

酸性体系中 Pd/PPy/foam-Ni 电极电化学还原三氯甲烷

孙治荣¹, 葛慧¹, 胡翔², 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 100124; 2. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要:在沉积电流密度 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 沉积时间 40 min 条件下, 通过电沉积方法制备 Pd/PPy/泡沫镍(foam-Ni)电极, 以 Pd/PPy/foam-Ni 电极为阴极研究酸性体系中三氯甲烷的电化学还原脱氯, 实验在室温条件下进行. 采用循环伏安法对电极进行测试, Pd/PPy/foam-Ni 电极在 -500 mV (vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) 左右获得很大的氢吸附峰电流值, 峰电流值为 -100 mA . 扫描电镜(SEM)分析表明, 聚吡咯的引入改变了 Pd 在电极表面的沉积形态, 使电极表面具有很好的空间延伸性. 在酸性体系中进行 Pd/PPy/foam-Ni 电极对三氯甲烷的电化学还原脱氯实验, 结果表明, 综合考虑三氯甲烷去除率及脱氯过程电流效率, 在保证脱氯过程电流效率为 44.17% 的条件下, 三氯甲烷的去除率为 49.23%, 此时最佳脱氯电流密度为 $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 最佳脱氯时间为 180 min, 实现了在酸性水溶液体系中, 低初始浓度三氯甲烷较好的脱氯效果.

关键词: 聚吡咯; Pd/PPy/foam-Ni 电极; 三氯甲烷; 电催化加氢脱氯

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)02-0439-06

Electrochemically Reductive Dechlorination of Chloroform by Palladium/Polymeric Pyrrole Film/Foam-Nickel Composite Electrode in Acidic System

SUN Zhi-rong¹, GE Hui¹, HU Xiang², PENG Yong-zhen¹

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Palladium/polymeric pyrrole film/foam-nickel (Pd/PPy/foam-Ni) composite electrode were prepared by the electrodeposition method with the electrodeposition current density of $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ and the electrodeposition time of 40 min. Electrochemical reductive dechlorination of chloroform in acidic system was investigated using the Pd/PPy/foam-Ni electrode at ambient temperature. The electrochemical deposition behaviors of Pd/PPy/foam-Ni electrode were studied by means of cyclic voltammetry (CV). Cyclic voltammetry results reveal that the large hydrogen adsorption peak current of -100 mA on Pd/PPy/foam-Ni electrode was obtained at about -500 mV (vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$). SEM micrographs show that the addition of polymeric pyrrole changed the distributing configuration of Pd microparticles on the electrode and Pd/PPy/foam-Ni electrode possessed a good spatial extension. Chloroform dechlorination experimentes were conducted in acid system. Dechlorination experimental results indicate that, with the integrated analysis of removal efficiency and current efficiency, with the high current efficiency of 44.17%, the removal efficiency of chloroform on Pd/PPy/foam-Ni electrode was 49.23%, under the optimum conditions of the dechlorination current density of $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ and the dechlorination time of 180 min. In acid aqueous solution, with low initial concentration of chloroform, the results of dechlorination experiment were preferable.

Key words: polymeric pyrrole; Pd/PPy/foam-Ni electrode; chloroform; electrocatalytic hydrodechlorination

氯化消毒自 1908 年问世以来, 为杀灭水中微生物、防止疾病的传染, 发挥了重大的作用. 然而, 随着科学技术的发展和分析技术的提高, 人们在饮用水中测出了一系列对人体有害的氯代有机消毒副产物, 如三氯甲烷、氯乙酸及少量的氯酚等, 其含量均超出了原水^[1]. 实验证明, 三氯甲烷对人体及动物具有致癌、致畸和致突变作用, 它给人们带来的潜在威胁已引起国内外普遍关注^[2,3], 因此去除水中氯代有机化合物成为研究热点. 近年发展起来的电催化加氢脱氯技术为水中氯代有机化合物的处理提供了一条新的途径^[4~8].

电催化加氢脱氯反应在常温常压下即可进行, 反应器简单, 选择性好, 可有效降低氯代有机物的毒

性^[9,10]. 其反应机制^[11~13]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, 氯代有机化合物中的氯元素变成离子, 氯代有机化合物变成母体烃类, 以达到无毒或低毒的目的.

Chen 等^[14]用 Pd/MoO_x/GC 复合电极对 4-氯苯酚进行电催化还原脱卤, 当电流密度为 $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 脱氯率为 91%, 电流效率为 10.5%. 杨波等^[15]用 Pd

收稿日期: 2008-03-06; 修订日期: 2008-05-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(50878004); 北京市教育委员会科技计划项目(JC005013200802); 北京市留学人员科技活动择优项目(20080036); 北京市属市管高等学校人才强教计划项目(J2005013200801)

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

修饰 Ti 电极对 2,4,5-PCB 进行脱氯研究, Pd 负载量为 $3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 阴极为 3 层电极板, 电解 9 h 后 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 2,4,5-PCB 的去除率达 96.2%, 而主要还原产物为联苯, 其产率为 89.6%, 电流效率介于 11.3% ~ 33.0% 之间. 为增加氯代有机物的溶解度, 提高初始浓度以提高氯代有机物的去除率及脱氯过程的电流效率, 在脱氯过程中加入表面活性剂或有机溶剂增溶, 得到了很好的脱氯效果. 如 Zhang 等^[16]以双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)为表面活性剂, 酞菁锌(ZnPc)为媒质, 在薄层状微乳溶液以及双连续微乳溶液中实现了多氯联苯(PCBs)的有效脱氯. Jalil 等^[17]在乙腈溶液中以萘为介质电化学还原降解 1,3-二氯酚和 1,2,4-三氯酚, 实现了完全脱氯. Kulikov 等^[18]用碳布电极代替传统 Hg、Pb 电极, 通过 Pd 负载修饰, 进行甲醇体系中 1,2,3,5-四氯苯的脱氯实验, 当 Pd 负载量达到 16% 时, 可完全脱氯. 但是, 有机溶剂或表面活性剂的加入对脱氯的后续处理造成困难, 因此, 在不添加表面活性剂及有机溶剂的情况下, 对水溶液中低初始浓度的氯代有机化合物的电化学还原脱氯进行研究显得非常重要, 可为水中氯代有机物的无毒无害化降解奠定基础.

吡咯是近几十年发展起来的新兴导电高分子材料, 其兼具高分子材料、半导体材料和金属材料的优点^[19]. 许多高分子导体的多孔结构和高比表面使它们成为电催化反应催化剂载体的新材料. 用电化学方法制备的聚吡咯膜(polypyrrole)具有很好的环境稳定性及优良的导电性能, 易于电化学聚合成膜^[20, 21]. 聚吡咯载体具有分散金属催化剂颗粒并降低其凝聚程度, 同时影响金属颗粒的电子效应, 改变其化学吸附和催化性能的作用.

本实验拟通过制备电催化活性高的多孔性电极来提高水溶液介质中低浓度三氯甲烷的电化学还原脱氯效率.

实验以多孔性结构的泡沫镍为基体材料, 引入导电高分子聚合物——聚吡咯(PPy)后, 再进行 Pd 的修饰, 制备 Pd/PPy/foam-Ni 电极, 对水溶液中低浓度三氯甲烷进行电化学还原脱氯研究. 综合考虑三氯甲烷的去除率及脱氯过程中的电流效率, 确定三氯甲烷电化学还原脱氯的最佳脱氯电流密度及最佳脱氯时间.

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

氯化钯、浓硫酸(98%)、丙酮、三氯甲烷, 以上试

剂均为分析纯, 由北京化工厂提供; 吡咯(Sigma-Aldrich Advancing Science Company); 泡沫镍(foam-Ni), 有色金属研究总院提供, 孔径为 90PPI(point per inch), 面密度为 $400 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \pm 30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$; 铂片(Pt, 深圳市融联兴电源材料有限公司); 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, Princeton Applied Research); 扫描电镜(SEM, 6500F 型, JEOL 日本电子); 气相色谱仪(GC7890 型, 上海天美仪器有限公司)配 FID 检测器. 实验用水均采用二次蒸馏水.

1.2 实验部分

1.2.1 电极制备

泡沫镍分别在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸中酸洗、在丙酮、二次蒸馏水中超声波振荡 10 min 然后烘干. 由于吡咯的聚合是氧化反应, 因此以表面清洗干净的泡沫镍为阳极, 铂片为阴极, 以水为溶剂, 配制含有吡咯及硫酸的溶液作为电解液, 在沉积电流密度为 $2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 沉积时间为 20 min 的条件下, 电沉积制得 PPy/foam-Ni 电极. 在 $22.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PdCl_2 沉积液中, 以 PPy/foam-Ni 电极为阴极, Pt 片为阳极, 在沉积电流密度 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 沉积时间 40 min 时, 电沉积制得 Pd/PPy/foam-Ni 电极. 所有电沉积实验均采用直流稳流电源, 在恒电流条件下进行. 电沉积实验过程中保持泡沫镍浸入面积固定($0.8 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm} \times 0.15 \text{ cm}$, 几何面积为 2.0 cm^2).

1.2.2 电化学还原脱氯实验

实验装置为自制 H 型电解槽, 电解槽的阴极室和阳极室由阳离子交换膜(Nafion 327, Dupont 公司)隔开, 以避免 Cl^- 在阳极表面被氧化成 Cl_2 影响实验进行. 阴阳极室的容积均为 100 mL. 阴极为 Pd/PPy/foam-Ni 电极, 阳极为 Pt 片电极. 阴极室电解液为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液与 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三氯甲烷的混合溶液, 阳极室电解液为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 水溶液, 装置密封良好. 电解过程中阴极室采用磁力搅拌以减少阴极溶液在电解过程中的浓差极化. 所有电解实验均在恒电流条件下进行.

1.2.3 分析方法

对电极进行循环伏安测试. 电化学工作站采用三电极体系, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 电极为参比电极, Pt 片电极为辅助电极, 所制备的 Pd/PPy/foam-Ni 电极为研究电极, 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中进行循环伏安扫描, Pd/PPy/foam-Ni 电极浸入面积为 2.0 cm^2 , 电压

扫描范围为 $-700 \sim 700$ 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 以去除其中的溶解氧, 然后以 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 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表征. 产物测定采用顶空气相色谱 FID 检测器检测, 以保留时间定性, 峰面积外标法定量, 色谱柱为 SE-54 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$), 柱温 80°C , 检测器温度 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. 所有实验用水均采用二次蒸馏水.

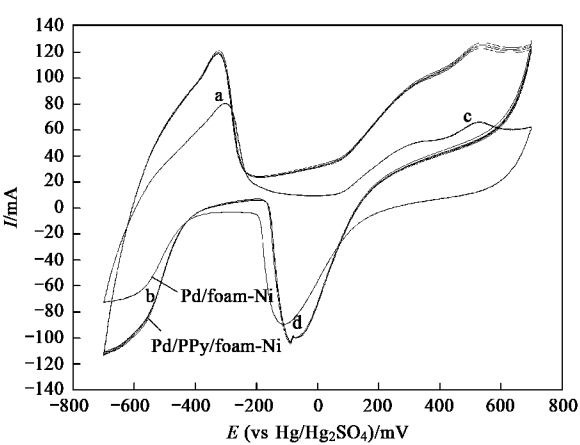
2 电极性能测试

2.1 Pd/PPy/foam-Ni 电极循环伏安测试

图 1 所示为 Pd/PPy/foam-Ni 电极与 Pd/foam-Ni 电极(制备条件与 PPy/foam-Ni 电极上沉积 Pd 的条件相同)的循环伏安测试结果. 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. 循环伏安扫描时, 出现如图 1 所示 4 个峰(a、b、c、d), a、b 峰分别为氢的氧化、还原峰, c、d 峰分别为氧的氧化、还原峰. 氢的析出电位在 -500 mV 左右, 发生反应: $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}$. 生成的 H 会吸附在电极表面, 电极表面吸附的氢越多, 电极循环伏安曲线中 -500 mV 左右的氢吸附峰电流值越大. 根据电催化加氢还原脱氯反应机制可知, 电极表面氢吸附能力越强, 电化学还原脱氯潜能越大, 因此以电极循环伏安曲线中氢的吸附峰电流值作为衡量电极氢吸附能力的评价参数. 由图 1 可以看出, Pd/PPy/foam-Ni 电极在 -500 mV (vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) 获得氢吸附峰电流值高达 -100 mA, 而 Pd/foam-Ni 电极氢吸附峰电流值仅为 -60.53 mA. 此结果表明, 吡咯的加入使 Pd/PPy/foam-Ni 电极具有比 Pd/foam-Ni 电极更好的氢吸附性能, 即 Pd/PPy/foam-Ni 电极表面具有比 Pd/foam-Ni 电极表面更强的吸附氢原子能力. 因此, Pd/PPy/foam-Ni 电极具有比 Pd/foam-Ni 电极更好的电催化性能, 进而在脱氯过程中 Pd/PPy/foam-Ni 电极具有更大的脱氯潜能.

2.2 Pd/PPy/foam-Ni 电极的扫描电镜表征

图 2 所示为 Pd/foam-Ni 电极、Pd/PPy/foam-Ni 电极、PPy/foam-Ni 电极及 foam-Ni 基体的扫描电镜图. 图 2(a)所示为 Pd/foam-Ni 电极(制备条件与 PPy/foam-Ni 电极上沉积 Pd 的条件相同)的扫描电镜图. 从中可见, 在泡沫镍上直接电沉积 Pd 得到的 Pd 膜厚度不均匀, 并且在电极表面有钯膜开裂的现象. 图



电压范围: $-700 \sim 700$ mV ; 扫描速率: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$;
支持电解质: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4

图 1 Pd/PPy/foam-Ni 与 Pd/foam-Ni 电极循环伏安图

Fig.1 CV curves of Pd/PPy/foam-Ni and Pd/foam-Ni electrodes

2(b)为 Pd/PPy/foam-Ni 电极的扫描电镜图, 从中可以看到 Pd 均匀地沉积在 PPy/foam-Ni 上, 表面致密, 呈凹凸状. 从图 2(b)左下角插入的高放大倍数(1 万倍)的扫描电镜图中可以看到电极表面呈绒状, 具有很大的空间延伸性. 为更好地说明吡咯对 Pd 的沉积作用, 对 PPy/foam-Ni 电极及 foam-Ni 基体的表面也进行扫描电镜图表征, 见图 2(c)与 2(d). 从图 2(c)可以看到 PPy 膜在 foam-Ni 的表面呈均一的褶皱凸起, 而从图 2(d)可以看到 foam-Ni 基体表面相对比较平坦. 由 PPy/foam-Ni 电极与 foam-Ni 基体的扫描电镜图对比可知, 在 foam-Ni 基体上负载的吡咯膜使电极的表面积显著增加, 同时由 Pd/foam-Ni 电极与 Pd/PPy/foam-Ni 电极扫描电镜图的对比可知, 吡咯对 Pd 颗粒在电极表面的分散起了很大作用.

由以上结果可知, 在泡沫镍表面电沉积的聚吡咯不仅增大了基体电极的比表面积, 而且在沉积了聚吡咯的泡沫镍表面电沉积 Pd 得到的 Pd 膜比直接在泡沫镍上电沉积 Pd 得到的 Pd 膜更加均匀致密. 电极的表面特征得到了很大的改善, 增加了电极表面的催化位点, 更有利于电极对氢的吸附, 增强电极电催化性能, 进而为提高对三氯甲烷的去除提供了更大的可能.

3 结果与讨论

脱氯实验在酸性体系中进行, Pd/PPy/foam-Ni 电极为工作电极, 以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 水溶液为支持电解质, 分别考察脱氯电流密度和脱氯时间对三氯甲烷去除率及脱氯过程电流效率的影响.

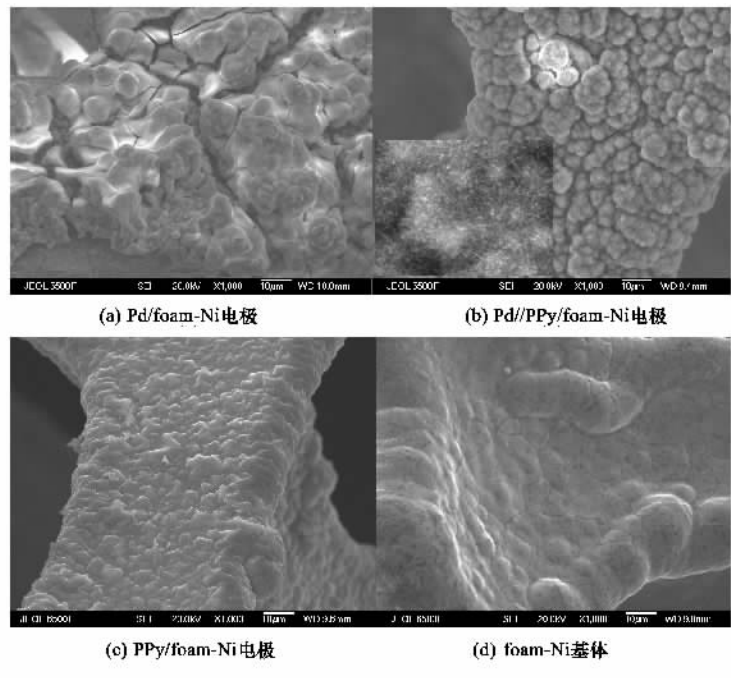


图 2 Pd/foam-Ni 电极、Pd/PPy/foam-Ni、PPy/foam-Ni 电极及 foam-Ni 基体的电镜图

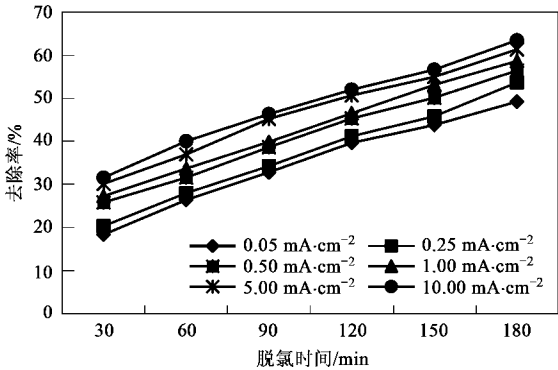
Fig.2 SEM images of Pd/foam-Ni, Pd/PPy/foam-Ni, PPy/foam-Ni electrodes and foam-Ni substrate

3.1 脱氯电流对脱氯的影响

在酸性体系中,考察不同脱氯电流密度、不同脱氯时间下 Pd/PPy/foam-Ni 电极对三氯甲烷电化学还原脱氯情况,其去除率见图 3. 从中可以看出,当脱氯电流为 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,脱氯时间为 180 min 时,酸性体系中 Pd/PPy/foam-Ni 电极对三氯甲烷的最大去除率为 63.49% . 在实验所考察的脱氯时间范围内($30\sim180\text{ min}$),三氯甲烷的去除率随脱氯电流密度的增加($0.05, 0.25, 0.5, 1.0, 5, 10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)三氯甲烷的去除率略有提高. 如在脱氯时间为 180 min 时,

脱氯电流密度由 $0.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $0.25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,三氯甲烷的去除率增加 4.4% . 脱氯电流密度由 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,三氯甲烷的去除率仅增加 2% . 而电流密度由 $0.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 逐渐增加到 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,三氯甲烷总的去除率增加也不超过 14% ,即三氯甲烷去除率增加的百分比远小于电流密度增加的百分比,因此大电流密度条件下进行脱氯显然造成了电能的很大浪费.

图 4 为不同脱氯电流密度、不同脱氯时间 Pd/PPy/foam-Ni 电极对三氯甲烷脱氯过程中电流效率的变化趋势图. 从中可见,在脱氯电流密度为 $0.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,脱氯时间为 30 min 时,电流效率最大,高达 98.73% . 在本实验所考察的脱氯时间范围内($30\sim180\text{ min}$),随着脱氯电流密度的增加, Pd/PPy/foam-Ni 电极对三氯甲烷脱氯过程中电流效率降低. 从图 4 中可以看出,脱氯 30 min 时,以 $0.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的脱氯电流密度进行脱氯,电流效率为 98.73% ,而脱氯电流密度为 $0.25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,电流效率仅为 21.86% ,且脱氯时间在 $30\sim180\text{ min}$ 范围内,脱氯电流密度从 $0.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $0.25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,电流效率均迅速降低;脱氯电流密度从 $0.25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,电流效率呈缓慢下降的趋势. 由图 4 还可知,在相同的脱氯电流密度条件下,



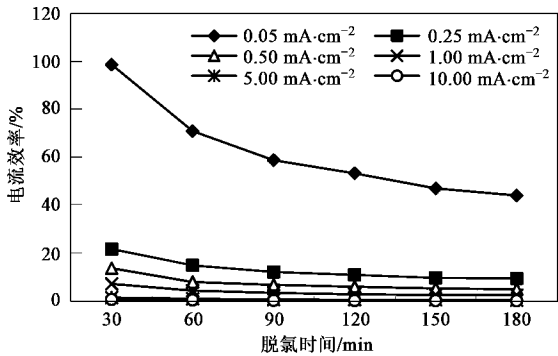
支持电解质: $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液,

电极: Pd/PPy/foam-Ni 电极

图 3 不同脱氯电流密度不同脱氯时间 CHCl_3 的去除率

Fig.3 Removal efficiency of chloroform at different electrolysis current densities and time

随着脱氯时间的延长,脱氯过程电流效率也呈现下降趋势.脱氯 180 min 时,在脱氯电流密度为 $0.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下,电流效率降为 44.17%,但仍比其它脱氯电流密度条件下的电流效率高.



支持电解质: $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液,

电极: Pd/PPy/foam-Ni 电极

图 4 不同脱氯电流密度不同脱氯时间的电流效率

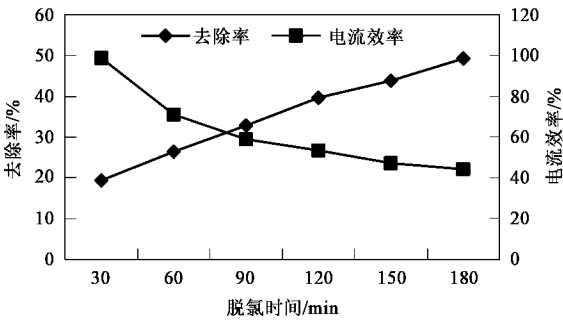
Fig.4 Current efficiencies of dechlorination on Pd/PPy/foam-Ni electrode at different dechlorination current densities and time

综合以上结果,在本实验研究范围内, Pd/PPy/foam-Ni 电极对三氯甲烷进行脱氯时宜选择脱氯电流密度为 $0.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 因为 $0.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的脱氯电流密度已能满足催化还原脱氯过程中电子传递的需要,继续增加电流密度并不能起到明显的提高脱氯效果的作用,反而使电流效率急剧降低. 因为根据电催化氢解反应原理,电极表面所吸附氢的多少主要由发生电化学反应时的电流或电压控制,在污染物浓度一定的情况下,增加脱氯电流密度,电子转移速度加快,使得生成活泼氢并吸附在电极表面的反应速度加快,这有利于加氢脱氯反应的进行,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,导致电流效率降低. 因此,综合考虑去除率和脱氯过程中的电流效率这 2 个因素,可认为在酸性条件下 Pd/PPy/foam-Ni 电极电化学还原脱氯的最佳电流密度为 $0.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

3.2 脱氯时间对脱氯的影响

图 5 为在最佳脱氯电流密度 $0.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,三氯甲烷的去除率及电流效率随脱氯时间的变化曲线. 从中可以看出随着时间的延长,三氯甲烷的去除率呈增长趋势. 当溶液中污染物浓度高时,污染物在电极表面的吸附占位比较充分,污染物的迁移不会成为加氢脱氯反应的控制步骤^[22],但本实验研究的是水中低浓度三氯甲烷的去除,污染物在电极表面的吸附占位不充分,因此三氯甲烷由溶液内部向电

极表面的迁移过程将成为脱氯反应的控制步骤; 另外,根据电催化加氢脱卤反应机制,电极需要具备很好的吸附氢原子的性能,因此电极表面氢原子吸附能力也会成为脱氯反应进行的控制步骤. 延长脱氯时间,溶液中的三氯甲烷有更充足的迁移时间迁移到电极的表面发生加氢脱氯反应. 同时,随着脱氯时间的延长,电极对氢原子的吸附量增多,催化剂的反应活性位可得到充分的利用. 因此,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. 由图 5 还可看出,随着脱氯时间的延长电流效率呈下降趋势. 因为随着脱氯时间的延长,反应器中三氯甲烷的浓度降低,致使电流不能得到充分利用,进而导致电流效率降低,文献 [23~25] 中也得出污染物的浓度降低可以导致电流效率下降的结论. 当脱氯时间达 180 min 时,电流效率从脱氯 30 min 时的 50% 下降到 44.17%,但电流效率相差不到 6%,而此时三氯甲烷的去除率却增加了 30% 左右,即随着脱氯时间的延长,三氯甲烷的去除率显著增加,电流效率缓慢降低. 因此,综合考虑三氯甲烷的去除率及脱氯过程中的电流效率这 2 个因素,可认为脱氯时间为 180 min 合适.



支持电解质: $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液

电极: Pd/PPy/foam-Ni 电极 电流密度: $0.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

图 5 CHCl_3 去除率及电流效率与脱氯时间的关系

Fig.5 Effects of electrolysis time on removal efficiency of chloroform and current efficiency

4 结论

通过恒电流电沉积的方法制备 PPy/foam-Ni 电极,以 PPy/foam-Ni 电极为基体,在 $22.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PdCl_2 沉积液中恒电流条件下负载钯,沉积电流密度为 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,沉积时间为 40 min,最终制得 Pd/PPy/foam-Ni 电极. 对 Pd/PPy/foam-Ni 电极进行循环伏安测试,结果表明, Pd/PPy/foam-Ni 电极在 -500 mV (vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) 左右获得氢吸附峰值高达 -100 mA . 扫

描电镜分析 Pd/foam-Ni 电极、Pd/PPy/foam-Ni 电极、PPy/foam-Ni 电极及 foam-Ni 基体的表面形态,聚吡咯的加入显著增大了泡沫镍的比表面积,且改变了 Pd 的沉积形态. Pd/PPy/foam-Ni 电极表面的 Pd 膜均匀致密,呈绒状,空间延伸性很好. 在酸性体条件下进行 Pd/PPy/foam-Ni 电极对三氯甲烷的脱氯实验,综合考虑三氯甲烷的去除率和脱氯过程中的电流效率,最佳脱氯电流密度为 $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,最佳脱氯时间为 180 min,此时三氯甲烷的去除率为 49.23%,电流效率达 44.17%. 实验结果表明,聚吡咯修饰的泡沫镍载钯催化电极对三氯甲烷有良好的电催化加氢脱氯性能,具有一定的实用性,为饮用水中氯代消毒副产物的去除提供了科学依据.

参考文献:

- [1] 马莹莹,沈幸,龚慧娟,等. 饮用水氯化消毒新副产物的研究[J]. 南京大学学报,2007,43(4):365-371.
- [2] 岳舜琳. 水质污染与水的致突变性[J]. 净水技术,2003,22(2):1-3.
- [3] Franco G, Luca V, Luca T, *et al.* Pilot-plant photomineralization of dichloromethane and tetrachloroethene in aqueous solution by photocatalytic membranes immobilizing titanium dioxide and photopromoters [J]. *Chemosphere*, 1996, 33(8):1531-1542.
- [4] Chen G, Wang Z Y, Yang T, *et al.* Electrocatalytic Hydrogenation of 4-chlorophenol on the Glassy Carbon Electrode Modified by Composite Polypyrrole/Palladium Film [J]. *J Phys Chem*, 2006, 110(10):4863-4868.
- [5] Casella I G, Contursi M. Electrocatalytic reduction of chlorophenoxy acids at palladium-modified glassy carbon electrodes [J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(24):7028-7034.
- [6] Yang B, Yu G, Huang J. Electrocatalytic Reductive Dechlorination of 2,4,5-PCB in Aqueous Solution by Palladium-Modified Titanium Mesh as the Cathode [J]. *Acta Phys-Chim Sinica*, 2006, 22(3):306-311.
- [7] Dabo P, Cyr A, Laplante F, *et al.* Electrocatalytic dehydrogenation of pentachlorophenol to cyclohexanol [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(7):1265-1268.
- [8] 帅丹蒙,杨波,余刚. 增溶剂对 Pd/ACF 电极电还原水相中的 2,4,5-PCB 脱氯的影响[J]. 环境化学,2007,26(4):457-460.
- [9] Kumiko M, Yoichi K, Masatoshi M. Electrochemical reduction of organohalogen compound by noble metal sintered electrode [J]. *Chemosphere*, 2004, 56(2):187-193.
- [10] 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.
- [11] Bonin P M L, Edwards P, Dorin B, *et al.* Catalytic and electrocatalytic hydrogenolysis of brominated diphenylethers [J]. *Chemosphere*, 2005, 58(7):961-967.
- [12] 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]. *Electrochim Acta*, 2004, 50(4):933-937.
- [13] Cheng I F, Fernando Q, Korte N. Electrochemical Dechlorination of 4-chlorophenol to Phenol [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(4):1074-1078.
- [14] Chen G, Wang Z Y, Xia D G. Electrochemically Codeposited Palladium/Molybdenum Oxide Electrode for Electrocatalytic Reductive Dechlorination of 4-chlorophenol [J]. *Electrochem Commun*, 2004, 6(3):268-272.
- [15] 杨波,余刚,黄俊. Pd 修饰 Ti 电极对水相中 2,4,5-PCB 还原脱氯的研究[J]. 物理化学学报,2006,22(3):306-311.
- [16] Zhang S, Rusling J F. Dechlorination of polychlorinated biphenyls by electrochemical catalysis in a bicontinuous microemulsion [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(7):1375-1380.
- [17] Jalil A A, Panjang N F A, Akhbar S, *et al.* Complete electrochemical dechlorination of chlorobenzenes in the presence of naphthalene mediator [J]. *J Hazard Mater*, 2007, 148(1/2):1-5.
- [18] Kulikov S M, Plekhanov V P, Tsyganok A I, *et al.* Electrochemical reductive dechlorination of chlororganic compounds on carbon cloth and metal-modified carbon cloth cathodes [J]. *Electrochim Acta*, 1996, 41(4):527-531.
- [19] Tüken T, Yazıcı B, Erbil M. Polypyrrole modified nickel coating on mild steel [J]. *Mater Des*, 2007, 28(1):208-216.
- [20] Arami H, Mazloumi M, Khalifehzadeh R, *et al.* Polypyrrole/multiwall carbon nanotube nanocomposites electropolymerized on copper substrate [J]. *Mater Lett*, 2007, 61(22):4412-4415.
- [21] Chen G, Wang Z Y, Xia D G, *et al.* Worm-like helices of polypyrrole synthesized by electropolymerization [J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(11):1844-1848.
- [22] 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.
- [23] Al-Abed S R, Fang Y X. Influences of pH and current on electrolytic dechlorination of trichloroethylene at a granular-graphite packed electrode [J]. *Chemosphere*, 2006, 64(3):462-469.
- [24] Chetty R, Christensen P A, Golding B T, *et al.* Fundamental and applied studies on the electrochemical hydrodehalogenation of halogenated phenols at a palladised titanium electrode [J]. *Appl Catal A: General*, 2004, 271(1/2):185-194.
- [25] Bejankiwar R, Lalman J A, Seth R, *et al.* Electrochemical degradation of 1,2-dichloroethane (DCA) in a synthetic groundwater medium using stainless-steel electrodes [J]. *Water Res*, 2005, 39(19):4715-4724.