

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023060501

胡林, 蒋光明, 孙瑞, 等. 电催化氢解脱氯反应研究进展及应用可行性分析[J]. 环境化学, 2024, 43(4): 1264-1273.

HU Lin, JIANG Guangming, SUN Rui, et al. Review on the progress and evaluation on the application feasibility of electrocatalytic hydrodechlorination technology in detoxification of chlorinated organic pollutants[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (4): 1264-1273.

## 电催化氢解脱氯反应研究进展及应用可行性分析\*

胡林<sup>1,2</sup> 蒋光明<sup>1,2</sup>\*\* 孙瑞<sup>3</sup> 张贤明<sup>2</sup> 敖亮<sup>1,2</sup>\*\*

(1. 重庆市生态环境科学研究院(中国环境科学研究院西南分院), 重庆, 401120; 2. 重庆工商大学废油资源化技术与装备教育部工程研究中心, 重庆, 400067; 3. 国家能源集团宁夏煤业有限责任公司石槽村煤矿, 宁夏, 750011)

**摘要** 氯代有机物是一类重要的化工原料和中间体, 广泛应用于医药、农药、染料等领域, 而大量的使用致使其环境暴露量增加, 造成污染. 因碳-氯键(C—Cl)的存在, 氯代有机污染物(chlorinated organic pollutants, COPs)分子结构稳定, 难自然降解, 易生物累积且具三致效应, 环境风险极高. 电催化氢解脱氯(electrocatalytic hydrodechlorination, EHDC)是目前处理水体COPs的热点技术, 其通过在催化剂表面原位电解水形成活性氢(H<sup>\*</sup>)攻击C—Cl键, 使氯原子脱落转化为Cl<sup>-</sup>, C—Cl键转化为C—H键, 从而大大减小COPs分子毒性和稳定性, 增加废水可生化性. 相比以Fe<sup>0</sup>或H<sub>2</sub>驱动的氢解脱氯技术, EHDC技术主要优势在于: (1)反应条件温和, 过程可控; (2)无需额外添加化学试剂; (3)反应选择性高, 毒副产物少. 金属钯(Pd)具有独特的电子轨道, 吸附及活化C—Cl键能力强, 同时在产H<sup>\*</sup>方面具有显著优势, 因此被广泛用于EHDC. 本文重点综述了EHDC领域研究者在催化剂筛选、电子转移路径、表界面反应机制及Pd基催化剂性能调控策略等方面的研究进展, 总结了电催化技术推广应用现存的壁垒, 提出了该技术可能的发展前景.

**关键词** 氯代有机污染物, Pd基催化剂, 催化剂调控, 应用可行性分析.

## Review on the progress and evaluation on the application feasibility of electrocatalytic hydrodechlorination technology in detoxification of chlorinated organic pollutants

HU Lin<sup>1,2</sup> JIANG Guangming<sup>1,2</sup>\*\* SUN Rui<sup>3</sup> ZHANG Xianming<sup>2</sup> AO Liang<sup>1,2</sup>\*\*

(1. Chongqing Academy of Environmental Science, Chongqing, 401120, China; 2. Engineering Research Center for Waste Oil Recovery Technology and Equipment, Chongqing Technology and Business University, Chongqing, 400067, China; 3. CHN Energy Ningxia Coal Industry Co., LTD. Ningxia, 750011, China)

**Abstract** The massive use of the chlorinated organic compounds in the pharmaceutical, pesticide and dye industries has led to their overexposure in environment. Due to the bearing carbon-chlorine (C-Cl) bonds, chlorinated organic pollutants (COPs) are generally chemically stable and highly resistant to natural degradation. They are also highly toxic, carcinogenic and bio-accumulative, thus delivering significant environmental risks. Electrocatalytic hydrodechlorination (EHDC) represents a promising technology for COPs treatment. It proceeds by the *in-situ* generation of atomic hydrogen

2023年6月5日收稿(Received: June 5, 2023).

\* 重庆市科研机构绩效激励引导专项(CQHKY-2022-SYS-ZX-00004)和重庆工商大学研究生科研创新项目(yjscxx2022-112-21)资助.

**Supported by** Special Project for Performance Incentive and Guidance of Research Institutions in Chongqing (CQHKY-2022-SYS-ZX-00004) and Postgraduate Research Innovation Project of Chongqing Technology and Business University (yjscxx2022-112-21).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: [jiangguangming@zju.edu.cn](mailto:jiangguangming@zju.edu.cn); [aoliang77777@163.com](mailto:aoliang77777@163.com)

(H<sup>\*</sup>) on the catalyst surface via water dissociation. These H<sup>\*</sup> are highly active for the hydrodechlorination of C—Cl bonds, which enable the conversion of the C—Cl bond and Cl atom to the C—H bond and Cl<sup>-</sup>, respectively. Overall, the EHDC process can significantly reduce the molecular toxicity and chemical stability of COPs, and improve the biodegradability of the wastewater. Compared to the hydrodechlorination technology driven by Fe<sup>0</sup> or H<sub>2</sub>, EHDC technology is superior in the aspects of (1) mild reaction conditions and controllable process, (2) low chemical input and (3) high reaction selectivity and few yield of toxic by-products. Palladium metal (Pd) has been preferably developed as EHDC catalyst, owing to its robust performance in H<sup>\*</sup> generation, adsorption and activation of C—Cl bonds. This work reviews the research progress achieved in the EHDC field, including the rules to design active catalysts, the insight into the electron transfer path and the interfacial reaction mechanism as well as the strategies to tune the performance of Pd-based catalysts. We also summarize the remaining challenges to the scale application of EHDC technology in practical environmental pollution abatement, and put forward the possible development prospects for this technology.

**Keywords** COPs, Pd-based catalysts, catalyst modulation, application feasibility analysis.

2022年5月, 国务院发布《新污染治理行动方案》, 吹响了新污染物全面管控的号角. 氯代有机污染物(chlorinated organic pollutants, COPs)是持久性有机污染物中的一种, 属于新污染物管控范畴. 因C—Cl键的存在, COPs分子结构稳定, 很难自然降解; 另外, 氯代有机污染物脂溶性较强, 生物易富集, 在痕量水平具有“三致效应”, 环境风险高. COPs污染的处理, 目前有氧化法和还原法两种. 氧化法主要通过焚烧、光催化氧化<sup>[1]</sup>和芬顿(Fenton)氧化等技术实现, 可将COPs转化为无毒无害的CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O和氯离子; 还原法则主要利用零价铁(Fe<sup>0</sup>)<sup>[2]</sup>和H<sub>2</sub><sup>[3]</sup>等具有还原性化学试剂, 以Fe<sup>0</sup>作为电子供体, COPs通过Fe<sup>0</sup>表面的氧化还原反应得到电子实现脱氯. 近年来, 电催化加氢脱氯(electrocatalytic hydrodechlorination, EHDC)技术是还原法的一种, 只是它通过电源驱动电子的转移, 无需添加化学药剂, 因此逐渐受到研究者的关注, 它的主要优势在于: (1)反应条件温和, 多在常温常压下进行; (2)过程及产物可控, 降低有毒副产物产生的风险; (3)设备简便、无需额外化学试剂; (4)低二次污染风险.

目前, EHDC领域主要集中在高效、稳定催化剂的研发和脱氯机理的解析. 催化剂是EHDC技术的核心, 对电极/污染物界面电子转移速率、活性物种产生速率、污染物活化、污染物吸脱附等过程有决定性影响. 设计高活性和高稳定性的电催化材料处理水体和废水中的COPs仍是研究热点和长期目标. 过渡金属被发现拥有较高的EHDC活性, 通过形貌尺寸、电子结构、晶格应变、界面效应等策略进一步调控, 可提高催化剂活性、选择性和耐久性. 本文针对EHDC领域中金属基催化剂的类型、性能以及Pd基催化剂调控策略等领域的研究进展进行了综述, 并总结电催化技术工业化应用现存的壁垒, 提出了该技术可能的发展前景.

## 1 金属基催化剂(Metal-based catalysts)

### 1.1 Pd基催化剂

金属钯(Pd)在EHDC反应中展现出的优异性能, 使其逐渐成为研究者们的首选催化剂<sup>[4]</sup>. 通过Pd基催化剂表面原位电解水形成的活性氢(H<sup>\*</sup>)物种攻击裂解C—Cl键, 使氯原子脱离, 以降低COPs分子的毒性和稳定性. Pd基催化剂表面的EHDC反应过程按照方程(1—4)进行:



Pd 基优异的催化脱氯性能主要来源于两个方面. 首先, Pd 独特的电子轨道能较好地吸附 COPs 并活化 C—Cl 键<sup>[5-7]</sup>. 其次, H<sup>\*</sup>介导的 Pd 基催化剂间接还原途径中(图 1), H<sup>\*</sup>的产生与产生速率是控制 EHDC 反应效率的关键<sup>[8]</sup>. Pd 在 H<sup>\*</sup>产生上具有两个显著优势: (1) Pd 表面产生 H<sup>\*</sup>过电位较低; (2) Pd-H<sup>\*</sup>结合能适中, 能抑制析氢反应(HER), 减少 H<sup>\*</sup>以 H<sub>2</sub> 形式逸出的损失, 增加 H<sup>\*</sup>的利用率. Jiang 等的研究表明, Pd 表面上产生 H<sup>\*</sup>的活性位点密度是关键结构特征, 具有高密度活性位点的 Pd(110)是促进 H<sup>\*</sup>生成的理想晶面<sup>[9]</sup>. Zhao 等研究表明了缺电子和富电子的 Pd 物种分别主导 C—Cl 键的活化和 H<sup>\*</sup>的产生<sup>[7]</sup>. 此外, Lou 等还提出在 Pd 高折射率晶面的台阶位点上可以产生更多 H<sup>\*</sup>, 是脱氯反应的高活性位点<sup>[10]</sup>.

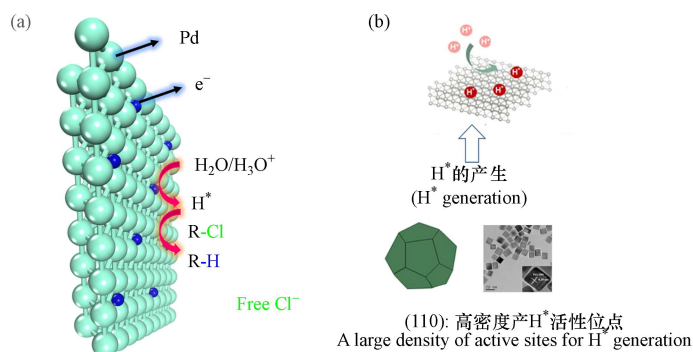


图 1 (a) Pd 基催化剂的间接还原机理; (b) Pd(110)-产 H<sup>\*</sup>高活性位点<sup>[7]</sup>

Fig.1 (a) Indirect reduction route of Pd-based catalysts; (b) Schematic illustration of the H<sup>\*</sup> generation on highly active sites-Pd(110)<sup>[7]</sup>

## 1.2 非 Pd 基金属催化剂

除 Pd 基催化剂外, 银(Ag)、铜(Cu)等金属也展现出一定的 EHDC 活性. 与 Pd 不同, Ag、Cu 等金属表面电子(e<sup>-</sup>)可以直接穿过亥姆荷茨溶液层, 直接电催化还原裂解 C—Cl. 同时, 部分 COPs 也通过 H<sup>\*</sup>的间接还原实现脱氯(图 2). Huang 等提出 Ag 的催化特性主要源于较低的内在能垒而非 COPs 的还原活化自由能, 从而导致需要克服的热力学驱动力降低, COPs 在 Ag 表面的脱氯还原电位发生正移, 脱氯反应更容易发生<sup>[11]</sup>. 此外, Ag 对卤素有较好的亲和力, COPs 在 Ag 表面的吸附发挥着关键作用. Ma 等制备的 Ag 基催化剂在碱性条件下可实现 3,4,5,6-四氯吡啶甲酸中 4 位或 5 位氯原子的脱氯并保留完整的羧基(—COOH)<sup>[12]</sup>. Lou 等制备的高 Ag 负载量(13.7 mg·cm<sup>-3</sup>)、高比表面积(26 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)和低密度的 Ag 基催化剂, 在甲草胺的脱氯中展现出优异的脱氯性能, 甲草胺的转化率达 96%—99%, 电流效率达 33%<sup>[13]</sup>. 纳米枝晶形态的 Ag 基催化剂也对 COPs 具有良好脱氯性能, Liu 等报道了对氯乙酸展现出良好脱氯性能的 Ag 纳米枝晶, 其形态主要由施加电位所控制, 在优化后的制备条件下所制备的枝晶数量多、均匀型好、具有开孔结构<sup>[14]</sup>. 然而, 因为 Ag 容易与脱氯产物即 Cl<sup>-</sup>络合形成 AgCl 而失活, 因此在实际应用中活性较低.

Cu 基催化剂, 价格低廉, 无毒性, 因此也被广泛应用于 EHDC 领域. 与商业 Cu 泡沫电极对比, Mao 等使用化学气相沉积法制备的 3D 石墨烯 Cu 泡沫(GR-Cu)电极对三氯乙烯表现出了更优异的脱氯性能. 在 Cu 泡沫表面通过电子的直接还原, 20 min 内可消除 97.33% 的三氯乙烯(500 μg·L<sup>-1</sup>)<sup>[15]</sup>. Gan 等的研究表明, 具有丰富 Cu-N<sub>4</sub> 配位位点的单原子 Cu 基催化剂, 在催化 1,2-二氯乙烯脱氯产乙烯的反应中有 99% 的选择性, 其法拉第电流效率高达 64%, 远优于 Ni、Ag 和 Ru 等金属的催化效果<sup>[16]</sup>. Liu 等则使用 Cu-Ni 双金属阴极催化剂来应对低渗透区三氯乙烯(TCE)修复的挑战, 在 1—4 V·cm<sup>-1</sup> 电压区间内, Cu-Ni 双金属电极都达到了 98% 的脱氯活性, 这主要得益于 Ni 对于 Cu 电子结构的调控<sup>[17]</sup>.

金属镍(Ni)具有较强的产氢能力, 金属钴(Co)具有适当的 H 原子结合能, 有利于 H<sup>\*</sup>的产生和释放<sup>[18]</sup>. 催化剂中 Ni 和 Co 的掺杂可以有效提升催化剂的脱氯性能. Yin 等报道了一种 Cu-Ni 双金属催化剂, Ni 表面产生 H<sup>\*</sup>并溢流到临近 Cu 粒子表面参与脱氯<sup>[19]</sup>. Liu 等报道了一种单原子钴和 Cu 纳米团簇复合催化剂, Cu 纳米团簇同时充当导电桥和吸附位点, 从而加速了与 2,4-二氯苯酚脱氯反应相关的直接电子转移<sup>[20]</sup>. Ni 和 Co 也被单独作为催化剂进行研究, Xu 等比较了固定在氮化石墨烯上的原子级

Ni、Fe 和 Co 催化剂, 其中单原子 Ni 催化剂对氯乙酸展现出最优的催化性能<sup>[21]</sup>. Li 等将水热组装制备的单原子 Co 催化剂(Co-SG)用作双效催化剂电催化还原-氧化 2,4-二氯苯甲酸, 阴极表面催化  $H^+$  产生, 阳极催化  $H_2O_2$  电化学合成中均表现出优异性能<sup>[22]</sup>. Wang 等设计合成的棒状 Cu-Co 纳米尖晶石, 富含氧空位和吸附活性位点, 表现出较高的电催化脱氯活性和法拉第电流效率(21.61%)<sup>[23]</sup>. Wang 等制备的自支撑 3D 分层异质结 Ni-WC 电极通过增强界面电荷转移, 实现了高效的脱氯反应, 3 h 内 4-氯酚的 EHDC 效率为 100%, 表现优于同等条件的 Pd/C<sup>[24]</sup>.

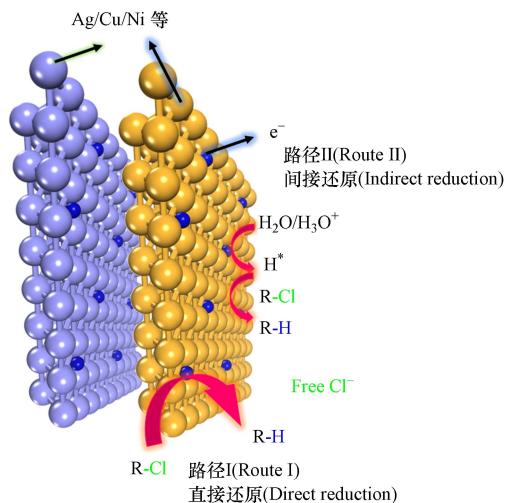


图 2 非 Pd 基催化剂直接还原路和间接还原路径

Fig.2 Direct reduction route and indirect reduction route of metal-based catalyst(excepted Palladium)

## 2 钯基催化剂调控(Palladium-based catalyst modulation)

截止目前, Pd 基催化剂脱氯性能调控的方式主要包括尺寸形貌调控、电子结构调控及表面有机配体修饰几种方式(图 3).

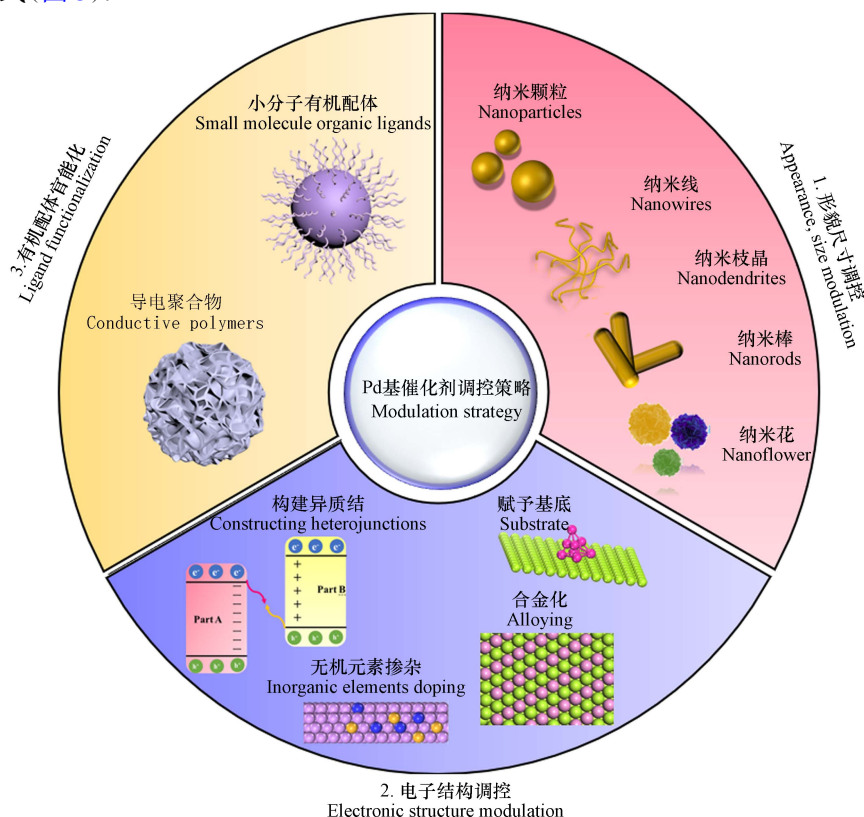


图 3 Pd 基催化剂调控策略

Fig.3 Modulation strategies of Pd-based catalyst

## 2.1 催化剂尺寸调控

Pd 纳米颗粒的合成方式简单、可控,是 EHDC 反应的主流催化剂形貌. 通常有化学还原和电还原两种合成方式. 化学还原一般采用硼氢化钠或  $H_2$  等还原剂来还原  $[PdCl_4]^{2-}$  物种. EHDC 效率受 Pd 纳米颗粒尺寸影响明显, Shu 等合成的均匀分散在多壁碳纳米管(MWCNTs)上的 Pd 颗粒(粒径 6.4—13.1 nm)对于 4-氯酚的催化活性遵循  $Pd(100\%, 6.4\text{ nm}) > Pd(60\%, 9.5\text{ nm}) > Pd(29\%, 13.1\text{ nm})$ . 小颗粒的大比表面积提高了电极面积和溶液体积之比( $A/V$  比)为加氢脱氯提供更多的反应位点<sup>[25]</sup>. Yang 等通过 Ni 与超细 Pd(粒径为  $(8.91 \pm 0.23)\text{ nm}$ )形成足够的微界面,也可以提高催化脱氯性能, 120 min 内可完成 99.5% 氟苯尼考( $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )的脱氯<sup>[26]</sup>. Zhao 等使用聚多巴胺(PDA)作为有机物包覆层调控 Pd 纳米点的粒径,证实了 PDA 层可使得纳米 Pd 均匀分布在  $TiO_2$  纳米表面, Pd 的粒径约为 1.5—2 nm. 在  $1.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $1\text{ mmol}$  4-CP 的条件下,  $TiO_2@PDA/Pd$  电极表现出较高的活性,达到了  $23.96\text{ min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  的质量活性. 除纳米颗粒外, Liu 等还制备了一种富含缺陷的 Pd 纳米线. 相比于 Pd/C, Pd 纳米线比表面积更大,且富含缺陷位点,增加了对反应物的吸附和催化活性;同时吸附、产生、保留和释放  $H^+$  的能力更强,这是 Pd 纳米线 EHDC 性能提高的重要来源<sup>[8]</sup>.

## 2.2 单原子催化剂

将孤立的 Pd 原子稳定在合适的载体上是减少 Pd 用量,提高原子利用率的可行策略<sup>[27-28]</sup>,代表了催化材料领域的前沿进展. 纳米颗粒的团簇形式会导致大部分活性位点的掩埋,而金属位点的原子分散使每个原子都参与目标反应,产生 100% 的理论原子利用率. 此外,不饱和的金属配位环境和均匀的几何及电子结构使得催化剂表面具有更多的吸附位点,可以更有效地选择特定的吸附模式和反应途径,从而提高催化活性<sup>[29]</sup>. Chu 等将 Pd 分散在 SiC 表面,发现邻近的单 Pd 原子催化剂在保留传统单 Pd 原子催化剂高选择性的基础上,邻近原子之间的协同作用极大地增强了碳-卤素键的氢化活性<sup>[30]</sup>. 相邻的 Pd 单原子协同作用降低了 4-氯酚亚稳态反应的初始脱附和最终加氢产物苯酚的脱附这两个关键亚稳态反应步骤的能量,同时不改变有机卤素中的其它键的结构. Huang 等将  $Pd_{\text{nano}}$  缩小为  $Pd_1$  锚定在 rGO 上,可显著提升 Pd 的原子效率高达 14 倍,并且能够抑制氯离子引起的催化剂中毒现象,通过 Pd-O 配位和独特的单原子结构增强界面电子转移并抑制  $Pd_1$  上的  $H_2$  生成来提高催化效率<sup>[31]</sup>. Mao 等利用氮掺杂碳锚定 Pd 制备的原子级分散的 Pd 基电催化剂(A-Pd-NC),对 4-氯酚转化为苯酚的脱氯活性高达  $98.9\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ,选择性约 100%<sup>[32]</sup>.

## 2.3 电子结构调控

Pd 电子结构可通过界面或表面应力效应等进行调控,具体可通过引入载体、构建异质结<sup>[33-34]</sup>、金属或非金属掺杂等手段达成. 载体对于设计和制备性能优异的负载型 Pd 基催化剂尤为重要,除了作为“骨架”,在一定程度上还能起到共催化或助催化的作用. 负载型 Pd 基催化剂具有较高的催化活性和选择性,同时拥有耐高温、抗氧化和耐腐蚀等优良性能,常见的选择有碳材料(C)、金属、金属氧化物( $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $MnO_2$ )、金属氮化物(TiN)、金属碳化物(TiC)<sup>[35]</sup>等. 碳材料稳定的物理化学性质和发达的孔隙结构,可支撑和分散 Pd 颗粒,如炭黑(CB)、多壁碳纳米管(MWCNTs)和颗粒活性炭(GAC)等<sup>[36-37]</sup>. 此外,氮(N)掺杂 C 还用于制备原子级分散 Pd 基催化剂,比商业 Pd/C 的催化脱氯活性整整高出 41.2 倍<sup>[32]</sup>. 泡沫 Ni 具有三维立体均匀网状结构,孔隙度高达 96%—98%,并保持了良好的物理、化学性能. Mao 等制备的超细 Pd@Ni-foam 脱氯反应速率常数分别是纯 Ni-foam 和商业 Pd/C 的 44 倍和 4.4 倍,其优异性能主要源于镍泡沫框架和 Pd-Ni 原子微界面导致的 Pd-Ni 原子间强协同效应以及高产量的  $H^+$ <sup>[26]</sup>. 但是,泡沫 Ni 上的 Pd 易脱落,不利于反应长期稳定地进行且存在水质二次污染风险. 金属氧化物作为中间层可有效避免活性物质的脱落并加速电子转移,比如直接生长在 Ni 泡沫上的  $MnO_2$  可分别与 Pd 端和 Ni 端形成的强黏附和电子相互作用.  $MnO_2$  一方面作为载体利用还原形成的空穴捕获  $Pd^{2+}$ ,另一方面作为电子供体利用过剩电子将  $Pd^{2+}$  还原为  $Pd^0$ <sup>[38-39]</sup>. Li 等提出以 NiCo-MOF 作为中间层可辅助更小 Pd 颗粒的形成和  $H^+$  的吸附,显著提高催化活性,在 40 min 内对氯霉素的去除率达到了 95% 以上<sup>[40]</sup>. 肖特基异质结诱导的金属载体相互作用,可优化 Pd 电子结构并且平衡 Pd 上物质的解/吸附行为,半导体金属 Pd- $TiO_2$ (电子传递方向:  $TiO_2 \rightarrow Pd$ )肖特基异质结催化剂的质量活性、EHDC 效率和能量选择性明显优于传统的 Pd/C 催化剂<sup>[41]</sup>. Lou 等利用 Pd 和 Co-MNSs 导电夹层的协同

作用及界面耦合产生的异质结构形成电子富集的 Pd 表面, 在 Ni 泡沫上针对氯霉素去除的表观速率常数是 Pd/Ni 的 3.5 倍, 商用 Pd/C 涂层 Ni 泡沫电极的 6.8 倍<sup>[42]</sup>. Li 等发现 Pd 与 Ni<sub>2</sub>P 协同可明显提升 4-氯酚的 EHDC 效率, NiP 代替 Pd<sup>0</sup> 产生 H<sup>+</sup> 并促进 Pd<sup>2+</sup> 的产生<sup>[43]</sup>.

通过将 Pd 与 Cu<sup>[44]</sup>、Ag<sup>[45]</sup>、In<sup>[46,47]</sup> 和 Pt<sup>[48]</sup> 等金属合金化调节表面晶格应力来提升其催化活性是一种较为成熟的策略, 其中 Pd 与其他金属成功合金化及恰当的金属比例是关键. Peng 等发现 Ag-Pd 合金的组成为 Ag<sub>32</sub>Pd<sub>68</sub> 时具有最高的 EHDC 活性, 恰当的 Ag 比例削弱催化剂对于产物苯酚的吸附能力<sup>[45]</sup>, 苯酚的吸附也被认为是抑制 EHDC 反应速率的决定步骤之一<sup>[49]</sup>. Chen 等则提出 Pd-Au 合金中 Pd<sub>7</sub>Au<sub>3</sub> 合金纳米粒子具有最高的 EHDC 效率, 富电子的 Pd 作为高效电化学活性点位, 质量活性为纯 Pd 的 7.83 倍<sup>[50]</sup>. 非金属掺杂剂(硼、磷)可以改变 Pd 的电子结构从而提高其电催化性能. 准金属硼(B)原子比 Pd 原子小得多, 可掺杂在 Pd 的晶格空间中, 而非取代 Pd 原子<sup>[51]</sup>. 磷(P)的掺杂也促使 Pd-P 催化性能比纯金属 Pd 显著提高<sup>[52]</sup>. B、P 共掺杂协同调控 Pd 纳米棒的电子结构, 其电催化活性远优于商业 Pd/C、Pd/B、Pd/P 和纯 Pd 纳米棒.

#### 2.4 新型 Pd 基催化剂调控策略—表面有机配体功能化

催化剂表面有机配体功能化是近年来一种较为新兴的调控策略, 通过配体中的 N<sup>[53]</sup>、O、S 和 P 等元素键合向金属表面泵送电子, 从而形成富电子催化表面<sup>[54]</sup>. 值得关注的是, 有机配体功能化不仅限于催化剂本身的调控, 还能通过调控原子 H<sup>\*</sup>、污染物和产物等的吸脱附能力间接促进 EHDC 反应. 十六烷基溴化铵(CTAB)修饰的 Pd 纳米颗粒, 明显提高催化剂附近 2,4-二氯苯甲酸的浓度并加快其降解速率<sup>[55]</sup>. 此外, 四乙基氯化铵在还原电位下转化为分子胺, Pd 表面配体环境中强的 N-Pd 配合作用可以明显提升 Pd 纳米颗粒的 EHDC 性能. 机理研究表明, 胺配体会引入 3 种效应: (1) H<sup>+</sup> 泵效应——增加局部 H<sup>+</sup> 浓度; (2) 电子效应; (3) 空间效应——缓解苯酚的强吸附, 释放吸附位点<sup>[56]</sup>. Fan 等利用亲水性聚合物聚乙二醇(PEG), 增强材料表面的亲水性, 从而改善 Pd 与废水之间微环境的质量传递, 并提高 Pd/C 在 2,4-二氯苯酚的电化学脱卤反应中的活性和法拉第效率约 4—5 倍<sup>[57]</sup>.

除小分子有机配体外, 还有一类大分子有机配体——导电聚合物(conducting polymer, CP)值得关注<sup>[58]</sup>. CP 是典型的  $\pi$ -共轭聚合物, 可以传输电子, 常见的导电聚合物有聚乙烯亚胺(PEI)、聚丙烯酸(PAA)、聚苯胺(PAN)等. 将 CP 应用于电催化剂的功能化修饰, 极大改变了催化剂的形貌、电子结构、表面环境和形成机制, 还有助于多相催化中独特的空间效应, 是一种高效的界面工程策略<sup>[59-61]</sup>. 催化活性和有机物比例呈典型的火山型趋势, 过高的有机物比例会增强析氢副反应(HER)反应的发生机率, 对于中间产物或毒副产物的吸附也将增强. 目前, 在 EHDC 领域, 此类电催化剂较为稀少, 但该类调控策略在提升催化剂的催化活性、稳定性、抗毒性等方面都十分具有应用前景.

### 3 应用的可行性分析(Feasibility analysis of the application)

#### 3.1 电极稳定性

催化剂及相应电极的制备是电化学技术在环境领域应用的关键步骤. 目前 EHDC 的主流催化剂大都为粉末, 需通过聚合物黏结剂将其涂覆于导电基板上. 常用的聚合物黏结剂包括全氟磺酸(Nafion)、聚四氟乙烯(PTFE)、酚醛树脂(PF)和聚偏二氟乙烯(PVDF)等. 黏结剂不导电, 它的使用不可避免地会掩盖部分活性位点, 阻断电子传输通道, 降低催化活性. 因此, 工业上更需要的是一体化的自支撑电极<sup>[62-63]</sup>, 可克服粉末催化剂在电极制备过程中的问题. 此外, 实验室催化剂制备工艺往往不足以支撑工业上高达几千小时的连续运转, 且不能承载大于 500 mA·cm<sup>-2</sup> 的电流密度<sup>[64]</sup>, 极大限制电催化技术成果向工业化应用的转化. 因此, 设计合成可大规模使用的高稳定、高活性、低成本的工业型催化剂是势在必行的研究趋势.

#### 3.2 工艺完整局限性

COPs 的直接氧化降解工艺反应能垒高, 产物难以控制, 有产生短链脂肪氯代化合物的风险. 与其它脱氯工艺相比, EHDC 过程沿可控途径开展, 如 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)在 Pd 表面的 EHDC 路径为: 2,4-DCP→氯酚(4-CP/2-CP)→苯酚(P), 最终得到完整的脱氯产物苯酚, 从而降低分子的毒性和稳定性. 含酚废水的直接排放也不被允许, 联用阳极氧化可实现苯酚的进一步降解<sup>[65]</sup>, 通过投加 Cl<sup>-</sup> 可增强阳极

的反应活性,但不排除  $\text{Cl}_2$  及新 COPs 产生的风险,因此降毒性和矿化两段联用工艺的设计十分迫切,如已见报道的光-电、磁-电和生物-电等技术的联用.此外,为响应国家“双碳”号召,资源化回收利用是首选,已有报道可进一步电催化苯酚还原,转化为高经济价值的环己醇<sup>[62-63,66-67]</sup>,此类研究具有十分可观的利益,但目前研究尚浅,还待进一步探索.

### 3.3 场景应用可行性分析

地表水、自来水等天然水体中电解质含量较少,难以满足电催化反应的需求.为提高水体导电性,实验室一般添加额外电解质,常用的有硫酸盐溶液、磷酸盐缓冲溶液、KOH 溶液等,成本投入较高还存在高盐、高磷、高碱度废水排放的问题.此外,医药、燃料、化工等工业废水往往具有高盐、高 COD、排放量大等问题,Hu 等已证明高盐度废水中的 EHDC 过程明显受到结垢和 Cl<sup>-</sup>毒化的双重掣肘,严重影响其在污染治理中的应用<sup>[68]</sup>.Mao 等也发现自来水中天然的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等离子也存在结垢问题,削弱催化性能并缩减电极寿命<sup>[69]</sup>.pH 也是限制电催化工业应用的重要因素,Jiang 等表明弱酸性是 EHDC 过程的理想条件<sup>[70]</sup>.在中性自然水体(pH—7 左右)和偏酸或偏碱的水体中均不能发挥出稳定的催化活性<sup>[71]</sup>,而在强酸强碱中催化剂几乎不能发挥作用.

## 4 结论(Conclusion)

电催化技术处理水和废水中的 COPs 是最有前景的策略之一,通过其高选择性和催化性能实现高效率的污染物脱毒.目前,对于 EHDC 的直接和间接还原机理研究已经比较明朗,而对于催化剂的研究更是百花齐放.Pd 基催化剂在电催化加氢脱氯方向一骑绝尘,然而减少其使用量或寻找可替代金属仍然是一个热点的问题.催化剂性能的提升除了尺寸电子结构等调控外,表面有机配体功能化也是一种十分可取的调控策略,不仅可以调控催化剂本身的形貌、电子结构、界面结构,还可以调控反应物及产物的选择性和吸脱附,这种双边调控的能力,达到了 1+1>2 的效果.但是,电催化技术在工业应用方面还存在着巨大的阻碍,第一步就是要克服实验室和自然水体或工业废水的水质差异性.除了调控催化剂的耐受性外,投加具有辅助效果的药剂也是一种选择.其次,克服粉末催化剂的缺点也是一个亟待解决的问题,优异的催化剂是催化反应稳定、高效进行的先决条件.同时,为响应国家“双碳”目标,资源化回收是首选.因此,电催化领域未来的研究方向应以提高在实际工业应用中的适用性为目标,突破反应条件、处理量等的限制.

### 参考文献 (References)

- [1] XIONG L Q, TANG J W. Strategies and challenges on selectivity of photocatalytic oxidation of organic substances[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(8): 2003216.
- [2] MENG F X, XU J, DAI H W, et al. Even incorporation of nitrogen into Fe<sup>0</sup> nanoparticles as crystalline Fe<sub>4</sub>N for efficient and selective trichloroethylene degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(7): 4489-4497.
- [3] WEIDLICH T, KAMENICKÁ B, MELÁNOVÁ K, et al. Hydrodechlorination of different chloroaromatic compounds at room temperature and ambient pressure—Differences in reactivity of Cu- and Ni-based Al alloys in an alkaline aqueous solution[J]. *Catalysts*, 2020, 10(9): 994.
- [4] CHAPLIN B P, REINHARD M, SCHNEIDER W F, et al. Critical review of Pd-based catalytic treatment of priority contaminants in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(7): 3655-3670.
- [5] XU J, LIU X, LOWRY G V, et al. Dechlorination mechanism of 2, 4-dichlorophenol by magnetic MWCNTs supported Pd/Fe nanohybrids: Rapid adsorption, gradual dechlorination, and desorption of phenol[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(11): 7333-7342.
- [6] XU J, CAO Z, LIU X, et al. Preparation of functionalized Pd/Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs nanomaterials for aqueous 2, 4-dichlorophenol removal: Interactions, influence factors, and kinetics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 317: 656-666.
- [7] ZHAO Z F, YU L, ZHENG L X, et al. TiO<sub>2</sub>@PDA inorganic-organic core-shell skeleton supported Pd nanodots for enhanced electrocatalytic hydrodechlorination[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 435: 128998.
- [8] LIU R, ZHAO H C, ZHAO X Y, et al. Defect sites in ultrathin Pd nanowires facilitate the highly efficient electrochemical hydrodechlorination of pollutants by H<sup>\*</sup><sub>ads</sub>[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(17): 9992-10002.
- [9] JIANG G M, LI X J, SHEN Y, et al. Mechanistic insight into the electrocatalytic hydrodechlorination reaction on palladium by a facet effect study[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 391: 414-423.

- [10] LOU Y Y, XIAO C, FANG J Y, et al. High activity of step sites on Pd nanocatalysts in electrocatalytic dechlorination[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2022, 24(6): 3896-3904.
- [11] HUANG B B, ZHU Y Y, LI J, et al. Uncovering the intrinsic relationship of electrocatalysis and molecular electrochemistry for dissociative electron transfer to polychloroethanes at silver cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 231: 590-600.
- [12] MA C A, LI M C, LIU Y N, et al. *in situ* FTIR studies on the electrochemical hydrodechlorination of 3, 4, 5, 6-tetrachloropicolinic acid on Ag cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(9): 3171-3174.
- [13] LOU Y Y, HE W Y, VERLATO E, et al. Ni-coated graphite felt modified with Ag nanoparticles: A new electrode material for electro-reductive dechlorination[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 849: 113357.
- [14] LIU B Z, DING C, XIAO B, et al. Electrocatalytic dechlorination of chloroacetic acids on silver nanodendrites electrode[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2014, 37: 108-112.
- [15] MAO R, LI N, LAN H C, et al. Dechlorination of trichloroacetic acid using a noble metal-free graphene-Cu foam electrode via direct cathodic reduction and atomic H[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(7): 3829-3837.
- [16] GAN G Q, ZHANG X Q, BU S Y, et al. Metal-nitrogen-carbon single-atom aerogels as self-supporting electrodes for dechlorination of 1, 2-dichloroethane[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(48): 2206263.
- [17] LIU B, LI G H, MUMFORD K G, et al. Low permeability zone remediation of trichloroethene via coupling electrokinetic migration with *in situ* electrochemical hydrodechlorination[J]. *Chemosphere*, 2020, 250: 126209.
- [18] BARANTON S, COUTANCEAU C. Nickel cobalt hydroxide nanoflakes as catalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 136/137: 1-8.
- [19] YIN L F, DAI Y R, NIU J F, et al. Rapid dechlorination of chlorophenols in aqueous solution by [Ni|Cu] microcell[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 209/210: 414-420.
- [20] LIU L, CHEN Y R, LI S L, et al. Enhanced electrocatalytic cathodic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid based on a synergistic effect obtained from Co single atoms and Cu nanoclusters[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 332: 122748.
- [21] XU Y H, YAO Z Q, MAO Z C, et al. Single-Ni-atom catalyzes aqueous phase electrochemical reductive dechlorination reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 277: 119057.
- [22] LI N, SONG X Z, WANG L, et al. Single-atom cobalt catalysts for electrocatalytic hydrodechlorination and oxygen reduction reaction for the degradation of chlorinated organic compounds[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(21): 24019-24029.
- [23] WANG J, FAN S Y, LI X Y, et al. Rod-like nanostructured Cu-co spinel with rich oxygen vacancies for efficient electrocatalytic dechlorination[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(10): 12915-12923.
- [24] WANG Q, DU J, MA Y Y, et al. Noble-metal-free 3D hierarchical Ni-WC heterostructure with enhanced interfacial charge transfer for efficient electrocatalytic hydrodechlorination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 139107.
- [25] SHU X Y, YANG Q, YAO F B, et al. Electrocatalytic hydrodechlorination of 4-chlorophenol on Pd supported multi-walled carbon nanotubes particle electrodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 903-911.
- [26] YANG L M, CHEN Z L, CUI D, et al. Ultrafine palladium nanoparticles supported on 3D self-supported Ni foam for cathodic dechlorination of florfenicol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 894-901.
- [27] ZHANG Z Q, CHEN Y G, ZHOU L Q, et al. The simplest construction of single-site catalysts by the synergism of micropore trapping and nitrogen anchoring[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1657.
- [28] YANG K X, KONG Y J, HUANG L Z, et al. Catalytic elimination of chlorinated organic pollutants by emerging single-atom catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138467.
- [29] LI J C, LI M, LI J, et al. Hydrodechlorination and deep hydrogenation on single-palladium-atom-based heterogeneous catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119518.
- [30] CHU C H, HUANG D H, GUPTA S, et al. Neighboring Pd single atoms surpass isolated single atoms for selective hydrodehalogenation catalysis[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 5179.
- [31] HUANG D H, KIM D J, RIGBY K, et al. Elucidating the role of single-atom Pd for electrocatalytic hydrodechlorination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(19): 13306-13316.
- [32] MAO Z C, LIU L H, YANG H B, et al. Atomically dispersed Pd electrocatalyst for efficient aqueous phase dechlorination reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 391: 138886.
- [33] CHEN M, SHU S, LI J X, et al. Activating palladium nanoparticles via a Mott-Schottky heterojunction in electrocatalytic hydrodechlorination reaction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 121876.
- [34] JIANG K X, SHI X L, CHEN M, et al. Optimizing the metal-support interactions at the Pd-polymer carbon nitride Mott-Schottky heterojunction interface for an enhanced electrocatalytic hydrodechlorination reaction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 411: 125119.
- [35] LOU Z M, LI Y Z, ZHOU J S, et al. Ti doped palladium/nickel foam cathode for electrocatalytic hydrodechlorination of 2, 4-DCBA: Enhanced electrical conductivity and reactive activity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 362: 148-159.



- [36] ZHOU J S, LOU Z M, XU J, et al. Enhanced electrocatalytic dechlorination by dispersed and moveable activated carbon supported palladium catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1176-1185.
- [37] ZHOU J S, LOU Z M, YANG K L, et al. Electrocatalytic dechlorination of 2, 4-dichlorobenzoic acid using different carbon-supported palladium moveable catalysts: Adsorption and dechlorination activity[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2019, 244: 215-224.
- [38] LI J X, PENG Y Y, ZHANG W D, et al. Hierarchical Pd/MnO<sub>2</sub> nanosheet array supported on Ni foam: An advanced electrode for electrocatalytic hydrodechlorination reaction[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 509: 145369.
- [39] LOU Z M, ZHOU J S, SUN M, et al. MnO<sub>2</sub> enhances electrocatalytic hydrodechlorination by Pd/Ni foam electrodes and reduces Pd needs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 549-557.
- [40] LI J J, WANG Y, ZHAO B, et al. Unraveling kinetics and mechanism of electrocatalytic hydrodechlorination of chlorinated PPCPs by nickel-cobalt metal organic framework supported palladium composite electrode[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2023, 332: 122754.
- [41] WANG K F, SHU S, CHEN M, et al. Pd-TiO<sub>2</sub> Schottky heterojunction catalyst boost the electrocatalytic hydrodechlorination reaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122673.
- [42] LOU Z M, YU C C, WEN X F, et al. Construction of Pd nanoparticles/two-dimensional Co-MOF nanosheets heterojunction for enhanced electrocatalytic hydrodechlorination[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2022, 317: 121730.
- [43] LI J X, CHEN Y J, BAI R Y, et al. Construction of Pd/Ni<sub>2</sub>P-Ni foam nanosheet array electrode by *in-situ* phosphatization-electrodeposition strategy for synergistic electrocatalytic hydrodechlorination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 134932.
- [44] FU C H, SHU S, HU L, et al. Electrocatalytic nitrate reduction on bimetallic Palladium-Copper Nanowires: Key surface structure for selective dinitrogen formation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 134969.
- [45] PENG Y Y, CUI M Y, ZHANG Z Y, et al. Bimetallic composition-promoted electrocatalytic hydrodechlorination reaction on silver-palladium alloy nanoparticles[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(12): 10803-10811.
- [46] ZHOU Y J, ZHANG G, JI Q H, et al. Enhanced stabilization and effective utilization of atomic hydrogen on Pd-In nanoparticles in a flow-through electrode[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(19): 11383-11390.
- [47] LEE J H, KATTEL S, JIANG Z, et al. Tuning the activity and selectivity of electroreduction of CO<sub>2</sub> to synthesis gas using bimetallic catalysts[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 3724.
- [48] ZHANG J, HU L, QIAN Y, et al. Synthesis of intermetallic FePtPd nanoparticles and their enhanced catalysis for electro-oxidation of methanol[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 35: 102485.
- [49] FU W Y, SHU S, LI J X, et al. Identifying the rate-determining step of the electrocatalytic hydrodechlorination reaction on palladium nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(34): 15892-15899.
- [50] CHEN Y J, FENG C, WANG W H, et al. Electronic structure engineering of bimetallic Pd-Au alloy nanocatalysts for improving electrocatalytic hydrodechlorination performance[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 289: 120731.
- [51] LI J, CHEN J X, WANG Q A, et al. Controllable increase of boron content in B-Pd interstitial nanoalloy to boost the oxygen reduction activity of palladium[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(23): 10060-10067.
- [52] LUO F, ZHANG Q, YU X X, et al. Palladium phosphide as a stable and efficient electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(45): 15078-15083.
- [53] WANG P, SHI X L, FU C H, et al. Strong pyrrolic-N-Pd interactions boost the electrocatalytic hydrodechlorination reaction on palladium nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(2): 843-850.
- [54] MA L, WANG C M, GONG M, et al. Control over the branched structures of platinum nanocrystals for electrocatalytic applications[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(11): 9797-9806.
- [55] ZHOU J S, LOU Z M, WANG Z N, et al. Electrocatalytic dechlorination of 2, 4-DCBA using CTAB functionalized Pd/GAC movable granular catalyst: Role of adsorption in catalysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414: 128758.
- [56] JIANG G M, SHI X L, CUI M Y, et al. Surface ligand environment boosts the electrocatalytic hydrodechlorination reaction on palladium nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(3): 4072-4083.
- [57] FAN Z M, ZHAO H C, WANG K F, et al. Enhancing electrocatalytic hydrodechlorination through interfacial microenvironment modulation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(3): 1499-1509.
- [58] GUO X G, FACCHETTI A. The journey of conducting polymers from discovery to application[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(9): 922-928.
- [59] XU G R, LIU F Y, LIU Z H, et al. Ethanol-tolerant polyethyleneimine functionalized palladium nanowires in alkaline media: The “molecular window gauze” induced the selectivity for the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(42): 21083-21089.
- [60] XU G R, BAI J A, YAO L, et al. Polyallylamine-functionalized platinum tripods: Enhancement of hydrogen evolution reaction by proton carriers[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(1): 452-458.
- [61] XU G R, BAI J, JIANG J X, et al. Polyethyleneimine functionalized platinum superstructures: Enhancing hydrogen evolution

- performance by morphological and interfacial control[J]. *Chemical Science*, 2017, 8(12): 8411-8418.
- [62] GAO M T, TAN H, ZHU P Q, et al. Why phenol is selectively hydrogenated to cyclohexanol on Ru (0001): An experimental and theoretical study[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 558: 149880.
- [63] GU Z N, ZHANG Z Y, NI N, et al. Simultaneous phenol removal and resource recovery from phenolic wastewater by electrocatalytic hydrogenation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(7): 4356-4366.
- [64] MORALES-GUIO C G, STERN L A, HU X L. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(18): 6555-6569.
- [65] YANG K C, ZHAO Y X, ZHOU X, et al. "Self-degradation" of 2-chlorophenol in a sequential cathode-anode cascade mode bioelectrochemical system[J]. *Water Research*, 2021, 206: 117740.
- [66] SONG Y, GUTIÉRREZ O Y, HERRANZ J, et al. Aqueous phase electrocatalysis and thermal catalysis for the hydrogenation of phenol at mild conditions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 182: 236-246.
- [67] WANG S, ZHU T H, JIANG N, et al. Hydrogenation of phenol to cyclohexanol using carbon encapsulated Ni-Co alloy nanoparticles[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2022, 7(2): 429-441.
- [68] HU L, SHI L, SHEN F, et al. Electrocatalytic hydrodechlorination system with antiscaling and anti-chlorine poisoning features for salt-laden wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2022, 225: 119210.
- [69] MAO R, ZHAO X, LAN H C, et al. Graphene-modified Pd/C cathode and Pd/GAC particles for enhanced electrocatalytic removal of bromate in a continuous three-dimensional electrochemical reactor[J]. *Water Research*, 2015, 77: 1-12.
- [70] JIANG G M, WANG K F, LI J Y, et al. Electrocatalytic hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenol over palladium nanoparticles and its pH-mediated tug-of-war with hydrogen evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 26-34.
- [71] GUO J X, ZHANG X Q, SUN Y F, et al. NiMoS<sub>3</sub> nanorods as pH-tolerant electrocatalyst for efficient hydrogen evolution[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(10): 9006-9013.