

中间层修饰钯催化剂电催化还原氯代有机物研究进展

龙 菊 彭甜甜 刘博宇 蒋玲颖

(重庆科技大学, 重庆 401331)

摘要: 电催化还原脱氯技术 (EHDC) 是处理高毒性氯代有机物的绿色高效技术。然而, 钯基催化剂因价格高昂和原子态氢利用率低的问题制约了该技术的工业化推广。因此, 亟需开发价格低廉、低钯载量且具有高催化活性的电极材料。通过在钯与自支撑基底 (如泡沫镍、碳布) 间插入功能性中间层, 可以有效降低钯的载量并保持催化剂的催化活性, 且中间层在优化钯的电子结构、促进氢原子的生成和提高贵金属纳米颗粒的分散性能等方面发挥着重要作用。本文将详细阐述电催化还原脱氯反应的基本原理, 对当前中间层修饰的钯催化剂研究现状进行梳理, 并依据催化剂设计原则及应用实例进行深入剖析。最后, 针对中间层修饰的钯催化剂的应用发展进行总结, 并对其未来发展进行展望。

关键词: 电催化还原脱氯反应; 中间层; 氯代有机污染物

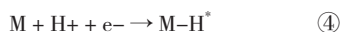
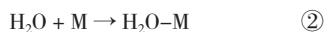
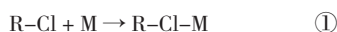
氯代有机物 (COPs) 是化工生产中一类非常重要的原料、中间体和有机溶剂, 在化工、制革、电子、医药和农药等领域发挥着重要作用。几乎所有的持久性有机污染物都属于有毒、有害、难降解的物质, 能够长期存在于环境中, 同时可能对生物体产生危害。这些污染物还具有生物积累性, 当污染物经食物链进入人体时, 会对人体健康造成负面影响。此外, 由于这些污染物的长距离迁移能力, 可能影响到远离污染源的地区, 进一步加剧其危害性。因此, 美国、欧洲和我国均将 COPs 视为优先控制的毒性污染物。近年来, 由于化工行业不规范排放废弃物、废弃液体的泄露以及农药的过度使用等问题, 导致水体中广泛存在 COPs, 对自然环境和人体健康造成了严重危害。目前, 2, 4, 5-三氯苯酚、2, 4, 6-三氯苯酚和五氯苯酚被世界卫生组织 (WHO) 列为具有高致癌效应的氯酚类化合物 (CPs), 此外 2, 4, 6-三氯苯酚和五氯苯酚的限值在国家《生活饮用水卫生标准》规定中分别为 $0.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.009\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。因此, 开展水污染修复与治理刻不容缓。

当前, COPs 修复技术主要包括物理、生物、化学氧化和化学还原以及电催化还原脱氯技术 (EHDC) 等。物理技术操作成本高, 同时可能产生二次污染; 生物技术的处理时间过长, 在大规模应用上受到限制, 无法满足工业化发展的需求; 化学氧化技术和化学还原技术虽然有所进展, 但成本高、反应速度较慢、效率较低的问题仍然存在, 这些技术面临的难题严重制约了工业化发展的步伐。EHDC 由于其反应活性高、二次污染风险小、结构简单、反应条件温和等优势, 具有广泛的应用前景。钯 (Pd) 因其适中的钯氢键 (Pd-H) 强度、较低的析氢过电位和对 H^* 的良好吸附能力, 成为 EHDC 研究中广泛使用的催化剂。然而, 在较低的电流密度条件下, 纯钯的脱氯效率并不理想, 这一现象严重阻碍了其商业化发展进程。尽管调控金属钯纳米晶大小、形貌和结构以及将 Pd 纳米颗粒负载在碳材料、 MnO_2 、泡沫镍、聚合物等活性载体表面或引入铁、钴、镍、银等金属组成合金均有利于提高 Pd 表面 H^* 产量, 增强 EHDC 活性, 但用于衡量电能有效利用的电流效率依然低于 30%, 说明 Pd 电极上 H^* 主要以析氢反应被消耗,

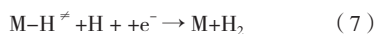
用于加氢脱氯的 H^* 利用率大大降低。因此, 开发价格低廉、载钯量低且具有高催化活性的催化剂是当前研究的重点。通过在钯和基底间植入功能性中间层, 不仅能够降低成本和钯载量, 还能显著增大电极的比表面积。同时, 功能性中间层在优化钯的电子结构、促进氢原子的生成以及提高贵金属纳米颗粒的分散等方面扮演着重要角色。

一、电催化还原脱氯反应基本原理

EHDC 是指氯代有机污染物上的 Cl 原子被氢取代, 最终降低污染物毒性的过程。电催化还原脱氯技术主要包括两种机理: 一是直接电还原法, 即通过将氯代有机污染物吸附到电极表面, 随后利用电子攻击吸附态氯代有机物的 C-Cl 键, 促使 C-Cl 断裂并脱除氯离子; 二是间接还原, 电解 H_2O (或 H^+) 产生高还原性的原子氢 (H^*), 进而攻击 C-Cl 键使之断裂。但目前研究者公认 EHDC 主要是以间接还原为主, 反应机理可如下所示:



碳氯键的断裂是 COPs 去毒的关键步骤, 通过在阴极表面电解水或 H^+ 产生强还原性氢自由基 (H^*), 进攻并裂解 C-Cl 键进行的加氢还原脱氯步骤是 EHDC 技术的主要途径。 H^* 被认为是 EHDC 中的关键活性物种, H^* 通过 Volmer 步骤生成并参与加氢脱氯反应, 然而, 通过 Heyrovsky 步骤 [见式 (7)] 或 Tafel 步骤 [见式 (8)] 发生的析氢反应 (HER) 存在与 EHDC 的竞争关系, 从而消耗掉大量 H^* , 限制了脱氯效率。



钯对 H^* 的良好吸附性能和优异的储存活性氢原子的能力, 使得其成为 EHDC 研究中最常用的催化材料。然而, 在较低的电

流密度下, 纯 Pd 的脱氯效率相对较低, 同时钯成本昂贵、储量有限、其纳米颗粒易团聚等问题也极大限制了其工业化应用的步伐。因此, 开发低钯载量, 同时维持高催化活性的阴极材料受到了研究人员们的关注。在降低钯载量的研究上, 凡月慧以 1, 2, 4, 5-四氯苯(1, 2, 4, 5-TeCB)为模型反应物, 分别以钯含量为 1%、3%、5%、7% 和 10% Pd/C 为催化剂进行间歇催化加氢脱氯反应, 比较不同钯负载量催化剂的催化性能。研究发现, 钯含量为 1% 的 Pd/C 催化剂对 1, 2, 4, 5-TeCB 脱氯效果较差, 10% Pd/C 催化剂的脱氯效果较好。说明电极上 Pd 负载量的降低通常会导致脱氯反应活性的降低。因此, 在较低钯载量的前提下, 如何维持催化剂的高催化活性是电催化还原脱氯技术面临的最大挑战。

二、中间层的功能

在钯和自支撑基底(泡沫镍、碳布)间植入功能性的中间层是降低钯载量并维持催化剂高脱氯活性的有效途径。研究表明中间层在优化 Pd 电子结构、促进 H^+ 的生成、提高贵金属纳米颗粒的分散等方面发挥着积极作用。Weiting Yu 等首次将 $NiCo_2O_4$ 中层间修饰的 Pd/Ni 泡沫电极应用于全程 EHDC, $NiCo_2O_4$ 中间层的添加有助于减少 2, 4-DCP 的 EHDC 对贵金属钯的需求, 并且 EHDC 效率在 90 min 范围内提高到 100%, 降低了 88.6% 的 Pd 消耗。毛等人制备了 Pd/N 掺杂石墨烯(N-GR)/Cu 泡沫电极作为电催化还原降解三氯生(TCS), 研究发现, Pd/N-GR/Cu 泡沫电极表现出极大的增强活性。在电解时间为 10 min 时, Cu 泡沫、N-GR/Cu 泡沫、Pd/Cu 泡沫和 Pd/N-GR/Cu 泡沫阴极的脱氯效率分别为 20.9%、47.2%、55.1% 和 93.8%。Pd 与中间层 N-GR 的偶联促进了原子 H^* 的生成和利用, 原子 H^* 的贡献为 Pd/N-GR/Cu (68.5%) > Pd/Cu (56.6%) > N-GR/Cu (24.3%) > Cu (5.7%)。杨爽对 Pd/PPy-rGO/NF、Pd/CoFeP/NF 两种不同中间层的复合电极进行了深入研究, 并对其制备条件和降解条件进行了优化, 结果显示, 脱氯反应在电解质浓度为 0.05 M、初始 pH 为 3.0、脱氯电流为 0.625 mA/cm^2 的操作条件下反应 120 分钟, 去除效率达到最优, 为 95.8%。相同条件下, Pd/PPy-rGO/NF 电极在经 4 次循环使用之后, 脱氯效率虽发生了轻微波动, 但仍能达到 93.9%, 证明中间层修饰的电极不仅能提高脱氯效率还能增加电极的稳定性。Lou 等制备了 MnO_2 诱导的 Pd/Ni 泡沫电极, 对水体中的 2, 4-二氯苯醇进行了电催化降解。结果显示, 当 MnO_2 的负载量为 0.29 mg/cm^2 和 0.51 mg/cm^2 时, 2, 4-二氯苯醇脱氯反应的表现反应速率常数与未掺入 MnO_2 的相比, 分别提高了 3.7 倍和 23.0 倍。这一结果表明, MnO_2 中间层的引入显著提升了催化电极的活性。

三、中间层修饰钯催化剂的设计及应用

经过中间层修饰的钯催化剂能够促进钯纳米颗粒的分散, 减少把纳米颗粒的粒径, 同时能够增大电极的电化学活性比表面积, 随着钯的沉积, 中间层结构表面粗糙度增加, 为电极表面提供了更多的反应活性位点, 改性后的催化剂在脱氯反应中表现出更高

的催化活性。于洪斌等采用脉冲恒电位沉积法成功合成了 Pd/PPy-rGO/Ni foam 电极。当加入 rGO 和 PPy 之后, 电极形貌展现出独特的多孔纳米结构, 同时降低电极表面 Pd 的含量至 0.43 mg/cm^2 。Pd/PPy-rGO/Ni foam 电极在去除 4-氯酚的实验中表现出了优异的性能, 4-氯酚的去除率在 120 分钟内达到 95.8%, 电流效率为 39.9%。孙治荣等成功制备出碳纳米管与聚吡咯共修饰钛基底载钯电极(Pd/CNTs-PPy/Ti)。经 CNTs-PPy 修饰后的电极与未改性的 Pd/Ti 电极相比较氢吸附电流值提高 55.3%, 电化学活性表面积增加 58.7%。这一改性处理不仅为电极表面提供了更多的活性位点, 同时使得 Pd 纳米粒子的表面形貌变得更加致密均匀, 当 Pd/CNTs-PPy/Ti 电极在电流为 5 mA、阴极电解质初始 pH 为 2.5 的操作条件下能够完全降解 2, 3-二氯苯酚。这一结果表明, 经过改性处理后的电极在脱氯反应中具有更高的效率和性能。

四、总结与展望

本文针对中间层修饰低钯催化剂在电催化还原氯代有机物过程中的效能问题进行了深入研究。研究结果表明, 中间层的存在能够优化 Pd 的电子结构, 促进 H^+ 的生产和电极比表面积的增大, 同时促进钯纳米颗粒产生更多活性位点和提高其分散性能, 这些特性共同作用, 提高了催化剂的催化活性。通过中间层修饰低钯催化剂的方法, 成功地提高了氯代有机污染物的脱氯效率和能量利用率, 在降低成本的同时维持了高催化活性。这一研究为设计和优化贵金属纳米颗粒的催化性能提供了新的途径。

本文认为未来的研究方向应该是进一步优化催化剂的设计和制备方法, 提高催化剂的性能和稳定性, 不断探索新的催化剂材料和合成方法, 以满足不同类型氯代有机物的处理需求。此外, 还需加强催化剂的再生和循环使用技术的研究, 以降低成本和提高可持续性。同时, 建议进一步研究其他具有高催化活性的材料在电催化脱氯技术中应用, 为高性能脱氯催化剂的定向、理性设计提供更多理论支持。

参考文献:

- [1] 张均, 汤木娥, 周易等. 钯基催化剂电催化氢解处理氯代有机物的研究进展 [J]. 环境科学研究, 2022, 35 (01): 119-130.
- [2] 付正伟, 霍宗利, 杨红. 水体中氯酚类化合物测定方法的研究进展 [J]. 理化检验-化学分册, 2021, 57 (12): 1142-1148.
- [3] 杨爽. 改性钯电极的制备及其对 4-氯苯酚脱氯性能研究 [D]. 东北师范大学, 2021.
- [4] 李君敬, 种雨彤, 唐李文等. 电催化还原脱氯法处理氯代有机废水研究进展 [J]. 给水排水, 2021, 57 (12): 158-167.
- [5] 章荣, 史瑞, 朱能敏. 水中三氯生的处理方法及主要降解路径研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2021, 44 (02): 159-170.

基金项目: 重庆科技大学研究生创新计划项目 + “磷化镍中间层修饰低钯催化剂电催化还原氯代有机物效能研究” + (YKJCX2320508)