

Pd-Ni/GC 电极电化学还原水中三氯甲烷的研究

孙治荣¹, 李保华¹, 胡翔², 石敏¹, 彭永臻^{1*}

(1. 北京工业大学北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100022; 2. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要:通过电沉积法在玻碳板(GC)电极上负载钯镍双金属, 并利用正交实验对其进行循环伏安(CV)研究. CV 结果表明, 钯镍双金属比钯、镍单金属具有更大的氢吸附峰值, 可以在 -500 mV(以 Hg/Hg₂SO₄ 为参比电极)左右获得 -24.83 mA 的氢吸附峰. 扫描电镜分析(SEM)表明, 镍的加入改变了钯颗粒在 GC 表面的分布形态, 钯镍双金属颗粒形貌明显不同于钯、镍单金属颗粒, 钯镍双金属颗粒粒径介于钯、镍单金属颗粒粒径之间. 实验考察了脱氯电流、脱氯时间对三氯甲烷去除率的影响. 三氯甲烷的去除率随脱氯电流的增大而增大, 随脱氯时间的延长而提高. 在优化条件下制备的 Pd-Ni/GC 电极在 0.5 mA、180 min 的脱氯条件下对三氯甲烷的去除率为 42.53%. 可以推测, 随着脱氯时间的继续延长, 三氯甲烷去除率可得到进一步提高.

关键词: Pd-Ni/GC; 三氯甲烷; 脱氯; 电化学; 循环伏安

中图分类号: X52; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1249-06

Electrochemically Reductive Dechlorination of Chloroform in Aqueous Medium by Codeposited Palladium-Nickel Glassy Carbon as Cathode

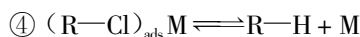
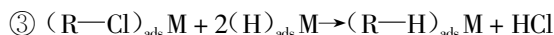
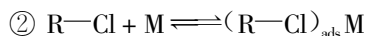
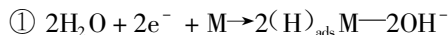
SUN Zhi-rong¹, LI Bao-hua¹, HU Xiang², SHI Min¹, PENG Yong-zhen¹

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; 2. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The electrochemical deposition behaviors of Pd-Ni bimetal on glassy carbon (GC) electrode were studied by means of cyclic voltammetry (CV) based on orthogonal experiments. CV results reveal that Pd-Ni bimetal shows larger hydrogen adsorption peak than that of single Pd or Ni. The mixture of Ni²⁺ and Pd²⁺ can get hydrogen adsorption peak of -24.83 mA at -500 mV (vs Hg/Hg₂SO₄). Scanning Electron Microscope (SEM) images reveal that nickel addition changes the distributing configuration of Pd microparticles on GC. And the appearance of Pd-Ni bimetal microparticles is distinctly different from that of single Pd and single Ni microparticles. Diameter of Pd-Ni microparticle is bigger than that of Pd microparticle and smaller than that of Ni microparticle. Effects of dechlorination current and time on removal efficiency of chloroform were also studied. The removal efficiency of chloroform increases at higher dechlorination current and longer dechlorination time. It reaches 42.53% when the dechlorination current and time are 0.5 mA and 180 min respectively on Pd-Ni/GC electrode prepared at optimum conditions. It can be envisioned that the removal efficiency of chloroform would increase further at longer dechlorination time.

Key words: Pd-Ni /GC; chloroform; dechlorination; electrochemical; cyclic voltammetry

近几年来, 利用电催化氢解反应去除水中有机氯化物的研究得到了越来越广泛的关注. 电催化氢解反应的原理^[1]是通过水的电解在电极表面产生化学吸附的氢原子, 而后发生加氢脱氯反应, 其基本步骤^[2]为:



氢解反应主要取决于第 1 个步骤, 即电极能否有效地吸附氢原子, 而第 3 个步骤则是脱氯反应进行的关键. 因此如何制备具有良好吸附及脱附氢性能的电极是电催化氢解反应去除水中有机氯化物的关键. 不同的金属对析氢反应有不同的催化能力, 析

氢过电位越低, 越有利于析氢反应的进行. 钯具有较低的析氢过电位, 是电催化氢解反应常用的催化剂. 但钯价格昂贵, 为了降低成本, 使催化剂具有更广泛的实际应用价值, 含钯的双金属或金属氧化物得到了越来越广泛的研究, 如 TiO₂ 修饰的 Pd/Al₂O₃^[3]、Ru-Pt/ γ -Al₂O₃^[4]等. 也有学者对纳米双金属颗粒进行了研究, 如 Cu/Fe^[5], Ni/Fe^[6] 及纳米 Ni/Fe^[7,8], Pd/Fe^[9] 及纳米 Pd/Fe^[10,11]等. 结果表明复合电极仍然具有一定的催化性能, 选择合适的电极制备条件

收稿日期: 2007-04-29; 修订日期: 2007-07-19

基金项目: 北京市科技新星计划项目(H013610070112); 北京市属市管高等学校人才强教计划项目; 北京市教育委员会科技计划项目; 教育部留学回国人员基金项目

作者简介: 孙治荣(1969~), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: zrsun@bjut.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: pyz@bjut.edu.cn

可以得到性能良好的催化电极,甚至优于单金属钯电极.其原因是:① 由于其它金属的加入使 Pd 晶体的缺陷增多,从而增加其表面积,提高其对氢原子的吸附能力;② Pd 可能与其它金属形成固溶体,从而使 Pd 形成不良晶型,改善其吸附氢原子的性能.

由于过渡金属 Ni 具有中等的吸附氢原子能力,且价格低廉,因此本实验采用添加金属 Ni 制备双金属催化电极.以玻碳板作为电极支持材料,用电沉积法在其表面负载 Pd-Ni 双金属,通过循环伏安法测试电极性能.由于峰电流的大小与氢的吸附(脱附)量成正比,因此以电极循环伏安曲线中氢的吸附峰值作为衡量电极氢吸附能力的评价参数.并通过正交实验对电极的性能进行优化,得出实验研究范围内最佳性能电极的制备条件.实验中所涉及的电位值均以 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 电极为基准.

三氯甲烷是饮用水氯消毒过程中产生的主要消毒副产物之一^[12],具有致癌、致突、致畸变作用^[13,14].目前,去除三氯甲烷的方法主要有吸附法、光化学处理法、曝气法、膜分离法等.由于三氯甲烷的传统处理方法效果不佳或成本过高,很难较好地应用于实际,而电化学处理^[15]因其高效、成本低廉和没有二次污染等特点,成为未来饮用水消毒副产物处理中极有前途和实用前景的一种技术.本研究利用最佳条件下制备的 Pd-Ni/GC 电极对水中三氯甲烷的电化学还原脱氯进行了探讨.

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

氯化钯、硫酸镍、氯化铵、浓硫酸、浓氨水、浓盐酸、三氯甲烷(北京化工厂,分析纯),直流稳流电源(YJ92/5 型,北京远东仪表公司),恒温磁力搅拌器(85-2 型,江苏容华仪器有限公司);电化学工作站(Potentiostat/Galvanostat Model 273A 型),气相色谱仪(GC7890 型,上海天美仪器有限公司).实验用水均采用二次蒸馏水.

1.2 实验方法

1.2.1 电极制备

GC 电极工作面依次用氧化铝粉末打磨至表面光洁,丙酮超声除油,二次蒸馏水超声振荡,再烘干备用.电沉积采用直流稳流电源,所有电沉积实验均在恒电流条件下进行.电沉积过程中采用恒温磁力搅拌器进行搅拌.电化学工作站采用三电极体系,GC 电极为研究电极, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 电极为参比电极,铂电极为辅助电极.所制备的电极在 0.5 mol/L 的

H_2SO_4 溶液中进行循环伏安扫描,电极浸入面积为 2.0 cm^2 ,电压扫描范围为 $-700\sim700\text{ mV}$.在每次扫描实验进行前先将高纯氮气通入溶液中吹气 15 min 以除去其中的溶解氧,然后以 0.002 V/s 的扫描速度先由正电势向负电势方向扫描,再回扫至起点.电极的表面形态通过扫描电镜(SEM, JEOL JSM6500F)表征.沉积溶液组成参数及沉积条件见表 1.

表 1 沉积溶液组成及沉积条件
Table 1 Content of electrodepositing solution and electrodepositing condition

组成或参数	条件	组成或参数	条件
$\text{PdCl}_2/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	3 ~ 20	$J_k/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	0.5 ~ 10
$\text{NiSO}_4\cdot7\text{H}_2\text{O}/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	3 ~ 20	t/min	5 ~ 60
$\text{NH}_4\text{Cl}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.2	阴极	铂片
pH 值(用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调节)	6.5 ~ 9.5	$S_{\text{阴}}:S_{\text{阳}}$	1:2
$\theta/^\circ\text{C}$	室温	搅拌	中速搅拌

1.2.2 脱氯试验

脱氯试验采用自制电解槽.电解槽的阴极室和阳极室用阳离子交换膜(Nafion 327, Dupont 公司,使用前在高纯水中浸泡 8 h)隔开,以避免 Cl^- 在阳极表面氧化生成 Cl_2 .阴极室和阳极室的容积均为 100 mL.阴极室电解液为 0.5 mol/L H_2SO_4 与 2.0 mg/L CHCl_3 的混合溶液,阳极室电解液为 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液.装置密封良好.电解过程中阴极室采用电磁搅拌.所有电解实验均在恒电流条件下进行.

1.2.3 产物测定

采用顶空气相色谱法对 CHCl_3 进行分析,以保留时间定性,峰面积外标法定量,色谱柱为 SE-54 ($30\text{ m}\times0.25\text{ mm}\times0.25\text{ }\mu\text{m}$),柱温 80°C ,检测器 150°C ,气化室温度 150°C . CHCl_3 水样在测定前先在 50°C 恒温水浴中平衡 50 min 以达到汽液平衡.进样体积为 1 mL 气样.该方法对 CHCl_3 的检测限为 $200\text{ }\mu\text{g/L}$.所有试验用水均采用二次蒸馏水.

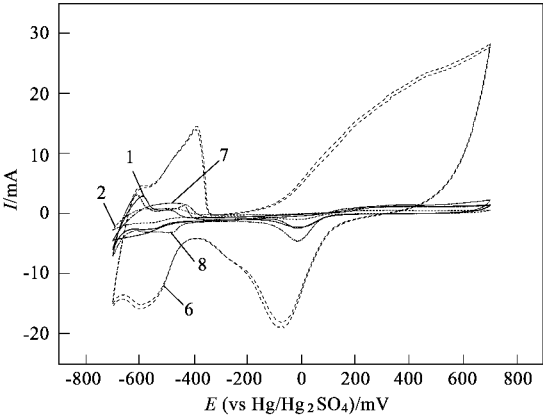
2 电极的制备及其性能测试

2.1 正交实验

2.1.1 $L_{16}(4^5)$ 正交实验

Pd 作为电催化氢解反应的主要催化剂,其在电极上的负载量受沉积电流和沉积时间的影响.另一方面,沉积溶液的酸碱度也会影响 Pd 的沉积形态及 Pd-Ni 固溶体的形成.因此,以 pH、 $\text{NiSO}_4\cdot7\text{H}_2\text{O}$ 浓度、 PdCl_2 浓度、沉积电流密度 J_k 和沉积时间 t 为影响因素,进行 $L_{16}(4^5)$ 正交实验以获得 Pd-Ni/GC 电极

的最佳制备条件.由前期实验得知,单金属 Pd/GC 电极的最佳制备条件为 PdCl_2 浓度 20 mmol/L,沉积时间 20 min,沉积电流密度 2 mA/cm^2 .实验中考虑到 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的加入会改变 Pd 颗粒的沉积状态以及沉积溶液中的总浓度,故选择 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 PdCl_2 浓度的范围在 3~20 mmol/L 之间,其他各因素水平分别在单金属 Pd/GC 电极最佳制备条件的附近选取.



依据 $L_{16}(4^5)$ 正交实验表,表 2 中给出了不同参数下沉积溶液的组成条件,根据条件制备电极,通过循环伏安曲线测定各电极的氢吸附性能.图 1 是对应 $L_{16}(4^5)$ 正交实验中不同参数条件下所制备电极的循环伏安曲线.图 1 所示曲线编号与表 2 所示实验序号相对应.其中 3、4、5、9、10 和 15 号实验所得电极在 CV 扫描过程中薄膜剥落,故予以剔除.

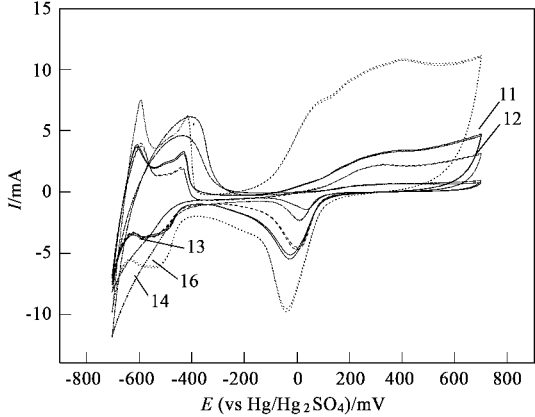


图 1 $L_{16}(4^5)$ 正交实验 Pd-Ni/GC 电极的循环伏安曲线

Fig.1 CV curves of the Pd-Ni/GC electrode in $L_{16}(4^5)$ orthogonal experiment

表 2 $L_{16}(4^5)$ 正交实验各溶液组成条件及结果分析

Table 2 Content of electrodepositing solution and result analysis of $L_{16}(4^5)$ orthogonal experiment

实验 序号 ¹⁾	pH	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /mmol·L ⁻¹	PdCl_2 /mmol·L ⁻¹	J_k /mA·cm ⁻²	t /min	氢的吸附 峰值/mA
1	6.5	3	3	0.5	5	-2.56
2	6.5	7	7	1	10	-1.48
3	6.5	10	10	5	30	—
4	6.5	20	20	10	60	—
5	7.5	3	7	5	60	—
6	7.5	7	3	10	30	-15.16
7	7.5	10	20	0.5	10	-3.24
8	7.5	20	10	1	5	-3.20
9	8.5	3	10	10	10	—
10	8.5	7	20	5	5	—
11	8.5	10	3	1	60	-3.82
12	8.5	20	7	0.5	30	-3.75
13	9.5	3	20	1	30	0(无峰)
14	9.5	7	10	0.5	60	0(无峰)
15	9.5	10	7	10	5	—
16	9.5	20	3	5	10	-6.26
I_1 平均	-2.02	-1.28	-6.95	-2.39	-2.88	—
I_2 平均	-7.2	-5.55	-2.62	-2.13	-3.66	—
I_3 平均	-3.79	-3.53	-1.60	-6.26	-6.30	—
I_4 平均	-2.09	-4.4	-1.62	-15.16	-1.91	—
R	5.18	4.27	5.33	13.03	3.42	—

1) I_x 平均: 该列号(某个因素)中对应 I_x 水平的 4 个峰值的平均值; R : 极差,即某因素 4 个水平中最大与最小均值之差,下同

从 $L_{16}(4^5)$ 正交实验结果分析(表 2)可以看出,各因素对氢吸附峰值的影响顺序依次为: 电流密度 $J_k > \text{Pd}^{2+}$ 浓度 $> \text{pH}$ 值 $> \text{Ni}^{2+}$ 浓度 $>$ 沉积时间 t . 各因素的最佳条件(即各因素水平中最大均值所对应的水平)为: $\text{pH} = 7.5$; $\text{Ni}^{2+} = 7\text{ mmol/L}$; $\text{Pd}^{2+} = 3\text{ mmol/L}$; $J_k = 10\text{ mA/cm}^2$; $t = 30\text{ min}$. 为进一步得到更准确的电极制备条件,在 $L_{16}(4^5)$ 正交实验的基础上缩小正交因素及其水平范围,进行 $L_9(3^4)$ 正交实验.其中固定最小影响因素沉积时间 t 为该实验最佳值(30 min).

2.1.2 $L_9(3^4)$ 正交实验

依据 $L_9(3^4)$ 正交实验表,表 3 给出了不同参数下沉积溶液的组成条件,根据条件制备电极,通过循环伏安曲线测定各电极的氢吸附性能.图 2 是对应 $L_9(3^4)$ 正交实验中不同参数条件下所制得电极的循环伏安曲线.图 2 所示曲线的编号与表 3 所示实验序号一一对应.

从 $L_9(3^4)$ 正交实验结果分析(表 3)可知,各因素的最佳条件(即各因素水平中最大均值所对应的水平)为: $\text{pH} = 7.0$; $\text{Ni}^{2+} = 8.5\text{ mmol/L}$; $\text{Pd}^{2+} = 3\text{ mmol/L}$; $J_k = 15\text{ mA/cm}^2$; $t = 30\text{ min}$. 该条件即为室温下 Pd-Ni/GC 电极的最佳制备条件.

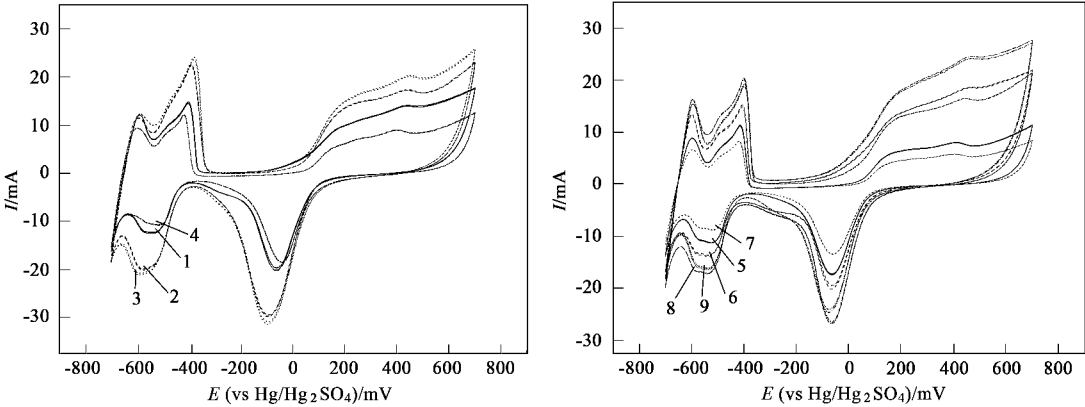


图 2 $L_9(3^4)$ 正交实验 Pd-Ni/GC 电极的循环伏安曲线

Fig.2 CV curves of the Pd-Ni/GC electrode in $L_9(3^4)$ orthogonal experiment

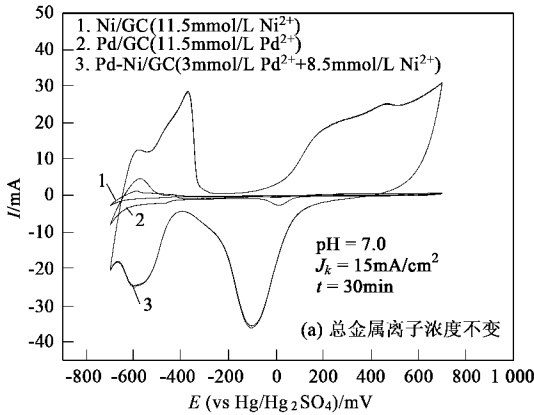
表 3 $L_9(3^4)$ 正交实验各溶液组成条件及结果分析

Table 3 Content of electrodepositing solution and result analysis of $L_9(3^4)$ orthogonal experiment

实验 序号	pH	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /mmol·L ⁻¹	PdCl_2 /mmol·L ⁻¹	J_k /mA·cm ⁻²	氢的吸附 峰值/mA
1	7.0	5	1	7.5	-12.50
2	7.0	7	3	10	-19.93
3	7.0	8.5	5	15	-20.79
4	7.5	5	3	15	-10.77
5	7.5	7	5	7.5	-11.33
6	7.5	8.5	1	10	-13.81
7	8.0	5	5	10	-8.81
8	8.0	7	1	15	-17.20
9	8.0	8.5	3	7.5	-16.30
I_1 平均		-10.70	-14.5	-13.38	—
I_2 平均		-16.15	-15.7	-14.18	—
I_3 平均		-17.00	-13.64	-16.25	—
R	5.77	6.30	2.06	2.87	—

在 $\text{Ni}^{2+} = 8.5 \text{ mmol/L}$, $\text{Pd}^{2+} = 3 \text{ mmol/L}$, $\text{pH} = 7.0$, $J_k = 15 \text{ mA/cm}^2$, $t = 30 \text{ min}$ 的条件下制备 Pd-Ni/GC 电极, 并对其进行循环伏安测试. 为了比较 Pd-Ni/GC 电极与 Pd/GC 和 Ni/GC 电极的区别, 进一步证实 Pd-Ni 双金属电极有不同于 Pd/GC 和 Ni/GC 电极的优越性, 实验在电沉积条件不变 ($\text{pH} = 7.0$, $J_k = 15 \text{ mA/cm}^2$, $t = 30 \text{ min}$) 的情况下, 分别保持溶液总金属浓度不变 [11.5 mmol/L , 图 3(a)] 和单一金属浓度不变 [$\text{Ni}^{2+} = 8.5 \text{ mmol/L}$; $\text{Pd}^{2+} = 3 \text{ mmol/L}$, 图 3(b)], 制备单金属 Pd/GC 和 Ni/GC 电极, 并对其进行循环伏安测试. 从图 3 可以看出, Pd/GC 和 Ni/GC 电极的循环伏安曲线均没有明显的氢吸附峰, 而 Pd-Ni/GC 电极的循环伏安曲线在 -500 mV 左右出现明显的氢吸附峰, 峰值为 -24.83 mA . 由此可见, Pd-Ni/GC 电极的氢吸附性能确实明显优于对应条件下的 Pd/GC 和 Ni/GC 电极.

2.2 优化条件下 Pd-Ni/GC 电极的循环伏安测试



2.3 电极的 SEM 性能表征

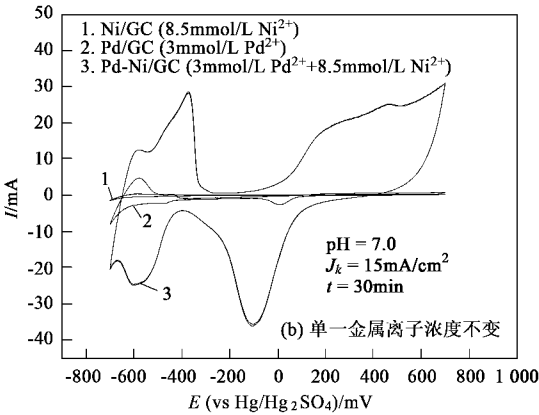


图 3 Pd/GC、Ni/GC 和 Pd-Ni/GC 电极的循环伏安曲线

Fig.3 CV curves of Pd/GC, Ni/GC and Pd-Ni/GC electrodes

Pd/GC、Ni/GC 和 Pd-Ni/GC 电极的 SEM 结果如图 4 所示. Pd/GC 电极表面的 Pd 颗粒分布形态和颗粒大小都较均匀, 颗粒呈四边形, 表面不平整, 粒径大约在 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 左右. Ni/GC 电极表面的 Ni 颗粒分布较不均匀, 颗粒近似圆形, 表面有纹路且不平整. 粒径在 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右. 与 Pd/GC 和 Ni/GC 电极相比, Pd-Ni/GC 电极表面的 Pd-Ni 双金属颗粒分布更不均匀, 颗粒大小错落有致, 颗粒呈多边形石块状, 表面凹凸不平, 粒径多在 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下, 并且有少量的 Pd-Ni 颗粒聚集成较大块状, 空间延伸较为明显.

对比 Pd/GC、Ni/GC 和 Pd-Ni/GC 电极可以看到,

Ni 的加入改变了 Pd 颗粒在 GC 表面的分布形态, Pd-Ni 双金属颗粒的沉积形貌明显不同于 Pd、Ni 单金属颗粒, 其颗粒粒径介于 Pd、Ni 单金属颗粒粒径之间. 与 Pd、Ni 单金属相比, Pd-Ni 双金属颗粒分布更为紧密, 并具有较明显的空间延伸. 这样的颗粒分布有助于提高催化剂的利用率, 增加催化活性位, 而 Pd、Ni 单金属颗粒接近于平面分布的结构则不具有这一优势. 由此可以得出, 利用 Pd-Ni 共沉积法所制备的 Pd-Ni/GC 电极与单金属 Pd/GC 和 Ni/GC 电极相比, 电极的表面特征得到了很大的改善, 为有效地吸附氢原子、提高三氯甲烷去除率提供了可能.

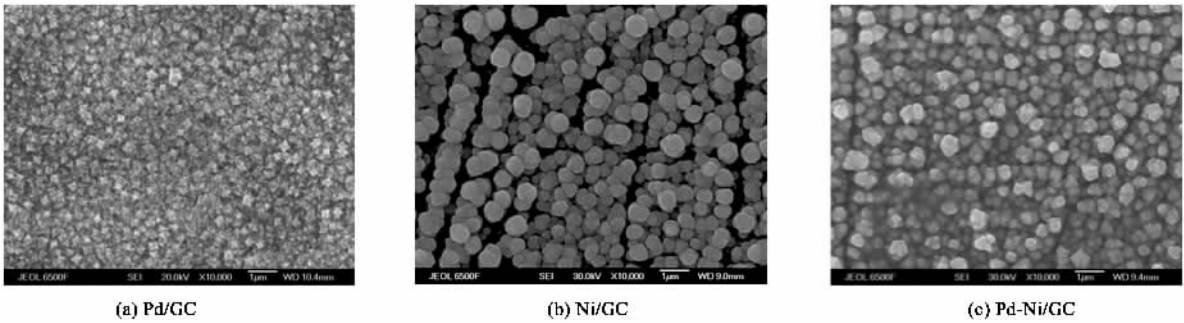


图 4 Pd/GC、Ni/GC 和 Pd-Ni/GC 电极 SEM 图

Fig.4 SEM images of Pd/GC, Ni/GC and Pd-Ni/GC electrodes

3 电催化还原脱氯结果与讨论

电催化还原脱氯过程中脱氯电流和脱氯时间对脱氯效果有重要影响. 图 5 所示为不同脱氯电流和脱氯时间下 Pd-Ni/GC 电极对三氯甲烷的去除率.

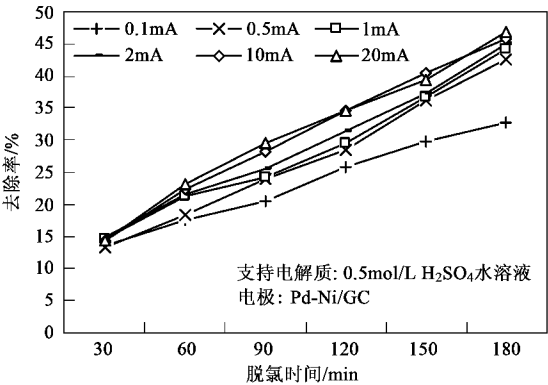


图 5 不同脱氯电流和脱氯时间下三氯甲烷的去除率

Fig.5 Removal efficiency of chloroform in different electrolysis current and time

3.1 脱氯电流对去除率的影响

由图 5 可见, 三氯甲烷的去除率随着脱氯电流的增大而增大. 在 30 ~ 180 min 的范围内, 脱氯电流

从 0.1 mA 增大到 0.5 mA 时, 三氯甲烷去除率的平均增幅最为明显, 当电解时间达 180 min 时增幅最大, 其去除率从 0.1 mA 条件下的 32.70% 增加到 0.5 mA 条件下的 42.53%, 提高了近 10%. 另一方面, 当脱氯电流继续增大 ($>0.5\text{ mA}$) 时, 虽然三氯甲烷的去除率仍然继续增大, 但其增幅明显减小. 1、2、10 和 20 mA 条件下, 180 min 时三氯甲烷的去除率分别为 44.18%、44.83%、45.78% 和 46.79%, 最大增幅仅为 1.01%. 这一结果表明, 在实验研究范围内, 0.5 mA 的脱氯电流已能够满足催化还原脱氯过程中电子传递的需要, 再增加电流并不能起到明显的提高脱氯效果的作用. 从电催化氢解反应的原理可知, 增加脱氯电流, 电子转移速度加快, 使得产生活泼氢的电极反应速度增加, 这有利于降解三氯甲烷, 但同时也促进了析氢副反应的发生, 以致过大的电流不能得到有效的利用. 从去除效果和能耗 2 方面考虑, 在实验研究范围内, 脱氯电流选择 0.5 mA 较为合适.

3.2 脱氯时间对去除率的影响

从图 5 可以看出, 在不同脱氯电流下, 三氯甲烷的去除率均随脱氯时间的延长而增大. 其中在 0.5 mA 条件下, 脱氯时间从 120 min 延长到 180 min 时, 去除率依然保持较大的增幅, 提高了 6.28%. 因此

可得出,在不同脱氯电流条件下,延长脱氯时间均可进一步提高三氯甲烷的去除率.三氯甲烷由溶液内部向电极表面的迁移过程及电极对氢原子的充分吸附是整个脱氯反应进行的控制步骤,延长脱氯时间对脱氯反应的促进作用可能正是基于上述原因.随着脱氯时间的延长,溶液中的三氯甲烷有更充足的迁移时间,电极对氢原子的吸附量相对增多,催化剂的反应活性位也可得到充分的利用.所以,在污染物浓度不成为限制性因素的前提下,延长脱氯时间可以提高三氯甲烷的去除率.

与此同时,随着脱氯电流的增大,析氢副反应加剧,电流效率降低.综合考虑三氯甲烷的去除率和电流效率,脱氯电流为 0.5 mA 可视为该实验的最佳脱氯电流.在该电流条件下,三氯甲烷在 180 min 时的去除率为 42.53%.在电催化反应中, $(\text{H})_{\text{ads}}$ 的浓度主要由发生电化学反应时的电流或电压调节.电极作为一种非均相催化剂,既是反应场所,又是电子的供-受场所,即电极同时具有催化化学反应和使电子迁移的双重功能.在电催化反应过程中,电极对参加电化学反应的分子或离子具有明显的活化作用,使反应所需的活化能大大降低.因此本研究中,GC 板阴极负载 Pd-Ni 催化剂对三氯甲烷有良好的催化加氢脱氯性能,具有一定的实际应用意义.

4 结论

通过电沉积的方法分别制备双金属 Pd-Ni/GC 电极和单金属 Pd/GC 及 Ni/GC 电极.CV 测试表明, Pd/GC 和 Ni/GC 电极均没有明显的氢吸附峰,而 Pd-Ni/GC 电极具有明显的氢吸附峰.SEM 表明, Ni 的加入改变了 Pd 颗粒在 GC 表面的分布形态, Pd-Ni 双金属颗粒的沉积形貌明显不同于 Pd、Ni 单金属颗粒, Pd-Ni 双金属颗粒粒径介于 Pd、Ni 单金属颗粒粒径之间.通过正交实验得出室温条件下, $\text{pH} = 7.0$, $\text{Ni}^{2+} = 8.5 \text{ mmol/L}$, $\text{Pd}^{2+} = 3 \text{ mmol/L}$, $J_k = 15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $t = 30 \text{ min}$ 为 Pd-Ni/GC 电极的最佳制备条件,可以在 -500 mV 左右获得 -24.83 mA 的氢吸附峰.脱氯试验结果表明,三氯甲烷的去除率随电流的增大而增大.当脱氯电流从 0.1 mA 增大到 0.5 mA 时,其增幅最为明显.当脱氯电流大于 0.5 mA 时,其增幅大大减缓.综合考虑三氯甲烷的去除率和电流效率,脱氯电流为 0.5 mA 可视为实验最佳脱氯电

流.另一方面,三氯甲烷的去除率随脱氯时间的延长而增大,在 0.5 mA 的电流条件下, 180 min 时三氯甲烷的去除率为 42.53%,延长脱氯时间可进一步提高三氯甲烷的去除率.

参考文献:

- [1] 李玉平,曹宏斌,张懿.生物电催化方法处理三氯乙酸的研究[J].环境科学,2005,26(4):55-58.
- [2] Chen G, Wang Z Y, Xia D G. Electrochemically reductive dechlorination of micro amounts of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous medium on molybdenum oxide containing supported palladium[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(4):933-937.
- [3] 南军,谢海峰,柴永明,等.一种 TiO_2 修饰的 Pd/ Al_2O_3 选择性加氢用催化剂的研究[J].催化学报,2005,26(8):672-676.
- [4] 刘新梅,陈骏如,赵松林,等.聚合物稳定的 Ru-Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 双金属催化剂催化 2,5-二氯硝基苯选择性加氢[J].催化学报, 2005,26(4):323-328.
- [5] 何小娟,李旭东,汤明皋,等.零价铁、镍-铁和铜-铁双金属对四氯乙烯的脱氯性能研究[J].化工环保,2006,26(6):451-454.
- [6] 魏红,李克斌,童少平,等.镍/铁二元金属对莠去津脱氯特性的影响[J].环境科学,2004,25(1):154-157.
- [7] Zhang W H, Quan X, Wang J X, *et al.* Rapid and complete dechlorination of PCP in aqueous solution using Ni-Fe nanoparticles under assistance of ultrasound[J]. Chemosphere, 2006, 65(1): 58-64.
- [8] Wu L F, Stephen M C, Ritchie. Removal of trichloroethylene from water by cellulose acetate supported bimetallic Ni/Fe nanoparticles [J]. Chemosphere, 2006, 63(2):285-292.
- [9] Xu X H, Zhou H Y, He P, *et al.* Catalytic dechlorination kinetics of *p*-dichlorobenzene over Pd/Fe catalysts[J]. Chemosphere, 2005, 58(8):1135-1140.
- [10] 徐新华,卫建军,汪大猷. Pd/Fe 及纳米 Pd/Fe 对氯酚的脱氯研究[J].中国环境科学,2004,24(1):76-80.
- [11] Wei J J, Xu X H, Liu Y, *et al.* Catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over nanoscale Pd/Fe: Reaction pathway and some experimental parameters[J]. Water Res, 2006, 40(2): 348-354.
- [12] Selcuk, H, Rizzo L, Nikolaou A D, *et al.* DBPs formation and toxicity monitoring in different origin water treated by ozone-alum/PAC coagulation[J]. Desalination, 2007, 210(1-3):31-43.
- [13] Fiss E M, Rule K L, Vikesland P J. Formation of chloroform and other chlorinated byproducts by chlorination of triclosan-containing antibacterial products[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(7): 2387-2394.
- [14] 唐明德.饮水氯化消毒副产物与肿瘤[J].癌变·畸变·突变, 2000,12(3):185-190.
- [15] 徐艳,何德文.饮用水消毒副产物处理技术及其进展[J].环境保护科学,2004,30(122):21-22.