

钯/氧化铈/纳米石墨复合体阴极的 制备及其电催化降解苯酚性能

张宇航^{a,b}, 曲阳^{a,b}, 李志君^{a,b}, 于丽^a, 井立强^{a,b,*}

(黑龙江大学 a. 化学化工与材料学院; b. 功能无机材料化学教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: 为改善电化学高级氧化体系中阴极的催化性能, 通过化学沉淀法和还原法制备了氧化铈(CeO_x)和金属Pd共修饰纳米石墨复合体材料, 再利用热压法制备成电化学阴极。采用X-射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X-射线光电子能谱(XPS)等对所制备的复合体材料及阴极进行表征。结果表明, 复合体系中的 CeO_x 为混晶, 包括 Ce_2O_3 和 CeO_2 , 而Pd为零价金属单质。利用所制备的阴极进行电催化降解苯酚废水, 结果表明 $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x5.0}/\text{Nano-G}$ 阴极催化反应120 min降解率达到了99.6%, 显著高于 $\text{CeO}_{x5.0}/\text{Nano-G}$ 和 Nano-G 阴极的催化性能。其高活性主要归因于金属Pd和 CeO_x 能够促进 O_2 还原生成 H_2O_2 以及 H_2O_2 转化为 $\cdot\text{OH}$ 的反应效率, 进而促进了苯酚的降解。该工作有望推动Pd/ CeO_x /Nano-G阴极材料在处理有机废水方面的实用化应用。

关键词: 电化学阴极; 纳米石墨; 氧化铈; 钯修饰; 苯酚降解

中图分类号: O646; X505 文献标志码: A 文章编号: 2095-008X(2018)04-0028-08

Synthesis of Pd/ CeO_x /Nano-graphite composite cathode for electro-catalytic degradation of phenol

ZHANG Yu-Hang^{a,b}, QU Yang^{a,b}, LI Zhi-Jun^{a,b}, YU Li^a, JING Li-Qiang^{a,b,*}

(Heilongjiang University a. School of Chemistry and Materials Science; b. Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education of the People's Republic of China, Harbin 150080, China)

Abstract: To improve the cathode electro-catalytic degradation performance of electrochemical advanced oxidation processes (EAOP), Pd metal and CeO_x co-modified Nano-graphite (Pd/ CeO_x /Nano-G) composite was synthesized by chemical precipitation and reduction methods, and Pd/ CeO_x /Nano-G cathode was prepared by a hot-pressing method. The as-prepared composite and electrode were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electrons microscopy. Results revealed that the mix-crystal structural CeO_x (Ce_2O_3 and CeO_2) and Pd^0 metal were formed. The cathode was applied for the electro-catalytic degradation of phenol

收稿日期: 2018-11-29

基金项目: 国家自然科学基金委-广东省联合基金项目(U1401245); 黑龙江省省属高等学校基本科研业务费基础研究项目(RCCXYJ201803); 黑龙江省教育厅省属高校科技成果研发项目(TSTAU-R2018022)

作者简介: 张宇航(1988-), 女, 黑龙江齐齐哈尔人, 硕士, 研究方向: 石墨材料、铜基半导体等光(电)催化材料的设计合成及其在环境污染控制和能源转化领域的应用, E-mail: frog17@126.com; 曲阳(1985-), 男, 吉林德惠人, 副教授, 博士, 硕士研究生导师, 研究方向: 含铈复合纳米氧化物光催化剂的设计制备及其在环境控制和太阳能燃料生产等领域的应用, E-mail: quyang@hlju.edu.cn; * 通讯作者: 井立强(1973-), 男, 黑龙江宾县人, 长江学者特聘教授, 博士研究生导师, 博士, 研究方向: 环境与能源光催化。E-mail: jinglq@hlju.edu.cn

wastewater. The degradation efficiency of phenol by Pd_{1.0}/CeO_{x.0}/Nano-G cathode reached 99.6% within 120 min degradation, which were higher than that of CeO_{x.0}/Nano-G and Nano-G cathodes. Both of the Pd metal and CeO_x could improve the O₂ reduction to H₂O₂ and promote the H₂O₂ dissociation to •OH for phenol oxidation. Additionally, the effects of electro-catalytic reaction parameters on the phenol degradation were investigated. The results indicated that Pd/CeO_x/Nano-G cathode would have promise for further practical application in organic wastewater treatment.

Key words: electrochemical cathode; Nano-graphite; CeO_x; Pd modification; phenol degradation

酚类化合物作为一类普遍存在且有毒有害的污染物受到了广泛关注^[1-3]。高级氧化技术在处理酚类污染物方面相对于传统的微生物法和物理吸附法表现出了一定的优势,如:效率更高、反应更彻底、无二次污染等^[4-5]。电化学高级氧化技术由于具有节省空间、易于操作、效率较高等优点得到了广泛应用^[6-7]。该技术主要利用电化学反应过程中产生具有强氧化能力且无选择性的活性物种,如:羟基自由基(•OH)和过氧化氢(H₂O₂)等,进而实现对水体中有机物的降解、矿化^[8]。电化学池主要由阳极、阴极和电解液组成,其中针对阳极材料的研究相对较多^[9-10]。而电化学反应过程中,阴极主要发生2电子引发O₂的还原反应,所产生的H₂O₂在催化剂作用下进一步分解成•OH,从而实现阴极催化有机物的降解反应^[10-12]。因此研发新型、高效的阴极材料对改善电化学池性能具有重要意义。

近些年,碳材料(石墨、炭黑、活性炭等)由于其廉价、稳定等特性常被用作阴极催化O₂还原反应^[13-18]。纳米石墨(Nanographite)作为一种新型碳纳米材料具有较好的热稳定性、导电性等优异的理化性质。尤其是纳米石墨的多孔结构、大比表面积有利于实现在其表面均匀稳定的负载其他催化剂材料,进而改善纳米石墨的催化性能^[17-18]。稀土化合物具有独特的理化性质,因此在众多领域中均有应用。铈作为一种重要的稀土元素,其氧化物(CeO₂)作为催化剂、催化剂载体、燃料电池中的固态电解质、氧气传感材料等均表现出了较好的性能而被广泛关注^[19-20]。此外,贵金属材料如Pd、Pt等对阴极氧还原反应有着优异的催化作用,因此也常被用于改善阴极材料性能^[21-22]。笔者前期工作结果表明,通过调控CeO_x(Ce³⁺和Ce⁴⁺共存)构建与纳米石墨的复合体,可以实现既促进H₂O₂产生,又能将其转化为•OH,进而大幅改善阴极的催化性能^[23]。能否在此基础上通过引入贵金属进一步改善其电催化性能有待研究。

在本工作中,通过化学沉淀法和甲醛还原法制备了氧化铈(CeO_x)和金属Pd共修饰纳米石墨复合体材料,再利用热压法制备成电化学阴极用于电催化降解苯酚废水研究。重点利用SEM、XRD、XPS等对复合材料进行形貌、组成分析,优化反应条件并揭示其催化活性提高机制。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用主要试剂如下:Ce(NO₃)₃·6H₂O(AR)、PdCl₂(AR)、天然鳞片石墨(200目,95% C)、甲醛溶液(AR)、高锰酸钾(AR)、无水乙醇(AR)、氨水(AR)等。采用SEM(Philips XL-30-ESEM-FEG),XRD(XRD-D/max III B,管电压40 kV,管电流30 mA,Cu Kα),XPS(PHI5700,电压12.5 kV,电流30 mA,Al Kα)对系列样品的形貌、晶体结构、元素组成等进行表征。紫外-可见分光光度计(T6)和荧光分光光度计(LS55,Perkin Elmer)对催化反应产物进行分析。

1.2 材料活性表征方法

1.2.1 复合物阴极的制备

采用酸洗、碱洗处理后的不锈钢网作为电极支撑体,将盛有复合材料的烧杯置于65℃恒温水浴锅中,在搅拌条件下逐滴加入适量的粘结剂聚四氟乙烯(PTFE)乳液和分散剂无水乙醇。将和好的膏体置于不锈钢网上,使用辊压机进行反复辊压,使膏体牢固地附着在不锈钢网上。将上述制得的复合物电极放置于

蒸馏水中加热煮沸 30 min, 取出后放入 80 °C 烘箱内烘干 2 h。

1.2.2 电化学性能测试方法

该装置由电解槽、直流稳压电源(双通道直流电源, DH1715A-5)、隔膜、阴阳电极和空气曝气装置组成。电解槽是体积为 120 mL 的有机玻璃反应器, 采用棉布作为隔膜, 以自制复合物电极为阴极, 钛涂钎材料为阳极, 硫酸钠为支持电解质(0.1 M), 模拟苯酚废水(100 mg/L)的降解(阴极和阳极尺寸均为 4 cm × 4 cm)。不同电解时间下苯酚溶液的吸光度采用 T6 紫外-可见分光光度计在波长为 510 nm 处进行测量, 绘制苯酚标准曲线。采用 4-氨基安替吡林分光光度法测定苯酚的浓度, 计算公式如下: $X\% = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$, 式中 C_0 为苯酚初始浓度, C_t 为 t 时刻苯酚浓度。

H_2O_2 浓度的测定: 过氧化氢为强氧化剂, 只有与更强的氧化剂反应时才会被氧化, 因而采用高锰酸钾滴定法检测过氧化氢的浓度。反应如下: $2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5O_2 \uparrow + 8H_2O$, H_2O_2 浓度计算公式如下: $C = (V \times 34 \times 5 \times 0.002 \times 1000) / (25 \times 2)$, 式中 C 为 H_2O_2 浓度; V 为高锰酸钾体积。

羟基自由基的检测: 通过苯甲酸与羟基自由基反应后生成 2-OHBZ 和 3-OHBZ 强荧光性物质, 从而通过荧光强度的变化间接测定。采 Perkin Elmer 公司生产的 LS55 型荧光分光光度计检测 3-OHBZ 的浓度实验条件如下: 激发波 305 nm, 发射波长为 300 ~ 600 nm, 入射、出射狭均为 10 nm, 灵敏度为中档。

1.3 实验过程

1.3.1 纳米石墨的制备

以粒径为 200 目的天然鳞片石墨作为原材料, 与高锰酸钾混合后倒入装有高氯酸的烧杯中, 搅拌均匀后放置于恒温水浴锅中, 持续反应 40 min。将上述混合物转移至大容器中, 用蒸馏水对其进行反复水洗至滤液呈中性, 抽滤后将其置于 80 °C 烘箱内烘干, 得到石墨层间化合物。将石墨层间化合物放入坩埚内, 微波膨化 20 s 后, 得到膨胀石墨。将制备的膨胀石墨加入到乙醇溶剂中, 使其形成均匀的悬浮液, 放入超声波清洗机中粉碎 12 h, 80 °C 烘箱烘干后即可得到纳米石墨, 标记为 Nano-G。

1.3.2 氧化铈的制备

将 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶解在去离子水中, 配制成一定浓度的 $Ce(NO_3)_3$ 溶液。向上述溶液中加入一定量的氨水, 磁力搅拌 2 h 后, 陈化。将得到的沉淀用去离子水和乙醇多次洗涤, 80 °C 烘箱内烘干, 经马弗炉 450 °C 焙烧处理 2 h 后得到淡黄色的氧化铈粉末。

1.3.3 氧化铈/纳米石墨复合材料的制备

以纳米石墨和硝酸铈作为原材料, 通过化学沉淀法制备 $CeO_{x_n}/Nano-G$ 复合材料, 具体过程如下: 将 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶解在去离子水中, 配制成 100 mL 一定浓度的 $Ce(NO_3)_3$ 溶液。将 1.5 g 纳米石墨加入到盛有上述溶液的烧杯中, 搅拌, 混合均匀后加入氨水作为沉淀剂, 磁力搅拌 12 h 后, 室温静止陈化 12 h。得到的沉淀用乙醇和去离子水进行多次洗涤, 抽滤将其置于 80 °C 烘箱内烘干, 经马弗炉 450 °C 焙烧处理 2 h 后得到氧化铈/纳米石墨复合材料, 记作 $CeO_{x_n}/Nano-G$, n 为所加入 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 的质量百分数(3.0%, 5.0%, 7.0%, 9.0%), 依次标记为 $CeO_{x_{3.0}}/Nano-G$, $CeO_{x_{5.0}}/Nano-G$, $CeO_{x_{7.0}}/Nano-G$, $CeO_{x_{9.0}}/Nano-G$ 。

1.3.4 钯和氧化铈共修饰纳米石墨复合材料的制备

将 1.5 g $CeO_{x_{5.0}}/Nano-G$ 复合材料加入去离子水中, 在 80 °C 条件下搅拌均匀。称取适量氯化钯($PdCl_2$)溶于浓盐酸, 待氯化钯完全溶解后, 加 15 mL 水稀释, 随后逐滴加入到上述溶液中, 80 °C 条件下磁力搅拌 2 h, 冷却至 40 °C, 将 36% 的甲醛溶液滴加至上述混合物中, 搅拌 30 min 后, 再逐滴加入 30% 氢氧化钠溶液, 调节混合物 pH 在 8 ~ 9 之间, 用去离子水反复洗涤、过滤, 80 °C 烘箱中烘干, 所得产物为钯/氧化铈/纳米石墨复合材料, 记作 $Pd_m/CeO_{x_{5.0}}/Nano-G$, m 为所加入 $PdCl_2$ 的质量百分数(1.0%, 2.0%, 3.0%), 依次标记为 $Pd_{1.0}/CeO_{x_{5.0}}/Nano-G$, $Pd_{2.0}/CeO_{x_{5.0}}/Nano-G$, $Pd_{3.0}/CeO_{x_{5.0}}/Nano-G$ 。

2 结果与讨论

2.1 材料的组成及形貌分析

由图1(a)可见, 纳米石墨的XRD谱图在 $2\theta = 26.6^\circ$ 和 54.6° 处有两个较强的衍射峰, 分别对应石墨材料(002)和(004)晶面的特征衍射峰(JCPDS No. 08-0415)^[24]。在 $\text{CeO}_x/\text{Nano-G}$ 复合样品中, 分别在 $2\theta = 28.5^\circ$ 、 33.1° 、 47.5° 和 56.4° 处出现了新的衍射峰, 分别对应于 CeO_2 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面的特征衍射峰, 说明氧化铈已成功负载在纳米石墨表面^[25]。其中 $2\theta = 28.6^\circ$ 处的衍射峰较强, 说明所负载的氧化铈具有较好的晶化度。通过谢乐公式计算得出氧化铈的粒径约为10 nm。此外, 在复合样品中石墨的特征衍射峰依然存在, 说明在负载氧化铈的过程中石墨的晶型结构并未发生明显变化。在 $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ 中可见 $2\theta = 40.1^\circ$ 是金属钯(111)晶面的特征衍射峰(JCPDS No. 01-1201)^[26], 说明钯已经成功负载在氧化铈/纳米石墨上。由于负载的钯含量较少, 其衍射峰的强度较弱。

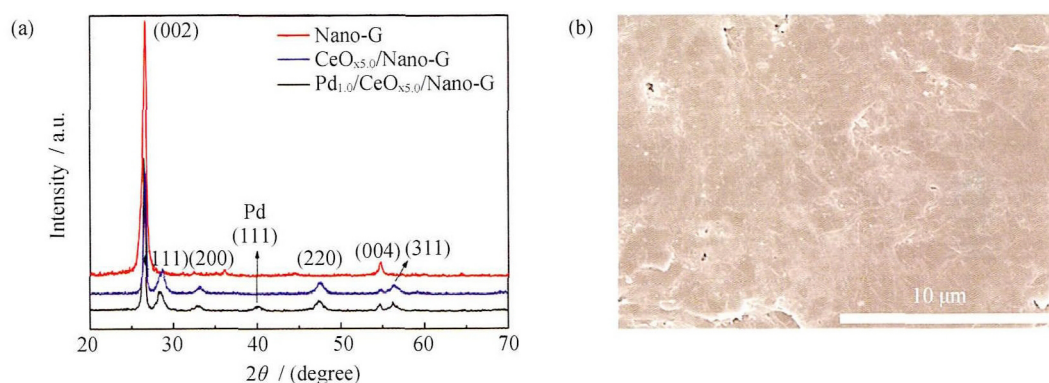


图1 Nano-G, $\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ 和 $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ 样品的XRD谱图(a), $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ 复合电极表面的SEM照片(b)

Fig. 1 XRD patterns (a) of Nano-G, $\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ and $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ composite, and SEM image (b) of $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ composite cathode

由图1(b)可见, $\text{Pd}/\text{CeO}_x/\text{Nano-G}$ 、乙醇和PTFE乳液3种物质混合较均匀, 由于加入PTFE使得电极表面颜色分布不均匀, 电极表面的白色颗粒状物质为负载的钯和氧化铈颗粒。此外, 电极表面并不是光滑致密, 而是布满坑槽和缝隙, 这是由于负载的钯和氧化铈颗粒填充在纳米石墨片层之间, 使得电极表面形成了良好的导电网络, 表面的孔道有利于氧气的传质, 能够增加三相反应的有效面积, 将有利于阴极氧还原反应的发生^[22]。

由图2(a)可见, $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ 复合材料中包含C 1s、O 1s、Ce 3d、Ce 4p和Pd 3d的结合能峰^[27-30]。图2(b)为C 1s轨道的XPS谱图, 在结合能284.6 eV和285.5 eV处的特征峰分别归属于 sp^2 C-C键和C-O单键^[27-29]。由图2(c) Ce 3d的结合能峰位可知, 该复合样品中存在 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 两种价态, 其中884.3 eV和902.2 eV处结合能峰归属于 Ce^{3+} , 882.5 eV, 889.4 eV, 898.5 eV, 900.5 eV, 908.4 eV和917.4 eV处的峰则归属于 Ce^{4+} , 因此可以判断在复合样品中存在 Ce_2O_3 和 CeO_2 , 为混晶相^[31-32]。图2(d)为Pd 3d的XPS谱图, 其中335.5 eV和340.7 eV处的峰分别对应于 Pd^0 3d 5/2和 Pd^0 3d 3/2, 表明复合材料中钯以单质形式存在^[26-28]。

2.2 阴极催化降解苯酚性能及机制研究

2.2.1 电催化降解苯酚的性能

由图3(a)可见, 在不通入空气爆气的情况下, Nano-G阴极对苯酚的降解率为70.3%, 随着所复合的

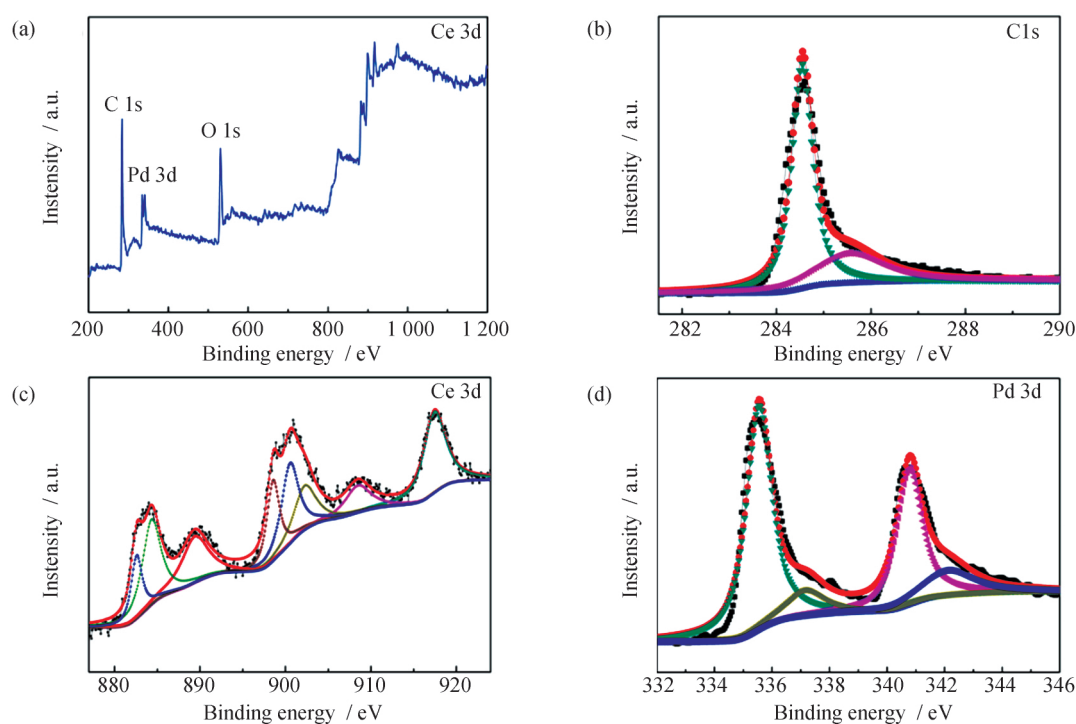


图2 $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ 复合体的 XPS 谱图, 全谱 (a), C 1s (b), Ce 3d (c) 和 Pd 3d (d)

Fig. 2 XPS spectrum of (a) $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ composite, and (b) C 1s, (c) Ce 3d and (d) Pd 3d

CeO_x 的比例提高, 复合材料阴极的活性逐步提高, $\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ 样品活性最高达到了 83.5%, 而随着加入量继续升高活性有所下降, 这可能是由于过多的 CeO_x 的引入会覆盖电极表面的活性位。为了进一步证明复合材料的性能, 在空气爆气条件下, 对 Nano-G 和 $\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ 电极降解性能进行了对比, 结果表明 $\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ 电极对苯酚的降解率达到 93.9%, 明显高于 Nano-G 电极(79.2%)。图 3(b) 重点考察了 Pd 的引入对 $\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ 阴极性能的影响。实验结果表明, 随着 Pd 含量的提高其阴极降解苯酚的性能也在提高。在相同电解条件下, 电解 80 min 后, 钯含量为 0, 1.0%, 2.0% 和 3.0% 样品对应的苯酚降解率依次为 67.2%, 78.2%, 90.6% 和 99.5%。电解 120 min 后, 钯含量为 0 和 1.0% 时, 阴极室苯酚降解率分别为 93.9% 和 99.6%。由此可见, 钯在苯酚催化降解过程中起到了重要作用。但由于钯为第一铂族贵金属, 从成本角度出发本文重点针对 $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ 复合材料进行机制研究。在不同降解反应时间的条件下, 对苯酚溶液的紫外-可见吸收光谱进行了研究。由图 3(c) 可见, 苯酚初始溶液在 210 nm 和 270 nm 处有较强吸收峰, 这是苯酚的特征吸收峰, 随着电解反应的逐渐进行, 苯酚被氧化, 特征结构被破坏, 该吸收峰逐渐减弱, 最终消失。苯酚的降解分为 3 个阶段: ①苯酚的共轭体系或者双键结构被打开, 形成苯醌等物质; ②苯醌又转化为一些小分子羧酸; ③被氧化成二氧化碳和水。在电解 20 min 后, 可见苯醌在 245 nm 处的吸收峰, 随着降解时间的推移, 苯醌吸收峰逐渐减弱, 最终消失, 说明体系中的苯酚已被降解^[18]。此外, 进一步考察了样品的循环稳定性。由图 3(d) 可见, 钯/氧化铈/纳米石墨复合物阴极在重复使用 10 次后, 阴极室苯酚的降解率没有明显的下降, 继续使用则苯酚降解率开始下降, 但仍保持了较高的苯酚降解率, 重复使用 15 次后, 可以达到 90%, 并且在使用过程中电极没有发生脱落或者起泡等现象, 说明该电极具有较好的稳定性, 可以重复使用, 在电催化处理有机废水中拥有广阔的前景^[33]。

2.2.2 活性提高机制分析

为了揭示 $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_x/\text{Nano-G}$ 阴极活性较高的原因, 对反应过程中产生的 H_2O_2 的浓度进行了分析。如图 4(a) 所示, 反应进行 120 min 后, 分别对 Nano-G、 $\text{CeO}_x/\text{Nano-G}$ 和 $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_x/\text{Nano-G}$ 阴极室中的

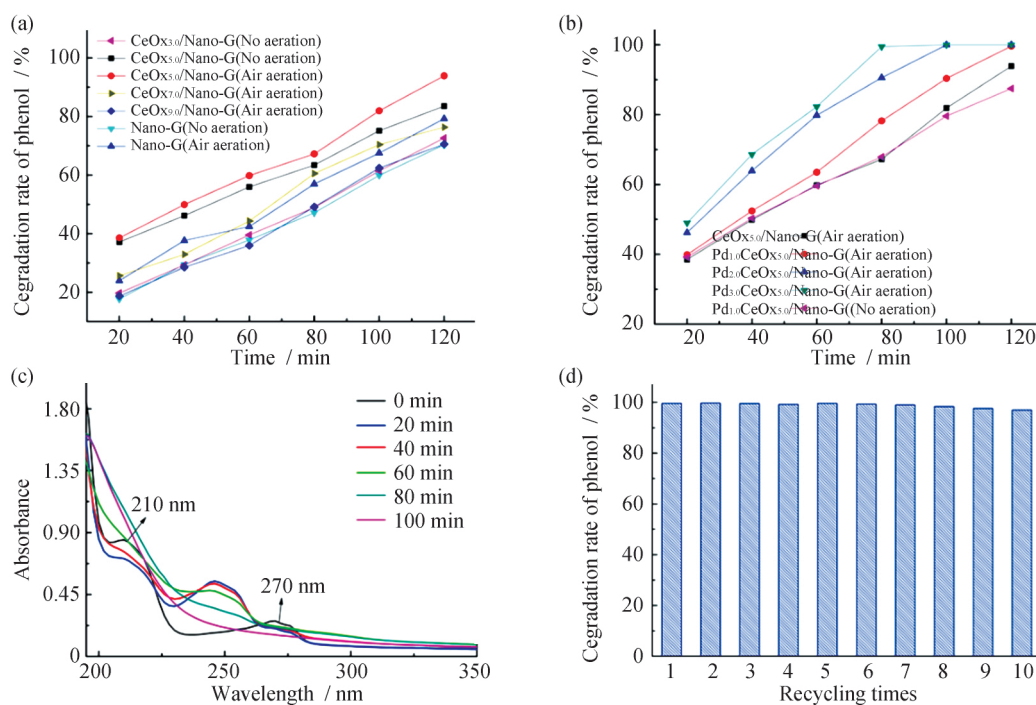


图 3 系列样品 $\text{CeO}_x/\text{Nano-G}$ cathode (a) 和 $\text{Pd}_m/\text{CeO}_x/\text{Nano-G}$ (b) 电催化降解苯酚的降解率曲线, $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x.5}/\text{Nano-G}$ 样品不同电解时间下苯酚溶液的紫外-可见吸收光谱图 (c), $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x.5}/\text{Nano-G}$ 电极循环使用性能评价 (d)

Fig. 3 Electro-catalytic degradation of phenol by $\text{CeO}_x/\text{Nano-G}$ cathode with different CeO_x content (a), $\text{Pd}_m/\text{CeO}_x/\text{Nano-G}$ cathode with different Pd content (b), UV-Vis spectral scans of electrolyte on $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x.5}/\text{Nano-G}$ cathode at different electrolysis time (c), and repeated utilization of $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x.5}/\text{Nano-G}$ cathode for electro-catalytic degradation of phenol

H_2O_2 浓度进行了比较和分析。结果表明, 电解反应在前 20 min 内, H_2O_2 浓度基本达到饱和, 随着时间的增加, 过氧化氢的浓度增长不明显。这主要是由于电解初期阴极室中溶解氧的浓度较高, 因而通过氧还原生成的过氧化氢较多^[34]。随着电解时间的增加, 阴极逐渐呈碱性, 而过氧化氢在碱性条件下不稳定, 易转化或者分解为过氧羟基负离子。另一方面, 电解液温度随着电解时间的增加而逐渐升高, 而溶液中溶解氧的含量随温度的升高而下降, 进而降低了阴极氧分子的还原反应; 高温时, H_2O_2 不稳定, 易于转化为 $\cdot\text{OH}$, 因此, 随着时间的增加过氧化氢的浓度增长不明显。当电解反应 120 min 时, $\text{Pd}_{0.1}\text{CeO}_x/\text{Nano-G}$ 阴极产生的过氧化氢浓度明显高于 $\text{CeO}_x/\text{Nano-G}$ (3.13 mg/L) 和 Nano-G 阴极 (2.18 mg/L)。以上结果说明氧化铈和 Pd 共修饰能够有效促进阴极 O_2 的还原反应过程, 因而表现出了更高的过氧化氢的生成能力^[23]。

图 4 (b) 为 Nano-G, $\text{CeO}_x/\text{Nano-G}$, $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x.5}/\text{Nano-G}$ 3 种阴极在电解 120 min 后的羟基自由基捕获荧光光谱。由图 4 (b) 可见, 在 415 nm 处出现了 3-OHBZ 的特征吸收峰, 这说明在电解过程中有羟基自由基产生, 与苯甲酸作用后生成了荧光物质 3-OHBZ^[35]。电解 120 min 后, $\text{CeO}_x/\text{Nano-G}$ 复合物阴极的荧光强度要强于 Nano-G 阴极, 说明 $\text{CeO}_x/\text{Nano-G}$ 复合物阴极产生的羟基自由基要多于 Nano-G 阴极; 而 $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_x/\text{Nano-G}$ 复合物阴极的荧光强度要强于 $\text{CeO}_x/\text{Nano-G}$ 复合物阴极, 说明 Pd/ $\text{CeO}_x/\text{Nano-G}$ 复合物阴极产生的羟基自由基最多。羟基自由基的荧光检测说明负载的钯具有较好的催化 H_2O_2 生成和产生自由基的作用, 这是由于钯具有较好的电子还原催化能力, 并且还可以催化过氧化氢分解为羟基自由基。

为了确定阴极电催化降解苯酚反应中起主要作用的活性氧化物种, 在电催化降解苯酚过程中加入了不同的活性自由基捕获剂, 在相同电解条件下, 考察不同自由基捕获剂对苯酚降解效果的影响, 以确定

在电解过程中不同活性自由基对苯酚的氧化作用^[36-37]。将羟基($\cdot\text{OH}$)捕获剂叔丁醇(TBA)和过氧化氢捕获剂 Fe^{2+} -EDTA配制成1 mol/L的溶液,分别取10 mL加入到浓度为100 mg/L的100 mL苯酚电解液中,电解120 min后,阴极室苯酚降解率见图4(c)。加入不同活性自由基捕获剂后,对苯酚的降解效果均有一定的影响。其中,加入羟基自由基的捕获剂TBA后,对苯酚降解率的影响较明显,苯酚降解率下降了51%。而加入过氧化氢的捕获剂 Fe^{2+} -EDTA后,对苯酚降解率的影响较小,苯酚降解率仅下降了22.3%。这说明电催化降解苯酚的过程中, $\cdot\text{OH}$ 是主要的氧化反应的活性物种。同时,负载的钯对阴极氧还原有催化作用,通过其d轨道空穴吸附氧分子,使其O-O键发生断裂,与溶液中的 H^+ 等反应,促进过氧化氢和羟基自由基的生成,从而提高阴极室苯酚的降解率^[38]。

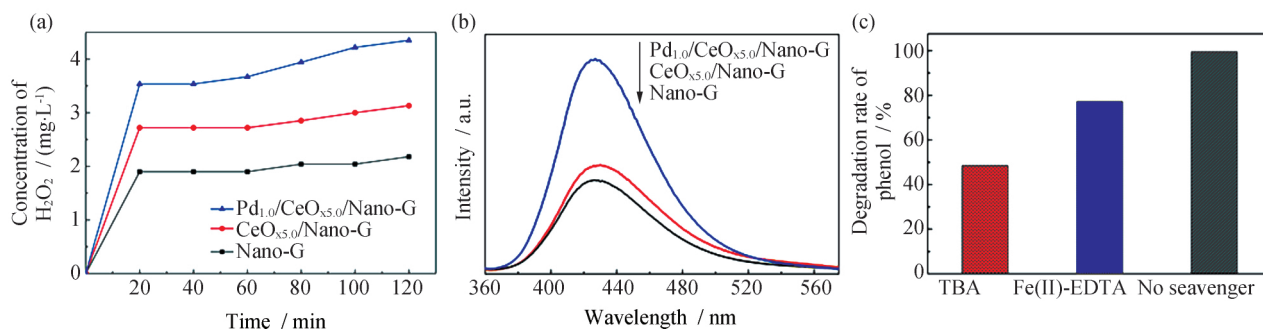


图4 Nano-G, $\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ and $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ 电极随反应时间产生 H_2O_2 的浓度(a), 羟基自由基荧光光谱(b), 捕获剂对 $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ 电极降解苯酚性能的影响 (废水 $\text{pH}=7$, 电流密度为 $39 \text{ mA}/\text{cm}^{-2}$, 苯酚浓度为 $100 \text{ mg}/\text{L}$, 爆气条件下反应 120 min)

Fig. 4 Concentration of H_2O_2 (a) and FL spectra (b) by Nano-G, $\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ and $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ cathodes; Degradation of phenol with or without different scavengers by $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x.5.0}/\text{Nano-G}$ cathode (c) (Wastewater $\text{pH}: 7$, current density: $39 \text{ mA}/\text{cm}^{-2}$, Phenol: $100 \text{ mg}/\text{L}$ and electrolysis time: 120 min; aeration)

3 结论

本文通过简单的化学沉淀法和甲醛还原法成功制备了单质 Pd 和混相 CeO_x 共修饰 Nano-G 的复合材料,并将其用于阴极电催化降解苯酚性能研究。相比于纯 Nano-G 和 $\text{CeO}_{x.0.5}/\text{Nano-G}$, $\text{Pd}_{1.0}/\text{CeO}_{x.0.5}/\text{Nano-G}$ 样品在有、无空气爆气条件下均表现出了更高的活性,主要归因于复合体中 CeO_x 存在 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 两种价态有利于引发 O_2 还原反应生成 H_2O_2 , 同时与单质 Pd 共同催化产生了更多的活性物种 $\cdot\text{OH}$, 进而使得复合体表现出更高电催化降解苯酚的性能。

参考文献:

- [1] Vaiano V, Matarangolo M, Murcia J J, et al. Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2018, 225: 197-206.
- [2] Chen Y, Yan J, Ouyang D, et al. Heterogeneously catalyzed persulfate by CuMgFe layered double oxide for the degradation of phenol [J]. Appl. Catal. A: Gen., 2017, 538: 19-26.
- [3] Berenguer R, Sieben J M, Quijada C, et al. Electrocatalytic degradation of phenol on Pt- and Ru-doped Ti/SnO₂-Sb anodes in an alkaline medium [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2016, 199: 394-404.
- [4] Ooi Y K, Yuliati L, Lee S L. Phenol photocatalytic degradation over mesoporous TUD-1-supported chromium oxide-doped titanium photocatalyst [J]. Chinese J Catal., 2016, 37(11): 1871-1881.
- [5] Moreira F C, Boaventura R A R, Brillas E, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2017, 202: 217-261.

- [6] Li D, Guo X, Song H, et al. Preparation of RuO₂-TiO₂/Nano-graphite composite anode for electrochemical degradation of ceftriaxone sodium [J]. *J Hazard. Mater.*, 2018, 351: 250-259.
- [7] Duan X, Xu F, Wang Y, et al. Fabrication of a hydrophobic SDBS-PbO₂ anode for electrochemical degradation of nitrobenzene in aqueous solution [J]. *Electrochim. Acta.*, 2018, 282: 662-671.
- [8] Boye B, Dieng M M, Brillas E. Degradation of Herbicide 4-Chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36(13): 3030-3035.
- [9] Feng Y, Yang L, Liu J, et al. Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation [J]. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2016, 2(5): 800-831.
- [10] Xu D, Song X, Qi W, et al. Degradation mechanism, kinetics, and toxicity investigation of 4-bromophenol by electrochemical reduction and oxidation with Pd-Fe/graphene catalytic cathodes [J]. *Chem. Eng. J.*, 2018, 333: 477-485.
- [11] Song X, Shi Q, Wang H, et al. Preparation of Pd-Fe/graphene catalysts by photocatalytic reduction with enhanced electrochemical oxidation-reduction properties for chlorophenols [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2017, 203: 442-451.
- [12] Wang H, Sun D Z, Bian Z Y. Degradation mechanism of diethyl phthalate with electrogenerated hydroxyl radical on a Pd/C gas-diffusion electrode [J]. *J Hazard. Mater.*, 2010, 180(1-3): 710-715.
- [13] Liu S, Zhao X, Sun H, et al. The degradation of tetracycline in a photo-electro-Fenton system [J]. *Chem. Eng. J.*, 2013, 231: 441-448.
- [14] Bocos E, Alfaya E, Iglesias O, et al. Application of a new sandwich of granular activated and fiber carbon as cathode in the electrochemical advanced oxidation treatment of pharmaceutical effluents [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2015, 151: 243-250.
- [15] Paz E C, Aveiro L R, Pinheiro V S, et al. Evaluation of H₂O₂ electrogeneration and decolorization of Orange II azo dye using tungsten oxide nanoparticle-modified carbon [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2018, 232: 436-445.
- [16] Hu X, Zhang H, Sun Z. Adsorption of low concentration ceftazidime from aqueous solutions using impregnated activated carbon promoted by Iron, Copper and Aluminum [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 392: 332-341.
- [17] Yu X, Qiang L. Preparation for graphite materials and study on electrochemical degradation of phenol by graphite cathodes [J]. *Adv. Mater. Phys. Chem.*, 2012, 2(2): 63-68.
- [18] Yu X, Sun T, Wan J. Preparation for Mn/Nanographite materials and study on electrochemical degradation of phenol by Mn/Nanographite cathodes [J]. *J Nanosci. Nanotechnol.*, 2014, 14(9): 6835-6840.
- [19] Baby T T, Rakhi R B, Ravi N, et al. Cerium oxide dispersed multi walled carbon nanotubes as cathode material for flexible field emitters [J]. *J Nanosci. Nanotechnol.*, 2012, 12: 6718-6723.
- [20] Rangel R, Mercado G J, López F, et al. Sci. Nanostructured-[CeO₂, La₂O₃, C]/TiO₂ Catalysts for Lignin photodegradation [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 4: 573-578.
- [21] Wang H, Wang J. Comparative study on electrochemical degradation of 2, 4-dichlorophenol by different Pd/C gas-diffusion cathodes [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2009, 89(1-2): 11-17.
- [22] Li D, Sun T, Wang L, et al. Enhanced electro-catalytic generation of hydrogen peroxide and hydroxyl radical for degradation of phenol wastewater using MnO₂/Nano-G I Foam-Ni/Pd composite cathode [J]. *Electrochim. Acta.*, 2018, 282: 416-426.
- [23] Yu L, Yu X, Sun T, et al. Preparation for CeO₂/Nanographite composite materials and electrochemical degradation of phenol by CeO₂/Nanographite cathodes [J]. *J Nanosci. Nanotechnol.*, 2015, 15(7): 4920-4925.
- [24] Jia J, Li D, Wan J, et al. Characterization and mechanism analysis of graphite/C-doped TiO₂ composite for enhanced photocatalytic performance [J]. *J Ind. Eng. Chem.*, 2016, 33: 62-69.
- [25] Seong G, Dejhosseini M, Adschiri T. A kinetic study of catalytic hydrothermal reactions of acetaldehyde with cubic CeO₂ nanoparticles [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2018, 550: 284-296.
- [26] Zhang M, Ning T, Zhang S, et al. Response time and mechanism of Pd modified TiO₂ gas sensor [J]. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 2014, 17: 149-154.
- [27] Jia J, Li D, Cheng X, et al. Construction of graphite/TiO₂/nickel foam photoelectrode and its enhanced photocatalytic activity [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2016, 525: 128-136.
- [28] Li D, Jia J, Zheng T, et al. Construction and characterization of visible light active Pd nano-crystallite decorated and C-N-S-co-doped TiO₂ nanosheet array photoelectrode for enhanced photocatalytic degradation of acetylsalicylic acid [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2016, 188: 259-271.

(下转第41页)

- ble-light-responsive metal – organic framework photocatalyst [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3: 2092-2096.
- [4] Yin S M, Han J Y, Xu R, et al. Recent progress in g-C₃N₄ based low cost photocatalytic system: activity enhancement and emerging applications [J]. *Catal. Sci. Technol*, 2015, 5(12): 5048-5061.
- [5] Sun Z Q, Kim J H, Zhao Y, et al. Rational design of 3D dendritic TiO₂ nanostructures with favorable architectures [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(48): 19314-19317.
- [6] Wang G M, Wang H Y, Li Y, et al. Hydrogen-treated TiO₂ nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting [J]. *Nano Lett.*, 2011, 11(7): 3026-3033.
- [7] Morgan D L, Liu H W, Waclawik E R, et al. Implications of precursor chemistry on the alkaline hydrothermal synthesis of titania/titanate nanostructures [J]. *J. Phys. Chem. C.*, 2010, 114(1): 101-110.
- [8] Fang Z, Liu Y F, Shen J M, et al. Epitaxial growth of CdS nanoparticle on Bi₂S₃ nanowire and photocatalytic application of the heterostructure [J]. *J. Phys. Chem. C.*, 2011, 115: 13968-13976.
- [9] Burtch N C, Jasuja H, Walton K S. Water stability and adsorption in metal-organic frameworks [J]. *Chem. Rev.*, 2014, 114: 10575-10612.
- [10] Chen B, Xiang S C, Qian G D. Metal-organic frameworks with functional pores for recognition of small molecules [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43: 1115-1124.
- [11] Hoang S, Guo S W, Mullins C B. Coincorporation of N and Ta into TiO₂ nanowires for visible light driven photoelectrochemical water oxidation [J]. *J. Phys. Chem. C.*, 2012, 116(44): 23283-23290.
- [12] Li D S, Soberanis F, Kisailus D, et al. Growth mechanism of highly branched titanium dioxide nanowires via oriented attachment [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2013, 13: 422-428.

(上接第35页)

- [29] Li D, Xing Z, Yu X, et al. One-step hydrothermal synthesis of C-N-S-tridoped TiO₂-based nanosheets photoelectrode for enhanced photoelectrocatalytic performance and mechanism [J]. *Electrochim. Acta.*, 2015, 170: 182-190.
- [30] Fiala R, Vaclavu M, Rednyk A, et al. Pt-CeO_x thin film catalysts for PEMFC [J]. *Catal. Today*, 2015, 240: 236-241.
- [31] Lee S M, Hong S C. Promotional effect of vanadium on the selective catalytic oxidation of NH₃ to N₂ over Ce/V/TiO₂ [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2015, 163: 30-39.
- [32] Larachi F, Pierre J, Adnot A, et al. Ce 3d XPS study of composite Ce_xMn_{1-x}O_{2-y} wet oxidation catalysts [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2002, 195: 236-250.
- [33] 于丽. 氧化铈纳米石墨复合阴极的制备及降解苯酚的研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2014.
- [34] Wang W, Yu J, Zou J, et al. Mechanism for enhancing biodegradability of antibiotic pharmacy wastewater by in-situ generation of H₂O₂ and radicals over MnO_x/nano-G/2-EAQ/AC cathode [J]. *Electrochim. Acta.*, 2016, 191: 426-434.
- [35] Song Y Y, Roy P, Paramasivam I, et al. Voltage-Induced Payload Release and Wettability Control on TiO₂ and TiO₂ Nanotubes [J]. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2010, 49(2): 351-354.
- [36] Li F, Wang X, Zhao Y, et al. Ionic-liquid-assisted synthesis of high-visible-light-activated N-B-F-tri-doped mesoporous TiO₂ via a microwave route [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2014, 144: 442-453.
- [37] Chen Y, Lu A, Li Y, et al. Naturally occurring sphalerite as a novel cost-effective photocatalyst for bacterial disinfection under visible light [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45(13): 5689-5695.
- [38] Wang H, Bian Z, Lu G, et al. Preparation of multifunctional gas-diffusion electrode and its application to the degrading of chlorinated phenols by electrochemical reducing and oxidizing processes [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2012, 125: 449-456.