

2013-10-28

## Synthesis of PANI/NiHCF Nanocomposite Particles and EQCM Measurement of Ion Exchange Properties in Solutions Containing $\text{Cd}^{2+}$

yu-jiao Yang

Xiao-gang Hao

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

Xu-li MA

Zhong-de WANG

Zhong-lin ZHANG

Nian-chen HAN

---

### Recommended Citation

yu-jiao Yang, Xiao-gang Hao, Xu-li MA, Zhong-de WANG, Zhong-lin ZHANG, Nian-chen HAN. Synthesis of PANI/NiHCF Nanocomposite Particles and EQCM Measurement of Ion Exchange Properties in Solutions Containing  $\text{Cd}^{2+}$ [J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013, 19(5): 493-498.

DOI: 10.61558/2993-074X.2142

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss5/15>

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.

# 聚苯胺/铁氰化镍纳米复合颗粒的制备及 电控分离 Cd 的 EQCM 研究

杨宇娇, 郑君兰, 郝晓刚\*, 马旭莉, 王忠德, 张忠林, 韩念琛

(太原理工大学化学化工学院化学工程系, 山西 太原 030024)

**摘要:** 本文采用循环伏安一步共聚法在碳纳米管(CNTs)修饰的铂基底上制备了聚苯胺/铁氰化镍(PANI/NiHCF)纳米复合颗粒. 通过电化学石英晶体微天平(EQCM)技术检测了复合颗粒制备过程的质量改变量,并用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析了复合颗粒的微观形貌和组成. 结合循环伏安法和 EDS 能谱考察了该复合电极对  $\text{Cd}^{2+}$  离子的交换性能. 结果表明,三维多孔的 CNTs 不仅可促进复合颗粒的沉积,而且其独特的网络结构和表面特性对形成 PANI/NiHCF 复合颗粒的立方体构型起至关重要的作用. 该复合电极在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cd}(\text{NO}_3)_2$  溶液中显示了良好的电活性,对  $\text{Cd}^{2+}$  离子有可逆的离子交换性能,通过电控离子交换法可实现废水中  $\text{Cd}^{2+}$  离子的高效分离.

**关键词:** 聚苯胺; 铁氰化镍; 多壁碳纳米管; 复合颗粒; 电化学共聚; 镉; 电控离子交换

**中图分类号:** TB34; X703.1

**文献标识码:** A

电控离子交换(Electrochemically Switched Ion Exchange, ESIX)结合了传统的离子交换技术及电化学方法,适用于低浓度废水的处理,是一种环境友好的新型高效膜分离技术<sup>[1]</sup>. ESIX 材料主要包括导电高分子聚合物和普鲁士蓝类似物及其复合物,其中聚苯胺/普鲁士蓝类似物的复合材料靠带正电荷的 PANI(半氧化态)与带负电荷的 MHCF 间的静电吸引,有快速的离子传递能力、良好的电化学稳定性等优良性能<sup>[2-3]</sup>,在离子交换<sup>[4]</sup>、电致变色<sup>[5]</sup>、传感器<sup>[6]</sup>和电容器<sup>[7]</sup>等领域已广泛应用. 然而  $\text{pH} > 4$  时聚苯胺电化学活性逐渐消失<sup>[7]</sup>. 为此,在合成聚苯胺/铁氰化镍复合膜时引入羧基化 CNTs 可为聚苯胺提供酸性微环境,该复合膜在中性条件仍可呈现出一定的活性,适用于双氧水的检测<sup>[8]</sup>. 在 CNTs 修饰导电基底上杂化聚合有机、无机电活性材料可增强复合材料的导电性和机械强度,并形成高比表面积的多孔网状结构<sup>[3,8]</sup>.

作者课题组前期已在修饰有 CNTs 的铂基底上通过一步共聚法成功制备出了 PANI/NiHCF 复合膜,并考察了其电化学性能,研究结果表明该复

合膜在酸性溶液中具有较好的超级电容性能<sup>[9]</sup>. 其根本原因是由于该复合膜具有高比表面积以及相对较低的离子扩散阻力. 在此基础上,本文结合 EQCM 技术系统考察了该复合膜对  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  溶液中的  $\text{Cd}^{2+}$  离子的电控离子交换性能,并进一步探索了这一新型纳米复合颗粒的形成机理.

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

实验所用试剂均为分析纯或优级纯、超纯水(Millipore  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ),碳纳米管由中国科学院过程工程研究所提供(纯度  $> 95\%$ ,平均直径  $10 \sim 20 \text{ nm}$ ). EC-Lab 软件控制的多通道 Princeton VMP3 恒电位仪, QCM922-00 石英晶体微天平与恒电位仪联用,石英晶体为  $9 \text{ MHz Pt}$  电极(AT 切型,  $0.16 \text{ cm}^2$ ). 用岛津 FTIR-8400 工作站检测样品的红外光谱. 用美国 Kevex.Sigama 型能谱仪对样品进行 EDS 分析. JSM-6700F 型扫描电镜和 JEM-1011 型透射电子显微镜(日本 JEOL 公司)观测复合颗粒的微观形貌,样品分散在乙醇溶液中并超声  $10 \text{ min}$ ,悬浮液滴于铜网上制样.

收稿日期: 2012-12-25, 修订日期: 2013-03-13 \* 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)及山西省国际科技合作计划项目(No. 2011081028)资助

## 1.2 基底预处理

铂片及镀铂石英晶片用  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钠溶液擦拭, 纯水冲洗、晾干. 使用前置于  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中进行电化学清洗,  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描速率于电位区间  $-0.675 \sim 1.675 \text{ V}$  间循环 50 周清洁表面, 纯水冲洗晾干, 将 CNTs 滴涂法修饰于表面<sup>[9]</sup>.

## 1.3 PANI/NiHCF 纳米复合颗粒

PANI/NiHCF 复合颗粒的制备方法参考文献<sup>[9]</sup>, 具体方法如下: 实验采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 对电极为铂丝, 镀铂石英晶片(有、无 CNTs 修饰)或铂片基底为工作电极. 在新配制电解液 ( $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NiSO}_4 + 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  苯胺) 中采用循环伏安法一步共聚,  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描速率,  $-0.2 \sim 0.85 \text{ V}$  电位区间, 循环扫描 30 周期制得 PANI/NiHCF 复合颗粒/膜, 使用 EQCM 同步检测复合颗粒沉积过程的频率响应, 该电极经纯水冲洗干净, 晾干备用.

## 1.4 PANI/NiHCF 纳米复合电极电化学性能测试

将石英晶片 PANI/NiHCF 复合电极置于  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  溶液中, 以  $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描速率于  $-0.2 \sim 0.85 \text{ V}$  电位区间循环扫描(30 周期)测定其电活性和电化学行为, 同时使用 EQCM 在线监测电极质量变化.

## 2 结果和讨论

### 2.1 PANI/NiHCF 纳米复合颗粒的电化学共聚制备

图 1A 为 CNTs 修饰的镀铂石英晶片基底上一步共聚 PANI/NiHCF 纳米复合颗粒的循环伏安曲线, 结合图 2 曲线 a 可知, 随循环周期增加, 峰电流密度随之增加, 相应的积分电荷量和质量与循环周期近似呈线性关系, 因此, 控制沉积周期可获得所需一定数量的复合颗粒. 循环伏安曲线显示出 PANI 和 NiHCF 的特征峰,  $0.2 \text{ V}/0.1 \text{ V}$  和  $0.8 \text{ V}/0.75 \text{ V}$  (对应 PANI),  $0.45 \text{ V}/0.40 \text{ V}$  (对应 NiHCF 氧化还原). 循环伏安正向扫描时苯胺单体聚合得到 PANI, 反向扫描时  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  还原为  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , 再与  $\text{Ni}^{2+}$  反应沉积得到 NiHCF<sup>[9]</sup>. 带正电荷的 PANI(半氧化态)与负电性 NiHCF 产生静电吸引, 形成稳定结构<sup>[2]</sup>. 为进一步研究 CNTs 所起作用, 图 1 插图给出有(外)、无(内)CNTs 修饰的镀铂石英晶片基底制

备的复合膜制备最后一周期循环伏安曲线, 结合图 2 比较可得, 高比表面积 CNTs 提高了电极的电化学容量, 且在 CNTs 基底沉积膜的质量增长速率大于铂基底上沉积速率, 说明三维多孔的表面更利于复合材料的沉积.

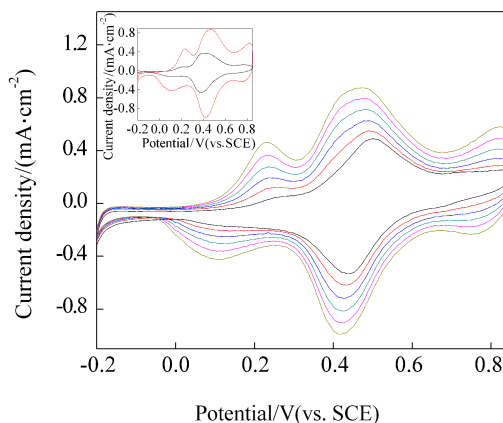


图 1 PANI/NiHCF 纳米复合颗粒制备循环伏安曲线和分别在有 CNTs 修饰(外)和无 CNTs 修饰(内)基底制备复合膜的最后一周期循环伏安曲线(内置图)

Fig. 1 Cyclic voltammograms recorded during one-step electrosynthesis of PANI/NiHCF nanocomposite particles on the CNTs-modified quartz crystal substrate (Inset is the last cyclic voltammetric behavior of PANI/NiHCF electrodes on the quartz crystal substrate (inside) and the CNTs-modified quartz crystal substrate (outside))

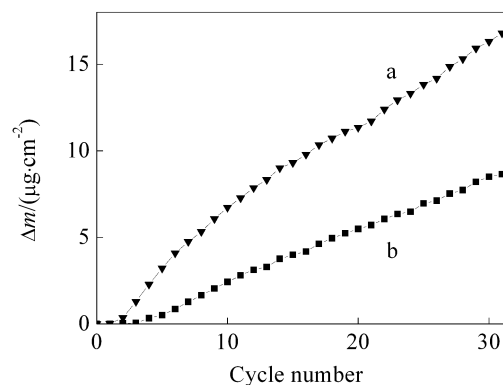


图 2 不同基底制备 PANI/NiHCF 纳米复合电极质量增量-循环周期曲线

Fig. 2 Mass growing with cycle number during the PANI/NiHCF nanocomposite electrodes deposition process on the CNTs-modified quartz crystal substrate (a) and quartz crystal substrate (b)

## 2.2 PANI/NiHCF 纳米复合颗粒的微观形貌与组成

铂基底和有 CNTs 修饰的铂基底制备所得 PANI/NiHCF 纳米复合电极的 SEM 照片由图 3 所示. 图 3A 中铂基底上制备的复合膜呈现无规则形状并有团聚现象, 分布不均匀. 而图 3B 中在有 CNTs 修饰的铂基底上制备的 PANI/NiHCF 纳米复合颗粒呈立方结构并均匀分布于 CNTs 表面. Kulesza 等<sup>[3]</sup>报道的 PANI/NiHCF 复合膜, 微观结构形貌与单一的 PANI 膜相近, 且不存在立方体结构. 可见, CNTs 基底对纳米颗粒形成与分布起着至关重要的作用, 三维多孔网络结构可以减少极化作用并加速离子与电子传导速率<sup>[8]</sup>. 复合颗粒沿 CNTs 基底生长, 这可能归因于电解液中含  $H_2SO_4$ , 在电

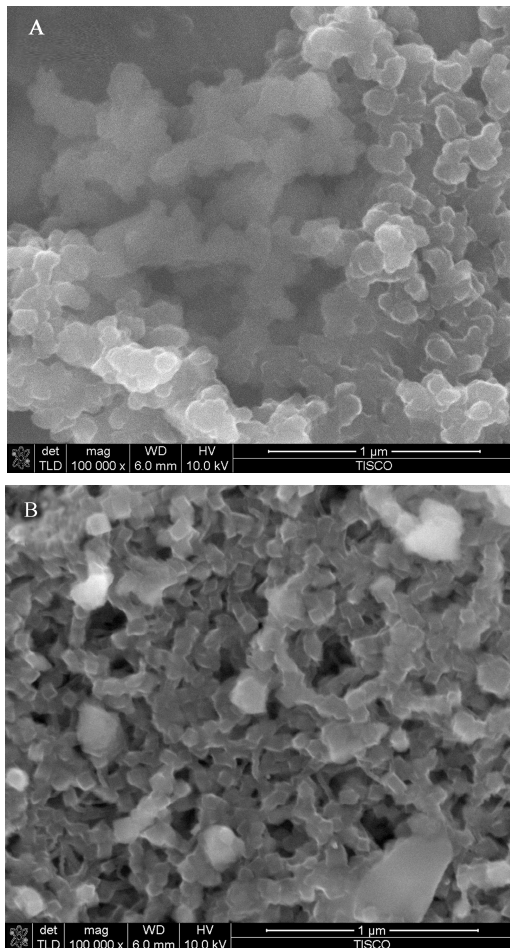


图3 不同基底制备的 PANI/NiHCF 纳米复合颗粒的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of PANI/NiHCF nanocomposite particles deposited on a Pt substrate (A) and the CNTs-modified Pt substrate (B)

化学循环扫描过程中可改变碳基体表面官能团<sup>[10]</sup>, 内部电子的转移可增加 CNTs 基底的亲水性, 有利于 PANI 和 NiHCF 的电沉积和立方结构颗粒的最终形成.

为进一步研究 PANI/NiHCF 纳米复合颗粒的微观形貌, 图 4 给出其透射电子显微镜(TEM)照片. 由图 4 可见, 颗粒为纳米尺度复合, 呈立方体结构, 尺寸约为 70~80 nm. Lin 等<sup>[9]</sup>用循环伏安法在 CNTs 基底制备出了无规则形貌的 NiHCF 簇. Zhang 等<sup>[11]</sup>报道了化学法制备的聚苯胺-普鲁士蓝(PANI-PB), 普鲁士蓝颗粒包覆于 PANI 片层中, 无立方体结构产生.

图 5 为 PANI/NiHCF 纳米复合颗粒的红外光谱图. 由图 5 可知,  $2090\text{ cm}^{-1}$  峰对应着 NiHCF 中  $-\text{CN}-$  的伸缩振动<sup>[12]</sup>;  $3440\text{ cm}^{-1}$  处对应苯胺上  $\text{N}-\text{H}$  的伸缩振动<sup>[13]</sup>;  $833\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是苯环上  $\text{C}-\text{H}$  的面外弯曲振动<sup>[5]</sup>,  $1126\text{ cm}^{-1}$  处是质子化的 PANI 特征峰<sup>[13]</sup>;  $1304\text{ cm}^{-1}$  和  $1396\text{ cm}^{-1}$  峰都对应于苯胺的  $\text{C}-\text{N}$  伸缩振动<sup>[14-15]</sup>;  $1627\text{ cm}^{-1}$  和  $1497\text{ cm}^{-1}$  处分别对应醌环和苯环上  $\text{C}=\text{C}$  键的伸缩振动吸收峰<sup>[16]</sup>;  $2924\text{ cm}^{-1}$  处对应  $\text{C}-\text{H}$  的伸缩振动<sup>[17]</sup>; 红外表征结果显示存在 PANI 和 NiHCF 的特征峰, 说明二者在复合颗粒中同时存在.

## 2.3 PANI/NiHCF 纳米复合颗粒在含 $\text{Cd}^{2+}$ 离子溶液中的电化学反应

NiHCF 膜电极对  $\text{Pb}^{2+}$  等重金属离子有良好的

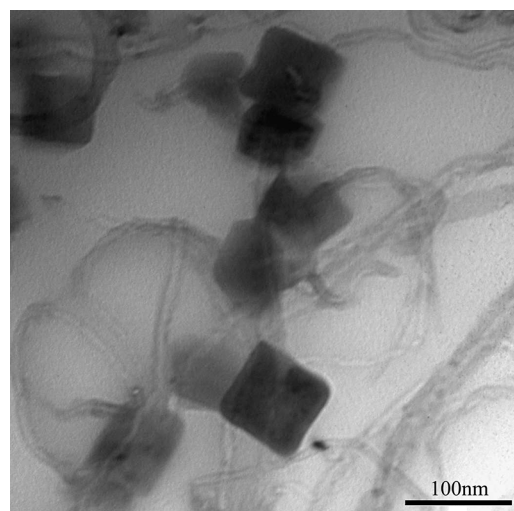


图4 PANI/NiHCF 纳米复合颗粒的 TEM 照片

Fig. 4 TEM image of PANI/NiHCF nanocomposite particles deposited on the CNTs-modified Pt substrate

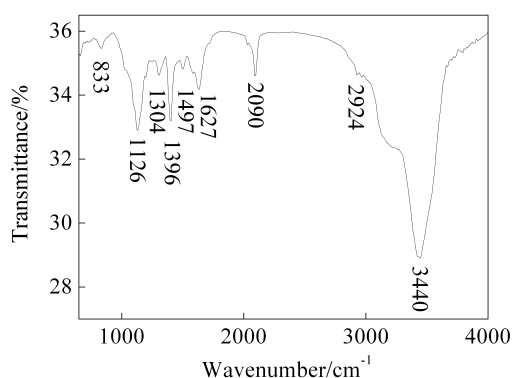


图 5 PANI/NiHCF 纳米复合颗粒的红外光谱图  
Fig. 5 FTIR spectrum of PANI/NiHCF nanocomposite particles deposited on the CNTs-modified Pt substrate

电控离子交换性能<sup>[18]</sup>,将 NiHCF 膜电极置于含重金属离子溶液中,在电极电位推动力作用下重金属离子可以嵌入到膜内维持电荷平衡,但其离子交换容量小且稳定性差.而 CNTs 修饰的基底上制备的 PANI/NiHCF 纳米复合颗粒膜具有高的比表面积和容量,且 CNTs 表面的—COOH 可为 PANI 提供酸性微环境,使 PANI 在中性溶液中仍具电活性<sup>[8]</sup>.该电极在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液(呈弱酸性, pH ≈ 6.4) 中的循环伏安曲线及相应膜质量改变量曲线如图 6 所示.由图可见,PANI/NiHCF 复合电极在二价重金属 Cd<sup>2+</sup> 离子溶液中的循环伏安曲线呈现两对氧化还原峰,低电位峰对应 PANI 的还原态与半氧化态间的转换,高电位峰对应 PANI 的半氧化态和氧化态的转换以及 NiHCF 的氧化还原.循环伏安负向扫描,复合颗粒铁离子还原得到电子,为维持电中性,Cd<sup>2+</sup> 离子置入到电极中,电极质量增大;正向扫描,复合颗粒活性中心铁离子被氧化失去电子,Cd<sup>2+</sup> 离子释放到溶液中,电极质量减小;此现象与单一 NiHCF 在 Pb<sup>2+</sup> 等重金属离子溶液中的电化学行为相似<sup>[18]</sup>.因此,调控 PANI/NiHCF 复合颗粒电极的氧化还原状态可控制 Cd<sup>2+</sup> 离子的置入和释放,实现 ESIX 过程.

Cd<sup>2+</sup>/Cd 的氧化还原标准电极电位为 -0.4026 V(vs. SHE)<sup>[19]</sup>,本实验中 PANI/NiHCF 复合颗粒电极在 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中氧化还原电位区间为 -0.2 ~ 0.85 V(vs. SCE),在此区间内可使 Cd 以离子形态得到有效分离.此外,由于 CNTs<sup>[20]</sup>和 PANI<sup>[21]</sup>本身对重金属都存在吸附作用,三种材料复合后可产生协同效应,强化复合颗粒对 Cd<sup>2+</sup> 离子的交换,增大

其电化学交换容量.

图 7 示出 CNTs 修饰的铂片基底电沉积 PANI/NiHCF 纳米复合电极于 0.1 mol·L<sup>-1</sup> Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中循环伏安扫描后,分别控制于氧化和还原态的 EDS 谱图.为比较氧化和还原态下纳米复合颗粒中 Cd<sup>2+</sup> 相对含量的变化,对其中的氧化还原中心 Fe 的吸收强度作归一化处理,即以颗粒中的 Fe 中心为内部基准,归一化谱线中的峰高正比于膜中离子的数量.该谱图中 3.13 keV 处对应于 Cd 元素

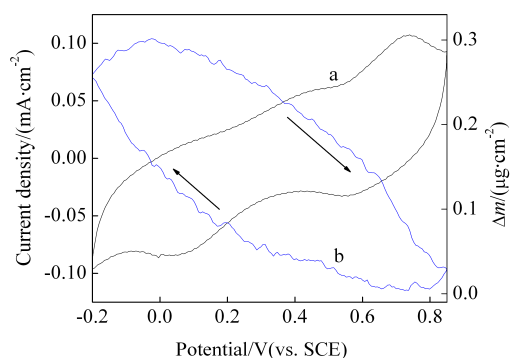


图 6 PANI/NiHCF 纳米复合电极在不同的 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中的循环伏安曲线(a)和相应质量变量曲线(b)  
Fig. 6 Cyclic voltammograms of PANI/NiHCF nanocomposite particles deposited on the CNTs-modified quartz crystal substrate in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aqueous solution (a) and the corresponding mass change plot (b)

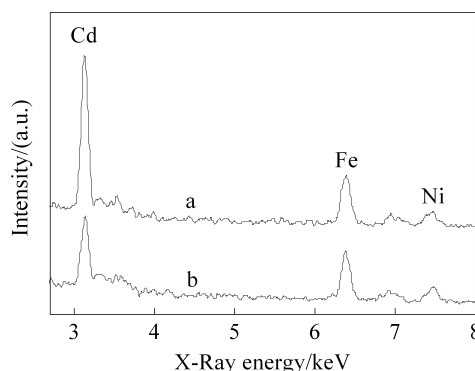


图 7 PANI/NiHCF 纳米复合颗粒的 Fe 归一化 EDS 谱图  
Fig. 7 The Fe-normalized EDS spectra for PANI/NiHCF nanocomposite particles deposited on the CNTs-modified Pt substrate: reduced at -0.2 V (a) and oxidized at 0.85 V (b) for 15 min after 10 cycles in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution

的谱峰,从图7中可以看出 PANI/NiHCF 纳米复合颗粒内  $\text{Cd}^{2+}$  在还原态的特征吸收峰明显高于在氧化态的特征吸收峰,说明其还原态下 Cd 的含量明显高于氧化态的含量. 因此, 调控电极电位可使 PANI/NiHCF 纳米复合颗粒在还原态置入  $\text{Cd}^{2+}$ 、氧化态释放  $\text{Cd}^{2+}$ , 实现  $\text{Cd}^{2+}$  离子的分离.

### 3 结 论

采用循环伏安一步共聚法在 CNTs 修饰的 Pt 基底上制备了 PANI/NiHCF 纳米复合颗粒. 在 CNTs 的三维多孔结构基底上, PANI 和 NiHCF 可在纳米尺度复合并呈立方体颗粒且分散性较好. PANI/NiHCF 纳米复合电极在  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  溶液中对重金属  $\text{Cd}^{2+}$  离子有可逆的氧化还原峰, 在 -0.2 或 0.85 V 电位调控膜电极的氧化还原状态, 可置入和释放  $\text{Cd}^{2+}$  离子, 表明此复合电极可用于电控离子交换技术(ESIX)实现对重金属  $\text{Cd}^{2+}$  离子的有效分离.

### 参考文献(References):

- [1] Lilga M A, Orth R J, Sukamto J P H, et al. Metal ion separations using electrically switched ion exchange[J]. Separation and Purification Technology, 1997, 11(3): 147-158.
- [2] Kulesza P J, Miecznikowski K, Malik M A, et al. Electrochemical preparation and characterization of hybrid films composed of Prussian blue type metal hexacyanoferrate and conducting polymer[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(26/27): 4065-4073.
- [3] Lin Y, Cui X. Novel hybrid materials with high stability for electrically switched ion exchange: Carbon nanotube-polyaniline-nickel hexacyanoferrate nanocomposites[J]. Chemical Communications, 2005, 17: 2226-2228.
- [4] Pahal S, Deepa M, Bhandari S, et al. Electrochromism and redox switching of cobalt hexacyanoferrate-polyaniline hybrid films in a hydrophobic ionic liquid[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, 94(6): 1064-1075.
- [5] Chen X, Chen Z, Tian R, et al. Glucose biosensor based on three dimensional ordered macroporous self-doped polyaniline/Prussian blue bicomponent film[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 723(0): 94-100.
- [6] Zang Y(臧杨), Hao X G(郝晓刚), Wang Z D(王忠德), et al. Copolymerization and capacitive performance of composite carbon nanotubes/polyaniline/nickel hexacyanoferrate films[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2010, 26(2): 291-298.
- [7] Huang W S, Humphrey B D, MacDiarmid A G. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1986, 82(8): 2385-2400.
- [8] Wang Z, Sun S, Hao X, et al. A facile electrosynthesis method for the controllable preparation of electroactive nickel hexacyanoferrate/polyaniline hybrid films for  $\text{H}_2\text{O}_2$  detection[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 171-172: 1073-1080.
- [9] Lin Y, Cui X. Electrosynthesis, characterization, and application of novel hybrid materials based on carbon nanotube-polyaniline-nickel hexacyanoferrate nanocomposites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16(6): 585-592.
- [10] Yu H, He J, Sun L, et al. Influence of the electrochemical reduction process on the performance of graphene-based capacitors[J]. Carbon, 2013, 51(1): 94-101.
- [11] Zhang X, Sui C, Gong J, et al. Preparation, characterization, and property of polyaniline/Prussian blue micro-composites in a low-temperature hydrothermal process[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(22): 9030-9034.
- [12] Chen W, Xia X H. Highly stable nickel hexacyanoferrate nanotubes for electrically switched ion exchange[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(15): 2943-2948.
- [13] Šeděnková I, Trchová M, Stejskal J. Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water - FTIR and Raman spectroscopic studies[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(12): 2147-2157.
- [14] Gribkova O L, Nekrasov A A, Trchova M, et al. Chemical synthesis of polyaniline in the presence of poly(amidosulfonic acids) with different rigidity of the polymer chain[J]. Polymer, 2011, 52(12): 2474-2484.
- [15] Li Y, Zhao K, Du X, et al. Capacitance behaviors of nanorod polyaniline films controllably synthesized by using a novel unipolar pulse electro-polymerization method [J]. Synthetic Metals, 2012, 162(1/2): 107-113.
- [16] Li Y(李越), Hao X G(郝晓刚), W Z D(王忠德), et al. Unipolar pulse electrochemical polymerization of polyaniline nanofiber films for supercapacitor applications [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(化工学报), 2010, 61(S1): 120-125.
- [17] Hu Z A, Xie Y L, Wang Y X, et al. Polyaniline/SnO<sub>2</sub> nanocomposite for supercapacitor applications[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114(2/3): 990-995.
- [18] Xiao J Q(肖俊强), Hao X G(郝晓刚), Wang Z D(王忠

- 德). Ion exchange performances of electroactive nickel hexacyanoferrate thin films in aqueous solutions containing  $Pb^{2+}$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2010, 20(9): 1802-1808.
- [19] Liu C Q(刘常青), Guan L X(关鲁雄), Yin Z L(尹周澜), et al. Engineering chemistry [M]. Changsha: Hunan Educational Publishing House(湖南教育出版社), 2002: 469-469.
- [20] Li Y H, Ding J, Luan Z, et al. Competitive adsorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes[J]. Carbon, 2003, 41(14): 2787-2792.
- [21] Mansour M S, Ossman M E, Farag H A. Removal of Cd (II) ion from waste water by adsorption onto polyaniline coated on sawdust[J]. Desalination, 2011, 272(1/3): 301-305.

## Synthesis of PANI/NiHCF Nanocomposite Particles and EQCM Measurement of Ion Exchange Properties in Solutions Containing $Cd^{2+}$

YANG Yu-jiao, ZHENG Jun-lan, HAO Xiao-gang\*, MA Xu-li, WANG Zhong-de, ZHANG Zhong-lin, HAN Nian-chen

(Department of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** The PANI/NiHCF nanocomposite particles were synthesized on the CNTs-modified Pt substrate by one-step co-polymerization using cyclic voltammetry. Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) technique was adopted to investigate the polymerization process of the nanocomposite particles and the mechanism of ion exchange in aqueous solution containing  $Cd^{2+}$ . The morphology and structure of the as-prepared composite particles were characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Combined with cyclic voltammetry (CV) and energy dispersive spectroscopy (EDS), the electrochemical behavior and the mechanism of ion exchange was also investigated in electrolytes of  $Cd^{2+}$ . Experimental results indicated that the cubic nanocomposite particles of PANI/NiHCF were formed and distributed uniformly on the CNTs substrate. The particles exhibited good electroactivity and reversible electrochemical behavior in aqueous solution containing  $Cd^{2+}$ , and the  $Cd^{2+}$  ions could be separated from aqueous solutions by ESIX processes.

**Key words:** polyaniline; nickel hexacyanoferrate; multi-walled carbon nanotubes; composite particles; electrochemical co-polymerization; Cd; electrochemically switched ion exchange