



氯代挥发性有机物的光、电催化去除研究进展

甘国强, 李新勇*

大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024

* 联系人, E-mail: xyli@dlut.edu.cn

2020-06-17 收稿, 2020-07-31 修回, 2020-08-13 接受, 2020-08-13 网络版发表

国家重点研发计划(2016YFC0204204)、国家自然科学基金重大专项(21590813)和工业生态与环境工程教育部重点实验室开放基金(KLIEEE-15-02)资助

摘要 氯代挥发性有机物(chlorinated volatile organic compounds, Cl-VOCs)的化学稳定性好、毒性高、半衰期长, 其去除技术一直都是环境领域的一个重点. 光、电催化技术因其催化效率高、工艺设备简单、反应条件温和以及经济环保等工艺优势, 受到广泛的关注. 本文在对Cl-VOCs的去除方法进行简要分析的基础上, 重点综述了光催化降解和电催化脱氯技术去除Cl-VOCs的研究进展. 首先对Cl-VOCs的光、电催化反应机制及其优缺点进行简要总结; 其次, 结合光、电催化反应过程以及Cl-VOCs自身结构特点与催化剂的关系等方面, 总结了催化活性的影响因素以及催化剂的种类和特性, 为后期Cl-VOCs的有效处理和资源化利用以及高性能的催化剂的合理设计提供参考和依据; 最后, 对Cl-VOCs光、电催化去除领域潜在的发展趋势进行了展望.

关键词 氯代挥发性有机物, 光催化降解, 电催化脱氯, 催化剂, 反应机制

氯代挥发性有机物(chlorinated volatile organic compounds, Cl-VOCs)是环境介质中普遍存在的一类典型污染物, 包括氯代脂肪基化合物和氯代芳香基化合物^[1,2]. 这类污染物的挥发性强、降解性差, 能够在环境介质中长期存在且长距离运输转移. 自20世纪初以来, Cl-VOCs常被作为溶剂以及药品、杀虫剂、黏合剂和制冷剂等, 在工业发展和个人日常生活中发挥着重要的作用^[3]. 然而, 由于生产和使用过程中的处理不当, 大量的Cl-VOCs被释放到环境中, 造成了严重的环境污染^[4]. 相比于常规的VOCs, Cl-VOCs的毒性更强, 具有明显的“三致”效应, 长期暴露时, 直接导致癌症等疾病发病率的升高^[5]. 大多数Cl-VOCs被世界各国列为优先控制污染物, 受到严格的监测和控制. 因此, 开发高效的Cl-VOCs去除技术一直是环境领域的重点^[6], 引起了全世界范围的极大关注.

目前, 针对不同条件和目的, 研究人员开发了大量

的Cl-VOCs去除技术, 主要包括回收技术、破坏技术和转化技术三大类^[7]. 各种技术适用于不同的应用环境、Cl-VOCs的种类及浓度. 回收技术中, 吸收法一般用于组分比较单一、浓度比较高的固定源Cl-VOCs分离回收, 然而废弃溶剂的处理严重限制了该方法的应用^[8]. 膜分离技术的应用范围比较广, 分离效果比较好, 能直接得到纯度较高的产品, 并且工艺比较简单. 但是, 维护过程, 包括膜材料的再生费用较高, 是一个昂贵的工艺^[9]. 低温冷凝法耗能比较大, 仅适用于蒸发溶剂的处理^[10]. 吸附法成本较低、效率较高, 被认为是处理Cl-VOCs最有效的方法之一, 但是脱附过程以及废弃吸附剂的处理过程会带来一定的二次污染^[11]. 破坏技术中, 加热焚烧法以及催化氧化法的工艺简单、矿化率较高, 然而这两种方法所需的反应温度比较高, 能量消耗比较大, 并且在高温下有可能产生二噁英等高毒性二次污染物, 同时高温环境比较危险^[7]. 生物降解法对浓度

引用格式: 甘国强, 李新勇. 氯代挥发性有机物的光、电催化去除研究进展. 科学通报, 2020, 65: 2804–2819

Gan G Q, Li X Y. Advances in photocatalytic and electrocatalytic removal of chlorinated volatile organic compounds (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 2804–2819, doi: 10.1360/TB-2020-0735

和温度比较敏感,同时只对低分子量和低浓度的可溶性碳氢化合物有效,并且需要较长的空床保留时间^[12]。光催化降解法以廉价易得的太阳光为驱动,无需额外使用能源,因此成本较低。同时,光激发产生的活性物种氧化还原电位较高,对绝大多数有机物表现出较高的催化效率,并且二次污染少,被认为是目前最具有开发潜力的CI-VOCs净化技术,受到广泛的关注^[13]。CI-VOCs的转化技术主要为还原脱氯法,CI-VOCs经还原脱氯后,不仅可以大大降低其毒性,而且可以得到具有一定经济价值的产物,实现CI-VOCs污染的资源化利用,是一类新兴的经济环保的CI-VOCs控制技术^[14]。

CI-VOCs去除技术中,光催化降解和电催化脱氯技术因其显著的工艺优势和实用价值,受到广泛关注。本研究组在CI-VOCs光催化降解和电催化脱氯转化领域进行了系统的研究,取得了一系列的成果。目前针对CI-VOCs的光、电催化净化及转化的综述较少,因此,很有必要对相关领域的研究进展进行总结归纳,以便为后期的研究提供理论依据。本文旨在全面介绍光催化降解和电催化脱氯技术在CI-VOCs去除方面的研究进展(图1),以期为CI-VOCs的有效处理和资源化利用提供参考。在此基础上,侧重总结催化反应机制及催化剂活性影响因素,为高性能催化剂的合理设计提供思路。最后,对CI-VOCs的光、电催化去除技术潜在的发展趋势和研究方向作出展望。

1 CI-VOCs光催化降解

光催化技术自1972年首次被提出以来^[15],得到了快速发展,在1976年首次被应用到联苯降解工作中^[16]。

光催化技术因其众多的工艺优势,逐渐发展为一种有前景的CI-VOCs净化技术。(1) 该技术只需利用清洁的光能,并且在室温下即可有效反应,无需消耗其他能源,所以其工艺设备简单,成本较低;(2) CI-VOCs光催化降解的最终产物是二氧化碳(CO_2)和水(H_2O),不会对环境造成二次污染;(3) CI-VOCs分子结构比较稳定,其分解转化所需能垒较高,而光催化过程中,会产生强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$),二者的反应活性很强,能满足绝大多数CI-VOCs分子的降解;(4) CI-VOCs的沸点跨度较大,常温下有液态、气态,而光催化技术的适用范围比较广,在液相和气相条件下的反应活性均比较好。因此光催化技术在CI-VOCs污染物的催化降解中受到广泛的研究,并且已被成功应用于污水处理厂等的实际工艺中。例如,在农药污水处理厂中,增加光催化工艺后,含氯农药的去除率显著提高,最终化学需氧量明显降低,出水稳定达到水质标准^[17]。同时,光催化降解技术可以与其他CI-VOCs处理技术耦合,常见的有光催化与高级氧化工艺、电催化工艺、生化工艺、膜分离工艺以及吸附工艺等的耦合,这些耦合工艺表现出独特的性能和优势。比如光催化技术与芬顿(Fenton)技术的耦合,可以使反应体系的pH更接近环境值,同时可以减少铁盐的用量和铁泥的产量,还可以加快羟基自由基的生成,提高降解效率^[18]。光电催化的耦合中,电压加快了光生电子和空穴的分离与迁移,提升了光能利用率,同时偏压的添加弥补了光催化的不足,使得CI-VOCs的矿化效率更高^[19]。CI-VOCs的强毒性会对生化处理工艺造成严重的破坏,因此可以利用光催化技术作为预处理手段,将污染物毒

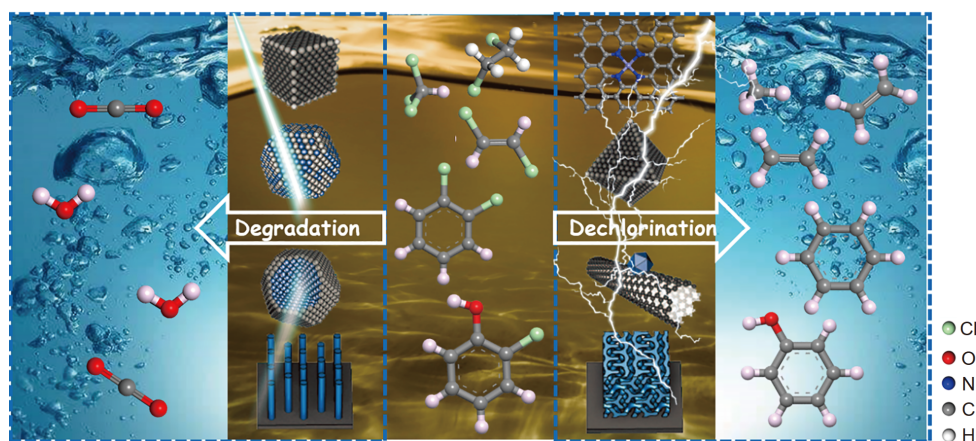


图1 CI-VOCs的光催化降解和电催化脱氯示意图

Figure 1 Schematic diagram for photocatalytic degradation and electrocatalytic dechlorination of CI-VOCs

性降低后,进入生化工艺^[20].利用光催化与膜分离工艺的耦合制备自净膜,不仅减轻了膜污染,增长膜寿命,而且,膜分离技术能够实现粉末光催化剂的回收利用^[21].光催化技术的难点之一就是环境中污染物的富集,将其与吸附技术耦合,可以快速高效地将污染物富集,达到局部高浓度,进而提高光催化效率和光能利用率^[22].

1.1 Cl-VOCs光催化降解机理

如图2所示,当光照能量大于禁带宽度(E_g)时,价带(VB)上的电子被激发跃迁至导带(CB),形成光生电子(e^-),同时价带上产生光生空穴(h^+).当其迁移到催化剂表面时,光生电子具有较强的还原性,能够还原Cl-VOCs,同时也能将 O_2 转化成 $\cdot O_2^-$, $\cdot O_2^-$ 具有较强的氧化性,可以攻击Cl-VOCs.而传递到表面的光生空穴主要是参与氧化生成 $\cdot OH$, $\cdot OH$ 作为强氧化性物种分解Cl-VOCs,同时,光生空穴也可直接攻击Cl-VOCs^[23].然而,在光生电子和空穴传递到催化剂表面的过程中,会不可避免地发生复合,并且复合的速率远大于传递到表面的速率,导致光催化效率降低^[24].因此,从光催化剂本身来说,催化性能受光催化剂CB和VB的位置、 E_g 的大小、吸收光的范围、光生电子和空穴的迁移速率,以及对Cl-VOCs的吸附性能等因素的影响.而这些性能主要是由催化剂的晶体结构^[25]、微观结构^[26]和电子结构^[27]等性质决定.

在Cl-VOCs中,氯原子的存在使其具有较高的毒性,并且,毒性随着氯原子数增加而增加,因此很难被生物降解.同时,C-Cl键键能较高,为 327 kJ mol^{-1} ,并且大部分Cl-VOCs还有C=C键(键能为 611 kJ mol^{-1})以及C-Cl键和C=C键形成的p- π 共轭结构,使其化学性质稳定,氧化还原电位高,因此很难被破坏.而光催化过程中主要的活性物质为 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$,其中, $\cdot OH$ 的氧化电位很高,为 2.80 eV ,氧化能力极强,能无选择性地分解C-Cl键、C=C键、苯环以及共轭结构.目前,Cl-VOCs的光催化主要包括液相光催化和气相光催化,也就是液固相反应和气固相反应.二者最大的区别是液相反应过程中,产生的自由基可以进入到溶液中,因此反应在催化剂的表面和溶液中同时进行,而气相光催化的反应仅在催化剂的表面进行.

Cl-VOCs的光催化降解是个复杂的过程,对其降解过程的分析一直是该研究领域的重点和难点.分析中间产物的类型及可能的降解途径,不仅能够深化对Cl-

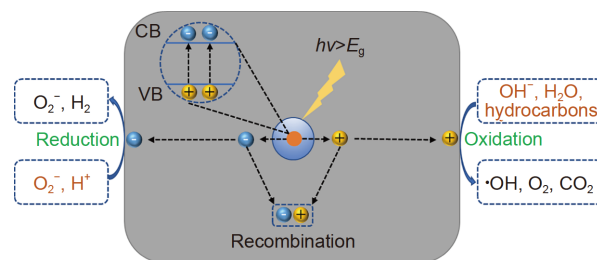


图2 光催化反应过程示意图

Figure 2 Schematic illustration of basic reaction mechanism of photocatalytic process

VOCs光催化降解反应的认识,而且能指导我们筛选和构建先进的高性能催化剂,具有较高的经济和环保意义.由于光催化降解反应一般发生在催化剂表面,所以研究者建立了原位红外监测系统(图S1),全程考察催化剂表面官能团的变化情况,分析参与反应的官能团种类,推测可能的降解途径^[28-31].当Cl-VOCs在催化剂表面达到吸附平衡以后,开启光源,计时反应,同时,定时采集红外光谱.基于对原有峰和新成峰的归属和变化分析,推测降解途径.如图S1(f)所示,吸附在催化剂表面的Cl-VOCs分子被亲核取代,C-Cl键断裂,Cl原子被羟基物种取代,生成苯酚类物质.苯酚类物质被活性物种氧化,变成醌类物质.紧接着,醌类物质进一步被氧化分解,开环生成羧酸类物质.最后,羧酸类物质被矿化,生成 CO_2 和 H_2O ^[32-34].

1.2 Cl-VOCs光催化剂

Cl-VOCs光催化降解技术发展的核心是高性能光催化剂的开发.经过近年来的快速发展,研究者制备了大量的光催化剂,包括贵金属基催化剂、过渡金属基催化剂、非金属催化剂以及复合催化剂等.目前,催化剂的开发主要集中于改变材料的能带结构,加快光生载流子分离,进而最终增强光量子利用率.其中,过渡金属基催化剂因其超高的性价比而备受青睐,研究者围绕其开展了大量的研究,如表1所示.

1.2.1 钛基光催化剂

二氧化钛(TiO_2)基催化剂是Cl-VOCs光催化降解领域研究较早、应用较广的一类光催化剂.目前 TiO_2 基光催化剂存在的问题主要是光能利用率比较低.本研究组^[35]在钛片上成功制备了 TiO_2 纳米管阵列,该阵列均匀有序、比较稳定、不易脱落.同时,高比表面积和有序的孔道结构使其传质效率显著增强.与普通的薄膜结构相比,该阵列管结构的活性显著增加,表现出

表 1 不同催化剂的Cl-VOCs光催化性能^{a)}

Table 1 Cl-VOCs photocatalytic properties of different catalysts

催化剂种类	催化剂用量(g)	光源/波长	Cl-VOCs种类/浓度	反应时间(h)	光催化降解效率(%)	文献
TiO ₂ 纳米管阵列	—	高压汞灯/365 nm	对氯苯酚/20 mg/L	3	95	[35]
Cu ₂ O/TiO ₂	—	300 W高压汞灯/365 nm	对氯苯酚/20 mg/L	2	82	[36]
ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	—	500 W氙灯/420~600 nm	对氯苯酚/20 mg/L	5	99	[37]
Mn _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄ /TiO ₂	—	500 W氙灯	2,4-二氯苯酚/20 mg/L	2	99	[38]
CuInS ₂ /TiO ₂	—	500 W氙灯/420~800 nm	邻氯苯酚/20 mg/L	3	82	[39]
AgInS ₂ /TiO ₂	0.03	500 W氙灯/420~800 nm	邻二氯苯/38 μL/L	8	50	[40]
双壳ZnFe ₂ O ₄ 空心微球	0.01	500 W氙灯/>400 nm	邻二氯苯/38 μL/L	7	74	[41]
C、N共掺杂卵黄壳结构ZnFe ₂ O ₄	0.03	500 W氙灯/>400 nm	邻二氯苯/38 μL/L	8	60	[42]
NCDs/卵黄壳ZnFe ₂ O ₄	0.03	500 W氙灯/>400 nm	邻二氯苯/38 μL/L	7	74	[28]
ZnFe ₂ O ₄ /RGO	0.08	500 W氙灯/>420 nm	对氯苯酚10 mg/L	2	91	[43]
RGO/CoFe ₂ O ₄ /Ag	0.01	500 W氙灯/>400 nm	短链氯化石蜡/63 μL/L	12	92	[44]
ZnFe ₂ O ₄ /In ₂ O ₃	0.03	500 W氙灯/>400 nm	邻二氯苯/33 μL/L	8	69	[48]
In ₂ S ₃ /In ₂ O ₃	0.03	500 W氙灯/>400 nm	邻二氯苯/42 μL/L	8	78	[33]
In ₂ O ₃ @PANI	0.03	500 W氙灯/>400 nm	邻二氯苯/42 μL/L	8	83	[32]
β-Bi ₂ O ₃ /BiVO ₄	0.02	500 W氙灯/>400 nm	邻二氯苯/19 μL/L	6	70	[50]
V ₂ O ₅ 空心微米球	0.02	500 W氙灯/>400 nm	邻二氯苯/42 μL/L	7	45	[52]

a) “—”表示没有相应的数据

优异的对氯苯酚光催化降解性能。同时,为了进一步加快对光生载流子的分离,利用制备异质结的策略,将与TiO₂能带结构不同的氧化亚铜(Cu₂O)包覆到TiO₂纳米阵列管上^[36]。负载后的Cu₂O/TiO₂催化剂 E_g 减小,在可见光条件下表现出很好的性能。相比于TiO₂粉末和TiO₂纳米阵列管,复合材料的光电压和对氯苯酚的光催化降解效率显著增大。

为了进一步增强复合半导体催化剂的分散度,本研究组^[37]提出一种新的阴极电沉积退火方法,制备了铁酸锌(ZnFe₂O₄)/TiO₂复合催化剂。ZnFe₂O₄粒径较小,在TiO₂阵列上均匀分布,形成了大面积的异质结界面,使得光生电子和空穴的迁移速率显著加快。在此基础上,利用金属元素掺杂的策略,向ZnFe₂O₄尖晶石中引入锰(Mn)元素,通过阳极氧化-超声辅助浸渍沉积技术,制备了一种新型铁酸锌锰(Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄)/TiO₂复合催化剂。Mn元素的掺杂,拓宽了入射光吸收范围、增强了光生电流密度,进而表现出更优的Cl-VOCs光催化降解性能^[38]。

同时,为了扩展TiO₂纳米管阵列基异质结复合材料的类型,本研究组^[39]也进行了大量的尝试。比如将 E_g 较小(1.50 eV)的硫铟铜(CuInS₂)作为改性剂,制备了n-n

型CuInS₂/TiO₂异质结结构。CuInS₂的禁带宽度大小适合对太阳光量子的吸收和光生电子、空穴的富集,使得邻氯代苯酚的光催化响应显著增加。在此基础上,进一步扩展三元硫属化合物的范围,利用银(Ag)代替CuInS₂中的Cu,制备了新型的AgInS₂/TiO₂异质结。通过理论计算发现,AgInS₂的晶胞结构有利于形成偶极矩,加快光生电子和空穴的分离^[40]。

1.2.2 铁基光催化剂

尖晶石ZnFe₂O₄是一种多功能的半导体材料,具有良好的光催化性能。Zn²⁺和Fe³⁺离子分别占据四面体位及八面体位且可以互相置换,该独特结构可以加速光生电荷的分离。ZnFe₂O₄的光吸收范围很宽,特别是在可见光范围内的光吸收较强,甚至连700 nm左右的光都能有效地将其激发。为了提高其光能利用率,本研究组^[41]从形貌控制着手,利用自模板溶剂热法制备了双壳ZnFe₂O₄空心微球,通过改变煅烧温度及升温速率来精确调节其内部结构。双层空心结构具有较高的比表面积和丰富的孔道结构,光线在催化剂内部进行多重散射,使得催化剂对光的吸收效率增大,同时该结构利于气态Cl-VOCs的扩散传质,从而增强催化剂的光催化活性,室温条件下可见光照射7 h后气相邻二氯苯的降

解效率高达73.9%。

Cl-VOCs的光催化降解主要为表面反应,因此,催化剂的活性受材料表面物理化学性质的影响较大。半导体晶体的不同晶面表现出的物理化学性质不同,使得不同晶面的光响应性能也不同。同时,由于各个晶面之间暴露的原子种类及排布不同,对小分子物种吸附活化的能力也不同,导致半导体光催化性能存在差异。基于此,本研究组^[25]通过水热法制备了一系列不同晶面暴露的 ZnFe_2O_4 纳米颗粒,考察不同晶面暴露对其光催化性能的影响。结果发现(001)和(111)晶面共同暴露的切角八面体 ZnFe_2O_4 纳米颗粒光催化活性最佳,相较于单一晶面暴露,该催化剂在动力学反应速率方面分别增强了1.32和1.51倍。(001)与(111)晶面之间能够形成表面晶面节,光生电子和空穴能够在晶面节之间快速地转移,改善催化剂的光催化降解性能。

基于元素掺杂的策略,向 ZnFe_2O_4 材料中同时引入非金属的碳(C)、氮(N),利用溶剂热法制备C、N共掺杂卵黄壳结构 ZnFe_2O_4 催化剂^[42]。C、N元素的掺杂在 ZnFe_2O_4 晶体中引入了丰富的缺陷,C、N的电负性与O的电负性不同,在材料中产生局域化电子态,使得 ZnFe_2O_4 材料对入射光的吸收性能增强。同时,光生电荷和空穴的复合速率减小,显著增强了对气相邻二氯苯的光催化降解性能。

此外,制备多元复合型催化剂也是一种应用较为广泛的策略。本研究组^[28]采用分步水热法制备了氮掺杂碳量子点(CDs)修饰的卵黄壳 ZnFe_2O_4 复合光催化剂。小尺寸零维纳米CDs作为碳材料家族中的重要成员,具有 π 键共轭结构,是良好的电子传输体和储蓄体。同时,由于量子尺寸效应,CDs的光学性质较为独特,表现出转换光致发光的能力。因此,将CDs修饰于 ZnFe_2O_4 材料表面不会破坏材料内部的多重散射结构,并且CDs与 ZnFe_2O_4 材料晶面之间形成了丰富的异质结界面。受CDs强电子捕获性能的影响, ZnFe_2O_4 材料光生载流子能够快速分离,同时,CDs对绝大多数Cl-VOCs具有良好的吸附性能。因此,实验条件下气相邻二氯苯的降解率可达74%。同理,将 ZnFe_2O_4 材料均匀负载于还原氧化石墨烯(RGO)表面,得到了一种新型石墨烯负载尖晶石的多孔复合材料^[43]。 ZnFe_2O_4 与石墨烯片层之间形成了致密的界面结构。基于石墨烯基复合材料的高电子迁移率以及多孔结构的特点,光生电荷得以快速分离转移。

利用钴(Co)代替 ZnFe_2O_4 中的Zn,得到铁酸钴

(CoFe_2O_4)催化剂,这类催化剂拥有合适的禁带宽度及良好的可见光响应性能。为了进一步增强其光催化活性,采用共沉淀法和紫外光原位还原法,制备了三元复合纳米材料 $\text{RGO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ ^[44]。贵金属Ag与 CoFe_2O_4 半导体之间可产生限域表面等离子体激元共振效应,产生局部电场,同时RGO具有优良的导电性,二者协同加速光生电荷的迁移。其对短链氯化石蜡的催化降解活性明显高于工业二氧化钛。

此外,采用多巴胺自聚合的方法,先将多巴胺聚合负载到 Fe_2O_3 的表面,聚多巴胺表面含有大量的官能团,能有效地固定Ag纳米颗粒,最终制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PDA}-\text{Ag}$ 复合催化剂^[45]。其光生电荷在瞬态光电电压信号下具有较长的寿命,有利于光催化性能的增强,该复合催化剂表现出比 Fe_2O_3 高2.9倍的光催化活性。

1.2.3 铟基光催化剂

氧化铟(In_2O_3)的晶体结构多变、形貌多样、性质稳定,被认为是有潜力的一类光催化剂^[46]。但是, In_2O_3 所需的光激发能量较高,在可见光条件下的活性有待提高^[47]。 ZnFe_2O_4 是一种良好的光敏材料,将其引入到 In_2O_3 催化剂中制备异质结,理论上可以优化其催化活性。因此,本研究组^[48]通过半导体复合的手段制备了 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合纳米异质结,该复合材料为II型异质结结构。结果发现, ZnFe_2O_4 均匀地分散在 In_2O_3 材料表面,并未完全包覆,不会阻碍 In_2O_3 对光的吸收。这种异质结结构能最大程度地发挥二者的协同作用,增强光催化活性。

利用原位阴离子交换法可将 In_2O_3 晶格中的部分O用S取代形成(硫化铟) In_2S_3 ,原位生成的 In_2S_3 纳米薄片均匀地组装在 In_2O_3 微流动器上,形成均匀的微米花形异质结^[33]。首先这种自掺杂方式制备的 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ 异质结相容性比较好,异质结的界面比较大。其次,微米花结构带来了很大的比表面积和活性位点。因此, $\text{In}_2\text{S}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ 异质结微米花材料光催化降解邻二氯苯的性能显著高于 In_2O_3 和 $\text{TiO}_2(\text{P}25)$ 。

导电聚合物具有优异的电荷传输速率,将导电聚合物聚苯胺(PANI)引入 In_2O_3 材料,形成的复合材料理论上光催化性能会有很大的增强。因此,本研究组^[32]制备了 $\text{In}_2\text{O}_3@\text{PANI}$ 核壳异质结材料。结果发现,PANI与 In_2O_3 之间的异质结结构有利于光生电子的快速转移。由于PANI的引入,使得光生载流子的寿命显著增长,最长可达8.14 μs 。在反应条件下,其对气相邻二氯苯的降解率可达82.6%。

1.2.4 其他光催化剂

钨酸铋(BiVO_4)为层状结构, E_g 为2.4 eV, 其晶体为单斜晶型^[49]. 纯 BiVO_4 晶体的光生载流子的迁移较慢, 使其光量子利用率较小, 因此, 需对其进行进一步改性. 氧化铋(Bi_2O_3)的晶相丰富, 禁带宽度为2.0~3.9 eV, 是一种理想的 BiVO_4 改性材料. 本研究组^[50]基于制备纳米异质结的策略, 制备了 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 修饰的 BiVO_4 p-n异质结材料. 研究发现, BiVO_4 椭球体、 BiVO_4 纳米晶和 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$ 复合材料的邻二氯苯催化转化率分别为46%、52%和70%.

五氧化二钒(V_2O_5)同样也具有层状结构, 同时V元素价态较多, 因此具有优异的氧化还原性能^[51]. 本研究组^[52]基于形貌控制策略, 制备了海胆状空心微米球结构的介孔材料, 其比表面积大, 暴露出丰富的反应位点. 能带结构计算证明, V_2O_5 的禁带较窄, 所需激发能较小, 因此对可见光具有很好的吸收. 反应条件下, 海胆状 V_2O_5 空心微米球材料在7 h内对邻二氯苯的光催化降解效率可达45.7%, 比市售的 V_2O_5 催化剂和 V_2O_5 颗粒的降解率高很多.

目前, 虽然研究者在Cl-VOCs光催化降解领域投入的工作较多, 也取得了很大的进展. 但是, 在实际应用中, 光催化技术也不可避免地存在着一些缺点和难点, 严重限制了其发展. 比如: (1) 大多数光催化剂的禁带宽度较大, 对可见光的吸收性能较差; (2) 光生电子和空穴在传输过程中容易发生复合, 并无实质性的参与反应, 导致光能利用率较低; (3) Cl-VOCs在降解过程中, 一些中间产物在催化剂表面累积, 导致催化剂失活. 同时, 在降解过程中, 会产生大量的氯离子, 使催化剂中毒; (4) Cl-VOCs的光催化降解反应主要发生在催化剂表面, 特别是气固相反应, Cl-VOCs必须要吸附到催化剂上才能发生反应, 但是, 大部分光催化剂对Cl-VOCs的吸附性能较差, 导致光催化效率降低; (5) 光催化需要解决透光度的问题, 任何不利于光线透过的因素, 均会影响光催化效果; (6) 目前使用的催化剂多为纳米催化剂, 回收困难, 导致工艺成本较高. 因此, 在后期实际工艺开发过程中, 需要集中针对这些缺陷进行改善.

从催化剂角度, 首先需要提升其光催化性能. 尝试调整催化剂的物理化学性质, 如改变材料的颜色、调节晶体晶面、改变材料形貌等, 进而改变光谱响应范围、光生载流子的迁移速率, 同时暴露更多活性位点、加快反应物的传输效率^[53-56]. 其次, 也可以尝试多

种催化剂或载体的复合, 构建空间异质结结构^[57-63], 光生电子和空穴会在两类材料之间发生迁移, 加快其分离. 最后, 通过元素掺杂, 调整带隙宽度, 进而改善光催化剂的电子属性^[28,64]. 元素掺杂包含自掺杂、金属离子掺杂和非金属离子掺杂. 自掺杂是指在没有添加其他金属或非金属元素的情况下, 通过调整化学计量比而产生晶格氧空位. 晶格氧位于材料导带的下面, 其吸收可见光后将捕获的电子激发到材料表面而参与反应. 金属离子掺杂是将金属离子嵌入材料的带隙中, 这种方法可以有效地降低 E_g 值, 进而减小激发能, 扩展吸光范围^[65-67]. 非金属离子掺杂是将其他非金属原子掺杂到催化剂中, 通常情况下掺杂的是比氧电负性更低的非金属, 会使得 E_g 减小, 进而拓宽对入射光的吸收范围^[68]. 在此基础上, 开发新型的催化剂载体以及催化剂制备工艺, 在不影响催化效率的前提下, 使得催化剂组装成宏观尺度的块体材料, 方便催化剂的回收.

2 Cl-VOCs的电催化还原脱氯

Cl-VOCs的高毒性大多来源于Cl官能团, 因此, 如果能有效地脱除Cl官能团, 将会使其毒性大大降低^[69-71]. 同时, 脱氯后的产物可以回收利用, 具有较高的经济价值. 因此, 近年来, 还原脱氯法逐渐成为备受关注的Cl-VOCs解毒技术之一^[72]. 由于C-Cl键比较稳定, 断键所需的还原电位较高, 导致光催化还原的效率比较低^[73,74], 因此, 目前的还原脱氯以电催化为主^[75]. 电催化还原脱氯技术仅使用电子作为清洁的还原剂, 实现C-Cl键的断裂, 因此其处理过程环境友好. 电催化还原可以根据不同Cl-VOCs分子的还原电位来确定电极电势, 因此, 能够实现绝大多数Cl-VOCs的高效还原. 同时, 电催化还原技术反应条件温和、能耗低、底物局限性小. 此外, 电催化还原脱氯可以作为一种预处理方法, 与其他方法联用, 如高级氧化法或生物降解法, 以实现Cl-VOCs的完全矿化. 在此背景下, 研究者在Cl-VOCs的电催化还原脱氯方面开展了大量的工作, 在性能和机理方面均取得了较大的研究进展. 但是, Cl-VOCs的电催化还原脱氯技术目前仍处于基础理论研究, 实际应用工艺还需后期深入研究开发.

Cl-VOCs的电催化还原脱氯在水溶液和非水溶液的电解液中均可进行, 通常为了降低反应体系的成本及对环境的污染, 电解液溶剂的第一选择是水溶液. 但是, 由于C-Cl键的还原电位比较高, 导致Cl-VOCs的电催化还原脱氯反应需要在较高的电势下才能进行, 如

果在水溶液中反应的话,高电压会导致剧烈的产氢副反应,使得电流效率显著减小.因此,为了抑制产氢副反应,一些研究就选择弱质子的有机溶剂作为电解液.目前,电催化脱氯研究较多的包括多氯代烷烃、多氯代烯烃以及多氯代芳香基化合物等.其中,多氯代烷烃和多氯代烯烃在水中的溶解度较小,因此适用于在非水溶剂中进行.而水溶性较高的多氯代芳香基化合物一般在水溶液中进行.

CI-VOCs的电催化还原脱氯适用于水体和大气中的CI-VOCs污染治理.水体和大气中的CI-VOCs浓度比较低,因此在电催化脱氯之前,需先将CI-VOCs污染物进行富集,但由于水体和大气巨大的体量,使得CI-VOCs的富集一直都是一个难点.目前,对于水体中的CI-VOCs污染,通常采用高性能的吸附剂对CI-VOCs进行选择吸附,富集以后进行反应.因此,也有很多研究尝试提高电催化剂的吸附性能,以提高其电催化还原效率.比如碳基催化剂,其比表面积较大,对大多数CI-VOCs具有优异的吸附性能,而且,其导电性较好,是一种理想的电催化剂或者催化剂载体.对于大气中的CI-VOCs污染,常用的方法是利用电解液进行吸收.

电催化还原脱氯技术对环境产生的二次污染较小,是一种经济环保的CI-VOCs污染处理方法.首先,体系中溶剂消耗较小,并可以长时间重复使用,因此产生的废液较少.其次,电催化还原脱氯的目的是将CI-VOCs转化为低毒的物质加以回收利用.因此,如果溶剂为水溶液时,可以利用溶剂萃取法回收高浓度的有机组分,然后作为化工废水进入污水处理厂.如果溶剂为非水溶液时,一般多采用蒸馏等方法将产物和溶剂分离,溶剂继续回收使用.

根据所涉及的还原剂不同,电化学还原脱氯技术一般分为直接法和间接法.CI-VOCs的直接电化学还原脱氯研究已有数十年,其脱氯机理与CI-VOCs的分子结构、溶剂条件以及阴极材料有关^[76].一般来说,多氯代甲烷的还原主要遵循顺序加氢脱氯机制,多氯代乙烷的还原是通过顺序加氢脱氯机制或 β -消除机制,这主要取决于分子结构.多氯代乙烯的电催化还原路径与多氯代乙烷的还原路径相似,但脱氯产物不同.然而,电解结果表明,在非质子条件下,脱氯反应机制变得比较复杂,一些副反应,如脱氯化氢等,可以与CI-VOCs还原中的主要路线产生较大竞争^[77].电催化加氢脱氯作为另一种有前途的电化学还原方法,也引起了世界范围内的广泛关注.电催化加氢脱氯是一种间接

的、以原子氢为还原剂的方法.该方法多适用于水溶性较高的CI-VOCs,如氯代芳香基化合物等^[78].

2.1 CI-VOCs电催化脱氯的电子转移机制

CI-VOCs还原脱氯反应被认为是一种解离电子转移过程,电子转移的结果是C-Cl键的断裂.根据电子转移和C-Cl键断裂的顺序,可以将电子转移到CI-VOCs的机制分为两种,即逐步解离电子转移机制和协同电子转移机制^[79].逐步解离电子转移机制,也称为外层电子转移机制,反应物接受电子,形成自由基负离子,然后,C-Cl断裂.而在协同解离电子转移机制中,电子转移和键断裂同时发生^[80].分析电子转移机理,对了解电催化脱氯反应的还原机制和确定电催化脱氯反应的限速步骤具有重要意义.

通常情况,饱和CI-VOCs的第一次电子转移直接引发了C-Cl键断裂,与脱除一个氯离子形成自由基中间体相一致^[81].对于不饱和CI-VOCs,比如多氯代乙烯,解离电子转移机制变得有点模糊,脱氯反应受到协同路径的电子转移机制或者是逐步方式下的外层电子转移机制的动力学控制.初始电子转移到多氯代烯烃是反应的控速步骤,然后,通过逐步反应生成自由基负离子,如图3所示^[80,82].值得注意的是,生成的自由基中间体的还原电位通常比含氯反应物的还原电位更正,从而引发第二电子转移,形成负碳离子.此负碳离子中间体可能发生质子化作用或 β -消除过程,主要取决于溶剂条件和分子结构.因此,无论发生何种类型的电子转移机制,一般来说,在CI-VOCs电化学还原的第一阶段,均发生的是双电子转移过程.

在电极反应中,传递系数 α 可以作为区分两种不同电子转移机制的判断标准^[83].对于CI-VOCs的电化学还原,当 $\alpha < 0.35$ 时,遵循的是协同电子转移机制,比如说饱和CI-VOCs;当 $\alpha > 0.5$ 时,遵循的是逐步电子转移机

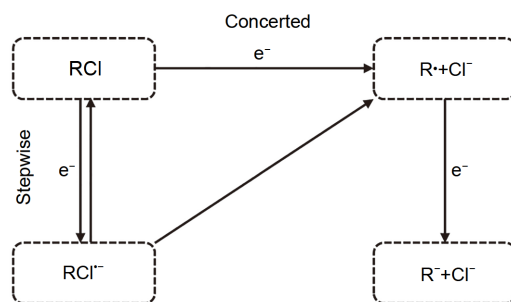


图3 CI-VOCs的解离电子转移机制^[82]
Figure 3 Dissociative electron transfer mechanisms of CI-VOCs^[82]

制, 并且断键步骤为反应的控速步骤; 而当 $0.4 < \alpha < 0.5$ 时, 是分步转移机制, 其中电子转移过程为速率决定步骤, 比如不饱和Cl-VOCs.

2.2 Cl-VOCs的电催化还原机制

不同类型Cl-VOCs电催化还原的循环伏安曲线如图S2所示, 偕氯代烃的还原脱氯反应可能主要通过逐步的加氢脱氯途径, 每一步中消除一个氯离子, 直到所有的氯离子消除完毕, 得到最终的烃类产物. 与偕氯代烃不同, 邻氯代烃的电催化还原主要是通过 β -消除反应去除相邻的两个氯原子, 形成双键或三键产物^[82,84].

峰电位是Cl-VOCs电催化还原反应中的一个重要参数, 它不仅提供了上述还原机理的信息, 而且反映了有机氯化物的脱氯反应活性. 研究发现, Cl-VOCs碳原子上的氯离子数量越多, 还原电位越正, 说明随着氯化程度的增加, 还原脱氯反应对热力学更有利^[85]. 此外, 还有一个非常有趣的现象, 当两个偕氯代烃含有相同数量的氯原子时, 其第一个还原峰位基本一致, 例如, 二氯甲烷与1,1-二氯乙烷、氯仿和1,1,1-三氯乙烷. 对于两个含有相同数量氯原子的Cl-VOCs, 至少其中一个为邻Cl-VOCs, 比如1,1-二氯乙烷 vs. 1,2-二氯乙烷, 其中 α -氯原子数量较多的分子更易脱氯^[86]. 此外, 含双键的Cl-VOCs比单键Cl-VOCs更有利于脱氯反应. 然而, 相比于 α -氯原子的效果, 双键的增强效应较弱. 这种现象可能是由分子结构对自由基稳定性的影响造成的. α -氯原子的增多使得C-Cl键的强度降低, 并且一定程度上通过 π 键使得中间体的稳定性增大, 同时, 也在一定程度上是因为自由基和氯原子之间的距离更长. 值得注意的是, 尽管引入双键使得C-Cl键的解离能显著增强, 但在热力学上更有利于脱氯反应. 可能主要是由于 π -轨道效应使得产生的自由基更稳定. 与协同解离电子转移机制的氯代烷烃不同, 氯代烯烃的第一次氯离子消除遵循逐步解离电子转移机制, 同时产生自由基负离子中间体. 因此, 氯代烯烃的还原电位主要是由自由基负离子形成的热力学支配的, 其中, 电子转移动力学在C-Cl键断裂过程中占主导地位, 是速率决定步骤, 导致他们的还原电位比饱和的Cl-VOCs还原电位更小, 但是比含有 α -氯原子的Cl-VOCs还原电位更负^[87]. 一般来说, 化学基团对Cl-VOCs电催化还原脱氯活性的促进效果顺序如下: 烷基 < β -氯原子 < 双键 < α -氯原子.

Cl-VOCs的电化学还原脱氯机理主要取决于其分子结构和溶剂条件. 一个好的质子供体不仅有利于质

子化反应的发生, 还可以促进Cl-VOCs还原电位的正移, 主要是由于其对电极活性位点的再生作用^[88]. 值得注意的是, 通过对催化剂的性质和结构的改变, 虽然可以显著提高Cl-VOCs的电还原脱氯反应活性, 但并不会改变还原机理.

2.3 Cl-VOCs电催化剂

电催化剂的性质对Cl-VOCs电催化还原脱氯性能至关重要, 不仅可以通过改变反应的还原电位、传质速率、电子传递效率等而改变反应速率, 还可以通过改变结合能以及反应能垒等, 调节产物选择性. 因此, 开发高性能的电极催化剂是Cl-VOCs电催化脱氯转化的重点. 近些年, 研究者开发了多种多样的金属基电催化剂(金属单质、合金以及单原子催化剂等)^[84,89-91]、非金属电催化剂(如碳材料等)^[92]以及复合电催化剂, 如表2所示.

2.3.1 金属基电催化剂

金属基电催化剂是研究最早、应用最广的一类电极材料. Huang等人^[84]考察了几种金属在二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中对聚氯乙烷还原脱氯的电催化性能. 根据对聚氯乙烷的平均电催化活性对电极材料进行了排序, 依次为: Ag, Cu, Au > Pd, Pt, Ni >> Fe, Pb, Zn. 负载在不同支撑材料上的Pd纳米颗粒对各种芳基氯化物表现出优异的电催化加氢脱氯性能, 其中(111)面被认为是触发还原脱氯反应的高活性面^[93]. 在此基础上, 研究者对金属单质电催化剂进行了一系列研究^[91,94,95], 均发现其具有优异的Cl-VOCs电催化还原脱氯活性. 然而, 金属单质电极在催化效率和产物选择性上有待进一步提高. 因此, 研究者结合不同金属的优点, 开发了大量的合金电催化剂^[90,96-98]. 其中, 由于Pd优异的催化性能, 基于Pd构建的合金催化剂被大量报道. 比如, Ball等人^[97]将AgPd双金属纳米颗粒负载到SiO₂、TiO₂以及C骨架上, 制备了AgPd/SiO₂、AgPd/TiO₂和AgPd/C电催化剂, 并将其用于1,2-二氯乙烷的电催化还原脱氯. 结果发现三种催化剂均表现出较好的电催化还原活性, 但是AgPd/TiO₂的乙烯选择性最好, 达到了97%. 同时发现, Ag和Pd以及与载体的结合方式对产物的选择性具有很大的影响.

单原子催化剂自面世以来, 就因其优异的催化活性而备受关注, 被认为是最有前景的贵金属催化剂的替代品, 被广泛应用于各个催化领域. 本研究组^[99]在近期的研究中, 利用模板诱导聚合法结合冷冻干燥和高

表2 不同催化剂的Cl-VOCs电催化脱氯性能^{a)}

Table 2 Cl-VOCs electrocatalytic dechlorination properties of different catalysts

催化剂种类	催化剂用量	电压(V)	Cl-VOCs种类/浓度(总量)	反应时间(h)	电催化脱氯效率(%)	文献
银电极	—	-2.26	1,1,1-三氯乙烷/10 mmol/L	—	97	[84]
Ag/Pd合金纳米颗粒	4.0 mg	-0.70	2,4-二氯苯酚/0.31 mmol/L	4	88	[90]
铋电极	1.77 mm ²	-1.4	氯乙酰氨/流动相	1.5	96	[91]
银电极	—	-1.80	对氯硝基苯/10 mmol/L	—	90	[94]
PdFe纳米颗粒/碳气凝胶	4 cm ²	-2.5	3-氯苯酚/50 ppm	6	100	[98]
单原子Fe-N-C	1 mg	-2.75	1,2-二氯乙烷/0.1 mol/L	1	—	[99]
颗粒活性炭	8.0 g	-0.77	溴甲烷/5 μ mol	30	>80	[69]
颗粒活性炭/碳布	1.0 g	-1.0	溴甲烷/0.3 g	15	96	[71]
N掺杂炭	2 mg	-2.75	1,2-二氯乙烷/0.1 mol/L	1	—	[101]

a) “—”表示没有相应的数据

温热处理制备了超薄Fe-N-C型单原子催化剂,该催化剂表现出优异的1,2-二氯乙烷电催化还原脱氯活性和乙烯选择性(图4),甚至优于市售20% Pt-C催化剂。同样,Xu等人^[72]发现单原子Ni-N-C材料也是一类高效的电催化还原脱氯催化剂,其对氯乙酸的催化活性比目前常用的Pd和Ag催化剂都高,并且在酸性、中性以及碱

性条件下的均能保持较高的脱氯效率。

2.3.2 非金属电催化剂

与金属催化剂相比,非金属催化剂来源广泛,成本较低,具有较高的实际应用前景。特别是碳材料,具有良好的导电性,是一类理想的电极材料。目前,碳材料作为电催化剂用于Cl-VOCs电催化还原脱氯的研究已

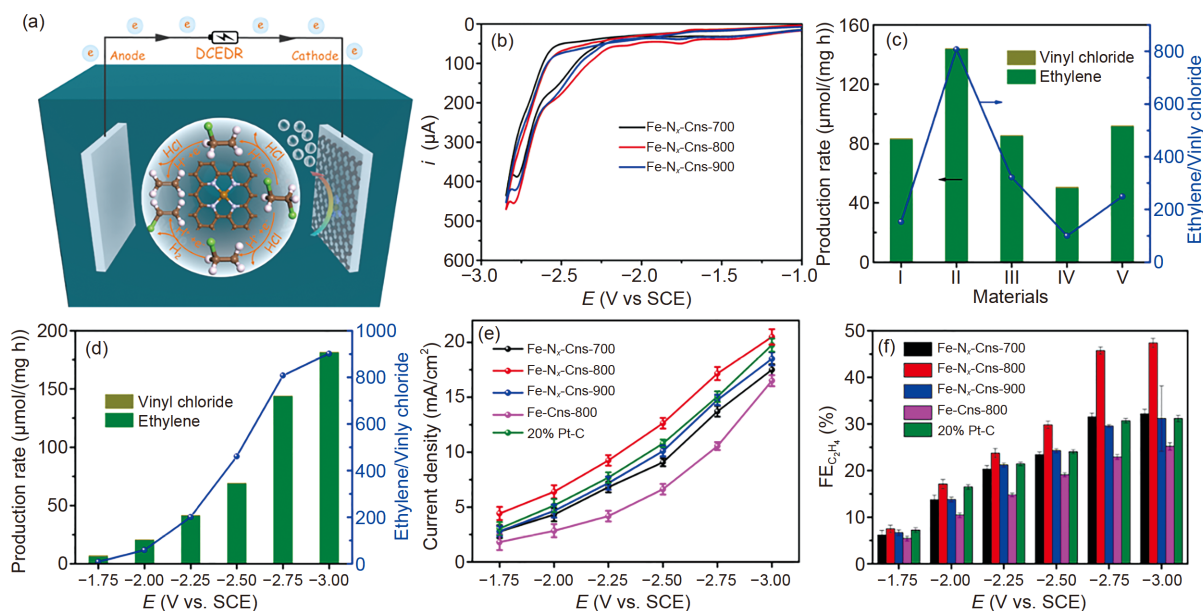


图4 超薄Fe-N-C单原子催化剂电催化1,2-二氯乙烷脱氯性能。(a) 1,2-二氯乙烷的脱氯反应示意图;(b) Fe-N_x-Cns电催化剂的循环伏安曲线;(c) Fe-N_x-Cns-700(I), Fe-N_x-Cns-800(II), Fe-N_x-Cns-900(III), Fe-Cns-800(IV)和20% Pt-C(V)电催化剂在-2.75 V(vs. SCE)下的产率和选择性;(d) Fe-N_x-Cns-800在不同电压下的产率和选择性;不同材料的电流密度(e)和法拉第电流效率(f)^[99]

Figure 4 Electrochemical dechlorination of 1, 2-dichloroethane on ultra-thin Fe-N-C single-atom catalyst. (a) Schematic illustration for the dechlorination reaction of 1, 2-dichloroethane. (b) Cyclic voltammetry curves of Fe-N_x-Cns. (c) Production rate and selectivity of Fe-N_x-Cns-700 (I), Fe-N_x-Cns-800 (II), Fe-N_x-Cns-900 (III), Fe-Cns-800 (IV) and 20% Pt-C (V) catalysts at -2.75 V (vs. SCE). (d) Production rate and selectivity of Fe-N_x-Cns-800 under different potentials. Current density (e) and ethylene Faradaic efficiency of different catalysts (f)^[99]

有一些报道,取得了一系列的研究成果^[69,71,100,101]。其中, Mitch课题组^[69,71]研究了活性炭的电催化还原脱氯性能,发现活性炭材料的导电性良好、电子传递速率快,同时其具有较高的比表面积,对Cl-VOCs分子具有很强的吸附富集能力。为了进一步提升其催化性能,他们将活性炭均匀地负载到碳纤维布上,结合了碳纤维的优良导电性和活性炭的超高吸附性,其对溴甲烷的脱溴效率达到96%以上。

然而,由于碳材料本身的性质,使得其本征的催化活性有限,因此,如何进一步提升碳基催化剂的催化活性成为该领域的一个重点。在众多的方法中,杂原子掺杂能够显著地改变碳材料表面的电子云结构,使得电子云分布不均匀,进而向材料中引入活性中心,使得碳材料的催化活性显著提升。特别是氮(N)掺杂碳材料,如N掺杂石墨烯、N掺杂碳纳米管、N掺杂碳纤维、N掺杂纳米金刚石以及N掺杂导电聚合物等,被广泛应用于电催化的各个领域。本课题组^[101]以活性炭为载体,利用多巴胺原位聚合沉积反应,制备了一系列表面氮掺杂炭材料用于1,2-二氯乙烷的电催化还原脱氯。结果发现, N掺杂能显著提升碳材料的电催化活性以及产物

的乙烯选择性。在此基础上,通过H₂-程序升温还原(TPR)后处理及X射线光电子能谱(XPS)分析,考察了催化活性及产物选择性与吡啶N、吡咯N、石墨N和氧化N含量的显著性关系,发现氧化N可能是氮掺杂炭材料电催化1,2-二氯乙烷脱氯产乙烯的主要活性位点。如图5所示,经理论计算验证后发现,氧化N位点产乙烯的能垒最小为1.86 eV,吡咯N位点脱氯产氯乙烯的能垒最小为2.30 eV,证明氧化N是产乙烯的活性位点,并且反应中乙烯的选择性远大于氯乙烯的选择性。

近年来, Cl-VOCs的电催化还原脱氯方面取得了较大的研究进展,已经可以实现高效彻底的还原脱氯反应。但是,由于Cl-VOCs的电催化还原技术的起步比光催化技术较晚,并且发展过程比较缓慢,导致其在实际生产应用中仍然面临着几个比较大的挑战。比如: (1) C-Cl键比较稳定,导致其过电位比较大,能源消耗较大,因此探索对Cl-VOCs具有低过电位和高吸附亲和性的高性能催化剂是Cl-VOCs电催化脱氯的关键; (2) 当电解液为水溶液时,其产氢副反应的影响比较大,但是当电解液有弱质子的有机溶剂时,成本相应升高; (3) 基于Cl-VOCs物质的分子结构去预测其反应的电子转

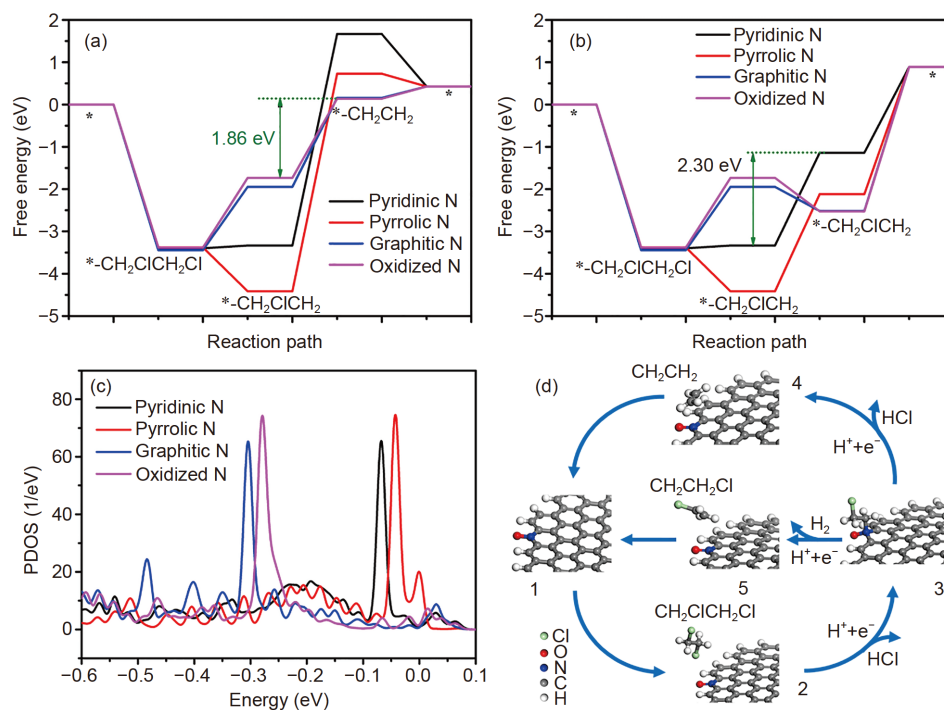


图5 氮掺杂碳材料电催化1,2-二氯乙烷脱氯反应的理论计算结果. 1,2-二氯乙烷脱氯反应的能垒图: (a) 乙烯; (b) 氯乙烯; (c) 表面N掺杂碳材料的分波态密度(PDOS)图; (d) 1,2-二氯乙烷在活性中心氧化N位点催化脱氯反应过程示意图^[101]

Figure 5 Theoretical calculation results of 1,2-dichloroethane dechlorination catalyzed by N-doped carbon materials. Calculated energy profile for the dechlorination of 1,2-dichloroethane into (a) ethylene and (b) vinyl chloride; (c) calculated PDOS plots of surface N doped carbon material; and (d) illustration of 1,2-dichloroethane dechlorination mechanism on the oxidized N site^[101]

移机制比较困难,需要通过对大量物质的研究,总结分析电催化和Cl-VOCs分子之间的关系;(4) Cl-VOCs分子与电极材料之间的界面行为很少被提及,界面行为的研究将有助于展示不同Cl-VOCs分子在电极材料表面吸附能的变化,以及追踪反应中间产物的种类;(5) 催化剂表面的反应活性位点的识别,为了解脱氯机理的关键信息,在未来的电还原脱氯中可以考虑将先进的表征技术和量子化学计算相结合进行研究。

3 结论及展望

Cl-VOCs毒性高、难降解,是一类典型的环境污染物。因此,长期以来,Cl-VOCs的去除一直都是环境领域的一个重要课题。在众多的技术中,光催化降解和电催化脱氯技术因其诸多优点而备受关注,是目前最有前

景的Cl-VOCs净化与转化技术。根据目前的发展现状和研究进展,建议将来的研究中可以着重从以下几方面入手:(1) 光、电催化剂是光催化降解和电催化脱氯的保障,因此,开发高性能的催化剂是Cl-VOCs净化与转化的重中之重;(2) 目前对Cl-VOCs去除反应机理还缺乏统一的认定,亟须建立实验和理论计算相结合的体系,从分子层面分析Cl-VOCs的反应机制,进而反过来指导催化剂的设计和制备;(3) Cl-VOCs在反应过程中会产生大量的有毒副产物,需采用多种策略的结合,使得转化反应更彻底,进而避免二次污染;(4) 通常在实验室条件下,许多方法只适用于一种类型的Cl-VOCs,然而,实际污染比较复杂,可能是多种Cl-VOCs和其他污染物的混合体系,需要开发多技术耦合技术,同时去除多种Cl-VOCs。

参考文献

- Justicia-Leon S D, Higgins S, Mack E E, et al. Bioaugmentation with distinct *Dehalobacter* strains achieves chloroform detoxification in microcosms. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 1851–1858
- Li B, Li L, Lin K, et al. Removal of 1,1,1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process. *Ultrason Sonochem*, 2013, 20: 855–863
- Huang B, Lei C, Wei C, et al. Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment—Sources, potential human health impacts, and current remediation technologies. *Environ Int*, 2014, 71: 118–138
- Pecoraino G, Scalici L, Avellone G, et al. Distribution of volatile organic compounds in sicilian groundwaters analysed by head space-solid phase micro extraction coupled with gas chromatography mass spectrometry (SPME/GC/MS). *Water Res*, 2008, 42: 3563–3577
- Zeng Q, Li M, Xie S H, et al. Baseline blood trihalomethanes, semen parameters and serum total testosterone: A cross-sectional study in China. *Environ Int*, 2013, 54: 134–140
- Ji L, Wang C, Ji S, et al. Mechanism of cobalamin-mediated reductive dehalogenation of chloroethylenes. *ACS Catal*, 2017, 7: 5294–5307
- He C, Cheng J, Zhang X, et al. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review based on pollutant sorts and sources. *Chem Rev*, 2019, 119: 4471–4568
- Tokumura M, Nakajima R, Znad H T, et al. Chemical absorption process for degradation of VOC gas using heterogeneous gas-liquid photocatalytic oxidation: Toluene degradation by photo-Fenton reaction. *Chemosphere*, 2008, 73: 768–775
- Ruddy E N, Carroll L A. Select the best VOC control strategy. *Chem Eng Prog*, 1993, 89: 28–35
- Shah R K, Thonon B, Benforado D M. Opportunities for heat exchanger applications in environmental systems. *Appl Thermal Eng*, 2000, 20: 631–650
- Zhang X, Gao B, Creamer A E, et al. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. *J Hazard Mater*, 2017, 338: 102–123
- Santos S, Jones K, Abdul R, et al. Treatment of wet process hardboard plant VOC emissions by a pilot scale biological system. *Biochem Eng J*, 2007, 37: 261–270
- Wang S, Ang H M, Tade M O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. *Environ Int*, 2007, 33: 694–705
- Martin E T, McGuire C M, Mubarak M S, et al. Electroreductive remediation of halogenated environmental pollutants. *Chem Rev*, 2016, 116: 15198–15234
- Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238: 37–38
- Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1976, 16: 697–701
- Paniagua C E S, Marson E O, Ricardo I A, et al. Matrix effects on the degradation of gemfibrozil, hydrochlorothiazide, and naproxen by heterogeneous photocatalysis. *J Braz Chem Soc*, 2020, 31: 1161–1169
- Hu J, Li J, Cui J, et al. Surface oxygen vacancies enriched FeOOH/Bi₂MoO₆ photocatalysis-fenton synergy degradation of organic pollutants. *J*

- [Hazard Mater](#), 2020, 384: 121399
- 19 Alonso-Vante N. Photocatalysis an enhancer of electrocatalytic process. [Curr Opin Electrochem](#), 2018, 9: 114–120
 - 20 Oller I, Fernández-Ibáñez P, Maldonado M I, et al. Solar heterogeneous and homogeneous photocatalysis as a pre-treatment option for biotreatment. [Res Chem Intermed](#), 2007, 33: 407–420
 - 21 Castellanos R M, Paulo Bassin J, Dezotti M, et al. Tube-in-tube membrane reactor for heterogeneous TiO₂ photocatalysis with radial addition of H₂O₂. [Chem Eng J](#), 2020, 395: 124998
 - 22 Yu Y, Xu W, Fang J, et al. Soft-template assisted construction of superstructure TiO₂/SiO₂/g-C₃N₄ hybrid as efficient visible-light photocatalysts to degrade berberine in seawater via an adsorption-photocatalysis synergy and mechanism insight. [Appl Catal B-Environ](#), 2020, 268: 118751
 - 23 Habisreutinger S N, Schmidt-Mende L, Stolarczyk J K. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors. [Angew Chem Int Ed](#), 2013, 52: 7372–7408
 - 24 Martin S T, Herrmann H, Choi W, et al. Time-resolved microwave conductivity. Part 1.—TiO₂ photoreactivity and size quantization. [J Chem Soc Faraday Trans](#), 1994, 90: 3315–3322
 - 25 Li J, Li X, Yin Z, et al. Synergetic effect of facet junction and specific facet activation of ZnFe₂O₄ nanoparticles on photocatalytic activity improvement. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2019, 11: 29004–29013
 - 26 Fan S, Li X, Zeng L, et al. Relationships between crystal, internal microstructures, and physicochemical properties of copper-zinc-iron multinary spinel hierarchical nano-microspheres. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2018, 10: 35919–35931
 - 27 Fan S, Li X, Tan J, et al. Enhanced photoelectrocatalytic reduction dechlorinations of PCP by Ru-Pd BQDs anchored titania NAEs composites with double schottky junctions: First-principles evidence and experimental verifications. [Appl Catal B-Environ](#), 2018, 227: 499–511
 - 28 Li J, Li X, Zeng L, et al. Functionalized nitrogen-doped carbon dot-modified yolk-shell ZnFe₂O₄ nanospheres with highly efficient light harvesting and superior catalytic activity. [Nanoscale](#), 2019, 11: 3877–3887
 - 29 Zhou Q, Zhao Q, Xiong W, et al. Hollow porous zinc cobaltate nanocubes photocatalyst derived from bimetallic zeolitic imidazolate frameworks towards enhanced gaseous toluene degradation. [J Colloid Interface Sci](#), 2018, 516: 76–85
 - 30 Mu J, Li X, Sun W, et al. Inductive effect boosting catalytic performance of advanced Fe_{1-x}V_xO₆ catalysts in low-temperature NH₃ selective catalytic reduction: Insight into the structure, interaction, and mechanisms. [ACS Catal](#), 2018, 8: 6760–6774
 - 31 Li X, Li J, Shi Y, et al. Rational design of cobalt and nitrogen co-doped carbon hollow frameworks for efficient photocatalytic degradation of gaseous toluene. [J Colloid Interface Sci](#), 2018, 528: 45–52
 - 32 Zhang F, Li X, Zhao Q, et al. High-performance In₂O₃@PANI core@shell architectures with ultralong charge carriers lifetime for photocatalytic degradation of gaseous 1,2-dichlorobenzene. [Appl Catal B-Environ](#), 2020, 263: 118278
 - 33 Zhang F, Li X, Zhao Q, et al. Facile and controllable modification of 3D In₂O₃ microflowers with In₂S₃ nanoflakes for efficient photocatalytic degradation of gaseous *ortho*-dichlorobenzene. [J Phys Chem C](#), 2016, 120: 19113–19123
 - 34 Wang X, Xiong W, Li X, et al. Fabrication of MoS₂@g-C₃N₄ core-shell nanospheres for visible light photocatalytic degradation of toluene. [J Nanopart Res](#), 2018, 20: 243
 - 35 Wang N, Li X, Wang Y, et al. Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method. [Chem Eng J](#), 2009, 146: 30–35
 - 36 Hou Y, Li X, Zou X, et al. Photoelectrocatalytic activity of a Cu₂O-loaded self-organized highly oriented TiO₂ nanotube array electrode for 4-chlorophenol degradation. [Environ Sci Technol](#), 2009, 43: 858–863
 - 37 Hou Y, Li X, Zhao Q, et al. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by ZnFe₂O₄-modified TiO₂ nanotube array electrode under visible light irradiation. [Environ Sci Technol](#), 2010, 44: 5098–5103
 - 38 Pan J, Li X, Zhao Q, et al. Construction of Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ modified TiO₂ nanotube array nanocomposite electrodes and their photoelectrocatalytic performance in the degradation of 2,4-DCP. [J Mater Chem C](#), 2015, 3: 6025–6034
 - 39 Li T T, Li X Y, Zhao Q D, et al. Fabrication of n-type CuInS₂ modified TiO₂ nanotube arrays heterostructure photoelectrode with enhanced photoelectrocatalytic properties. [Appl Catal B-Environ](#), 2014, 156: 362–370
 - 40 Liu B, Li X, Zhao Q, et al. Preparation of AgInS₂/TiO₂ composites for enhanced photocatalytic degradation of gaseous *o*-dichlorobenzene under visible light. [Appl Catal B-Environ](#), 2016, 185: 1–10
 - 41 Liu B, Li X, Zhao Q, et al. Self-templated formation of ZnFe₂O₄ double-shelled hollow microspheres for photocatalytic degradation of gaseous *o*-dichlorobenzene. [J Mater Chem A](#), 2017, 5: 8909–8915
 - 42 Li J, Li X, Chen X, et al. *In situ* construction of yolk-shell zinc ferrite with carbon and nitrogen co-doping for highly efficient solar light harvesting and improved catalytic performance. [J Colloid Interface Sci](#), 2019, 554: 91–102
 - 43 Hou Y, Li X, Zhao Q, et al. ZnFe₂O₄ multi-porous microbricks/graphene hybrid photocatalyst: Facile synthesis, improved activity and photocatalytic mechanism. [Appl Catal B-Environ](#), 2013, 142–143: 80–88
 - 44 Chen X, Zhao Q, Li X, et al. Enhanced photocatalytic activity of degrading short chain chlorinated paraffins over reduced graphene oxide/

- CoFe₂O₄/Ag nanocomposite. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 479: 89–97
- 45 Xiong W, Li X, Zhao Q, et al. Insight into the photocatalytic mineralization of short chain chlorinated paraffins boosted by polydopamine and Ag nanoparticles. *J Hazard Mater*, 2018, 359: 186–193
- 46 Liu Q, Lu W, Ma A, et al. Study of quasi-monodisperse In₂O₃ nanocrystals: Synthesis and optical determination. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 5276–5277
- 47 Li X, Zhang P, Jin L, et al. Efficient photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by indium oxide and its mechanism. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 5528–5534
- 48 Zhang F, Li X, Zhao Q, et al. Rational design of ZnFe₂O₄/In₂O₃ nanoheterostructures: Efficient photocatalyst for gaseous 1,2-dichlorobenzene degradation and mechanistic insight. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 4554–4562
- 49 Cheng H, Huang B, Dai Y. Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications. *Nanoscale*, 2014, 6: 2009–2026
- 50 Sun J, Li X, Zhao Q, et al. Construction of p-n heterojunction β -Bi₂O₃/BiVO₄ nanocomposite with improved photoinduced charge transfer property and enhanced activity in degradation of ortho-dichlorobenzene. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 219: 259–268
- 51 Wang Y, Cao G. Synthesis and enhanced intercalation properties of nanostructured vanadium oxides. *Chem Mater*, 2006, 18: 2787–2804
- 52 Liu B, Li X, Zhao Q, et al. Insight into the mechanism of photocatalytic degradation of gaseous o-dichlorobenzene over flower-type V₂O₅ hollow spheres. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 15163–15170
- 53 Shen Y, Wang L, Wu Y, et al. Facile solvothermal synthesis of MnFe₂O₄ hollow nanospheres and their photocatalytic degradation of benzene investigated by *in situ* FTIR. *Catal Commun*, 2015, 68: 11–14
- 54 Fan S, Li X, Qin M, et al. Rational design of peroxymonosulfate activation and photoinduced catalysis tandem systems for artificial conversion of solar light to chemical energy. *ACS Omega*, 2019, 4: 4113–4128
- 55 Fan S, Li X, Zhao Q, et al. Rational design and synthesis of highly oriented copper-zinc ferrite QDs/titania NAE nano-heterojunction composites with novel photoelectrochemical and photoelectrocatalytic behaviors. *Dalton Trans*, 2018, 47: 12769–12782
- 56 Yan Q, Li X, Zhao Q, et al. Shape-controlled fabrication of the porous Co₃O₄ nanoflower clusters for efficient catalytic oxidation of gaseous toluene. *J Hazard Mater*, 2012, 209–210: 385–391
- 57 Ke J, Liu J, Sun H, et al. Facile assembly of Bi₂O₃/Bi₂S₃/MoS₂ n-p heterojunction with layered n-Bi₂O₃ and p-MoS₂ for enhanced photocatalytic water oxidation and pollutant degradation. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 200: 47–55
- 58 Zou X, Dong Y, Li X, et al. Inorganic-organic photocatalyst BiPO₄/g-C₃N₄ for efficient removal of gaseous toluene under visible light irradiation. *Catal Commun*, 2015, 69: 109–113
- 59 Sun J, Li X, Zhao Q, et al. Quantum-sized BiVO₄ modified TiO₂ microflower composite heterostructures: Efficient production of hydroxyl radicals towards visible light-driven degradation of gaseous toluene. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 21655–21663
- 60 Zhu A, Zhao Q, Li X, et al. BiFeO₃/TiO₂ nanotube arrays composite electrode: Construction, characterization, and enhanced photoelectrochemical properties. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 671–679
- 61 Sun J, Li X, Zhao Q, et al. Novel V₂O₅/BiVO₄/TiO₂ nanocomposites with high visible-light-induced photocatalytic activity for the degradation of toluene. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 10113–10121
- 62 Teng W, Li X, Zhao Q, et al. Fabrication of Ag/Ag₃PO₄/TiO₂ heterostructure photoelectrodes for efficient decomposition of 2-chlorophenol under visible light irradiation. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 9060–9068
- 63 Zou X, Li X, Zhao Q, et al. Synthesis of LaVO₄/TiO₂ heterojunction nanotubes by sol-gel coupled with hydrothermal method for photocatalytic air purification. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 383: 13–18
- 64 Su J, Geng P, Li X, et al. Novel phosphorus doped carbon nitride modified TiO₂ nanotube arrays with improved photoelectrochemical performance. *Nanoscale*, 2015, 7: 16282–16289
- 65 Liu B, Li X, Zhao Q, et al. Photocatalytic degradation of gaseous toluene with multiphase Ti_xZr_{1-x}O₂ synthesized via co-precipitation route. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 438: 1–6
- 66 Zhu Z, Zhao Q, Li X, et al. Photocatalytic performances and activities in Ag-doped ZnAl₂O₄ nanorods studied by FTIR spectroscopy. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 788–796
- 67 Zhu Z, Zhao Q, Li X, et al. Photocatalytic performances and activities of ZnAl₂O₄ nanorods loaded with Ag towards toluene. *Chem Eng J*, 2012, 203: 43–51
- 68 Ke J, Li X, Zhao Q, et al. Upconversion carbon quantum dots as visible light responsive component for efficient enhancement of photocatalytic performance. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 496: 425–433
- 69 Yang Y, Li Y, Walse S S, et al. Destruction of methyl bromide sorbed to activated carbon by thiosulfate or electrolysis. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 4515–4521
- 70 Garcia A N, Boparai H K, O'Carroll D M. Enhanced dechlorination of 1,2-dichloroethane by coupled nano iron-dithionite treatment. *Environ Sci*

- [Technol](#), 2016, 50: 5243–5251
- 71 Li Y, Liu C, Cui Y, et al. Development of an activated carbon-based electrode for the capture and rapid electrolytic reductive debromination of methyl bromide from postharvest fumigations. [Environ Sci Technol](#), 2016, 50: 11200–11208
 - 72 Xu Y, Yao Z, Mao Z, et al. Single-Ni-atom catalyzes aqueous phase electrochemical reductive dechlorination reaction. [Appl Catal B-Environ](#), 2020, 277: 119057
 - 73 MacKenzie I A, Wang L, Onuska N P R, et al. Discovery and characterization of an acridine radical photoreductant. [Nature](#), 2020, 580: 76–80
 - 74 Cibulka R. Strong chemical reducing agents produced by light. [Nature](#), 2020, 580: 31–32
 - 75 Yin H, Cao X, Lei C, et al. Insights into electroreductive dehalogenation mechanisms of chlorinated environmental pollutants. [ChemElectroChem](#), 2020, 7: 1825–1837
 - 76 Durante C, Isse A A, Sandonà G, et al. Electrochemical hydrodehalogenation of polychloromethanes at silver and carbon electrodes. [Appl Catal B-Environ](#), 2009, 88: 479–489
 - 77 Durante C, Huang B, Isse A A, et al. Electrocatalytic dechlorination of volatile organic compounds at copper cathode. Part II: Polychloroethanes. [Appl Catal B-Environ](#), 2012, 126: 355–362
 - 78 Mishra D, Liao Z, Farrell J. Understanding reductive dechlorination of trichloroethene on boron-doped diamond film electrodes. [Environ Sci Technol](#), 2008, 42: 9344–9349
 - 79 Maran F, Workentin M S. Dissociative electron transfer. [Electrochem Soc Interface](#), 2002, 11: 44–49
 - 80 Costentin C, Robert M, Savéant J M. Successive removal of chloride ions from organic polychloride pollutants. Mechanisms of reductive electrochemical elimination in aliphatic gem-polychlorides, α,β -polychloroalkenes, and α,β -polychloroalkanes in mildly protic medium. [J Am Chem Soc](#), 2003, 125: 10729–10739
 - 81 Isse A A, Gottardello S, Durante C, et al. Dissociative electron transfer to organic chlorides: Electrocatalysis at metal cathodes. [Phys Chem Chem Phys](#), 2008, 10: 2409–2416
 - 82 Lei C, Liang F, Li J, et al. Electrochemical reductive dechlorination of chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs): Effects of molecular structure on the dehalogenation reactivity and mechanisms. [Chem Eng J](#), 2019, 358: 1054–1064
 - 83 Antonello S, Maran F. The role and relevance of the transfer coefficient α in the study of dissociative electron transfers: Concepts and examples from the electroreduction of perbenzoates. [J Am Chem Soc](#), 1999, 121: 9668–9676
 - 84 Huang B, Isse A A, Durante C, et al. Electrocatalytic properties of transition metals toward reductive dechlorination of polychloroethanes. [Electrochim Acta](#), 2012, 70: 50–61
 - 85 Xu L, Yao X, Khan A, et al. Chloroform hydrodechlorination over palladium-gold catalysts: A first-principles DFT study. [ChemCatChem](#), 2016, 8: 1739–1746
 - 86 Song H, Carraway E R. Reduction of chlorinated ethanes by nanosized zero-valent iron: Kinetics, pathways, and effects of reaction conditions. [Environ Sci Technol](#), 2005, 39: 6237–6245
 - 87 Liu Z, Betterton E A, Arnold R G. Electrolytic reduction of low molecular weight chlorinated aliphatic compounds: Structural and thermodynamic effects on process kinetics. [Environ Sci Technol](#), 2000, 34: 804–811
 - 88 Isse A A, Huang B, Durante C, et al. Electrocatalytic dechlorination of volatile organic compounds at a copper cathode. Part I: Polychloromethanes. [Appl Catal B-Environ](#), 2012, 126: 347–354
 - 89 Zhou J, Lou Z, Yang K, et al. Electrocatalytic dechlorination of 2,4-dichlorobenzoic acid using different carbon-supported palladium moveable catalysts: Adsorption and dechlorination activity. [Appl Catal B-Environ](#), 2019, 244: 215–224
 - 90 Peng Y, Cui M, Zhang Z, et al. Bimetallic composition-promoted electrocatalytic hydrodechlorination reaction on silver-palladium alloy nanoparticles. [ACS Catal](#), 2019, 9: 10803–10811
 - 91 Lou Y Y, Hapiot P, Floner D, et al. Efficient dechlorination of α -halocarbonyl and α -haloallyl pollutants by electroreduction on bismuth. [Environ Sci Technol](#), 2020, 54: 559–567
 - 92 Liang Y, Lin F, Adeli Y, et al. Efficient electrocatalysis for the preparation of (hetero)aryl chlorides and vinyl chloride with 1,2-dichloroethane. [Angew Chem Int Ed](#), 2019, 58: 4566–4570
 - 93 Ma H, Xu Y, Ding X, et al. Electrocatalytic dechlorination of chloropicolinic acid mixtures by using palladium-modified metal cathodes in aqueous solutions. [Electrochim Acta](#), 2016, 210: 762–772
 - 94 Huang B, Li J, Cao X, et al. Electrochemical reduction of *p*-chloronitrobenzene (*p*-CNB) at silver cathode in dimethylformamide. [Electrochim Acta](#), 2019, 296: 980–988
 - 95 El-Sharnouby O, Boparai H K, Herrera J, et al. Aqueous-phase catalytic hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane over palladium nanoparticles (nPd) with residual borohydride from nPd synthesis. [Chem Eng J](#), 2018, 342: 281–292
 - 96 Durante C, Perazzolo V, Perini L, et al. Electrochemical activation of carbon-halogen bonds: Electrocatalysis at silver/copper nanoparticles. [Appl Catal B-Environ](#), 2014, 158–159: 286–295

- 97 Ball M R, Rivera-Dones K R, Stangland E, et al. Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on supported AgPd catalysts. *J Catal*, 2019, 370: 241–250
- 98 Shen X, Xiao F, Zhao H, et al. *In situ*-formed PdFe nanoalloy and carbon defects in cathode for synergic reduction-oxidation of chlorinated pollutants in electro-Fenton process. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 4564–4572
- 99 Gan G, Li X, Wang L, et al. Active sites in single-atom Fe-N_x-C nanosheets for selective electrochemical dechlorination of 1,2-dichloroethane to ethylene. *ACS Nano*, 2020, 14: 9929–9937
- 100 Ai J, Ma H, Tobler D J, et al. Bone char mediated dechlorination of trichloroethylene by green rust. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 3643–3652
- 101 Gan G, Li X, Wang L, et al. Identification of catalytic active sites in nitrogen-doped carbon for electrocatalytic dechlorination of 1,2-dichloroethane. *ACS Catal*, 2019, 9: 10931–10939
-

补充材料

图S1 Cl-VOCs光催化降解原位红外分析及降解路径

图S2 不同类型Cl-VOCs在0.1 mol/L TPABF₄的DMF溶液中的循环伏安曲线

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “氯代挥发性有机物的光、电催化去除研究进展”

Advances in photocatalytic and electrocatalytic removal of chlorinated volatile organic compounds

Guoqiang Gan & Xinyong Li*

Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (Ministry of Education), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

* Corresponding author, E-mail: xyli@dlut.edu.cn

Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs), including chlorinated alkanes, chlorinated alkenes and chlorinated aromatic compounds and so on, is a typical kind of environmental pollutants. Due to their significant characteristics of high volatility and poor degradability, they can be transported over long distance and existed in the environmental medium for a long time. In addition, compared with ordinary VOCs, Cl-VOCs show a high toxicity and an obvious effect of mutagenesis, carcinogenesis and teratogenesis. Most of the Cl-VOCs have been listed as priority pollutants, and were monitored and controlled strictly. Therefore, the development of efficient purification and transformation technology for Cl-VOCs has attracted great attention all over the world.

At present, a large number of Cl-VOCs purification and transformation technologies have been developed for different conditions and purposes, including recovery technologies (adsorption, absorption, membrane separation and condensation), destruction technologies (incineration, catalytic oxidation, photocatalytic degradation and biodegradation) and conversion technologies (dechlorination). For different types, concentrations and emission sources of Cl-VOCs, each technology shows different advantages and limitations. Among them, photocatalytic degradation and electrocatalytic dechlorination technologies have attracted extensive attention due to their advantages of highly catalytic efficiency, economic and environmental processes, and mild reaction conditions.

Photocatalytic degradation mainly uses clean solar energy to stimulate the electronic transition of semiconductor materials, the excited electrons and generated holes reacted with adsorptive species on the material surface to form strong radicals. The Cl-VOCs molecules are attacked by the radicals and mineralized into inorganic molecules, like CO₂, H₂O and so on. Therefore, it is one of the most promising purification technologies for Cl-VOCs. The key of the development of photocatalytic degradation technology is the preparation of advanced photocatalysts. To accelerate the separation of photogenerated electrons and holes and improve the utilization of light energy, a series of photocatalysts have been developed, such as noble metal catalysts, transition metal catalysts and nonmetallic catalysts. Generally, the photocatalytic performance of catalyst is significantly influenced by the crystal structure, micro structure and electronic structure. Therefore, the methods of regulating physicochemical properties, semiconductor compounding (heterojunction), element doping have been used to design advanced catalyst. Furthermore, the analysis of the intermediate products and the prediction of possible degradation pathway can help us to understand the degradation reaction of Cl-VOCs.

The highly environmental toxicity of Cl-VOCs mostly comes from the Cl group. The harm to environment will be greatly reduced if the Cl groups can be effectively removed. At the same time, the highly-valuable dechlorinated products can be recycled. Therefore, reductive dechlorination has become one of the most promising detoxification and remediation technologies for Cl-VOCs. Due to the high reduction potential of C-Cl bond, photocatalytic reduction of Cl-VOCs is difficult, and electrocatalytic reduction is regarded as the main method for dechlorination. According to the involved reductants, electrochemical dechlorination can be generally divided into direct electrochemical reduction method and electrocatalytic hydrodechlorination method. The developing of high performance electrocatalysts and exploring the reaction mechanism are the key points of electrochemical dechlorination technology.

This paper aims to comprehensively introduce the research progress of photocatalytic degradation and electrocatalytic dechlorination technologies for Cl-VOCs purification and transformation, providing reference for the effective treatment and resource utilization of Cl-VOCs. Based on this, the mechanism of catalytic reaction and the factors affecting the activity of catalysts were summarized, which provided ideas for the rational design of advanced catalysts. Finally, the potential development trends and research directions in the field of Cl-VOCs purification and transformation were prospected.

chlorinated volatile organic compounds, photocatalytic degradation, electrocatalytic dechlorination, catalysts, reaction mechanism

doi: [10.1360/TB-2020-0735](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0735)