刘苏静,马贵营,殷瑞宁,等.负载型 Pd-Rh 催化剂催化 4-氟苯酚加氢脱氟降解 [J]. 中国环境科学, 2025,45(7):3783-3790.
Liu S J, Ma G Y, Yin R N, et al. Catalytic hydrodefluorination of 4-fluorophenol over supported Pd-Rh catalysts [J]. China Environmental Science, 2025,45(7):3783-3790.

负载型 Pd-Rh 催化剂催化 4-氟苯酚加氢脱氟降解

刘苏静[1],马贵营[2],殷瑞宁[1],李昕蓓[3],公绪涛[1],刘 莺[1],马宣宣[1*],夏传海[1**] (1.鲁东大学资源与环境工程学院,山东 烟台 264025；2.济宁高新技术产业开发区第二高级中学,山东 济宁 272071；3.西北农林科技大学资源环境学院,陕西 咸阳 712199)

摘要：采用浸渍法制备了负载型 Pd-Rh 双金属催化剂,并以 4-氟苯酚(4-FP)为模型化合物,研究了活性组分 Pd-Rh 含量、载体等对 Pd-Rh 双金属催化剂催化 4-FP 加氢脱氟的影响.结果表明, Rh 的存在显著提升催化剂对 4-FP 加氢脱氟的催化活性,且 2%Pd-1%Rh/AC 对 4-FP 的加氢脱氟表现出较好的催化活性,其催化 4-FP 在 90min 时的加氢脱氟转化率为 95.62%.碳载体类型对 Pd-Rh 双金属催化剂的催化活性有着重要影响,炭黑(CB)作为载体时 2%Pd-1%Rh/CB 表现出最高的催化活性,2%Pd-1%Rh/CB 催化下 4-FP 在 80min 内即可完全加氢脱氟.催化剂表征(BET、ICP-MS、RS、TEM 和 XPS)表明,这可能与 CB 载体的表面缺陷有关,载体表面缺陷越多,催化剂的催化活性越高;而且当 Pd 更多地以 Pd^0 形式存在时,被 Pd^0 吸附并活化产生的活性 H*越多,越有利于 4-FP 的加氢脱氟降解,因而 2%Pd-1%Rh/CB 对 4-FP 的加氢脱氟表现出最高的催化活性.

关键词：氟代有机化合物(FOCs)；4-氟苯酚(4-FP)；催化；加氢脱氟；Pd-Rh 双金属催化剂
中图分类号：X592 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)07-3783-08

Catalytic hydrodefluorination of 4-fluorophenol over supported Pd-Rh catalysts. LIU Su-jing[1], MA Gui-ying[2], YIN Rui-ning[1], LI Xin-bei[3], GONG Xu-tao[1], LIU Ying[1], MA Xuan-xuan[1*], XIA Chuan-hai[1**] (1.School of Resources and Environmental Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China；2.Jining No.2 High-tech Middle School, Jining 272071, China；3.College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Xianyang 712199, China). *China Environmental Science*, 2025,45(7)：3783~3790

Abstract：Supported bimetallic Pd-Rh catalysts were prepared using the impregnation method. The effects of the active components content and the carrier on the catalytic activity of the bimetallic Pd-Rh catalysts were investigated with 4-fluorophenol (4-FP) as the representative fluorinated organic compounds (FOCs). The results showed that the presence of Rh significantly enhanced their catalytic activity for the hydrodefluorination (HDF) of 4-FP, and 2% Pd-1% Rh/AC exhibited good catalytic activity for the HDF of 4-FP, and the conversion of 4-FP over 2% Pd-1% Rh/AC reached 95.62% within 90min. Furthermore, the type of the carrier played a significant role on the catalytic activity of bimetallic Pd-Rh catalysts. 2%Pd-1%Rh/CB exhibited the highest catalytic activity for the HDF of 4-FP when carbon black (CB) was used as a carrier, and thus the complete HDF of 4-FP was achieved within 80min. Catalyst characterization (BET, ICP-MS, RS, TEM, and XPS) indicated that the carriers with more surface defects favored the catalysts exhibited higher catalytic activity, which in turn enabled 2%Pd-1%Rh/CB and 2%Pd-1%Rh/CNTs to exhibit higher catalytic activity for the HDF of 4-FP. Moreover, 2%Pd-1%Rh/CB possessed more Pd^0, which is more conducive to the activation of the H_2, and in turn promoted catalytic HDF of 4-FP. Thus, 2%Pd-1%Rh/CB possessed the highest catalytic activity for the HDF of 4-FP.

Key words: fluorinated organic compounds; 4-fluorophenol (4-FP); catalysis; hydrodefluorination (HDF); bimetallic Pd-Rh catalyst

氟代有机化合物(FOCs)作为重要的化学中间体广泛应用于医药、农药、液晶以及材料科学等生产过程中[1-2].FOCs 的生产和使用中会产生大量含有各类 FOCs 的残渣和废液,并不可避免地释放到环境中,产生了环境污染[3].由于 C-F 键具有极高的键能(约 500kJ/mol),许多 FOCs 如全氟辛酸(PFOA)、全氟己烷磺酸(PFHxS)和全氟辛烷磺酸(PFOS)具有环境持久性和生物累积性的特点,同时对人体器官、生殖系统及免疫系统等均具有潜在毒性,严重威胁着生态环境安全和人类健康[4-5].

近年来,各国研究者采用吸附法[6]、生物降解法[7]、高级氧化技术(AOPs)[8-9]、电化学脱氟法[10-11]和催化加氢脱氟法[12-14]等方法来处理 FOCs.其中,吸附法、生物降解法、AOPs 和电化学脱氟法普遍用于低浓度 FOCs 的处理.催化加氢脱氟法可利用催化剂将 FOCs 中的 C-F 键氢解从而转化为 C-H 键

收稿日期：2024-12-10
基金项目：山东省高校“青创团队计划”项目(2022KJ123);山东省博士后创新项目(SDCX-ZG-202502097);山东省自然科学基金资助项目(ZR2022MD012)

* 责任作者, 副教授, ytumaxuan@163.com; ** 教授, chxia_ldu@163.com

进而生成脱氟产物,有效降低了 FOCs 的生物毒性和稳定性并显著提高了其生物降解性,因而是一种有开发前景的处理方法[15-17].对于催化加氢脱氟法来说,其完全加氢脱氟产物可回收,从而实现氟代有机物的无害化处理和资源化利用;此外,该方法还可作为 AOPs 或生物处理法的前处理方法,联合使用可实现 FOCs 的彻底降解[17-19].

催化剂的活性组分在催化 FOCs 加氢脱氟反应中起着至关重要的作用[12].目前,研究者已经将 Pt、Rh、Pd、Ru、Ni 等作为活性组分用于催化加氢脱氟反应[20].虽然单一金属催化剂能够实现 C−F 键的活化和 FOCs 的加氢脱氟降解,但其仍存在活性及稳定性不甚理想等问题[21].对于 C−F 键的催化氢解而言,需要同时实现 C−F 键和 H_2 的活化.研究表明,活性组分 Pd 对 C−Cl、C−Br 等碳卤键和 H_2 的活化显示好的催化活性,然而其对 C−F 键活化的催化活性不甚理想[22];而活性组分 Rh 被认为是活化 C−F 键的理想金属组分[12].将 Pd 与 Rh 相结合,是否能够实现 C−F 键的高效催化氢解尚未见报道.

本文通过浸渍法制备了负载型 Pd−Rh 催化剂,以 4−氟苯酚(4−FP)为模型化合物,探讨活性组分 Pd 和 Rh 含量、载体等对 Pd−Rh 双金属催化剂催化 4−FP 加氢脱氟催化活性的影响.

1 材料与方法

1.1 材料

4−氟苯酚(4−FP)、氢氧化钠(NaOH)、氨水($NH_3·H_2O$)、碳酸钠(Na_2CO_3)、硼氢化钠($NaBH_4$)等分析纯试剂均购自国药集团化学试剂有限公司;氯化铑($RhCl_3$)和氯化钯($PdCl_2$)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;活性炭(AC)、石墨烯(GN)、炭黑(CB)、碳纳米管(CNTs)等载体购自北京伊诺凯科技有限公司.催化加氢脱氟反应所用氢气以及气相色谱仪所用氢气、氦气和氮气均为高纯气体(>99.999%),均购自烟台飞鸾气体有限公司,实验用水为去离子水.

1.2 催化剂制备及表征

催化剂均用浸渍法制备,以 AC 作载体制备 5%Pd−1%Rh/AC 为例:将 AC 载体(0.47g)和 Na_2CO_3 溶液(50mL)依次加入到 100mL 三口烧瓶中,在 30℃下搅拌 0.5h,超声 0.5h,再搅拌 1.0h.逐滴加入 $RhCl_3$ 和 $PdCl_2$ 混合溶液(含 5mg Rh^{3+}和 25mg Pd^{2+}),搅拌 4h.加入 NaOH 溶液(5mol/L)调节 pH 值至 13,置于磁力搅拌下滴加 $NaBH_4$ 水溶液,继续搅拌 12h.最后将催化剂过滤洗涤至中性(滤液中无 Cl^-检出),冷冻干燥 24h,得 5%Pd−1%Rh/AC 催化剂.同时,以 AC、GN、CB 和 CNTs 为载体制备负载型 2%Pd−1%Rh 双金属催化剂时,载体加入量为 0.485g.

催化剂的比表面积、孔容及孔径等物理化学性质采用 ASAP2020 物理吸附仪测定.在样品测试前,需经 300℃减压脱气处理 5h,在−196℃下根据氮气等温吸附−脱附曲线测定.采用拉曼光谱确定碳载体的缺陷程度.采用 ELAN DRC II 电感耦合等离子体质谱仪(ICP−MS)确定活性组分 Pd 和 Rh 的实际负载量.采用 FEI Tecnai G2F30 透射电子显微镜(TEM)观察催化剂表面金属组分的分散状态,采用 Thermo Fisher Scientific K−Alpha X 射线光电子能谱(XPS)分析催化剂表面元素的化学状态.

1.3 多相催化加氢脱氟反应过程

多相催化 4−FP 加氢脱氟反应在 100mL 三口烧瓶中进行.首先分别将 4−FP 溶液(2.7mmol/L,60mL)、NaOH(0.161g)和催化剂(25mg)依次加入三口烧瓶,并将其置于 40℃的水浴中,控制磁力搅拌器转速为 1500r/min.以通入氢气(15mL/min)开始反应(t=0),间隔时间取样,加入甲醇(含 1%乙酸)稀释并离心后,用气相色谱仪和气相色谱−质谱联用仪对反应液进行定量及定性分析.催化加氢脱氟实验均重复 3 次,以确保数据的准确性.

1.4 分析方法及条件

采用 Thermo ISQ 气相色谱−质谱联用仪对 4−FP 及其加氢脱氟产物进行定性分析.采用 Thermo Trace 1310 气相色谱仪对 4−FP 及其加氢脱氟产物进行定量分析,色谱柱为 DB−1701 石英毛细管柱(30m×0.25mm×0.25μm),检测器为火焰离子检测器(FID),进样模式为分流模式,载气为 N_2(>99.999%),进样量为 1.0μL.进样口和检测器温度均为 260℃;柱温箱升温程序为:60℃保持 1min,以 15℃/min 的速率升至 160℃,然后以 35℃/min 的速率升至 250℃并保持 5min.采用外标法进行定量.将转化率定义为:

$$转化率=\frac{C_{4-FP,0}-C_{4-FP,t}}{C_{4-FP,0}}\times 100\% \quad (1)$$

式中:$C_{4-FP,0}$ 和 $C_{4-FP,t}$ 分别为初始和 t 时刻 4−FP 的物质的量浓度.

1.5　数据处理

采用 Microsoft Excel 2021 求重复实验的平均值和标准偏差.数据拟合和绘图等采用 Origin 2018.

2　结果与讨论

2.1　催化剂表征分析

5%Pd-1%Rh/AC 和 2%Pd-1%Rh/AC 催化剂中活性金属组分 Rh 和 Pd 的实际负载量通过 ICP-MS 确定(表 1).由表 1 可知,Pd-Rh/AC 催化剂中 Rh 和 Pd 的实际负载量比较接近于理论值,表明活性组分 Rh 和 Pd 成功地负载于载体 AC 上.

表 1　5%Pd-1%Rh/AC 和 2%Pd-1%Rh/AC 的实际负载量(%)

Table 1　The actual loadings of 5%Pd-1%Rh/AC and 2%Pd-1%Rh/AC (%)

催化剂	Pd	Rh
5%Pd-1%Rh/AC	5.01	1.01
2%Pd-1%Rh/AC	2.03	0.98

注:实际负载量通过ICP-MS测得.

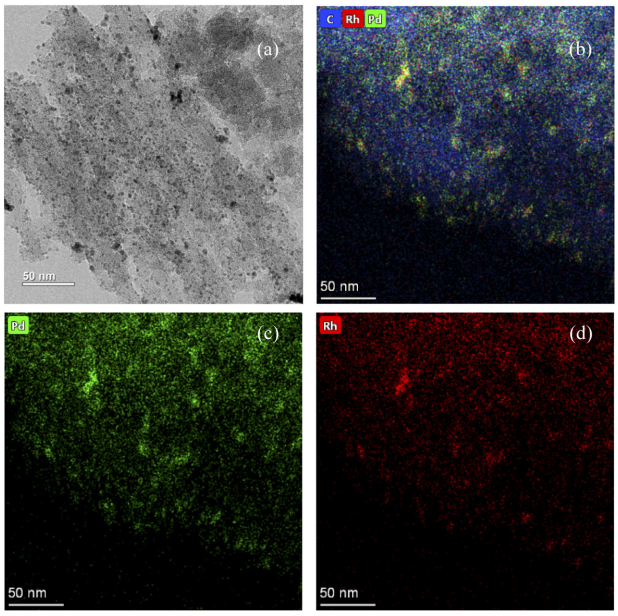


图 1　2%Pd-1%Rh/AC 双金属催化剂的 TEM 图和 mapping 图

Fig.1　TEM and mapping images of bimetallic 2%Pd-1%Rh/AC catalyst

(A)2%Pd-1%Rh/AC 的 TEM 图、(B)2%Pd-1%Rh/AC 中 C、Rh 和 Pd 元素 mapping 图、(C)2%Pd-1%Rh/AC 中 Pd 元素 mapping 图、(D)2%Pd-1%Rh/AC 中 Rh 元素 mapping 图

如图 1(a)所示,2%Pd-1%Rh/AC 催化剂中的金属粒子均匀分散活性炭载体表面,而图 1(b~d)则进一步表明 Pd 和 Rh 元素均匀负载于载体 AC 上.

2.2　活性组分 Rh 与 Pd 含量对 Pd-Rh/AC 催化 4-FP 加氢脱氟的影响

由图 2(a)可知,在 5%Pd/AC、5%Pd-0.5%Rh/AC 和 5%Pd-1%Rh/AC 催化下,4-FP 在 90min 时加氢脱氟转化率分别为 57.80%、95.20%和 95.85%,这表明催化剂中少量 Rh 的加入显著提高了其对 4-FP 加氢脱氟的催化活性,即活性组分 Pd 和 Rh 对 4-FP 加氢脱氟表现出了较好的协同作用.另外,5%Pd-0.5%Rh/AC 和 5%Pd-1%Rh/AC 对 4-FP 的加氢脱氟表现出了几乎相同的活性,即降低催化剂中 Rh 的负载量,其活性没有明显降低.

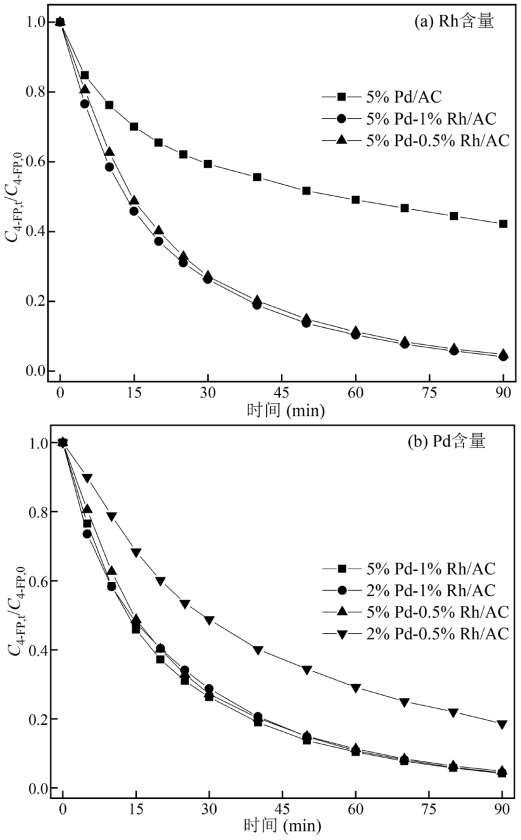


图 2　Rh 和 Pd 含量对 Pd-Rh/AC 催化 4-FP 加氢脱氟的影响

Fig.2　Effect of Rh and Pd content on catalytic hydrodefluorination of 4-FP over Pd-Rh/AC

由图 2(b)可知,4-FP 在 5%Pd-0.5%Rh/AC 和 2%Pd-0.5%Rh/AC 催化下 90min 时的加氢脱氟转化率分别为 95.20%和 81.38%;而 4-FP 在 5%Pd-1%Rh/AC 和 2%Pd-1%Rh/AC 催化下 90min 时的加氢脱氟转化率分别为 95.85%和 95.62%.即当 Rh 含量为 0.5%时,Pd 含量升高(由 2%升至 5%)会使 Pd-Rh/AC 催化剂的催化活性明显升高;而当 Rh 含

量为 1%时,Pd 含量升高(由 2%降至 5%)并不会使 Pd−Rh/AC 催化剂的催化活性明显降低.综上,双金属 Pd−Rh/AC 催化剂中 Rh 的加入使其催化 4−FP 加氢脱氟速率明显增大,即活性组分 Pd 和 Rh 对 4−FP 加氢脱氟表现出了较好的协同作用.考虑到 2%Pd−1%Rh/AC 中 Pd 含量低,而催化活性与 5%Pd−0.5%Rh/AC 和 5%Pd−1%Rh/AC 的催化活性基本相同,因此后续研究中以 2%Pd−1%Rh 的活性组分含量开展相关研究.

2.3 载体对 Pd−Rh 双金属催化剂催化 4−FP 加氢脱氟的影响

由图 3 可知,4−FP 在 2%Pd−1%Rh/AC、2%Pd−1%Rh/CNTs 和 2%Pd−1%Rh/GN 催化下 90min 时的加氢脱氟转化率分别为 95.62%、96.44%和 87.13%,而在 2%Pd−1%Rh/CB 催化下 80min 内就实现了完全脱氟降解,这意味着不同碳载 Pd−Rh 双金属催化剂对 4−FP 加氢脱氟的催化活性大小为 :2%Pd−1%Rh/CB>2%Pd−1%Rh/CNTs>2%Pd−1%Rh/AC>2%Pd−1%Rh/GN.CB 作为载体时,Pd−Rh/CB 双金属催化剂对 4−FP 的加氢脱氟表现出更高的催化活性.

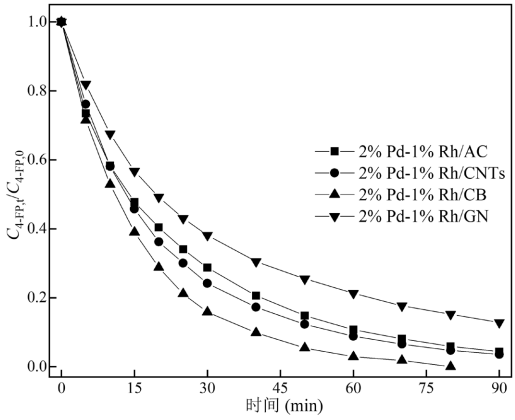


图 3 载体对 Pd−Rh 催化剂催化 4−FP 加氢脱氟的影响

Fig.3 The effect of carrier on the HDF of 4−FP over bimetallic Pd−Rh catalysts

由表 2 可知,4 种催化剂的比表面积大小为:2%Pd−1%Rh/AC>2%Pd−1%Rh/GN>2%Pd−1%Rh/CNTs>>2%Pd−1%Rh/CB,这与负载型 2%Pd−1%Rh 双金属催化剂的催化活性大小顺序并不一致.同时,双金属催化剂 2%Pd−1%Rh/AC、2%Pd−1%Rh/CNTs、2%Pd−1%Rh/CB 和 2%Pd−1%Rh/GN 中 Pd 和 Rh 的实际负载量与理论值基本吻合.可见,催化剂的比表面积以及活性组分 Pd 和 Rh 的实际负载量不是影响上述双金属催化剂活性的主要因素.

表 2 不同载体负载双金属 2%Pd−1%Rh 催化剂孔结构参数和实际负载量

Table 2 The pore structure parameters and actual loading of bimetallic 2% Pd−1% Rh catalysts on different supports

催化剂	比表面积 (m^2/g)	孔体积 (cm^3/g)	平均孔径(nm)	Pd (%)	Rh (%)
2%Pd−1%Rh/AC	1675.94	1.49	1.78	2.16	0.94
2%Pd−1%Rh/CNTs	230.23	0.88	7.67	2.03	0.98
2%Pd−1%Rh/CB	30.22	0.27	17.94	2.09	0.93
2%Pd−1%Rh/GN	675.12	1.16	3.45	2.19	0.97

注:Pd和Rh的实际负载量通过ICP−MS测得.

一般来说,金属组分的粒径及分散情况对催化剂的催化活性有着重要的影响[23].由图 4 可知,活性组分 Pd 和 Rh 皆均匀分散于 4 种碳载体表面.粒径分析表明 2%Pd−1%Rh/AC、2%Pd−1%Rh/CNTs、2%Pd−1%Rh/CB 和 2%Pd−1%Rh/GN 的平均粒径分别为 2.84,2.62,2.95 和 2.12nm,这意味着 4 种碳载体上的活性组分的粒径大小相差并不大,且催化活性最大的催化剂 2%Pd−1%Rh/CB 上活性组分的平均粒径反而最大;而催化活性最小的催化剂 2%Pd−1%Rh/GN 上活性组分的平均粒径却最小.一般来说,催化剂上活性组分的粒径越小,暴露于催化剂表面的活性位点越多,因而催化剂具有更高的催化活性[24].可见,催化剂金属组分的粒径及分散情况也不是决定上述催化剂催化活性的主要因素.

如图 5 所示,在 1344cm^{-1}(D 峰)和 1583cm^{-1}(G 峰)处有 2 个特征峰,分别归因于无序的 sp^3 碳和石墨化的 sp^2 碳结构,并且 D 峰与 G 峰之比(ID/IG)反映了材料的缺陷程度[25].4 种碳载体负载 Pd−Rh 双金属催化剂 2%Pd−1%Rh/CNTs、2%Pd−1%Rh/AC、2%Pd−1%Rh/CB 和 2%Pd−1%Rh/GN 的 ID/IG 值分别为 1.19、0.90、1.04 和 0.70,这表明 2%Pd−1%Rh/CNTs 和 2%Pd−1%Rh/CB 双金属催化剂的缺陷相对更多,而 2%Pd−1%Rh/GN 缺陷最少.研究发现,负载型催化剂载体表面缺陷越多,催化剂的催化活性通常越高[26],这可能是 2%Pd−1%Rh/CB 和 2%Pd−1%Rh/CNTs 具有更高催化加氢脱氟活性的重要原因.

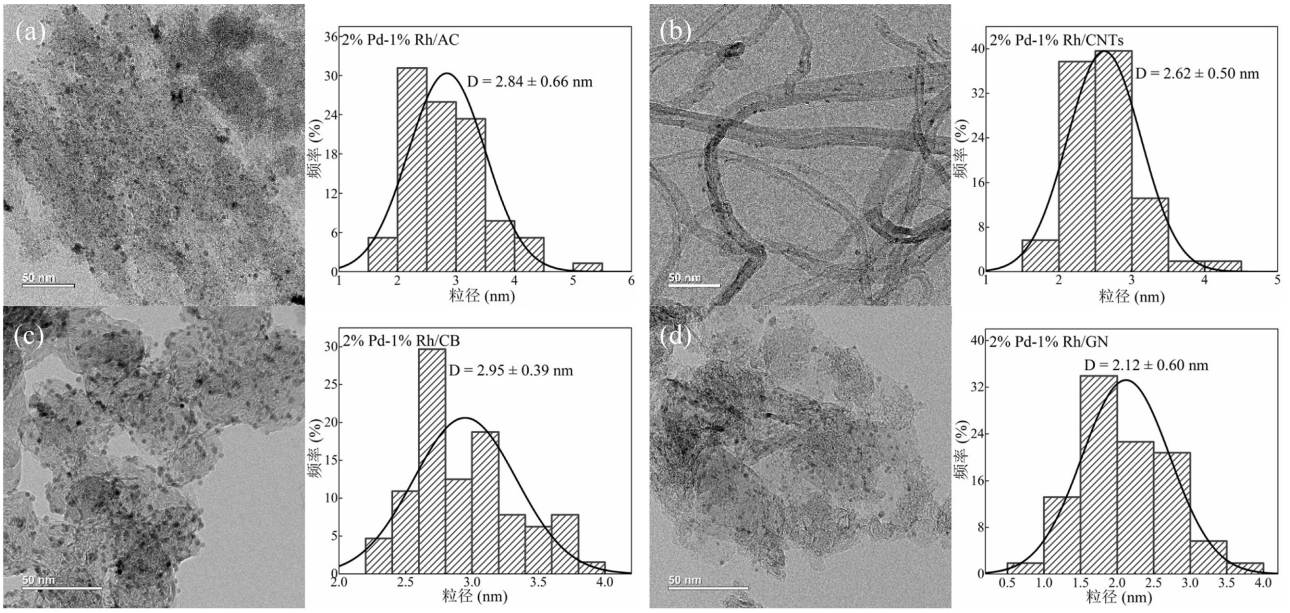


图 4　不同载体负载双金属 2%Pd−1%Rh 催化剂的 TEM 图

Fig.4　TEM and mapping images of bimetallic 2% Pd−1% Rh catalysts on different supports

(a)2%Pd−1%Rh/AC、(b)2%Pd−1%Rh/CNTs、(c)2%Pd−1%Rh/CB 和(d)2%Pd−1%Rh/GN

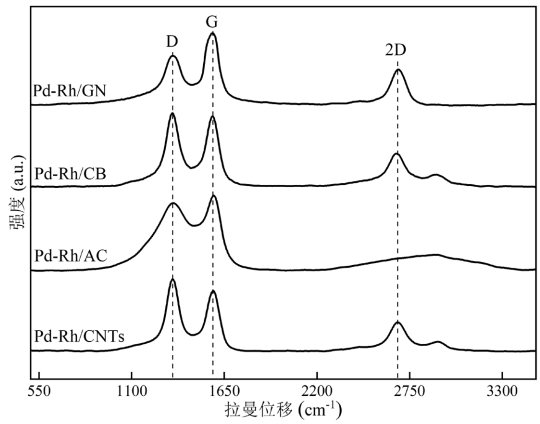


图 5　不同载体负载双金属 2%Pd−1%Rh 催化剂的拉曼光谱

Fig.5　Raman spectra (RS) of bimetallic 2% Pd−1% Rh catalysts on different supports

如图 6 所示, Pd 3d XPS 图中,位于 335.6 和 340.8eV 结合能处的峰分别归属于 Pd^0 的 $Pd^0 3d_{5/2}$ 和 $Pd^0 3d_{3/2}$ 轨道,而位于 337.2 和 342.4eV 结合能处的峰分别归属于 Pd^{2+}的 $Pd^{2+} 3d_{5/2}$ 和 $Pd^{2+} 3d_{3/2}$ 轨道[27].而且在 2%Pd−1%Rh/CNTs、2%Pd−1%Rh/AC、2%Pd−1%Rh/CB 和 2%Pd−1%Rh/GN 的 Pd 3d XPS 图中均含有 Pd^{2+}和 Pd^0 峰,这意味着负载于碳载体上的 Pd 主要以 Pd^0 和 Pd^{2+}的形式存在.同时,2%Pd− 1%Rh/CNTs、2%Pd−1%Rh/AC、2%Pd−1%Rh/CB 和 2%Pd−1%Rh/GN 中 Pd^{2+}与 Pd^0 的峰面积之比分别为 1.05、1.04、0.87 和 1.61.对 4−FP 加氢脱氟表现出最高催化活性的 2%Pd−1%Rh/CB 催化剂具有最小的 Pd^{2+}/Pd^0 值.这意味着催化剂 2%Pd− 1%Rh/CB 中 Pd 更多地以 Pd^0 的形式存在,且 Pd^0 在催化 4−FP 的加氢脱氟中起到了关键作用.这可能是 Pd^0 越多,越有利于 H_2 的活化与裂解[28].因此,当催化剂体系中的 Pd 更多地以 Pd^0 形式存在时,被 Pd^0 吸附并活化的活性 H*增多,促进了 C−F 键的氢解,进而有利于 4−FP 的加氢脱氟降解.

另一方面,由于制备的催化剂粒径较小、活性组分含量较低(图 4),因而含量较低的元素 Rh 3d 的价态信息不够丰富.如图 7 所示,在 2%Pd−1%Rh/AC 和 2%Pd−1%Rh/CB 这 2 种催化剂的 Rh 3d XPS 图中,位于 307.7 和 312.6eV 结合能处的峰分别归属于 Rh^0 的 $Rh^0 3d_{5/2}$ 和 $Rh^0 3d_{3/2}$ 轨道,而位于 309.9 和 315.2eV 结合能处的峰分别归属于 Rh^{3+}的 $Rh^{3+} 3d_{5/2}$ 和 $Rh^{3+} 3d_{3/2}$ 轨道.而在 2%Pd−1%Rh/AC 和 2%Pd− 1%Rh/CB 的 Rh 3d XPS 图中均含有 Rh^{3+}和 Rh^0 峰,这意味着负载于碳载体上的 Rh 主要以 Rh^0 和 Rh^{3+}的形式存在.同时,2%Pd−1%Rh/AC 和 2%Pd−1%Rh/CB 中 Rh^{3+}与 Rh^0 的峰面积之比分别为 0.52 和 0.35.虽然活性组分 Rh 在 C−F 键的活化以及 4−FP 的加氢脱氟中也起着重要作用[14],但催化剂活性与 Rh^{3+}/Rh^0 比值的关系还有待进一步研究.总的来说,不同载体负载的 2%Pd−1%Rh 催化剂

的 Pd^{2+}/Pd^{0} 和 Rh^{3+}/Rh^{0} 比处于合适的范围内,催化剂的催化活性通常更高,这应该是 2%Pd−1%Rh/CB 具有更高催化加氢脱氟活性的另一个重要原因.

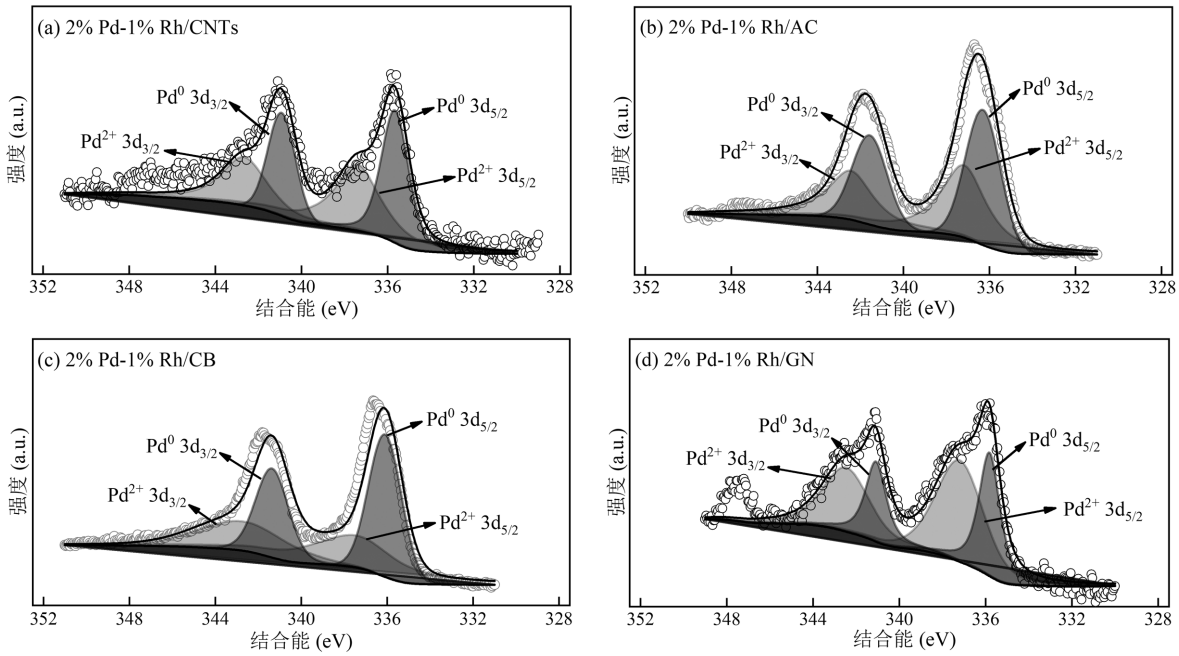


图 6 不同载体负载双金属 2%Pd−1%Rh 催化剂的 Pd 3d 的 XPS 图

Fig.6 XPS spectra of Pd 3d in bimetallic 2% Pd−1% Rh catalysts on different supports

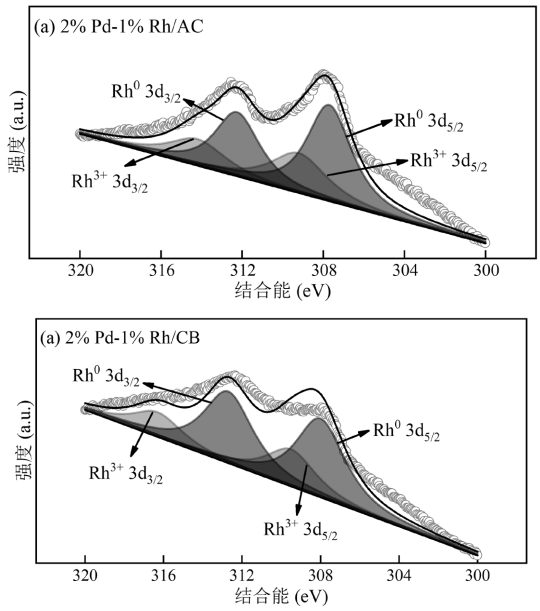


图 7 催化剂 2%Pd−1%Rh/AC 和 2%Pd−1%Rh/CB 的 Rh 3d 的 XPS 图

Fig.7 XPS spectra of Rh 3d in bimetallic 2%Pd−1%Rh/AC and 2%Pd−1%Rh/CB catalysts

2.4 Pd−Rh 协同催化 4−FP 加氢脱氟机制探讨

如图 8 所示,4−FP 在 2%Pd/CB 和 1%Rh/CB 催化下 90min 时的加氢脱氟转化率分别为 31.40%和 12.60%.这意味着 2%Pd−1%Rh/CB 双金属催化剂的催化活性远远高于单一金属催化剂(2%Pd/CB 和 1%Rh/CB),进一步证明了 2%Pd−1%Rh/CB 双金属催化剂中 Rh 和 Pd 两种活性组分之间存在协同作用,有效实现了 4−FP 的催化加氢脱氟降解.

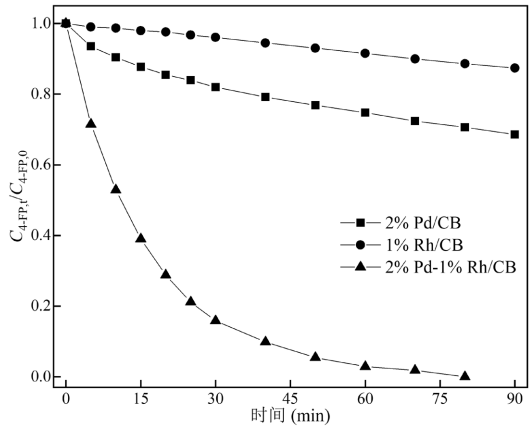


图 8 2%Pd−1%Rh/CB、2%Pd/CB 和 1%Rh/CB 对 4−FP 加氢脱氟的催化活性

Fig.8 Catalytic HDF of 4−FP over 2%Pd−1%Rh/CB, 2%Pd/CB, and 1%Rh/CB

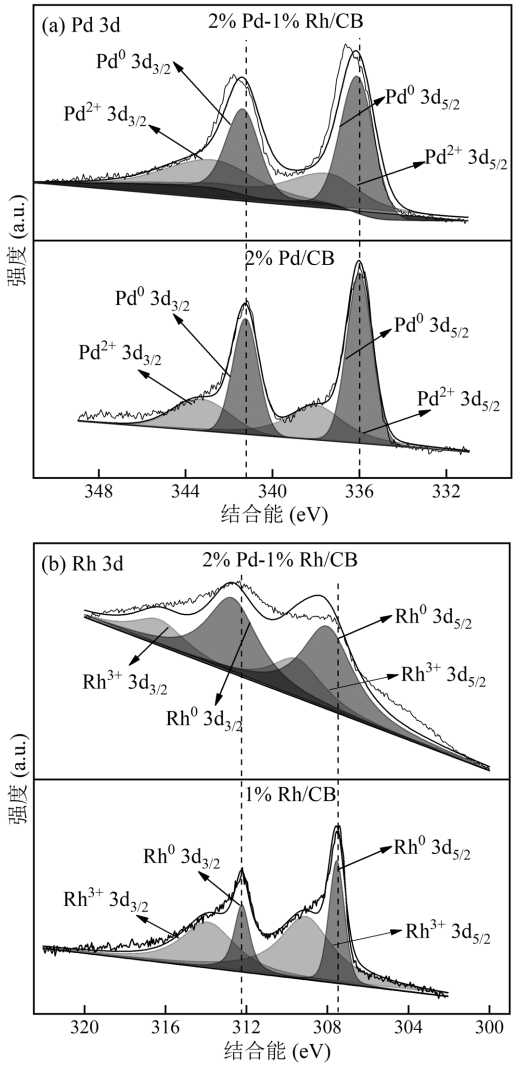


图 9　2%Pd−1%Rh/CB 和 2%Pd/CB 催化剂的 Pd 3d 的 XPS 图以及 2%Pd−1%Rh/CB 和 1%Pd/CB 催化剂的 Rh 3d 的 XPS 图

Fig.9　XPS spectra of Pd 3d in 2%Pd−1%Rh/CB and 2%Pd/CB and XPS spectra of Rh 3d in 2%Pd−1%Rh/CB and 1%Rh/CB

图 9(a)显示,2%Pd−1%Rh/CB 和 2%Pd/CB 催化剂的 Pd 3d 光谱(分为 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 两种状态),图 9(b)显示了 2%Pd−1%Rh/CB 和 1%Rh/CB 催化剂的 Rh 3d 光谱(分为 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 两种状态).值得注意的是,2%Pd−1%Rh/CB 催化剂中 Pd 3d 的结合能明显高于 2%Pd/CB(图 9(a)),且 2%Pd−1%Rh/CB 催化剂中 Rh 3d 的结合能明显高于 1%Rh/CB(图 9(b)).催化剂 2%Pd−1%Rh/CB 中 Pd 3d 和 Rh 3d 的结合能升高应该是 Rh 和 Pd 之间相互作用的结果,而这种相互作用则有利于 2%Pd−1%Rh/CB 双金属催化剂中 Rh 和 Pd 两种活性组分之间发挥协同作用.

因此,2%Pd/CB 和 1%Rh/CB 催化 4−FP 加氢脱氟的活性较低,这可是由于当活性组分只有 Pd 时,2%Pd/CB 可以吸附并活化 H_2 产生活性氢,但其活化 C−F 键的能力有限[14];而当活性组分只有 Rh 时,1%Rh/CB 吸附并活化 H_2 的能力较低,无法产生足够的活性 H* 去氢解 C−F 键,故而 2%Pd/CB 和 1%Rh/CB 催化 4−FP 加氢脱氟的活性低.而双金属 2%Pd−1%Rh/CB 中活性组分 Pd 可以有效吸附并活化 H_2,活性组分 Rh 可以有效活化 C−F 键,进而实现了 4−FP 的高效加氢脱氟降解.而且活性组分中 Pd 中 Pd^0 和 Pd^{2+} 在 4−FP 加氢脱氟中都起着重要的作用:当 Pd 更多地以 Pd^0 形式存在时,被 Pd^0 吸附并活化的活性 H*增多,促进了被活性组分 Rh 活化的 C−F 键的氢解,进而有利于 4−FP 的加氢脱氟降解.

3　结论

3.1　双金属 Pd−Rh/AC 催化剂中 Rh 的加入使其催化下 4−FP 的加氢脱氟速率明显增大,即活性组分 Pd 和 Rh 表现出了良好的协同作用;且当 Rh 含量为 1%时,Pd 含量由 2%升至 5%并不会使 Pd−Rh/AC 催化剂的催化活性明显提高.

3.2　载体对 Pd−Rh 双金属催化剂的催化活性有着重要影响.催化剂表征表明,载体的表面缺陷越多,越有利于催化剂表现出更高的催化活性,进而使 2%Pd−1%Rh/CB 和 2%Pd−1%Rh/CNTs 对 4−FP 的加氢脱氟表现出更好的催化活性.

3.3　双金属 2%Pd−1%Rh/CB 催化剂对 4−FP 的催化活性远高于单金属催化剂(2%Pd/CB 和 1%Rh/CB),而且当 Pd 更多地以 Pd^0 形式存在时,被 Pd^0 吸附并活化产生的活性 H*越多,促进了被活性组分 Rh 活化的 C−F 键的氢解,进而有利于 4−FP 的加氢脱氟降解.因此,2%Pd−1%Rh/CB 对 4−FP 的加氢脱氟表现出最高的催化活性.

参考文献:

[1] Brahana P J, Patel R, Bharti B. Surface science view of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the environment [J]. ACS Environmental Au, 2024, 4(4):173−185.

[2] Zhu J, Liu Z, Chen Y, et al. A detailed investigation of electrochemical hydrodefluorination of 4−fluorophenol: Rh−doped cathode preparation, reaction conditions optimizations, reactive species identification, and in situ characterization [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,469:144009.

[3] 孔一繁,唐　正,陈晓倩,等.FeCu@NBC 双金属复合体系对全氟辛酸的降解机制研究 [J]. 中国环境科学, 2023,43(5):2497−2507.

Kong Y F, Tang Z, Chen X Q, et al. Degradation mechanisms of perfluorooctanoic acid by FeCu@NBC bimetallic composite system [J]. China Environmental Science, 2023,43(5):2497−2507.

[4] 韩 淼,李泽楷,许 淋,等.生物体内全氟和多氟烷基物质迁移转化及毒性 [J]. 中国环境科学, 2024,44(3):1638−1647.
Han M, Li Z K, Xu L, et al. The migration, transformation and toxicity of per− and polyfluoroalkyl substances in organisms [J]. China Environmental Science, 2024,44(3):1638−1647.

[5] 鲍 佳,渠文娥,邵立新,等.母婴 PFASs 靶向与非靶向分析及新生儿健康风险 [J]. 中国环境科学, 2023,43(7):3730−3740.
Bao J, Qu W E, Shao L X, et al. Target and nontarget analysis of PFASs in mothers and newborns and related health risks of newborns [J]. China Environmental Science, 2023,43(7):3730−3740.

[6] Liu Z Y, Yang F, Zhai T T, et al. Removal of PFOA from water by activated carbon adsorption: Influence of pore structure [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12(5):113923.

[7] Yan P, Dong S, Pennell K D, et al. A review of the occurrence and microbial transformation of per− and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in aqueous film−forming foam (AFFF)−impacted environments [J]. Science of The Total Environment, 2024,927:171883.

[8] Zhuo Q F, Lu J, Niu J, et al. Electrocatalytic oxidation processes for treatment of halogenated organic pollutants in aqueous solution: A critical review [J]. ACS EST Engineering, 2022,2(10):1756−1775.

[9] 宋永伟,邓茹月,覃琦露,等.生物成因次生铁矿物催化类芬顿反应降解氟苯尼考 [J]. 中国环境科学, 2025,45(3):1321−1332.
Song Y W, Deng R Y, Qin Q L, et al. Degradation of flufenicol by Fenton−like reaction catalyzed by biosynthetic secondary iron minerals [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1321−1332.

[10] Sivagami K, Sharma P, Karimb A V, et al. Electrochemical−based approaches for the treatment of forever chemicals: Removal of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from wastewater [J]. Science of The Total Environment, 2023,861:160440.

[11] Solís J J C, Sandoval−Pauker C, Bai D, et al. Electrochemical reduction of perfluorooctanoic acid (PFOA): An experimental and theoretical approach [J]. Journal of the American Chemical Society, 2024,146(15):10687−10698.

[12] Yang W Q, Liu Q, Yang J, et al. Ultrafine PdRu nanoparticles immobilized in metal–organic frameworks for efficient fluorophenol hydrodefluorination under mild aqueous conditions [J]. CCS Chemistry, 2022,4(7):2276−2285.

[13] Long M, Chen Y, Senftle T P, et al. Method of H_2 transfer is vital for catalytic hydrodefluorination of perfluorooctanoic acid (PFOA) [J]. Environmental Science and Technology, 2024,58(2):1390−1398.

[14] Gong X T, Qin S T, Li T, et al. Novel insight into the synergistic mechanism for Pd and Rh promoting the hydro−defluorination of 4 fluorophenol over bimetallic Rh−Pd/C catalysts [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2024,16(33):43474−43488.

[15] 王帅印,李旭锋,边启龙,等.氟代、氯代芳烃氢化脱卤反应的研究进展 [J]. 化学研究, 2018,29(5):544−550.
Wang S, Li X, Bian Q, et al. Research progress on hydrodehalogenation of fluorinated and chlorinated aromatic hydrocarbons [J]. Chemical Research, 2018,29(5):544−550.

[16] Park J, Bae S, Choi Y, et al. Rh−Pd/TiO_2 as bilateral catalysts for reductive and oxidative degradation of fluorinated pharmaceutical contaminants [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023,322:122089.

[17] Li L Y, Feng H Z, Tan L Z, et al. Oxygen vacancies promoted catalytic hydrodefluorination over Pd/La_2O_3 catalyst for the efficient degradation of fluorophenols at mild condition [J]. Applied Catalysis A: General, 2024,683:119856.

[18] Toriumi N, Yamashita K, Iwasawa N. Metal−free photoredox− catalyzed hydrodefluorination of fluoroarenes utilizing amide solvent as reductant [J]. Chemistry—A European Journal, 2021,27(49):12635−12641.

[19] Long M, Chen Y, Senftle T P, Method of H_2transfer is vital for catalytic hydrodefluorination of perfluorooctanoic acid (PFOA) [J]. Environmental Science and Technology, 2024,58(2):1390−1398.

[20] Zhang F, Guo H, Liu M, et al. Enhancing the chemoselective hydrogenation of nitroarenes: Designing a novel surface−strained carbon−based Pt nanocatalyst [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2023,48:195−204.

[21] Li H, Gong X, Li T, et al. Promoted Raney Ni catalyzed hydrodefluorination of fluorophenols under mild conditions via controlling solvents and bases [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,475:146231.

[22] Keane M A. Supported transition metal catalysts for hydrodechlorination reactions [J]. ChemCatChem, 2011,3(5):800−821.

[23] 李燕妮,陈泉源,周 娟,等.石墨烯杂氮载 Pd 催化剂对 2,4−二氯酚的液相催化加氢脱氯 [J]. 中国环境科学, 2017,37(2):577−583.
Li Y N, Chen Q Y, Zhou J, et al. The liquid phase catalytic hydrogenation of 2,4−dichlorophenol over Pd catalyst supported on nitrogen−doped graphene [J]. China Environmental Science, 2017, 37(2):577−583.

[24] Ma M, Zhu W, Shao Q, et al. Palladium–Copper bimetallic nanoparticles loaded on carbon black for oxygen reduction and zinc–air batteries [J]. ACS Applied Nano Materials, 2021,4(2):1478−1484.

[25] Zhang F W, Guo H F, Liu M M, et al. Enhancing the chemoselective hydrogenation of nitroarenes: Designing a novel surface−strained carbon−based Pt nanocatalyst [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2023,48:195−204.

[26] Liu X F, Chen X D, Wang C Y, et al. Diverse impacts of water on Pd/SiO_2catalysts for formaldehyde oxidation: Unraveling the crucial role of support defects [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025,364:124843.

[27] Zhang J, Wang C Y, Lu S Y, et al. Reactant enrichment in yolk−shell structured Pd/TiN nanoreactors for boosting electrocatalytic hydrodechlorination performance [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,481:148325.

[28] Wang W X, Zhang X L, Ran W, et al. Improving the chemical utilization efficiency of Pd hydrodechlorination catalysts through hydrogen−spillover empowered synergy between Pd and TiNiN support [J]. Environmental Science and Technology, 2024,58(48):21350−21361.

致谢：本实验感谢环境化学与生态毒理学国家重点实验室(中国科学院生态环境研究中心)的支持.

作者简介：刘苏静(1980−),女,山东威海人,讲师,博士,主要从事有机卤代污染物控制研究.发表论文 10 余篇.liusujingldu@163.com.