

研究论文

# 电化学还原脱氯用 GC 负载 Pd-Ni 电极的制备及表征

孙治荣<sup>1</sup>, 李保华<sup>1</sup>, 胡翔<sup>2</sup>, 石敏<sup>1</sup>, 葛慧<sup>1</sup>, 彭永臻<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>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;

<sup>2</sup>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颗粒, 并利用正交实验对其进行循环伏安 (CV) 研究, 得到 Pd-Ni/GC 电极的最佳制备条件为:  $\text{Ni}^{2+} = 8.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Pd}^{2+} = 3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7.0$ ,  $J_k = 15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $T = 30 \text{ min}$ 。可以在  $-500 \text{ mV}$  (以  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  为参比电极) 左右获得  $-24.83 \text{ mA}$  的氢吸附峰。用聚吡咯 (PPy) 修饰 GC 制备 Pd-Ni/PPy/GC 电极, CV 结果表明, Pd-Ni/PPy/GC 电极具有比 Pd-Ni/GC 电极更大的氢吸附峰值, 可以在  $-500 \text{ mV}$  (以  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  为参比电极) 左右获得  $-32.33 \text{ mA}$  的氢吸附峰。扫描电镜 (SEM) 分析表明, 聚吡咯的修饰明显改变了 Pd-Ni 颗粒的沉积形态, 使其沉积粒径更小, 分散度更高。

**关键词:** Pd-Ni/GC 电极; Pd-Ni/PPy/GC 电极; 循环伏安

中图分类号: X 52

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 05-1271-07

## Preparation and characterization of glassy carbon electrode modified by composite palladium-nickel film used in electrochemical reductive dechlorination

SUN Zhirong<sup>1</sup>, LI Baohua<sup>1</sup>, HU Xiang<sup>2</sup>, SHI Min<sup>1</sup>, GE Hui<sup>1</sup>, PENG Yongzhen<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment

Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; <sup>2</sup>School of  
Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The electrochemical deposition behavior of Pd-Ni bimetal on glassy carbon (GC) electrode was studied by means of cyclic voltammetry (CV) based on orthogonal experiments. The optimum preparation conditions of Pd-Ni/GC electrode were  $\text{Ni}^{2+} = 8.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Pd}^{2+} = 3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7.0$ ,  $J_k = 15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , and  $T = 30 \text{ min}$ . The hydrogen adsorption peak on Pd-Ni/GC electrode of  $-24.83 \text{ mA}$  was obtained at about  $-500 \text{ mV}$  (*vs*  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ). Pd-Ni/PPy/GC electrode modified by polypyrrole film was prepared. CV results revealed that the hydrogen adsorption peak of  $-32.33 \text{ mA}$  was obtained at about  $-500 \text{ mV}$  (*vs*  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ), which was larger than that on Pd-Ni/GC electrode. Scanning electron microscope (SEM) images revealed that PPy film changed the deposition configuration of Pd-Ni particles evidently. The diameters of Pd-Ni microparticles were smaller and the dispersion degree was higher.

**Key words:** Pd-Ni/GC electrode; Pd-Ni/PPy/GC electrode; cyclic voltammetry

2007-09-30 收到初稿, 2007-12-21 收到修改稿。

**联系人:** 彭永臻。第一作者: 孙治荣 (1969—), 女, 博士, 教授。

**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。

**Received date:** 2007-09-30.

**Corresponding author:** Prof. PENG Yongzhen. **E-mail:** pyz@bjut.edu.cn

**Foundation item:** supported by Beijing Nova Program (H013610070112), Funding Project for Academic Human Resources Development in Institutions of Higher Learning Under the Jurisdiction of Beijing Municipality, Technology Planning Project of Beijing Educational Committee and Foundation of China Ministry of Education for Persons Returning from Abroad.

## 引 言

近几年来,利用电催化氢解还原脱氯去除水中有机氯化物的研究得到了越来越广泛的关注。电催化反应在常温常压下即可进行,反应器简单,而且反应选择性好,可有效降低目标物毒性,对化学性质稳定的氯苯类和氯酚类等物质均可有效脱氯<sup>[1-3]</sup>。电催化氢解还原脱氯的原理<sup>[4]</sup>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。氢解反应的关键步骤在于电极能否有效地吸附氢原子,因此如何制备具有良好吸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。负载型 Pd 催化剂具有良好的催化加氢活性<sup>[5-6]</sup>,是电催化氢解反应常用的催化剂。在 Pd 中加入第二种金属或金属氧化物,可有效改善催化剂的电子效应和几何效应,生成双金属混合位,进而提高其催化性能<sup>[7]</sup>。如 TiO<sub>2</sub> 修饰的 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[8]</sup>, Ru-Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[9]</sup> 等。结果表明,双金属催化剂中两种金属的相互作用以及在电极表面的沉积形态对其催化性能有重要的影响,选择合适的电极制备条件可以得到性能良好的催化电极,甚至优于单金属钯电极。与单金属比较,两种金属的协同作用表现出更好的催化活性<sup>[10]</sup>。

由于过渡金属 Ni 具有中等吸附氢原子的能力,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。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。电极表面吸附的氢越多,越有利于还原脱氯反应。而电极循环伏安曲线中的氢吸附峰越大,说明其吸附氢的能力越强,从而有更多的氢吸附在上面,所以就有更大的还原脱氯潜能。因此以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。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 Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电极为基准。

用导电高分子材料对电极基材进行修饰,可以改变电极表面金属催化剂的沉积形态,从而有效地提高电极的催化性能<sup>[11]</sup>,吡咯是常用的一种修饰

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,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。金属-载体之间的作用可以加强金属表面的催化活性,获得低负载高比表面积电极体系,使其在还原脱氯上的应用极有吸引力。许多研究者利用聚吡咯修饰电极基材,以提高电极的催化性能。Li 等<sup>[12]</sup>以玻碳板为电极基材,在恒电位条件下掺杂 LiClO<sub>4</sub>,制备了 Pt/PPy/GC 电极用于电催化降解水中的亚硝酸盐,取得了较好的效果。她还用同样的方法制备了 Au/PPy/GC 电极<sup>[13]</sup>电催化氧化联氨和羟氨,循环伏安测试结果显示, Au/PPy/GC 电极有比 Au/GC 电极大 1.6 倍的氧化峰值,实验结果表明, Au/PPy/GC 电极的催化能力比 Au/GC 电极高出许多。Chen 等<sup>[14]</sup>在酸性条件下用恒电流沉积法制备了 Pd/PPy/GC 电极用于降解水中的 4-氯酚,电催化性能比 Pd/GC 电极也有很大程度的提高。本实验利用吡咯修饰 GC 制备 Pd-Ni/PPy/GC 电极,以提高电极的还原脱氯潜能。

## 1 实验材料与方 法

### 1.1 实验材料与仪器

GC 电极,氯化钯,硫酸镍,氯化铵,浓硫酸,浓氨水,浓盐酸,吡咯(分析纯, Sigma-Aldrich Advancing Science Company),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),扫描电子显微镜(6500F 型,SEM JEOL 日本电子)。实验用水均采用二次蒸馏水。

### 1.2 实验方法

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, Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sup>-1</sup>的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中进行循环伏安扫描,电极浸入面积为 2.0 cm<sup>2</sup>,电压扫描范围为 -700~700 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 以除去其中的溶解氧, 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 (SEM, JEOL JSM6500F) 表征。制备电极时的沉积溶液组成参数及沉积条件见表 1。

## 2 电极的制备

### 2.1 $L_{16}(4^5)$ 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、 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  浓度、 $\text{PdCl}_2$  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  $\text{PdCl}_2$  浓度  $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 沉积时间 20 min, 沉积电流密度  $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。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金属离子的总浓度, 故选择  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{PdCl}_2$  浓度的研究范围在  $3 \sim 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  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。 $L_{16}(4^5)$  正交实验的因素水平如表 2 所示。

依据表 2 的因素水平和  $L_{16}(4^5)$  正交实验表进行正交实验的设计, 配制不同参数下的沉积溶液,

根据沉积条件制备电极, 通过循环伏安曲线测定各电极的氢吸附性能。各沉积溶液的组成条件及该条件下所制备电极的氢吸附峰值如表 3 所示, 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。13 和 14 号实验所得电极在扫描过程中无明显的氢吸附峰出现, 故其峰值按 0 计算。由表 3 的分析结果可以看出, 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 (最大平均值) 为:  $\text{pH} = 7.5$ ;  $[\text{Ni}^{2+}] = 7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{Pd}^{2+}] = 3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $J_k = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;  $T = 30 \text{ min}$ , 正好对应于正交实验中的 6 号实验。在此条件下制备的 Pd-Ni/GC 电极的循环伏安曲线如图 1 所示, 其氢吸附峰值为  $-15.16 \text{ mA}$ 。为了得到更准确的最佳电极制备条件, 固定最次影响因素沉积时间  $T$  为该实验最佳值 (30 min), 通过  $L_9(3^4)$  正交实验进一步优化 Pd-Ni/GC 电极的制备条件。

### 2.2 $L_9(3^4)$ 正交实验

依据  $L_{16}(4^5)$  正交实验的分析结果, 在 Pd-Ni/GC 电极的最佳沉积条件周围, 分别选取 pH、 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  浓度、 $\text{PdCl}_2$  浓度和沉积电流密度  $J_k$  的 3 个水平如表 4 所示。在此基础上根据  $L_9(3^4)$  正交实验表设计正交实验。根据实验条件制备电极, 通过循环伏安曲线测定各电极的氢吸附性能。表 5 给出了不同条件下沉积溶液的组成及循环

表 1 沉积溶液组成及沉积条件

Table 1 Content of electrodeposition solution and electrodeposition condition

Composition or parameter	Conditions	Composition or parameter	Conditions
$\text{PdCl}_2/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	3—20	$J_k/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	0.5—10
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	3—20	$T/\text{min}$	5—60
$\text{NH}_4\text{Cl}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.2	cathode	Pt sheet
pH	6.5—9.5	$S_{\text{阴}} : S_{\text{阳}}$	1 : 2
$\theta/^\circ\text{C}$	room temperature	agitation	medium-speed

表 2  $L_{16}(4^5)$  正交实验的因素水平表

Table 2 Different factors and levels of  $L_{16}(4^5)$  orthogonal experiment

Level	Factor A	Factor B	Factor C	Factor D	Factor E
	pH	Concentration of $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	Concentration of $\text{PdCl}_2/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$J_k/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$T/\text{min}$
1	6.5	3	3	0.5	5
2	7.5	7	7	1	10
3	8.5	10	10	5	30
4	9.5	20	20	10	60

表 3  $L_{16}(4^5)$  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  $L_{16}(4^5)$  orthogonal experiment

No.	pH	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /mmol · L <sup>-1</sup>	$\text{PdCl}_2$ /mmol · L <sup>-1</sup>	$J_k$ /mA · cm <sup>-2</sup>	$T$ /min	Adsorption peaks of hydrogen/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(no peak)
14	9.5	7	10	0.5	60	0(no peak)
15	9.5	10	7	10	5	—
16	9.5	20	3	5	10	-6.26
$I_1$ ①	-2.02	-1.28	-6.95	-2.39	-2.88	—
$I_2$	-7.2	-5.55	-2.62	-2.13	-3.66	—
$I_3$	-3.79	-3.53	-1.60	-6.26	-6.30	—
$I_4$	-2.09	-4.4	-1.62	-15.16	-1.91	—
$R$ ②	5.18	4.27	5.33	13.03	3.42	—

①  $I_x$ : Average value of peaks of the level  $x$  in the column.

②  $R$ : Range, the difference of maximum and the minimum mean value of the factor.

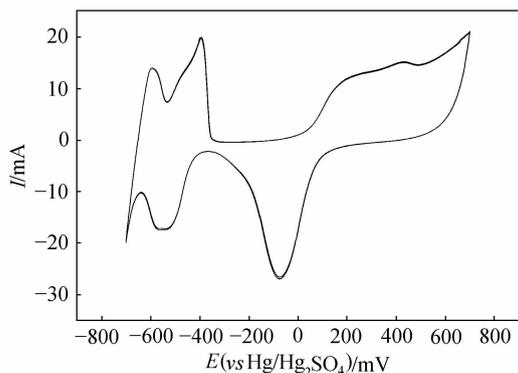


图 1  $L_{16}(4^5)$  正交实验最佳条件下 Pd-Ni/GC 电极的循环伏安曲线

Fig. 1 CV curve of Pd-Ni/GC electrode under optimum conditions of  $L_{16}(4^5)$  orthogonal experiment (voltage range: -700~700 mV; scan rate: 50 mV · s<sup>-1</sup>; electrolyte: 0.5 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution)

伏安测试结果分析。从表 5 可以得出, 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: pH=7.0;  $[\text{Ni}^{2+}] = 8.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{Pd}^{2+}] = 3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $J_k = 15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;  $T = 30 \text{ min}$ 。该条件即为室温情况下 Pd-Ni/GC 电极的最佳制备条件。

表 4  $L_9(3^4)$  正交实验的因素水平表

Table 4 Different factors and levels of  $L_9(3^4)$  orthogonal experiment

Level	Factor A	Factor B	Factor C	Factor D
	pH	Concentration of $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /mmol · L <sup>-1</sup>	Concentration of $\text{PdCl}_2$ /mmol · L <sup>-1</sup>	$J_k$ /mA · cm <sup>-2</sup>
1	7.0	5	1	7.5
2	7.5	7	3	10
3	8.0	8.5	5	15

### 3 电极的性能测试及讨论

#### 3.1 Pd-Ni/GC 和 Pd-Ni/PPy/GC 电极的性能比较

在  $[\text{Ni}^{2+}] = 8.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Pd}^{2+}] = 3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH=7.0,  $J_k = 15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $T = 30 \text{ min}$  的条件下制备 Pd-Ni/GC 电极。取 1 ml 新蒸馏的吡咯加入 10 ml 0.5 mol · L<sup>-1</sup> 的硫酸, 稀释到 100 ml 作为电解质。玻碳板接于阳极, 铂片接于阴极, 设定电流为 5 mA、时间为 20 min, 用阳极电沉积法制得 PPy/GC 电极。然后用电沉积 Pd-Ni/GC 的最佳条件 ( $[\text{Ni}^{2+}] = 8.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Pd}^{2+}] = 3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH=7.0,  $J_k = 15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,

表 5  $L_9(3^4)$  正交实验各溶液组成条件及结果分析Table 5 Content of electrodepositing solution and result analysis of  $L_9(3^4)$  orthogonal experiment

No.	pH	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{PdCl}_2/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$J_k/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	Adsorption peaks of hydrogen/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
$I_1$ ①	-17.74	-10.70	-14.5	-13.38	—
$I_2$	-11.97	-16.15	-15.7	-14.18	—
$I_3$	-14.10	-17.00	-13.64	-16.25	—
$R$ ②	5.77	6.30	2.06	2.87	—

①  $I_x$ : Average value of peaks of the level  $x$  in the column.

②  $R$ : Range, the difference of maximum and the minimum mean value of the factor.

$T=30$  min) 在 PPy/GC 电极上沉积 Pd-Ni 颗粒, 最终制得 Pd-Ni/PPy/GC 电极。

对最佳条件下制得的 Pd-Ni/GC 和 Pd-Ni/PPy/GC 电极进行循环伏安测试, 得出循环伏安曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出, Pd-Ni/GC 电极在  $-500$  mV (以  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  为参比电极) 左右获得  $-24.83$  mA 的氢吸附峰, 而 Pd-Ni/PPy/GC 电极则在  $-500$  mV (以  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  为参比电极) 左右获得了  $-32.33$  mA 的氢吸附峰, 峰值绝对值增大了  $7.5$  mA。这一结果表明, Pd-Ni/PPy/GC 电极有优于 Pd-Ni/GC 电极的氢吸附性能, 这一性能对完成氢解反应具有极大的优势, 从而在还原脱氯过程中具有更大的脱氯潜能。

Pd-Ni/GC 和 Pd-Ni/PPy/GC 电极的 SEM 结果如图 3 所示。从低放大倍数的 SEM 图 (图中插入的小图) 中可以看出, Pd-Ni/GC 电极表面较为平整, 而经过 PPy 修饰之后的 Pd-Ni/PPy/GC 电极表面凹凸不平, 形成了较深的凹槽。从高放大倍数下的 SEM 图可以看出, Pd-Ni/GC 电极表面的 Pd-Ni 双金属颗粒分布较不均匀, 颗粒呈多边形石块状, 表面凹凸不平, 粒径在  $0.5 \mu\text{m}$  左右, 并且有少量的 Pd-Ni 颗粒聚集成较大块状, 有一定的空间延伸趋势。经过 PPy 修饰后, Pd-Ni 颗粒在 PPy/GC 电极表面的分布更为细密, 形态多呈球状, 颗粒细小, 有聚团现象。粒径大小均匀, 在  $50$  nm 左右, 且较为分散。

对比 Pd-Ni/GC 和 Pd-Ni/PPy/GC 电极可以看到, PPy 的修饰改变了 Pd-Ni 颗粒在 GC 表面的分

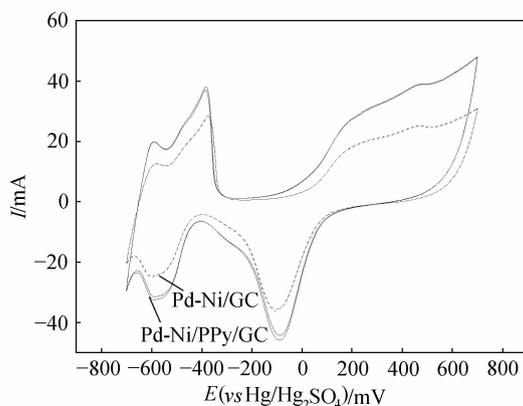
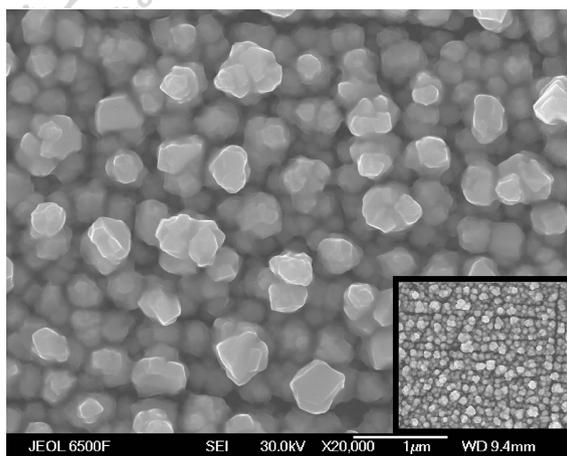


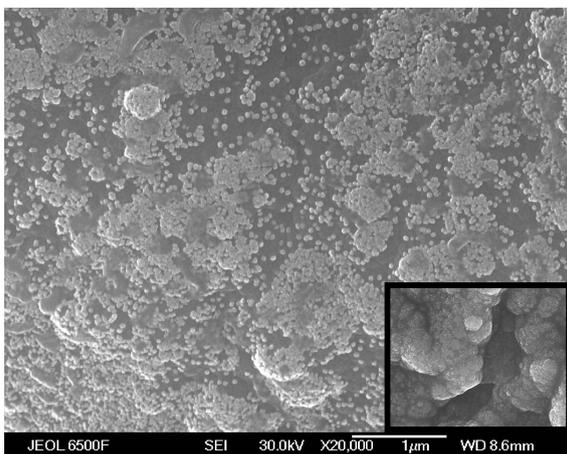
图 2 最佳条件下 Pd-Ni/GC 及 Pd-Ni/PPy/GC 电极 CV 曲线

Fig. 2 CV curves of Pd-Ni/GC and Pd-Ni/PPy/GC electrodes under the optimum conditions (voltage range:  $-700 \sim 700$  mV; scan rate:  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; electrolyte:  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution)

布形态, Pd-Ni 双金属颗粒在 PPy/GC 上的沉积形貌明显不同于其在 GC 上的形貌, PPy 的修饰使 Pd-Ni 双金属颗粒的沉积粒径更小, 分散度更高, 从而提高了 Pd-Ni 双金属颗粒的利用率。由此可见聚吡咯载体能有效改善 Pd-Ni/GC 电极的表面形貌, 具有分散金属催化剂颗粒并降低其凝聚程度, 改变其化学吸附和催化性能的作用。沉积粒径的减小和分散度的提高都使电极的表面特征得到了很大的改善, 为有效地吸附氢原子, 得到更高的脱氯去除率提供了可能。



(a) Pd-Ni/GC



(b) Pd-Ni/PPy/GC

图 3 Pd-Ni/GC 和 Pd-Ni/PPy/GC 电极的 SEM 图  
(插入图为 2000 放大倍数下的 SEM 图)

Fig. 3 SEM images of Pd-Ni/GC and Pd-Ni/PPy/GC electrodes (insertion: magnification 2000×)

### 3.2 Pd-Ni 共沉积的影响因素

3.2.1 pH 值的影响 由  $L_{16}(4^5)$  正交实验 (表 3) 可以看出, 对于 pH 值而言,  $I_2$  最大, 即当 pH 值为第 II 水平 (pH=7.5) 时, 氢的吸附峰值最大。通过  $L_9(3^4)$  正交实验进一步优化, 得出 pH=7.0 为电极制备的最佳条件。有学者研究<sup>[15]</sup>指出, pH 值在 7.0~8.0 时, 合金中的镍含量仅随混合溶液中镍含量的增加而增加, 而几乎不随 pH 值变化。当 pH 值在 8.0~10.0 时, 随着 pH 值的增大, 合金中镍含量迅速下降, 尤其是 pH 值在 8.0~9.0 范围时下降最为迅速。此时镍配合物的稳定性比钯配合物的稳定性增加得更快, 镍氨配位离子的放电受到较显著的抑制, 不利于钯镍共沉积。另一方面, 析氢反应是钯镍合金电沉积过程中

的主要副反应, 随着 pH 值的升高, 析氢副反应加剧, 电流效率降低。因此从兼顾溶液稳定性和减小析氢反应影响的角度考虑, pH 值不宜过高。本实验选择 pH=7.0 较为合理。

3.2.2 镍离子浓度的影响 由表 3 可以看出, 对于镍离子浓度而言,  $I_2$  最大, 即当镍离子浓度为第 II 水平 ( $7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 时, 氢的吸附峰值最大。进一步优化电极的制备条件发现,  $[\text{Ni}^{2+}] = 8.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  为该电极制备的最佳镍离子浓度。研究表明<sup>[16]</sup>, 当 pH 值为 7.0 时, 镍的还原电势和钯相比负移得更多, 使镍不易析出。因此镍含量过少, 不利于金属共沉积, 而浓度过大, 由于钯浓度的相对不足, 加上镍对钯的沉积本身具有一定阻化作用, 也会导致共沉积效果不理想。因此选择  $[\text{Ni}^{2+}] = 8.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  较为理想。

3.2.3 钯离子浓度的影响 由  $L_{16}(4^5)$  和  $L_9(3^4)$  正交实验综合得出,  $[\text{Pd}^{2+}] = 3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 氢的吸附峰值最大, 为电极制备的最佳钯离子浓度。由于 pH=7.0 时, 镍析出受到抑制, 因此钯离子浓度过高时, 镍更难以与钯共沉积。因此, 宜选择较低的钯浓度。

3.2.4 沉积电流密度的影响 由表 3 可以看出, 对于沉积电流密度而言,  $I_4$  最大, 即沉积电流密度为第 IV 水平即  $J_k = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, 氢的吸附峰值最大。通过  $L_9(3^4)$  正交实验进一步优化得出,  $J_k = 15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  为电极的最佳制备条件。由电化学沉积理论可知, 电流密度的增加使阴极电势变负, 有利于合金成分中电势较负金属含量的增加。在钯镍共沉积中, 钯是电势较正的金属, 镍是电势较负的金属, 因此电流密度增大有利于合金中镍含量的增加。另外, 根据扩散理论, 金属沉积的速率的上限决定于该金属离子通过阴极扩散层的速率。钯是电势较正的金属, 在阴极上优先沉积, 因此钯的还原反应要受到扩散控制。随着电流密度的增大, 扩散对钯沉积速率的影响也越大, 钯就越容易接近极限扩散电流值, 因此当沉积电流远远超过钯的极限扩散电流值时, 扩散层附近钯离子的扩散就不足以补充钯的消耗, 这将使钯在镀层中的含量降低。另一方面, 过高的电流密度也会导致析氢副反应的加剧和电流效率的降低。因此在实际中选择合适的沉积电流密度尤为重要。

3.2.5 沉积时间的影响 正交实验结果表明, 沉积时间为该实验的最次影响因素。由实验得出,

$T=30\text{ min}$  为电极的最佳电镀时间。当电沉积时间过长时, 镀层沉积过厚, 容易脱落; 而时间过短, 电沉积不够充分, 镀层太薄, 不能达到最佳的沉积效果。

## 4 结 论

通过电沉积的方法分别制备双金属 Pd-Ni/GC 电极和 Pd-Ni/PPy/GC 电极。CV 测试表明, Pd-Ni/PPy/GC 电极有比 Pd-Ni/GC 电极更大的氢吸附峰。SEM 分析表明, PPy 的修饰改变了 Pd-Ni 颗粒在 GC 表面的分布形态, 使 Pd-Ni 双金属颗粒的沉积粒径明显减小, 提高了 Pd-Ni 双金属的利用率。通过正交实验得出, 室温条件下,  $\text{pH}=7.0$ ,  $[\text{Ni}^{2+}]=8.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Pd}^{2+}]=3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $J_k=15\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $T=30\text{ min}$  为 Pd-Ni/GC 电极的最佳制备条件, 在最佳条件下分别制备 Pd-Ni/GC 和 Pd-Ni/PPy/GC 电极, 可以在  $-500\text{ mV}$  左右分别获得  $-24.83\text{ mA}$  和  $-32.33\text{ mA}$  的氢吸附峰。对比显示, Pd-Ni/PPy/GC 电极有更大的氢吸附性能和更高的电催化活性。

## 符 号 说 明

$J_k$ ——电流密度,  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

$S_{\text{阴}}$ ,  $S_{\text{阳}}$ ——分别为阴、阳电极的浸入面积,  $\text{cm}^2$

$T$ ——电镀时间,  $\text{min}$

$\theta$ ——温度,  $^{\circ}\text{C}$

## References

- [1] 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. *Electrochimica Acta*, 2004, **50** (4): 933-937
- [2] Miyoshi K, Kamegaya Y, Matsumura M. Electrochemical reduction of organohalogen compound by noble metal sintered electrode. *Chemosphere*, 2004, **56** (2): 187-193
- [3] Bonin P M L, Edwards P, Bejan D, *et al.* Catalytic and electrocatalytic hydrogenolysis of brominated diphenyl ethers. *Chemosphere*, 2005, **58** (7): 961-967
- [4] Li Yuping (李玉平), Cao Hongbin (曹宏斌), Zhang Yi (张懿). Study of treatment of trichloroacetic acid by biological electrocatalysis method. *Environmental Sciences* (环境科学), 2005, **26** (4): 55-58
- [5] Keresszegi C, Ferri D, Mallat T, *et al.* On the role of CO formation during the aerobic oxidation of alcohols on Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ : an *in situ* attenuated total reflection infrared study. *Journal of Catalysis*, 2005, **234** (1): 64-75

- [6] Pozdnyakova O, Teschner D, Woosch A, *et al.* Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts (II): Oxidation states and surface species on Pd/ $\text{CeO}_2$  under reaction conditions, suggested reaction mechanism. *Journal of Catalysis*, 2006, **237** (1): 17-28
- [7] Ma Chunyan (麻春艳), Li Xinhua (李新华), Jin Mingshan (金明善). Preparation of supported Au-Pd bimetallic catalyst and the catalytic activities of CO oxidation. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2007, **28** (6): 535-540
- [8] Nan Jun (南军), Xie Haifeng (谢海峰), Chai Yongming (柴永明), *et al.* Study on  $\text{TiO}_2$ -modified Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst for selective hydrogenation of pyrolysis gasoline. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2005, **26** (8): 672-676
- [9] Liu Xinmei (刘新梅), Chen Junru (陈骏如), Zhao Songlin (赵松林), *et al.* Selective hydrogenation of 2,5-dichloronitrobenzene catalyzed by polymer-stabilized Ru-Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bimetallic catalyst. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2005, **26** (4): 323-328
- [10] Yu Zhihui (于志辉), Tian Mi (田密), Jiao Qingying (焦庆影). Self-assembling nanobimetallic particles of Au-Pt on glassy carbon electrode. *Journal of Physical Chemistry* (物理化学学报), 2006, **22** (8): 1015-1021
- [11] Li Jing, Lin Xiangqin. Electrodeposition of gold nanoclusters on overoxidized polypyrrole film modified glassy carbon electrode and its application for the simultaneous determination of epinephrine and uric acid under coexistence of ascorbic acid. *Analytica Chimica Acta*, 2007, **596** (2): 222-230
- [12] Li Jing, Lin Xiangqin. Electrocatalytic reduction of nitrite at polypyrrole nanowire-platinum nanocluster modified glassy carbon electrode. *Microchemical Journal*, 2007, **87** (1): 41-46
- [13] Li Jing, Lin Xiangqin. Electrocatalytic oxidation of hydrazine and hydroxylamine at gold nanoparticle-polypyrrole nanowire modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, **126** (2): 527-535
- [14] Chen Ge, Wang Zhenyao, Yang Tao, Huang Daidi, Xia Dingguo. Electrocatalytic hydrogenation of 4-chlorophenol on the glassy carbon electrode modified by composite polypyrrole/palladium film. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**: 4863-4868
- [15] Yuan Juan (苑娟). The research on the synthesis of Pd-Ni nanowires by electrochemical step-edge decoration [D]. Hunan: Hunan University, 2005
- [16] Yuan Juan (苑娟), Xiao Yaokun (肖耀坤), Yu Gang (余刚), *et al.* Research on low speed electrodeposition of Pd-Ni alloy. *Electroplating and Environmental Protection* (电镀与环保), 2004, **24** (6): 14-17