

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第10期

Vol.33 No.10

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

淀山湖百年营养演化历史及营养物基准的建立	李小平, 陈小华, 董旭辉, 董志, 孙敦平 (3301)
矿化度作为蒙新高原湖泊营养物基准影响指标的可行性	席北斗, 张亚丽, 许秋瑾 (3308)
小波分析在湖泊常见浮游藻荧光识别测定中的应用	张翠, 苏荣国, 宋志杰, 张珊珊, 王修林 (3314)
湖面亮温对巢湖水华影响的遥感监测分析	张红, 黄勇, 李堃 (3323)
基于地下水暴露途径的健康风险评价及修复案例研究	姜林, 钟茂生, 贾晓洋, 夏天翔, 姚珏君, 樊艳玲, 张丽娜, 唐振强 (3329)
基于多生物标志物污染指数法的北部湾潮间带污染程度评价	杜秀萍, 孟范平, 王志峰, 李祥蕾, 杨菲菲, 程凤莲, 杨跃志, 李正炎 (3336)
东海无机氮排海通量年际变化估算	吴家林, 方倩, 石晓勇, 李克强, 张传松, 王修林 (3344)
海洋酸化对大型海藻生长以及磷酸盐、硝酸盐吸收利用的影响	于娟, 张瑜, 杨桂朋, 田延旺 (3352)
北黄海表层沉积物中颗粒态磷的形态分布	孟佳, 姚庆祯, 陈洪涛, 于志刚 (3361)
湖泊疏浚对沉积物再悬浮及磷迁移影响的模拟研究	余居华, 钟继承, 张银龙, 范成新, 何伟, 张雷, 唐阵武 (3368)
降雨条件下岩溶泉水中悬浮颗粒物的运移特征及来源分析	杨平恒, 刘子琦, 贺秋芳 (3376)
三峡水库试验性蓄水前后大宁河富营养化状态比较	张佳磊, 郑丙辉, 刘录三, 王丽婧, 吴光应 (3382)
三峡库区不同土地利用类型氮磷流失特征及其对环境因子的响应	曾立雄, 黄志霖, 肖文发, 田耀武 (3390)
山地城市地表径流源区水质特征监测研究	李立青, 单保庆, 赵建伟, 郭树刚, 高勇 (3397)
唐山开滦煤矿区土壤及地表水中 Se 元素赋存状态及其生态效应研究	张秀芝, 马忠社, 王荫楠, 王志军, 谢伟民 (3404)
西藏地表水中砷的分布	王明国, 李社红, 王慧, 肖唐付, 郑宝山 (3411)
锡林河流域地表水痕量元素的时空分布	薛丽洋, 吴锦奎, 张明泉, 丁永建, 叶柏生 (3417)
天津滨海地区表层沉积物中持久性有机污染物的含量特征与生态风险	卢晓霞, 张姝, 陈超琪, 侯珍, 杨君君 (3426)
松花江流域河流沉积物中多氯联苯的分布、来源及风险评价	聂海峰, 赵传冬, 刘应汉, 彭敏, 李括, 杨柯, 刘飞 (3434)
长江口近岸表层沉积物中基质结合态磷化氢的分布特征	李涛, 侯立军, 刘敏, 赵迪, 尹国宇, 郑艳玲, 赵慧 (3443)
烟台四十里湾柱状沉积物氮形态地球化学特征	杨玉玮, 高学鲁, 李培苗 (3449)
黄河口湿地土壤中正构烷烃分子指标及物源指示意义	姚鹏, 尹红珍, 姚庆祯, 陈洪涛, 刘月良 (3457)
含藻水中壬基酚的光降解转化研究	彭章娥, 冯劲梅, 何淑英, 吴峰 (3466)
硝酸铁-过硫酸盐改性 GAC 催化 H_2O_2 氧化橙黄 IV	张瑛洁, 徐淑芬, 廖霞, 曹天静, 杨榕, 李大鹏 (3473)
Pd/CMK-3 的合成、表征及对甲酸的电催化氧化性能研究	还中科, 宗恩敏, 魏丹, 万海勤, 郑寿荣, 许昭怡 (3479)
曝气稳定塘处理农村生活污水曝气控制条件研究	李怀正, 姚淑君, 徐祖信, 陈卫兵 (3484)
以亲水改性聚氨酯为多孔载体的生物膜移动床反应器处理污水中试研究	王玉晓, 孔秀琴, 冯权, 卢海涛, 王德源, 唐黎明, 邢新会 (3489)
光催化降解渗滤液 DOM 不同组分的相对分子量变化特征	贾陈忠, 王焰新, 张彩香 (3495)
短程硝化-反硝化生物滤池脱氮机制研究	孙迎雪, 徐栋, 田媛, 李燕飞 (3501)
CANON 反应器运行稳定性及温度冲击的影响	付昆明, 张杰, 曹相生, 李冬, 孟雪征 (3507)
MUCT 工艺全程硝化和短程硝化模式下反硝化除磷研究	曾薇, 王向东, 张立东, 李博晓, 彭永臻 (3513)
活性污泥胞外聚合物 (EPS) 的分层组分及其理化性质的变化特征研究	袁冬琴, 王毅力 (3522)
有机负荷条件对间歇式气提内循环反应器中好氧颗粒污泥形成的影响	刘孟媛, 周丹丹, 高琳琳, 马德方, 张予萌, 李克宇 (3529)
厌氧污泥降解蔡动力学与生物多样性研究	曹新垲, 杨琦, 郝春博 (3535)
雌二醇在土壤/沉积物中的吸附特征及猪粪 DOM 对吸附的影响	张丰松, 李艳霞, 黄泽春, 杨明 (3542)
近海沉积物对粪固醇的等温吸附和热力学研究	张晓蕾, 薛文平, 徐恒振, 马新东 (3547)
甲苯在北京褐潮土中的运移分布及其 STOMP 模拟研究	韩春媚, 冉娟, 张慧, 李发生, 李雁, 谷庆宝 (3554)
聚丙烯酸钠为结合相的梯度扩散薄膜技术预测甘蔗田土壤中镉的生物有效性	王芳丽, 宋宁宁, 赵玉杰, 张长波, 沈跃, 刘仲齐 (3562)
土壤改良剂及其组合原位钝化果园土壤中的 Pb、Cd	汤民, 张进忠, 张丹, 陈舜, 张训, 刘万平, 余建 (3569)
基于不同通车时间的路旁土壤重金属健康风险:以连霍高速郑州—商丘段为例	谷蕾, 全致琦, 宋博, 马建华 (3577)
生活污水污泥制备的生物质炭对红壤酸度的改良效果及其环境风险	卢再亮, 李九玉, 姜军, 徐仁扣 (3585)
沉积物中多环芳烃对反硝化功能基因垂直分布的影响	吴艳阳, 黄珊, 叶嘉欣, 张恒军, 张仁铎 (3592)
阴离子黏土(层状双氢氧化物)对鲱鱼精 DNA 在重金属作用下的保护作用研究	唐旖旎, 吴平霄, 朱能武 (3598)
预处理后生物成因施氏矿物的矿物学特征及对 As(III) 吸附的影响	梁剑茹, 李浙英, 刘奋武, 周立祥 (3606)
铜绿假单胞菌 ZGKD2 的重金属耐性机制研究	张玉秀, 王姣, 柴团耀, 张倩, 刘金光, 李霞, 白志强, 苏增健 (3613)
1 株 1,2-二氯乙烷降解菌的分离及降解特性研究	王小春, 陈东之, 金小君, 陈建孟 (3620)
PCBs 降解菌的筛选及其降解特性研究	史舜燕, 冯流, 龚吉 (3627)
青草沙水库蓄水期间细菌群落结构变化的初步研究	彭青, 谢冰, 袁琦, 黄智婷, 崔璐璐, 王文婷 (3634)
华北平原玉米-小麦轮作农田 N_2O 交换通量的研究	裴淑玮, 张圆圆, 刘俊锋, 伦小秀, 牟玉静 (3641)
影响南京地区的两次典型空气污染过程分析	王飞, 朱彬, 康汉清, 高晋徽, 王瑛, 江琪 (3647)
济南市夏季环境空气 VOCs 污染特征研究	刘泽常, 张帆, 侯鲁健, 刘玉堂, 吕波 (3656)
活性炭分解臭氧机制研究	刘海龙, 张智辉, 张忠明, 焦媛媛, 王瑞军 (3662)
大气 O_3 浓度升高对 2 种基因型矮菜豆丛枝菌根 (AM) 结构及球囊霉素蛋白产生的影响	王鹏腾, 刁晓君, 王曙光 (3667)
铝胁迫下外源钙对外生菌根真菌抗氧化保护酶活性的影响	王明霞, 黄建国, 袁玲, 周志峰 (3675)
锌冶炼不同群落生境蟋蟀汞污染	郑冬梅, 李昕馨, 罗庆 (3680)
《环境科学》征订启事 (3313) 《环境科学》征稿简则 (3322) 信息 (3328, 3512, 3561, 3640)	

Pd/CMK-3 的合成、表征及对甲酸的电催化氧化性能研究

还中科^{1,2}, 宗恩敏^{1,2}, 魏丹^{1,2}, 万海勤^{1,2}, 郑寿荣^{1,2}, 许昭怡^{1,2*}

(1. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210046; 2. 江苏省机动车尾气污染控制重点实验室, 南京 210093)

摘要: 以中孔硅 SBA-15 为硬模板、蔗糖为炭源, 合成了有序中孔炭 CMK-3, 并以此 CMK-3 为载体, 采用络合还原法制备了负载量为 20% 的催化剂 Pd/CMK-3. X 射线衍射 (XRD) 和透射电镜 (TEM) 的结果表明, CMK-3 孔结构高度有序, 呈现二维六方结构, Pd/CMK-3 和 Pd/AC (活性炭) 催化剂中 Pd 纳米颗粒分散均匀, 平均粒径分别为 4.2 nm 和 4.5 nm; 拉曼光谱测试表明, CMK-3 比活性炭的石墨化程度更高, 导电性更强; N_2 吸附/脱附实验表明, CMK-3 具有典型的中孔结构, CMK-3 的最可几孔径为 4.5 nm, 显著大于活性炭的 0.54 nm, CMK-3 的 BET 比表面积为 $1114 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 大于活性炭的 $871 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 在对甲酸电催化氧化的循环伏安 (CV) 和计时电流 (CA) 测试中, Pd/CMK-3 的初始催化活性显著高于 Pd/AC, 而两者在 100 s 后的计时电流稳定性则基本相当.

关键词: 有序中孔炭; 络合还原法; Pd/CMK-3; 电催化氧化; 甲酸

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)10-3479-05

Synthesis, Characterization and Electrocatalytic Performance of Pd/CMK-3 for Formic Acid Oxidation

HUAN Zhong-ke^{1,2}, ZONG En-min^{1,2}, WEI Dan^{1,2}, WAN Hai-qin^{1,2}, ZHENG Shou-rong^{1,2}, XU Zhao-yi^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210046, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Vehicle Emissions Control, Nanjing 210093, China)

Abstract: The synthesis of mesoporous carbons CMK-3 was implemented using SBA-15 samples as the hard templates and sucrose as the carbon source. Ordered mesoporous carbon CMK-3 supported palladium catalyst with a loading amount of 20% (Pd/CMK-3) was prepared by a complexing reduction method. XRD and TEM results showed that the $p6mm$ hexagonal symmetric pore structures of CMK-3 were highly ordered and the Pd nanoparticles with the average size of 4.2 nm and 4.5 nm were well dispersed on CMK-3 and activated carbon (AC) surfaces respectively. Raman results revealed that CMK-3 presented higher graphitization and a higher electric conductivity than AC. The most probable pore size of CMK-3 was 4.5 nm, which is larger than that of AC (0.54 nm). The BET surface area of CMK-3 was $1114 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, which was also larger than that of AC ($871 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). The mesoporous structure of CMK-3 was also observed. The Pd/CMK-3 catalyst exhibited more excellent initial electrocatalytic activity for formic acid oxidation than Pd/AC by cyclic voltammetry (CV). But the chronoamperometry (CA) demonstrated that the stability of the two catalysts were almost equal after 100 s polarization at 0.2 V (vs. SCE).

Key words: ordered mesoporous carbons; complexing reduction; Pd/CMK-3; electrocatalytic oxidation; formic acid

近年来电化学技术迅速发展, 在环境污染物检测、处理方面均有重要的应用^[1~3]. 随着经济的快速增长, 能源、环境问题日益突出, 传统的化石燃料不仅资源有限, 且易带来严重的环境问题, 而新兴的燃料电池是以电化学为基础发展的一种绿色能源, 已被学者广泛研究^[4, 5]. 其中, 直接甲酸燃料电池 (direct formic acid fuel cell, DFAFC) 由于能量密度大、低温反应等特点受到人们越来越多的关注^[6, 7].

在燃料电池中, 研制具有更高电催化活性的阳极催化剂十分重要. 早期的甲酸燃料电池多以 Pt 为阳极催化剂, 其催化氧化甲酸途径为两个平行途

径, 即“脱氢途径”和“脱水途径”, 但后者易产生毒性中间物种而导致催化剂失活^[8]. Pd 基催化剂可将甲酸直接氧化为 CO_2 , 故而是性能更为优越的阳极催化剂^[9]. 研究表明, Pd 粒子尺寸越小, 催化剂的催化活性越高, 因此制备出粒径小且分布均匀的 Pd 基催化剂是研究的热点^[10, 11]. 在贵金属负载过

收稿日期: 2011-12-29; 修订日期: 2012-03-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21077050); 江苏省自然科学基金项目 (BK2010051, BK2010378); 科技部国际科技合作项目 (2010DFA91910); 教育部长江学者和创新团队发展计划项目 (IRT1019)

作者简介: 还中科 (1987 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境催化技术, E-mail: hzb87@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhaoyixu@nju.edu.cn

程中,通过加入 EDTA 或 BDPA 等稳定剂,与 Pd^{2+} 形成络合物,可制备出粒径较小、分布均匀、催化活性较高的 Pd 基催化剂^[12~15].

催化剂的活性不仅与贵金属成分有关,还与催化剂的载体密切相关. 以 Vulcan XC-72 或碳纳米管为催化剂载体进行电催化研究,已取得一定的研究成果^[16, 17]. CMK-3 具有规整的孔道结构、孔径分布窄、比表面积高,在传统催化方面已得到广泛的应用,在电催化领域具有较好的前景^[18, 19]. 本研究以有序中孔炭 CMK-3 为载体、Pd 为活性组分,采用络合还原法制备 Pd/CMK-3 催化剂,并测试其对甲酸的电催化氧化性能.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

三嵌段共聚物 P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$), 购自 Aldrich 公司; 盐酸、硫酸、甲酸、乙醇、氢氟酸、EDTA, 购自南京化学试剂有限公司; 正硅酸四乙酯、蔗糖, 购自国药集团化学试剂有限公司; 氯化钯, 购自上海试剂有限公司; 硼氢化钠, 购自天津市化学试剂研究所. 以上试剂均为分析纯.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 催化剂载体的制备

实验所用催化剂载体为有序中孔炭 CMK-3, 以中孔硅 SBA-15 为硬模板合成^[20, 21]. 以 P123 为模板剂, 在 40°C 下溶解于 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液中, 后加入正硅酸四乙酯, 继续搅拌 24 h, 将此溶液转移至反应釜中, 于 80°C 下水热老化, 经过滤、烘干、焙烧去除 P123, 即得 SBA-15. 将 SBA-15 加入到含有一定比例的蔗糖、浓硫酸、蒸馏水的溶液中, 在 100°C 和 160°C 分别加热 6 h, 后进行第二次沉积, 并于 N_2 保护中 850°C 下炭化, 研磨后用 HF 溶液去除模板, 并用乙醇及蒸馏水洗涤, 100°C 下烘干即可. 实验中用作对比的载体为工业用果壳型活性炭 (10 ~ 24 目, 购自承德华净活性炭有限公司), 其比表面积约 $871\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 以微孔为主.

1.2.2 Pd/CMK-3 及 Pd/AC 的合成

实验中采用络合还原法分别在 CMK-3 和活性炭上负载 Pd, 该部分参考了 Zhu 等^[13] 的工作. 称取一定量的 PdCl_2 粉末, 加入 EDTA 溶液中, 将此混合液于 60°C 下保持 40 min, 以形成 Pd-EDTA 络合物. 待溶液冷却后, 调节溶液 pH 值至 9 ~ 10. 加入已制备好的中孔炭 CMK-3 或活性炭, 并超声分散, 随后加入 NaBH_4 溶液, 继续搅拌 1 h. 经过滤、洗涤后,

将催化剂于 70°C 下真空干燥, 得到 Pd (20%) / CMK-3 和 Pd (20%) / AC 催化剂.

1.3 催化剂的表征

催化剂的 X 射线衍射 (XRD) 分析使用 X'TRA 型 X 射线衍射仪 (瑞士 ARL 公司), Cu 靶 ($\lambda = 1.540\,562\text{ nm}$), 操作条件: 40 kV、40 mA. 拉曼 (Raman) 光谱使用 JY HR800 型激光拉曼光谱仪 (法国 JY 公司). 催化剂的表面形貌通过 JEM-200CX 型透射电子显微镜 (日本 JEOL 公司) 测得. N_2 吸附/脱附实验在 ASAP-2020 型比表面积与孔分布分析仪 (美国 Micromeritics 公司) 上测定.

1.4 电极的修饰与电化学活性表征

电化学测试使用 CHI600D 型电化学分析仪 (上海辰华公司) 在三电极体系中进行. 其中, 工作电极为玻碳电极 (GCE, 直径 3 mm), 对电极为铂丝电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE).

将 5 mg 催化剂与 2.5 mL 超纯水混合, 超声分散 30 min 得到充分混合的悬浊液, 准确移取 5 μL 此悬浊液到玻碳电极上, 待干燥后用微量进样器准确移取 2 μL 5% 的 Nafion 溶液 (美国 Dapont 公司) 到电极表面, 继续干燥即可. 以上可保证电极表面 Pd 负载量相等, 为 $28\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 便于电催化活性的比较.

电化学测试采用循环伏安法 (CV) 和计时电流法 (CA) 进行, 电解液为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCOOH}$ 溶液. 其中, 循环伏安测试的扫描速率为 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 实验前均通高纯 N_2 除氧, 实验温度保持在 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, 电位数据均相对于饱和甘汞电极.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 X 射线衍射

硬模板 SBA-15 和中孔炭 CMK-3 的 XRD 图谱如图 1 所示. SBA-15 的 XRD 图在 2θ 为 0.97° 、 1.67° 、 1.94° 上显示出尖锐的衍射峰, 分别归属于 SBA-15 的 (100)、(110)、(200) 的衍射晶面, 表明 SBA-15 具有典型的二维六方的孔道结构, 且孔结构高度有序^[20]. CMK-3 的 XRD 图谱显示出 (100) 晶面的强衍射峰, 可看出 CMK-3 即为 SBA-15 通过模板复制而得, 保持了 SBA-15 的中孔孔道结构^[21]. 而 CMK-3 的 XRD 图谱中未出现 SBA-15 图谱中 2 个弱衍射峰, 可能是由于制备 CMK-3 的过程中, 很难达到理论上的镜像复制, 另外在炭化过程中, 局部温度过高也可能导致孔结构的坍塌, 从而降低有序

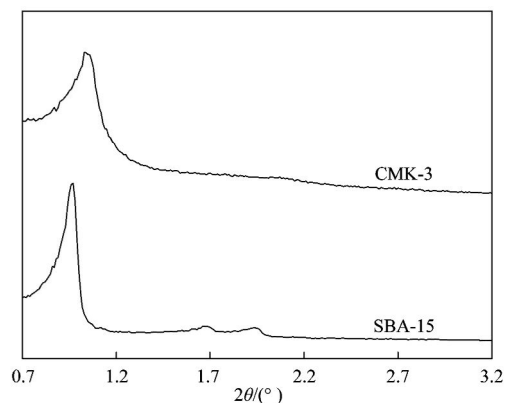


图1 SBA-15 与 CMK-3 的小角 XRD 图

Fig. 1 Small angle XRD pattern of SBA-15 and CMK-3

度^[22].

Pd/CMK-3 和 Pd/AC 催化剂的广角 XRD 图谱如图 2 所示. 随衍射角增大, 图中的 4 个峰分别对应于 Pd 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面, 说明两种催化剂中的 Pd 均以面心立方结构存在.

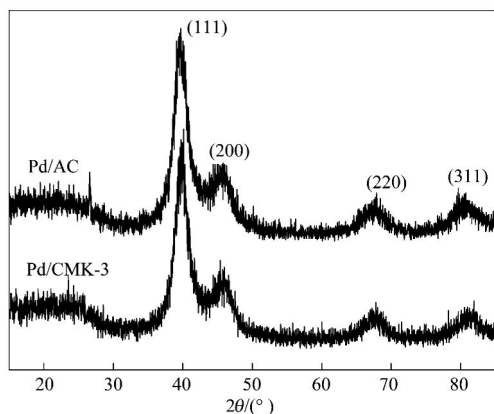


图2 Pd/CMK-3 与 Pd/AC 的广角 XRD 图

Fig. 2 Wide angel XRD pattern of Pd/CMK-3 and Pd/AC

2.2 催化剂的拉曼谱图

图 3 比较了载 Pd 后 CMK-3 和活性炭的拉曼光谱图. 由图可知, CMK-3 和活性炭的 D 带出现在

1339 cm^{-1} 处, D 带与石墨层中的缺陷位有关; 而 G 带拉曼峰出现在 1598 cm^{-1} 处, G 带主要来源于石墨晶格内碳原子的振动峰 (E_{2g}). D 带和 G 带的强度比可反映炭材料中缺陷位的数量, 也能表示炭材料的石墨化程度; I_D/I_G 越小, 石墨化程度越高^[23, 24]. 对 CMK-3 和活性炭而言, 其 I_D/I_G 分别为 0.90 和 1.04, 可见中孔炭 CMK-3 的石墨化程度高于活性炭, 导电性更佳, 利于电催化过程的进行.

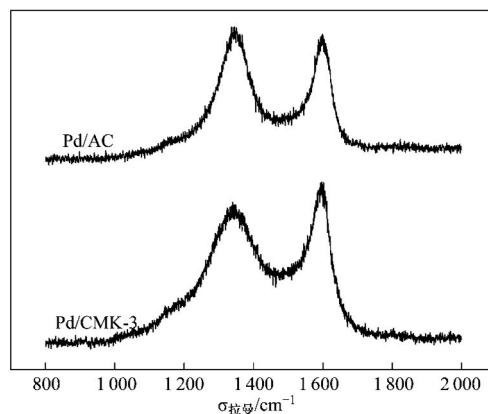


图3 Pd/CMK-3 与 Pd/AC 的拉曼图

Fig. 3 Raman spectra of Pd/CMK-3 and Pd/AC

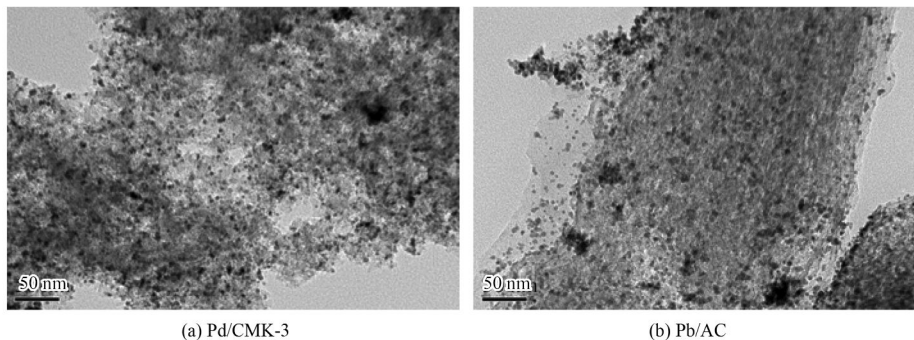
2.3 催化剂的透射电镜图

Pd/CMK-3 和 Pd/AC 的透射电镜图如图 4 所示. 其中, 相较于背景载体深色的小颗粒即为 Pd 粒子. 催化剂中 Pd 颗粒的平均粒径通过下式计算得到^[25]:

$$d_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

式中, d_s 为催化剂表面 Pd 颗粒的平均粒径, nm; n_i 为粒径为 d_i 的颗粒数, 个; d_i 为 Pd 颗粒的直径, nm.

经计算分析, Pd/CMK-3 和 Pd/AC 催化剂上 Pd 粒子的平均粒径分别为 4.2 nm 和 4.5 nm. 通过络



(a) Pd/CMK-3

(b) Pd/AC

图4 Pd/CMK-3 与 Pd/AC 的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of Pd/CMK-3 and Pd/AC

合还原法,活性组分 Pd 可均匀分散于载体表面,且制得的 Pd 基催化剂粒径较小、粒径分布较窄,这在电催化上具有重要的意义。

2.4 催化剂的比表面积与孔分布

图 5 为 CMK-3 和活性炭的 N_2 吸脱附等温线和孔径分布。从中可以看到,CMK-3 的氮气吸附等温线为第 IV 类等温线,并出现了 H1 型滞后环;活性炭

的氮气吸附等温线为第 I 型,主要是由微孔填充产生。从孔径分布可以看到,CMK-3 最可几孔径为 4.5 nm,大于 Pd 颗粒的平均粒径(4.2 nm),说明有一部分 Pd 颗粒进入了 CMK-3 的开放孔道中;而活性炭的最可几孔径为 0.54 nm, Pd 颗粒难以进入孔道中。另外,CMK-3 的 BET 比表面积为 $1114 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,大于活性炭的 $871 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

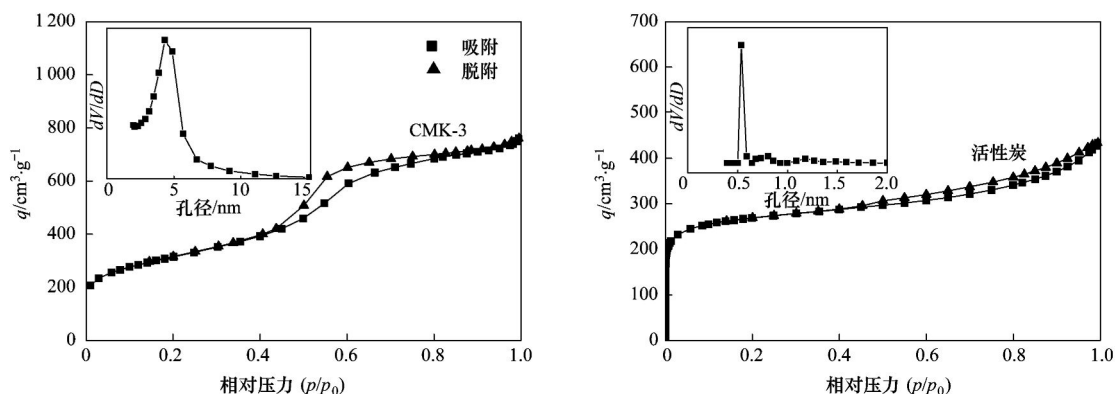


图 5 CMK-3 和活性炭的氮气吸附/脱附等温线及其孔径分布

Fig. 5 N_2 adsorption/desorption isotherm and pore size distribution of CMK-3 and AC

2.5 催化剂电催化氧化甲酸的活性

图 6 为 Pd/CMK-3 催化剂和 Pd/AC 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 溶液中的循环伏安曲线。其中电流数据均已标化为电流密度,可明显看到在约 0.2 V 处的甲酸氧化峰。电流密度为实测电流值与电极面积之比,本实验使用直径为 3 mm 的玻碳电极,电极面积约为 0.07 cm^2 。正扫过程中,在 Pd/CMK-3 催化剂的作用下,曲线在 0.22 V 处电流密度出现峰值,约 $26.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,较 Pd/AC 的催化氧化峰 $14.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 高出约 81.6%。可见,中孔炭负载 Pd 催化剂在催化氧化甲酸的初活

性上明显高于普通活性炭。由各项表征可知,CMK-3 比表面积、导电性均高于活性炭,CMK-3 上负载的 Pd 粒径更小,这些可能共同导致了 Pd/CMK-3 电催化甲酸的初活性高于 Pd/AC。

图 7 为 Pd/CMK-3 催化剂和 Pd/AC 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 溶液中的计时电流曲线,该实验在 0.2 V 下持续反应 1000 s,以测试催化剂电催化氧化甲酸的稳定性。从中可以看到,在前 100 s, Pd/CMK-3 的催化活性高于 Pd/AC,但随时间增加,两者差距逐渐缩小;在后 900 s,两者的电流密度基本相当,最后均衰减到不足 2

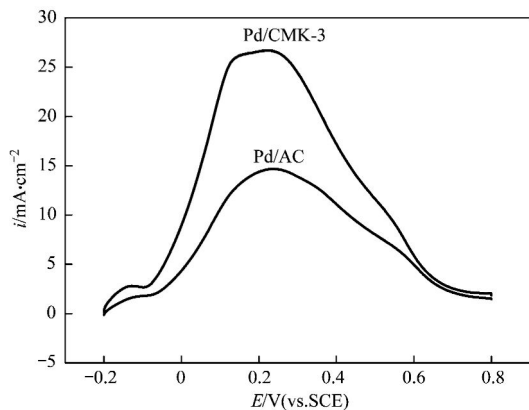


图 6 Pd/CMK-3 和 Pd/AC 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of the Pd/CMK-3 and Pd/AC in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ solutions

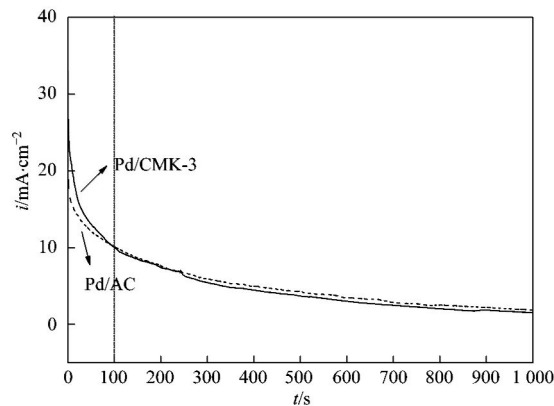


图 7 Pd/CMK-3 和 Pd/AC 在 0.2 V 下电催化氧化甲酸的计时电流曲线

Fig. 7 Chronoamperometric curves of the Pd/CMK-3 and Pd/AC at a given potentials of 0.2 V

$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 研究表明, Pd 粒子的粒径对催化剂的稳定性有重要影响, 并且在 Pd 催化氧化甲酸的过程中, 产生的毒性中间产物也会影响催化剂的稳定性^[26, 27]. 本实验中 2 种催化剂上 Pd 粒径均较小但相差不大, 经过一段时间后表面均吸附了大量毒性中间产物, 故而 100 s 后两者催化活性基本相同.

3 结论

(1) 以 SBA-15 为硬模板、蔗糖为炭源, 合成了催化剂载体 CMK-3. CMK-3 具有规整的中孔结构, 较大的比表面积($1\,114\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 较窄的孔径分布, 其最可几孔径为 4.5 nm, 且其导电性高于活性炭, 利于电催化的进行.

(2) 采用络合还原法制备了负载量为 20% 的 Pd/CMK-3 催化剂, Pd 颗粒粒径较小(4.2 nm), 分散均匀.

(3) 电化学测试表明, Pd/CMK-3 电催化甲酸的初始活性显著高于 Pd/AC. 其稳定性进一步提高后, 在电催化氧化甲酸等领域具有潜在应用价值.

参考文献:

- [1] Wang H, Wang J L. Electrochemical degradation of 4-chlorophenol using a novel Pd/C gas-diffusion electrode [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **77**(1-2): 58-65.
- [2] 张雁, 康天放, 鲁理平, 等. 自组装纳米金修饰玻碳电极检测亚硝酸根[J]. *环境科学*, 2011, **32**(4): 1127-2232.
- [3] 范经华, 范彬, 张忠国, 等. 多孔钛板负载 Pd 阴极电催化加氢还原水中五氯酚[J]. *环境科学*, 2006, **27**(8): 1586-1590.
- [4] Alcaide F, Álvarez G, Cabot P L, *et al.* Testing of carbon supported Pd-Pt electrocatalysts for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**(7): 4432-4439.
- [5] 蔡小波, 杨毅, 孙彦平, 等. 微生物燃料电池利用甘薯燃料乙醇废水产电的研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(10): 2512-2517.
- [6] Yu X W, Pickup P G. Novel Pd-Pb/C bimetallic catalysts for direct formic acid fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, **192**(2): 279-284.
- [7] Fang B Z, Kim M, Yu J S. Hollow core/mesoporous shell carbon as a highly efficient catalyst support in direct formic acid fuel cell [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **84**(1-2): 100-105.
- [8] Park I S, Lee K S, Choi J H, *et al.* Surface structure of Pt-modified Au nanoparticles and electrocatalytic activity in formic acid electro-oxidation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(51): 19126-19133.
- [9] Wang J Y, Kang Y Y, Yang H, *et al.* Boron-doped palladium nanoparticles on carbon black as a superior catalyst for formic acid electro-oxidation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(19): 8366-8372.
- [10] Liu Z L, Zhang X H, Hong L. Physical and electrochemical characterizations of nanostructured Pd/C and PdNi/C catalysts for methanol oxidation [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**(4): 925-928.
- [11] Wang Z B, Yuan G H, Zhou K, *et al.* Effect of pH value and temperatures on performances of Pd/C catalysts prepared by modified polyol process for formic acid electrooxidation[J]. *Fuel Cells*, 2011, **11**(2): 309-315.
- [12] Liang Y, Zhou Y, Ma J, *et al.* Preparation of highly dispersed and ultrafine Pd/C catalyst and its electrocatalytic performance for hydrazine electrooxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **103**(3-4): 388-396.
- [13] Zhu Y, Kang Y Y, Zou Z Q, *et al.* A facile preparation of carbon-supported Pd nanoparticles for electrocatalytic oxidation of formic acid [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, **10**(5): 802-805.
- [14] Zhang H X, Wang C, Wang J Y, *et al.* Carbon-supported Pd-Pt nanoalloy with low Pt content and superior catalysis for formic acid electro-oxidation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(14): 6446-6451.
- [15] 牛凤娟, 易清风. 纳米钯催化剂对甲醇的电催化氧化[J]. *电化学*, 2011, **17**(1): 67-72.
- [16] Lin Z, Ji L W, Woodroof M D, *et al.* Synthesis and electrocatalysis of carbon nanofiber-supported platinum by 1-AP functionalization and polyol processing technique [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(9): 3791-3797.
- [17] Liu Z L, Hong L, Tham M P, *et al.* Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, **161**(2): 831-835.
- [18] Ryoo R, Joo S H, Kruk M, *et al.* Ordered mesoporous carbons [J]. *Advanced Materials*, 2001, **13**(9): 677-681.
- [19] Sun Z P, Zhang X G, Tong H, *et al.* Sulfonation of ordered mesoporous carbon supported Pd catalysts for formic acid electrooxidation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **337**(2): 614-618.
- [20] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. *Science*, 1998, **279**(5350): 548-552.
- [21] Lee J S, Joo S H, Ryoo R. Synthesis of mesoporous silicas of controlled pore wall thickness and their replication to ordered nanoporous carbons with various pore diameters [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**(7): 1156-1157.
- [22] Sun Z P, Zhang X G, Tong H, *et al.* Poly (sodium-p-styrenesulfonate) assisted microwave synthesis of ordered mesoporous carbon supported Pd nanoparticles for formic acid electro-oxidation [J]. *Applied Surface Science*, 2009, **256**(1): 33-38.
- [23] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. *Physical Review B*, 2000, **61**(20): 14095-14107.
- [24] Bai J, Bo X J, Zhu D X, *et al.* A comparison of the electrocatalytic activities of ordered mesoporous carbons treated with either HNO_3 or NaOH [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, **56**(2): 657-662.
- [25] Yuan G, Keane M A. Role of base addition in the liquid-phase hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenol over $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Pd/C [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, **225**(2): 510-522.
- [26] 丁良鑫, 王士瑞, 郑小龙, 等. 炭载体改性对炭载 Pd 催化剂电催化性能的影响 [J]. *物理化学学报*, 2010, **26**(5): 1311-1316.
- [27] Wang X M, Xia Y Y. Synthesis, characterization and catalytic activity of an ultrafine Pd/C catalyst for formic acid electrooxidation [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, **54**(28): 7525-7530.

CONTENTS

Nutrient Dynamics over the Past 100 Years and Its Restoration Baseline in Dianshan Lake	LI Xiao-ping, CHEN Xiao-hua, DONG Xu-hui, <i>et al.</i> (3301)
Possibility of Total Dissolved Solid as one of Nutrient Baselines in Inner Mongolia-Xinjiang Plateau	XI Bei-dou, ZHANG Ya-li, XU Qiu-jin (3308)
Fluorescence Discrimination Technique for Phytoplankton Based on the Wavelet Analysis	ZHANG Cui, SU Rong-guo, SONG Zhi-jie, <i>et al.</i> (3314)
Analysis of Algae Bloom and Lake Surface Bright Temperature in Chaohu Lake Based on Remote Sensing Data	ZHANG Hong, HUANG Yong, LI Kun (3323)
Case Study on Groundwater Health Risk Assessment and Remediation Strategy Based on Exposure Pathway	JIANG Lin, ZHONG Mao-sheng, JIA Xiao-yang, <i>et al.</i> (3329)
Pollution Assessment in the Intertidal Zone of Beibu Gulf Using Multi-biomarker Pollution Index	DU Xiu-ping, MENG Fan-ping, WANG Zhi-feng, <i>et al.</i> (3336)
Estimation of the Flux of Inorganic Nitrogen Flowing into the East China Sea	WU Jia-lin, FANG Qian, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (3344)
Effects of Ocean Acidification on Growth, Phosphate and Nitrate Uptake of Macroalgae	YU Juan, ZHANG Yu, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (3352)
Forms and Distributions of Particulate Phosphorus in the Surface Sediments of North Yellow Sea	MENG Jia, YAO Qing-zhen, CHEN Hong-tao, <i>et al.</i> (3361)
Influence of Dredging on Sediment Resuspension and Phosphorus Transfer in Lake; A Simulation Study	YU Ju-hua, ZHONG Ji-cheng, ZHANG Yin-long, <i>et al.</i> (3368)
Transportation and Sources of the Suspended Particle in a Karst Spring During a Storm Event	YANG Ping-heng, LIU Zi-qi, HE Qiu-fang (3376)
Comparison of Trophic Status Analysis of the Daning River Within the Three Gorges Reservoir Before and After Experimental Impoundment	ZHANG Jia-lei, ZHENG Bing-hui, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (3382)
Nitrogen and Phosphorus Loss in Different Land Use Types and Its Response to Environmental Factors in the Three Gorges Reservoir Area	ZENG Li-xiong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (3390)
Research on Stormwater Runoff Quality of Mountain City by Source Area Monitoring	LI Li-qing, SHAN Bao-qing, ZHAO Jian-wei, <i>et al.</i> (3397)
Occurrence Form and Ecological Effect of Selenium in Soil and Surface Water of Kailuan Coalfield of Tangshan	ZHANG Xiu-zhi, MA Zhong-she, WANG Yin-nan, <i>et al.</i> (3404)
Distribution of Arsenic in Surface Water in Tibet	WANG Ming-guo, LI She-hong, WANG Hui, <i>et al.</i> (3411)
Spatial and Temporal Distribution of Trace Elements in Surface Water in the Xilin River Basin	XUE Li-yang, WU Jin-kui, ZHANG Ming-quan, <i>et al.</i> (3417)
Concentration Characteristics and Ecological Risk of Persistent Organic Pollutants in the Surface Sediments of Tianjin Coastal Area	LU Xiao-xia, ZHANG Shu, CHEN Chao-qi, <i>et al.</i> (3426)
Distribution, Sources and Ecological Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyl in Sediments from Songhua River Basin	NIE Hai-feng, ZHAO Chuan-dong, LIU Ying-han, <i>et al.</i> (3434)
Distributions of Matrix-Bound Phosphine in Surface Sediments of the Yangtze Estuary	LI Tao, HOU Li-jun, LIU Min, <i>et al.</i> (3443)
Geochemical Characteristics of Nitrogen in Core Sediments from Sishili Bay, China	YANG Yu-wei, GAO Xue-lu, LI Pei-miao (3449)
Composition of <i>n</i> -Alkanes in Soils of the Yellow River Estuary Wetlands and Their Potential as Organic Matter Source Indicators	YAO Peng, YIN Hong-zhen, YAO Qing-zhen, <i>et al.</i> (3457)
Study on the Degradation and Transformation of Nonylphenol in Water Containing Algae	PENG Zhang-e, FENG Jin-mei, HE Shu-ying, <i>et al.</i> (3466)
Degradation of Orange IV Dye Solution Catalyzed by Fe(NO ₃) ₃ ·(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ Modified GAC in the Presence of H ₂ O ₂	ZHANG Ying-jie, XU Shu-fen, LIAO Xia, <i>et al.</i> (3473)
Synthesis, Characterization and Electrocatalytic Performance of Pd/CMK-3 for Formic Acid Oxidation	HUAN Zhong-ke, ZONG En-min, WEI Dan, <i>et al.</i> (3479)
Research of Controlling Condition for Aeration Stabilization Pond Dealing with Sanitary Waste of Countryside	LI Huai-zheng, YAO Shu-jun, XU Zu-xin, <i>et al.</i> (3484)
Pilot-Scale Study on Treatment of Municipal Sewage by Moving-Bed Biofilm Reactor with the Hydrophobically Modified Polyurethane Cubes as Biofilm Carriers	WANG Yu-xiao, KONG Xiu-qin, FENG Quan, <i>et al.</i> (3489)
Variation Characteristics of Relative Molecular Mass of Different Fractions of Dissolved Organic Matter from Landfill Leachate During Photocatalytic Degradation	JIA Chen-zhong, WANG Yan-xin, ZHANG Cai-xiang (3495)
Mechanism of Nitrogen Removal by Partial Nitrification-Denitrification Biological Filter	SUN Ying-xue, XU Dong, TIAN Yuan, <i>et al.</i> (3501)
Performance Stability of CANON Reactor and Temperature Impact	FU Kun-ming, ZHANG Jie, CAO Xiang-sheng, <i>et al.</i> (3507)
Denitrifying Phosphorus Removal in a Modified University of Cape Town (MUCT) Process Treating Domestic Wastewater Under Nitrification and Nitritation	ZENG Wei, WANG Xiang-dong, ZHANG Li-dong, <i>et al.</i> (3513)
Study on the Stratification Components of Extracellular Polymeric Substances (EPS) in Activated Sludge and Their Variation Characteristics in Physicochemical Properties	YUAN Dong-qin, WANG Yi-li (3522)
Influence of Organic Loading Rate on the Start-up of a Sequencing Airlift Aerobic Granular Reactor	LIU Meng-yuan, ZHOU Dan-dan, GAO Lin-lin, <i>et al.</i> (3529)
Degradation Kinetics of Naphthalene by Anaerobic Sludge and Analysis of the Bacterial Biodiversity	CAO Xin-kai, YANG Qi, HAO Chun-bo (3535)
Sorption of 17 β -estradiol to Soils and Sediment and Influence of Pig Manure DOM	ZHANG Feng-song, LI Yan-xia, HUANG Ze-chun, <i>et al.</i> (3542)
Sorption Isotherms and Sorption Thermodynamics of Faecal Sterols on Offshore Sediment	ZHANG Xiao-lei, XUE Wen-ping, XU Heng-zhen, <i>et al.</i> (3547)
Research on the Characteristic of Toluene Migration and Distribution in Fluvio-Aquic Soil and Its Simulation Using STOMP Model	HAN Chun-mei, RAN Juan, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (3554)
Predicting the Cadmium Bioavailability in the Soil of Sugarcane Field Based on the Diffusive Gradients in Thin Films with Binding Phase of Sodium Polycrylate	WANG Fang-li, SONG Ning-ning, ZHAO Yu-jie, <i>et al.</i> (3562)
<i>In Situ</i> Immobilization of Pb and Cd in Orchard Soil Using Soil Ameliorants	TANG Min, ZHANG Jin-zhong, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3569)
Health Assessment of Heavy Metals in Roadside Soils at Different Operation Time; A Case Study of Zhengzhou-Shangqiu Section Along the Lianyungang-Horgas Highway	GU Lei, TONG Zhi-qi, SONG Bo, <i>et al.</i> (3577)
Amelioration Effects of Wastewater Sludge Biochars on Red Soil Acidity and Their Environmental Risk	LU Zai-liang, LI Jiu-yu, JIANG Jun, <i>et al.</i> (3585)
Effect of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on the Vertical Distribution of Denitrifying Genes in River Sediments	WU Yan-yang, WU Qun-he, HUANG Shan, <i>et al.</i> (3592)
Role of Layered Double Hydroxide (LDH) in the Protection of Herring Testis DNA from Heavy Metals	TANG Yi-ni, WU Ping-xiao, ZHU Neng-wu (3598)
Mineralogical Characteristics of Biogenic Schwertmannite Amended with Different Pretreatment Methods and the Effects on As(Ⅲ) Absorption	LIANG Jian-ru, LI Zhe-ying, LIU Fen-wu, <i>et al.</i> (3606)
Mechanism of Heavy-Metal Tolerance in <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ZGKD2	ZHANG Yu-xin, WANG Jiao, CHAI Tuan-yao, <i>et al.</i> (3613)
Isolation, Degradation Characteristics of a 1,2-Dichloroethane-Degrading Strain	WANG Xiao-chun, CHEN Dong-zhi, JIN Xiao-jun, <i>et al.</i> (3620)
Isolation and Degradation Characteristics of PCB-degrading Strain	SHI Shun-yan, FENG Liu, GONG Ji (3627)
Preliminary Study on the Changes of Bacterial Community Structure in Qingcaosha Reservoir During Water Storage Period	PENG Qing, XIE Bing, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3634)
N ₂ O Exchange Fluxes from Wheat-Maize Crop Rotation System in the North China Plain	PEI Shu-wei, ZHANG Yuan-yuan, LIU Jun-feng, <i>et al.</i> (3641)
Analysis of the Impact of Two Typical Air Pollution Events on the Air Quality of Nanjing	WANG Fei, ZHU Bin, KANG Han-qing, <i>et al.</i> (3647)
Pollution Characteristics of VOCs in Ambient Air of Ji'nan City in Summer	LIU Ze-chang, ZHANG Fan, HOU Lu-jian, <i>et al.</i> (3656)
Effects and Mechanism of Catalytic Decomposition of Ozone by Activated Carbon	LIU Hai-long, ZHANG Zhi-ye, ZHANG Zhong-ming, <i>et al.</i> (3662)
Effect of Elevated O ₃ on the Arbuscular Mycorrhizal (AM) Structure and Glomalin Production in Two Genotypes of Snap Bean	WANG Peng-teng, DIAO Xiao-jun, WANG Shu-guang (3667)
Effect of Exogenous Calcium on the Activities of Antioxidative Protective Enzymes in Ectomycorrhizal Fungi Under Aluminum Stress	WANG Ming-xia, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3675)
Mercury Pollution in Cricket in Different Biotopes Suffering from Pollution by Zinc Smelting	ZHENG Dong-mei, LI Xin-xin, LUO Qing (3680)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年10月15日 33卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 10 Oct. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行