

2013-08-28

Electrochemically Switched Ion Exchange Properties of PANI-SnP Composite Films in Wastewater Containing Ni²⁺ and Cd²⁺

Yan-ting Feng

Jun-qiang Xiao

Xiao-gang Hao

Department of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China;
xghao@tyut.edu.cn

Xu-li Ma

Zhong-de Wang

Nian-chen Han

Recommended Citation

Yan-ting Feng, Jun-qiang Xiao, Xiao-gang Hao, Xu-li Ma, Zhong-de Wang, Nian-chen Han.
Electrochemically Switched Ion Exchange Properties of PANI-SnP Composite Films in Wastewater
Containing Ni²⁺ and Cd²⁺[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(4): 322-327.
DOI: 10.61558/2993-074X.2116
Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss4/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

PANI-SnP 复合膜电极在镍镉废水中的 电控离子交换性能

冯艳婷¹, 肖俊强¹, 郝晓刚^{1*}, 马旭莉¹, 王忠德¹, 韩念琛¹, 侯红串²

(1. 太原理工大学化学化工学院化学工程系, 山西 太原 030024; 2. 太原市生产力促进中心, 山西 太原 030002)

摘要: 采用滴涂法在铂基底制备了电活性聚苯胺-磷酸锡(PANI-SnP)复合膜电极, 考察了该电极在 Ni²⁺、Cd²⁺ 溶液的电控离子交换性能。用傅立叶变换红外光谱和扫描电镜分析观察复合膜的组成及表面形貌; 在 0.1 mol·L⁻¹ Ni(NO₃)₂、Cd(NO₃)₂ 溶液中, 通过循环伏安法比较了 PANI 膜、SnP 膜及 PANI-SnP 复合膜电极的电化学性能, 并结合电化学石英晶体微天平技术重点考察了 PANI-SnP 复合膜的离子交换机制; 同时, 通过循环伏安法调控复合膜电极的氧化还原电位, 结合 X 射线能谱和 X 射线光电子能谱分别测定了其氧化和还原状态的元素组成。结果表明, PANI-SnP 复合膜电极在 Ni²⁺、Cd²⁺ 溶液均有良好的氧化还原电活性和可逆离子交换性能, 其 Cd²⁺ 离子选择性优于 Ni²⁺ 离子, 通过电控离子交换可使 Cd²⁺ 离子从镍镉废水高效分离。

关键词: 电化学控制离子交换; 电活性聚苯胺-磷酸锡; 复合膜材料; 镉(II)分离

中图分类号: TB34; X703.1

文献标识码: A

镍镉废水通常来自电池及电镀等化工行业。镉是常见的有毒重金属^[1], 且其价格较高^[2], 合理回收利用不仅可以消除污染, 还能提高经济效益。在众多处理方法当中, 电化学控制离子交换(Electrochemically Switched Ion Exchange, ESIX)^[3-4]是电化学与离子交换相结合的新型洁净离子分离技术, 以电极电位作为推动力, 通过电化学方法调控膜的还原/氧化状态来实现离子置入与释放。这样不仅能提高离子交换效率, 实现离子交换过程的精确控制, 而且离子分离基体无需化学再生, 避免了由化学再生剂产生的二次污染, 因而备受国内外学者的关注^[5-7]。

聚苯胺(PANI)是一种有机导电高分子材料, 已开始应用于 ESIX 领域^[8]。其分子链上含有许多氨基、亚胺基等活性基团, 有络合金属离子的能力。PANI 氧化还原电位通常高于 -0.2 V^[9-11], 能使重金属离子以离子形态分离。磷酸锡(Sn(HPO₄)₂, SnP)是一种优良的固体酸, 又可离子交换^[12], 利用其质子酸特性, 实现与 PANI 的掺杂, 由二者的协同作用, 以期大幅度提升电控离子交换性能。本文采用循环

伏安法(CV)和电化学石英晶体微天平(EQCM)技术考察 PANI-SnP 复合膜电极在重金属 Ni²⁺、Cd²⁺ 溶液的电化学性能, 并结合 X 射线能谱(EDS)与 X 射线光电子能谱(XPS)研究该复合膜电极的电控离子分离。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂均为分析纯, 水为超纯水(Millipore, 18.2 MΩ·cm)。三电极体系由铂丝对电极、饱和甘汞(SCE)参比电极和镀铂石英晶片(9 MHz Pt 电极, AT 切型, 0.2 cm²)或铂基底(0.5 cm²)工作电极组成。电化学性能、FTIR、XPS、SEM 及 EDS 分别采用多通道 Princeton VMP3 恒电位仪、QCM922-00 石英晶体微天平(与恒电位仪联用)、岛津 FTIR-8400 工作站、ESCALAB250 型能谱仪和美国 Kevex.Sigma 型能谱仪测试。

1.2 材料

在低于 10℃ 温度下, 将体积分数为 10% 的苯胺溶液(1 mol·L⁻¹ HCl 溶液配制)与 0.1 mol·L⁻¹ K₂S₂O₈

收稿日期: 2012-12-25, 修订日期: 2013-01-11 * 通讯作者: Tel: (86-351)6018554, E-mail: xghao@tyut.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21276173), 山西省自然科学基金项目(No. 2012011020-5, No. 2012011006-1)和山西省国际科技合作计划项目(No. 2011081028)资助

(1 mol·L⁻¹ HCl 溶液配制) 溶液按体积比 1:1 混合, 搅拌 30 min 可得 PANI 胶体, 该胶体抽滤后溶于 1 mol·L⁻¹ HNO₃, 室温下静置氧化 24 h, 再抽滤, 50 °C 干燥即得 PANI^[13].

室温下, 将 0.1 mol·L⁻¹ SnCl₄ 溶液 (4 mol·L⁻¹ HCl 溶液配制) 与 0.1 mol·L⁻¹ Na₂HPO₄ 溶液按体积比 2:3 混合, 搅拌并滴加浓氨水调节 PH 值为 1, 得 SnP 沉淀, 该沉淀抽滤后溶于 1 mol·L⁻¹ HNO₃, 室温静置氧化 24 h, 再抽滤, 50 °C 干燥即得 SnP.

将制备好的 PANI 胶体与 SnP 沉淀混合并搅拌均匀, 室温静置 24 h、抽滤, 再溶于 1 mol·L⁻¹ HNO₃, 室温静置氧化 24 h, 抽滤, 50 °C 干燥即得 PANI-SnP 复合材料.

1.3 膜电极

将 0.5 g PANI、SnP 及 PANI-SnP 复合材料分别置于 10 mL N,N 二甲基甲酰胺(DMF)溶液超声振荡 10 min, 并均匀涂覆于预处理铂(4 mL)或镀铂石英晶片(10 mL)基底上, 室温干燥 48 h, 自然挥发成膜.

1.4 电极性能

将铂基底 PANI、SnP 及 PANI-SnP 膜电极分别置于 0.1 mol·L⁻¹ Ni(NO₃)₂ 和 Cd(NO₃)₂ 溶液, 于 25 mV·s⁻¹ 扫描速率、-0.2 ~ 0.7 V 电位范围循环伏安扫描 20 周期. 镀铂石英晶片基底 PANI-SnP 复合膜电极也按相同条件操作. 对薄膜电极电活性及相应质量的变化量, EQCM 可同步给出质量变化信息.

将铂片基底 PANI-SnP 复合膜电极在 0.1 mol·L⁻¹ Ni(NO₃)₂ 溶液 -0.2 ~ 0.7 V 电位范围以 25 mV·s⁻¹ 扫描速率循环扫描 10 周期, 而后固定电位 -0.2 V 或 0.7 V 分别还原或氧化 15 min, 控制电位下取出电极充分洗涤、晾干. 通过 EDS 检测还原和氧化态膜的元素组成, 铂基底 PANI-SnP 复合膜电极在 Ni²⁺/Cd²⁺ 混合溶液(0.1 mol·L⁻¹ Ni(NO₃)₂ 和 0.1 mol·L⁻¹ Cd(NO₃)₂) 依上述方法测试 XPS 谱图.

2 结果与讨论

2.1 复合膜组成及形貌

图 1 为 PANI-SnP 复合膜的红外谱图. 由谱图可见, 3443 cm⁻¹ 处对应苯胺上 N—H 的伸缩振动吸收峰, 1574 和 1482 cm⁻¹ 分别对应聚苯胺醌式结构与苯式结构中的 C=N 和 C=C 伸缩振动吸收峰, 1302 和 1239 cm⁻¹ 对应苯环的 C—N 伸缩振动

吸收峰^[14], 这些均为 PANI 的特征吸收峰. 1051 cm⁻¹ 处为 PO₄³⁻ 的特征吸收峰, 511 和 820 cm⁻¹ 处为 Sn—O 的伸缩振动吸收峰^[13], 证明了 SnP 的存在. 1384 cm⁻¹ 处对应 NO₃⁻ 的特征吸收峰^[15], 部分 NO₃⁻ 阴离子也掺入了 PANI.

图 2 给出铂基底 PANI-SnP 复合膜的 SEM 照片. 由照片可知, PANI-SnP 复合膜结构疏松, 有较多孔隙和大比表面, 从而可减小膜电极极化现象, 提高其容量, 这更利于改善膜内的离子传递速率和提高复合膜的循环稳定性.

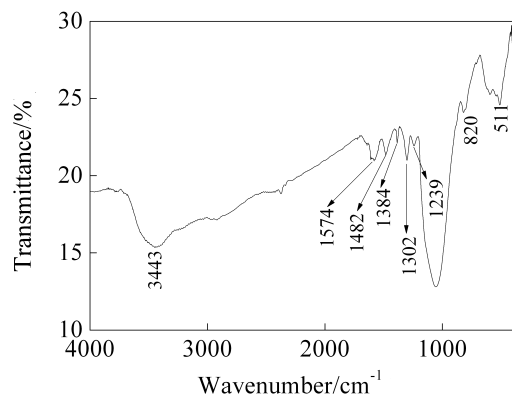


图 1 PANI-SnP 复合膜的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum of PANI-SnP composite films

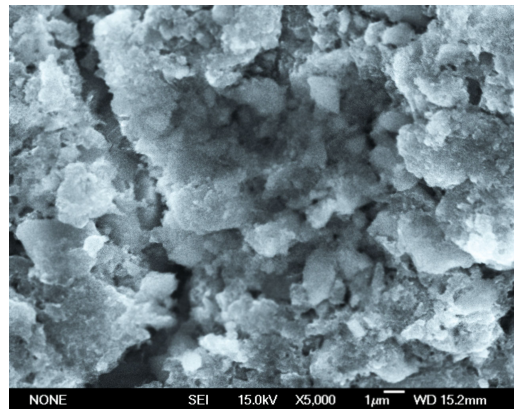


图 2 PANI-SnP 复合膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of PANI-SnP composite films

2.2 膜电极电化性能

铂基底薄膜电极在不同重金属硝酸盐溶液的 CV 曲线如图 3 所示. 由图 3 可见, 与单一 PANI、SnP 膜电极相比, PANI-SnP 复合膜电极出现了明显的氧化还原峰. 这归因于 PANI 电极仅在酸性条件下(一般 pH<4)有氧化还原电活性^[16], 而 SnP 电

极自身氧化还原活性相对较差^[17]. PANI 复合 SnP 后可作为 H⁺ 的“缓冲器”,提高了 PANI 的导电活性. SnP 分子中所含的大聚阴离子 [Sn_n(PO₄)_{2n}]²ⁿ⁻ 掺杂至 PANI 中,增大了 PANI 电导率^[18],加之膜材料自身所携带的 H⁺,可使得 PANI-SnP 复合膜在中性溶液也具有极高的氧化还原电活性. 其阳极电流对应于复合膜的氧化过程、阴极电流即为复合膜的还原过程.

PANI-SnP 复合膜电极循环伏安(A)和膜增量改变量(B)曲线如图 4 所示. 由图 4 可知,复合膜氧化过程质量减小,而还原过程质量增大. 这是因为复合膜还原时得到电子,而聚阴离子又不易从膜内释放,为保持膜的电中性,溶液中的阳离子必置入膜内以中和膜中过剩的负电荷,导致薄膜质量增大;而复合膜氧化时失去电子,膜中的阳离子被释放出来以减少膜中的正电荷,致使薄膜质量减小. 可以判断,膜氧化过程对应于重金属阳离子的释

放,还原过程对应于重金属阳离子的置入. 因此,通过改变膜电极的氧化还原状态就可方便地调控重金属离子的置入和释放,从而实现 ESIX 过程.

EQCM 只能给出氧化还原过程薄膜质量改变量方面的信息,为阐明电活性 PANI-SnP 复合膜电极对 Cd²⁺ 的离子交换性能,将复合膜的氧化前期过程及整个还原过程分为两段线性区间,如图 5 所示. 由下式估算交换离子的表观摩尔质量:

$$M_{eq} = zF \left[\frac{\Delta m}{Q} \right]$$

式中, z 为转移的电子数, F 为法拉第常数. 与图 5 对应的各线性区间的表观摩尔质量如表 1 所示,表 1 中负号表示电荷传递以阳离子交换为主,反之则以阴离子交换为主.

结合图 4B 和表 1 数据分析可知,电活性 PANI-SnP 复合膜电极在氧化还原过程中均以阳离子交换为主. O₁ 区间的表观摩尔质量大于 Cd²⁺ 的

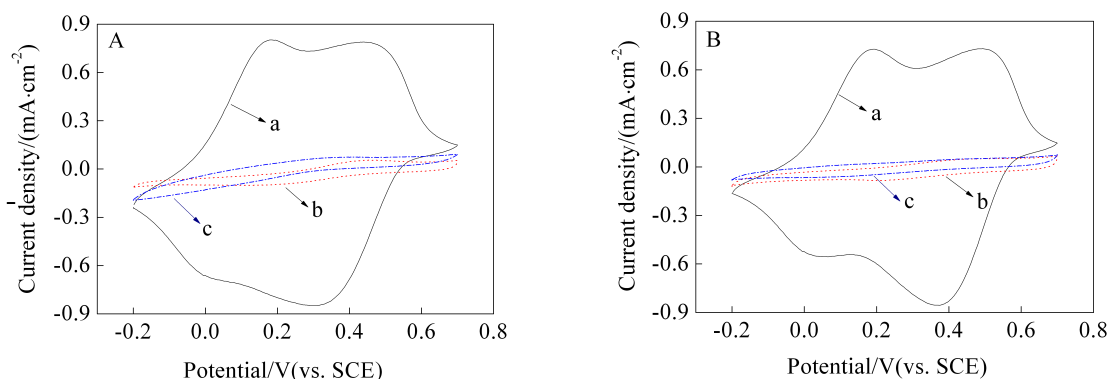


图 3 铂基底 PANI-SnP(a)、SnP(b)、PANI(c)膜电极在 0.1 mol·L⁻¹ Ni(NO₃)₂(A)和 Cd(NO₃)₂(B)溶液的循环伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltammograms of different films on Pt substrate in 0.1 mol·L⁻¹ aqueous solution: A. Ni (NO₃)₂; B. Cd(NO₃)₂, PANI-SnP film(a); SnP film (b); PANI film(c)

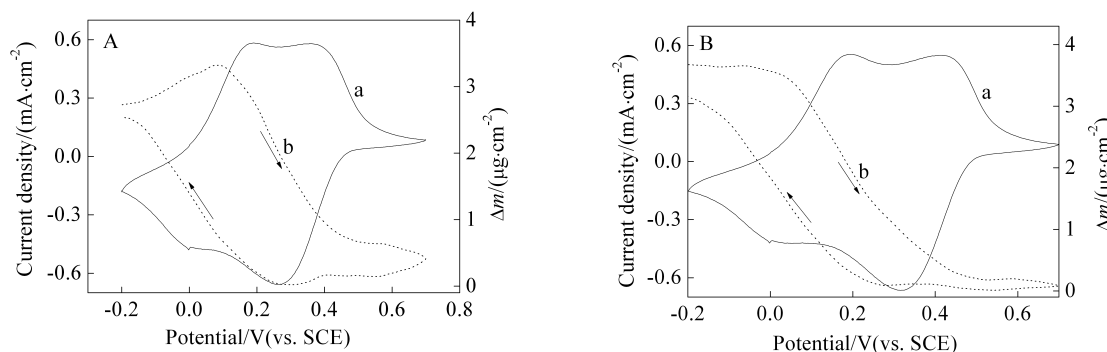


图 4 镀铂石英晶片基底 PANI-SnP 膜电极在 0.1 mol·L⁻¹ Ni(NO₃)₂(A)、Cd(NO₃)₂(B)溶液的循环伏安(a)和膜增量改变量(b)曲线
Fig. 4 Electrochemical characteristics of PANI-SnP film on quartz crystal substrate in 0.1 mol·L⁻¹ aqueous solution: Ni(NO₃)₂ (A); Cd(NO₃)₂ (B), cyclic voltammograms of the film (a); the corresponding mass change plot for the same cycle (b)

摩尔质量 $112 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明复合膜在氧化初期 Cd^{2+} 释放同时带出约 3 个结合水分子. O_2 区间的表观摩尔质量小于 Cd^{2+} 的摩尔质量, 当释放的阳离子数不足以维持薄膜电中性时, 溶液中的 NO_3^- 就可能进入至膜内以维持薄膜的电中性, 这时其表观摩尔质量就为二者之差. 随着氧化过程进行, 膜中的 Cd^{2+} 不断释放, 从溶液中进入至膜内的 NO_3^- 就不断增多, 氧化后期表观摩尔质量也逐渐减小, 其数值仍为负, 说明此过程以 Cd^{2+} 的释放为主. R_1 区间的表观摩尔质量 $1.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这是还原初期置入膜内 NO_3^- 释放与部分 Cd^{2+} 脱水进入膜内共同作用所致. R_2 区间的表观摩尔质量 $114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 非常接近 Cd^{2+} 的摩尔质量, 此还原后期基本以 Cd^{2+} 的置入为主. 由以上分析可知, 氧化初期 Cd^{2+} 从膜内释放后留有较大的空间, 在后期部分阴离子(NO_3^-)也可置入膜内以维持膜的电中性使表观摩尔质量减小; 反向扫描开始时, Cd^{2+} 置入同时伴随膜内的 NO_3^- 释放, 直至还原后期主要以 Cd^{2+} 的置入为主.

2.3 复合膜的 EDS 谱图

Cd 和 Sn 的主要特征吸收峰位置非常接近(分别为 3.13 keV 和 3.44 keV), 在 EDS 谱图可能会出

现吸收峰的重叠影响数据分析, 故图 6 仅着重考察了 Ni^{2+} 含量的变化. 由图 6 可知, 膜内 Ni^{2+} 在还原状态含量明显高于氧化状态含量. 因此, 调控膜电极电位可使膜在还原状态置入重金属离子, 而在氧化状态释放重金属离子, 从而实现重金属离子的分离.

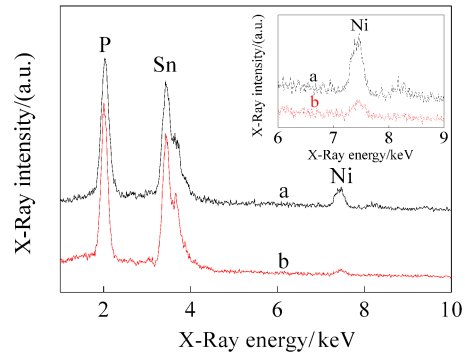


图 6 铂基底 PANI-SnP 复合膜电极在调控电位 -0.2 V (a) 和 0.7 V (b) 的 EDS 谱图

Fig. 6 EDS spectra for PANI-SnP film on Pt substrate: reduced at -0.2 V (a) and oxidized at 0.7 V (b) for 15 minutes after 10 cycles in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2$ solution

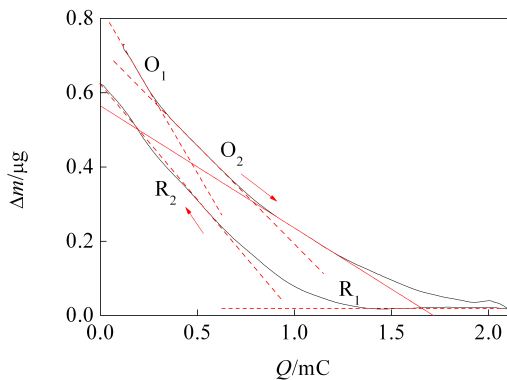


图 5 PANI-SnP 膜电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的膜质量改变与电量关系曲线

Fig. 5 The mass change as a function of charge during redox cycling of PANI-SnP film in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cd}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solution

2.4 复合膜的 XPS 谱图

ESIX 膜对目标离子的选择性是混合溶液电控分离的关键因素, PANI-SnP 复合膜电极在混合溶液的氧化和还原状态 XPS 谱图如图 7 所示. 由图 7A 可知, 还原(a)和氧化(b)状态的谱图都明显出现了 O、Sn、Cd、N、C 及 P 峰, 其中 C 和 N 来自于 PANI, O、Sn 及 P 则来自于 SnP; 曲线 a 明显出现了 Cd3d 峰, 而几乎没有出现 Ni2p 峰, 在还原状态, 镍镉混合溶液的 Cd^{2+} 易进入至复合膜内以维持膜的电中性, 复合膜对 Cd^{2+} 显示出较高的选择性. 图 7B 中高结合能端的低强度峰为 $\text{Cd}3d_{3/2}$ 电子的结合能, 低结合能端是 $\text{Cd}3d_{5/2}$ 电子的结合能. 从图中可以看出还原(a)和氧化(b)状态均呈现了 Cd3d 峰, 但薄膜还原态 Cd3d 峰明显高于氧化态峰. PANI-SnP

表 1 PANI-SnP 复合膜电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液氧化还原过程的离子表观摩尔质量

Tab.1 Observed molar mass of electrolyte ions for redox switching of PANI-SnP film in aqueous solutions

Electrolyte	$M_{O_1}/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_{O_2}/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_{R_1}/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_{R_2}/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	-171	-101	1.2	-114

$M_{O_i}(i=1, 2)$, $M_{R_i}(i=1, 2)$: Corresponding to observed molar mass of electrolyte ions for redox switching of PANI-SnP film in Fig. 5

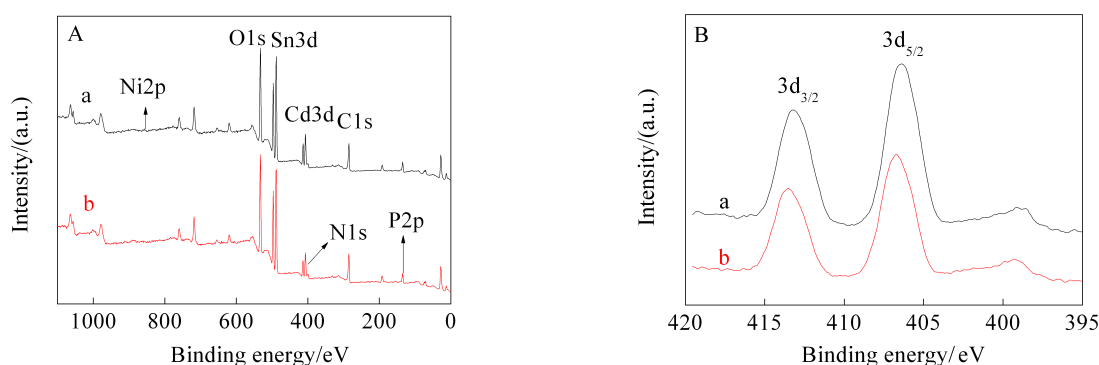


图 7 铂基底 PANI-SnP 复合膜电极在调控电位 -0.2 V (a)、0.7 V (b) 的总 XPS 谱图 (A) 和 Cd3d (B) 谱图

Fig. 7 Total XPS spectra(A) and Cd3d XPS spectra(B) for PANI-SnP film: reduced at -0.2 V (a) and oxidized at 0.7 V (b) for 15 minutes after 10 cycles in solutions containing $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2$ and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cd}(\text{NO}_3)_2$

复合膜本身是良好的离子交换材料^[13], 氧化态 Cd^{2+} 也能通过传统的离子交换进入到膜内, 故氧化态也能呈现明显的 Cd3d 峰. 但传统的离子交换是由化学平衡控制, 尤其在低浓度重金属废水, 传统的离子交换已很难达到交换. 据计算, 还原态峰面积比氧化态的增约 21.1%, 通过 ESIX 明显提高离子的交换效率, 在低浓度重金属废水毒性 Cd^{2+} 可高效分离.

3 结 论

与单一 PANI 膜和 SnP 膜不同, PANI-SnP 复合膜电极在重金属 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 中性溶液有很好的氧化还原电活性, 在 -0.2 或 0.7 V 电位调控该膜电极的还原氧化状态可使重金属离子置入和释放, 其离子交换过程同时伴有水分子和 NO_3^- 的迁移. PANI-SnP 复合膜电极在 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 混合中性溶液中对 Cd^{2+} 离子有较优的选择性, 其离子交换效率提高约 21.1%, 实现了 Cd^{2+} 离子从废水中的高效分离.

参考文献(References):

- [1] Staessen J A, Roels H A, Emelianov D, et al. Environmental exposure to cadmium, forearm bone density, and risk of fractures: Prospective population study[J]. *Lancet*, 1999, 353(9159): 1140-1144.
- [2] Mauchauffée S, Meux E, Schneider M. Selective precipitation of cadmium from nickel cadmium sulphate solutions using sodium decanoate[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 62(2): 394-400.
- [3] Rassat S D, Sukanto J H, Orth R J, et al. Development of an electrically switched ion exchange process for selective ion separations[J]. *Separation and Purification Technology*, 1999, 15(3): 207-222.
- [4] Jeerage K M, Schwartz D T. Characterization of cathodically deposited nickel hexacyanoferrate for electrochemically switched ion exchange[J]. *Separation Science and Technology*, 2000, 35(15): 2375-2392.
- [5] Zhang M (张玫), Hao X G (郝晓刚), Ma X L (马旭莉), et al. Ion exchange performances of nickel hexacyanoferrate thin films on graphite substrate[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 2006, 35(S2): 249-253.
- [6] Lin Y H, Cui X L, Bontha J. Electrically controlled anion exchange based on polypyrrole and carbon nanotubes nanocomposite for perchlorate removal[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(12), 4004-4009.
- [7] Chen W, Xia X H. Highly stable nickel hexacyanoferrate nanotubes for electrically switched ion exchange[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(15): 2943-2948.
- [8] Li H (李慧), Li Y (李越), Hao X G (郝晓刚), et al. EQCM studies of electropolymerization and electrochemically controlled phenol separation of polyaniline film[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报), 2011, 32(7): 1645-1650.
- [9] Zarbir A J G, Maia D J, Paoli M A D, et al. Polyaniline Intercalation in $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [J]. *Synthetic Metals*, 1999, 102(1/3): 1277-1278.
- [10] Pruneanu S, Csahok E, Kertesz V, et al. Electrochemical quartz crystal microbalance study of the influence of the solution composition on the behaviour of poly(aniline) electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(16/17): 2305-2323.
- [11] Parsa A, Ghani S A. Electrocopolymerization of aniline

- and ortho-phenylenediamine via facile negative shift of polyaniline redox peaks[J]. *Polymer*, 2008, 49(17): 3702-3708.
- [12] Bortun A I, Khainakov S A, Bortun L N, et al. Synthesis and characterization of a novel layered tin(IV) phosphate with ion exchange properties[J]. *Materials Research Bulletin*, 1999, 34(6): 921-932.
- [13] Khan A A, Inamuddin. Preparation, physico-chemical characterization, analytical applications and electrical conductivity measurement studies of an 'organic-inorganic' composite cation-exchanger: Polyaniline Sn(IV) phosphate[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2006, 66(12): 1649-1663.
- [14] Hu Z A, Xie Y L, Wang Y X, et al. Polyaniline/SnO₂ nanocomposite for supercapacitor applications[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 114(2/3): 990-995.
- [15] Zhang Y(张颖), Wu J Y(吴杰颖), Tian Y P(田玉鹏), et al. Synthesis and characterization of mono-N-functionalized diaza-dioxo macrocycle and its rare earth complexes[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*, 2001, 17(1): 139-142.
- [16] Tian S J, Liu J Y, Zhu T, et al. Polyaniline/gold nanoparticle multilayer films: Assembly, properties, and biological applications[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(21): 4103-4108.
- [17] Takei T, Yonesaki Y, Kumada N, et al. Preparation of oriented titanium phosphate and tin phosphate/polyaniline hybrid films by electrochemical deposition[J]. *Langmuir*, 2008, 24(16): 8554-8560.
- [18] Zhang L, Shi Z G, Lang Q H, et al. Electrochemical synthesis of belt-like polyaniline network on *p*-phenylenediamine functionalized glassy carbon electrode and its use for the direct electrochemistry of horse heart cytochrome c[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(3): 641-647.

Electrochemically Switched Ion Exchange Properties of PANI-SnP Composite Films in Wastewater Containing Ni²⁺ and Cd²⁺

FENG Yan-ting¹, XIAO Jun-qiang¹, HAO Xiao-gang^{1*}, MA Xu-li¹,

WANG Zhong-de¹, HAN Nian-chen¹, HOU Hong-chuan²

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

2. Productivity Center of Taiyuan, Taiyuan 030002, Shanxi, China)

Abstract: Electroactive PANI-SnP composite films were prepared by drop-coating method on Pt electrodes and investigated as electrochemically switched ion exchange (ESIX) materials for the separation of Cd²⁺ from aqueous solutions. The composition and morphology of the composite film were characterized by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and scanning electron microscope (SEM). In solutions containing 0.1 mol·L⁻¹ Ni(NO₃)₂ and Cd(NO₃)₂, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) were used to investigate the electrochemical behavior and ion-exchange mechanism of PANI-SnP composite film. The elementary composition of PANI-SnP composite films in both oxidation and reduction states were also characterized by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Experimental results show that the PANI-SnP composite films have reversible electrochemical behavior in aqueous solutions containing Cd²⁺ and Ni²⁺, respectively. The PANI-SnP composite film electrodes displayed a high selectivity toward Cd²⁺ in Cd²⁺/Ni²⁺ binary mixtures and the Cd²⁺ ions could be separated effectively from aqueous solutions by ESIX processes.

Key words: electrochemically switched ion exchange; electroactive PANI-SnP; composite film; Cd(II) separation