科学通报 2009 年 第 54 卷 第 23 期: 3630 ~ 3636
专题: 纳米材料的环境应用及效应 论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

载钯碳纳米管阵列电极对 2,4,5-PCB的电催化还原脱氯特性

陈硕, 秦振林, 全燮*, 张耀斌, 赵慧敏

大连理工大学环境与生命学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024
* 联系人, E-mail: quanxie@dlut.edu.cn

2009-08-10 收稿, 2009-11-20 接受
国家自然科学基金重点项目(批准号: 20837001)、国家杰出青年科学基金(批准号: 20525723)、长江学者和创新团队发展计划(编号: IRT0813)资助项目

摘要 采用化学气相沉积-电沉积法制备出以钛板为基底的载钯碳纳米管有序阵列电极(Pd/CNTs/Ti). 钯颗粒多数粒径约 10 nm 左右, 平均粒径小于 20 nm, 均匀分散在碳纳米管(CNTs)管壁表面. 应用载钯碳纳米管有序阵列电极用于甲醇-水溶液中 2,4,5-三氯联苯(PCB29)的电催化还原脱氯研究. 结果表明, 由于 CNTs 的独特性质, Pd/CNTs/Ti 电极表现出比 Pd/Ti 和 Pd/石墨电极更高的脱氯效率, 6 h 内 PCB29 去除率达 90%. 在此过程中 PCB 29 可以完全脱氯, 联苯被确认为是最终脱氯产物. 在电催化还原反应中载钯量、阴极电压和支持电解质是影响脱氯效果的关键因素.

关键词
碳纳米管阵列电极
多氯联苯
电催化
脱氯

多氯联苯(PCBs)是斯德哥尔摩公约优先控制的一类持久性有机污染物, 可用作阻燃剂、润滑剂、绝缘介质等, 是应用广泛的重要化工产品. 虽然在 20 世纪 70 年代末期很多国家就已经禁止使用和生产 PCBs, 但因其在自然条件下不易降解, 且具有长距离迁移性, 因此至今仍广泛分布在土壤、沉积物、生物体、地表水等各环境介质中[1~3]. PCBs具有高疏水性和高毒性, 易于通过食物链进行生物积累, 从而威胁生态安全及人类健康. 开发合适的PCBs污染控制和修复技术是其风险管理的重要手段.

与好氧生物降解、高级氧化技术(AOPs)或焚烧等氧化技术相比, PCBs的还原脱毒技术具有低成本和易操作性等优点, 越来越受到研究人员的重视[4,5]. 其中零价铁(ZVI)还原脱毒是一种被广泛关注的方法, 可以有效修复有机氯化学品(如三氯乙烯或 PCBs)污染的地表水和地下水[6~8]. 在ZVI过程中, 因零价铁对有毒氯代有机物具有较好的化学反应活性, 可以有效脱除氯代化合物的氯元素, 生成直链烃或芳香烃, 这些产物通常比母体化合物毒性低, 在自然环境中也更易进一步降解. 但是, ZVI颗粒在周围条件下即会失活, 因此ZVI脱氯反应会迅速减缓[9].

电化学技术可以通过电子的转移脱除水溶液或非水溶液中PCBs的氯元素, 是极具前景的有机氯污染物还原脱毒技术[10,11]. 近年来开展了一些水溶液中PCBs的电催化还原脱氯的研究[12,13], 其研究成果提供了该项技术实现PCBs污染的地表水、沉积物和土壤的原位或异位修复的可能性. 在电化学脱氯反应中, 电极材料是获得高的脱氯效率的重要因素. 除了金属电极(如钛[14]、镍[15]、银[16]等), 石墨和碳纤维等碳材料因具有良好的加氢能力也通常用作工作电极. 近年来, 碳纳米管(CNTs)作为电极材料受到越来越多的关注. 与传统碳材料相比, CNTs具有一些独特的性质, 如更好的导电性、更高的能量密度分布和贮氢性能、更大的比表面积[17]. CNTs的这些特性有

引用格式: 陈硕, 秦振林, 全燮, 等. 载钯碳纳米管阵列电极对 2,4,5-PCB 的电催化还原脱氯特性. 科学通报, 2009, 54: 3630~3636
Chen S, Qin Z L, Quan X, et al. Electrocatalytic dechlorination of 2,4,5-trichlorobiphenyl using an aligned carbon nanotubes electrode deposited with palladium nanoparticles. Chinese Sci Bull, doi: 10.1007/s11434-010-0003-z

可能会更有利于有机氯化合物的电化学脱氯. 已有一些应用CNTs电极对某些氯代化合物电化学脱氯的报道. Li等人[18]发现负载血色素的电极能够对三氯乙酸有效脱氯, 在此过程中, 完全脱氯产物乙酸为最终产物. 本课题组的前期工作表明, 载钯CNTs电极比载钯石墨电极具有更好的五氯酚脱氯性能[19]. 在这些研究中, CNTs电极通常是将CNTs简单地沉积在导电基底上, 由此生成的CNTs在基底上无序排列. 因此, 电子传递路径无法控制, 互相接触的CNTs之间的电阻也会增加, 从而将降低电化学反应的效率. CNTs电极的构造无疑是影响电极性能的重要因素. 与电子传递方向平行的更加有序的CNTs微观结构有可能促进PCBs等一些难降解物质的脱氯降解.

本研究的主要目的是建立CNTs有序阵列电极的制备方法, 并研究其对 PCBs 的电化学脱氯性能. 钯(Pd)因为具有优秀的加氢能力被选作催化剂. 选择2,4,5-三氯联苯(PCB 29, 同时具有邻、对、间位氯原子)作为目标物, 首次应用 CNTs 有序阵列电极进行PCBs 的电催化脱氯研究.

1 实验方法

1.1 PCB 29 的结构及理化性质.

PCB 29 的结构如图 1 所示. 其分子式$C_{12}H_7Cl_3$, 熔点为 351 K. 298.15 K时的溶解度为(0.140±0.05) g/m^3; 亨利定律常数为(24±15) Pa·m^3/mol; 辛醇/水分配系数log K_{ow} 为 5.60±0.30[20].

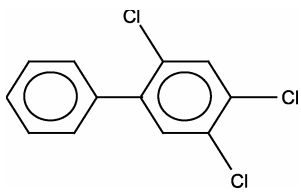


图 1 PCB 29 结构式

1.2 CNTs 有序阵列的制备

CNTs有序阵列采用化学气相沉积法制备, 参见本课题组前期工作[21]. 钛片(20 mm×30 mm)作为基底, 二甲苯和二茂铁分别作为碳源和催化剂前驱体. 反应在水平放置的石英管反应器中进行, 氩气和氢气流量分别为 100 和 15 mL/min, 反应温度为 800℃, 5 min后在钛基底上获得CNTs有序阵列(CNTs/Ti). 采用如下方法净化以去除金属颗粒、无定形碳和多壁碳纳米胶囊等杂质: 首先在 400℃温度下焙烧, 冷却后在 6 mol/L的HCl溶液中浸泡 6 h, 之后将电极取出, 用去离子水冲洗, 风干.

1.3 Pd 颗粒在 CNTs 上的负载

采用恒电流电沉积方法将 Pd 颗粒负载在 CNTs 上. 以制备的 CNTs/Ti 为工作电极, 铂片为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 以 1 mmol/L $PdCl_2$ 和 0.1 mol/L HCl 的水溶液为电解液, 施加负的恒电流, 溶液中的 Pd^{2+}还原为金属 Pd 沉积在 CNTs/Ti 上. 所制备的载钯 CNTs/Ti 称为 Pd/CNTs/Ti. 电流密度保持在 1 mA/cm^2, 改变沉积时间以研究 CNTs 上 Pd 颗粒的形貌随沉积时间的变化. 为了比较不同电极的性能, 用石墨片和钛片替代 CNTs/Ti, 采用同样的沉积方法制备了负载钯的石墨电极(Pd/graphite)和钛电极(Pd/Ti).

1.4 Pd/CNTs 电极的表征

用扫描电子显微镜(SEM, Quanta 200 FEG)和透射电子显微镜(TEM, FEI-Tecnai G2 20)表征 Pd/CNTs 电极的形貌, 加速电压分别为 30 kV 和 200 kV. 应用电化学工作站(CHI 650B, 上海辰华仪器有限公司)进行电极的循环伏安分析(CV), 测量采用三电极体系: 对电极、参比电极和工作电极分别为铂片、饱和甘汞电极(SCE)和 Pd/CNTs/Ti, 扫描速度 20 mV/s.

1.5 电催化还原脱氯实验及化学分析

PCB 29 的电催化还原脱氯在单池密闭反应器中进行, 实验装置如图 2 所示. 工作电压由电化学工作站控制, 采用三电极体系: 铂片为对电极、饱和甘汞电极(SCE)为参比电极、 Pd/CNTs/Ti(或者 Pd/graphite, Pd/Ti)作为工作电极. 反应液为 40 mL PCB 29 的甲

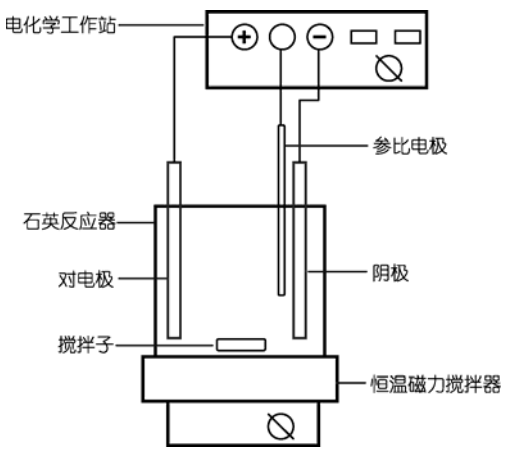


图 2 电催化还原脱氯实验装置示意图

醇/水溶液(甲醇和水的体积比为 7∶3), 其中加入不同浓度的电解质. PCB 29 初始浓度为 20 mg/L. 降解在恒电位条件下进行.

PCB 29 的浓度由高效液相色谱(HPLC, PU1580, UV1575, 日本 JASCO 公司)测定. 色谱柱为 Kromasil ODS 反相柱(5 μm, 4.6 mm×250 mm); 流动相为乙腈与高纯水的混合液(体积比 9∶1), 流速 1 mL/min; 紫外检测波长 247 nm.

中间降解产物采用 GC-MS 分析(HP6890-5973N, 美国 Agilent 公司). HP-5 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 载气流速 1.0 mL/min. 程序升温: 初始温度 60℃, 以 20℃/min 的温度梯度升至 140℃, 以 4℃/min 的温度梯度升至 220℃, 以 10℃/min 的温度梯度升至 260℃, 保持 10 min; 进样口温度 260℃; 电离方式为 EI. 对于反应后脱氯产物的分析, 反应溶液用 5 mL 正己烷萃取两次, 萃取液合并后旋转蒸发至 0.5 mL, 而对反应前初始溶液的萃取液稀释 100 倍以避免 GC-MS 系统过载. GC-MS 分析的进样量为 1 μL.

反应过程溶液中氯离子浓度采用离子色谱(Shimadzu SCL-10A_{SP}, Japan)测定, 离子色谱配置 Shimpack IC-A3 色谱柱(4.6 mm×15 cm)及 CCD-10A_{VP} 电导检测器, 进样量 50 μL

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

图 3(a)为 CNTs/Ti 的 SEM 图. CNTs 垂直于 Ti 基底形成有序阵列, 平均长度约 25 μm. 图 3(b)为单根 CNT 的 TEM 图, 显示出 CNT 的多壁结构及良好的晶相结构, 其外径约 60~80 nm. 对 CNTs 形貌的表征结果表明, 有可能制备出机械性能稳定的 CNTs 阵列电极用于 PCBs 脱氯. 图 4 为不同载 Pd 电沉积时间的 Pd/ CNTs TEM 图, 电沉积时间分别为 2, 5, 10 和 15 min. Pd 颗粒一般均为纳米尺度, 均匀地分散在 CNTs 基体上. 可以明显看出, 随着沉积时间的延长, 载钯量增加. 由图 4(a)和(b)可见, 当沉积时间为 2 和 5 min 时, Pd 颗粒稀疏地分散在 CNTs 上. 虽然部分颗粒发生团聚, 但多数情况下, 这些颗粒粒径小于 10 nm. 而当沉积时间为 15 min 时(图 4(d)), Pd 颗粒密集地覆盖在 CNTs 上, 很可能造成负载量过大. 图 4(c)显示当沉积时间 10 min 时, Pd 颗粒分布适度且均匀, 多数粒径约 10 nm 左右, 平均粒径小于 20 nm. 因此, 沉积时间为 10 min 更有利于脱氯反应. 该结果也表明,

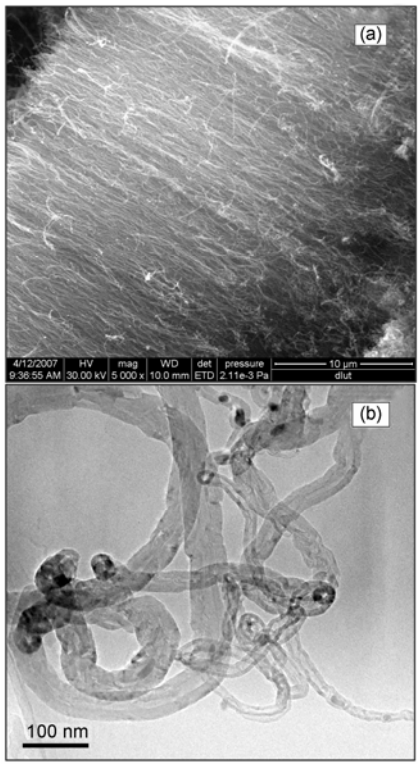


图 3 CNTs 的 SEM 和 TEM 图
(a) SEM 图; (b) CNTs 净化后的 TEM 图

可以通过调节电沉积条件控制催化剂 Pd 的担载量.

2.2 脱氯效率的影响因素

为优化脱氯条件, 研究了 Pd 电沉积时间(即载钯量)、工作电压、电解质对 PCB 29 脱氯效果的影响. 这些参数是影响电化学反应的关键因素.

(1) Pd电沉积时间. 图 5 是不同载Pd电沉积时间下制备的Pd/CNTs/Ti电极对PCB 29 的降解情况. 工作电压为–1.1 V, 电解质为 0.05 mol/L H_2SO_4. 在 4 种电极中, 沉积时间为 10 min的电极表现出最佳的脱氯降解效率, 这是因为该电极中Pd的纳米颗粒在CNTs上有适度且均匀的分布. 虽然沉积时间为 15 min 时载Pd量最高, 但该电极脱氯降解效果最差, 这表明Pd颗粒的过度密集的担载不利于脱氯反应, 部分原因可能是因为该电极类似于纯Pd电极, 具有分解水产氢能力 [22].

(2) 电解质. 根据我们对电催化还原脱氯的理解, 在有机氯化合物加氢脱氯的过程中, 加氢是关键步骤, 因此酸性条件可能对反应更有利. 因此, 选择硫酸(H_2SO_4)和醋酸(HAc) 作为电解质, 为了比较, 也考察了 Na_2SO_4 作为电解质的情况. 如图 6 所示, 当 3

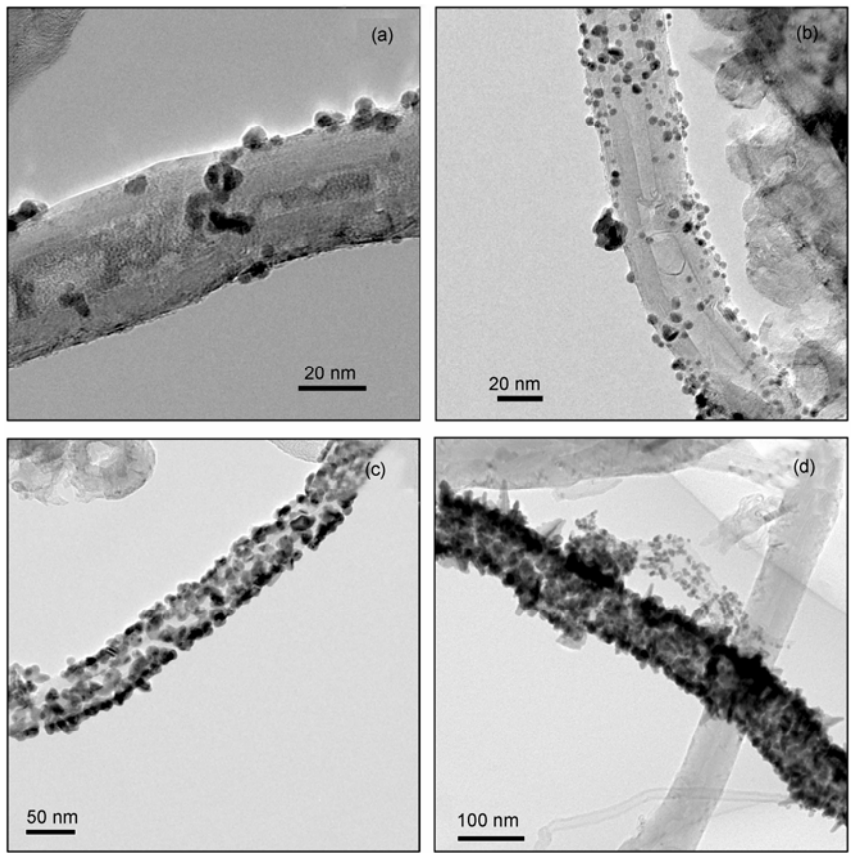


图 4　不同电沉积载 Pd 时间的 Pd/CNTs TEM 图

(a) 2 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min. 电流密度 1 mA/cm^2

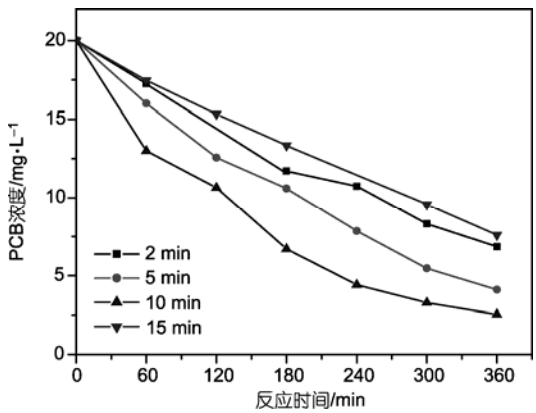


图 5　Pd 电沉积时间对 PCB 29 降解的影响

电极: Pd/CNTs/Ti; 工作电压: –1.1 V; 电解质: 0.05 mol/L H_2SO_4

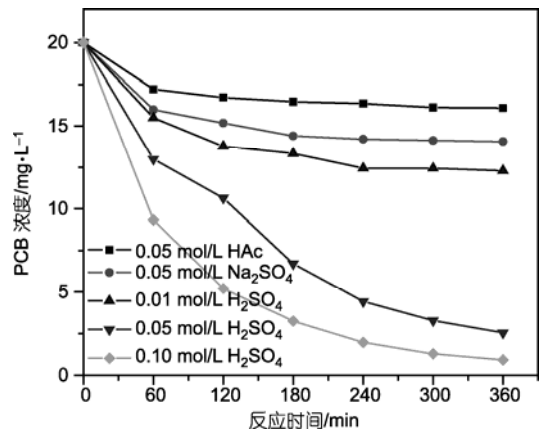


图 6　电解质对 PCB 29 降解的影响

电极: Pd/CNTs/Ti; 工作电压: –1.1 V; Pd 沉积时间: 10 min

种电解质浓度皆为 0.05 mol/L时，H_2SO_4 表现出最佳的脱氯降解效果. 并且，当H_2SO_4 浓度由 0.01 mol/L增至 0.1 mol/L时脱氯速率随之增加，这与我们以前五氯酚电催化还原脱氯的研究结果相一致 [19]. 这是因为在酸性较强的条件下，产氢或加氢更容易，因此酸性条件加速了加氢脱氯反应. 但这意味着进一步增加H_2SO_4 浓度可以获得更高的脱氯速度. 我们的前期工作表明，当H_2SO_4 浓度达到 0.2~0.3 mol/L以上时，脱氯效率并没有明显地提升 [19]. 在该条件下，水的电催化分解可能逐渐成为主要反应. 这表明酸性电解质种类和浓度的选择对高效脱氯是非常重要的.

(3) 阴极工作电压. 选择 0, –0.4, –0.6, –0.8,

–1.0 和–1.2 V 6 种阴极工作电压以考察其对脱氯效果的影响. 实验选用 Pd 电沉积时间为 10 min 的 Pd/CNTs/Ti 电极, 电解质为 0.05 mol/L H_2SO_4. 不加载外加电压的实验代表 PCB 29 在电极表面的吸附情况. 如图 7 所示, PCB 29 在电极表面的吸附小于 10%. 随着工作电压由 0 依次增至–1.0 V, PCB 29 的脱氯降解效率逐步提高. 但当工作电压进一步升至–1.2 V时, 降解效率降低, 有可能是因为此时系统中析氢副反应加剧,降低了电流效率, 从而造成了目标物降解效率的下降. 对Pd/CNTs/Ti电极CV曲线的测定(图 8)证实了这一推测, 在CV曲线上可以观测到因为在电催化分解水的过程中氢的析出而出现的还原峰. 在Pd/Ti电极电催化还原脱氯PCB[14]和Pd/CNTs/graphite电极脱氯五氯酚 [19]的相关研究中也有类似的报道. 此外, 这些前期研究表明, 工作电压可以影响脱氯产物的分布. 在较高的工作电压下虽然有机氯化合物的降解率

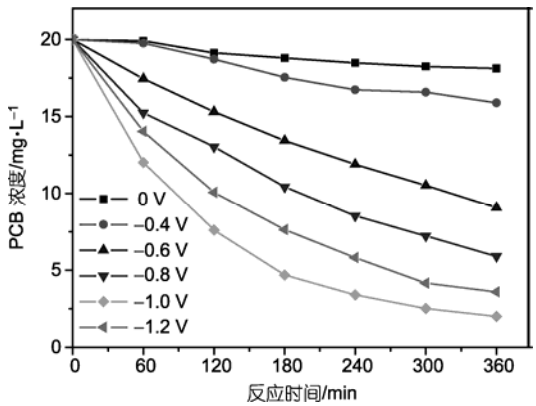


图 7 Pd/CNTs/Ti 电极工作电压对 PCB 29 降解的影响

电解质: 0.05 mol/L H_2SO_4; Pd 电沉积时间: 10 min

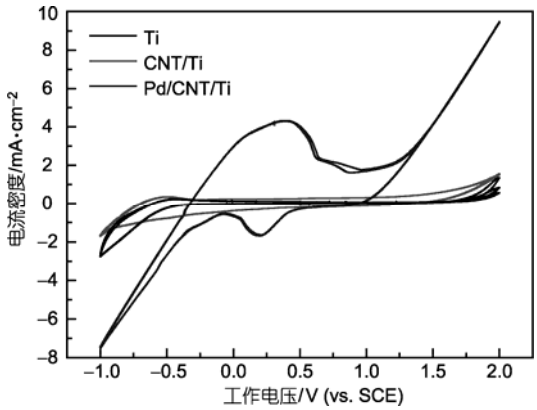


图 8 Ti, CNT/Ti 和 Pd/CNT/Ti 电极的循环伏安曲线

扫描速率 20 mV·s^{-1}

与低电压时相比有所下降, 但却可以获得进一步的加氢产物, 如环己酮. 这表明工作电压对多氯有机化合物脱氯的作用是复杂的, 它不仅影响目标污染物的去除, 同时会影响反应途径及终产物. 在本研究中, 我们选择–1.0 V 作为最优工作电压进行后续实验.

2.3 不同电极脱氯效果的比较

选用 4 种不同材料或组合的电极CNTs/Ti, Pd/Ti, Pd/graphite和Pd/CNTs/Ti 以对比研究Pd/CNTs/Ti电极的脱氯性能. 所用电极的表面积皆为 6 cm^2. 后 3 种电极的载Pd电沉积时间皆为 10 min. 脱氯实验条件为阴极工作电压–1.0 V, 电解质 0.05 mol/L H_2SO_4. 如图 9 所示, Pd/CNTs/Ti电极对PCB 29 的脱氯降解效果最佳. 反应 6 h时, 4 种电极的脱氯降解率由高至低依次为 Pd/CNTs/Ti (90.0%) > Pd/Ti (79.8%) > Pd/graphite (52.7%) > CNTs/Ti (14.7%). CNTs/Ti 电极的脱氯能力最差, 表明在PCB 29 的脱氯降解过程中, 高效催化剂Pd元素的存在起到关键作用. Pd/CNTs/Ti 电极的高效脱氯能力主要是由于CNTs具有较高的比表面积, Pd的纳米颗粒可以在其表面较好地沉积和分散 [23,24]. 同时, CNTs具有优秀的贮氢性能[25,26], 能够选择性贮氢, 较高浓度的活化氢原子无疑会加速加氢脱氯反应. 因此, 强化了Pd催化的电化学脱氯反应. 此外, 图 9 也表明, 对于PCB 29 的脱氯反应, Ti板作为电极基底比石墨基底脱氯效果 好. 因此, CNTs和Ti基底的优势组合形成Pd/CNTs/Ti电极是电催化加氢脱氯的最佳选择.

2.4 脱氯产物的鉴定

用 GC-MS 鉴定脱氯产物. 图 10 为 Pd/CNTs/Ti

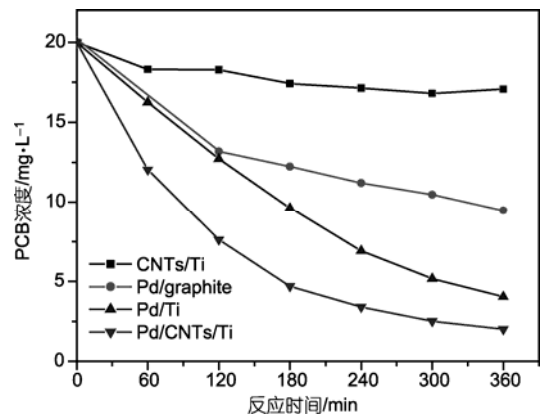


图 9 CNTs/Ti, Pd/Ti, Pd/graphite 和 Pd/CNTs/Ti 电极对 PCB 29 脱氯降解效果的比较

工作电压: –1.0 V; 电解质: 0.05 mol/L H_2SO_4; Pd 电沉积时间: 10 min

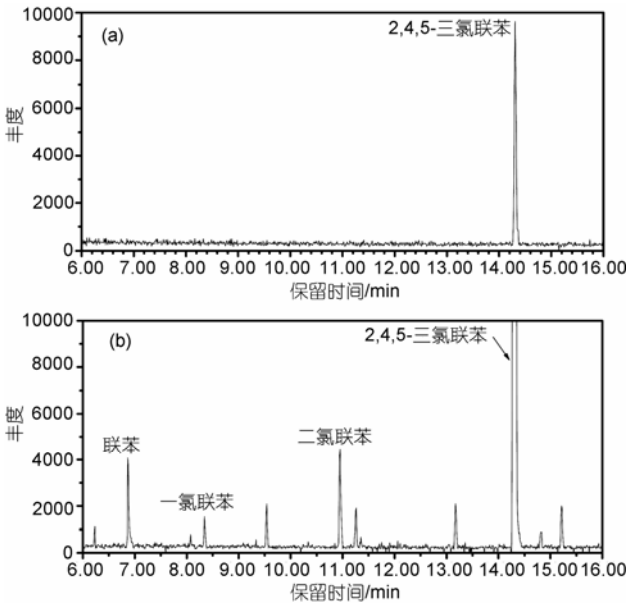


图 10　PCB 29 溶液在电化学反应前后的 GC-MS 分析谱图

(a) 反应前; (b) 反应 6 h 后. 电极: Pd/CNTs/Ti; 工作电压: –1.0 V; 电解质: 0.05 mol/L H_2SO_4; Pd 电沉积时间: 10 min

电极脱氯降解 PCB 29 反应前后样品的总离子流图. 在反应前, 只检出 PCB 29 母体化合物. 反应 6 h 后, 除 PCB 29 外, 同时检出脱氯产物二氯联苯、一氯联苯和联苯, 证实了 PCB 29 脱氯反应的进行. 同时, 在反应过程中检测 Cl^-浓度的变化. 如图 11 所示, 随着反应的进行, Cl^-浓度持续升高, 6 h 后达到 4.66 mg/L,

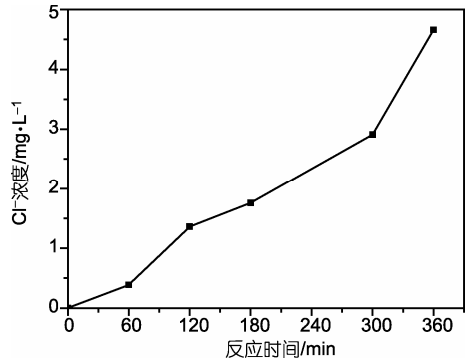


图 11　PCB 29 电催化还原脱氯反应中氯离子浓度的变化

电极: Pd/CNTs/Ti; 工作电压: –1.0 V; 电解质: 0.05 mol/L H_2SO_4; Pd 电沉积时间: 10 min

脱氯率约为 56.4%. 从质谱图上难以确认邻、间、对位氯原子的脱氯顺序. 通常脱氯的顺序取决于电荷分布和位阻情况, 一般对位氯原子会最先脱除, 而邻位氯原子由于位阻的原因活性最差 [15].

3　结论

所制备的 CNTs 垂直钛基底形成有序阵列, 具有较大的比表面积, 有利于 Pd 纳米颗粒在其表面均匀分布, 因此, Pd/CNTs/Ti 电极表现出对 PCB 29 较强的还原脱氯降解能力. 基于有序 CNTs 阵列的 Pd/CNTs/Ti 可以在加氢电催化反应中作为电极材料, 在 PCB 污染水体的电催化脱毒修复等电催化反应相关的工业领域中具有较好的应用前景.

参考文献

1 Heywood E, Wright J, Wienburg C L, et al. Factors influencing the national distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in British soils. Environ Sci Technol, 2006, 40: 7629—7635[DOI]

2 Luo X J, Zhang X L, Liu J, et al. Persistent halogenated compounds in waterbirds from an e-waste recycling region in south China. Environ Sci Technol, 2009, 43: 306—311[DOI]

3 Morgan E J, Lohmann R. Detecting air-water and surface-deep water gradients of PCBs using polyethylene passive samplers. Environ Sci Technol, 2008, 42: 7248—7253[DOI]

4 Nah I W, Hwang K Y, Shul Y G. Effect of metal and glycol on mechanochemical dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs). Chemosphere, 2008, 73: 138—141[DOI]

5 Liu G B, Tashiro M, Thiemann T. A facile method for the dechlorination of mono- and dichlorobiphenyls using Raney Ni-Al alloy in dilute aqueous solutions of alkali hydroxides or alkali metal carbonates. Tetrahedron, 2009, 65: 2497—2505[DOI]

6 He F, Zhao D Y. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. Environ Sci Technol, 2005, 39: 3314—3320[DOI]

7 Dries J, Bastiaens L, Springael D, et al. Competition for sorption and degradation of chlorinated ethenes in batch zero-valent iron systems. Environ Sci Technol, 2004, 38: 2879—2884[DOI]

8 Moon J W, Moon H S, Kim H, et al. Remediation of TCE-contaminated groundwater using zero valent iron and direct current: experimental results and electron competition model. Environ Geol, 2005, 48: 805—817[DOI]

9 Liu Y Q, Lowry G V. Effect of particle age (Fe0 content) and solution pH on NZVI reactivity: H2 evolution and TCE dechlorination.

Environ Sci Technol, 2006, 40: 6085—6090[DOI]
10 Yang B, Yu G, Liu X T. Electrochemical hydrodechlorination of 4-chlorobiphenyl in aqueous solution with the optimization of palladium-loaded cathode materials. Electrochim Acta, 2006, 52: 1075—1081[DOI]
11 Fang Y X, Al-Abed S R. Electrocatalytic dechlorination of a PCB congener at a palladized granular-graphite-packed electrode: Reaction equilibrium and mechanism. Appl Catal B, 2008, 80: 327—334[DOI]
12 Yang B, Wang S, Yu G, et al. Electrocatalytic reduction of 2-chlorobiphenyl in contaminated water using palladium-modified electrode. Sep Purif Technol, 2008, 63: 353—359[DOI]
13 Cheng H, Scott K, Christensen P A. Design and operation of a solid polymer electrolyte reactor for electrochemical hydrodehalogenation. Chem Eng J, 2004, 102: 161—170[DOI]
14 Yang B, Yu G, Huang J. Electrocatalytic reductive dechlorination of 2,4,5-PCB in aqueous solution by palladium-modified titanium mesh as the cathode. Acta Phys-Chim Sin, 2006, 22: 306—311[DOI]
15 Yang B, Yu G, Huang J. Electrocatalytic hydrodechlorination of 2,4,5,-trichlorobiphenyl on a palladium-modified nickel foam cathode. Environ Sci Technol, 2007, 41: 7503—7508[DOI]
16 Hoshi N, Sasaki K, Hashimoto S, et al. Electrochemical dechlorination of chlorobenzene with a mediator on various metal electrodes. J Electroanal Chem, 2004, 568: 267—271[DOI]
17 Mamalis A G, Vogtländer L O G, Markopoulos A. Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes. Precis Eng, 2004, 28: 16—30[DOI]
18 Li Y P, Cao H B, Zhang Y. Electrochemical dechlorination of chloroacetic acids (CAAs) using a hemoglobin-loaded carbon nanotube electrode. Chemosphere, 2006, 63: 359—364[DOI]
19 Cui C Y, Quan X, Yu H T, et al. Electrocatalytic hydrodehalogenation of pentachlorophenol at palladized multiwalled carbon nanotubes electrode. Appl Catal B, 2008, 80: 122—128[DOI]
20 Shiu W Y, Mackay D. A critical review of aqueous solubilities, vapor pressures, Henry's law constants, and octanol-water partition coefficients of the polychlorinated biphenyls. J Phys Chem Ref Data, 1986, 15: 911—929
21 Yu H T, Quan X, Chen S, et al. Aligned TiO_2-multiwalled carbon nanotube heterojunction arrays and their charge separation capability. J Phys Chem C, 2007, 111: 12987—12991[DOI]
22 Chen X, Suib S L, Hayashi Y, et al. H_2O splitting in tubular PACT (plasma and catalyst integrated technologies) reactors. J Catal, 2001, 201: 198—205[DOI]
23 Ahn H J, Moon W J, Seong T Y, et al. Three-dimensional nanostructured carbon nanotube array/PtRu nanoparticle electrodes for micro-fuel cells. Electrochem Commun, 2009, 11: 635—638[DOI]
24 Ye J S, Cui H F, Wen Y, et al. Electrodeposition of platinum nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes for electrocatalytic oxidation of methanol. Microchim Acta, 2006, 152: 267—275[DOI]
25 Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, et al. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. Nature, 1997, 386: 377—379[DOI]
26 Fan Y Y, Liao B, Liu M, et al. Hydrogen uptake in vapor-grown carbon nanofibers. Carbon, 1999, 37: 1649—1652[DOI]