

氧空位工程在有机污染物降解领域的研究进展

彭甜甜 罗蓝玉 许新兰 龙 菊

(重庆科技学院, 重庆 401331)

摘要: 目前, 地球生态系统正不断受到不同污染物的污染。不同地点的污染物种类多样, 有些对环境降解(化学、生物和光解反应)具有持久性, 并长期存在。而传统的物理法、生物处理法在降解环境中存在的有机污染物的缺点日益突出。近年来, 光催化和电催化已广泛用于有机污染物的降解, 这些有机污染物一般具有持久性、蓄积性、生物毒性。许多研究表明, 通过氧空位工程调节催化剂的表面和电子结构, 在有机污染物的降解中起着重要的作用。为了阐明氧空位效应, 本文综述了近年来在控制氧空位效应的基础上改善有机污染物降解催化性能的研究进展, 阐明了氧空位与典型有机污染物降解性能之间的本构关系。

关键词: 有机污染物降解; 氧空位; 光催化; 电催化

全球农业、工业化和畜牧业的快速发展产生了多种有机污染物(例如抗生素类污染物、染料、卤代有机污染物等), 由于工业排放、农业操作或不适当的废物处理, 导致这些有机污染物不可避免地释放到环境生态系统中。有机污染物如 2, 4-二氯苯酚、双酚 A、抗生素等, 极易通过食物链在生物体内蓄积, 从而对人体健康造成威胁, 如致畸、致癌、致突变。而且有机污染物对环境生态系统有着极大的风险, 有机污染物在水环境中的释放和普遍存在是对实现可持续发展的巨大威胁。目前, 有机污染物已成为迫在眉睫的环境问题。在众多的有机污染物降解技术中, 催化技术被认为是一种很有潜力的技术。

然而, 在有机污染物催化降解技术中, 催化剂的催化效率、能耗情况以及稳定性都存在一定的问题, 这使得有机污染物催化降解技术在实际应用存在一定的阻碍。众所周知, 缺陷工程是调整催化材料电子结构和催化性能的有效方法。缺陷工程可以构建催化剂局域微环境, 调控电催化剂电子结构和几何结构, 有利于改善反应过程中各物质的脱吸附行为促进催化活性。而氧空位是过渡金属氧化物中最为典型的缺陷类型。至今为止, 已有诸多策略用于金属氧化物中氧空位的合成, 如氢气还原法、缺氧煅烧法、化学氧化/还原法等方法。金属氧化物中氧空位能够有效地调节催化剂表面电子态, 改变其能带结构, 从而影响催化剂光、电催化活性。研究表明, 具有丰富局域电子的氧空位可作为反应活性位点来调节电荷密度分布。因此本文对氧空位工程在有机污染物降解领域的作用进行了综述。

一、有机污染物简述

目前, 地球生态系统正不断受到不同污染物的污染。在这些环境污染中, 长期存在于环境中的污染物被称为持久性有机污染物(POPs)。POPs 是由农药、工业化学品和工业过程副产物(二恶英和呋喃)组成的优先污染物。这些污染物长期存在并极易在全球范围内扩散转移。它们可以通过食物链积累, 从而危害人体健康并引起环境效应。科学家、政府和非政府组织都非常关注这些污染物, 通过监测和建模方法研究了 POPs 对环境污染的评估。联合国环境规划署(UNEP)、国际消除持久性有机污染物网

络(IPEN)和斯德哥尔摩公约等都认可不同类型的 POPs。

持久性有机污染物包括艾氏剂、狄氏剂、七氯、氯丹、六氯苯、灭蚁灵、异狄氏剂、十氯酮、毒杀芬、林丹、六溴联苯、五氯苯、多氯联苯(PCBS)、全氟辛烷磺酸及其盐类 PFOS)、全氟辛基磺酰氟(PFOSF)、滴滴涕、五氯苯、六氯丁二烯烷、氯代萘、五氯六溴环十二烷(HBCD)等。持久性有机污染物在自然界中具有生物蓄积性和不可降解性。在目前环境污染的情况下, 几乎每个人体内都有持久性有机污染物。令人惊讶的是, 胎儿和胚胎被发现含有持久性有机污染物。我们的婴儿出生时就含有持久性有机污染物, 在这个被污染的世界里, 他们开始积累更多的污染物。持久性有机污染物的浓度在每个年龄段都存在, 老年人的浓度较高。接触这些污染物会造成各种严重的健康问题, 如激素紊乱、癌症、心血管疾病、肥胖、生殖和神经疾病、学习障碍和糖尿病。此外, 这些污染物也会在女性胚胎中产生缺陷。大多数 POPs 是高度脂溶性的, 具有半挥发性性质。当然, 一些 POPs 也是水溶性的, 如 PFOS。这些物质在新陈代谢缓慢的生物体内具有生物富集的趋势。这就是为什么这些污染物在我们的体内长期存在的原因。这些污染物具有与气溶胶相关联的能力, 因此可以从一个地方传输到另一个地方, POPs 的理化性质决定了其在环境中的归趋。POPs 的来源是农药在环境中的直接应用、工业废物和工业过程的副产品。此外, 一些自然源, 如火山活动和森林火灾也是导致这些污染物进入我们的生态系统的原因。POPs 的亲水性或疏水性使得沉积物和水体成为 POPs 的储存库, 并将其引入生态系统和食物链。POPs 进入生物细胞后, 它们可能分裂成细胞器脂质, 并储存在含有脂肪物质的生物组织中, 而由于代谢较慢, 这种特性赋予了生物群中化学成分的持久性, 因此它们可以沿着食物链大量积累。一些 POPs 具有半挥发性, 可以通过空气和气溶胶长距离传输, 大约一周的时间足以将它们混合到大气中, 所以, POPs 广泛的分布于世界各处, 包括海洋和陆地等偏远地区。一些 POPs 在夏季从土壤、植被和水体中挥发到达大气层, 这样, 这些 POPs 可以到达离其来源很远的地方。这就是为什么一些 POPs 在南极和北极圈被报道的原因。此外, 蚱蜢效应也是 POPs 传播的原因。这些污染物从气候较暖的地方迁移到气候较冷的地方, 并在极端寒冷的情况下定居下来。这种现象可能是导致全球气候变暖的原因。

二、氧空位修饰催化剂

(一) 光催化剂

众所周知, 金属氧化物的表面缺陷在很大程度上决定了其催化性能。越来越多的证据证明氧空位在光催化反应中起着关键作用。在光催化领域, 氧空位可用于调节半导体材料的能带位置, 使其在电场作用下能隙变窄, 吸光度提高, 促进电子-空穴对的分离。在不同种类的反应中, 氧空位改善性能的途径是完全不同的。对于传统的电子转移反应, 金属氧化物表面的氧空位因其在界面氧化还原反应中作为捕获位点的特殊功能而被广泛研究。研究表明, 在光催化反应中, 氧空位可以作为光生电子的陷阱, 这有利

于光生载流子的分离,从而增强电子的转移。这些促使我们对氧空位在反应中的作用机理有了更深入的了解。此外,氧空位可以同步提高催化剂的 Lewis 酸性和碱性,促进 H_2 的解离,从而促进质子在催化剂表面的积累,最终提高催化剂活性。在这种情况下,由氧空位引起的光诱导质子主导了催化剂的光催化性能。在此,通过对质子的调控,光催化剂的氧空位也可以增强质子耦合电子转移(PCET)反应中的光催化性能,如有机卤化物的脱卤反应。

传统的氧空位参与反应的理论主要集中在其伴随的光生电子捕获能力的增强。然而在 Wan 等人研究工作中,通过不同前驱体制备氧空位含量不同的 In_2O_3 光催化剂,发现 In_2O_3 的光催化脱卤活性在初始阶段取决于光生载流子的分离效率,随后取决于光生电子和质子的转移效率。催化剂表面的氧空位不仅提高了光生载流子的分离效率,还提高了电子和质子的转移效率, In_2O_3 对十溴二苯醚和六溴苯的光催化脱卤强烈依赖于氧空位引起的质子捕获的增强。通过一系列的表征和测量,证明了光诱导电子和质子被同时捕获,并证实由氧空位的浓度决定。此外,通过动力学同位素研究考察了 In_2O_3 光催化脱卤反应中的 PCET 途径。质子转移证明质子转移存在于整个光催化反应的决速步骤中。氧空位浓度的提高导致光生电子和质子的捕获能力增强,同时促进了质子和电子的转移效率,加速了光还原载流子的分离,最终提高了 In_2O_3 在 PCET 反应中的光催化活性。

另一方面,氧空位可以进一步作为活性氧(ROS)产生的反应中心,还可以增加可见光光谱中对光的吸收。Bai 等人制备了富含氧空位超薄结构 BiOI 光催化剂,其光催化性能增强,可有效降解一些有机污染物。由于 $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$ 在可见光下的快速光生,具有氧空位的 BiOI 超薄结构对有机污染物的降解表现出极高的光催化活性。在降解过程中,通过增强载体光催化产生 $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$ 。除了 BiOI 本体上产生的活性氧外,表面氧空位也促进了光催化产生的 $\cdot O_2^-$,使双酚 A 和苯酚得以快速降解。

(二) 电催化剂

在电催化降解有机污染物领域,催化剂的导电性以及反应物、中间产物和产物在催化剂表面的吸附行为对有机污染物降解效率有着至关重要的作用。而氧空位缺陷工程是提高电极电催化活性的有效激活方法。氧空位可以通过调控催化剂的电子结构来改变催化剂的吸附情况。此外,氧空位的引入还可以提高催化剂的导电性,从而提高催化效率。对于金属氧化物电极,电极表面氧空位的可控形成已被用于调节其他电化学系统中电极的电催化行为。通过氧空位工程对阳极的电子结构进行调整,可以提高阳极在水中生成 $\cdot OH$ 和有机氧化的表面活性。

Sun 等人成功合成了一种碳布负载的富含氧空位的 MnS/MnO_2 异质结作为电催化去除甲基橙(MO)废水的阳极催化剂。阳极催化剂具有较低的电荷转移电阻(77.4Ω),较高的析氧电位($2.13V$ vs RHE),在 30 min 内去除近 100% 的甲基橙(20 mg/L),具有 73.2% 的高矿化电流效率。该研究发现,氧空位的引入增加了异质结界面附近 Mn 原子的正电荷,并降低了 H_2O 在催化剂表面的吸附能,而这有利于水裂解形成 $\cdot OH$ 。此外,异质结构中的氧空位会增加 Mn 的 3d 轨道在费米能级附近的态密度,从而提高 MnO_2 的电导率。总之,氧空位引起的 Mn 原子活度升高和 H_2O 吸附能降低是电催化去除性能显著提高的关键因素。另一

方面,在富氧空位催化剂表面,氧原子更不容易从吸附态的 $\cdot OH$ 转移到晶格中,这有利于产生更多的活性氧和羟基自由基。 MnS/MnO_2 的异质结构和氧空位的形成是提高阳极电催化性能的主要原因,而活性氧和羟基自由基的增加和电荷转移电阻的降低可以加快有机去除过程,降低能耗。氧空位不仅可以加速电子转移,还可以产生更多的活性位点,促进水氧化生成 $\cdot OH$ 。氧空位的存在也降低了界面上相邻 Mn 原子的电子密度,这表明 Mn 原子比相邻原子具有更高的化学价。由于锰原子的电荷密度较低,处于氧空位附近的锰原子可以作为活性位点优先参与反应。

Yang 等人通过一步烧结不含 Ti 基底的金属氧化物,并通过向 SnO_2 晶体中定量掺杂 La^{3+} 在自支撑阳极表面形成氧空位,制备了一种新型富氧空位的无基底 $SnO_x/La-Sb$ 阳极,用于抗生素废水的高效电化学处理。 Sn^{4+} 与 La^{3+} 的可控取代在自支撑阳极表面诱导了丰富的氧空位形成。独立 SnO_2-Sb 阳极表面直接掺杂 La^{3+} ,可以在该催化剂表面引入氧空位,产生了更多的电化学反应和 MOX 降解的电催化位点。阳极表面经过氧空位改性后阳极阻抗显著降低,氧空位的存在调整了 $SnO_x/La-Sb$ 阳极的电子结构,提高了其导电性,从而提高了其在电催化有机氧化中的性能和能效。阳极表面氧空位的生成不仅促进了电子传递,为污染物降解提供了更多的活性位点,而且还增强了表面反应,例如 $\cdot OH$ 生成的水氧化,能够在更高的电压下产生活性 $\cdot OH$ 进行有机氧化,并最大限度地减少电化学过程中 O_2 演化所消耗的能量,因为阳极表面的氧空位促进了电化学过程中水氧化的电子转移从而促进了有机降解。

三、结束语

目前,降解有机污染物催化剂的经济性和实用性还有待提高,而氧空位在催化剂中的积极影响已得到证实。这可以应用于多种科研领域,并显示其优势。最近的研究证实,氧空位工程是提高催化活性的有效手段。在光催化降解有机污染物领域,氧空位的存在能够(1)使氧化物的费米能级上移,导致带隙中出现缺陷能级,从而减小能带宽度,提高光吸收性能;(2)优化反应物在催化剂表面的吸附能,从而降低反应能垒,促进分子活化;(3)促进激子向载流子的转化,加速表面还原半反应,促进载流子分离;在电催化降解有机污染物领域,氧空位的引入可以(1)增加催化剂表面活性位点,促进有机污染物的降解;(2)改变催化剂活性中心电子结构,提高催化效率;(3)增加催化剂导电性,提高法拉第效率,从而降低能耗。因此,利用富含氧空位的催化剂治理大气污染是一个很有前景的研究方向。

参考文献:

- [1] 万红友,王俊凯,张伟.土壤微塑料与重金属,持久性有机污染物和抗生素作用影响因素综述[J].农业资源与环境学报,2022,39(4):8.
- [2] 赵子豪.两种改性 Ag_3PO_4 光催化剂的制备及其光催化降解染料性能研究[D].湖南大学,2020.

基金项目:重庆科技学院硕士研究生创新计划项目+“富氧空位 Pd/TiO_2 纳米片的可控制备及其电催化氢化脱氯反应机制研究”+YKJCX2220208