

电催化氢化脱氯技术基本原理和催化剂研究进展

于迎雪 罗蓝玉 彭甜甜
(重庆科技学院, 重庆 401331)

摘要: 氯代有机污染物是常见的持久性有机污染物, 广泛存在于污水、土壤和大气环境中。因此, 如何有效控制和处理污水中的有机污染物备受关注。电催化氢化脱氯 (EHDC) 技术具有效率高、操作简单、反应条件温和、无二次污染等优点, 在处理含氯污染物方面具有广阔的应用前景。首先简要介绍了电催化氢化脱氯技术的机理, 总结了 EHDC 有代表性的镍催化剂和 Pd 基催化剂, 进一步分析了该技术面临的问题, 并展望了该技术未来的发展方向。

关键词: EHDC; 氯代有机污染物; 电催化剂

一、前言

氯酚 (CPs) 作为一种常见的工业原料, 广泛应用于电子、染料、农药、造纸、制药等行业。然而, 研究表明, CPs 具有较强的生物累积效应和“三致”毒性。近年来, 因工业生产中氯酚后续处理不当、向环境中大量排放, 致使水体、土壤和地下水系统遭受了不同程度的污染, 对生态安全和人体健康产生了巨大的威胁。由于 CPs 对环境和人体健康的负面影响, 世界卫生组织 (WHO) 已将 2, 4, 5-三氯苯酚 (2, 4, 5-TCP)、2, 4, 6-三氯苯酚 (2, 4, 6-TCP) 和五氯苯酚 (PCP) 列为具有高致癌效应的 CPs, 美国环保局 (EPA) 和欧盟 (EU) 已将 2-氯酚 (2-CP)、2, 4-二氯苯酚 (2, 4-DCP) 和 2, 4, 6-TCP 三种 CPs 列为优先控制的持久性有机污染物, 国家标准 GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》规定 2, 4, 6-TCP 和 PCP 的限值分别为 0.2, 0.009mg·L⁻¹。

由于地形和水源的不可控制性, 开发研究 CPs 高效减毒的技术引起人们广泛的关注, 对实际环境治理与修复具有重要的现实意义。目前处理氯酚的技术, 包括物理技术、生物技术、化学氧化技术、化学还原技术以及电催化氢化脱氯技术等。物理技术是利用活性炭等吸附材料高效、快速去除污染物, 但使用成本高且易二次污染; 生物技术理论上可以将有机污染物基本去除, 但处理时间长, 实际大规模应用受限制; 化学氧化技术包括光催化、臭氧氧化、芬顿氧化、过硫酸盐氧化等高级氧化技术, 能有效去除污染物, 但成本高不适用于处理氯酚类污染物; 化学还原技术是零价金属单质 (如 Fe, Zn 等) 提供电子直接与 C-Cl 键反应取代 Cl 原子, 氯代有机物被转化为非氯有机物, 毒性显著降低, 然而, Fe⁰ 是难运输的化学物质, 且该技术对固定场地的污水处理具有一定的局限性。此外, 随着反应的进行, Fe⁰ 的活性也会逐渐下降。电催化氢化脱氯技术 (EHDC) 具有效率高、反应安全、无二次污染等优点, 是一种极具应用前景的绿色脱氯技术。

二、电催化氢化脱氯技术基本原理

近年来, 因电催化氢化脱氯技术在氯代有机污染物还原脱氯方面的优异性能而备受关注。与电催化氧化技术相比, 电催化还原脱氯反应可以实现 C-Cl 键的断裂, 避免有毒副产物的生成, 有效减轻氯代有机污染物的生物毒性。电催化氢化脱氯技术主要包

括两种机理: 直接电还原和间接还原。

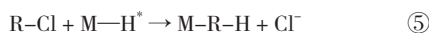
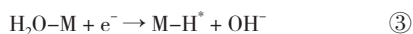
(一) 直接电还原

阴极是催化反应发生的重要场所, 直接电还原涉及氯代有机污染物吸附阴极表面, 由电子在电极表面直接进攻 C-Cl 键使之断裂, 最终降低污染物毒性的过程。该过程通常涉及三个反应路径: 首先吸附在电极界面上的氯代污染物分子在电子的攻击下直接分解为自由基 R· 和氯代阴离子 Cl⁻ (式 1); 其次被吸附的氯代污染物分子首先通过电子转移转化为一些中间物种 (式 2), 然后 C-Cl 键被分解成 R· 和 Cl⁻ (式 3)。但目前研究者公认 EHDC 主要是以间接还原为主, 这可能与催化剂材料本身存在一定的相关性。



(二) 间接电还原

间接电还原是指在阴极上原位产生具有更强大还原能力的新物种 (H*) 来介导反应物的还原反应。在水相中的电化学脱氯中, 钨基电极引导的电催化脱氯最典型地遵循间接还原途径, 电催化 H₂O (或 H⁺) 产生高还原性的原子氢 (H*), 进而攻击 C-Cl 键使之断裂。反应机理可如下所示:



其中, M 代表催化剂 (贵金属), R-Cl 表示氯酚类有机物。

①②是氯酚类有机物的 R-Cl 和水在电极表面的吸附过程; ③④是催化剂电解 H₂O 生成还原剂 H* 过程; ⑤ C-Cl 键断裂, H* 取代 Cl 的位置, 氯原子变成 Cl⁻ 过程; ⑥是产物在电极表面的脱附过程。

三、电催化氢化脱氯催化剂

电催化氢化脱氯广泛应用于有机合成和环境污染治理, 特别是氯代有机农药的降解。根据前文所述, 电催化氢化脱氯基本机理可分为直接还原和间接还原两种, 这与阴极材料密切相关。本

节总结并讨论了镍基催化剂和钯基催化剂。

(一) 镍基催化剂

张茜等人使用 Ni_2P 作为电催化还原对氯苯酚的催化剂, 并发现其在氯代有机污染物的电催化脱氯中具有很高的催化活性 (180min 去除率达到 75.8%) 且稳定性优异 (连续 20 次催化降解对氯苯酚后, 降解率仅下降 4.9%)。机理研究表明, Ni_2P 促进了 H^+ 的生成, 说明该电催化脱氯过程以间接电还原为主导。

(二) 钯基催化剂

铂族以 Pd、Pt 等为代表的催化剂都对电催化反应具有较高的活性。其中, Pd 因具有优异的产氢性能 (较低的产氢过电位) 和独特的储氢能力 (形成 PdH 提高 H^+ 利用率), 常作为 EHDC 阴极催化剂。目前为止, 开发了多种钯基催化剂, 并表现出了优异的电催化还原脱氯性能, 如 Pd/C 电极, Pd/Ni 电极, Ag/Pg 合金电极, Pd/PPy-rGO/NF 复合催化剂等。

钯基电极材料的性质在 EHDC 活性中起着关键的作用, 其本征活性、材料稳定性和能量利用率的提高是相关研究的重点。目前, 研究学者已经开发多种策略来降低 Pd 基材料的成本, 提高催化剂的本征活性、稳定性和降低能耗: ①引入自支撑电极材料 (如钛网、泡沫镍、泡沫铜等) 调控 Pd 的形貌、尺寸和分布, 提高 Pd 活性位点暴露和产 H^+ 量; ②引入其他金属 (Ag、Ni、Co 等) 与 Pd 形成合金, 通过构建界面或调控金属表面应力来调控 Pd 电子结构, 协同产 H^+ 和污染物的吸附。例如, 王哲妮等人通过浸渍法制备 Pd/NF 电极降解氯贝酸 (CA) 污染物。结果表明, CA 的脱氯降解符合一级动力学方程, 具备优异的电催化脱氯活性 (120 min 的电解反应, CA 降解率达 98%)。机理研究表明, 钯 / 泡沫镍阴极电催化还原脱氯是电子转移的直接还原作用和强还原性原子氢的间接还原作用协同进行, 并以间接还原为主导。

Peng 等人通过油相合成法制备不同 Ag/Pd 比例的单分散 AgPd 合金纳米颗粒, 这调控了 Pd 的表面应力。以 2, 4-DCP 为模型污染物, 对 AgPd 合金纳米颗粒的电催化氢化脱氯性能进行评估。当 Ag/Pd 比例为 C-Ag₃₂Pd₆₈, 钯纳米颗粒催化剂的质量活性最高 (2.58min⁻¹g⁻¹) 几乎是 C-Pd 催化剂 (0.87min⁻¹g⁻¹) 的三倍, 且具有良好的循环稳定性。理论计算表明, Ag 的加入导致 Pd 的 d-band center 向上移动, 从而促进了对苯酚的脱附, 减弱了苯酚对活性中心的毒害作用, 提高了 EHDC 活性。上述文献表明通过引入负载型材料, 调控 Pd 的形貌、尺寸和电子结构从而提高 Pd 的本征活性, 促进脱氯反应的进程。此外, 通过“金属-载体”相互作用也有利于提高 Pd 的本征活性, 降低能耗。李俊熙等人通过电沉积在 Pd/Ni foam 电极上引入锰氧化物, 减少贵金属 Pd 的用量, 具有优异的 HER 性能和 H^+ 吸附能力。以对氯苯酚为模型污染物, 测试了 Pd/MnO₂/Ni foam 复合电极的 EHDC 性能。结果表明, MnO₂ 的存在加速了 Volmer 反应 (水解离), 产生了更多的原子 H^+ , 从而增强了 Pd/MnO₂/Ni 泡沫的电催化活性。同一电流密度下, Pd/MnO₂/Ni foam ($\eta_{\text{HER}} = -0.43\text{V}$) < Pd/Ni foam ($\eta_{\text{HER}} = -0.87\text{V}$)

< MnO₂/Ni foam ($\eta_{\text{HER}} = -1.01\text{V}$)。

四、结论与展望

利用钯基催化剂进行电催化还原降解有机氯代污染物已被证明是一种对环境友好且高效处理的策略。金属钯具有较低的产氢过电位和优异的固氢能力, 在催化氢化脱氯反应中体现出优异的催化活性和良好的选择性, 但其成本较高、价格昂贵, 限制了其在工业生产中的应用。相对于钯基, 非贵金属催化剂成本低, 但能耗高。因此, 通过选用合适的载体, 制备负载型催化剂, 增强“金属-载体”间的相互作用, 有望研制出高活性、高稳定性和高选择的电催化氢化脱氯催化剂。

参考文献:

- [1] 高梓闻, 徐月, 亦如瀚. 典型有机氯农药在珠三角地区多介质环境中的归趋模拟 [J]. 环境科学, 2018, 39 (04): 1628-1636.
- [2] 袁悦, 谭学军, 郑舍予. 基于有机物释放和经济性的污泥预处理方法评价 [J]. 环境科学, 2019, 40 (07): 3216-3222.
- [3] 蒋光明, 江侃馨, 张贤明. 电催化氢化还原去除水体卤代有机物研究进展 [J]. 应用化工, 2021, 50 (06): 1704-1707.
- [4] 曹兴凯. 4-氯苯酚的三种电还原脱氯机理研究 [D]. 湖南大学, 2021.
- [5] 李向军. 钯基纳米材料的制备及电催化氢化还原脱氯性能研究 [D]. 重庆工商大学, 2021.
- [6] 张茜. 磷化镍 (钴) 电极电催化降解 2, 4-二氯苯酚的研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2020.
- [7] 杨沁, 徐晗, 赵亚若等. 贵金属 (Pt、Pd 和 Ru) 基催化剂在含氯挥发性有机物催化降解中的研究进展 [J]. 能源环境保护, 2023, 37 (03): 75-87.
- [8] 兰孟娜. 钯基纳米材料电催化氢化还原脱氯机理及活性优化策略研究 [D]. 重庆工商大学, 2018.
- [9] 王哲妮, 张双玉, 胡韵璇等. 钯 / 泡沫镍阴极对水中微量氯贝酸的电催化氢化还原脱氯研究 [J]. 环境科学学报, 2021, 41 (08): 3138-3147.
- [10] 彭怡茵. Pd 基纳米材料的改性及电催化脱氯性能研究 [D]. 重庆工商大学, 2020.
- [11] 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.
- [12] 李俊熙. Pd/MnO₂-Ni 泡沫电极的制备及其电催化脱氯性能研究 [D]. 重庆工商大学, 2020.

基金项目: 重庆科技学院硕士研究生创新计划项目 + “过渡金属磷化物调控析氢反应和电催化氢化脱氯反应竞争机制研究” + (YKJXC2220509)

作者简介: 于迎雪, 硕士研究生在读。