

文章编号 1672-6634(2023)06-0048-09

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023030005

光催化燃料电池中污染物净化与 重金属还原的协同作用

龙腾文,王智皓,何颖超,方敬红,冯建光,孙 琼

(青岛科技大学 材料科学与工程学院,山东 青岛 266042)

摘 要 光催化燃料电池是一种集光催化、光电转换和燃料电池于一体的新型装置。制备了聚吡咯(PPy)/ZIF-67 复合材料,将其作为阴极材料组装成双室光催化电池,在阳极室中引入过氧化氢(H_2O_2)以协同降解活性艳红(X3B),在阴极室引入甲酸增强对六价铬离子[Cr(VI)]的还原效果,同时产生持续的电能输出。自由基淬灭实验证明, H_2O_2 的存在可以在单位时间内让阳极传输更多的光生电子到阴极,导致在Cr(VI)还原反应中,甲酸优先发挥助催化剂的效果和ZIF-67反应生成络合物,加快Cr(VI)的还原。PPy/ZIF-67作为一种价廉、低毒、高效的PFC阴极材料,在废水处理领域有着广阔的应用前景。

关键词 光催化燃料电池;PPy/ZIF-67;有机物降解;Cr(VI)还原;甲酸助催化剂

中图分类号 O643.3

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Synergistic Effects of Pollutant Purification and Heavy Metal Reduction in Photocatalytic Fuel Cells

LONG Tengwen, WANG Zhihao, HE Yingchao, FANG Jinghong,
FENG Jianguang, SUN Qiong

(College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract Photocatalytic fuel cell is a novel device which integrates photocatalysis, photoelectric conversion and fuel cell. Herein, PPy/ZIF-67 composites were prepared and assembled into a two-chamber photocatalytic fuel cell as cathode material. Hydrogen peroxide (H_2O_2) was introduced into the anode chamber to co-degrade organic dye pollutants (X3B), and HCOOH was introduced into the cathode chamber to enhance the reduction effect of hexavalent chromium ions (Cr(VI)), with continuous electrical power output. Free radical quenching experiment proved that the presence of H_2O_2 could produce and transfer more photogenerated electrons from anode to the cathode per unit time, which induced a preferential effect of formic acid as a cocatalyst to form the complex with ZIF-67 and finally accelerated the reduction rate of Cr(VI). As a result, PPy/ZIF-67, as an inexpensive, low-toxicity and efficient cathode material in PFC device, has potential practical application potential in wastewater treatment.

Key words photocatalytic fuel cell; PPy/ZIF-67; degradation of organic matter; reduction of Cr(VI); formic acid cocatalyst

收稿日期:2023-03-23

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(52002198)资助

通讯作者:孙琼,女,汉族,博士,副教授,研究方向:光催化材料,E-mail: sunqiong@qust.edu.cn.

1 引言

重金属(铬、铅、砷、镉和汞等)会对人类和生态系统造成各种危害^[1,2]。铬是水体中最常见的污染物之一,被报道为致癌物,摄入超过一定限度可能会导致多种健康问题^[3-5]。据报道,全球水体中铬的平均浓度远远超过了世界卫生组织允许的水平,是一种普遍的全球性环境污染物^[6-8]。针对铬的有效净化技术有化学沉淀法、过滤、吸附和生物处理等。但是这些技术还存在许多缺点,如化学品消耗高、处理过程复杂、成本高、产生污泥等^[9]。光催化燃料电池(PFC)是一种新型电池,可以使用有机污染物作为燃料,大大降低处理成本,具有良好的应用前景。PFC的性能主要由光阳极材料决定,所需的光阳极材料与光催化剂相同,需要具有光响应范围广、表面吸附能力强、表面能低、光电子-空穴分离速率和定向迁移效率高等性能。一般来说,光阳极材料主要选择宽带隙的金属氧化物半导体,目前广泛使用的 TiO_2 已经有了不俗的性能^[9]。光电子通过外电路传输到阴极,在阴极发生一系列反应,最终电子在阴极被消耗。因此,阴极反应也是整个电池高效运行的一个重要步骤。从反应机理分析,利用光催化燃料电池的阴极反应可以将有毒的 Cr(VI) 还原为无毒的 Cr(III) ,是一种生态友好兼具经济效益的方法。目前阴极材料的开发比较少见,常见材料主要是 Pt 电极,但价格太昂贵,不利于实际应用。研究人员一直在不断研究新型的阴极材料来取代 Pt 电极,而价格更低廉且有良好性能的碳材料及其与金属氧化物的复合材料受到越来越多的关注^[10]。

在共轭导电有机高分子材料中,聚吡咯(PPy)具有易溶于水、易于氧化、毒性相对较低、稳定性优越以及绿色环保的特点,并且合成工艺成熟,通过简单的方法就可以批量生产出高导电性的 PPy^[11]。有研究证明,作为一类新型金属有机骨架(MOF),沸石型咪唑酸骨架 ZIF-67,对水中 Cr(VI) 的富集和还原净化有良好的性能。根据 Li 等的研究结果^[12],ZIF-67 表面羟基会对 Cr(VI) 产生静电吸附,进而通过离子交换,将 Cr(VI) 部分还原为无毒的 Cr(III) 。

本文将 PPy 与 ZIF-67 相结合,作为阴极材料应用于一种新型的双室 PFC 器件中。电池的两个电极室中间以离子交换膜分隔,可以独立控制,发生不同反应。在光照下,阳极室进行氧化反应,用于降解有机污染物;阴极室发生还原反应,可将 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 。发生电极反应的同时,伴随着电能的产生,完成从光能到化学能再到电能的转化。与金属 Pt 电极相比,PPy/ZIF-67 对六价铬的还原有显著的催化作用。另外,电解液中甲酸的加入可以进一步加速光生电子的传递,提高污染物净化及电池光电转化效率。

2 实验部分

2.1 实验试剂

所有试剂未经进一步纯化直接使用。叔丁醇(TBA)、二甲基咪唑、对苯醌(BZQ)、乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)、1,5-二苯基卡巴肼($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$)、油胺、Nafion 117 质子交换膜、Nafion 胶购自上海阿拉丁生化科技有限公司;丙酮、六水合硝酸钴、无水乙醇和硫酸(H_2SO_4)购自莱阳经济开发区精细化工厂;活性艳红(X3B,98%)购自中国济宁染料厂;氢氧化钠(NaOH)购自天津大茂化学试剂厂;吡咯($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$)、正己烷(C_6H_{14})、过氧化氢(H_2O_2 ,30%)、硫酸钠(Na_2SO_4)、硝酸(HNO_3)、十六烷基三甲基溴化铵($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$)、过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 、无水甲醇(CH_3OH)、甲酸(HCOOH)购自国药集团化学试剂有限公司;重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)购自北京北华精细化工有限公司;掺氟 SnO_2 透明导电玻璃(FTO)购自营口奥匹维特新能源科技有限公司;P25 型二氧化钛(TiO_2)购自大连七色光太阳能科技开发有限公司。

2.2 材料制备

PPy 的合成:向 250 mL 烧杯中依次加入 0.37 g $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ 、200 μL $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 和 100 mL 去离子水,磁力搅拌 30 min。在剧烈搅拌下将预冷的 0.70 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液加入烧杯中,于 5 $^\circ\text{C}$ 下静置 24 h 后,使用去离子水清洗,并离心至上清液无色为止。最后将样品在 70 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h,得到黑色的 PPy 粉末。

ZIF-67 的合成:称取 0.9 g 六水合硝酸钴溶于 40 mL 甲醇中,超声 5 min,记为 A 溶液。称取 0.9 g

2-甲基咪唑溶于 40 mL 甲醇中,超声 5 min,记为 B 溶液。将 A 溶液和 B 溶液混匀,磁力搅拌 3 h 后,将沉淀物离心洗涤,在 60 °C 下真空干燥 12 h 后获得紫色 ZIF-67 粉末。

PPy/ZIF-67 的合成:将 40 mg PPy 粉末和 40 mL 甲醇依次加入 100 mL 烧杯中,超声 10 min 后,加入 0.90 g 六水合硝酸钴,磁力搅拌 1 h,记为溶液 C。另取一个烧杯,放入 0.90 g 2-甲基咪唑和 40 mL 甲醇,搅拌至完全溶解,记为溶液 D。将溶液 D 倒入溶液 C,磁力搅拌 3 h 后静置 24 h。用甲醇离心洗涤数次后,在 70 °C 下真空干燥 12 h。将样品放入管式炉中,在氮气气氛下以 5 °C/min 的速度升温至 800 °C,保温 2 h,得到 PPy/ZIF-67 复合材料。

2.3 形貌表征

用 Rigaku D-max-γ X 射线衍射仪(XRD)测试样品的物相组成,以 Cu 作为靶材(40 kV,150 mA),扫描范围 10°~80°,扫描速率 5°/min。通过 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察样品的微观形貌。通过 X 射线光电子能谱(XPS,ESCALAB 250XI)检测 PPy/ZIF-67 的表面化学成分和电子结构。

2.4 PFC 组装及性能测试

阳极制备:向 100 mL 烧杯中加入 1 g 乙基纤维素和 9 g 乙醇,搅拌均匀。取 1 g 商品 P25 TiO₂ 粉末放入研钵中研磨,过程中不断加入乙酸和去离子水。研磨充分后用乙醇将 P25 转移到烧杯中,超声处理 1 min。随后加入 3.3 g 松油醇,经搅拌和超声处理后,加入 0.5 g 10% 乙基纤维素(乙醇)溶液并搅拌 10 min。将混合物取出放于烧杯中,加热到 80 °C 并保温至形成稠状悬浊液。使用刮刀法将浆料均匀地涂到 FTO 导电玻璃上,将涂覆好的电极置于马弗炉中,在 400 °C 下煅烧 1 h,即得到光阳极。

阴极制备:将 4 mg 制得的阴极材料(PPy、ZIF-67 或 PPy/ZIF-67)、50 μL 异丙醇、30 μL Nafion 胶和 200 μL 超纯水混合,超声 1 h,得到电极浆料。使用移液枪移取 30 μL 浆料,均匀涂抹在 FTO 导电玻璃上。将覆有浆料的导电玻璃放在加热板上加热至 60 °C,直到完全固化。

如图 1 所示,用耐热玻璃制作了双室 PFC 器件。电池配有一个冷凝套和一个面向入射光源的圆形石英玻璃,方便光源垂直照射到阳极片上。

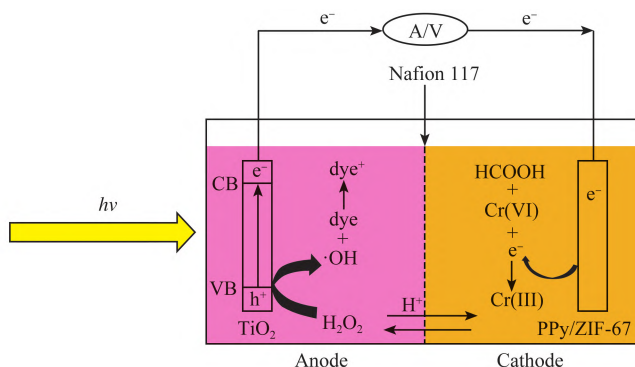


图 1 双室光催化燃料电池的结构示意图

将光阳极(2.5 cm × 2.5 cm)和阴极(1.0 cm × 1.0 cm)分别插入到两个电极腔,将 Nafion 117 质子交换膜置于电池中间以分隔两电极室,两极都以 50 mL 0.1 mol/L 的 Na₂SO₄ 水溶液作为电解质,使用 NaOH 或甲酸调节电解液的 pH 值。

为了探究不同阴极材料对反应体系的影响,在阴极室中加入 0.1 mmol/L 的 Cr(VI) 溶液,加入一定量甲酸(FA)至合适 pH 值,在阳极溶液中加入不同浓度的 H₂O₂ (0~100 mmol/L) 以增加氧化物物种的生成率。光照前将 PEC 系统置于黑暗中静置 20 min,以达到反应物在材料上的吸附-解吸平衡。在氙灯(CEL-HXF300,北京中教金源科技有限公司)照射下,在固定间隔时间从两个电极室中各取出一定量溶液进行测试。用紫外-可见吸收光谱仪(USB2000+VIS-NIR,海洋光学)检测并计算染料及 Cr(VI) 的浓度。X3B 染料溶液的吸收光谱峰值出现在 543 nm。Cr(VI) 的浓度通过显色法间接测试,过程如下:(1) C₁₃H₁₄N₄O 和 0.5 mL 稀硫酸溶液[V(H₂SO₄):V(H₂O) = 1:9]混合,用丙酮溶解并稀释至 50 mL,得到显色液;(2) 从阴极室取 2 mL 反应液与 0.5 mL 显色液混合,再用 H₂SO₄ 水溶液(pH = 1)稀释至 10 mL。静置 10 min 后,溶液变为紫红色,测试溶液的吸收光谱;在 543 nm 处记录吸光度,计算溶液中剩余的 Cr(VI) 浓度^[13]。同时进行光电转换测试,在 CHI 750E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上记录电池器件的电化学性能。

3 结果与讨论

3.1 形貌表征

使用 FESEM 观察样品的微观形貌。如图所示,PPy 具有典型的高分子纳米纤维状结构,表面光滑、可弯曲,纤维截面直径约 150~200 nm[图 2(a)];ZIF-67 为规则的立方体结构,粒径约为 0.5~2 μm [图 2(b)];PPy 与 ZIF-67 复合后,各自形貌均保持不变,PPy 均匀缠绕在 ZIF-67 立方体表面[图 2(c,d)]^[14]。

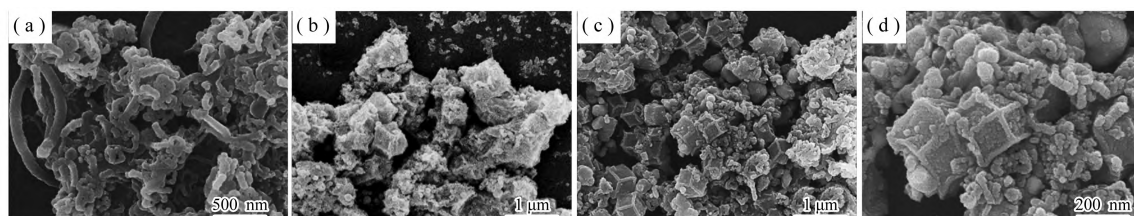


图2 (a)PPy、(b)ZIF-67、(c,d)PPy/ZIF-67 的 FESEM 图

PPy 作为一种导电高分子材料,结晶度较低,在图 3 中未发现相关衍射峰。对于 ZIF-67,图 3 中可以识别出材料中钴单质的衍射峰,在 44.3°、51.8°和 76.1°处的衍射峰分别与(111)、(200)和(220)晶面对应(PDF # 15-0806),与文献结果一致^[15]。

用 XPS 分析复合材料的化学成分和电子结构。如图 4(a)所示,复合材料的总谱主要包含四种元素,即 Co、O、N 和 C。根据材料化学组成,PPy 和 ZIF-67 都能够产生 C、N 和 O 元素的信号峰,且 C-C 峰(284.6 eV)可以用作标准信号对其他峰校正。如图 4(b)所示,C 1s 信号来自于 PPy 和 ZIF-67,其中位于 284.6、285.4 和 286.9 eV 的峰分别对应于 C-C、C-N 和 C-O 键的结合能。如图 4(c)所示,Co 元素完全来自于 ZIF-67,Co 2p 谱中,位于 778、779.3、780.8 和 781.8 eV 的信号峰分别对应于 Co^0 、 Co^{3+} 、 Co^{2+} 和 Co-N_x 。图 4(d)中 N 1s 信号峰产生于 PPy 和 ZIF-67,位于 398.7、400.3 和 401.5 eV,分别对应于吡啶氮(Pyridinic N)、吡咯氮(Pyrolic N)和石墨氮(Graphite N)^[16]。

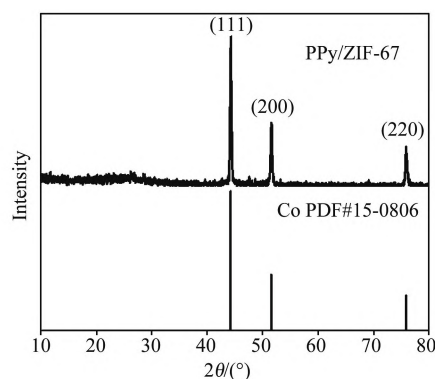


图3 PPy/ZIF-67 的 XRD 图谱

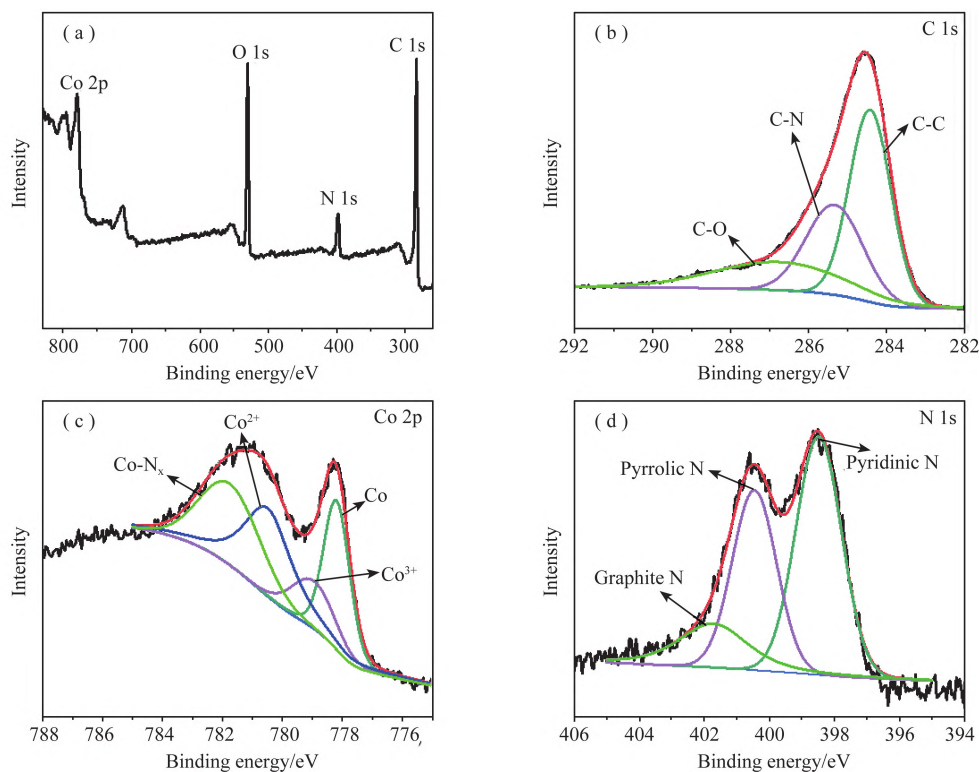


图4 PPy/ZIF-67 的 XPS 谱。(a)总谱;(b)C 1s;(c)Co 2p;(d)N 1s

3.2 光催化燃料电池性能

有文献证实, H_2O_2 和甲酸(FA)均可以作为助催化剂在光照下对有机物及 Cr(VI) 有效降解^[17,18]。如图 5 所示,我们分成四种情况对助催化剂产生的影响进行了讨论:两极室均不加入助催化剂(曲线 1);在阳极室加入 H_2O_2 (曲线 2);阴极室加入甲酸(曲线 3);阳极室加入 H_2O_2 , 阴极室加入甲酸(曲线 4)。我们选择 20 mg/L 的染料 X3B 和 0.1 mmol/L 的 Cr(VI) 水溶液分别作为 PFC 器件阳极室和阴极室的反应物,选择商品 P25 TiO_2 作为阳极材料,PPy/ZIF-67 作为阴极材料,在阳极溶液 $\text{pH}=12$, 阴极溶液 $\text{pH}=3$ 下进行器件组装及性能测试。如图 5(a,b)所示,光照时,在不加入助催化剂的情况下,阳极 X3B 降解和阴极 Cr(VI) 还原性能都不高(曲线 1)。只在阳极加入 H_2O_2 时,阳极降解 X3B 的速率有了一定的提升,而对阴极反应几乎没有影响(曲线 2)。推测是 TiO_2 受光激发后, H_2O_2 与 TiO_2 价带空穴发生电荷传输,生成的氧化物种有利于有机物的分解,而阴极端的 Cr(VI) 并不能及时消耗转移的电子。由于阴极为酸性($\text{pH}=3$),推测电子被 H^+ 捕获。只在阴极加入甲酸后,两极反应物的浓度变化与曲线 1 接近。根据文献报道^[19],当阳极传输到阴极的光生电子不足时,甲酸优先成为电子供体,而不会直接参与 Cr(VI) 的还原,因此当阳极没有加入 H_2O_2 时,阴极反应也不理想。当阳极加入 H_2O_2 , 同时阴极加入甲酸后, X3B 和 Cr(VI) 的浓度都随反应时间迅速降低(曲线 4)。X3B 是一种偶氮类染料,分子偶氮结构的一侧氮上连接萘环,在萘环上有两个磺酸取代基,另一侧氮上连接有苯环,其中偶氮双键是含有 π 电子的原子团,与苯环和萘环形成大共轭发色体系。在光催化氧化降解过程中,染料分子的偶氮双键断裂,导致大共轭发色团破裂,从而发生褪色,在光谱上显示为特征吸收峰吸光度的降低^[20]。根据曲线 2 可知, H_2O_2 的加入可以有效提高阳极光催化反应,光生电子的产率随之提高,阴极的甲酸起到了助催化剂的作用,并且可以和 ZIF-67 反应生成络合物协同对 Cr(VI) 进行还原,最终两极反应速率都显著加快,此时电池体系的光电转化能力也达到了最高,相关数据见表 1。

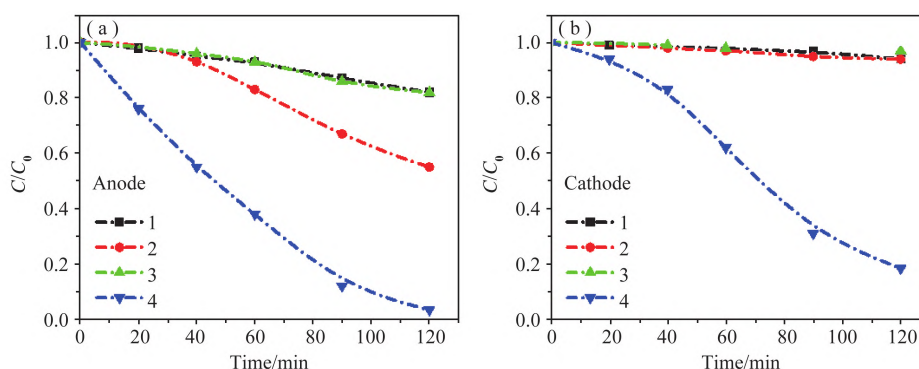


图 5 在阳极 $\text{pH}=12$ 、阴极 $\text{pH}=3$ 下, (a) X3B 在阳极的降解曲线; (b) Cr(VI) 在阴极的还原曲线。曲线 1: 两极室均不加入助催化剂; 曲线 2: 在阳极室加入 H_2O_2 ; 曲线 3: 阴极室加入甲酸; 曲线 4: 阳极室加入 H_2O_2 , 阴极室加入甲酸

表 1 在阳极和阴极加入不同助催化剂时 PFC 系统的电化学参数

序号	助催化剂	$J_{\text{sc}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	$P_{\text{max}}(\text{light})/(\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2})$
1	无	2.6×10^{-5}	0.800	2.1×10^{-5}
2	H_2O_2	1.5×10^{-4}	0.505	0.8×10^{-4}
3	FA	8.6×10^{-5}	0.740	6.4×10^{-5}
4	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FA}$	4.2×10^{-4}	0.500	2.1×10^{-4}

通过一次动力学拟合, 见图 6(a,b), 计算出反应的表现速率常数(k_{app}), 研究了阳极加入不同浓度的 H_2O_2 对光催化燃料电池性能的影响。随着 H_2O_2 浓度的增加, 阳极反应的 k_{app} 值先上升后下降, 而阴极反应不断加快。根据先前的研究^[21], 直方图中的火山形状可能是由于过量的 H_2O_2 会清除掉 $\cdot\text{OH}$, 进而降低阳极反应的速度。此外, 过量的 H_2O_2 也可能会吸附在 TiO_2 表面, 阻碍 TiO_2 对 X3B 的吸附, 导致染料无法

有效降解。总之,阳极 H_2O_2 浓度的升高对空穴的消耗是有利的,光生电子也随之变多,因而 Cr(VI) 的还原速度也不断提高。

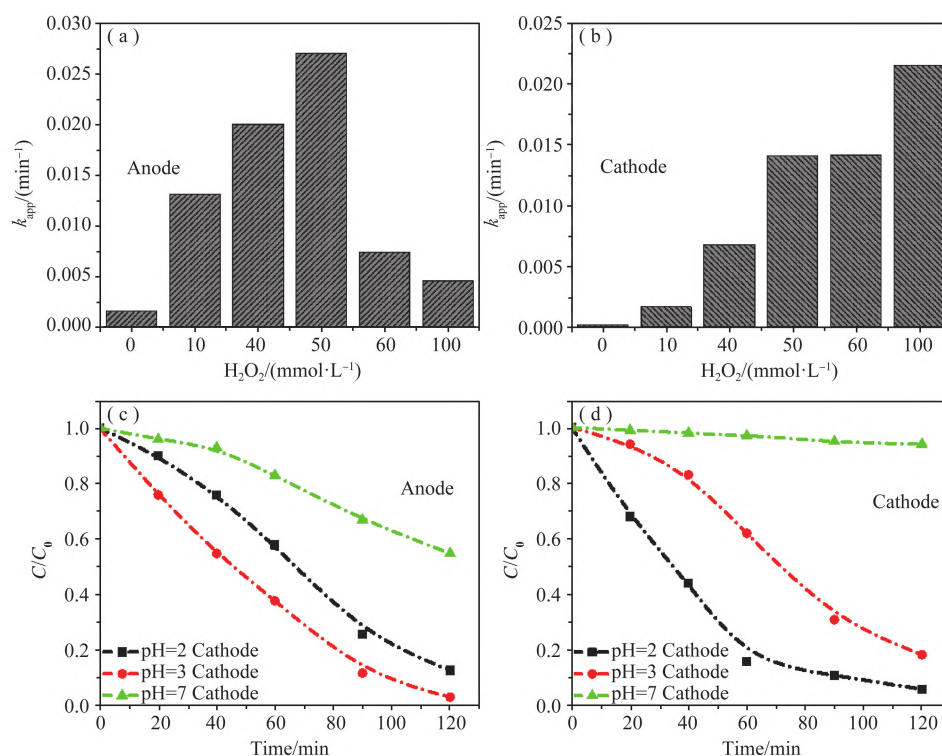
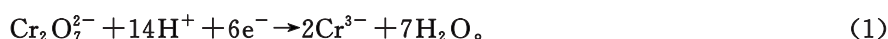


图 6 不同 H_2O_2 浓度下, (a) X3B 在阳极的降解曲线, (b) Cr(VI) 在阴极的还原曲线; 在阳极 $\text{pH}=12$, 阴极不同 pH 时, (c) X3B 在阳极的降解曲线, (d) Cr(VI) 在阴极的还原曲线

此外,对阴极溶液 pH 值的影响进行了讨论。如图 6(c,d)所示,阴极进行 Cr(VI) 的还原反应时, pH 值越低反应速率越快,这与其他文献报道一致^[22]。 Cr(VI) 在酸性溶液中主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在,而且在较低的 pH 值下,催化剂表面的正电荷较多,因此增加了 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 阴离子的静电引力。另外,在酸性溶液中,阳极光生电子将 Cr(VI) 还原为 Cr(III) ,可用反应式(1)来表示



根据勒夏特列原理,较低的 pH 值(即 H^+ 多或 OH^- 少)时有利于上式的反应;最后,随着溶液 pH 的降低, Cr(III) 在催化剂表面的沉积减少,为 Cr(VI) 的吸附和催化还原留出更多的表面活性位点。同时,阳极 X3B 降解速度在阴极酸性条件下明显加快,可以证明两极反应之间存在一定协同作用^[23]。

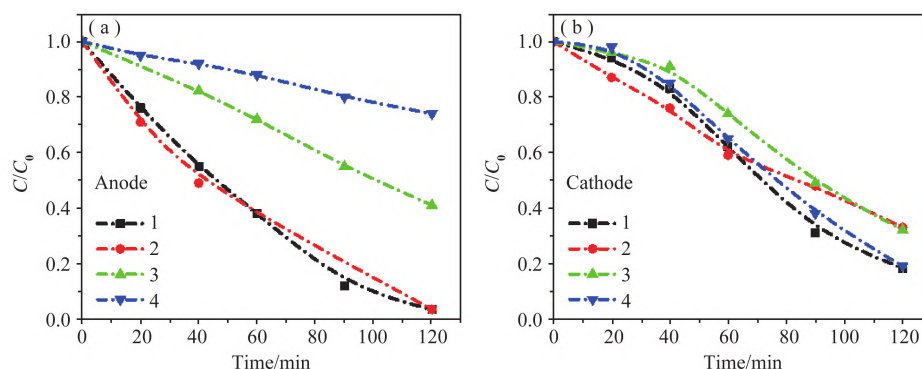


图 7 使用不同阴极材料时 (a) X3B 在阳极的降解曲线和 (b) Cr(VI) 在阴极的还原曲线

不同的阴极材料对电池性能影响显著,依次选择了 PPy/ZIF-67 (样品 1)、 PPy (样品 2)、 ZIF-67 (样品 3) 和 Pt (样品 4) 制成电池阴极,组装成电池后测试其各项性能。如图 7 所示,光照下 4 组电池都能发生两极反

应,同时伴随着电流电压的产生,表明电池体系可以正常连通。此外,PPy/ZIF-67 作为阴极材料时,电池两极反应速率都达到了最高。值得注意的是,阳极 X3B 染料的降解速率随阴极材料的变化幅度要远大于阴极 Cr(VI)反应,说明阴极 Cr(VI)还原的同时可能还伴随着其他反应(如氢还原)。从表 2 对应的电化学性能可以看出 PPy/ZIF-67 作阴极时,电池具有最大的光电流密度和光响应效果。与商品 Pt 电极以及两种单一阴极材料(PPy 或 ZIF-67)相比,不论从反应速率还是电能的输出性能,PPy/ZIF-67 复合材料都有更优的表现,为性能最佳的阴极材料。

表 2 装配有不同阴极材料 PFC 系统的电化学参数

序号	阴极材料	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	$P_{max}(\text{light})/(\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2})$
1	PPy/ZIF-67	4.2×10^{-4}	0.500	2.1×10^{-4}
2	PPy	3.0×10^{-4}	0.400	1.2×10^{-4}
3	ZIF-67	5.2×10^{-5}	0.125	6.5×10^{-6}
4	Pt	1.1×10^{-5}	0.073	0.8×10^{-6}

循环实验通常可以用来验证体系的稳定性和实用价值。如图 8 所示,每轮循环过程中,阳极室中的染料 X3B 和阴极室中的 Cr(VI)在几乎相等的反应时间内都能得到彻底的净化,证实阳极 TiO_2 和阴极 PPy/ZIF-67 均具有良好的稳定性,该光催化燃料电池器件在处理环境污染物和光能转化方面有实际应用的潜力。

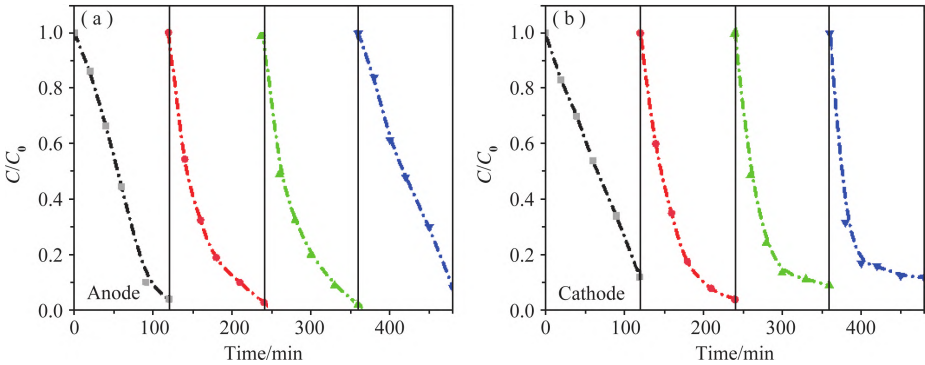


图 8 (a) X3B 在阳极室的循环降解曲线;(b) Cr(VI)在阴极室的循环还原曲线

3.3 光催化燃料电池的机理探究

为了明确两室之间相互反应的机理,在阳极室中加入几种自由基淬灭剂,包括淬灭超氧负离子自由基($\text{O}_2^{\cdot -}$)的 BZQ (0.001 mol/L)、淬灭(h^+)的 EDTA-2Na(0.01 mol/L)以及淬灭羟基自由基($\cdot \text{OH}$)的 TBA(0.05 mol/L)。我们将可能的反应式(2~11)列在下文。为了对比方便,以未加入自由基淬灭剂时的阳极室(0.01 min^{-1})和阴极室(0.058 min^{-1})的 k_{app} 分别为标准值(100%),在添加每种淬灭剂后,计算对应的 k_{app} 变化程度。加入 BZQ 后,阳极降解染料的速度变慢, k_{app} 值降低了 21%,即淬灭 $\text{O}_2^{\cdot -}$ 会抑制反应式(6)的进行。但是,淬灭 $\text{O}_2^{\cdot -}$ 自由基后,会促进反应式(5)的进行,而反应式(5)和(10)之间有竞争电子的关系,导致反应式(10)会受到抑制,最终导致反应式(11)受到抑制,阴极还原 Cr(VI)的效率降低了 87%。随着 EDTA-2Na 的加入,反应式(3)受到了抑制,阳极的 k_{app} 值下降最大,降幅为 95%。而光生 h^+ 被淬灭之后,反应式(4)和(5)会被抑制,有一部分电子不会直接在阳极被捕获而是会传输到阴极,因此对反应式(10)和(11)有利,阴极还原 Cr(VI)的效率提升了 16%。淬灭 $\cdot \text{OH}$ 之后,反应式(8)会受到抑

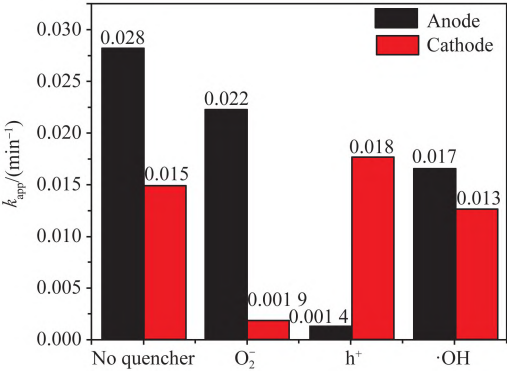


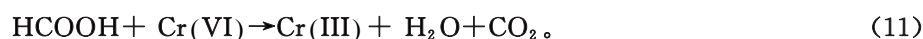
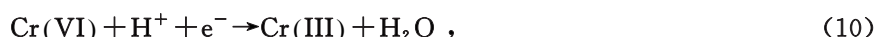
图 9 添加不同自由基淬灭剂后,(a)阳极 X3B 降解(黑色)和(b)阴极 Cr(VI)还原(红色)计算出的 k_{app} 值

制,阳极降解 X3B 的效率降低了 41%,但同时会促进反应式(7)的进行。结果,反应式(7)会和(10)争夺一部分光生电子,推测这是导致阴极还原 Cr(VI)效率下降的原因。

阳极反应式



阴极反应式



4 结论

本文合成了导电聚合物 PPy 和碳有机骨架 ZIF-67 相结合的复合材料 PPy/ZIF-67,并作为阴极材料组装了单侧光照的双室 PFC 器件。在助催化剂的作用下,实现了阳极有机物降解与阴极 Cr(VI)还原的协同反应,并在反应过程中持续产生电能。经过探究表明,阳极室中 H_2O_2 的加入可以产生更多的活性氧化自由基,同时还可以提升光生电子的产量,使得阴极室中的甲酸更好地发挥了助催化剂的作用,极大地加快了阴极还原 Cr(VI)的速度,并且产生更大的电流。目前,虽然光催化燃料电池的污染物处理及能量转换能力均不如单一的燃料电池或光伏系统,但作为一种多功能集成化的新型器件,具有很大的应用潜力。

参 考 文 献

- [1] WADHAWAN S, JAIN A, NAYYAR J, et al. Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from waste water: a review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 33: 101038.
- [2] BJORKLUND G, SEMENOVA Y, PIVINA L, et al. Uranium in drinking water: a public health threat[J]. Archives of Toxicology, 2020, 94 (5): 1551-1560.
- [3] RAMLI N N, OTHMAN A R, KURNIAWAN S B, et al. Metabolic pathway of Cr(VI) reduction by bacteria: a review[J]. Microbiological Research, 2022, 268: 127288.
- [4] ZHU Y, SHI W, GAO H, et al. A novel aminated lignin/geopolymer supported with Fe nanoparticles for removing Cr(VI) and naphthalene: intermediates promoting the reduction of Cr(VI)[J]. Science of the Total Environment, 2023, 866: 161379.
- [5] IMGHARN A, LAABD M, NACIRI Y, et al. Insights into the performance and mechanism of PANI@hydroxapatite- montmorillonite for hexavalent chromium Cr(VI) detoxification[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 36: 102568.
- [6] LI W, CHAI L, DU B, et al. Full-Lignin-Based adsorbent for removal of Cr(VI) from waste water[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 306: 122644.
- [7] ZHOU Q, YANG N, LI Y, et al. Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017[J]. Global Ecology and Conservation, 2020, 22: e00925.
- [8] LEE C G, LEE S, PARK J A, et al. Removal of copper, nickel and chromium mixtures from metal plating wastewater by adsorption with modified carbon foam[J]. Chemosphere, 2017, 166: 203-211.

- [9] CHEN R, XIA M, ZHU X, et al. A visible-light responsive micro photocatalytic fuel cell with laterally arranged electrodes[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 143: 193-199.
- [10] KHALIK W F, HO L N, ONG S A, et al. Optimization of degradation of reactive black 5 (RB5) and electricity generation in solar photocatalytic fuel cell system [J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 112-119.
- [11] 王婧, 崔春月, 田侠, 等. 非晶态 Pd-P/聚吡咯/泡沫 Ni 电极对五氯苯酚的催化还原[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(10): 1157-1162.
- [12] LI X, GAO X, AI L, et al. Mechanistic insight into the interaction and adsorption of Cr(VI) with zeolitic imidazolate framework-67 microcrystals from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 274: 238-246.
- [13] SUN Q, HAN B, LI K J, et al. The synergetic degradation of organic pollutants and removal of Cr(VI) in a multifunctional dual-chamber photocatalytic fuel cell with Ag@Fe₂O₃ cathode[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 281: 119966.
- [14] ZHU K, XU H, WAKEEL M, et al. In-situ synthesis of ultrafine Co nanoparticles confined in interconnected nitrogen-doped carbon networks for enhanced reduction of 4-nitrophenol[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 563: 150320.
- [15] 伍凡, 赵梓俨, 黎邦鑫, 等. Bi₂O₂CO₃/PPy 界面氧空位构建及其可见光下 NO 氧化机理研究[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(5): 541.
- [16] ZHU K, XU H, WAKEEL M, et al. In-situ synthesis of ultrafine Co nanoparticles confined in interconnected nitrogen-doped carbon networks for enhanced reduction of 4-nitrophenol[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 563: 150320.
- [17] LI L, BAI J, CHEN S, et al. Enhanced O₂^{•-} and HO• via in situ generating H₂O₂ at activated graphite felt cathode for efficient photocatalytic fuel cell[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125839.
- [18] LI S, LIU L, ZHAO Q, et al. N-doped graphene-supported PdCu nanoalloy as efficient catalyst for reducing Cr(VI) by formic acid[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20: 3457-3464.
- [19] WANG Y, CUI Z, XIAO G, et al. The visible-light-driven photo-reduction of Cr(VI) by formic acid in aqueous solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 227: 115727.
- [20] IMADA K, HARADA N, TAKAGISHI T. Fading of azo reactive dyes by perspiration and light[J]. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1994, 110(7): 231-234.
- [21] JIANG Z K, CHEN K X, ZHANG Y C, et al. Magnetically recoverable MgFe₂O₄/conjugated polyvinyl chloride derivative nanocomposite with higher visible-light photocatalytic activity for treating Cr(VI)-polluted water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116272.
- [22] LI Y, LIU Z M, WU Y C, et al. Carbon dots-TiO₂ nanosheets composites for photoreduction of Cr(VI) under sunlight illumination: favorable role of carbon dots[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 224: 508-517.
- [23] WEI H T, HOU C Y, ZHANG Y C, et al. Scalable low temperature in air solid phase synthesis of porous flower-like hierarchical nanostructure SnS₂ with superior performance in the adsorption and photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI)[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 189: 153-161.

(责任编辑:蒲锡鹏)