

α -ZrP/PANI 电控离子交换膜对 Pb^{2+} 的选择性分离

马旭莉, 张 权, 杜 晓, 郝晓刚, 李修敏, 乔文磊, 李莎莎

(太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘 要: 采用电化学方法在水相中合成了一种新型的电活性 α -磷酸锆(α -ZrP)/聚苯胺 (PANI) 阳离子交换材料, 考察该膜在含 Pb^{2+} 溶液中的电控离子交换性能。分别在碳纳米管 (CNTs) 和 PANI 纳米纤维修饰的 Au 基体上制备了不同结构的 α -ZrP/PANI 杂化膜, 并结合电化学石英晶体微天平 (EQCM) 技术, 原位检测杂化膜的生长过程, 分析其成膜机理。研究表明, 在 PANI 纤维上制备的杂化膜因其三维多孔结构具有更高的离子交换容量; α -ZrP 上的 P-OH 不仅能够为聚苯胺氧化还原提供氢质子, 而且对 Pb^{2+} 表现出良好的吸附选择性, 使该膜在中性含 Pb^{2+} 溶液中表现出良好的电活性。通过控制该杂化膜的氧化还原状态可以实现对重金属 Pb^{2+} 离子的选择性分离和回收。

关键词: α -ZrP/PANI; 分离回收; 电控离子分离; 重金属离子

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)08-2139-07

重金属离子在生物体内具有不可降解性, 容易通过食物链在生物体累积而使生物致病甚至致癌。目前, 处理重金属离子的方法主要有化学沉淀、离子交换、膜分离、反渗透等, 其中离子交换因具备交换容量大、净化程度高、运行成本低等优势被广泛应用^[1, 2]。然而离子交换技术主要依靠化学平衡推动力实现离子的吸脱附, 处理水中低浓度的离子时达不到理想的效果, 而且吸附剂的再生较困难。电控离子交换技术^[3-6] (ESIX) 是将电化学方法和离子交换技术相结合的一种新型高效的分离技术。ESIX 以电极电位为推动力, 能够打破化学吸附平衡, 提高吸附容量和吸附速率, 处理低浓度废水的效果明显优于传统的离子交换技术。该 ESIX 技术主要通过调节电活性功能膜的氧化还原状态来控制目标离子的置入和释放, 无需通过化学试剂实现膜的再生, 避免了二次污染^[7, 8]。将该技术应用用于重金属离子的分离, 其核心是开发一种既有电活性又对重金属离子有吸附选择性的功能膜材料。

目前可用于 ESIX 的电活性材料主要包括无机半导体、导电聚合物以及有机-无机杂化膜材料。早期关于 ESIX 功能膜的研发主要集中在以普鲁士蓝过渡金属类似物为代表的无机配位化合物, 其主要目标是分离溶液中的碱金属离子; 如 Hao^[6, 9] 等人合成不同形貌和结构的 NiHCF 膜针对碱金属离子 (特别是 Cs^+) 具有良好电控离子交换性能。许多导电聚合物在聚合过程中通过离子掺杂也具备离子交换功能; 如

Weidlich^[10] 和 Akieh^[11] 研究发现, PPy 膜在制备过程中掺杂小阴离子表现出阴离子交换性能, 掺杂大的阴离子 (如聚磺苯乙烯钠) 则表现出阳离子交换性能。然而可用于毒性重金属离子选择性分离的 ESIX 功能膜材料鲜有报道。为了进一步扩展此类导电膜材料的应用范围, 许多研究者将导电高分子材料和无机功能材料进行杂化, 如 Zhu^[12]、Zhang^[13] 和 Zang^[14] 等人通过将导电聚合物和 CNTs 复合, 提高了杂化膜的电活性和比电容量; Du^[5] 运用单极脉冲技术 (UPEP) 合成离子印迹的铁氧化物/PPy 杂化膜, 通过电势震荡在制备过程中原位脱除 Ni^{2+} 离子, 从而形成对 Ni^{2+} 的吸附位点, 使该复合膜对 Ni^{2+} 表现出良好的吸附选择性。

针对当前重金属废水污染的问题, 探索新的有机-无机杂化电极材料用于分离回收重金属离子依然是研究的热点。已有研究报道, 离子吸附材料 α -Zr(HPO_4)₂· H_2O (α -ZrP) 对重金属离子 (特别是 Pb^{2+}) 的吸附容量大于大孔聚苯乙烯磺酸阳离子交换剂的吸附容量^[15]。Wang^[16] 等人发现在玻碳电极上涂层的 α -ZrP 薄膜, 可用于检测水中低浓度的重金属离子, 尤其对 Pb^{2+} 表现出良好的线性关系。但由于 α -ZrP 本身不导电, 不能将其直接用作电控离子交换膜材料。本实验通过将 α -ZrP 和 PANI 杂化, 合成了一种新型的 α -ZrP/PANI 电活性膜材料, 使该杂化膜既表现出较高的电活性, 又对重金属 Pb^{2+} 保持良好的吸附选择性。其离子交换机理如图 1 所示, 通过控制 PANI 的氧化

收稿日期: 2015-08-21

基金项目: 国家自然科学基金 (21276173, 21476156)

作者简介: 马旭莉, 女, 1968 年生, 博士, 副教授, 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6018193, E-mail: maxuli@tyut.edu.cn

还原状态驱动并控制氢质子在 α -ZrP 和 PANI 之间传递; 在还原态时, α -ZrP 上的 H^+ 进入 PANI 链, 使 α -ZrP 上的 -OH 被活化为氧负离子, 通过配位作用吸附溶液中的重金属离子; 在氧化状态下, H^+ 从 PANI 上迁移到 α -ZrP 上, 与氧负离子重新结合形成 -OH 基团, 导致被吸附的重金属离子排除膜外。

由于磷酸锆的导电性很差, 在中性水相电解质溶液中 α -ZrP/PANI 杂化膜很难沉积于光滑的电极表面。本实验分别在 CNTs 和 PANI 纳米纤维修饰电极表面上合成 α -ZrP/PANI 杂化膜, 并通过 EQCM 原位分析膜的生长过程及其离子交换过程, 结合 X 射线光电子能谱仪 (XPS)、原子吸收分光光度计 (AAS) 考察该杂化膜对重金属离子的吸附选择性。

1 实验

1.1 磷酸锆制备和剥层

高结晶度的 α -ZrP 按照文献^[17]水热法合成, 称取一定量制备的 α -ZrP 粉末溶于蒸馏水中, 浓度为 5 mmol/L; 随后加入剥层剂四丁基氢氧化铵 (TBAOH), 其与 α -ZrP 的摩尔比为 0.75, 并在冰水浴中充分搅拌 12 h 得到透明的胶体溶液。控温搅拌的目的是为了抑制剥层过程中磷酸锆的水解^[18,19]。将溶液滴涂在铂片上, 真空干燥后通过 X 射线衍射仪 (XRD, Shimadzu-6000, Japan) 分析其晶型结构。

1.2 膜电极的制备

25 mg 的 CNTs 溶于 5 mL 的 N-N 二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 然后细胞粉碎超声 15 min。待其冷却后, 取微量的 CNTs 滴涂在 EQCM (CHI440C, China) 的

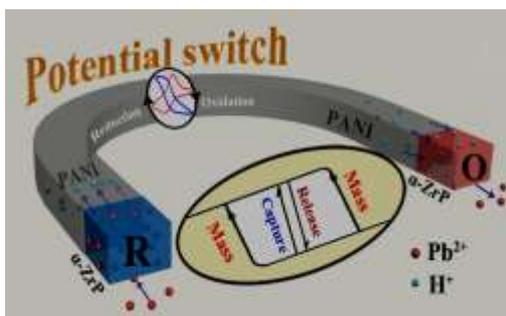


图 1 α -ZrP/PANI 杂化膜应用于电控离子交换技术置入和释放 Pb^{2+} 的机理图

Fig.1 α -ZrP act as the receptor of heavy metal ions by complexation effect; PANI act as the impeller of protons by redox transformation (the insertion/release of heavy metals can be controlled by the potential-trigger reversible switching)

石英晶片上, 真空干燥 2 h, 常温放置 12 h。采用循环伏安法 (CV) 在 CNTs 修饰的 Au 电极上制备杂化膜: 50 mV/s 的扫速下循环 10 圈, 循环电位为 -0.2~0.9 V。采用双脉冲法在 PANI 纤维上制备杂化膜: 脉冲低电位为 -0.2 V, 高电位为 0.85 V, 脉冲宽度为 1 s, 脉冲时间 640 s; 制膜液均为 10 mmol/L 苯胺 (ANI)、5 mol/L ZrP、5 mmol/L Na_2HPO_4 。PANI 纤维通过双脉冲方法制备^[20], 制备参数: 脉冲低电位为 -0.2 V, 高电位为 0.85 V, 脉冲宽度为 0.4 s, 脉冲时间 60 s; 制膜液为 0.5 mol/L H_2SO_4 和 0.2 mol/L ANI 混合液。以上实验均为三电极体系: 镀金的石英晶片为工作电极、铂丝为对电极、Ag/AgCl 为参比电极。

1.3 材料组成和电化学表征

通过扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6700F, Japan) 分析杂化膜的表面形貌, X 射线光电子能谱仪 (XPS, VG Scientific ESCALab250i-XL unit, UK) 分析膜吸附后表面的元素组成。利用 EQCM 原位检测杂化膜在制膜和检测过程中的质量变化, 并采用原子吸收 (AAS, TAS-990, China) 检测该杂化膜的吸附选择性; 吸附电位为 -0.3 V, 吸附时间为 90 min, 检测液为含 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 各 5 mg/L 的重金属混合液。

2 结果与讨论

2.1 磷酸锆的剥层

图 2 为水热法合成的高结晶度的 α -ZrP 电镜图。由图可知, α -ZrP 纳米片宽 800 nm 左右, 厚 50 nm 左右。相比于回流法, 水热法合成的 α -ZrP 拥有高的晶型结构和窄的粒径分布^[21]。 α -ZrP 的结晶度与层间的作用力强弱有关, 该作用力是由层间的水分子与两侧 α -ZrP 纳米片上的 -OH 基团形成的范德华力; α -ZrP 纳米片上形成的 -OH 越多且有序的排列, 则层间的作用力就越强, 结晶度越高; 因此高结晶度的 α -ZrP 有更多的 -OH 基团可用于离子交换^[22]。

α -ZrP 的剥层过程由层边缘的插层开始, 并逐步向内部迁移。当层间的范德华力完全被插层分子破坏时, 在外力的作用下 (超声或搅拌), 层状结构的 α -ZrP

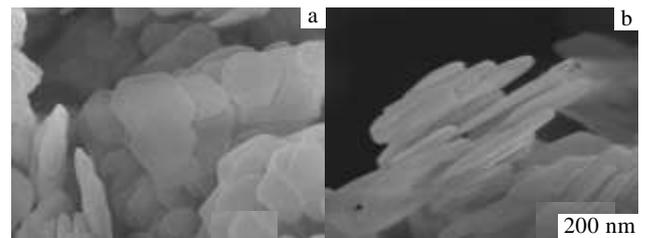


图 2 水热法合成的 α -ZrP 电镜照片

Fig.2 SEM images of hydrothermal synthesized α -ZrP

被完全打开, 形成单一的 α -ZrP 纳米片^[23]。图 3 为剥层和未剥层的 α -ZrP 的 XRD 对比图。由图可知, α -ZrP 典型的衍射峰 $2\theta=11.6^\circ$ 、 19.8° 、 25.0° 在剥层之后消失, 只有 $2\theta=5.24^\circ$ 处的插层峰, 说明溶液中的 α -ZrP 已经完全被剥开^[19]。由插图可知, 剥层之后的 α -ZrP 为透明的胶体溶液, 分子尺度相比于层状的 α -ZrP 更小, 有利于其在纳米尺度与聚苯胺的复合。

2.2 杂化膜聚合初步机理分析

图 4 是 α -ZrP/PANI 杂化膜分别在光滑的金电极表面和 CNTs 修饰金电极表面沉积杂化膜的质量变化图。由图可知, 在制膜开始阶段, 金电极因表面导电性好, 催化活性高, 利于 ANI 的快速聚合, 所以金电极上膜的生长速率大于 CNTs 上的生长速率; 之后, 当 α -ZrP 沉积到聚苯胺表面, 由于其导电性差, 使金电极上杂化膜的沉积速率受到限制。而 CNTs 因具有粗糙的表面和较大的表面积, 有利于该杂化膜的电沉积。所以 CNTs 上杂化膜的沉积量明显高于金电极上杂化膜的沉积量。

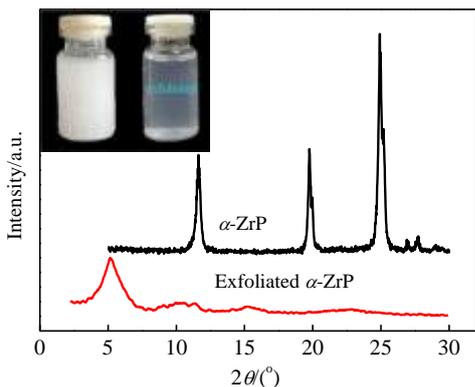


图 3 剥层和未剥层的 α -ZrP 的 XRD 对比图谱

Fig.3 XRD patterns of crystal α -ZrP and the exfoliated α -ZrP after restack

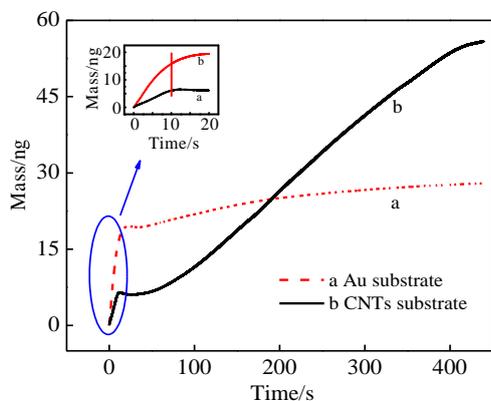


图 4 α -ZrP/PANI 分别在金电极表面和 CNTs 表面的沉积质量变化图

Fig.4 Mass change over time during galvanostatic deposition of α -ZrP/PANI hybrid film on the substrate of Au and CNTs

图 5 为该杂化膜在不同的支持电解质下的循环伏安 (CV) 制备图。图 5a 所加支持电解质为 Na_2HPO_4 。由图可知, 制膜过程中氧化峰电流先增大后减小, 聚合电流一直在下降。说明聚合初期 ANI 氧化聚合, 形成带正电的二聚体或者多聚体, 这些带正电的阳离子在高电位下静电吸引带负电的 α -ZrP 纳米片^[24,25], 导致膜电阻的增大, 使氧化峰电流和聚合电流迅速下降; 将该膜置入 $0.1 \text{ mol/L } Pb(NO_3)_2$ 中 CV 检测, 表现为阳离子交换性能。图 5b 所加支持电解质为 H_3PO_4 。由图可知, 在制膜过程中氧化还原电流逐渐增加, 这与单一的苯胺聚合的趋势一致^[26], 其主要原因是 ANI 的聚合是快速的自催化反应, 其聚合速率远远大于其与 α -ZrP 通过静电吸引结合的速率, pH 值越小越有利于苯胺自身的快速聚合, 导致 PANI 无法与 α -ZrP 形成杂化膜; 而上述的 Na_2HPO_4 是偏碱性的电解质, 在一定程度上能够抑制 PANI 的快速生长, 让其能够与 α -ZrP 通过静电吸引结合在一起。

将在酸性条件下制备的杂化膜置入 0.1 mol/L 的 $Pb(NO_3)_2$ 中 CV 检测, 表现出阴离子交换性能, 如图 6 所示。该杂化膜被氧化时, 膜正电性增强, 阴离子置入膜内 (膜质量增加) 中和过多的正电荷; 还原时,

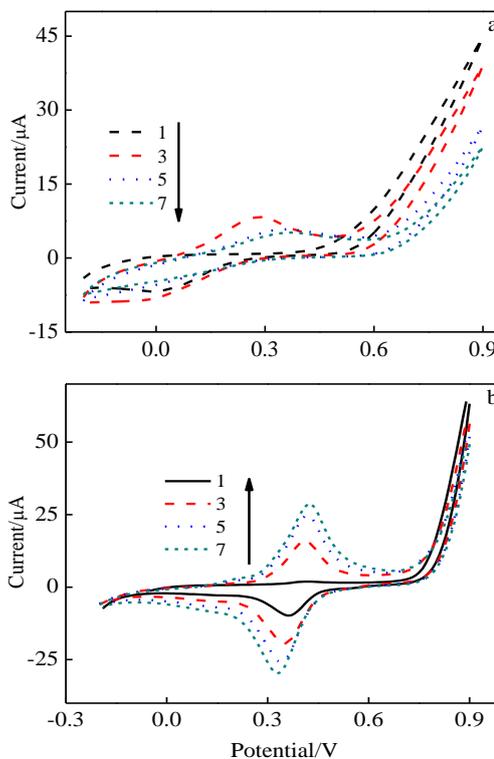


图 5 不同支持电解质对 α -ZrP/PANI 杂化膜制备的影响
Fig.5 CVs of deposition process of α -ZrP/PANI hybrid film prepared in different supporting electrolytes: (a) $5 \text{ mmol/L } Na_2HPO_4$ and (b) $5 \text{ mmol/L } H_3PO_4$

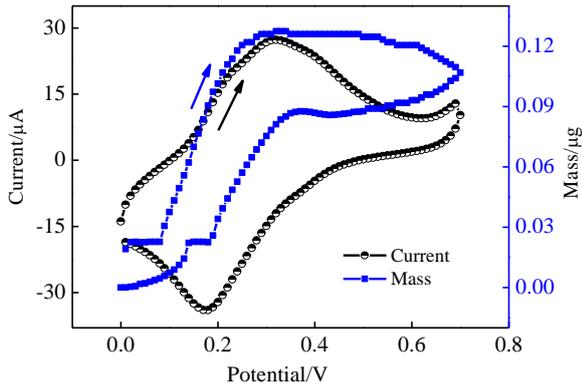


图 6 α -ZrP/PANI 杂化膜在 0.1 mol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的 CV/EQCM 检测图

Fig.6 CV and EQCM response of α -ZrP/PANI hybrid film detected in 0.1 mol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

膜的正电性下降，膜中的阴离子置出膜外（膜质量降低）平衡过多的负电荷^[11,27]。

图 7a 为对应图 5a 第一圈的电流、电量以及质量的变化。由图可知，当电压达到 0.5 V 左右时，电流、电量和质量迅速增大，质量变化对应相应的电量消耗，这就说明电极表面有导电的物质生成；而在氧化还原阶段没有明显的质量变化。图 7b 为在光滑的电极表面分别沉积单一的 α -ZrP、PANI 膜和 α -ZrP/PANI 杂化膜。由图可知，在制膜初期单一 PANI 和 α -ZrP/PANI 杂化膜质量的生长速率基本一致，而 α -ZrP 在光滑的电极表面较难沉积。综上所述，结合 Takei^[24, 28]，Wang^[25] 等人在乙腈相中电沉积 α -ZrP/PANI 杂化膜的分析可知，在制膜初期主要是 ANI 的氧化聚合，形成的聚合阳离子静电吸引带负电的 α -ZrP 纳米片， α -ZrP 作为大的阴离子掺杂到 PANI 中。

2.3 不同电极表面沉积 α -ZrP/PANI 杂化膜

利用 CNTs 三维多孔的纤维结构，采用循环伏安法沉积杂化膜，可以作为前期手段探究杂化膜的制备条件和分析杂化膜的生长机理。所制备的杂化膜的表观形貌如图 8a 所示，在 CNTs 上沉积的杂化膜主要覆盖于 CNTs 表面，膜表面能够明显地看到 α -ZrP 纳米片；但未能充分利用 CNTs 的三维多孔结构，使杂化膜的离子交换容量受到一定程度的限制。为了得到三维多孔的 α -ZrP/PANI 杂化膜，可采用在 PANI 纳米纤维的表面嫁接 α -ZrP/PANI 杂化膜，PANI 纤维的链端有 $-\text{NH}_2$ ，杂化膜在沉积时沿着链端的氨基继续生长 PANI，同时沉积 α -ZrP。所制备的杂化膜形貌如图 8b 所示，该杂化膜呈现明显的三维多孔纤维结构， α -ZrP 纳米片分散在 PANI 纤维表面或嵌入到 PANI 纤维中，

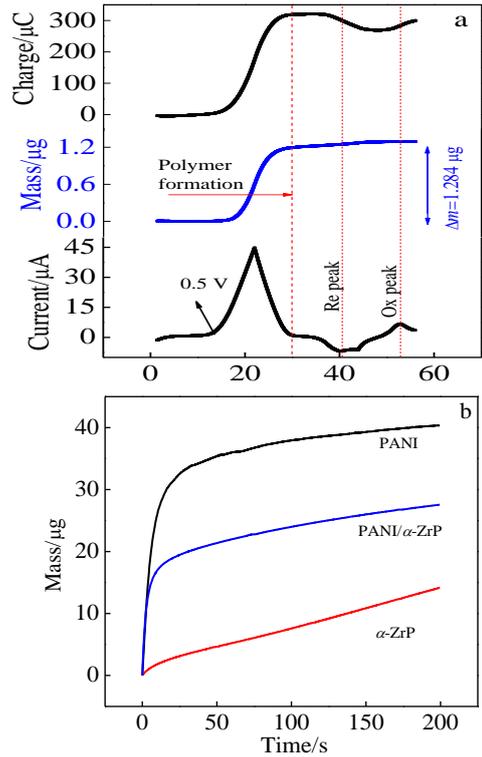


图 7 α -ZrP/PANI 杂化膜制备前期的电量、质量、电流随时间的变化曲线以及单一 PANI、 α -ZrP 和 α -ZrP/PANI 的质量随时间的变化曲线

Fig.7 Charge, mass, and current change versus time in the deposition process of α -ZrP/PANI hybrid film at the first cycle (a); mass change over time during galvanostatic deposition of PANI, α -ZrP and α -ZrP/PANI on the substrate of Au (b)

该结构比图 8a 所示的结构拥有更大的比表面积和吸附活性位点。

图 9 为上述制备的 α -ZrP/PANI 杂化膜在 0.1 mol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 检测液中的循环伏安图及 EQCM 质量变化图，并结合图 10 XPS 所示的 O 峰窄谱图分析离子交换过程。由图 9 可知，二者都表现出明显的阳离子交换性能。在还原状态下，PANI 苯环上的 $=\text{N}$ -夺取 α -ZrP 上的氢质子形成 $-\text{NH}-$ ，致使 α -ZrP 上的 $\text{P}-\text{OH}$ 羟基被活化形成氧负离子，为了维持其电中性，溶液中的 Pb^{2+} 被吸入到膜内并与氧负离子结合，导致膜质量增加；由图 10a 可知，此时 O-H 的峰面积减小，O-Pb 的峰面积增大，证实 Pb^{2+} 被吸入膜内。反之，在氧化状态下，PANI 被氧化，苯环上的 $-\text{NH}-$ 脱去氢质子形成 $=\text{N}-$ ，氢质子迁移到 α -ZrP 上，重新形成 $\text{P}-\text{OH}$ 基团，致使吸附的 Pb^{2+} 被排出膜外，导致膜质量减小；由图 10b 可知，此时 O-H 的峰面积增大，O-Pb 的峰面积明显

减小,证实 Pb^{2+} 大量被排出膜外。此外, PANI 纤维上沉积的 α -ZrP/PANI 杂化膜在循环伏安过程中的质量变化量(图 9b)是 CNTs 上沉积的杂化膜的质量变化量(图 9a)的 5 倍以上。该结果证实图 8b 所示的杂化膜结构比图 8a 所示结构拥有更大的离子交换容量。

2.4 离子吸附选择性

图 11 是 α -ZrP/PANI 杂化膜在吸附铅离子之后表面的 XPS 元素分析。由图 11a 可知,膜表面含有 C、N、O、Zr、Pb 等元素,说明 PANI 和 α -ZrP 很好地复合在一起,并且铅离子被吸附到膜内;图 11b 为 Pb 峰的窄谱图,其中 138.9 和 143.7 eV 分别为 Pb 4f_{7/2} 和 Pb 4f_{5/2} 峰位。拟合结果表明,两峰皆为 PbO 的结合能峰位^[29]。这说明该杂化膜主要是利用 α -ZrP 上的氧与重金属之间的配位作用来吸附溶液中的 Pb^{2+} 。

已有研究表明单一的 α -ZrP 对重金属离子(特别是 Pb^{2+})有很好的吸附性能^[15,16]。本实验采用原子吸收检测仪考察 α -ZrP/PANI 杂化膜对重金属离子的吸附选择性,其检测液为 100 mL 含 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 各 0.5 mg 的低浓度重金属混合溶液,大面积(工作面积为 17 cm²)的碳棒阵列作为工作电极,在 -0.3 V 的电位下吸附 90 min,然后检测混合液中各元素的含量。其结果如图 12 所示,该杂化膜对 Pb^{2+} 的吸附量是其它重金属离子的 3 倍以上,其主要原因是 Pb^{2+} 与 α -ZrP 表面活性基团的结合力较强,而且相

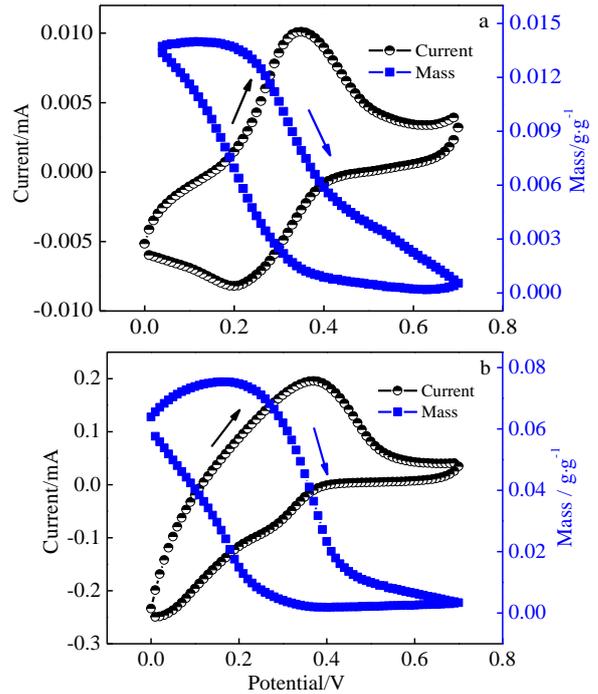


图 9 沉积于 CNTs 和 PANI 纳米纤维的 α -ZrP/PANI 杂化膜在 0.1 mol/L $Pb(NO_3)_2$ 溶液中的 CV/EQCM 检测图

Fig.9 CVs and mass changes of α -ZrP/PANI hybrid films prepared on CNTs (a) and PANI (b) nanofibers detected in 0.1 mol/L $Pb(NO_3)_2$

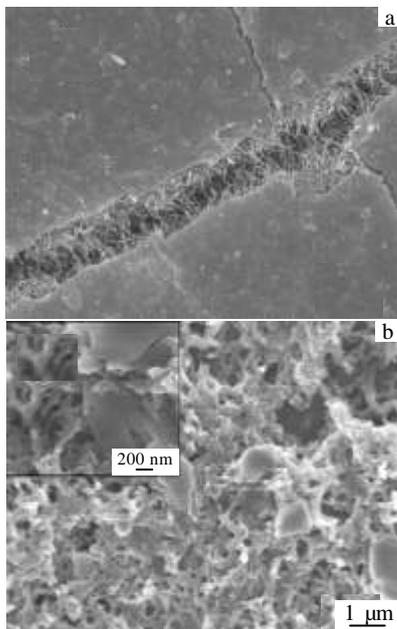


图 8 CNTs 表面制备的 α -ZrP/PANI 杂化膜和 PANI 纳米纤维的电镜照片

Fig.8 SEM images of α -ZrP/PANI hybrid films prepared on the surface of CNTs (a) and PANI nanofibers (b)

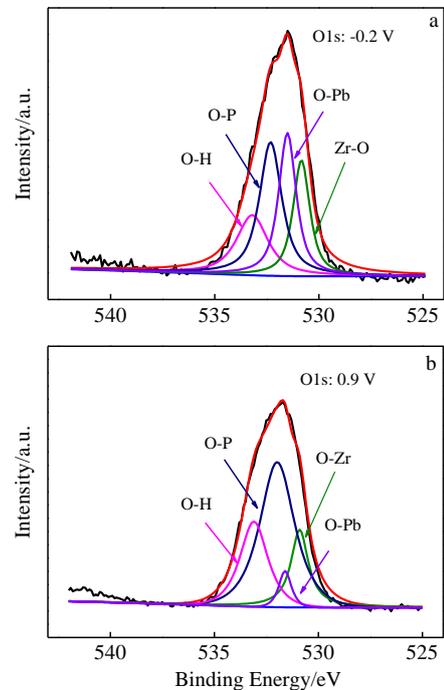


图 10 α -ZrP/PANI 分别在氧化还原状态下的 XPS 图谱
Fig.10 XPS spectra of α -ZrP/PANI hybrid film at oxidation-reduction potentials: (a) reduced at -0.2 V and (b) oxidized at 0.9 V in 0.1 mol/L $Pb(NO_3)_2$

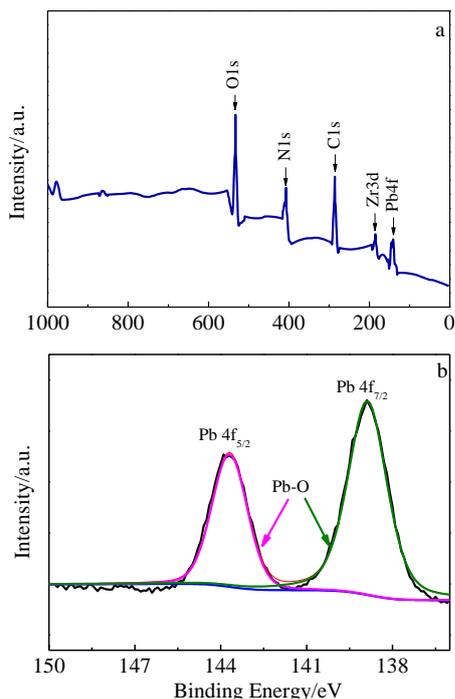


图 11 α -ZrP/PANI 吸附 Pb^{2+} 后的 XPS 分析图谱

Fig.11 XPS spectra of α -ZrP/PANI film after adsorption of Pb^{2+}

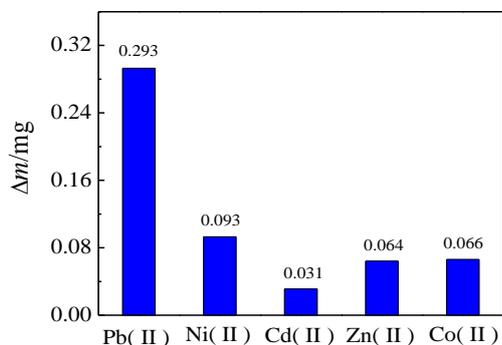


图 12 α -ZrP/PANI 对重金属混合离子的吸附选择性

Fig.12 Adsorption selectivity of α -ZrP/PANI towards the heavy metal ions

较与其它重金属离子, Pb^{2+} 具有更小的水合离子半径和最低的水合能^[16, 30]。

3 结 论

1) 水相中采用电化学方法可合成一种新型的电活性 α -ZrP/PANI 杂化膜材料, 该杂化膜在含 Pb^{2+} 中性溶液中具有良好的电控离子交换性能。

2) 通过对 α -ZrP 的剥层, α -ZrP 分子粒径更小, 使其与 PANI 能在纳米尺度上复合, 还使层间的 P-OH

完全暴露出来, 利于其对 Pb^{2+} 的选择性吸附。

3) 在 PANI 修饰的基体上制备的杂化膜因具有三维多孔的纤维结构, 使其离子交换容量明显高于 CNTs 上制备的杂化膜的离子交换容量。

4) 在混合离子选择性分离实验中, 该杂化膜对 Pb^{2+} 的吸附容量明显高于其它重金属离子。

5) 该杂化膜可作为一种新型的电活性功能膜材料选择性分离重金属溶液中的 Pb^{2+} 。

参考文献 References

[1] Kurniawan T A, Chan G Y S, Lo W H *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2006, 118(1): 83

[2] O'Connell D W, Birkinshaw C, O'Dwyer T F. *Bioresource Technology*[J], 2008, 99(15): 6709

[3] Wang Z D, Ma Y, Hao X G *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2014, 130(4): 40

[4] Liao S L, Xue C F, Wang Y H *et al.* *Separation and Purification Technology*[J], 2015, 139: 63

[5] Du X, Zhang H, Hao X G *et al.* *ACS Applied Materials Interfaces*[J], 2014, 6: 9543

[6] Chen W, Xia X H. *Advanced Functional Materials*[J], 2007, 17(15): 2943

[7] Xiao Junqiang(肖俊强), Hao Xiaogang(郝晓刚). *Progress in Chemistry* (化学进展)[J], 2010, 22(12): 2420

[8] Hao X G, Li Y G, Mark P. *Separation and Purification Technology*[J], 2008, 63: 407

[9] Hao X G, Guo J X, Liu S B *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006, 16(3): 556

[10] Weidlich C, Mangold K M, Jüttner K. *Electrochimica Acta*[J], 2005, 50(7): 1547

[11] Akieh M N, Price W E, Bobacka J *et al.* *Synthetic Metal*[J], 2009, 159(23): 2590

[12] Zhu Jianbo(朱剑波), Xu Youlong(徐友龙), Wang Jie(王杰) *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2012, 28(2): 373

[13] Zhang Leiyong(张雷勇), He Shuijian(何水剑), Chen Shuilian(陈水亮) *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2010, 26(12): 181

[14] Zang Yang(臧杨), Hao Xiaogang(郝晓刚), Wang Zhongde(王忠德) *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报)[J], 2010, 26(2): 291

[15] Pan B C, Zhang Q R, Du W *et al.* *Water Research*[J], 2007, 41(14): 3103

[16] Wang L, Xu W H, Yang R *et al.* *Analytical Chemistry*[J], 2013, 85(8): 3984

- [17] Zhang Y H, Chen X, Yang W S. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2008, 130(2): 682
- [18] Kaschak D M, Johnson S A, Hooks D E *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 1998, 120(42): 10887
- [19] Sun L Y, Boo W J, Sun D Z *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2007, 19(7): 1749
- [20] Zhou H H, Jiao S Q, Chen J H *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2004, 450(2): 233
- [21] Sun L Y, Boo W J, Sue H J *et al.* *New Journal of Chemistry*[J], 2007, 31(1): 39
- [22] Fryxell G E, Cao G Z. *Environmental Applications of Nanomaterials*[M]. London: Imperial College Press, 2007: 125
- [23] Pérez-Reina F J, Olivera-Pastor P, Maireles-Torres P *et al.* *Langmuir*[J], 1998, 14(15): 4017
- [24] Takei T. *Journal of the Ceramic Society of Japan*[J], 2010, 118(1376): 257
- [25] Wang Y H, Xue C F, Li X M *et al.* *Electroanalysis*[J], 2014, 26(2): 416
- [26] Li Hui(李 慧), Li Yue(李 越), Hao Xiaogang(郝晓刚) *et al.* *Chem J Chin Univ (高等学校化学学报)*[J], 2011, 32: 1645
- [27] Rassat S D, Sukamto J H, Orth R J *et al.* *Separation and Purification Technology*[J], 1999, 15(3): 207
- [28] Takei T, Kobayashi Y, Hata H *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2006, 128(51): 16634
- [29] Osaka A, Wang Y H, Miura Y *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 1991, 26(10): 2778
- [30] Zhang Q R, Du W, Pan B C *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2008, 152(2): 469

Selective Separation to Pb^{2+} of Electrochemically Switched Ion Exchange Film of α -ZrP/PANI

Ma Xuli, Zhang Quan, Du Xiao, Hao Xiaogang, Li Xiumin, Qiao Wenlei, Li Shasha
(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A novel electroactive α -ZrP/PANI hybrid film with cation exchange property was synthesized by an electrochemical method in an aqueous solution. The electrochemically switched ion exchange capacity of this film was investigated in 0.1 mol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. The α -ZrP/PANI hybrid films with different structures were prepared on carbon nanotubes (CNTs) and PANI nanofibers modified Au electrodes. The fabrication process and formation mechanism were analyzed by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). The results show that the hybrid film prepared on PANI fibers exhibits higher ion exchange capacity because of its three-dimensional porous structure. The P-OH of α -ZrP provides protons for the redox of PANI and shows adsorption selectivity for Pb^{2+} ; thus this hybrid film exhibits good electroactivity in the neutral solution containing Pb^{2+} . Therefore, this hybrid film could be served as an ESIX material for separation and recovery of Pb^{2+} by controlling the oxidation-reduction of hybrid films.

Key words: α -ZrP/PANI; separation and recovery; electrochemically switched ion exchange; heavy metal ions

Corresponding author: Hao Xiaogang, Ph. D., Professor, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6018554, E-mail: xghao@tyut.edu.cn