

DOI: 10.13208/j.electrochem.150603

Artical ID:1006-3471(2015)05-0488-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(5): 488-495

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# Pd/石墨烯/玻碳电极检测 4-氯酚污染物的研究

石 鹏<sup>1</sup>, 王伯轩<sup>1</sup>, 宋泉霖<sup>1</sup>, 王 辉<sup>1\*</sup>, 刘 新<sup>1</sup>, 卞兆勇<sup>2</sup>

(1. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875)

**摘要:** 采用改进的 Hummers 法和硼氢化钠还原法制备 Pd/石墨烯催化剂, 并采用 XRD、SEM、XPS、TEM 等技术对其进行表征. 将该催化剂修饰于玻碳电极表面, 制备出 Pd/石墨烯/玻碳电极, 使用循环伏安法研究了检测 4-氯酚的最佳工作条件. 研究表明, 所得石墨烯表面平整光滑, 以零价态存在的 Pd 纳米颗粒均匀分散到石墨烯上, 平均粒径为  $(6.5 \pm 0.05)$  nm. 检测 4-氯酚的最佳支持电解质为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pH 6.8 的磷酸-磷酸钠缓冲溶液 (PBS), 峰电流与扫描速率的平方根呈良好的线性关系 ( $R^2 = 0.992$ ), 该电极的线性范围为  $1 \sim 100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $R^2 = 0.967$ ), 检测限为  $0.57 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $S/N = 3$ ), 且具有良好的重现性和稳定性. 本文所研制的 Pd/石墨烯/玻碳电极具有较高的催化活性, 提供了一种简便快捷、重现性好的检测 4-氯酚的方法.

**关键词:** 电化学检测; 氯酚; Pd/石墨烯; 修饰电极

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

4-氯酚在除草剂、杀虫剂、药物生产中具有重要作用<sup>[1-2]</sup>, 但它却是环境中一种常见的有机污染物. 由于 4-氯酚生物稳定性较强, 一旦进入环境, 易在环境和食物链中富集, 对生态系统造成巨大的危害<sup>[3]</sup>. 因此, 构建快速、简便、灵敏的检测方法对环境中 4-氯酚的监控具有重要意义. 目前, 检测环境中 4-氯酚的方法较多, 如色谱法<sup>[4]</sup>、分光光度法<sup>[5]</sup>及电化学法<sup>[6]</sup>等, 但相较而言, 电化学法检测有投资少、简便快捷等优点.

开发高效电催化剂, 提高 4-氯酚催化活性和降低成本是电化学方法的重点研究内容. 石墨烯是由碳原子通过  $sp^2$  杂化形成的平面二维纳米材料, 具有较快的电子传递速率、较大的比表面积, 在石墨烯上负载特定的纳米金属对有毒有机物具有良好的光、电催化作用, 是良好的电化学传感材料<sup>[7-8]</sup>. Pd 作为一种贵金属, 对有机物的氧化有良好的电化学催化作用, 可降低氧化电位且增强氧化电流. 因此, 以石墨烯为催化剂载体将 Pd 掺入制备成 Pd/石墨烯催化剂可提高催化剂的热稳定性和导电能力<sup>[9]</sup>. 目前, 对这种催化剂的研究已有报道<sup>[10]</sup>, 但将这种新型纳米材料用于电化学检测氯酚类污染物的研究报道较少. 本文制备了 Pd/石墨烯/玻碳电极

(Pd/石墨烯/GCE), 并使用该电极利用循环伏安法检测了环境水中的氯酚类污染物, 建立了一种基于玻碳电极测定水样中 4-氯酚含量的灵敏高效的方法.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

浓盐酸、无水硫酸钠、硝酸钾、浓硫酸、高锰酸钾、过氧化氢、氯化钠均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水. Pd/石墨烯催化剂的表征使用 X Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪 (荷兰帕纳科)、S-4800 型扫描电子显微镜 (日立高新技术)、PHI5300 型 X 射线光电子能谱分析仪 (美国 PE)、JEM-2010F 型透射电子显微镜 (日本电子, JEOL); 电化学检测使用 CHI610 电化学工作站 (上海辰华).

### 1.2 Pd/石墨烯催化剂修饰玻碳电极的制备

#### 1) 氧化石墨的制备

使用改进的 Hummers 法 (一步氧化法) 制备氧化石墨 (GO)<sup>[11]</sup>. 低温阶段: 将 1 g 硝酸钠加入 50 mL 浓硫酸中, 冰浴磁力搅拌至硝酸钠溶解, 缓慢加入 1 g 石墨粉, 至全部加入后搅拌 30 min. 缓慢加入 6 g 高锰酸钾, 冰浴搅拌 30 min. 中温阶段: 将上述反应物去掉冰浴, 用滴管逐滴加入 50 mL 去

离子水, 依靠加入水放热使反应物温度保持在 35 ~ 40 °C. 高温阶段: 待反应物呈粘稠状液体, 转移到 95 °C 水浴中继续搅拌加热 30 min, 至溶液变成棕色. 后续: 在反应物中加入 200 mL 去离子水稀释, 一边搅拌, 一边逐滴加入 30% 的双氧水产生大量气泡, 直到气泡不再产生, 溶液变成亮黄色悬浮液. 加入 200 mL 10% 的 HCl 溶液. 离心清洗, 至 pH > 6 后, 呈黄褐色胶体, 60 °C 烘箱干燥 24 h.

## 2) Pd/石墨烯催化剂的制备

通过 NaBH<sub>4</sub> 在水溶液中分步还原钯离子和氧化石墨烯制得 Pd/石墨烯催化剂. 称取一定量的 PdCl<sub>2</sub> 溶于稀盐酸, 配成 H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 溶液. 取 50 mg GO 加入去离子水, 超声 1 h. 在 250 mL 圆底烧瓶中加入 100 mL GO 溶液, 加入 6.1 mL 的 0.01 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 溶液, 电磁搅拌混合. 第一步还原, 在溶液搅拌过程中加入 0.122 mL 的 1 mol·L<sup>-1</sup> NaBH<sub>4</sub> 溶液, 反应 10 min, 溶液由棕色变为黑色. 还原剂与 Pd 前驱体的摩尔比为 2:1, 保证所有 Pd 前驱体都被还原. 第二步还原, 在上述溶液搅拌过程中, 再加入过量 1 mol·L<sup>-1</sup> NaBH<sub>4</sub> 溶液 (18.0 mL), 在室温下搅拌反应 4 h, 使所有氧化石墨烯最大程度地还原为石墨烯. 制得的样品离心并用蒸馏水清洗 3 次, 放入烘箱 60 °C 干燥 12 h. 可制得负载 1% (by mass) Pd 的石墨烯催化剂.

## 3) Pd/石墨烯催化剂修饰玻碳电极的制备

玻碳电极依次在 1.0 μm、0.3 μm、0.05 μm 氧化铝浆料的抛光布上同一方向打磨, 用二次蒸馏水洗涤后, 依次在乙醇和纯水中各超声 5 min, 然后用纯水洗涤电极, 在空气中自然晾干. 取 10 μL 的 Pd/石墨烯催化剂滴于处理好的玻碳电极上, 自然晾干得 Pd/石墨烯/GCE.

## 1.3 催化剂表面形貌、颗粒大小及电化学性能表征及测试

使用 X 射线衍射仪分析催化剂晶型, 测定晶粒大小, 衍射源为 Pd K<sub>α</sub>, 滤光屏为 Ni. 使用扫描电子显微镜测定催化剂表面负载量及分布情况, 发射电压为 10 kV, 放大倍数为 100 k 和 200 k. 使用光电子能谱仪测定分析催化剂中各组分, 调整样品台使掠射角为 90°, 功率为 250 W, 扫描的能量范围为 0 ~ 1200 eV, 步长为 1 eV·步<sup>-1</sup>, 分析器通能为 89.0 eV, 扫描时间为 2 min, 扫描步长为 0.05 eV·步<sup>-1</sup>, 分析器的通能为 37.25 eV, 收谱时间为 8 min. 使用场发射透射电子显微镜分析催化剂的表面形貌和

颗粒大小, 晶格分辨率为 0.102 nm, 点分辨率为 0.19 nm, 发射电压为 160 kV, EDS 分辨率为 138 eV, 元素分析范围为 B5 ~ U92.

电化学测量实验采用三电极体系, Ag/AgCl 为参比电极 (3 mol·L<sup>-1</sup> KCl), 铂丝为对电极, Pd/石墨烯催化剂修饰玻碳电极为工作电极, 支持电解质为 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 磷酸-磷酸钠缓冲溶液 (PBS), 扫描电位为 -0.9 V ~ 0.9 V, 每次实验前均向电解液中通 30 min H<sub>2</sub>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Pd/石墨烯催化剂的表征分析

Pd/石墨烯催化剂的 XRD 衍射峰如图 1 所示. 由图 1 可以看出, 在 2θ = 24° 处出现的峰对应石墨烯特征峰, 在半峰宽 2θ 为 39.5° 左右处出现的峰对应为 Pd(111) 晶面的特征衍射峰, 在 41.4° 出现了 Pd(200) 晶面的衍射峰<sup>[12]</sup>, 表明单质金属钯颗粒负载到了石墨烯载体上, 利用 Scherrer 公式<sup>[13]</sup>计算出催化剂的晶粒粒径为 6.6 nm.

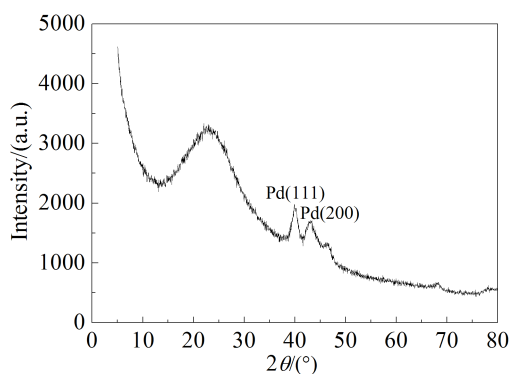


图 1 Pd/石墨烯催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of Pd/graphene catalyst

Pd/石墨烯催化剂的 SEM 表征如图 2 所示. 由图 2 看出, 经 NaBH<sub>4</sub> 还原得到的石墨烯表面较光滑平整, 还原效果较好. 白色颗粒为 Pd, 形成的 Pd 纳米粒子大小在 10 nm 以下, 均匀地分散于石墨烯上, 这说明石墨烯可以作为 Pd 纳米粒子形成的良好载体.

Pd/石墨烯催化剂的 XPS 谱图和 Pd 的局部放大图如图 3 所示. 由图 3A 可以看出, Pd/石墨烯催化剂中碳的特征衍射峰峰型十分显著, 占主要部分, 金属 Pd 的特征衍射峰峰型比较小, 由于金属 Pd 含量较低, 导致峰型不明显. 从图 3B 可以看出,

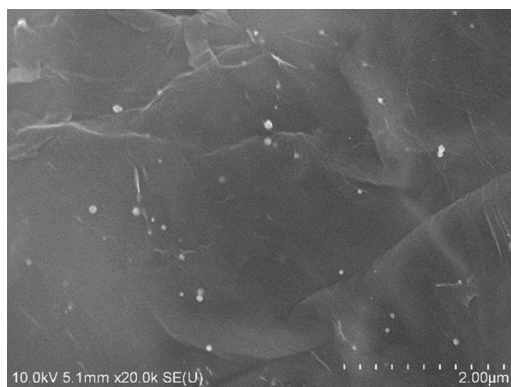


图2 Pd/石墨烯催化剂的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of Pd/graphene catalyst

$\text{Pd}3d_{5/2}$  与  $\text{Pd}3d_{3/2}$  的结合能分别为 334.8 eV、340.9 eV, 两者的峰间距为 6.1 eV, 与文献<sup>[14]</sup>报道的一致. 这说明金属 Pd 已经成功负载于石墨烯表面, 且以零价金属单质形态存在. 金属 Pd 基本上被还原为单质金属, 摩尔含量为 0.15% (换算为质量比为 1% 左右).

Pd/石墨烯催化剂的 TEM 照片如图 4 所示. 从

照片中可见, 金属颗粒 Pd 呈较为规则细小的颗粒状, 没有团聚, 分散程度很好. Pd 的粗略粒径为  $(6.5 \pm 0.05)$  nm, 与 XRD 测试分析中由 Scherrer 公式计算出的 Pd 的粒径一致.

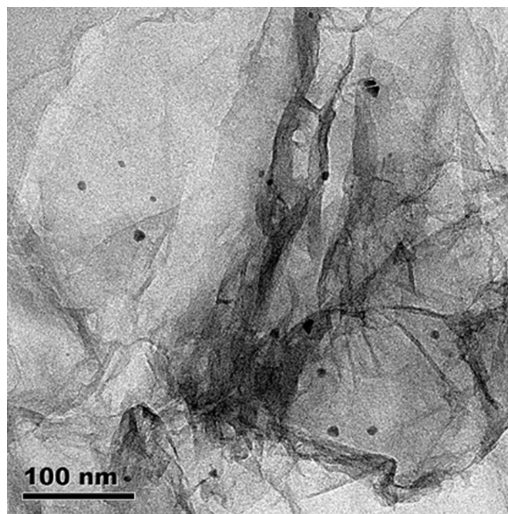


图4 Pd/石墨烯催化剂的 TEM 照片

Fig. 4 TEM image of Pd/graphene catalyst

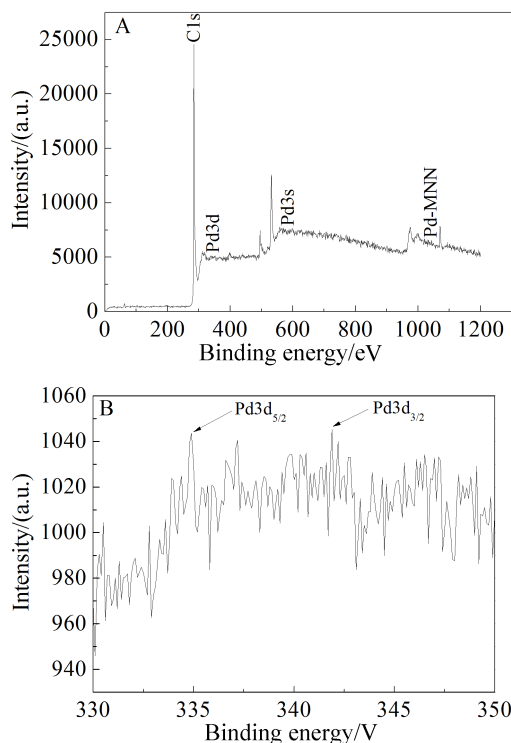


图3 Pd/石墨烯催化剂的 XPS 谱图(A)和 Pd 的局部放大图(B)

Fig. 3 XPS spectrum of Pd/graphene catalyst (A) and partial enlargement of Pd (B)

## 2.2 支持电解质对 4-氯酚的电化学影响

支持电解质 ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、PBS 的缓冲溶液) 均属于无机盐或缓冲剂, 可以消除溶液中待测离子在电场作用下的迁移运动而产生的迁移电流, 还可以降低溶液的电阻, 增强溶液的导电性, 提高测量的精确度, 且这些物质不与待测物发生反应, 其本身也不易发生电极反应. 4-氯酚在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 6.8 的不同支持电解质溶液中的循环伏安 (CV) 曲线如图 5 所示. 从图 5 可知,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pH 6.8 的 PBS 中 4-氯酚的特征峰响应电流最大, PBS 缓冲液具有盐平衡、pH 缓冲作用, 能够稳定电极表面双电层结构, 增强 4-氯酚电化学特征峰响应, 因此, 选择  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 6.8 的 PBS 作为支持电解质溶液进行后续研究.

## 2.3 pH 值对 4-氯酚的电化学影响

4-氯酚在不同 pH 值 (5.3、5.8、6.3、6.8、7.3、7.8) 的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PBS 中的 CV 曲线如图 6 所示. 从图 6A 可知, pH 值对 4-氯酚的氧化峰电位和电流都有影响, 其规律分别如图 6B 和图 6C 所示. 随着 pH 值从 5.3 增加到 6.8, 4-氯酚的氧化峰电位 ( $E_{\text{pa}}$ ) 逐渐从 0.509 V 负移了 0.236 V, 且氧化峰电



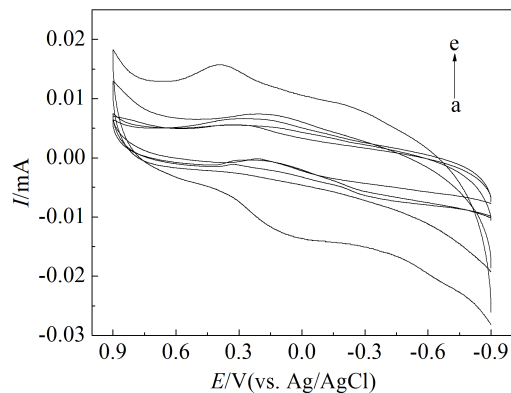


图 5 Pd/石墨烯/GCE 在 5 种不同的支持电解质的 CV 曲线 (扫描速率  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 4-氯酚浓度  $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )  
a.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; b.  $\text{NaCl}$ ; c.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; d.  $\text{KNO}_3$ ; e.  $\text{PBS}$

Fig. 5 Cyclic voltammograms of Pd/graphene/GCE in different supporting electrolytes (scan rate:  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , concentration of 4-chlorophenol:  $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; b.  $\text{NaCl}$ ; c.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; d.  $\text{KNO}_3$ ; e.  $\text{PBS}$

流( $I_{\text{pa}}$ )由  $0.005\text{ mA}$  增加到了最大  $0.013\text{ mA}$ ; 当 pH 值进一步提高到 7.8 时, 氧化峰电流反过来又降低到了  $0.006\text{ mA}$ . 因此, 选择 pH 6.8 用于后续实验分析.

4-氯酚的氧化电位与 pH 呈线性关系, 如图 6B 所示. 线性方程为  $E_{\text{pa}}(\text{V}) = -0.1144\text{pH} + 1.1459$ , ( $R^2=0.9704$ ). 据方程  $\text{d}E_{\text{pa}}/\text{d}p\text{H} = -2.303mRT/\alpha Fn$ , 其中  $m$  和  $n$  分别是参予反应的质子和电子总数<sup>[15-16]</sup>, 可以算出  $m/n = 1$ , 因此, 4-氯酚在 Pd/石墨烯催化剂上的氧化机理是等质子电子反应过程.

2.4 扫描速率对 4-氯酚的电化学影响

4-氯酚在不同扫描速率( $25$ 、 $50$ 、 $100$ 、 $150$ 、 $200$ 、 $250$ 、 $400$ 、 $800$ 、 $1000\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )下的 CV 曲线如图 7 所示. 由图 7B 可知, 4-氯酚的氧化峰电流随着扫描速率的增加而不断增大, 在  $25 \sim 1000\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  范围内, 4-氯酚的氧化峰电流与扫描速率的平方根呈良好的线性关系, 线性方程为  $I = 2.0051v^{1/2} - 0.4649$  ( $R^2 = 0.992$ ). 这表明, 4-氯酚在 Pd/石墨烯/GCE 上电化学氧化过程主要受扩散控制. 4-氯酚的氧化峰电位( $E_{\text{pa}}$ )随扫描速率的增加而逐渐向正方向移动, 并与  $\ln v$  呈线性关系, 如图 7C 所示, 线性方程为  $E_{\text{pa}} = 0.0656\ln v - 0.0123$  ( $R^2 = 0.985$ ). 对于一个不可逆的电化学氧化过程, 氧化峰电位与扫描速率  $v$  符合 Laviron 方程<sup>[17]</sup>. 据线性方程的斜率计算得  $(1-\alpha)n = 0.45$ , 对于完全不可逆电极过程,  $\alpha$  值可近似为  $0.5$ , 由此可计算出电子转移数  $n$  为  $1$ , 从而可

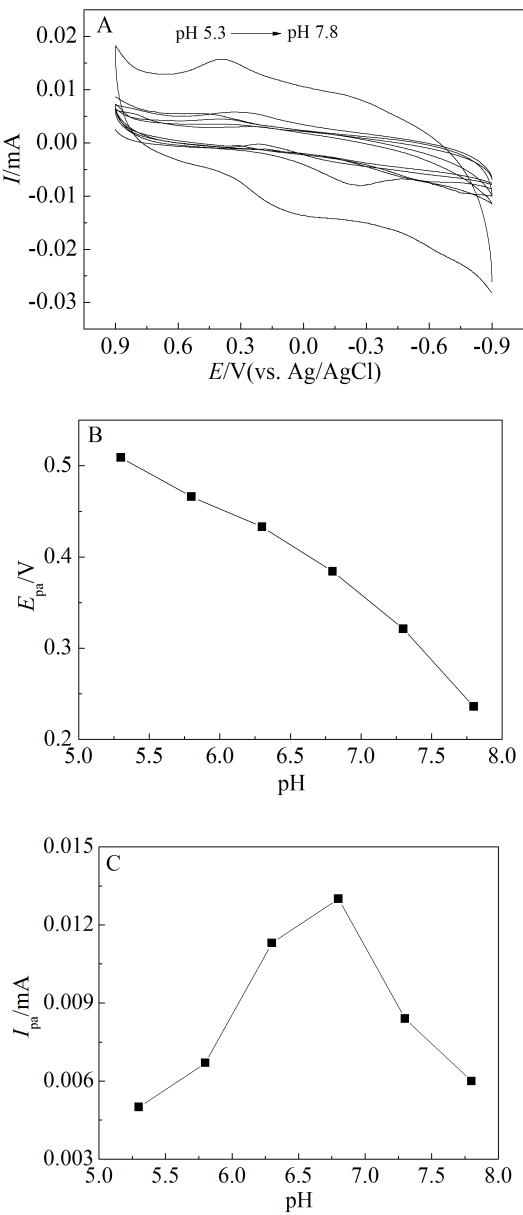


图 6 Pd/石墨烯/GCE 在不同 pH 的 CV 曲线 (A)、pH 与  $E_{\text{pa}}$  的关系 (B)、pH 与  $I_{\text{pa}}$  的关系 (C) 图 (PBS 支持电解液浓度  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 4-氯酚浓度  $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 扫描速率  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )

Fig. 6 Cyclic voltammograms of Pd/graphene/GCE in different pH (A), relationship between pH and  $E_{\text{pa}}$ -pH (B) and  $I_{\text{pa}}$ -pH (C) (PBS concentration:  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , concentration of 4-chlorophenol:  $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , scan rate:  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )

以推测出 4-氯酚在 Pd/石墨烯/GCE 上的氧化过程为质子-电子转移过程. 4-氯酚在  $\text{pH} < \text{pK}_a$  的溶液中首先电离成酚离子扩散到电极表面, 然后酚离子被氧化成酚自由基, 失去 1 个电子<sup>[18]</sup>.

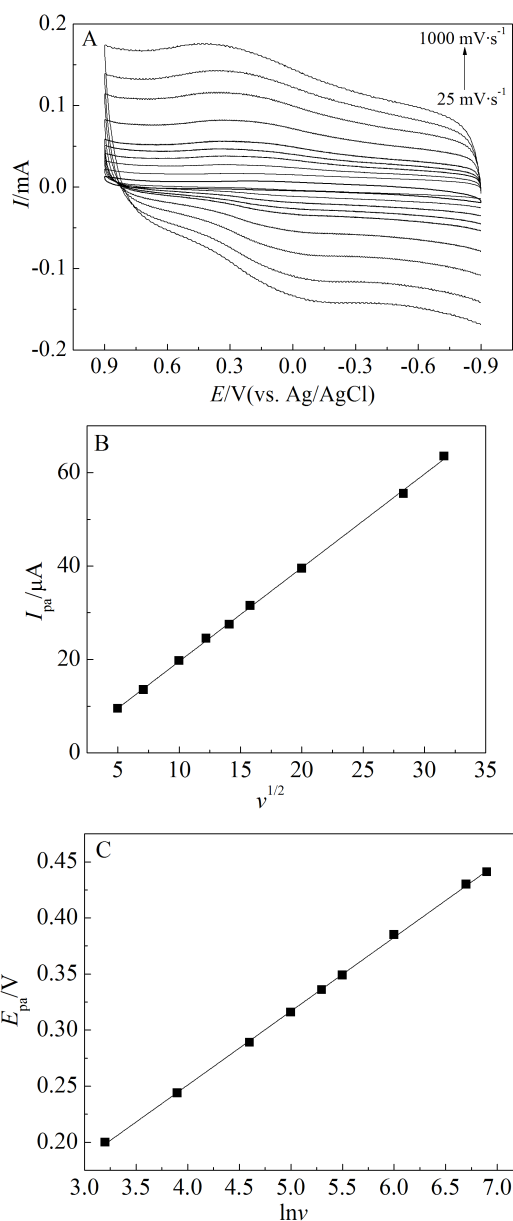


图 7 Pd/石墨烯/GCE 在不同扫描速率时的 CV 曲线(A)、 $I_{pa}$  与  $v^{1/2}$  的关系(B)、 $E_{pa}$  与  $\ln v$  的关系(C) (PBS 支持电解质浓度  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pH 6.8, 4-氯酚浓度  $100 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Fig. 7 Cyclic voltammograms of Pd/graphene/GCE at different scan rates (A), the relationship between  $I_{pa}$  and  $v^{1/2}$  (B) as well as the relationship between  $E_{pa}$  and  $\ln v$  (C) ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pH 6.8 PBS,  $100 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  4-chlorophenol)

## 2.5 干扰实验和修饰电极的催化性能、重现性、稳定性

选用常见的无机盐离子、金属离子和酚类物质模拟实际样品测试中可能存在的干扰物质。100 倍的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  以及 50 倍

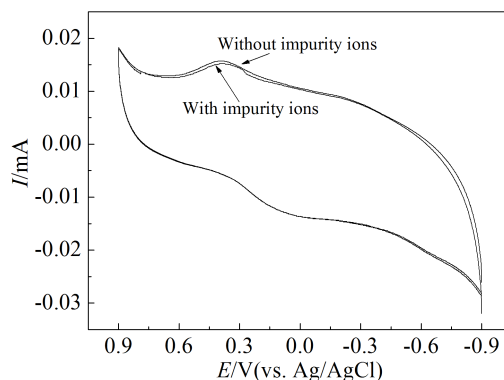


图 8 Pd/石墨烯/GCE 在有干扰物质下的 CV 曲线 ( $100 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  4-氯酚, 支持电解质为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pH = 6.8 PBS 溶液, 扫描速率为  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Fig. 8 Cyclic voltammograms of Pd/graphene/GCE in the presence or absence of impurity ions ( $100 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  4-chlorophenol at  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pH 6.8 PBS)

的苯酚对 4-氯酚的 CV 行为的影响示于图 8. 由图 8 可知, 无干扰物质时 4-氯酚的氧化峰电流为  $0.0134 \text{ mA}$ , 有干扰物质时峰电流为  $0.0132 \text{ mA}$ , 干扰实验表明修饰玻碳电极对 4-氯酚的响应具有很高的选择性.

Pd/石墨烯修饰的玻碳电极的催化性能如图 9 所示. 从图 9 中可以看到, 在  $0.4 \text{ V}$  处, Pd/石墨烯/GCE 电极比石墨烯/GCE 电极具有更高的氧化峰电流, 对 4-氯酚有更好的电化学响应. 具有催化作

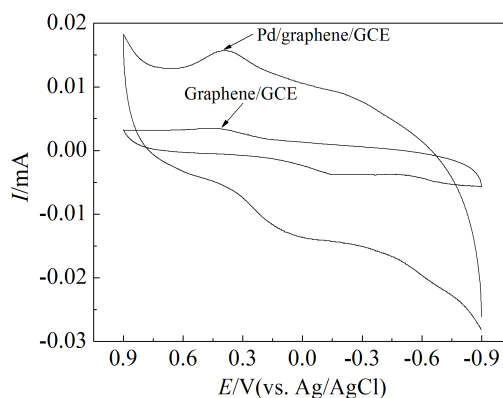


图 9 Pd/石墨烯/GCE 和石墨烯/GCE 的 CV 曲线 (支持电解质为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pH 6.8 PBS 溶液,  $100 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  4-氯酚, 扫描速率为  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Fig. 9 Cyclic voltammograms of Pd/graphene/GCE and graphene/GCE (PBS:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pH 6.8; 4-chlorophenol:  $100 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; scan rate:  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )

用的金属 Pd 以纳米颗粒的形式均匀分散在片状石墨烯表面, 且 Pd/石墨烯催化剂的比表面积较大, 能提供更多与 4-氯酚反应的活性位点, 因此, Pd/石墨烯修饰的玻碳电极能高效检测 4-氯酚。

Pd/石墨烯修饰的玻碳电极的稳定性和重现性如图 10 所示。由图 10 可知, 取同一修饰玻碳电极对  $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  4-氯酚连续平行测量 10 次, 相对标准偏差(RSD)仅为 1.22%, 表明该修饰玻碳电极有良好的重现性和稳定性。

2.6 线性范围和检测限

4-氯酚在  $1\sim 100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内的循环伏安曲线如图 11 所示。由图 11B 可知, 4-氯酚的氧化峰电流值与浓度值呈线性关系。线性方程为  $I(\mu\text{A}) = 0.1151C(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) + 2.5641$ ,  $R^2 = 0.967$ , 检测限为  $0.57\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $S/N=3$ )。与已报道的 4-氯酚电化学检测方法相比较(见表 1), Pd/石墨烯/GCE 具有较宽的线性范围和较低的检测限, 且灵敏性和高效性较好。

3 结 论

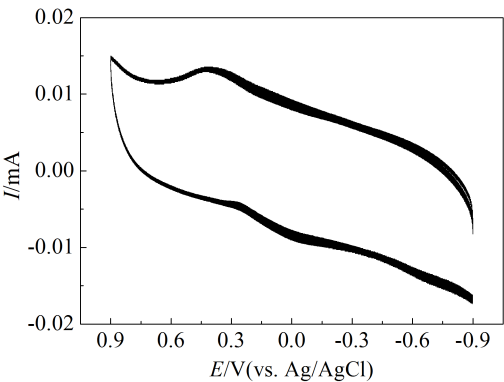


图 10 Pd/石墨烯/GCE 扫描 10 次的 CV 曲线( $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  4-氯酚, 支持电解质为  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pH 6.8 PBS 溶液, 扫描速率为  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )

Fig. 10 Cyclic voltammograms of Pd/graphene/GCE (PBS:  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 6.8; 4-chlorophenol:  $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; scan rate:  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; scan times: 10)

通过改进的 Hummers 法和  $\text{NaBH}_4$  还原法制备了 Pd/石墨烯催化剂, 并用于修饰玻碳电极, Pd 纳米颗粒均匀地负载在石墨烯上, Pd 粒径为(6.5

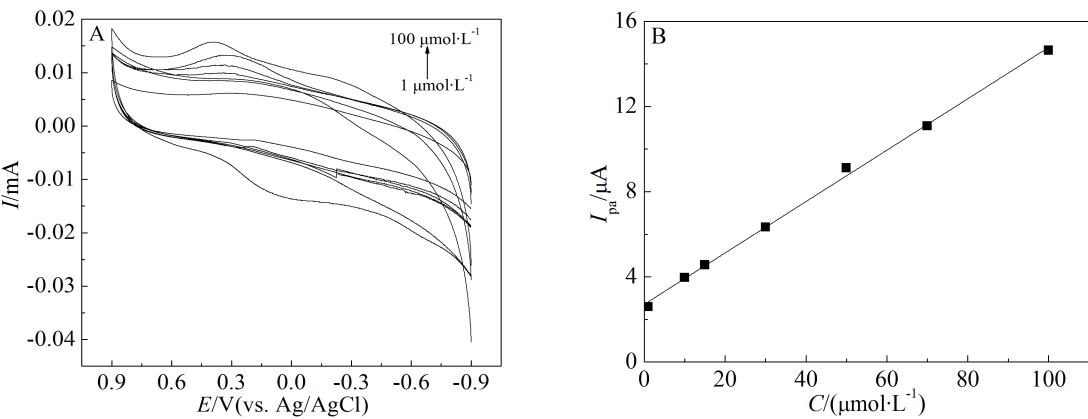


图 11 Pd/石墨烯/GCE 在不同 4-氯酚浓度的 CV 曲线(A)和  $I_{pa}$  与浓度值的线性关系图(B)( $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pH 6.8 PBS 溶液, 扫描速率  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 4-氯酚的浓度变化为  $1\sim 100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig. 11 Cyclic voltammograms of Pd/graphene/GCE in different concentrations of 4-chlorophenol (A), linear relationship between  $I_{pa}$  and the concentration of 4-chlorophenols (B) (PBS:  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 6.8; scan rate:  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )

表 1 4-氯酚检测的电化学方法比较

Tab. 1 Comparison of 4-chlorophenol electrochemical detection

Electrode	Linear range/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Detection limit/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Reference
Pd/graphene/GCE	1.0 ~ 100	0.57	This work
Nafion/MWCNT/GCE	1 ~ 25	12.09	[19]
CTAB-MMT/CPE	0.05 ~ 10	0.02	[20]

$\pm 0.05$ ) nm, 有效地提高了玻碳电极的导电性和催化活性. Pd/石墨烯/玻碳电极在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH = 6.8 的 PBS 中拥有较好的电化学响应, 在  $1 \sim 100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  呈线性关系 ( $R^2 = 0.967$ ), 检出限为  $0.57 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $S/N = 3$ ). 4-氯酚在修饰玻碳电极上的反应速率主要受扩散控制. Pd/石墨烯催化剂具有较高灵敏度和稳定性及重现性, 可用于实际水体样品的检测.

### 参考文献(References):

- [1] Kringstad K P, Lindström K. Spent liquors from pulp bleaching[J]. Environmental Science & Technology, 1984, 18(8): 236-248.
- [2] Muna G W, Tasheva N, Swain G M. Electro-oxidation and amperometric detection of chlorinated phenols at boron-doped diamond electrodes: A comparison of microcrystalline and nanocrystalline thin films[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(13): 3674-3682.
- [3] Erkan S, Filiz B D. Effect of biogenic substrate concentration on the performance of sequencing batch reactor treating 4-CP and 2,4-DCP mixtures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 128(2/3): 258-264.
- [4] Li X Y, Xue A F, Chen H, et al. Low-density solvent-based dispersive liquid-liquid micro extraction combined with single-drop microextraction for the fast determination of chlorophenols in environmental water samples by high performance liquid chromatography-ultraviolet detection[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1280: 9-15.
- [5] Masoumeh H, Mahsa M. Application of principal component-artificial neural network models for simultaneous determination of phenolic compounds by a kinetic spectrophotometric method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157(1): 161-169.
- [6] Xu Q, Li X J, Zhou Y E, et al. An enzymatic amplified system for the detection of 2, 4-dichlorophenol based on graphene membrane modified electrode[J]. Analytical Methods, 2012, 4(10): 3429-3435.
- [7] Ge H (葛慧), Ling B H (李保华), Sun Z R (孙治荣). Research progress in removing chlorinated organic compounds by electrochemical process[J]. Environmental Protection of Chemical Industry(化工环保), 2008, 28(4): 317-322.
- [8] Wang L(王亮), Lv Y Q(吕元琦), Yang Z B(袁倬斌), et al. Levodopa in single wall carbon nanotubes modified electrode electrochemical behavior[J]. Analysis Laboratory(分析试验室), 2006, 23(6): 13-15.
- [9] Song S(宋爽), Ling L L(林莉莉), He Z J(何志桥), et al. Pd-Ni bi metallic composite modified foam nickel electrode electrochemical chlorination of water 4-chlorophenol[J]. Chemical Technology(化工学报), 2009, 60(6): 1554-1560.
- [10] Zhang Q W(张勤伟), Li Y Y(李运勇), Shen P K(沈培康). Nano sized  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on three dimensional hierarchical porous graphene-like matrices as high-performance anode material for lithium ion batteries[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2015, 21(1): 66-71.
- [11] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, et al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and placentations[J]. Chemistry of Materials, 1999, 11(3): 771-778.
- [12] Wang Y, Yao J, Li H, et al. Highly selective hydrogenation of phenol and derivatives over a Pd@carbon nitride catalyst in aqueous media[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(8): 2362-2365.
- [13] Cook R L, MacDuff R C, Sammells A F. On the electrochemical reduction of carbon dioxide at *in situ* electrodeposited copper[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1988, 135(6): 1320-1326.
- [14] Venezia A M, Liotta L F, Deganello G, et al. Catalytic CO oxidation over pumice supported Pd-Ag catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 211(2): 167-174.
- [15] Luckza T. Preparation and characterization of the dopa-film electrochemically deposition a gold template and its applications for dopamine sensing in aqueous solution[J]. Electrochemical Acta, 2008, 53(19): 5725-5731.
- [16] Guzsvany V, Papp Z, Svancara I, et al. Electro analysis of insecticides at carbon paste electrodes with particular emphasis on selected neonicotinoid derivatives[M]. Rijeka: InTech, 2012: 541-578.
- [17] Laviron E. Adsorption auto inhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1974, 52(3): 355-393.
- [18] Ureta-Zanartu M S, Bustos P, Berrios C, et al. Electrooxidation of 2,4-dichlorophenol and other polychlorinated phenols at a glassy carbon electrode[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(15): 2399-2406.
- [19] Arribas A S, Moreno M, Bermejo E, et al. Application of carbon nanotube-modified electrodes as electrochemical sensors for the continuous monitoring of 2,4-dichlorophenol[J]. Electroanalysis, 2011, 23(1): 237-244.
- [20] Yang H Y, Zheng X J, Huang W S, et al. Modification of montmorillonite with cationic surfactant and application in electrochemical determination of 4-chlorophenol [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008, 65 (2): 281-284.

## Application of Pd/Graphene Modified Electrode in the Detection of 4-Chlorophenol

SHI Peng<sup>1</sup>, WANG Bo-xuan<sup>1</sup>, SONG Quan-lin<sup>1</sup>, WANG Hui<sup>1\*</sup>, LIU Xin<sup>1</sup>, BIAN Zhao-yong<sup>2</sup>

(1. *College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;*

2. *College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

**Abstract:** The Pd/graphene composites were synthesized by a modified Hummers method and NaBH<sub>4</sub> reduction process, and then were characterized using XRD, SEM, XPS, and TEM. The Pd/graphene modified glassy carbon electrode (Pd/graphene/GCE) was prepared based on this method. Cyclic voltammetry was used to study the optimum operation conditions for the 4-chlorophenol detection. It was shown that the surface of the graphene was smooth and Pd nanoparticles were uniformly dispersed on graphene. The average particle size was calculated to be  $6.5 \pm 0.05$  nm. These nanoparticles exhibited high catalytic activity and sensitivity toward chlorophenols. PBS with a concentration of  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  at pH 6.8 was the best supporting electrolyte for the detection of 4-chlorophenol. Peak current and the square root of the scan rate were in a good linear relationship ( $R^2 = 0.992$ ). Using the Pd/graphene/GCE analytical performance with the linear range from 1 to  $100 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $R^2 = 0.967$ ), a detection limit of  $0.57 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  was obtained. The Pd/graphene/GCE had a good reproducibility and stability. Therefore, the Pd/graphene/GCE showed a high catalytic activity, which provides a simple, quick and reproducible method for the detection of 4-chlorophenol.

**Key words:** electrochemical detection; chlorophenol; Pd/graphene; modified electrode