

Polyaniline/Graphene Nanocomposite in Detecting Trace Heavy Metal Ions

Chang Yanhong¹, Wang Bin^{1,2}, Luo Hui¹, Zhi Linjie²

¹ University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

² National Center for Nanoscience and Technology, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

Email: yhchang0512@yahoo.com.cn¹, pok236@163.com²

Abstract: Polyaniline/graphene nanocomposite (PANI/G) was synthesized by an in situ polymerization procedure. The microstructure of PANI/G was characterized by SEM, TEM and XRD. The electrochemical methods were used to investigate the application of PANI/G in detecting trace heavy metal ions. Using PANI/G modified glassy-carbon electrode as a working electrode, the mixed heavy metal ions including Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ were identified by Anodic Stripping Voltammetry (ASV). Results showed that PANI nanotubes coated by graphene nanosheets exhibited higher sensitivity in detecting heavy metal ions than PANI nanotubes. The detection limits for Cd²⁺, Cu²⁺ and Pb²⁺ in mixed heavy metal ions were 10⁻⁵mol/L, 10⁻⁷mol/L and 10⁻⁸mol/L, respectively.

Keywords: graphene; polyaniline; electrochemical analysis; heavy metal ions

聚苯胺/石墨烯纳米复合材料在痕量重金属离子检测中的应用

常雁红¹, 王斌^{1,2}, 罗晖¹, 智林杰

¹ 北京科技大学, 北京, 中国, 100083

² 中国科学院, 国家纳米科学中心, 北京, 中国, 100080

Email: yhchang0512@yahoo.com.cn¹, pok236@163.com²

摘要: 采用原位聚合的方法合成了聚苯胺/石墨烯纳米复合材料 (PANI/G)。利用 SEM、TEM、XRD 等方法对纳米复合材料的结构进行了研究, 并采用电化学方法探讨了复合材料在痕量重金属离子检测中的应用。以 PANI/G 修饰的玻碳电极为工作电极, 采用阳极溶出伏安法对 Cd²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺ 三种重金属离子混合溶液进行了电化学检测。研究表明: PANI/G 为薄层石墨烯片包覆聚苯胺纳米管结构; PANI/G 比 PANI 对重金属离子的检测性能好, PANI/G 修饰的玻碳电极对混合金属离子溶液中 Cd²⁺ 的检测下限为 10⁻⁵mol/L, Cu²⁺ 的检测下限为 10⁻⁷mol/L, 对 Pb²⁺ 的检测下限可以达到 10⁻⁸mol/L。

关键词: 石墨烯; 聚苯胺; 电化学检测; 重金属离子

1 引言

重金属离子广泛存在于各种水体中, 具有痕量致毒、生物放大及在生物体内难以降解等特点, 对人体健康危害明显, 因而重金属污染研究已经成为环境保护研究中的重要课题。重金属离子的快速检测技术在近年来得到极大发展, 其中电化学检测方法由于具有简便可行、灵敏度高优势, 在众多检测技术中脱颖而出^[1-3]。针对电化学阳极溶出检测方法, 化学修饰电

极是研究的重点和热点, 尤其是所选用的活性材料, 材料的性能直接影响到检测的过程和效果^[4-7]。

聚苯胺 (PANI) 作为一种富含-CN 的导电有机聚合物, 具有电导率好、活性位点多等优势, 是一种通用的传感材料^[8-10]。石墨烯(Graphene)是具有单碳原子层厚度的二维纳米材料, 由于具有超高电导率、大比表面积等特点, 近几年来得到了极大发展, 被应用在众多领域^[11-13]。综合考虑聚苯胺和石墨烯的特点, 本文制备了聚苯胺/石墨烯纳米复合材料 (PANI/G),

这种纳米复合材料既利用了聚苯胺的高电化学活性，又通过负载石墨烯弥补了聚苯胺本身比表面积不大的缺陷，可大大提高聚苯胺修饰电极的电化学活性，有利于对多种重金属离子的富集和检测。

本文通过原位聚合的方法合成了聚苯胺/石墨烯纳米复合材料 (PANI/G)，并对其结构进行了表征与分析。通过与空白玻碳电极与聚苯胺修饰的玻碳电极进行比较，考察了 PANI/G 修饰的电极检测不同种类重金属离子的能力。

2 实验部分

2.1 PANI/G 的制备与表征

所用药品均为分析级，全部实验过程使用三级去离子水。取一定量石墨烯固体粉末混于 150mL 盐酸溶液中 (1mol/L)，超声处理 30 分钟，得到石墨烯悬浮液于冰箱中冷却一定时间。将一定量苯胺分散在 150mL 盐酸溶液中制得 0.2mol/L 的溶液，另外将一定量过硫酸胺溶于 200mL 事先冷却处理的盐酸中得到 0.5mol/L 的溶液备用。在搅拌状态下向上述石墨烯悬浮液中依次慢慢滴加苯胺溶液和过硫酸胺溶液，之后于冰浴下搅拌反应 12 小时，过滤，用甲醇、乙醚、水充分洗涤，过滤、干燥后可得到黑色粉末。在不加石墨烯的同等条件下制备得到聚苯胺。

材料的表面形貌观察采用 G20 ST 透射电镜 (TEM) 和 S4800 型扫描电镜 (SEM)，结构分析采用 X 射线衍射仪 (XRD)。

2.2 PANI/G 修饰玻碳电极的制备

采用 1% 的 nafion 溶液作为黏合剂，将一定量 PANI/G 粉末分散在 nafion 溶液中，振荡、超声使其分散均匀。采用粒径为 0.3 μm 铝粉对玻碳电极进行表面抛光，三级蒸馏水冲洗干净。取 20 μL 材料分散液滴涂在电极表面，自然晾干后备用。作为对比，同时制备了只有聚苯胺修饰的玻碳电极。

2.3 重金属离子的电化学检测方法

采用阳极溶出伏安法实现对重金属离子的电化学检测。首先将电极浸入搅拌中的重金属离子溶液中吸附 5 分钟；然后将电极转移到有盐酸溶液的电解槽中，-1V 条件下进行离子沉积 120s；最后通过正向电位扫描记录输出信号。

电化学实验在 CHI660 型电化学工作站上进行，

三电极系统，金属铂丝做对电极，饱和甘汞电极做参比电极。

3 结果与讨论

3.1 PANI/G 的结构表征

取少量制得的 PANI 和 PANI/G 材料附着在导电胶上进行扫描电镜观察，得到试样宏观形貌如图 1 所示。可以看出，聚苯胺形成了密集分布的管状结构，管径在 100nm~200nm 之间 (图 1 a)。引入石墨烯以后，聚苯胺纳米管团簇与石墨烯混在一起，由于石墨烯片层较大，基本形成了石墨烯包裹聚苯胺纳米管团簇的结构 (图 1 b)，这种结构增加了聚苯胺纳米管之间的有效接触，利于电子在纳米复合材料上的传输，提高了材料的电化学活性。

为进一步表征材料的微观结构，将少量 PANI 和 PANI/G 超声分散在一定量三次去离子水中，滴在铜网上干燥以后进行透射电镜观察。图 1 c 显示的是 PANI 的微观形貌，可以看出得到的聚苯胺纳米管长短不一，从纳米级到微米级不等。从图 1 d 中可以看出石墨烯片层均匀，聚苯胺纳米管被薄层石墨烯包裹。这一结果进一步说明石墨烯片层和聚苯胺纳米管充分接触，形成了石墨烯包裹聚苯胺纳米管的结构。

图 2 为 PANI 和 PANI/G 的 XRD 谱图。与 PANI 的谱图相比，有石墨烯混入的 PANI/G 出现了石墨烯的两个特征衍射峰 (001 和 100)。001 衍射峰体现了薄层石墨的层间结构，100 衍射峰则是代表了石墨烯二维平面上的周期性结构。XRD 的分析结果表明了 PANI/G 复合材料中石墨烯的存在，并且仍保持了原有的结构，成为了聚苯胺纳米管的良好载体以及电子传输通道。

3.2 重金属离子检测

为了研究 PANI/G 复合材料对痕量重金属离子的检测效果，我们选取了 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 三种重金属离子作为测试对象，并与 PANI 的检测效果进行了对比。

从图 3a 可以看出，与 PANI 修饰的电极相比，石墨烯的引入大大提高了检测信号峰强度。添加了 PANI/G 的电极在 -0.78V (对饱和甘汞电极，下同)、-0.48V、-0.15V 分别出现了信号峰，各自对应于 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 在电极表面上发生的电化学反应，表明了

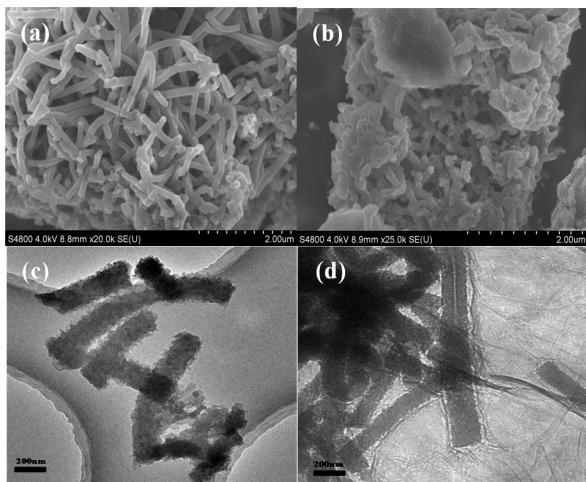


图 1. PANI(a)和 PANI/G(b)的 SEM 像,以及 PANI(c)和 PANI/G(d)的 TEM 像
 Figure 1. SEM images of PANI (a) and PANI/G (b), TEM images of PANI (c) and PANI/G (d)

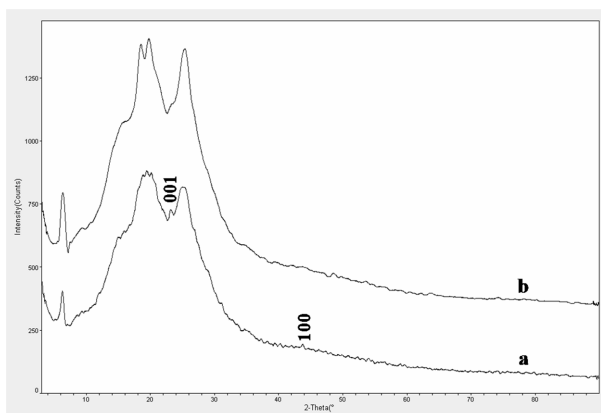


图 2. PANI/G(a)和 PANI(b)的 XRD 谱图
 Figure 2. XRD patterns of PANI/G (a) and PANI (b)

PANI/G 修饰的玻碳电极对三种离子都有检测效果。曲线中有肩峰的出现,可能是不同价态的离子之间发生的不同氧化还原反应引起的,与电极表面不同的微观环境也有关系。与 PANI/G 相比, PANI 修饰的电极在-0.78V 处没有信号变化,说明单纯的 PANI 在 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 存在条件下对 $10^{-5} mol/L$ 的 Cd^{2+} 没有检测效果。另外由于石墨烯的掺入, PANI/G 对铅离子的检测性能提高了一倍以上。

图 3b 对 PANI/G 修饰电极的重金属离子检测效果做了进一步的研究,通过研究对不同浓度重金属离子产生的响应信号强度的变化,可以看出 PANI/G

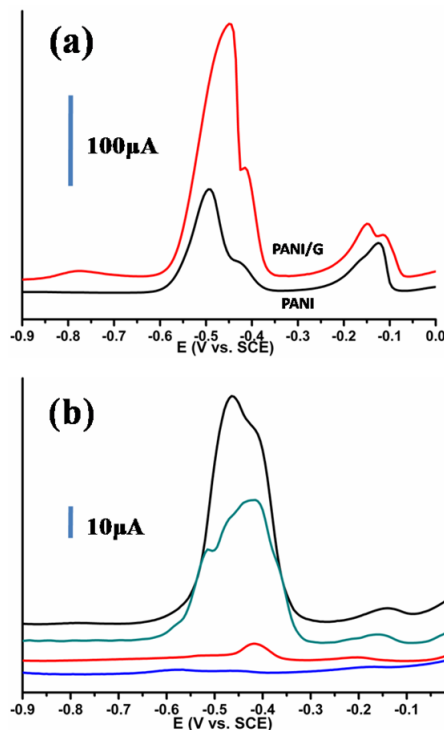


图 3. (a) PANI/G 和 PANI 修饰的玻碳电极检测 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 混合离子的溶出伏安曲线, 重金属离子浓度均为 $10^{-5} mol/L$; (b) PANI/G 修饰的玻碳电极检测不同浓度的 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 混合离子的溶出伏安曲线, 从上至下浓度依次为: $10^{-6} mol/L$ 、 $10^{-7} mol/L$ 、 $10^{-8} mol/L$ 和 $10^{-9} mol/L$

Figure 3. (a) Anodic Stripping Voltammetry curves recorded using both PANI/G and PANI modified electrodes in Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} mixed solution, the concentration was $10^{-5} mol/L$; (b) Anodic Stripping Voltammetry curves recorded using a PANI/G modified electrode in Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} mixed solution of different concentrations, from top to bottom, $10^{-6} mol/L$ 、 $10^{-7} mol/L$ 、 $10^{-8} mol/L$ and $10^{-9} mol/L$

修饰的电极对 Cu^{2+} 的检测下限为 $10^{-7} mol/L$, 对 Pb^{2+} 的检测下限可以达到 $10^{-8} mol/L$ 。

4 结论

采用原位聚合的方法得到的聚苯胺/石墨烯复合纳米材料 (PANI/G) 为石墨烯片层包覆聚苯胺纳米管结构, PANI/G 修饰的电极对混合重金属离子 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的检测效果比聚苯胺材料提高了一倍, 在同种条件下对 Cd^{2+} 的检测下限为 $10^{-5} mol/L$, 对 Cu^{2+} 的检测下限为 $10^{-7} mol/L$, 对 Pb^{2+} 的检测下限可以达到 $10^{-8} mol/L$ 。

References (参考文献)

- [1] Graciela Martínez-Paredes, María Begona González-García, Agustín Costa-García, In situ electrochemical generation of gold nanostructured screen-printed carbon electrodes. Application to the detection of lead underpotential deposition[J], *Electrochimica Acta*, 2009, 54, 4801-4808.
- [2] Reza Ojani, Ebrahim Ahmadi, Jahan-Bakhsh Raouf, *et al.* Characterization of a carbon paste electrode containing organically modified nanostructure silica: Application to voltammetric detection of ferricyanide[J], *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 626, 23-29.
- [3] Marie Heitzmann, Christophe Bucher, Jean-Claude Moutet, *et al.* Complexation of poly(pyrrole-EDTA like) film modified electrodes: Application to metal cations electroanalysis[J], *Electrochimica Acta*, 2007, 52, 3082-3087.
- [4] Imane Adraoui, Mama El Rhazi, Aziz. Amine, *et al.* Lead Determination by Anodic Stripping Voltammetry Using a p-Phenylenediamine Modified Carbon Paste Electrode [J], *Electroanalysis*, 2005, 17, 685-693.
- [5] Adam Wanekaya, Omowunmi A. Sadik, Electrochemical detection of lead using overoxidized polypyrrole films [J], *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 537, 135-143.
- [6] George O. Buica, Christophe Bucher, Jean-Claude Moutet, *et al.* Voltammetric Sensing of Mercury and Copper Cations at Poly(EDTA-like) Film Modified Electrode [J], *Electroanalysis*, 2009, 21, 77-86.
- [7] Stephanie Goubert-Renaudin, Mathieu Moreau, Christelle Despas, *et al.* Voltammetric Detection of Lead(II) Using Amide-Cyclam-Functionalized Silica-Modified Carbon Paste Electrodes [J], *Electroanalysis*, 2009, 21, 1731-1742.
- [8] Lei Zhang, Chunhua Zhang, Jiying Lian, Electrochemical synthesis of polyaniline nano-networks on p-aminobenzene sulfonic acid functionalized glassy carbon electrode Its use for the simultaneous determination of ascorbic acid and uric acid [J], *Biosensors and Bioelectronics*, 2008, 24, 690-695.
- [9] Dan Shan, Qiaofang Shi, Daobin Zhu, *et al.* Inhibitive detection of benzoic acid using a novel phenols biosensor based on polyaniline-polyacrylonitrile composite matrix [J], *Talanta*, 2007, 72, 1767-1772.
- [10] Ying Li, Yogeswaran Umasankar, Shen-Ming Chen, *et al.* Polyaniline and poly(flavin adenine dinucleotide) doped multi-walled carbon nanotubes for p-acetamidophenol sensor [J], *Talanta*, 2009, 79, 486-492.
- [11] Yujun Song, Konggang Qu, Chao Zhao, *et al.* Graphene Oxide: Intrinsic Peroxidase Catalytic Activity and Its Application to Glucose Detection [J], *Advanced Materials*, 2010, 22, 2206-2010.
- [12] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, *et al.* Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene [J], *Nature Materials*, 2007, 6, 652-655.
- [13] Yuxi Xu, Lu Zhao, Hua Bai, *et al.* Chemically Converted Graphene Induced Molecular Flattening of 5,10,15,20-Tetrakis (1-methyl-4-pyridinio)porphyrin and Its Application for Optical Detection of Cadmium(II) Ions [J], *Journal of American Chemical Society*, 2009, 131, 13490-13497.