

PPY 掺杂离子对电催化脱氯 Pd/PPY/Ni 电极的影响

李君敬, 刘惠玲, 程修文, 陈清华, 王执伟

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨)

摘要: 为制备高效稳定的用于电催化去除氯代有机物的电极, 采用扫描电子显微镜和电催化脱氯实验考察不同聚吡咯掺杂离子对 Pd/PPY/Ni 复合电极的形貌和电催化加氢脱氯性能的影响. 将制备的电极在强吸附性阴离子存在情况下, 考察其电催化性能的变化. 结果表明, 掺杂离子对复合电极的形貌和电催化性能有显著的影响, 对甲苯磺酸掺杂的聚吡咯对应的 Pd/PPY_(PTS)/Ni 电极有最高的电催化加氢脱氯效率(高达 91.1%), 高氯酸钠掺杂的聚吡咯对应的电极电催化性能最差. 电催化体系中强吸附离子(ClO_4^- , Cl^-)的存在对电极性能有微弱影响, 表明电极具有良好的稳定性, 可高效去除水中的氯酚类氯代有机物.

关键词: 电催化加氢脱氯; 掺杂离子; 形貌; 脱氯性能; 强吸附离子

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2013)06-0048-05

Effects of dopant ions of polypyrrole on Pd/PPY/Ni composite electrode for electrocatalytic hydrodechlorination

LI Junjing, LIU Huiling, CHENG Xiuwen, CHEN Qinghua, WANG Zhiwei

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China)

Abstract: Electrocatalytic hydrodechlorination (ECH) is an efficient method for dechlorination of chlorinated organic pollutants. Preparation of working electrode used in ECH is of great importance. Dopant ions doped in polypyrrole had effects on Pd/PPY/Ni composite electrode. The influences of dopant ions on morphology and ECH performance of composite electrode were investigated. The removal rates of 2,4-DCEP for Pd/PPY_(PTS)/Ni electrode reached 91.1%, higher than others, especially than that of Pd/PPY(NaClO_4)/Ni. The effects of strongly adsorbed anions (ClO_4^- , Cl^-) in catholyte on electrochemical hydrodechlorination activity of the composite electrode via removal of 2,4-DCEP were studied.

Key words: electrocatalytic hydrodechlorination; dopant ions; morphology; dechlorination performance; strongly adsorbed anions

氯酚是一种典型的氯代有机物, 因具有高毒性、难生物降解性和生物积累性而被列为优先污染物. 氯酚生产量大, 广泛应用于工业和农业等重要领域^[1], 已对环境和人类的健康造成巨大的威胁^[2]. 目前常用的氯酚废水处理有物理法、化学法和生物法, 包括焚烧^[3]、吸附^[4]、高级氧化法^[5-6]、催化脱氯法^[7]、生物降解法^[8]和电催化

加氢脱氯法^[9]等. 电催化加氢脱氯法因其操作简便、反应条件温和、环境友好等优点在氯代有机物的脱氯方面引起了越来越多的关注^[10]. 电催化加氢脱氯法应用的关键是制备稳定、高效的电极. 复合电极有良好的电催化效率^[11-12]. 聚吡咯是一种电导率高、稳定性好、制备方法简易的导电聚合物. 其聚合在电极基体上有较高的比表面积, 对其催化作用的金属有良好的分散性, 被用作催化剂的载体^[13-15], 制备钯/聚吡咯/泡沫镍复合电极(Pd/PPY/Ni). 聚吡咯的制备条件对用于电催化加氢脱氯的复合电极的催化性能有很大影响. 吡咯电聚合过程中, 支持电解质中的阴离子掺杂到

收稿日期: 2012-06-20.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50978066); 国家创新团队资助项目(51121062); 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)面上项目(2010DX03).

作者简介: 李君敬(1985—), 女, 博士研究生;
刘惠玲(1964—), 女, 教授, 博士生导师.

通信作者: 刘惠玲, hlliu2002@163.com.

聚吡咯链中,掺杂在聚吡咯链中的掺杂离子很大程度上决定了吡咯的聚合过程和形成的聚吡咯的形貌、导电性和其他性能^[16-17].聚吡咯掺杂离子对钯/聚吡咯/泡沫镍复合电极的电催化还原脱氯性能的影响未见报道.

本文研究了吡咯在泡沫镍基体上的电化学聚合行为,重点考察了聚吡咯掺杂离子对钯/聚吡咯/泡沫镍电极的形貌和电催化加氢脱氯2,4-二氯苯酚的性能的影响.同时研究了电催化脱氯体系中强吸附离子(ClO_4^- , Cl^-)的存在对复合电极脱氯性能的影响.

1 实验

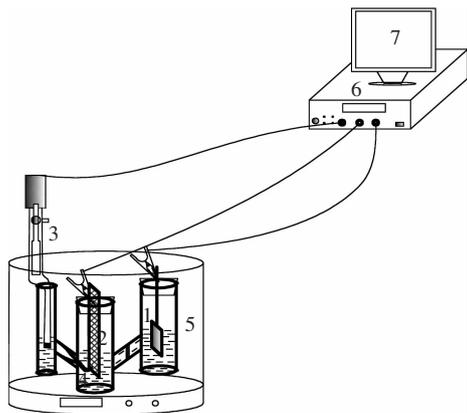
1.1 材料与试剂

泡沫镍和铂片(20 mm × 10 mm)分别购于长沙力元新材料公司和上海利九精密合金有限公司.饱和甘汞电极购于上海雷磁仪器有限公司.所有药品是分析纯,多数购于国药集团化学试剂有限公司.吡咯在使用前减压蒸馏两次,于冰箱中储存,吡咯溶液现用现配.实验中使用的水为高纯水,脱氯装置中的阳离子交换膜为Nafion膜(杜邦公司生产).

1.2 电极制备

泡沫镍的预处理见文献[18].用于电极制备的脱氯的有效电极几何面积(浸入到溶液液面以下的面积)为600 mm²(30 mm × 10 mm × 1 mm).

电聚合在传统的三电极测试池中进行.反应系统见图1.泡沫镍为工作电极,铂片为辅助电极,甘汞电极为参比电极.吡咯聚合条件如下:恒电位0.6 V,温度0℃,聚合时间为20 min,吡咯和支持电解质的浓度分别为0.1和0.2 mol/L;体积为50 mL.制备不同掺杂的聚吡咯层时支持电解质分别为对甲苯磺酸(PTS)、对甲苯磺酸钠(NaPTS)、高氯酸钠(NaClO_4)和苯磺酸钠(NaBs).



1—铂片;2—泡沫镍;3—参比电极;4—鲁金毛细管;5—有机玻璃容器;6—恒电位仪;7—电脑

图1 聚合物制备实验装置示意图

钯在聚吡咯上电沉积的过程详见文献[18].钯的沉积条件如下:沉积液为氯化钯(PdCl_2)和氯化钠(NaCl)的混合液,浓度分别为1和3 mmol/L,沉积电流密度为1 mA/cm²,温度为40℃,沉积时间为120 min,若无特殊提及,钯沉积时间为120 min.

1.3 表征

电极形貌的表征使用扫描电子显微镜(HITACHI S-4700),脱氯的目标污染物和产物使用高效液相色谱仪(HPLC, Shimadzu, LC-10A)分析.进样前,为了减少样品对色谱柱(Kromasi IKR100-5 C18, 70%/30% 甲醇/水)的影响,所有样品需要用0.45 μm滤膜过滤,并进行稀释.检测器的波长设为270 nm.

1.4 脱氯实验

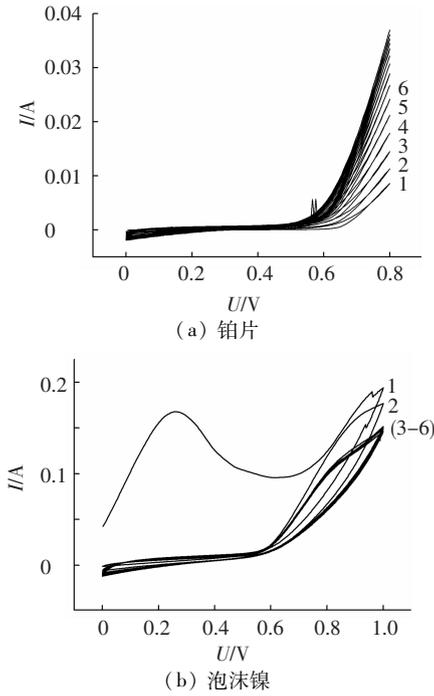
在电化学加氢脱氯实验中,反应装置使用H型电解槽,Pd/PPY/Ni复合电极为阴极,铂片为阳极,阴极液为50 mL的0.05 mol/L的电解质和0.5 mmol/L 2,4-二氯苯酚的混合液,阳极液为50 mL的0.05 mol/L的电解质溶液.脱氯实验在恒定电流密度0.833 mA/cm²和40℃条件下进行120 min.所有脱氯数据均为3次重复实验的平均值.

2 结果与讨论

2.1 吡咯的电聚合行为

为了确定吡咯在泡沫镍基体上的聚合电位,研究了吡咯在0.2 mol/L的对甲苯磺酸(PTS)中的电化学聚合行为.从吡咯在铂片上电聚合的循环伏安图(图2(a))中可以看出,在第一圈中,在0.6 V附近开始出现吡咯的氧化峰,说明吡咯此时的开始氧化电位约为0.6 V.在随后的循环中,吡咯氧化电位负移,生成的聚吡咯层对吡咯单体的聚合有催化作用^[19],从而使得吡咯在已生成的聚吡咯层上聚合更容易,这和前人的研究结果一致.

吡咯在泡沫镍基体上的聚合行为见图2(b),在第一圈的0.21 V附近电流迅速增加,这对应于镍的氧化峰,在0.6 V附近出现吡咯的氧化峰,在第一圈结束时,泡沫镍基体上已沉积了一层黑色的聚吡咯膜.在后续的循环扫描中,镍的氧化峰没有出现,这说明了聚吡咯的存在在一定程度上提高了电极整体的防腐蚀性.这一研究表明,吡咯在泡沫镍基体上的开始氧化电位为0.6 V,前人的研究表明^[20-22],低电位条件下聚合的聚吡咯导电性比高电位条件下制备的好,因此,以下研究中吡咯聚合时设定恒电位为0.6 V.

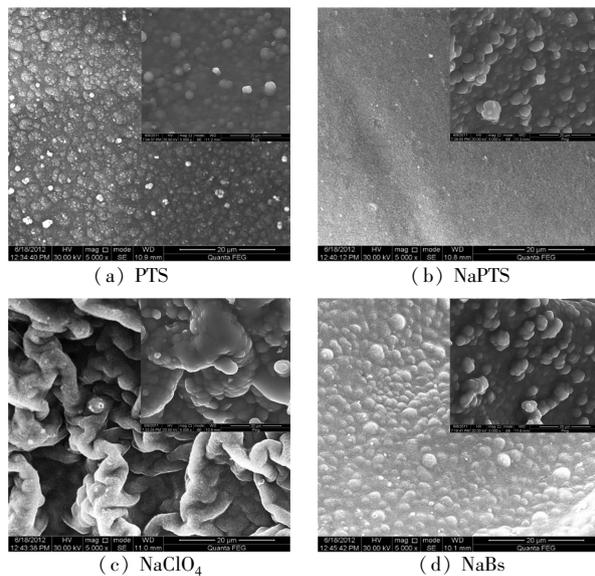


吡咯浓度 0.1 mol/L, 支持电解质 PTS, 0.2 mol/L, 扫描速度 50 mV/s

图 2 吡咯在不同基体上的电聚合行为

2.2 电极形貌

掺杂离子在吡咯电聚合过程中掺杂到聚吡咯中,对聚吡咯的性质有很大影响^[23-24],继而影响所负载的钯的电沉积过程(特别是钯刚开始沉积时).因此,掺杂离子对 Pd/PPY/Ni 复合电极有重要影响.为了研究掺杂离子对复合电极表面特性的影响,考察了分别以 PTS、NaPTS、NaClO₄ 和 NaBs 4 种电解质中聚合的聚吡咯为载体,钯在最初沉积 2 min 时复合电极的形貌,见图 3(内置图分别为对应的离子掺杂的聚吡咯层的扫描电子显微镜图,放大倍数均为 5 000 倍).



钯沉积 2 min, 吡咯聚合条件: 恒电位 0.6 V, 温度 0 °C, 时间 20 min
图 3 不同离子掺杂聚吡咯制备的 Pd/PPY/Ni 电极的扫描电子显微镜图

如图 3 所示,在对甲苯磺酸、对甲苯磺酸钠和苯磺酸钠电解质中形成的聚吡咯负载钯复合电极形貌相近,对甲苯磺酸掺杂的聚吡咯对应的电极钯颗粒呈微球状,分布最为均匀,可以看到钯有嵌入聚合物膜的趋势.与其现象大为不同的是,以高氯酸钠为电解质的聚吡咯对应的复合电极,形貌呈现褶皱状.从不同离子掺杂的聚吡咯层的图片可以看出,ClO₄⁻ 掺杂的聚吡咯形貌最为特别,为不规则状,其他例子掺杂的聚吡咯呈微球状.这就更好地说明了以上不同聚吡咯层负载钯后的复合电极的形貌区别.

2.3 电极电催化加氢脱氯性能

电催化加氢脱氯 2,4-二氯苯酚的实验中, H 型电解槽两室的溶液中支持电解质均为硫酸钠.通过电催化加氢脱氯 2,4-二氯苯酚,考察不同聚吡咯掺杂离子对 Pd/PPY/Ni 复合电极的电催化性能的影响,见图 4.在 PTS、NaPTS、NaClO₄ 和 NaBs 电解质中聚合的聚吡咯制备的复合电极记为 Pd/PPY_(PTS)/Ni、Pd/PPY_(NaPTS)/Ni、Pd/PPY_(NaClO4)/Ni 和 Pd/PPY_(NaBs)/Ni.电催化脱氯实验进行 2 h 时,2,4-二氯苯酚去除率分别为 91.1%、90.0%、87.7% 和 86.8%.表 1 为不同电极电催化还原 2,4-二氯苯酚的准一级反应动力学速率常数,可知 2,4-二氯苯酚在 4 种电极上的电催化反应快慢满足以下顺序: Pd/PPY_(PTS)/Ni > Pd/PPY_(NaPTS)/Ni > Pd/PPY_(NaBs)/Ni > Pd/PPY_(NaClO4)/Ni.

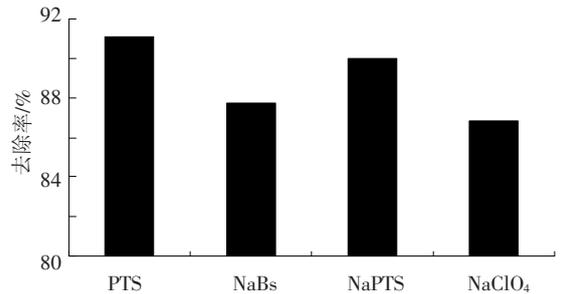


图 4 不同离子掺杂聚吡咯制备的 Pd/PPY/Ni 电极对 2,4-二氯苯酚的电催化去除效率

表 1 不同电极电催化还原 2,4-二氯苯酚的准一级反应动力学速率常数

不同离子掺杂的聚吡咯 修饰复合电极	速率常数 $k/$ min^{-1}	相关系数 R^2
Pd/PPY _(PTS) /Ni	0.022 82	0.955 3
Pd/PPY _(NaBs) /Ni	0.016 29	0.946 9
Pd/PPY _(NaPTS) /Ni	0.018 81	0.926 7
Pd/PPY _(NaClO4) /Ni	0.015 58	0.935 6

不同掺杂离子制备的复合电极的不同催化效

果可能是电极的形貌、导电性和催化剂钯颗粒的分布状态等因素造成的. 钯的生长模式遵循瞬时成核和在成核点上持续生长的机理^[25-26], 因此, 钯颗粒成核点的分布极其重要. 基体的凸起和尖端的部分易成为成核点. 从图 3 中可以看出, Pd/PPY_(NaClO₄)/Ni 的形貌最为特殊, 沟壑状不规则的形貌有很多凸起, 这些凸起的地方容易成为钯的成核点. 不规则分布的凸起造成钯颗粒分布的不规则性. 与此相比, 在其他 3 种电解质溶液中形成的形貌没有较大的凸起, 对钯成核点分布极为有利. 聚吡咯层的导电性直接影响着电化学反应速度, 继而影响 2,4-二氯酚的去除效率. 经研究发现^[27-28], 无机离子 ClO₄⁻ 掺杂的聚吡咯导电性劣于有机离子 (PTS⁻, Bs⁻) 掺杂的聚吡咯. PTS⁻ 掺杂聚吡咯良好的导电性给复合电极的电催化性能提供了良好的条件. 不同离子半径大小的掺杂离子在吡咯电聚合过程中起到的作用也不一样^[29-30]. 不同离子半径的掺杂离子对钯的沉积有直接的影响. 综上所述几方面原因, 导致了不同电极电催化加氢脱氯性能的差异.

2.4 强吸附性阴离子溶液对 Pd/PPY_(PTS)/Ni 电极电催化加氢脱氯性能的影响

以上研究表明, 电催化性能最好的电极是 Pd/PPY_(PTS)/Ni 复合电极, 以下研究采用该电极. 有研究表明强吸附性离子的存在会影响电极的效率^[31], 为此, 考察了强吸附性离子 (ClO₄⁻, Cl⁻) 存在的情况下, 电极的电催化性能是否受到影响. 实验过程中 H 型电解槽两室的溶液中支持电解质分别为 NaClO₄、NaCl 和 Na₂SO₄, 结果见图 5.

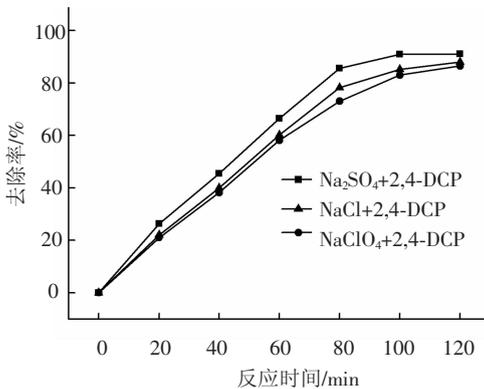


图 5 Pd/PPY_(PTS)/Ni 电极在不同支持电解质中 2,4-二氯苯酚的去除效果

Pd/PPY_(PTS)/Ni 在对含有以 NaClO₄、NaCl 和 Na₂SO₄ 为支持电解质的 2,4-二氯苯酚溶液中的电催化行为相似, 120 min 脱氯后, 2,4-二氯苯酚去除率分别为 86.5%、88.0% 和 91.1%. 研究发现强吸附性的 ClO₄⁻ 和 Cl⁻ 对电极的电催化性能有微弱影响, 这表明电极有良好的电催化加氢脱

氯性能和稳定性, 为进一步实际应用提供了可能.

3 结 论

1) 在 PTS⁻, ClO₄⁻, 和 Bs⁻ 不同掺杂离子掺杂的聚吡咯上钯开始沉积阶段的形貌有很大不同, ClO₄⁻ 掺杂的聚吡咯形貌最为特别, 为不规则状, 其他例子掺杂的聚吡咯呈微球状. 电催化加氢脱氯实验表明, 聚吡咯掺杂离子对对应的复合电极的电催化性能有影响, Pd/PPY_(NaClO₄)/Ni 的性能劣于其他电极.

2) PTS⁻ 掺杂的聚吡咯对应的 Pd/PPY_(PTS)/Ni 电极有最高的电催化加氢脱氯效率, 达 91.1%.

3) 通过考察电催化体系中强吸附离子 (ClO₄⁻, Cl⁻) 对电极性能的影响, 发现电极性能受微弱影响, 表明电极有很高的电催化效率和良好的稳定性, 为 Pd/PPY_(PTS)/Ni 复合电极的实际应用提供了可能.

参考文献

- [1] EPA. <http://www.seorecard.org> [EB/OL]. July 2002.
- [2] European Communities. EC decision 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of November 20, 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC [R]. [S. l.]: Official Journal of the European Communities, 2001.
- [3] KAUNE A, LENOIR D, SCHRAMM K W. Chlorobenzenes and chlorophenols as indicator parameters for chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in incineration processes: influences of various facilities and sampling points [J]. Environmental Engineering Science, 1998, 15(1): 85-95.
- [4] GUPTA V K, ALI I, SAINI V K. Removal of chlorophenols from wastewater using red mud: an aluminum industry waste [J]. Environmental Science Technology, 2004, 38 (14): 4012-4018.
- [5] BAYARRI B, GIMENEZ J, CURCO D. Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol by TiO₂/UV: kinetics, actinometries and models [J]. Catalysis Today, 2005, 101(3/4): 227-236.
- [6] 姜成春, 李湘中, 庞素艳, 等. 高铁酸盐去除水中氯酚类化合物研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2006, 38 (3): 476-478.
- [7] YUAN G, KEANE M A. Role of base addition in the liquid-phase hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃ and Pd/C [J]. Journal of Catalysis, 2004, 225 (2): 510-522.

- [8] ZHANG X, WIEGEL J. Sequential anaerobic degradation of 2,4-dichlorophenol in freshwater sediments [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1990, 56(4): 1119 – 1127.
- [9] HOSHI N, SASAKI K, HASHIMOTO S. Electrochemical dechlorination of chlorobenzene with a mediator on various metal electrodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 568:267 – 271.
- [10] JALIL A A, PANJANG N F A, AKHBAR S. Complete electrochemical dechlorination of chlorobenzenes in the presence of naphthalene mediator [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148(1/2):1 – 5.
- [11] CHEN Ge, WANG Zhen Yao, YANG Tao. Electrocatalytic hydrogenation of 4 – Chlorophenol on the glassy carbon electrode modified by composite polypyrrole/palladium film [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(10):4863 – 4868.
- [12] CHEN Ge, WANG Zhenyao, XIA Dingguo. 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.
- [13] SHAN Jingning, PICKUP P G. Characterization of polymer supported catalysts by cyclic voltammetry and rotating disk voltammetry [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 46(1):119 – 125.
- [14] TRUEBA M, TRASATTI S P, TRASATTI S. Electrocatalytic activity for hydrogen evolution of polypyrrole films modified with noble metal particles [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 98(1):165 – 171.
- [15] DEJEU J, TAOUIL A E, ROUGEOT P. Morphological and adhesive properties of polypyrrole films synthesized by sonoelectrochemical technique [J]. *Synthetic Metals*, 2010, 160(23/24): 2540 – 2545.
- [16] WALLACE G G, SPINKS G M. Intelligent materials systems[M]. LLC: CRC Press, 2003:227.
- [17] PATOIS T, LAKARD B, MONNEY S. Characterization of the surface properties of polypyrrole films: influence of electrodeposition parameters [J]. *Synthetic Metals*, 2011, 161(21/22):2498 – 2505.
- [18] LI J J, LIU H, WANG Z W. Electrocatalytic hydrodehalogenation of 2, 4-dichlorophenol on palladium coated foam nickel cathode [C]//5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. Wuhan:[s. n.], 2011.
- [19] 朱日龙, 聚吡咯的电化学合成、应用及防蚀机理研究[D]. 长沙: 湖南大学化学化工学院, 2009.
- [20] RODRIGUEZ J, GRANDE H J, COOPER T F. Handbook of organic conductive molecules and polymers[M]. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- [21] YOON C O, SUNG H K, KIM J H. The effect of low-temperature conditions on the electrochemical polymerization of polypyrrole films with high density, high electrical conductivity and high stability [J]. *Synthetic Metals*, 1999, 99(3):201 – 212.
- [22] BUFON C C B, HEINZEL T, ESPINDOLA P. Influence of the polymerization potential on the transport properties of polypyrrole films [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(2):714 – 718.
- [23] ANSARI R. Polypyrrole conducting electroactive polymers: synthesis and stability studies [J]. *E-Journal of Chemistry*, 2006, 3(4):186 – 201.
- [24] SALMON M, DIAZ A F, LOGAN A J. Chemical modification of conducting polypyrrole films [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1982, 83(1): 265 – 276.
- [25] BERA D, KUIRY S C, SEA S. Kinetics and growth mechanism of electrodeposited palladium nanocrystallites [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(2): 556 – 562.
- [26] QUAYUM M E, YE S, UOSAKI K. Mechanism for nucleation and growth of electrochemical palladium deposition on an Au(III) electrode [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 520(1/2):126 – 132.
- [27] KUPILA E L, KANKARE J. Influence of electrode pretreatment, counter anions and additives on the electropolymerization of pyrrole in aqueous solutions [J]. *Synthetic Metals*, 1995, 74(3):241 – 249.
- [28] VORK F T A, SCHUERMANS B C A M, BARENDRECHT E. Influence of inserted anions on the properties of polypyrrole [J]. *Electrochimica Acta*, 1990, 35(2): 567 – 575.
- [29] HEPPEL M, SEYMOUR E, YOGEV D. Electrochemical quartz crystal microbalance monitoring of cadmium sulfide generation in polypyrrole and polypyrrole-poly(styrenesulfonate) thin films [J]. *Chemistry of Materials*, 1992, 4(1):209 – 213.
- [30] PARTRIDGE A C, MILESTONE A C B, TOOB C O. Polypyrrole based cation transport membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 152(1): 61 – 70.
- [31] LAMY-PITARA E, MOUAHID S E, BARBIER J. Effect of anions on catalytic and electrocatalytic hydrogenations and on the electrocatalytic oxidation and evolution of hydrogen on platinum [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(25/26):4299 – 4308.