了。在 Sb-SnO₂ 用量超过 2.0g 条件下,对染料的降解率呈下降态势,这是因为 Sb-SnO₂ 分散在膜表面,当 Sb-SnO₂ 用量过多条件下,催化剂的活性组分的负载量超过膜表面的分散阈值,催化剂就会堆积,不利于催化性能的提高,反而导致催化效果降低。

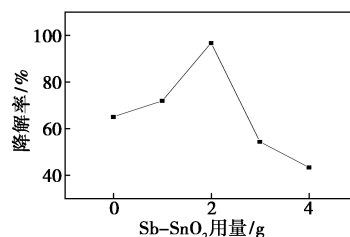


图 4 Sb-SnO₂ 用量对 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜降解直接红 31 染料的影响

2.2.4 电解质氯化钠用量对降解率的影响

在 25℃,直接红 31 染料初始浓度为 20mg/L,电压为 2.6V,聚苯胺用量为 1.0g,Sb-SnO₂ 用量为 2.0g 条件下,氯化钠用量对 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜降解直接红 31 染料的影响见图 5。从图可以看出,随着作为电解质的氯化钠用量的增加,Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜对直接红 31 染料的降解率呈增长后又呈下降态势,在氯化钠用量为 8% 条件下,Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜对直接红 31 染料的降解率最大达到 96.74%。这是因为,氯化钠在电极反应过程中生成 HClO 以及 ClO⁻ 具有很强氧化性的物质,在电催化过程中这些强氧化性物质能够氧化溶液中的有机物质,间接的起到降解染料的作用。随着氯化钠用量的增加,溶液中的强氧化性离子的量不断增加,离子浓度也就增加,电流变大,电催化效果就会变好。然而在氯化钠用量超过 8% 条件下,溶液中的氯化钠浓度过高,阳极吸附会达到饱和,通过溶液的电流超过了限制电流,这时溶液中的离子扩散效应就会随着离子浓度的不断增加

而减小,影响电催化效果,导致降解率下降。

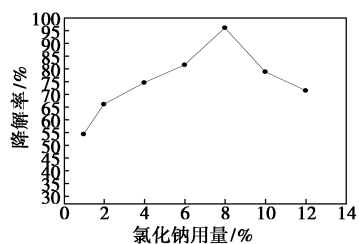


图5 氯化钠用量对 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜降解直接红 31 染料的影响

3 结论

采用相转化法制得 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜,并对电压、导电聚合物用量、催化剂用量和电解质用量等因素对 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜降解直接红 31 染料效果的影响进行了研究,确定了比较优良的工艺参数。在导电聚合物聚苯胺用量为 1.0g,催化剂 Sb-SnO₂ 用量为 2.0g,电解质氯化钠用量为 8%,制得的 Sb-SnO₂ 聚醚砜电催化有机膜,在电压为 2.6V,直接红 31 染料初始浓度为 20mg/L 条件下,对直接红 31 染料的降解率达到 96.74%,具有较好的降解效果。

参考文献

- [1] Nie C H, Wang B H. Electrochemical oxidation of O-amiophenol in the presence of NaCl for wastewater treatment[J]. Advanced Materials Research, 2014, 900: 382-385.
- [2] Hupert M, Muck A, Wang J, et al. Conductive diamond thin-films in electrochemistry[J]. Diamond & Related Materials, 2003, 12(10): 1940-1949.

- [3] Mu'azu N D, Almalack M H, Jarrah N. Electrochemical oxidation of low phenol concentration on boron doped diamond anodes; optimization via response surface methodology[J]. Desalination & Water Treatment, 2013, 52(37): 7293-7300.
- [4] Vasudevan S, Oturan M A. Electrochemistry: as cause and cure in water pollution-an overview[J]. Environmental Chemistry Letters, 2014, 12(1): 97-108.
- [5] Rosca V, Duca M, De Groot M T, et al. Nitrogen cycle electrocatalysis[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(6): 2209-2214.
- [6] Sightler J J, Mcpherson E, Rigdon W A, et al. Application of electrospinning technique in the fabrication of catalyst layer of membrane electrode assemblies[J]. ECS Transactions, 2013, 50(2): 1445-1451.
- [7] Somer G, Ekmekci G. Preparation and application of iodide-mercury selective membrane electrode based on ion exchangers[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2001, 81(1): 122-127.
- [8] Mizuguchi H, Sakurai J, Kinoshita Y, et al. Flow-based bio-sensing system for glucose fabricated by using track-etched microporous membrane electrodes [J]. Chemistry Letters, 2013, 42(10): 1317-1319.
- [9] Gupta V K, Singh A K, Khayat M A, et al. Neutral carriers based polymeric membrane electrodes for selective determination of mercury[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 590(1): 81-90.
- [10] Guo Z Y. The Application of the membrane separation technology in the fermentation liquor production[J]. Progress in Biotechnology, 2004, 24(4): 81-85.
- [11] Chang I S, Clech P L, Jefferson B, et al. Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment[J]. Journal of Environmental Engineering, 2002, 128(11): 1018-1029.

收稿日期: 2017-09-12

修稿日期: 2018-10-13

(上接第 65 页)

- [5] 戴骏,熊玉竹,崔凌峰,等.紫外辐照改性芳纶纤维的研究[J].人工晶体学报,2016,45(11):2705-2710.
- [6] 严志云,石虹桥,刘安华,等.空气等离子体处理芳纶纤维及其与天然橡胶/乳聚丁苯橡胶的黏合性能[J].合成橡胶工业,2007,30(3):200-204.
- [7] 彭程程,魏取福,朱亚楠,等.低温氧等离子体处理对芳纶纤维与橡胶粘附性能的影响[J].化工新型材料,2011,39(5):98-100.
- [8] 浦丽莉,隋月梅.芳纶纤维等离子体接枝改性处理研究[J].化学与粘合,2011,33(4):17-19.
- [9] 李源,萨日娜,严岩,等.对位芳纶纤维的多巴胺仿生修饰及硅烷偶联剂二次功能化[J].橡胶工业,2016,63(1):5-12.
- [10] 董庆亮.多巴胺改性芳纶纤维及其复合材料界面性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.
- [11] 鲁学峰,郝智,罗筑,等.多巴胺处理芳纶对增强天然橡胶复合材料性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2016,32(11):75-80.
- [12] 闫智敬,马少华,付坤,等.芳纶表面改性及其与丁腈橡胶复合

- 材料的性能研究[J].材料导报,2016,30(20):116-121.
- [13] 陈小随,张胜,许国志,等.磷酸酯偶联剂改性芳纶纤维增强聚丙烯复合材料的性能研究[J].塑料科技,2011,39(4):64-68.
- [14] 凌新龙,郭立富,林海涛.芳纶纤维的改性研究新进展[J].天津工业大学学报,2016,35(4):10-27.
- [15] 彭程程.芳纶纤维的表面改性及其与橡胶复合性能的研究[D].无锡:江南大学,2011.
- [16] 周俊,何永祝,邓康清.傅-克烷基化反应改性芳纶纤维对 EPDM 绝热层力学性能的影响[J].化学与粘合,2016,38(4):235-239.
- [17] 周丰丰.傅-克反应对芳纶Ⅲ纤维表面改性的研究[D].武汉:武汉理工大学,2014.
- [18] Liu T M, Zheng Y S, Hu J. Surface modification of aramid fibers with new chemical method for improving interfacial bonding strength with epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(5): 2541-2552.
- [19] Mamedov M K. Synthesis of aromatic alcohols and their alkanolic acid esters[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2006, 79(3): 408-410.

收稿日期: 2017-08-21