

# 纳米钯/铁双金属对2,4-二氯酚的还原脱氯研究

王 猛<sup>1,2</sup>, 吉祖峰<sup>1</sup>, 崔世海<sup>1</sup>

(1. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210046)

(2. 海安县环境监测站, 江苏 海安 226600)

**[摘要]** 应用改进液相还原法合成纳米 Pd/Fe 双金属颗粒并对 2,4-二氯酚进行还原脱氯, 探讨双金属颗粒的钯负载率和初始 pH 值对脱氯效率的影响. 结果表明, 合成的纳米钯/铁颗粒分散均匀, 平均粒径为 50 nm. 纳米 Pd/Fe 双金属颗粒对 2,4-二氯酚的脱氯反应符合拟一级反应动力学方程. 量子化学计算与还原脱氯实验均表明, 分子中氯原子的化学环境对还原脱氯过程具有明显影响.

**[关键词]** 纳米钯/铁, 2,4-二氯酚, 脱氯

**[中图分类号]** X523 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2012)01-0046-04

## 2,4-Dichlorophenol Degradation by Nanoscale Pd/Fe System

Wang Meng<sup>1,2</sup>, Ji Zufeng<sup>1</sup>, Cui Shihai<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

(2. Haian Environmental Monitoring Station, Haian 226600, China)

**Abstract:** Nanoscale Pd/Fe bimetallic particles were prepared by a modified liquid reduction method and were applied to degrade 2,4-dichlorophenol. Some factors, such as Pd/Fe ratio and initial pH, were studied in the course of 2,4-dichlorophenol degradation. The results showed that particles with small size were dispersed more evenly and the average diameter was 50 nm. The degradation of 2,4-dichlorophenol followed the pseudo-first-order reaction kinetics. The results of quantum-chemistry computation and the experiments indicated that the chemical environment of the chlorine atoms had significant influence in the process of degrading 2,4-dichlorophenol.

**Key words:** nanoscale Pd/Fe, 2,4-dichlorophenol, degradation

2,4-二氯酚是合成除草醚、伊比磷、硫双二氯酚、2,4-二氯苯氧乙酸及其衍生物等的中间体,同时还用于生产防蛀、防腐和种子消毒的某些甲基化合物等. 研究表明,大量的 2,4-二氯酚在其生产及使用过程中进入环境,对水体和土壤造成了较为严重的污染<sup>[1-3]</sup>. 我国长江中下游地区的许多水体中均已检测到该类化合物的存在,对人类和生态环境造成严重的危害<sup>[4]</sup>.

自 Gillham 等<sup>[5]</sup>提出用零价纳米铁处理地下水以来,纳米零价铁因其具有优越的吸附性能和很高的还原活性,受到科学界的广泛关注,并将其应用于氯代有机污染物的环境修复<sup>[6-8]</sup>. 其脱氯反应为:  $\text{Fe}^0 + \text{R-Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{RH} + \text{Cl}^- + \text{OH}^-$ . 液相还原法是目前实验室最为广泛的合成纳米零价铁的方法,但其制备的纳米铁颗粒普遍存在粒径分布不均匀,容易发生团聚等问题,为了解决上述问题,部分学者开展了大量研究工作,并取得一系列相关进展. Wei Wang<sup>[9]</sup>将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)涂层于纳米零价铁表面,增强其分散性; Shuzhen Li<sup>[10]</sup>通过十六烷基三甲基改性蒙脱土负载于纳米铁颗粒表面,以降低纳米零价铁聚集程度和颗粒粒径. 将上述合成的纳米铁颗粒应用于有机卤代化合物的还原脱氯反应,均取得了理想的处理效果.

本文应用改进液相还原法,在不需添加表面活性剂的条件下,合成出颗粒分散均匀,平均粒径为 50 nm

收稿日期: 2011-09-06.

基金项目: 国家自然科学基金(21177061).

通讯联系人: 崔世海, 博士, 副教授, 研究方向: 污染控制化学. E-mail: cuishihai@njnu.edu.cn

的钯/铁双金属颗粒,并利用合成的纳米钯/铁双金属颗粒对 2,4-二氯酚进行还原脱氯,同时通过相关量子化学计算,对污染物分子中氯原子的化学环境对还原脱氯作用的影响作出合理的解释。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

试剂有无水硫酸铁(分析纯,汕头市西陇化工厂),无水乙醇、草酸和硼氢化钾(均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司),氯钯酸钾(纯度 $\geq 99.9\%$ ,上海久岳化工有限公司),2,4-二氯酚(色谱纯,比利时 AC-ROS 试剂公司)等。

采用透射电子显微镜(H-7650,日本日立仪器公司)及 X-射线衍射谱(D/max 2500VL/PC,日本理学公司)对纳米铁的形貌特征、分散状态及物相进行相关表征;应用高效液相色谱仪(Agilent 1100 型,美国安捷伦公司)测定脱氯过程中反应物与中间产物的浓度,色谱条件为分离柱:  $C_{18}$  柱;检测波长: 280 nm;流动相:  $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=7:3$ ;流速: 0.8 mL/min。样品预处理采用 0.45  $\mu\text{m}$  微孔水相滤膜过滤。

### 1.2 纳米 Pd/Fe 双金属颗粒的制备

将 0.71 g 无水硫酸铁和 0.35 g 草酸溶于 40 mL 的四氢呋喃(THF)和水的混合溶液中( $V_{\text{水}}:V_{\text{四氢呋喃}}=1:2$ ),磁力搅拌下,缓慢滴加 24 mL 0.25 mol/L 的  $\text{KBH}_4$  溶液,反应完毕后,用去离子水洗涤纳米铁颗粒,并将其与一定量的浓度为 0.001 mol/L 的  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$  溶液发生置换反应,合成不同钯负载率的纳米双金属颗粒。

### 1.3 2,4-二氯酚脱氯反应实验

将初始浓度为 50 mg/L 的 2,4-二氯酚溶液和一定量的纳米 Pd/Fe 双金属颗粒放入血清瓶中,置于水浴恒温振荡器上反应,测定体系中各组分浓度随反应时间的变化关系。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米钯/铁双金属颗粒的表征

图 1 为纳米钯/铁双金属颗粒的 TEM 照片,结果表明,合成的纳米铁颗粒呈球形,分散性良好,其粒径大小为 50 nm 左右,其表面负载着贵金属钯的微小颗粒。图 2 为合成纳米钯/铁双金属颗粒 XRD 谱图,由 XRD 谱图可以看出,在  $2\theta$  为  $44.4732^\circ$ 、 $65.8241^\circ$  和  $82.9826^\circ$  时出现衍射峰,对照铁的标准 PDF 卡片,刚好对应相应的 110 晶面衍射( $44.6732^\circ$ )、200 晶面衍射( $65.0211^\circ$ )、211 晶面衍射( $82.3326^\circ$ ),表明钯是以无定形的形态存在并分散于铁颗粒的表面。

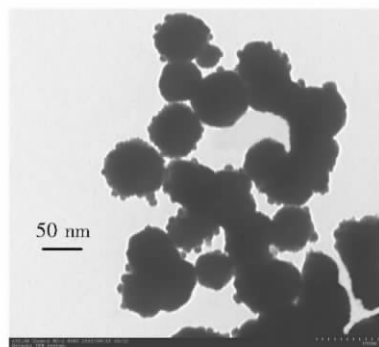


图 1 纳米钯/铁颗粒的 TEM 图

Fig.1 TEM image of nanoscale Pd/Fe particles

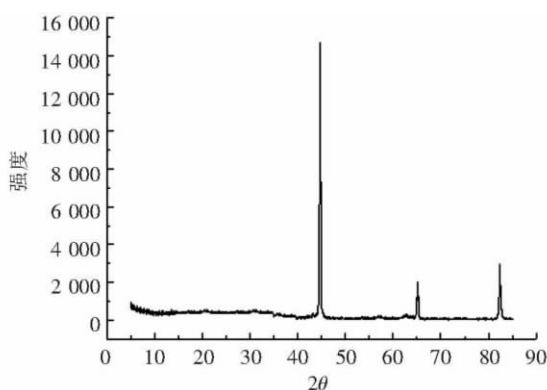


图 2 纳米钯/铁颗粒的 XRD 谱图

Fig.2 XRD pattern of nanoscale Pd/Fe particles

### 2.2 钯负载率对脱氯效果的影响

在纳米双金属颗粒添加量为 1.0 g/L,2,4-二氯酚的初始浓度为 50 mg/L,反应温度为  $25^\circ\text{C}$  的条件下,探讨不同的钯负载率对脱氯反应的影响(见图 3)。结果表明,2,4-二氯酚的还原脱氯效率随着钯负载率的提高而逐渐升高,但在负载率超过 0.45% 后,2,4-二氯酚的还原脱氯效率增加并不显著,其主要原因是钯作为具有明显催化作用的贵金属,可以降低氢气分子中 H-H 键的键能,即提高了铁在腐蚀过程中产生活

性氢的速率,从而加快目标污染物的脱氯过程,但是决定脱氯过程的因素还包括氢气产生速度的快慢,即纳米铁颗粒本身的腐蚀过程,另外过高的钯负载率可能会导致纳米材料表面积的减小。

### 2.3 起始 pH 值对脱氯效果的影响

图 4 为 2,4-二氯酚溶液的初始 pH 值对脱氯反应的影响。结果表明,不同起始 pH 值下的  $\ln(C_0/C)$  与时间呈线性关系,说明该反应符合拟一级反应动力学方程。通过相关计算公式得出 pH 值为 4、7 和 9 下的速率常数分别为  $0.0895 \text{ min}^{-1}$ 、 $0.0612 \text{ min}^{-1}$  和  $0.0251 \text{ min}^{-1}$ ,表明随着反应体系起始 pH 值的降低,脱氯反应速率常数逐渐增大。其原因主要是较低的 pH 体系加速了铁的腐蚀速度,产生更多的  $\text{H}_2$  对 2,4-二氯酚及其中间产物进行还原脱氯,同时在低 pH 条件下,催化剂的表面形成钝化层速度较慢,有利于还原脱氯反应的进行;与之相对应,较高 pH 条件下会加速在铁的表面形成铁的氢氧化物沉淀,使铁腐蚀产生  $\text{H}_2$  的过程减缓,同时钝化层覆盖了 Pd,使 Pd 的催化作用逐渐减弱,最终阻碍了脱氯反应的进行。

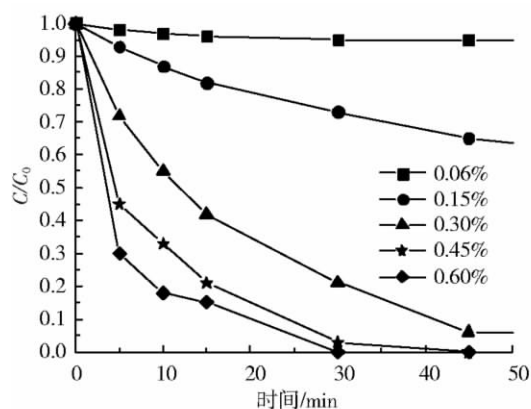


图 3 不同的钯负载率对 2,4-二氯酚脱氯的影响

Fig.3 Influence of Pd/Fe ratio on the degradation of 2,4-dichlorophenol

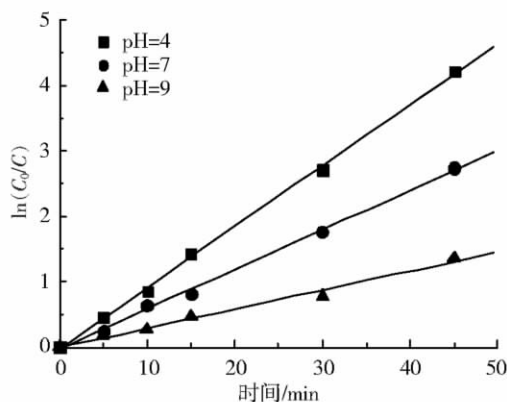


图 4 不同 pH 值下的 2,4-二氯酚脱氯反应动力学曲线

Fig.4 Influence of pH on the degradation of 2,4-dichlorophenol

### 2.4 脱氯过程中反应物与产物随时间的变化

在纳米双金属颗粒添加量为  $1.0 \text{ g/L}$ ,钯负载率为  $0.45\%$ ,温度为  $25^\circ\text{C}$ ,起始 pH 值为 4 的条件下,反应物和产物的浓度随时间的变化见图 5。结果表明,在  $90 \text{ min}$  内 2,4-二氯酚中的氯原子完全脱落,反应过程中总的物质的浓度几乎未发生变化。在  $0 \sim 40 \text{ min}$  内,产物中生成 2-氯酚的浓度始终比 4-氯酚高,说明在 2,4-二氯酚的脱氯过程中,羟基对位的氯原子比邻位氯原子更容易脱落,使得 2-氯酚更容易生成。

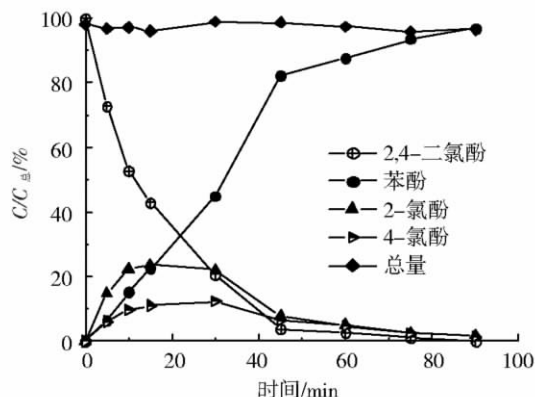
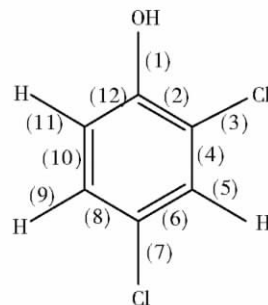


图 5 2,4-二氯酚脱氯过程中反应物与产物的浓度变化

Fig.5 Concentration of reactants and products in the reaction of nanoscale Pd/Fe bimetallic particles with 2,4-dichlorophenol



键长: (1)  $1.35932\text{\AA}$ ; (2)  $1.40417\text{\AA}$ ; (3)  $1.74755\text{\AA}$ ; (4)  $1.39290\text{\AA}$ ; (5)  $1.08365\text{\AA}$ ; (6)  $1.39388\text{\AA}$ ; (7)  $1.75757\text{\AA}$ ; (8)  $1.39270\text{\AA}$ ; (9)  $1.08446\text{\AA}$ ; (10)  $1.39332\text{\AA}$ ; (11)  $1.08821\text{\AA}$ ; (12)  $1.39919\text{\AA}$

图 6 2,4-二氯酚分子中化学键的键长

Fig.6 Bond-lengths of the chemical bonds in 2,4-dichlorophenol

### 2.5 氯原子的化学环境对还原脱氯过程的影响

运用 Gaussian03 程序中的 B3LYP 方法,在  $6-31\text{G}^*$  基组水平上对 2,4-二氯酚的平衡几何构型进行了全优化,并对分子中所有化学键的键长进行相应的计算,结果见图 6。通常共价键的键长与其稳定程度密

切相关,键长越短,键能越大,相应的化学键越稳定,从而越难发生离解。分子中羟基对位氯原子与碳原子之间的键长为  $1.75757\text{Å}$ ,而邻位氯原子与碳原子之间的键长为  $1.74755\text{Å}$ ,说明邻位氯原子与碳原子之间的作用力更强,更难发生离解,因此在还原脱氯过程中,2,4-二氯酚中与羟基对位的氯原子比邻位的氯原子更容易发生脱落,使得 2-氯酚比 4-氯酚更容易生成,此结论与实验的结果具有良好的一致性。

### 3 结论

(1) 通过改进液相还原法,在不需添加表面活性剂的条件下,所合成的纳米铁颗粒分散性良好,平均粒径为 50 nm。

(2) 体系中初始氢离子浓度越高,脱氯反应速率常数越大,同时在实验范围内,2,4-二氯酚的还原脱氯效率随着钯负载率的提高而逐渐升高,

(3) 量子化学计算与还原脱氯实验结果均表明,分子中氯原子的化学环境对还原脱氯过程具有明显影响。

### 【参考文献】

- [1] Lai T L, Liu J Y, Yong K F, et al. Microwave-enhanced catalytic degradation of 4-chlorophenol over nickel oxides under low temperature[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157( 2/3 ): 496-502.
- [2] Quintelas C, Sousa E, Silva F, et al. Competitive biosorption of ortho-cresol, phenol, chlorophenol and chromium( VI) from aqueous solution by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon[J]. Process Biochemistry, 2006, 41( 9 ): 2 087-2 091.
- [3] 张光辉,郝爱玲,陆彩霞,等.膜生物反应器对水源水中微量二氯酚的去除[J].化工学报,2007,58( 2 ): 471-475.
- [4] 雷炳莉,金晓伟,黄胜彪,等.太湖流域 3 种氯酚类化合物水质基质的探讨[J].生态毒理学报,2009,4( 1 ): 40-49.
- [5] Gillham R W, O' H annesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron[J]. Ground Water, 1994, 32( 6 ): 958-967.
- [6] Kim H, Hong H J, Jung J. Degradation of trichloroethylene ( TCE) by nanoscale zero-valent iron ( nZVI) immobilized in alginate bead[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176( 1/3 ): 1 038-1 043.
- [7] 吴德礼,马鲁铭,徐文英,等. Fe/Cu 催化还原法处理氯代有机物的机理分析[J]. 水处理技术,2005,31( 5 ): 30-33.
- [8] Kim Y, Carraway E R. Dechlorination of pchlorophenol by zero valent iron and modified zero valent irons[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34( 10 ): 2 014-2 017.
- [9] Wang Wei, Zhou Minghua, Jin Zhaohui. Reactivity characteristics of poly( methyl methacrylate) coated nanoscale iron particles for trichloroethylene remediation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173( 1/3 ): 724-730.
- [10] Li Shuzhen, Wu Pingxiao, Li Hailing. Synthesis and characterization of organo-montmorillonite supported iron nanoparticles[J]. Applied Clay Science, 2010, 50( 3 ): 330-336.

【责任编辑:顾晓天】