

不同基体材料的载钯修饰电极的制备及比较

孙治荣, 葛 慧, 张晓光, 彭永臻

(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)

摘 要: 以玻碳板、钛网和泡沫镍为基体材料, 通过电沉积法制备载钯催化电极, 对比研究基体材料对电极电催化活性的影响。循环伏安测试表明, Pd/GC 电极、Pd/Ti 电极和 Pd/foam-Ni 电极的氢吸附峰值分别为 -23.46 mA、 -59.57 mA 和 -60.53 mA。扫描电镜分析表明, 基体材料影响钯在电极表面的沉积形态, GC 板表面呈菱形块状, Ti 网表面呈现针状结构, foam-Ni 表面呈绒毛状。多孔 foam-Ni 及 Ti 网比表面积较大, Pd 沉积后拥有更多的催化位点, 增强了电极的电催化性能, 增大了电极的脱氯潜能。

关键词: 基体材料; 载钯电极; 电催化性能

中图分类号: X 52

文献标识码: A

文章编号: 0254-0037(2008)12-1314-06

氯代化合物主要作为溶剂、农药和油料等。随着大量氯代有机物进入环境, 人们逐渐认识到其对生态环境和人体健康的危害, 并为有效去除氯代有机物进行了大量研究^[1-4]。电催化氢解脱氯反应条件温和, 反应器简单, 反应选择性好, 可有效降低目标物毒性, 对化学性质稳定的氯苯类及氯酚类物质均可有效脱氯^[5-7]。其反应原理是通过水的电解在电极表面产生化学吸附的氢原子, 与吸附在电极表面的氯代有机物发生加氢脱氯反应^[8-10]。

电极材料影响电极反应的热力学和动力学^[11]。修饰电极可以改变电极的表面结构及电极的电催化性能。不同的金属对析氢反应有不同的催化能力, 金属的析氢过电位越低, 越有利于析氢反应的进行^[12]。Pd 具有良好的质子还原和氢吸附能力, 可以将氢插入其晶格中, 是电催化氢解反应中修饰电极最常用的催化剂^[13-16]。

本文以玻碳板、钛网及泡沫镍为基体材料, Pd 为催化剂, 制备 Pd/GC 电极、Pd/Ti 电极和 Pd/foam-Ni 电极, 对不同基体材料载钯催化电极进行对比, 考察基体材料对电极电催化性能的影响, 以期找到较好的基体材料。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料与仪器

氯化钯、浓盐酸、浓硫酸(质量分数为 98%)、丙酮, 试剂均为分析纯, 由北京化工厂提供; 玻碳板(GC) (Alfa Aesar); 钛网(Ti) (安平县线材筛网厂, 60 目); 泡沫镍(foam-Ni) (有色金属研究总院, 孔径为 90 PPI (point per inch), 面密度为 (400 ± 30) g/cm²); 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)。实验用水均采用二次蒸馏水。

收稿日期: 2008-06-20。

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); 北京市属市管高等学校人才强教计划资助项目(J2005013200801); 北京市留学人员科技活动择优资助项目(20080036)。

作者简介: 孙治荣(1969-), 女, 黑龙江哈尔滨人, 教授。

1.2 电极预处理

GC 电极用氧化铝粉末打磨至表面光洁, 然后分别将打磨好的玻碳板、钛网及泡沫镍在 49 g/L 硫酸中浸洗 1 min, 以除去表面氧化物, 再分别在丙酮中超声震荡除油, 二次蒸馏水超声震荡清洗 10 min, 最后晾干备用。

1.3 分析方法

对电极进行循环伏安方法(CV)测试。电化学工作站采用 3 电极体系, 以 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 电极为参比电极, 铂片电极为辅助电极, Pd/GC 电极、 Pd/Ti 电极、 $\text{Pd}/\text{foam-Ni}$ 电极为研究电极, 在 49 g/L 的 H_2SO_4 溶液中进行循环伏安扫描, 电压扫描范围 $-700 \sim 700$ mV。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 50 mV/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)表征。

2 电极制备

2.1 Pd/GC 电极的制备

以表面清洗干净的玻碳板(GC)为阴极, 铂片为阳极, 沉积溶液为 4 g/L 的 PdCl_2 溶液, 电沉积过程中采用恒温磁力搅拌器进行中速搅拌。

选定 Pd 电沉积时间 5 min, 分别在电流密度值为 1.7、3.3、5.0、6.7 mA/cm^2 时, 制得一系列电极, 并进行循环伏安扫描。当沉积电流密度值达到 6.7 mA/cm^2 时, 玻碳板上沉积的钯膜开裂脱落, 电极性能不稳定。考察各条件下电极的循环伏安曲线如图 1(a)所示, 沉积电流密度为 5.0 mA/cm^2 时, 电极循环伏安曲线中氢的吸附峰值最大。

选定最佳电流密度 5.0 mA/cm^2 , 考察沉积时间对电极性能的影响, 分别在沉积时间为 5、10、20、30 min 的条件下进行 Pd 的电沉积, 制得一系列 Pd/GC 电极, 考察循环伏安曲线如图 1(b)所示, 沉积时间为 20 min 时, 氢的吸附峰电流值最大, 当沉积时间增加至 30 min 时, 循环伏安扫描过程中电极表面所沉积的钯膜有少量脱落, 电极性能不稳定, 氢吸附峰值减小。因此, 本实验条件下 Pd/GC 电极的最佳沉积电流密度为 5.0 mA/cm^2 , 沉积时间为 20 min。

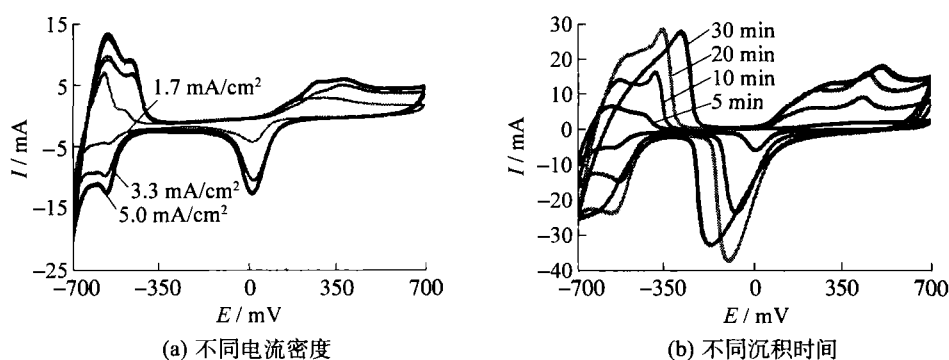


图 1 Pd/GC 电极的 CV 图

Fig.1 CV curves of the Pd/GC electrode

2.2 Pd/Ti 电极的制备

以表面清洗干净的钛网为阴极, 铂片为阳极, 在 4 g/L 的 PdCl_2 溶液中进行 Pd 的电沉积, 电沉积过程采用恒温磁力搅拌器进行中速搅拌。

选定 Pd 的电沉积时间为 5 min, 分别在电流密度值为 2.5、7.5、12.5、15.0 mA/cm^2 时制得一系列电

极,考察循环伏安测试如图 2(a)所示,电流密度小于 12.5 mA/cm^2 时,峰电流值随沉积电流密度的增大而增大,继续增大沉积电流密度至 15.0 mA/cm^2 时,Ti 网上沉积的钯膜脱落,扫描电解液中有细小的黑色 Pd 颗粒,峰电流值减小. 因此,最佳的沉积电流密度为 12.5 mA/cm^2 .

在沉积电流密度为 12.5 mA/cm^2 时,考察不同沉积时间(5、10、15、17、20 min)Pd/Ti 电极的循环伏安曲线,如图 2(b)所示. 从中可知,当沉积时间为 17 min 时,氢的吸附峰电流值达到最大,继续增加沉积时间至 20 min 时,氢的吸附峰值减小,同时在扫描过程中也可见电极表面沉积的钯膜脱落,扫描液中出现细小颗粒,此时电极性能不稳定. 因此, Pd/Ti 电极的最佳沉积电流密度为 12.5 mA/cm^2 ,沉积时间为 17 min.

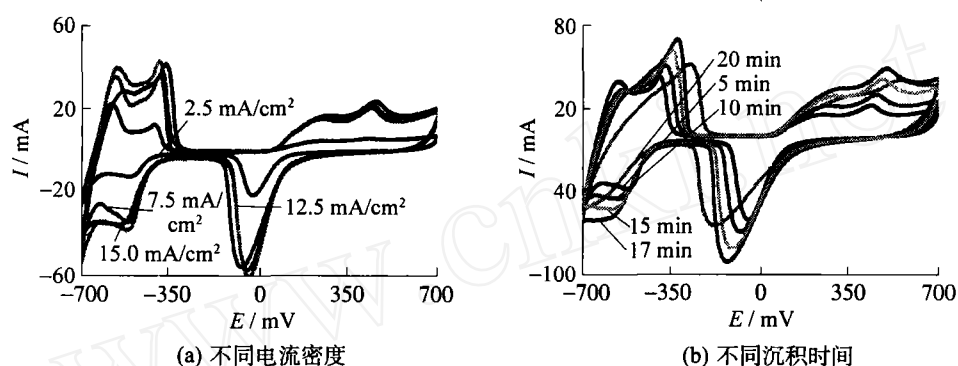


图 2 Pd/Ti 电极的 CV 图

Fig. 2 CV curves of the Pd/Ti electrode

2.3 Pd/foam-Ni 电极的制备

以表面清洗干净的泡沫镍(foam-Ni)为阴极,铂片为阳极,在 4 g/L 的 PdCl_2 溶液中进行 Pd 的电沉积,电沉积过程中采用恒温磁力搅拌器进行中速搅拌.

选定沉积电流密度为 3.3 mA/cm^2 ,分别在 5、10、20、30、40、50 min 条件下进行 Pd 的电沉积;然后依次选定电流密度为 5.0 、 6.7 、 8.3 mA/cm^2 ,分别按照以上时间进行 Pd 的电沉积,制得一系列 Pd/foam-Ni 电极.

将所制得的 Pd/foam-Ni 电极系列在硫酸溶液中进行 CV 扫描测试,并观察硫酸溶液颜色的变化. 在沉积电流密度为 3.3 mA/cm^2 ,沉积时间为 5、10、20、30 min,沉积电流密度为 5.0 、 6.7 mA/cm^2 ,沉积时间为 5、10、20 min,沉积电流密度为 8.3 mA/cm^2 ,沉积时间为 5、10 min 时,制得的大部分电极在进行 CV 扫描时硫酸溶液变成绿色;在沉积电流密度分别为 5.0 、 6.7 mA/cm^2 ,沉积时间为 30 min,沉积电流密度为 8.3 mA/cm^2 ,沉积时间为 20 min 时,制得的电极进行 CV 扫描时硫酸溶液变成淡绿色;在沉积电流密度分别为 3.3 、 5.0 、 6.7 mA/cm^2 ,沉积时间为 50 min,沉积电流密度为 8.3 mA/cm^2 ,沉积时间为 40、50 min 时,制得的电极进行 CV 扫描时硫酸溶液会先出现黑色沉淀,然后变成绿色,而只有 4 个电极进行 CV 扫描测试时硫酸溶液没有发生颜色变化. 4 个电极制备条件分别为:沉积电流密度 3.3 mA/cm^2 ,沉积时间 40 min;沉积电流密度 5.0 mA/cm^2 ,沉积时间 40 min;沉积电流密度 6.7 mA/cm^2 ,沉积时间 40 min;沉积电流密度 12.5 mA/cm^2 ,沉积时间 30 min. 这是由于镍具有活泼性,在电沉积法制备 Pd/foam-Ni 电极时,如果 Pd 没有均匀地沉积到泡沫镍的表面及其孔隙中,在进行 CV 扫描时,泡沫镍溶解,硫酸溶液的颜色会慢慢变为淡绿色. 如果沉积的 Pd 膜过厚,扫描过程中 Pd 膜脱落,裸露的镍溶解,硫酸溶液就会先有黑色沉淀,继而变为绿色. 如果在扫描过程中,硫酸溶液颜色无变化时表明 Pd 沉积层均匀且厚度适中,电极相对稳定. 由此可知,在制得的一系列 Pd/foam-Ni 电极中,只有 4 个电极的表面 Pd 沉积的均匀牢固,电极性能相对稳定.

考察电极稳定时的 CV 图,得出 Pd/foam-Ni 电极的最佳沉积电流密度为 6.7 mA/cm^2 、沉积时间为 40 min.

3 基体材料对载钯电极电化学性能的影响

3.1 基体材料对氢吸附峰值的影响

将最佳条件下制得的 Pd/GC 电极、Pd/Ti 电极及 Pd/foam-Ni 电极的循环伏安曲线进行比较, 如图 3 所示. 根据电催化氢解脱氯反应机理可知, 电极表面氢吸附能力越强, 电化学还原脱氯潜能越大^[17-18], 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. 从图 3 可以看出, 在 -500 mV (vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) 左右, Pd/GC 电极的氢吸附峰只有 -23.46 mA , 而 Pd/Ti 电极获得的氢吸附峰电流值为 -59.47 mA , Pd/foam-Ni 电极获得的氢吸附峰电流值为 -60.53 mA , Pd/Ti 电极与 Pd/foam-Ni 电极的氢吸附峰电流值相近. foam-Ni 基体具有多孔性结构, 其大的比表面积为金属催化剂 Pd 的负载提供了更大的可能, 进而增加了电极表面的催化位点; 同样, Ti 基体的网状结构也具有较大的表面积负载 Pd, 增加了催化位点; 而表面光滑板式 GC 基体的比表面积最小, 拥有的催化位点相对较少. 因此, Pd/foam-Ni 电极与 Pd/Ti 电极对氢吸附性能优于 Pd/GC 电极, 即 Pd/foam-Ni 电极与 Pd/Ti 电极能更好的完成水的电解及氢的吸附, 进而在还原脱氯过程中具有更大的脱氯潜能.

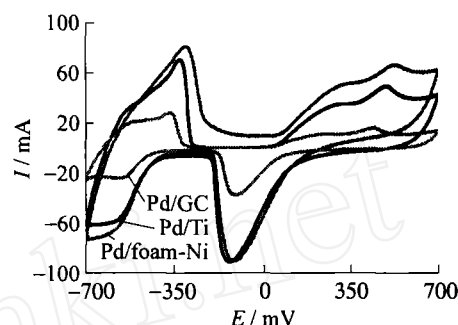


图 3 不同电极 CV 图

Fig.3 CV curves of different electrodes

3.2 基体材料对 Pd 在电极表面分布形态的影响

对最佳条件下制得的 Pd/GC 电极、Pd/Ti 电极及 Pd/foam-Ni 电极进行扫描电镜测试, 结果如图 4 所示, 在 3 种基体材料表面金属 Pd 颗粒的沉积形态不同, 这是由基体材料的表面状态造成的. 由图 4(a) 可以看出, 金属 Pd 颗粒较均匀地分布在玻碳板表面, 并且从图 4(a) 右下角插入的高倍数(10 万倍)的 SEM 图可以看出, 金属 Pd 颗粒结构错落有致, 成菱形块状. 由图 4(b) 可以看出, 金属 Pd 在 Ti 网表面分布较均匀, 由右下角高放大倍数(2 万倍)图中可以看到, 金属 Pd 颗粒在 Ti 网上呈现针状结构. 由图 4(c) 放大倍数为 1 万倍的 SEM 图中可以看出, Pd 颗粒在泡沫镍上呈绒毛状, 这说明基体材料对 Pd 的沉积形态有很大的影响. 针状或绒毛状结构比块状晶体结构更具有空间延伸性, 有利于增大电极的比表面积, 增加催化活性位点, 即 Pd/foam-Ni 电极及 Pd/Ti 电极在电化学脱氯中具有更大的优势. 钯修饰电极的表面结构与基体材料的结构和物理化学性质有着密切的关系. 多孔性材料 foam-Ni 或网状材料 Ti 网的比表面积远远大于表面光滑的玻碳板, 其作为基体材料制得的电极具有高比表面积, 因此, Pd/foam-Ni 电极及 Pd/Ti 电极对氢的吸附性能均比 Pd/GC 电极好, 进而使 Pd/foam-Ni 电极及 Pd/Ti 电极的电催化性能优于 Pd/GC

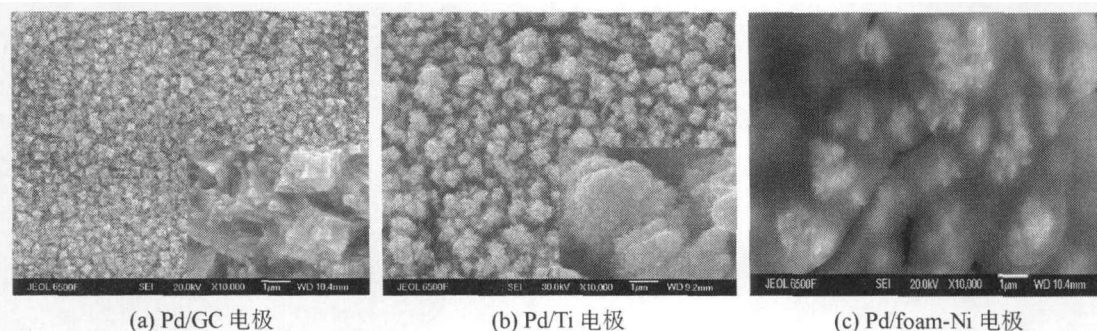


图 4 不同电极的 SEM 图

Fig.4 SEM images different electrodes

电极. 由此可知, 电极基体材料对 Pd 颗粒在电极表面的分布形态有很大影响, 继而可以影响电极的电催化性能.

4 结论

1) 通过电沉积的方法分别制备 Pd/GC 电极、Pd/Ti 电极及 Pd/foam-Ni 电极. 室温条件下, Pd/GC 电极的最佳沉积电流密度为 5.0 mA/cm^2 , 沉积时间为 20 min; Pd/Ti 电极的最佳沉积电流密度为 12.5 mA/cm^2 , 沉积时间为 17 min; Pd/foam-Ni 电极的最佳沉积电流密度为 6.7 mA/cm^2 , 沉积时间为 40 min.

2) 循环伏安测试结果表明, 在 -500 mV (vs $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$) 获得的氢吸附峰电流值分别为 -23.46 、 -59.47 、 -60.53 mA , 与 Pd/GC 电极相比, Pd/foam-Ni 电极和 Pd/Ti 电极具有更大的氢吸附峰电流值.

3) SEM 表明, 基体材料不同, 金属 Pd 颗粒在电极表面的沉积形态不同. Pd/Ti 电极表面的针状结构及 Pd/foam-Ni 电极表面的绒毛状结构增加了电极表面的催化位点, 增大了电极电催化氢解脱氯反应的潜能.

4) 基体材料对电极的电催化性能有很大的影响, 多孔性结构材料具有较大的比表面积, 是很好的基体材料.

参考文献:

- [1] RAIESH B, JERALD A L, RAIESH S, 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.
- [2] SAMET Y, ELAOUD S C, AMMAR S, et al. Electrochemical degradation of 4-chloroguaiacol for wastewater treatment using PbO_2 anodes[J]. J Hazard Mater, 2006, 138(3): 614-619.
- [3] JALIL A A, PANJIANG 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.
- [4] 刘云, 蒋仲安, 王灿. 氯代有机物生物降解研究进展[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2): 51-55.
LIU Yun, JIANG Zhong-an, WANG Can. Progress on biodegradation technology of chlorinated organics[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31(2): 51-55. (in Chinese)
- [5] BONIN P M L, EDWARDS P, BEJAN D, et al. Catalytic and electrocatalytic hydrogenolysis of brominated diphenyl ethers[J]. Chemosphere, 2005, 58(7): 961-967.
- [6] MIYOSHI K, KAMEGAYA Y, MATSUMURA M. Electrochemical reduction of organohalogen compound by noble metal sintered electrode[J]. Chemosphere, 2004, 56(2): 187-193.
- [7] 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.
LI Yu-ping, CAO Hong-bin, ZHANG Yi. Study of treatment of trichloroacetic acid by biological electrocatalysis method[J]. Environmental Sciences, 2005, 26(4): 55-58. (in Chinese)
- [8] DABO P, CYR A, LAPLANTE F, et al. Electrocatalytic dehydrogenation of pentachlorophenol to cyclohexanol[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(7): 1265-1268.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 催春月. 具有微结构表面碳电极对水中氯代酚的电催化还原脱氯[D]. 大连: 大连理工大学环境与生命学院, 2006.
CUI Chun-yue. Electrocatalytic reductive dechlorination of chlorinated phenols at carbon electrode with microstructure[D]. Dalian: School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, 2006. (in Chinese)
- [12] 肖耀坤, 苑娟, 胡波年, 等. 石墨电极上电沉积钯镍合金的循环伏安研究[J]. 湖南大学学报: 自然科学版, 2004, 31(2): 5-9.
XIAO Yao-kun, YUAN Juan, HU Bo-nian, et al. An investigation of the cyclic voltammetry of electrodeposition of Pd-Ni

- alloy on graphite electrode[J]. Journal of Hunan University: Natural Sciences, 2004, 31(2): 5-9. (in Chinese)
- [13] 李贺, 姚素薇, 张卫国, 等. 纳米晶 Pd 修饰 p-Si 电极的制备及其光电析氢性能[J]. 化工学报, 2006, 57(4): 932-936.
- LI He, YAO Su-wei, ZHANG Wei-guo, et al. Preparation of nanocrystalline Pd modified p-Si electrode and its hydrogen evolution property under illumination[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006, 57(4): 932-936. (in Chinese)
- [14] POZDNYAKOVA O, TESCHNER D, WOOTSCH A, et al. Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part II: Oxidation states and surface species on Pd/CeO₂ under reaction conditions, suggested reaction mechanism[J]. J Catal, 2006, 237(1): 17-28.
- [15] CASELLA I G, CONTURSI M. Electrocatalytic reduction of chlorophenoxy acids at palladium-modified glassy carbon electrodes[J]. Electrochim Acta, 2007, 52 (24): 7028-7034.
- [16] YANG B, YU G, SHUAI D M. Electrocatalytic hydrodechlorination of 4-chlorobiphenyl in aqueous solution using palladized nickel foam cathode[J]. Chemosphere, 2007, 67(7): 1361-1367.
- [17] 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 B, 2006, 110(10): 4863-4868.
- [18] YANG B, YU G, LIU X T. Electrode hydrodechlorination of 4-chlorobiphenyl in aqueous solution with the optimization of palladium-loaded cathode materials[J]. Electrochim Acta, 2006, 52(24): 1075-1081.

Preparation and Comparison of Palladium-loaded Electrodes on Different Substrate Materials

SUN Zhi-rong, GE Hui, ZHANG Xiao-guang, PENG Yong-zhen

(Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing 100022, China)

Abstract: Glassy carbon, meshed Ti and foam-Ni were used as substrate materials and palladium-loaded electrodes were prepared by the electrochemical deposition. The effects of substrate materials on electrocatalytic activity were studied. Cyclic voltammetry results revealed that the hydrogen adsorption peak current value on Pd/GC electrode, Pd/Ti electrode and Pd/foam-Ni electrode were -23.46 mA, -59.47 mA and -60.53 mA, respectively. Scanning electron microscope images indicated that the substrate material had an important effect on the codeposited configuration of Pd on electrode surface. The surface of Pd/GC electrode was rhombus configuration, the surface of Pd/Ti electrode was needle-shaped, and that of Pd/foam-Ni electrode was floss film. With lacunaris configuration, foam-Ni and meshed Ti substrate materials possessed larger surface. After the deposit of Pd, more catalytic sites were obtained, and then it could improve the electrocatalytic activity of the electrodes, and make the electrode show a cheerful prospect in electrochemically reductive dechlorination.

Key words: substrate material; palladium-loaded electrode; electrochemical characteristic

(责任编辑 张 蕾)