

锰氧化物催化剂电催化氢化降解氯代有机物的研究进展

罗蓝玉 彭甜甜 许新兰 蒋玲颖

(重庆科技学院, 重庆 401331)

摘要: 氯代有机物 (COPs) 是一类重要的化工原料和产品, 广泛应用于医药、农药、工业生产等行业。然而, 由于其在众多行业应用中的意外释放或不当处理, 已成为水体环境中最普遍的有机污染物。大多数 COPs 具有较强的持久性、急性毒性, 对物理、化学和生物降解相对惰性。电催化氢化脱氯技术 (EHDC) 反应效率高, 无二次风险, 是处理高毒性氯代有机物的绿色高效技术。贵金属作为 EHDC 催化剂显示出优越的性能, 但考虑到 Pd 昂贵的经济成本, 需要提高其活性并尽量减少用量。因此, 可通过负载多价态的过渡金属氧化物对催化剂进行改性, 本文总结了近年来锰氧化物催化剂在 EHDC 领域的研究进展, 锰氧化物的引入将有效提高污染物降解效率。

关键词: 锰氧化物; EHDC; 氯代有机物

当前, 我国经济正处于快速发展阶段, 农业、化工等行业仍是我国经济的重要主要组成部分。氯代有机物 (COPs) 在医药、农药、材料、化学等领域被广泛用作溶剂或原材料, 具有很高的应用潜力, 在化学工业和人类的日常生活中发挥着必不可少的作用。然而, 它们的环境持久性、生物累积性、高毒性和长距离迁移能力也对生态安全和人类健康构成了重大威胁, 由于其高毒性和生物难降解性, 它们一直被认为是环境污染的主要来源。值得注意的是, COPs 的毒性主要来源于化学结构中的氯原子, 苯环上的 C-Cl 键, 是导致其在环境中具有较高稳定性和持久性的重要原因, 已被美国、欧盟以及我国列为优先控制有毒有机污染物之一。因此, 开发有效的 COPs 去除方法引起了广泛关注。

目前国内外的研究人员通过各种技术手段处理水中的 COPs, 如吸附富集、微生物降解和化学还原等。其中, 电催化氢化脱氯技术 (EHDC) 作为一种新兴的技术, 可以提供大量的原子氢作为反应的还原剂, 在催化剂表面活化断裂 C-Cl 键, 使得其在温和的实验条件下选择性地脱除 COPs 中的氯原子, 为氯代有机物的降解提供了一种简便且高效益的方法, 因其高效、无二次污染、条件温和等优势在众多水污染修复与治理技术中脱颖而出, 具有很好的应用前景。

一、电催化氢化脱氯技术

在已有处理氯代有机污染物的技术中, EHDC 具有反应器简单、适用性广、活性高、环境友好等优点, 被认为是一种具有很好研究意义的 COPs 中氯原子的脱除方法。通过电解阴极表面的水或氢离子 (H^+), 产生强还原性氢自由基 ($H^\bullet$), 进攻并裂解 C-Cl 键实现 COPs 的氢化还原脱氯反应。电催化氢化还原脱氯过程有两种脱氯机理: 一是直接电还原, 在外加电场的条件下, 电子从阴极表面的亥姆荷茨溶液层传出后, 直接进攻氯代有机物分子中的 C-Cl 键从而脱氯; 二是间接还原, 目前, EHDC 是以间接还原为主, 即原子氢物种在催化剂表面产生并作为强还原剂触发 C-Cl 键断裂反应, 实现氢脱氯。

然而, 在电解水产生 H^+ 活化碳氯键的同时, 会产生析氢副反

应 (HER), 即 H^+ 也可能通过 Heyrovsky 或 Tafel 步骤在还原电位下演化为分子氢 (H_2)。这种副反应可以在 H^+ 消耗上与 EHDC 竞争, 生成的 H_2 气泡也可能干扰 H^+ 和 COPs 向阴极表面的传质, 抑制电极/电解液界面处的有效质量/电子转移, 导致 EHDC 效率下降, 鉴于此, 在 EHDC 反应中应采用适中的阴极电位, 在防止 H_2 气泡形成的同时, 提供足够的活性 H^+ 吸附。由此可见, EHDC 的效率取决于氢化反应和 HER 之间的竞争, 影响该竞争过程的因素包括底物浓度和电流密度、阴极电位、溶液 pH 等反应条件以及阴极材料等, 通过对影响因素的探讨从而得到高性能催化剂与反应条件具有重要意义。

三、EHDC 阴极材料

(一) 金属催化剂

阴极电极材料对 EHDC 性能、催化剂表面形态和析氢过电位都有着显著影响, 在 EHDC 反应中起着关键作用。通常以具有催化活性的金属修饰阴极电极, 如 Pd、Pt、Rh、Au、Ag 等金属, 其中由于金属钯 (Pd) 与 H^+ 之间具有独特的相互作用力, 可高效地生成和存储 H^+ , 成为一种重要的阴极金属催化剂。对 COPs 降解过程中, C-Cl 键作为特征官能团在本质上决定了 COPs 的毒性、难降解等化学性质, 保证不饱和键和碳氯键能有效断裂, 污染物的稳定性和毒性就会显著降低。因此, 金属 Pd 用于脱氯时, 由于其与 H^+ 之间的相互作用力, H^+ 可以在较低的电位下生成并吸附在电极表面, H^+ 在 C-Cl 键的氢化脱氯反应中作为还原剂, 将 COPs 转化为其非氯代类似物和氯离子。然而, Pd 作为一种贵金属价格昂贵, 且易团聚, 导致其在单独使用时活性不高, 限制了其商业化应用和规模化发展。因此, 考虑到 Pd 昂贵的经济成本, 减少 Pd 的用量, 且提高 Pd 的活性及利用率成为了研究重点。常见的提高 Pd 纳米颗粒催化剂 EHDC 性能的方法包括: 优化催化剂载体、增加催化剂比表面积、添加助催化剂等。其中, 对于催化剂载体, 研究活性金属与载体之间的相互作用, 在提高催化剂结构稳定性及性能上具有重要的指导意义。

(二) 锰氧化物载体

锰氧化物 (MnO_x) 可以以多种稳定的氧化物形式存在, 如 MnO 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 等, 它们呈现出不同的晶体结构、形貌和孔隙率等, 相应地与多种性能相关, 其结构参数对催化性能起着至关重要的作用, 对这些特性进行合理探讨与改进后设计催化剂是影响锰氧化物性能的基础。因此, 具有多价态、多形貌结构金属氧化物的负载是一种重要的改性手段。

目前广泛通过引入第二种金属组成合金或将 Pd 纳米颗粒负载在载体表面等策略来促进 H^+ 的生成。同时, 考虑到 Pd 在通过 Volmer 步骤电解水时效率较低, 许多过渡金属化合物被诱导来增强原子 H^+ 的产生/保留, 如镍氧化物、锰氧化物等。在众多应用于催化反应的催化剂中, 锰氧化物价格低廉, 毒性低, 在自然界中含量丰富, 具有高比表面积、丰富的活性位点以及可调控的晶体结构等特点, 且在相对温和的条件下实现催化反应, 其中 MnO_2

是常用的锰氧化物催化剂,具有良好的催化活性和稳定性,在水处理领域得到广泛应用。Lou 等将 Pd NPs 沉积在泡沫镍上,其骨架被二氧化锰层覆盖,制备了钯/二氧化锰/泡沫镍(Pd/MnO₂/Ni foam)电极用于电催化加氢降解 2, 4-二氯苯甲酸(2, 4-DCBA),该催化剂电极可以在 2 h 内完全脱氯。通过自由基捕获剂实验,即在体系中引入叔丁醇(t-BuOH)淬灭形成的原子氢物种,证明了间接原子氢还原和直接电子转移在 2, 4-DCBA 电还原脱氯中的贡献,其中主要的反应路径是原子氢诱导的还原脱氯。进一步研究发现,在钯/泡沫镍阴极中引入 MnO₂ 可以加速水解反应,提高 H^{*} 的产量,而 H^{*} 原子会在分布均匀的 Pd 催化剂表面吸附,成为加氢脱氯的关键还原剂。通过以上工作分析得出, MnO₂ 载体和 Pd 金属催化剂之间存在增强催化脱氯性能方面的协同作用,对于设计高性能催化剂具有重要意义。Lou 等工作中通过 EC6800 电化学工作站电解 Mn(NO₃)₂ 溶液制备的 MnO₂ 呈现紧凑的层状纳米结构,而 Li 等在泡沫镍骨架上构建氧缺陷二氧化锰纳米片阵列,是将干净的泡沫镍转移到含有 50 mL KMnO₄ 水溶液的聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,密封并在 160℃ 下保温 24 h,用于 MnO₂ 纳米片的生长,最终生成的 MnO₂ 表现出均匀的纳米片阵列结构,具有更大的比表面积。研究表明,所制备的 Pd/MnO₂-Ni 泡沫电极对 2, 4-二氯苯酚具有较高的 EHDC 性能。类似地, Zhang 等利用 MnO₂ 促进 Pd 还原有机污染物,采用化学沉积法和电沉积法成功制备了 Pd/MnO₂/Ni foam 电极,研究发现 MnO₂ 的引入加强了 HO-H 键的断裂,加速了 H^{*} 的生成, H^{*} 可以吸附到 Pd 晶格中或吸附在 Pd 表面,导致 H^{*} 的脱氯活性增强。

此外,研究人员还通过改变锰氧化物的形貌、掺杂其他金属或非金属元素,进一步提高了催化剂的性能和稳定性。在锰氧化物中,氧化锰八面体分子筛 OMS-2 (KMn₈O₁₆ · nH₂O) 是一种微孔隧道结构的多孔材料,隧道尺寸为 4.6 × 4.6 Å,通过 MnO₆ 八面体的边缘和角共享形成一维隧道结构。独特有序的孔道结构能提供大量的活性位点,由于其混合价态 Mn 共存形成 Mn²⁺/Mn⁴⁺ 或 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 氧化还原电对以及丰富的晶格氧而呈现出良好的催化性能,利用锰的氧化还原行为,用于催化、吸附和电池等多种应用。Iain J. McManus 等通过溶胶-凝胶法制备 OMS-2,再以硝酸钯为金属前驱体,甲醇为溶剂,室温搅拌 24 h,采用湿法浸渍法制备了 5wt% Pd/OMS-2 催化剂。通过真空除去甲醇干燥催化剂,然后将材料在空气中 450℃ 煅烧 4 h。研究发现,在 Pd/OMS-2 催化剂上,氯代硝基苯发生了显著的脱氯反应,这证明了 Pd/OMS-2 催化剂有用于 EHDC 的潜力。

(三) 金属-载体相互作用

负载型金属催化剂是应用与研究最广泛的非均相催化剂,将活性金属分散在具有高比表面积的载体上,能够实现更高催化活性及选择性的反应,在当今的化学工业催化领域中发挥着不可替代的作用。载体通过分散和稳定活性金属,提高催化剂性能与稳定性。并且在进一步研究催化剂结构与性能之间关系,发现载体可以显著影响催化剂性能,金属与载体之间的相互作用可增加金属的分散性、促进电荷转移等,是改善催化剂性能的有效方法,设计高性能负载型催化剂的关键机制之一。Xiang 等为了最大限度地提高导电性,构建了 3D 交织碳纳米管(CNT)和 α-MnO₂ 纳米线复合结构,将 Pd 原子沉积在均匀结合的 MnO₂ 纳米线上和

CNTs (Pd/MnO₂-CNT) 上,实验和理论研究表明, MnO₂ 提供了比 CNT 更强的电子金属-载体相互作用。掺杂在 MnO₂ 中的 Pd 单原子与周围的金属位点协同作用,增强催化性能。

Niu 等验证了单原子钯 Pd1/rGO 催化剂中的 Pd-O 配位,界面 Pd-O 键可以作为电子从 rGO 载体转移到吸附的 4-CP 的通道,即增强催化反应的电子金属-载体相互作用(SMSI),这种金属-载体相互作用促进了 4-CP 的直接阴极还原。当 Pd1 被吸附的质子占据时,金属-载体相互作用也可以增强 rGO 到质子的电子转移,产生更多的 H^{*} 作为 4-CP 间接加氢的活性物种,通过抑制 H₂ 在 Pd 上的析出,提高了原子 H (H^{*}) 的利用效率。载体和金属催化剂之间存在的协同作用,有望为 EHDC 设计更高效电催化剂。Pd 在 C-Cl 键的断裂中起核心作用,C-Cl 键是 Pd 独特的配位状态,影响 EHDC 催化性能。作为负载型催化剂, Pd 原子通过强烈的 SMSI 分散和稳定。在金属与载体或中间层也存在电子传递与转移, Song 等提出了缺电子 Pd 的形成机理,通过添加可还原的 HER 活性中间层 NiCo₂O₄ 来替代 Pd0 来设计工作电极,代替产生氢气的作用,并通过 Pd 与中间层的电子传递促进形成更多的 Pd²⁺ 用于随后的 C-Cl 键断裂,证实了缺电子 Pd (Pd^{δ+}) 在 EHDC 过程中对 C-Cl 键的断裂具有高活性。

四、结束语

COPs 是存在于环境中的有机污染物,在自然界中降解非常缓慢,氯原子的存在是其导致急性毒性、遗传毒性和致癌性的主要原因,若不及时进行有效处理与降解将对人类和生态系统健康构成风险。EHDC 是一种实现氯代有机污染物电还原脱氯的一种有效策略,其中原子氢在催化剂表面产生并作为强还原剂进攻 C-Cl 键断裂从而实现脱毒。近年来,通过各项研究对 COPs 电催化氢化脱氯机理的认识取得了重要进展,推动了 EHDC 在降解氯代有机污染物的快速发展,并为设计用于增强脱氯性能和降低能耗的电催化材料提供了新的途径,在保护环境和生态角度具有重要意义。金属 Pd 因其在 H^{*} 的产生和存储方面具有良好性能而作为阴极材料的首选。通过以上文献可知, MnO₂ 改性可以为 Pd 催化剂提供更多的 H^{*}, 增强脱氯效果,锰氧化物的引入大大降低了贵金属催化剂的用量,且显著增强催化剂的脱氯性能。因此,通过进一步研究金属-载体之间的相互作用,锰氧化物在脱氯领域具有非常大的应用前景,并将会推动 EHDC 技术在处理降解 COPs 领域的发展。

参考文献:

- [1] 张芳, 魏雨泉, 李广贺, 等. 一种基于微生物降解耦合电化学法的氯代烃污染地下水处理装置和修复方法. CN201910031458.6[2023-08-04].
- [2] 吕先谨, 饶金山, 刘超, 吕建芳, 马致远, & 刘勇等. (2021). 一种污水中表面活性有机污染物的处理方法及处理装置. CN113072222A.

基金项目: 重庆科技学院硕士研究生创新计划项目 + “双活性位钯基电催化氢化脱氯催化剂的构建及其协同脱氯机制研究” + (YKJCX2220203)