

电活性 NiHCF 薄膜在含 Pb^{2+} 溶液中的离子交换性能

肖俊强, 郝晓刚, 王忠德, 张忠林, 刘世斌

(太原理工大学 化学化工学院, 太原 030024)

摘要: 采用阴极电沉积方法制备电活性 NiHCF 薄膜, 考察薄膜在含 Pb^{2+} 溶液中的电控离子交换性能。在 0.1 mol/L 的 $Pb(NO_3)_2$ 溶液中, 通过循环伏安法调节膜电极的氧化还原电位考察其活性和可逆性, 并结合电化学石英晶体微天平(EQCM)技术分析离子的交换机制, 同时比较 $Co(NO_3)_2$ 和 $Ni(NO_3)_2$ 溶液中 NiHCF 膜电极的电化学行为; 在 0.1 mol/L [$Pb(NO_3)_2+Co(NO_3)_2$]和 0.1 mol/L [$Pb(NO_3)_2+Ni(NO_3)_2$]两组混合溶液中, 通过循环伏安法分析薄膜对 Pb^{2+}/Co^{2+} 和 Pb^{2+}/Ni^{2+} 的选择性; 并通过 X 射线能谱仪(EDS)分别测定膜在氧化和还原状态下的元素组成。结果表明, 电活性 NiHCF 膜在含 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 溶液中均具有可逆的离子交换行为, 对 Pb^{2+} 的选择性高于对 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的, 通过电控离子交换方法可以使 Pb^{2+} 从废水中得到有效分离。

关键词: NiHCF 薄膜; 铅(II)分离; 离子交换; 电化学石英晶体微天平

中图分类号: TB34; X703.1 **文献标识码:** A

Ion exchange performances of electroactive nickel hexacyanoferrate thin films in aqueous solutions containing Pb^{2+}

XIAO Jun-qiang, HAO Xiao-gang, WANG Zhong-de, ZHANG Zhong-lin, LIU Shi-bin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Electroactive nickel hexacyanoferrate (NiHCF) thin films were synthesized by cathodic deposition. The performance of electrochemically switched ion exchange (ESIX) of the NiHCF film for the separation of Pb^{2+} from aqueous solutions was investigated. In 0.1 mol/L $Pb(NO_3)_2$ solution, cyclic voltammetry (CV) combined with electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) technique was used to investigate the electroactive, reversibility of the film electrodes and the mechanism of ion exchange. The electrochemical behavior of NiHCF film electrodes was also compared with that in $Co(NO_3)_2$ and $Ni(NO_3)_2$ solutions. The ion selectivity of the film was investigated in 0.1 mol/L mixture solution containing [$Pb(NO_3)_2+Co(NO_3)_2$] and [$Pb(NO_3)_2+Ni(NO_3)_2$], respectively. The elementary composition of NiHCF films in reduced and oxidized form were also characterized by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results show that the electroactive NiHCF films have reversible electrochemical behavior in aqueous solutions containing Pb^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} , respectively. NiHCF film electrodes display a high Pb^{2+} selectivity in both Pb^{2+}/Co^{2+} and Pb^{2+}/Ni^{2+} binary mixtures and Pb^{2+} can be separated effectively from aqueous solutions by ESIX processes.

Key words: NiHCF film; Pb(II) separation; ion exchange; electrochemical quartz crystal microbalance

铅是毒性显著的重金属之一, 易通过食物链而形成生物富集, 被列为第一类污染物^[1]。电镀废水中含有大量的铅离子, 并通常伴有钴、镍等金属离子, 生产废液的直接排放会对生物和人体健康构成严重危

害。处理废水中重金属铅离子, 目前工业中一般采用化学沉淀法和离子交换法^[2], 但传统方法成本高且化学反应和离子分离基体再生过程易产生二次污染^[3-4], 因此, 寻求高效环保的新型处理方法一直是含铅废水

研究的重点。

电化学控制离子交换(Electrochemically switched ion exchange, ESIX)^[5-6]是电化学与离子交换相结合的新型高效离子分离技术, 将具有离子-电子混合导电能力的电活性半导体材料沉积在导电基体上制成膜电极, 通过电化学方法调节膜的氧化/还原状态来控制离子的置入与释放, 从而使溶液中的离子得到分离并使膜得到再生。由于 ESIX 过程的主要推动力是电极电位, 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^[5, 7], 因而备受国内外学者的关注^[8-12]。HEPEL 和 YANG^[13]曾制备了具有阳离子交换性能的 PPy 复合膜用于重金属离子的电化学辅助分离, TIAN 等^[14]采用 PPy 修饰的不锈钢丝网电极来还原六价铬。这些研究表明, PPy 掺杂后可作为 ESIX 膜材料用于重金属离子的分离。但 PPy 的氧化程度为 0.25^[15], 聚合物链上每 4 个单体单元只分布有 1 个正电荷, 即每 8 个 Py 单体才能容纳 1 个二价重金属离子, 因而容量较小; 且 PPy 膜的氧化还原活性电位范围低于 0V, 易使重金属离子被还原沉积在膜表面。

NiHCF 具有类似分子筛的立方框架结构, 每个单元可容纳 8 个正电荷, 作为一种理想的 ESIX 材料对碱金属离子进行选择分离已有大量报道^[7, 16-20], 但用于重金属离子分离的研究却很少。NiHCF 的通道半径为 0.18 nm^[21], 通常认为只适用于离子半径较小的碱金属离子分离。研究表明^[22], 在电极电位的驱动下, 半径较大的碱土金属离子也能得到有效分离。重金属离子的半径和价态尽管较大, 但通过电位驱动同样有可能通过 NiHCF 的通道达到分离的目的。本文作者采用循环伏安法(CV)和电化学石英晶体微天平(EQCM)技术考察电活性 NiHCF 膜在含 Pb²⁺、Co²⁺和 Ni²⁺溶液中的电化学行为, 并结合 EDS 对 NiHCF 膜在含 Pb²⁺溶液中的电控离子分离性能进行研究, 探索 ESIX 技术应用于含毒性重金属离子废水处理和金属离子回收的可行性。

1 实验

1.1 仪器与试剂

所用仪器为多通道 Princeton VMP3 电化学系统, QCM922-00 石英晶体微天平(与恒电位仪联用), 采用三电极体系, 铂丝为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 镀铂石英晶片(9 MHz Pt 电极, AT 切型, 0.2 cm²)或石墨棒为工作电极。本实验中所用试剂均为分

析纯, 溶液由纯水(Millipore 18.2 MΩ·cm)配制; 采用美国 Kevex.Sigama 型能谱仪进行 EDS 分析。

1.2 电极预处理

镀铂石英晶片先用蘸有 1 mol/L 氢氧化钠溶液的棉签擦拭, 用纯水冲洗并晾干。使用前放入 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中进行电化学清洗, 以 100 mV/s 的扫描速度在-675~1675 mV 之间循环 50 圈以清洁表面, 取出后用纯水冲洗晾干待用; 用 500#水砂纸和 600#的金相砂纸依次将石墨基体打磨至平整光滑, 用纯水冲洗后, 晾干备用。石墨棒截面直径为 4 mm, 有效棒长为 2 cm, 与电解液的有效接触面积为 2.64 cm²。

1.3 电活性 NiHCF 薄膜制备和性能试验

电活性 NiHCF 薄膜的制备方法可参见文献[22], 即将经过预处理的基体材料做工作电极, 以 25 mV/s 扫描速度在 0~850 mV 范围于新鲜配制的中性支持电解液(含 2 mmol/L NiSO₄、2 mmol/L K₃Fe(CN)₆ 和 0.25 mol/L Na₂SO₄)中循环扫描 25 圈, 在电极上即制得一定厚度 NiHCF 薄膜; 采用石英晶片沉积时通过 EQCM 同步检测薄膜的质量变化。

将镀铂石英晶片上制备好的 NiHCF 膜电极依次在 0.1 mol/L Pb(NO₃)₂、Co(NO₃)₂ 和 Ni(NO₃)₂ 溶液及其不同配比混合溶液中进行循环伏安扫描置入和释放金属离子, 测定薄膜的电活性、离子交换容量和选择性。扫描速度为 25 mV/s, 在 0~1 000 mV 范围每次循环扫描 20 圈, 在相应的溶液中 EQCM 同步给出质量变化方面的信息。

将石墨棒上制备好的 NiHCF 膜电极在 0.1 mol/L Pb(NO₃)₂ 溶液中于 0~1 000 mV 的电压范围内以 25 mV/s 扫描速度循环扫描 10 圈, 然后固定电位为 0 mV 和 1 000 mV, 分别进行还原和氧化 15 min, 在控制电位下取出充分洗涤、晾干; 然后通过 EDS 检测氧化和还原态膜的元素组成。

2 结果与讨论

2.1 电活性 NiHCF 膜的制备

图 1(a)所示为镀铂石英晶片上电活性 NiHCF 膜电沉积过程的循环伏安图。由图 1(a)可知, 随着循环圈数的增加, 电流密度随之增加, 说明 NiHCF 膜的质量也在增加; 已沉积的 NiHCF 膜在含 Na₂SO₄ 支持电解质的制膜液中显示出良好的可逆氧化还原活性, 阳极

电流对应着活性中心 Fe(II)的氧化和碱金属离子的释放过程,而阴极电流对应于 Fe(III)的还原和碱金属离子置入薄膜的过程^[5]。图 1(b)所示为 EQCM 同步检测活性膜沉积过程中膜质量随时间的变化趋势。由图 1(b)可知,随时间的增加,膜质量的改变量呈锯齿状上升趋势。这是因为电活性 NiHCF 膜的沉积主要发生在还原过程中(0.5 V 到 0 V)^[5,22],而制备电解液中含有大量的 Na⁺,正向扫描时,Na⁺从膜中释放出来导致膜质量的减少;反向扫描时,阳离子从溶液置入膜内,伴随着 NiHCF 膜的沉积,因而膜质量增加且增加量大于氧化过程中膜质量的减少量。由图 1(b)还明显可以看出,在电沉积初期,活性 NiHCF 膜以沉积增长为主,氧化过程中离子释放引起的膜质量改变较少;而后期 NiHCF 膜以氧化还原(离子的释放和置入)引起的质量改变为主。由于制膜液的不消耗,膜沉积引起的质

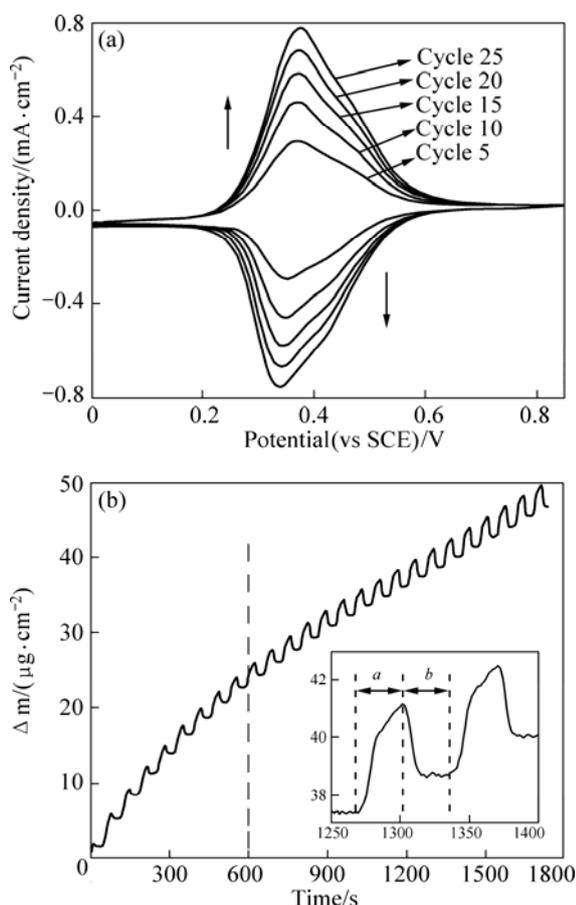


图 1 镀铂石英晶片 NiHCF 薄膜电沉积特性

Fig.1 Cathodic deposition characteristics of NiHCF film on platinum substrate: (a) Cycle voltammograms of film deposition process (Cycle 5th-25th); (b) Corresponding mass change plot for same experiment (The inset is an enlargement of part of the mass change plot; Zone a is reduction and deposition of film; Zone b is oxidation of film)

量改变所占比例逐渐减小,但薄膜质量整体是呈上升趋势。总体来说,随着循环圈数的增加,膜厚增加,因此,在一定范围内通过改变沉积圈数可以控制 NiHCF 膜的厚度,从而增加膜的离子交换容量。

2.2 NiHCF 膜在含 Pb²⁺、Co²⁺和 Ni²⁺溶液中的电化行为

鞠健等^[22]的研究表明, NiHCF 膜电极在碱土金属溶液中具有良好的电活性,在电极电位推动力作用下碱土金属离子可以进入到膜内(分子式 M^{II}_xA^I_hNi^{II}₄[Fe^{II+n}(CN)₆]₄,其中 2x+h+4n=8, M 为碱土金属离子,氧化状态 n=1,还原状态 n=0)。将 NiHCF 膜电极置入二价重金属离子溶液中进行电势循环扫描,二价重金属离子同样也有可能进入到膜的单元结构以满足电荷平衡的要求。镀铂石英晶片上沉积的 NiHCF 膜在 0.1 mol/L Pb(NO₃)₂ 溶液中的循环伏安曲线及相应 EQCM 监测膜质量改变曲线如图 2(a)所示,为便于比较,Co(NO₃)₂和 Ni(NO₃)₂溶液中的相应曲线也分别示于图 2(b)和(c)。由图 2 可见, NiHCF 膜电极在不同二价重金属离子溶液中的 CV 图均有明显的氧化还原峰出现,其中阳极电流对应于 NiHCF 膜中活性中心铁离子的氧化及金属阳离子的释放过程,因而薄膜质量减小;阴极电流对应于膜中铁离子的还原及金属阳离子的置入过程且薄膜质量增大,与碱土金属离子溶液中的电化行为相似。因此,通过调节 NiHCF 膜电极的氧化还原状态可以方便地控制离子的置入和释放,从而实现 ESIX 过程。

由于 Pb²⁺的标准电极电位为-0.126 V(vs SHE),在低浓度含铅废水的深度净化时,浓差极化会使铅的析出电位变得更负,而 PPy 复合膜电极的电活性范围通常在-1.0~0V,因此,采用 PPy 等导电聚合物膜电极进行 ESIX 分离重金属时,容易使 Pb²⁺还原沉积在膜表面甚至有大量氢气析出^[13],从而影响其离子交换的效率。图 2 所示表明, NiHCF 膜在含 Pb²⁺、Co²⁺和 Ni²⁺溶液中的氧化还原活性电位范围均在 0~1.0V 之间,在这一范围内可使铅等重金属以离子形态得到有效的分离。

表 1 所列为 NiHCF 膜在 Pb²⁺、Co²⁺和 Ni²⁺硝酸盐溶液中的峰电位。为了便于分析,将这些金属离子的离子半径、水合离子半径及标准水合吉布斯能列于其中。一般认为 NiHCF 为面心立方晶格结构,单元晶格常数为 1.02 nm,而其通道半径为 0.18 nm^[5, 21, 23]。由表 1 可知, Pb²⁺、Co²⁺和 Ni²⁺水合离子半径均大于 0.18 nm,在电极电位作用下,这些水合离子经过部分脱水作用达到合适的尺寸才能进入 NiHCF 晶格内部,且水

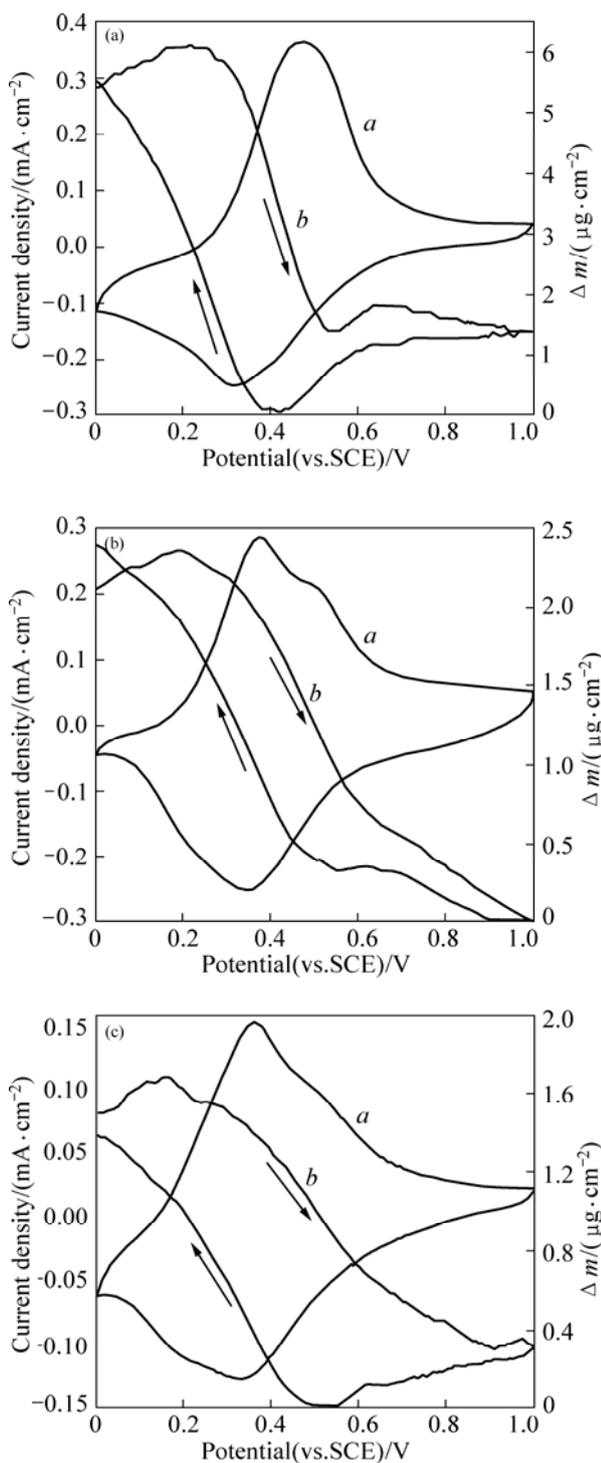


图 2 NiHCF 膜在不同的金属溶液中的电化学性能
Fig.2 Electrochemical characteristics of NiHCF film in 0.1 mol/L aqueous solution: (a) Pb(NO₃)₂; (b) Co(NO₃)₂; (c) Ni(NO₃)₂ (Curve a shows the cycle voltammograms of the film; Curve b shows the corresponding mass change plot for the same cycle)

合能越小, 离子脱水越容易。Pb²⁺水合离子半径和标准水合吉布斯能均小于 Co²⁺和 Ni²⁺的, 因此, 尽管 Pb²⁺

具有较大的离子半径却可能更容易经过脱水置入膜内。从表 1 中还可以看出, 3 种金属离子溶液中的阴极峰电位相差无几, 而 Pb²⁺阳极峰电位明显高于 Co²⁺和 Ni²⁺, 这是由于 Pb²⁺的离子半径明显大于 Co²⁺和 Ni²⁺的, 在氧化过程中需要在较高的阳极电位下才能从膜中迁出。

表 1 不同重金属离子对 NiHCF 膜伏安特性的影响

Table 1 Effects of different metal ions (0.1 mol/L, nitrate) on voltametric behavior of NiHCF film on platinum substrate

| Electrolyte | r_i/nm | r_{hyd}/nm | E_{pa}/V | E_{pc}/V | $-\Delta G_{hyd}/(kJ \cdot mol^{-1})$ |
|------------------|----------|--------------|------------|------------|---------------------------------------|
| Pb ²⁺ | 0.120 | 0.45 | 0.468 4 | 0.317 3 | 1 439.8 |
| Co ²⁺ | 0.074 | 0.60 | 0.381 0 | 0.348 3 | 1 922.7 |
| Ni ²⁺ | 0.072 | 0.60 | 0.357 5 | 0.326 0 | 2 026.9 |

r_i, r_{hyd} denote the radius of cation and its hydrated form, respectively^[23]; E_{pa}, E_{pc} denote the anodic peak potential and cathodic peak potential, respectively; G_{hyd} denotes the standard Gibbs energy of hydration of the metal ion, calculated according to reference^[24].

从图 2 还可以看出, NiHCF 薄膜在含 Ni²⁺和 Co²⁺溶液中的离子交换容量和相应的质量改变量都明显小于在含 Pb²⁺溶液中的, 这是因为 Ni²⁺和 Co²⁺具有较大的水合吉布斯能而不易脱水进入到膜内, 且 Pb 的原子量也远大于 Ni 和 Co 的, 导致后者的质量改变和离子交换容量均降低。值得注意的是图 2(a)中曲线 b 的变化, 正向扫描至 0.6 V 左右时, 膜质量略有增大, 然后再逐渐减小; 反向扫描至 0.6 V 时, 膜质量先减小, 至 0.4 V 后又迅速增加, 与 NiHCF 膜在碱金属溶液^[8]、碱土金属溶液^[22]中的 EQCM 行为有所不同。

EQCM 只能给出氧化还原过程中膜质量改变的信息, 而分子动力学模拟结果则表明, NiHCF 膜中离子的置入/释放将伴随有水分子的迁移^[20]。为了进一步阐明电活性 NiHCF 膜在含 Pb²⁺溶液中的离子交换行为, 将氧化还原过程中膜质量改变量与离子迁移引起的电量相关联, 如图 3 所示。由图 3 可见, NiHCF 膜的氧化过程可分为 3 段斜率恒定的线性区间, 而还原过程则由两段线性区间组成。根据质量—电量曲线的斜率 ($\Delta m/Q$), 可由下式估算交换离子的表观摩尔质量:

$$M_{eq} = zF \left(\frac{\Delta m}{Q} \right) \tag{1}$$

式中: z 为转移的电子数, F 为法拉第常数。与图 3 各线性区间对应的表观摩尔质量如表 2 所列。表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。

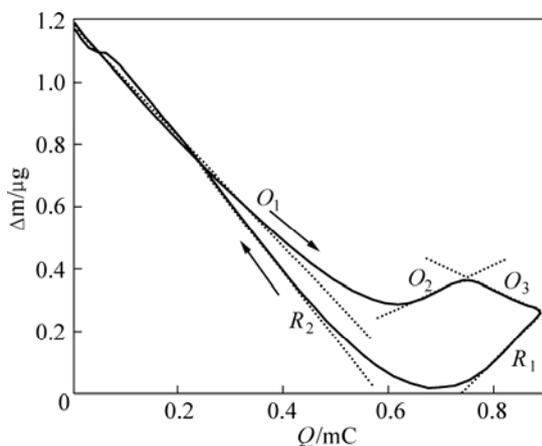


图3 NiHCF膜在 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的质量—电量图

Fig.3 Mass—electric quantity plot of NiHCF film in 0.1 mol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solution

表2 NiHCF膜在 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中氧化还原过程的离子表观摩尔质量

Table 2 Observed molar mass of electrolyte ions for redox switching of NiHCF film in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solutions (g/mol)

| Electrolyte | M_{O_1} | M_{O_2} | M_{O_3} | M_{R_1} | M_{R_2} |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | -335 | 74 | -140 | 161 | -394 |

M_{O_i} ($i=1, 2, 3$), M_{R_i} ($i=1, 2$): present the observed molar mass of electrolyte ions for redox switching of NiHCF film shown in Fig. 3

结合图2(a)和表2中的数据分析可知,电活性NiHCF膜在氧化起始阶段(O_1)和还原后期(R_2)以阳离子的交换为主,还原起始阶段(R_1)和氧化中期(O_2)则以阴离子交换为主。 O_1 和 R_2 区间的表观摩尔质量比较接近分别为-335和-394 g/mol,但都远大于 Pb^{2+} 的摩尔质量207 g/mol,说明NiHCF膜在氧化初期和还原后期,每个 Pb^{2+} 的释放/置入同时伴随有7~10个结合水分子的进出。 O_2 区间的表观摩尔质量为74 g/mol,与 NO_3^- 的摩尔质量(62 g/mol)接近; R_1 区间的表观摩尔质量为161 g/mol,说明还原初期伴随 NO_3^- 的释放还有5.5个水分子离开NiHCF膜。 O_3 区间的表观摩尔质量为-140 g/mol,小于 Pb^{2+} 的摩尔质量而大于 NO_3^- 的摩尔质量,近似为两者之差,表明 Pb^{2+} 的释放和 NO_3^- 的置入是同时进行,但以 Pb^{2+} 的释放为主。由上分析可知, Pb^{2+} 具有较大的离子半径,氧化初期从膜内置出后留有较大的空间。电位大于0.6 V时,部分阴离子(NO_3^-)会优先置入膜内以维持膜的电中性,从而导致膜质量增加;电位继续增加后, Pb^{2+} 又得到释放使膜质量减小;反向扫描开始时,膜内的 NO_3^- 和部

分水分子首先释放,留出足够的空间便于 Pb^{2+} 置入,电位较低时以 Pb^{2+} 置入占主导。但整体趋势是在氧化过程中膜质量减小,在还原过程中膜质量增大。

2.3 NiHCF膜在 $\text{Pb}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 混合溶液中的离子选择性

由于实际含铅废液中往往含有多种重金属离子,电活性NiHCF膜对目标离子的选择性就成为混合溶液中电分离的关键因素。图4所示为镀铂石英晶片基体NiHCF膜电极分别在 $\text{Pb}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 混合溶液中的循环伏安曲线。由图4可知,膜电极对混合溶液中 Pb^{2+} 浓度的微小改变非常敏感,阳极峰电位随 Pb^{2+} 浓度的增加均向正电位偏移。这表明在氧化过程中,置入膜内的 Pb^{2+} 具有较大的离子半径,需要在较高的阳极电位下才能被释放。在两组混合溶液中,NiHCF膜对 Pb^{2+} 均显示出较高的选择性。

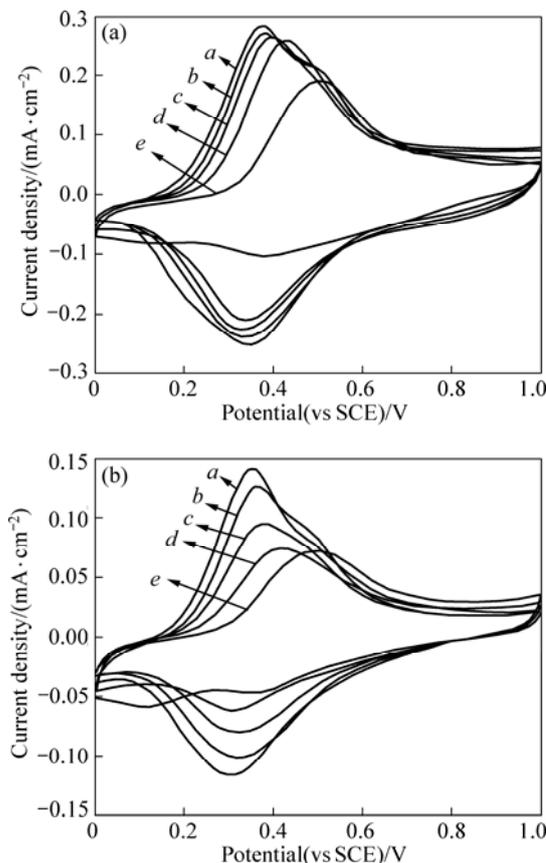


图4 NiHCF膜在 $\text{Pb}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 混合溶液(B)中的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammograms of NiHCF film in series of mixed solutions: (a) Pb^{2+} and Co^{2+} nitrate mixture; (b) Pb^{2+} and Ni^{2+} nitrate mixture. (Total concentration of mixed solution is 0.1 mol/L and Pb^{2+} concentrations are as follows: a—0; b—0.1 mmol/L; c—1 mmol/L; d—10 mmol/L; e—100 mmol/L.)

从图 4 还可看出, 随着 Pb^{2+} 浓度的增加, 氧化峰形也越来越宽。峰形的宽窄也可定性说明离子置入脱出的快慢^[8]。氧化峰形越宽, 离子脱出越慢, NiHCF 膜对该离子具有更强的亲和性。尽管 Pb^{2+} 的半径最大, 但其水合吉布斯能却最小, 更容易脱水进入 NiHCF 膜的晶格, 说明 NiHCF 对 Pb^{2+} 具有更强的亲和性。

2.4 NiHCF 膜的 EDS 谱分析

为了确定薄膜的元素组成及其相对含量, 对氧化还原状态下的 NiHCF 膜分别进行了 EDS 分析。由于铅和铂的主要特征吸收峰位置比较接近(分别为 2.34 和 2.05 keV), 在 EDS 谱中会出现吸收峰的重叠而影响分析结果, 而石墨与铂基体沉积的 NiHCF 膜有着相同的性质^[25], 故可采用石墨基体沉积薄膜用于 EDS 分析。

图 5 所示为石墨棒上沉积的 NiHCF 膜在 0.1 mol/L $Pb(NO_3)_2$ 溶液中, 经过循环伏安扫描后分别控制在氧化和还原状态下的 EDS 谱。为了比较氧化和还原状态下 Pb^{2+} 相对含量的变化, 对薄膜中的氧化还原中心 Fe 的吸收强度作了归一化处理, 这样可用薄膜中的 Fe 中心作为内部基准, 归一化谱线中的峰高即正比于膜中离子的数量。图 5 中 2.34 keV 处对应 Pb^{2+} 的谱峰, 6.40 keV 处对应 Fe(II/III) 的谱峰, 7.47 keV 处对应 Ni^{2+} 的谱峰。从图 5 可以看出, NiHCF 膜内 Pb^{2+} 在还原状态下的特征吸收峰明显高于在氧化状态下的特征吸收峰, 说明膜内 Pb^{2+} 在还原状态下的含量明显高于氧化状态下的含量。因此, 通过调节膜电极的电位可使膜在还原状态下置入 Pb^{2+} , 而在氧化状态下释放 Pb^{2+} , 从而使 Pb^{2+} 离子得到分离。

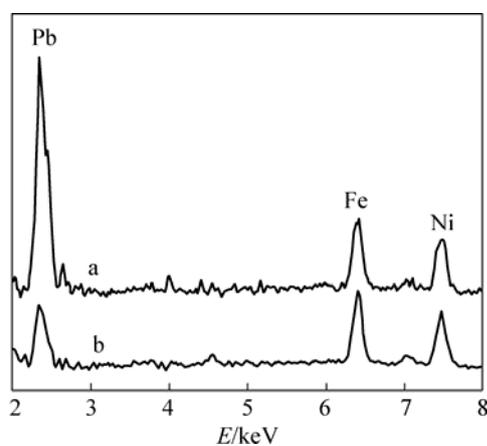


图 5 石墨基体上 NiHCF 薄膜的 Fe 归一化 EDS 谱
Fig.5 Fe-normalized EDS spectra of NiHCF on graphite substrate: (a) Reduced at 0 V; (b) Oxidized at 1.0V for 15 min after 10 cycles in 0.1 mol/L $Pb(NO_3)_2$ solution

3 结论

1) 电活性 NiHCF 薄膜在含 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 等重金属离子的溶液中均具有可逆的氧化还原活性。

2) 在 0~1.0V 范围内通过调节膜电极的氧化还原状态可以控制重金属离子的置入和释放, 铅离子的交换过程同时伴随有水分子和 NO_3^- 的迁移。

3) NiHCF 膜电极在 Pb^{2+}/Co^{2+} 和 Pb^{2+}/Ni^{2+} 混合溶液中对 Pb^{2+} 具有良好选择性, 通过电控离子交换方法可以实现 Pb^{2+} 从废水中的有效分离。

REFERENCES

- [1] 刘文华, 刘芬, 刘国胜, 李小江, 姜涛. 草酸铅化废水处理工艺研究[J]. 工业水处理, 2004, 24(5): 53-56.
LIU Wen-hua, LIU Fen, LIU Guo-sheng, LI Xiao-jiang, LOU Tao. Study on techniques of wastewater containing lead which is producing oxalic[J]. Industrial Water Treatment, 2004, 24(5): 53-56.
- [2] 张少峰, 胡熙恩. 含铅废水处理技术及其展望[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(11): 68-71.
ZHANG Shao-feng, HU Xi-en. The treatment technology for wastewater containing Pb^{2+} and its prospect[J]. Techniques Equipment Environmental Pollution Control, 2003, 4(11): 68-71.
- [3] JAYARAM K, MURTHY I Y L N, LALHURAITLUANGA H, PRASAD M N V. Biosorption of lead from aqueous solution by seed powder of *Strychnos potatorum* L[J]. Colloids Surface B: Biointerfaces, 2009, 71(2): 248-254.
- [4] QAISER S, SALEEMI A R, UMAR M. Biosorption of lead from aqueous solution by *Ficus religiosa* leaves: Batch and column study[J]. J Hazard Mater, 2009, 166(2/3): 998-1005.
- [5] JEERAGE K M, SCHWARTZ D T. Characterization of cathodically deposited nickel hexacyanoferrate for electrochemically switched ion exchange[J]. Sep Sci Technol, 2000, 35(15): 2375-2392.
- [6] 郝晓刚, 张忠林, 刘世斌, 孙彦平. 电活性铁氰化镍离子交换膜的制备及应用: CN 200410012195.8[P]. 2006-07-05.
HAO Xiao-gang, ZHANG Zhong-lin, LIU Shi-bin, SUN Yan-ping. Preparation and application of electroactive nickel hexacyanoferrate ion exchange film: CN200410012195.8[P]. 2006-07-05.
- [7] 郝晓刚, 马旭莉. 电化学控制离子交换(分离)膜的制备、结构与性能[J]. 功能材料, 2007, 38(增刊): 2721-2726.
HAO Xiao-gang, MA Xu-li. Electrochemically controlled ion separation (ECIS) film: processing, structure and performance[J]. J Funct Mater, 2007, 38 (suppl.): 2721-2726.

- [8] RASSAT S D, SUKAMTO J H, ORTH R J, LILGA M A, HALLEN R T. Development of an electrically switched ion exchange process for selective ion separations[J]. *Sep Purif Technol*, 1999, 15(3): 207–222.
- [9] HAO X G, GUO J X, LIU S B, SUN Y P. Electrochemically switched ion exchange performances of capillary deposited nickel hexacyanoferrate thin films[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2006, 16(3): 556–561.
- [10] LIN Y H, CUI X L, BONTHA J. Electrically controlled anion exchange based on polypyrrole and carbon nanotubes nanocomposite for perchlorate removal[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(12), 4004–4009.
- [11] CHEN W, XIA X H. Highly stable nickel hexacyanoferrate nanotubes for electrically switched ion exchange[J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(15): 2943–2948.
- [12] MANGOLD K M, WEIDLICH C, SCHUSTER J, JUTTNER K. Ion exchange properties and selectivity of PSS in an electrochemically switchable PPy matrix[J]. *J Appl Electrochem*, 2005, 35(12): 1293–1301.
- [13] HEPPEL M, XINGMIN Z, STEPHENSON R, PERKINS S. Use of electrochemical quartz crystal microbalance technique to track electrochemically assisted removal of heavy metals from aqueous solutions by cation-exchange composite polypyrrole-modified electrodes[J]. *Microchemical J*, 1997, 56(1): 79–92.
- [14] TIAN Ying, YANG Feng-lin. Reduction of hexavalent chromium by polypyrrole-modified steel mesh electrode[J]. *J Cleaner Product*, 2007, 15(15): 1415–1418.
- [15] SALEH M M, WEIDLICH C, MANGOLD K M, JUTTNER K. Absorption/desorption of calcium ions on polypyrrole-loaded reticulated vitreous carbon[J]. *J Appl Electrochem*, 2006, 36: 179–186.
- [16] DE TACCONI N R, RAJESHWAR K, LEZNA R O. Metal hexacyanoferrates: electrosynthesis, in situ characterization, and applications[J]. *Chem Mater*, 2003, 15(16): 3046–3062.
- [17] HAO X G, SCHWARTZ D T. Tuning intercalation sites in nickel hexacyanoferrate using lattice nonstoichiometry[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(23): 5831–5836.
- [18] GUO J X, HAO X G, MA X L, ZHANG Z L, LIU S B. Electrochemical characterization of ion selectivity in electrodeposited nickel hexacyanoferrate thin films[J]. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2008, 15(1): 79–83.
- [19] REYES G J, MEDINA J A, JEERAGE K M, Schwartz D T. High capacity SiO₂-graphite composite electrodes with chemically incorporated metal MHCs for electrochemically switched alkaline cation exchange[J]. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(9): D87–92.
- [20] HAO X G, YU Q M, JIANG S Y, SCHWARTZ D T. Molecular dynamics simulation of the ion selectivity traits of nickel hexacyanoferrate thin films[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2006, 16(4): 897–902.
- [21] SCHNEEMEYER L F, SPENGLER S E, MURPHY D W. Ion selectivity in nickel hexacyanoferrate films on electrode surfaces[J]. *Inorg Chem*, 1985, 24(19): 3044–3046.
- [22] 鞠健, 郝晓刚, 张忠林, 刘世斌, 孙彦平. 电沉积 NiHCF 薄膜在碱土金属溶液中的电控离子分离性能[J]. *无机材料学报*, 2008, 23(6): 1116–1120.
- JU Jian, HAO Xiao-gang, ZHANG Zhong-lin, LIU Shi-bin, SUN Yan-ping. Electrochemically controlled ion separation performances of electrodeposited nickel hexacyanoferrate thin films in alkaline earth metal solution[J]. *J Inorg Mater*, 2008, 23(6): 1116–1120.
- [23] 杭州大学化学系分析化学教研室. 分析化学手册(第一分册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1979: 7–9.
- Teaching and research group of analytical chemistry, Chemistry Department of Hangzhou University. Handbook of analytical chemistry (The first fascicle)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1979: 7–9.
- [24] 唐宗薰. 无机化学热力学[M]. 西安: 西北大学出版社, 1990: 122–126.
- TANG Zong-xun. Inorganic chemistry thermodynamics[M]. Xi'an: Northwestern University Press, 1990: 122–126.
- [25] 张玫, 郝晓刚, 马旭莉, 刘世斌, 樊彩梅, 孙彦平. 石墨基体 NiHCF 薄膜的离子交换性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(增2), 249–253.
- ZHANG Mei, HAO Xiao-gang, MA Xu-li, LIU Shi-bin, FAN Cai-mei, SUN Yan-ping. Ion exchange performances of nickel hexacyanoferrate thin films on graphite substrate[J]. *Rare Met Mater Eng*, 2006, 35(suppl 2): 249–253.

(编辑 何学锋)