

二维钴基纳米片阴极电催化还原硝酸盐氮*

马曦, 李传浩

中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006

摘要: 鉴于污染废水中稳定存在的硝酸盐氮的毒性和潜在致癌性, 急需开发高效的硝态氮处理技术。电化学法具有高效、稳定且产物可控等优点, 成为目前净化废水中硝酸盐污染最具潜力的处理工艺。然而, 传统的粉体电催化剂在复杂水体中容易受到抑制, 因此需要寻找更高效的电催化材料。本研究使用模板法和煅烧法制备了二维钴基纳米片阴极 (Co NS/CC), 并研究了其电催化还原硝酸盐的性能。实验结果表明, 煅烧温度为 700 °C 的 Co NS/CC 展现出最佳的电催化脱硝性能, 在 1 h 内即可达到较高的反应速率常数 (2.88 h⁻¹) 和硝酸盐去除率 (95%)。另外, Co NS/CC-700 在较高质量浓度的硝酸盐氮、不同 pH 值的溶液和含有复杂成分的水体中都表现出良好的电催化脱硝能力。电子顺磁共振 (EPR) 和叔丁醇 (TBA) 捕获实验证实, Co NS/CC-700 通过产生的吸附态氢 (H*) 来促进硝酸盐的还原。此外, Co NS/CC-700 还具有较高的稳定性和环境适应性。综上所述, Co NS/CC-700 是一种具有高催化活性和稳定性的电催化材料, 对于电催化处理含硝酸盐废水具有潜在应用价值。

关键词: 电催化还原硝酸盐; 二维钴基纳米片阴极; 硝酸盐废水净化

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137 (2023) 06-0040-10

Electrocatalytic reduction of nitrates with a two-dimensional cobalt-based nanosheet cathode

MA Xi, LI Chuanhao

School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China

Abstract: Development of an efficient technique for nitrate treatment is urgent in view of the toxicity and potential carcinogenicity of nitrate nitrogen stably present in wastewater. The electrochemical method, with the advantages of high efficiency, stability and product controllability, has become the most promising wastewater purification process for purifying nitrate pollution in wastewater. However, traditional powder electrocatalysts are easily inhibited in complex water bodies, and finding a more efficient electrocatalytic material is necessary. In this study, two-dimensional cobalt-based nanosheet cathodes (Co NS/CC) were prepared using template and calcination methods, and investigated the performance of electrocatalytic reduction of nitrate. The experimental results showed that Co NS/CC with a calcination temperature of 700 °C exhibited the best electrocatalytic denitrification performance with a high reaction rate constant (2.88 h⁻¹) and nitrate removal efficiency (95%) in 1 h. In addition, Co NS/CC-700 exhibited excellent electrocatalytic denitrification for a high concentration of nitrate, different pH values of solutions and wastewater with complex components. Electron paramagnetic resonance (EPR) and tertiary butyl alcohol (TBA) capture experiments confirmed that Co NS/CC-700 facilitates nitrate reduction through the generation of adsorbed hydrogen (H*). In addition, Co NS/CC-700

* 收稿日期: 2023-08-31

录用日期: 2023-10-05

网络首发日期: 2023-10-26

基金项目: 国家自然科学基金(21876213)

作者简介: 马曦(1993年生), 女; 研究方向: 电催化水处理技术; E-mail: maxi6@mail2.sysu.edu.cn

通信作者: 李传浩(1983年生), 男; 研究方向: 环境功能材料; E-mail: lichuanh3@mail.sysu.edu.cn

has high stability and environmental adaptability. In conclusion, Co NS/CC-700 is an electrocatalytic material with high catalytic activity and stability, which is potentially applicable for electrocatalytic treatment of nitrate-containing wastewater.

Key words: electrocatalytic reduction of nitrate; two-dimensional cobalt-based nanosheet cathode; purification of nitrate containing wastewater

养殖水体中含有的硝酸盐因其毒性和潜在致癌性而对人类健康构成重大威胁(Giammarino et al., 2015)。在各种硝酸盐去除技术中, 电化学还原硝酸盐工艺凭借其环境适应性强、处理效率高、操作条件温和等优点, 成为最有前途的农业废水净化方法之一(Mook et al., 2012; 王芬等, 2018)。目前, 一些由贵金属(如Pd和Pt)(Chaplin et al., 2012)、过渡金属(如Cu、Ni、Co和In)(Li et al., 2022; Zheng et al., 2021)和氧化钛载体(Kim et al., 2013)制成的粉体电催化剂已被用于电催化还原硝酸盐的研究(郭睿等, 2022; 李亮等, 2018)。然而, 在复杂水体中其他氧化性物质对阴极电子供体的消耗以及活性位点的竞争, 导致粉体电催化剂对硝酸盐还原的活性下降, 同时受自身电子传导能力的影响使得电子利用效率下降, 造成能耗的损失(Xu et al., 2020)。

针对以上问题, 已有研究通过制备三维多孔阴极来增加阴极活性比表面积, 提高污染物与活性位点之间的接触。Huang et al.(2020)开发了一种模板辅助方法在碳纤维纸表面生长非晶态金属Co纳米片阵列, 并通过调整催化剂表面性质以实现高效电解水过程。非晶态功能材料由于其特定的结构特性, 具有较高的电化学活性表面积(ECSA), 同时通过结构优化暴露大量缺陷, 使得催化剂具有较高的催化活性。Xu et al.(2022)通过调节Co-PBAs(普鲁士蓝类似物)的电子结构从而优化Co位点以提供吸附态氢(H*)实现电催化还原硝酸盐。然而, 粉体催化剂对黏合剂的需求会造成催化位点的覆盖以及分布不均等问题, 同时电子传递过程会受阻, 导致电催化硝酸盐还原活性受到抑制。因此, 利用模板辅助的方法将Co基纳米片阵列(Co nanosheets)生长于电极表面, 并通过一定的优化手段暴露催化活性位点, 可获得具有高效处理硝酸盐废水潜力的电催化阴极。

1 材料与方方法

1.1 催化剂制备

首先, 将裁剪好的碳布(CC)进行预处理, 即

在500 °C空气中以2 °C/min的升温速率煅烧2 h, 再分别用乙醇和超纯水超声清洗, 并置于60 °C的烘箱中烘干后使用。然后, 将0.657 g的2-甲基咪唑和0.291 g的六水合硝酸钴分别溶于20 mL去离子水中, 并超声处理5 min直到完全溶解。随后, 将超声好的两份溶液倒入50 mL烧杯中混合, 并快速将一块预处理过的CC垂直放入混合溶液中, 在室温下反应5 h。反应结束后取出负载催化剂的碳布, 并用去离子水冲洗3次, 然后置于60 °C的真空干燥箱内烘干10 h得到Co-2MI/CC前驱体。然后, 将Co-2MI/CC置于N₂气氛下以5 °C/min的升温速率升温至500~900 °C并保持1 h, 得到的Co NS/CC-*x* (*x*代表煅烧温度)材料利用去离子水和乙醇分别冲洗3遍后置于60 °C烘箱内烘干待用。

1.2 电催化脱硝实验

电催化硝酸盐还原实验在50 mL单室反应器中进行。除非另有说明, 反应液为含有30 mg/L的NO₃⁻-N、0.05 mol/L的Na₂SO₄和500 mg/L的NaCl的电解质水溶液。制备的Co NS/CC(2 cm×2.5 cm)电极为阴极, 商用Ir-Ru/TiO₂电极为阳极。

1.3 分析方法与计算

反应溶液中的硝酸根和亚硝酸根的离子质量浓度采用Dionex离子交换色谱仪(ICS-600)测定。采用紫外-可见分光光度计(UV-2600, 岛津), 以纳氏试剂为显色剂的标准比色法(HJ 535-2009)测定溶液中氨氮的质量浓度。

硝酸盐去除率($R_{NO_3^-N}$)、亚硝酸盐生成率($G_{NO_2^-N}$)、铵态氮生成率($G_{NH_4^+N}$)、总氮去除率(R_{TN})和氮气选择性(S_{N_2})的计算公式为

$$R_{NO_3^-N} = \frac{\rho_{NO_3^-N,0} - \rho_{NO_3^-N,t}}{\rho_{NO_3^-N,0}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$G_{NO_2^-N} = \frac{\rho_{NO_2^-N,t}}{\rho_{NO_3^-N,0}} \times 100\%, \quad (2)$$

$$G_{NH_4^+N} = \frac{\rho_{NH_4^+N,t}}{\rho_{NO_3^-N,0}} \times 100\%, \quad (3)$$

$$R_{TN} = \frac{\rho_{NO_3^-N,0} - \rho_{NO_3^-N,t} - \rho_{NO_2^-N,t} - \rho_{NH_4^+N,t}}{\rho_{NO_3^-N,0}} \times 100\%, \quad (4)$$

$$S_{N_2} = \frac{\rho_{NO_3^-N,0} - \rho_{NO_3^-N,t} - \rho_{NO_2^-N,t} - \rho_{NH_4^+N,t}}{\rho_{NO_3^-N,0} - \rho_{NO_3^-N,t}} \times 100\% \quad (5)$$

反应速率常数使用伪一阶速率方程拟合

$$-\ln(\rho_{NO_3^-N,t}/\rho_{NO_3^-N,0}) = kt + b, \quad (6)$$

式中 $\rho_{NO_3^-N,t}$ 为 t 时刻硝酸盐氮的质量浓度; $\rho_{NO_2^-N,t}$ 为 t 时刻亚硝酸盐氮的质量浓度; $\rho_{NH_4^+N,t}$ 为 t 时刻氨氮的质量浓度; $\rho_{NO_3^-N,0}$ 为硝酸盐氮的初始质量浓度; t 为反应时间; k 为反应速率常数。

根据 NO_3^-N 去除率和 NO_2^-N 、 NH_4^+N 的生成量, 电子利用效率 η 为

$$\eta = \frac{Q_{NO_3^-N,t} + Q_{NO_2^-N,t} + Q_{NH_4^+N,t}}{Q_t} \times 100\%, \quad (7)$$

$$Q_t = \frac{\int Idt}{1000}, \quad (8)$$

$$Q_{NO_3^-N,t} = 2F \left(\frac{\rho_{NO_3^-N,t}}{M_N} \cdot V \right), \quad (9)$$

$$Q_{NO_2^-N,t} = 5F \frac{(\rho_{NO_3^-N,0} - \rho_{NO_3^-N,t} - \rho_{NO_2^-N,t} - \rho_{NH_4^+N,t})}{M_N} \cdot V, \quad (10)$$

$$Q_{NH_4^+N,t} = 8F \frac{\rho_{NH_4^+N,t}}{M_N} \cdot V, \quad (11)$$

式中 Q_t 为时刻 t (s) 提供的总电量(C); J 为电流(mA); $Q_{NO_3^-N,t}$ 为 NO_3^-N 还原所消耗的电量; $Q_{NO_2^-N,t}$ 为 t 时刻 NO_3^-N 还原为 NO_2^-N 所消耗的电量; $Q_{NH_4^+N,t}$ 为 t 时刻 NO_3^-N 还原为 NH_4^+N 所消耗的电量; V 为溶液体积(L); M_N 为氮的摩尔质量(14 000 mg/mol); F 为法拉第常数(96 487 C/mol)。

材料的表面微观形貌与结构通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, field emission-scanning electron microscope)进行表征。材料的晶体结构采用 Bruker D8 Advance 型 X-射线衍射仪(XRD, X-ray diffraction)测定, 材料的元素化学态利用 X 射线光电子能谱分析(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy)进行分析, 所有结合能值均以 C1s 峰进行标定。采用电子顺磁共振(EPR, electron paramagnetic resonance)技术来验证反应过程中吸附态氢的产生。

利用电化学工作站(Gamry reference 3000)对材料的电化学性能进行表征。电化学测试采用三电极体系, 其中铂片和 Ag/AgCl 电极分别用作对电极和参比电极材料。线性扫描伏安法(LSV, linear sweep voltammetry)测量扫描速率为 50 mV/s。电化学阻抗谱(EIS, electrochemical impedance spectroscopy)测试电解液为 30 mg/L 的 NO_3^-N 和 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 混合溶液, 测试频率区间为 10^{-2} ~ 10^6 Hz。以不同的扫描速率在无感应电流的电位范围内进

行循环伏安扫描 10 次, 并绘制电容电流-扫描速率的函数图, 通过线性拟合计算出斜率, 该斜率表示材料的电化学双层电容(Cdl, mF/cm²)。使用实际表面积为 1 cm² 的平板标准的比电容值(对于平坦表面可选择为 40 μ F/cm²), 可以将比电容转换为电化学活性表面积(ECSA, electrochemical active surface area)(Kibsgaard et al., 2014)。计算公式为

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{40}. \quad (12)$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

通过扫描电镜(SEM)可以观察材料在煅烧前后的形貌和结构的变化。图 1 显示了 Co-2MI/CC 和不同煅烧温度下 Co NS/CC 的微观形貌, 从图 1 中可以看出 Co-2MI/CC 为排列规整的纳米片层阵列, 且表面比较光滑, 该纳米片层垂直均匀地分布在碳布基底表面。纳米薄片阵列之间的开放空间有利于反应物与活性物质之间的接触与反应。而在 500 °C 和 700 °C 煅烧后的 Co NS/CC 仍然保持了纳米片层阵列, 但是光滑的表面变得粗糙, 这可能是因为煅烧过程中有机配体碳化, 从而暴露金属位点以及结构缺陷。而当煅烧温度上升至 900 °C 时, 纳米片层结构坍塌, 形成了无规则的颗粒状。这说明 Co-2MI/CC 的纳米片层结构在 900 °C 高温条件下无法保持, 虽然高温有助于有机成分的完

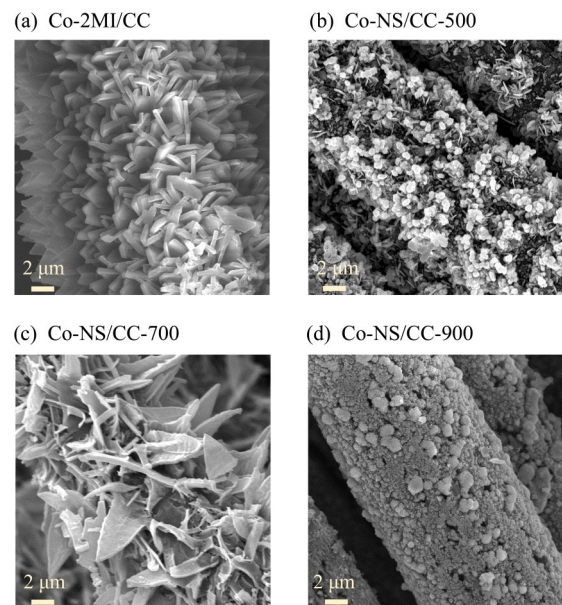


图 1 不同煅烧温度下 Co-NS/CC 的高分辨电镜照片

Fig. 1 SEM images of Co-NS/CC with different calcination temperatures

全碳化, 但是过高的温度造成有机框架完全坍塌, 导致催化剂本身性能受阻。

通过对 Co-2MI/CC 前驱体在氮气氛围下的热重分析可知(图 2a), 样品在高于 500 °C 的煅烧温度时质量出现较大的损失, 证明煅烧温度高于 500 °C 时金属才能有效暴露。采用 X 射线衍射 (XRD) 对材料的晶相进行了测定。图 2b 为不同煅烧温度下 Co NS/CC 的 XRD 图谱, 可以看出, 位于 26.6° 的衍射峰属于碳布基底 (PDF#26-1080), 与未煅烧的 Co-2MI/CC 相比, 煅烧后的 Co NS/CC 在位于 44.2° 和 51.5° 位置出现衍射峰, 分别属于金属 Co 的 (111) 和 (200) 晶面 (Yu et al., 2019), 证实金属 Co 成功负载于碳布表面。利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 进一步研究了不同煅烧温度下 Co NS/CC 的元素表面价态。图 2c 为 C 1s 的 XPS 图谱, 在结合能为 (284.6±0.2)、(285.8±0.2) 和 (288.3±0.2) eV 处拟合得到的峰分别为 C—C、C—N 和 C—O。Co 2MI/CC 经过煅烧碳化后有机配体流失, 造成 C—C 键的断裂, 形成更多的 C—O 键。从图 2d 中 Co 2p 的 XPS 图谱中可发现属于金属 Co-Co 和 Co-O 的峰, 表明 Co-NS 中含有金属 Co⁰ 和 Co²⁺ (Yu et al., 2019)。同一样品中不同价的 Co 元素具有相同

的光离截面, 因此峰积分面积比可以代表不同价的 Co 元素的相对含量。通过计算 XPS 峰的积分面积发现, Co-2MI/CC 中 Co²⁺ 含量为 22% 左右 (占总 Co 含量), 可以支撑片层材料在碳布上的生长。随着煅烧温度升高至 900 °C, 金属 Co⁰ 的占比减少 (从 71% 降低至 41%), 说明较高的煅烧温度会造成金属键的断裂, 从而影响活性位点的暴露。

通过电化学工作站测定 Co NS/CC 的电化学阻抗 (EIS), 来探究煅烧温度对催化阴极界面电子传输能力的影响 (图 3a)。通过 Nyquist 图分析可知, 在高频范围内 Co NS/CC-700 具有比其他样品更小的半圆。由此可知, Co NS/CC-700 具有更小的电荷转移电阻。通过计算不同煅烧温度下 Co NS/CC 阴极的双层电容可反映其电化学活性位点质量浓度 (图 3e)。通过线性拟合确定 Co NS/CC-700 的比电容为 0.47 mF/cm², 高于 Co NS/CC-500 (0.21 mF/cm²) 和 Co NS/CC-900 (0.15 mF/cm²)。根据对电极的电化学活性表面积 (ECSA) 进行计算 (图 3f), Co NS/CC-700 的电化学活性表面积为 11.75 cm², 而 Co NS/CC-500 和 Co NS/CC-900 分别为 5.25 cm² 和 3.75 cm²。因此, Co NS/CC-700 拥有更小的电荷转移电阻以及更大的电化学活性比表面积。较低的

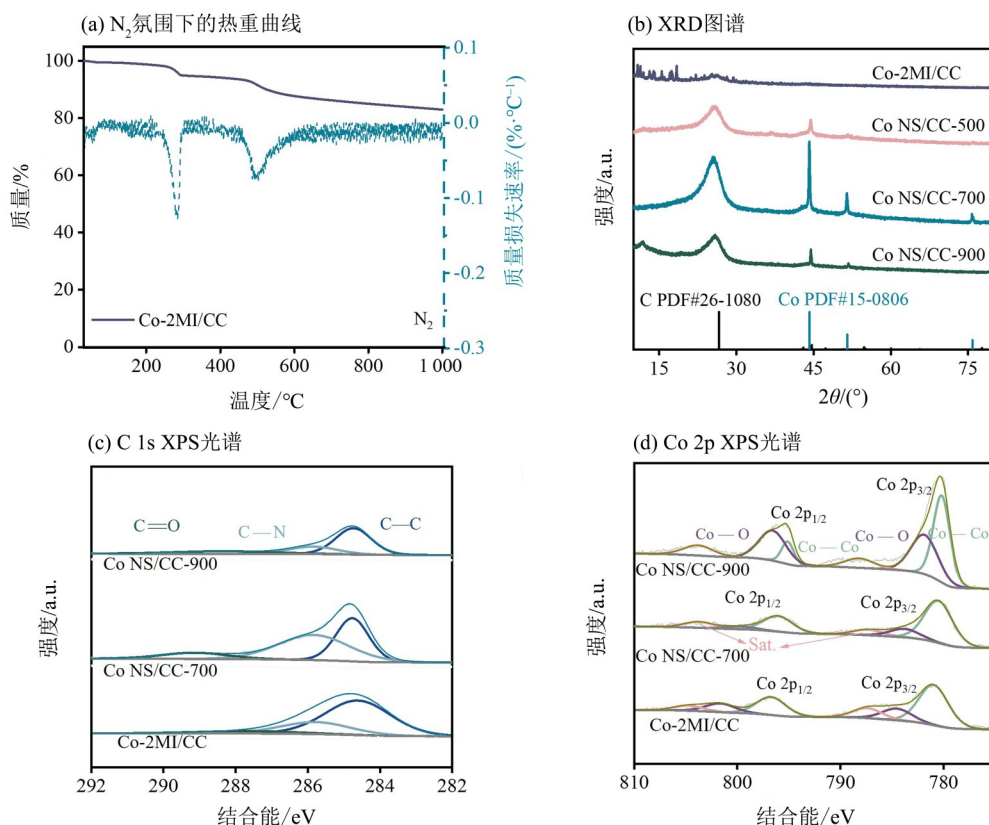


图2 Co-2MI/CC 和 Co-NS/CC 催化剂的物理化学特性

Fig. 2 Characterization of the structure and composition of Co-2MI/CC and Co-NS/CC

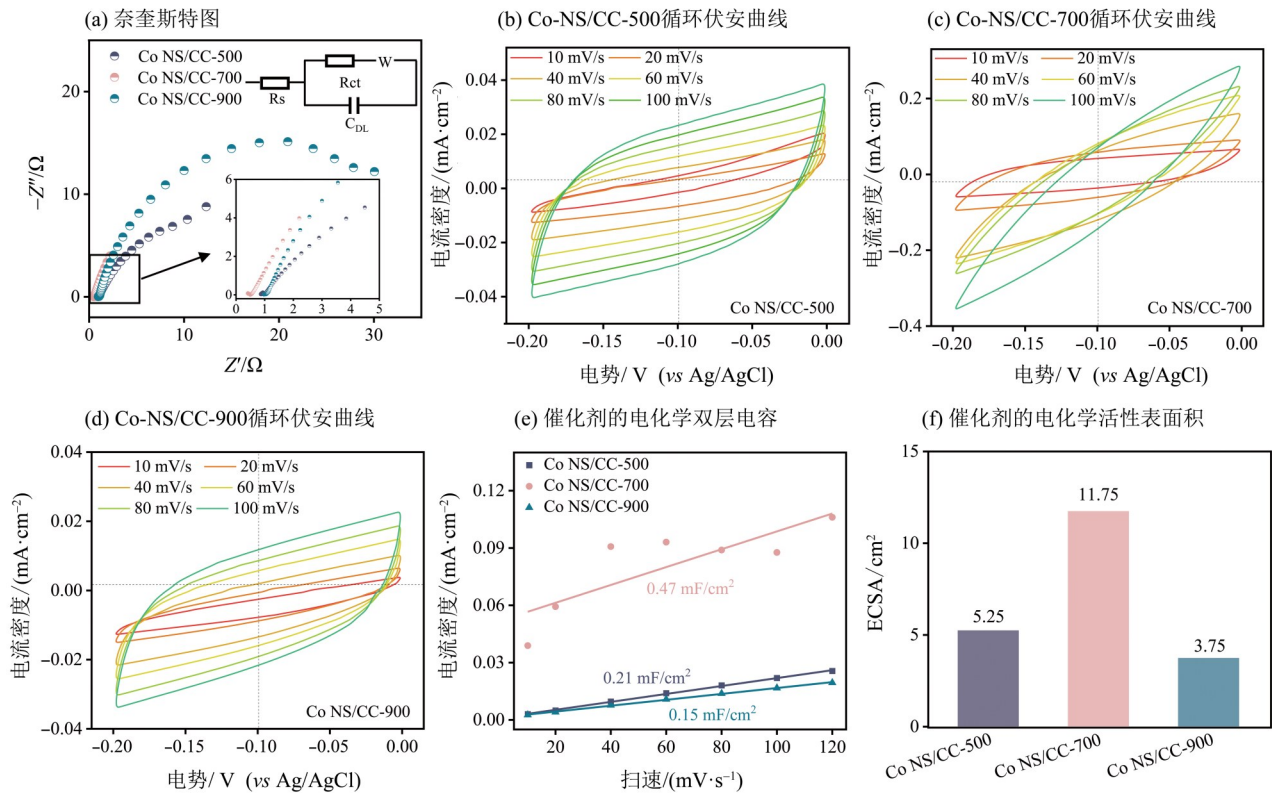


图3 不同煅烧温度下Co-NS/CC的电化学测试

Fig. 3 Electrochemical tests of Co-NS/CC with different calcination temperatures

煅烧温度可能会使有机配体碳化不完全,造成电子传递能力下降;而过高的煅烧温度会造成结构框架的坍塌,使得活性表面积降低,电子传递过程受阻,从而造成催化活性的下降。

总而言之,利用模板法及煅烧法成功制备了Co NS/CC阴极,规整的二维纳米片形貌和优异的电化学活性使其在电催化脱硝反应中具有巨大的潜力。

2.2 煅烧温度对Co NS/CC电催化脱硝的影响

为探究煅烧温度对Co NS/CC电催化脱硝性能的影响,利用不同煅烧温度下(500~900 °C)的Co NS/CC进行脱硝实验。如图4所示,相比Co NS/CC-500和Co NS/CC-900而言,Co NS/CC-700表现出更加卓越的硝酸盐去除率(95%)和TN去除率(56%),其 k 高达 2.88 h^{-1} ,而Co NS/CC-500和Co NS/CC-900的 k 分别为 2.22 h^{-1} 和 2.20 h^{-1} 。值得一提的是,该体系的最终产物中未检测到 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的生成。Co NS/CC-700所表现出的优越性能与阴极表面的金属基纳米片层阵列有关。在低温煅烧过程中形成的Co NS/CC由于配体碳化不完全以及金属活性位点未能完全暴露,导致电化学活性下降,电催化脱硝反应受阻。而过高的煅烧温度会造成片层结构的坍塌,反应活性位点减少,催化性能受阻。因此,700 °C煅烧后的Co NS/CC具有

最佳的电催化脱硝性能,后续的条件参数实验均利用Co NS/CC-700作为阴极。

2.3 条件参数的影响

反应过程中生成的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 通过阳极析氯过程产生的活性氯来实现向 N_2 的转换,其中,氯离子(Cl^-)质量浓度对体系的 N_2 选择性具有很大的影响(Zhang et al., 2018)。因此,利用Co NS/CC-700在不同 Cl^- 质量浓度的电解质中进行电化学硝酸盐还原实验。如图5所示,添加较低质量浓度的 Cl^- 对Co NS/CC-700的电催化脱硝性能影响有一定促进作用。在没有 Cl^- 添加的情况下, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除的 k 为 2.13 h^{-1} ,加入 150 mg/L 的 Cl^- 时,略微提升到 2.58 h^{-1} ,而 Cl^- 质量浓度增加到 500 mg/L 时甚至提升至 2.88 h^{-1} 。过高质量浓度的 Cl^- 对该体系的电催化还原过程造成略微的抑制, k 在 1000 mg/L 的 Cl^- 投加时下降至 2.21 h^{-1} 。然而,TN去除率受 Cl^- 质量浓度的影响十分明显。 Cl^- 质量浓度从 0 mg/L 增加到 500 mg/L 时,TN去除率从 17.6% 增加到 56.5% ,并且在 1000 mg/L 的 Cl^- 质量浓度投加时达到 90.2% 。这一结果说明该体系里 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 向 N_2 的转化由阳极产生的活性氯实现的,即 Cl^- 在阳极可以转化为 Cl_2 并立即与 H_2O 反应形成次氯酸盐(ClO^-),随后氧化 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为 N_2 ,然而过量的氯氧化作用会

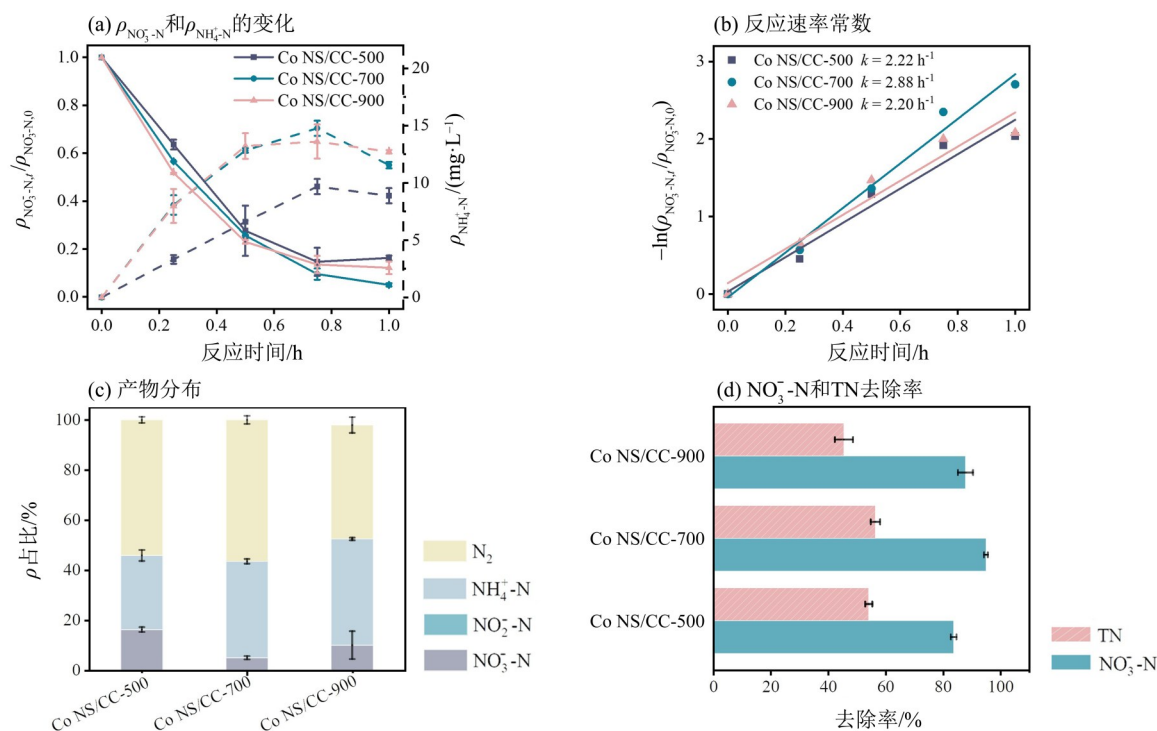
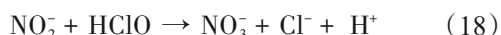
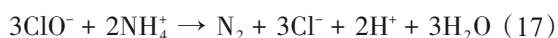
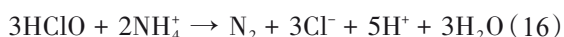
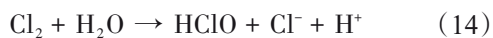


图4 不同煅烧温度下的Co NS/CC的电催化脱硝性能

Fig. 4 Effect of calcination temperatures of Co NS/CC for electrocatalytic denitrification

导致 NO_3^- 和 NO_2^- 的生成, 具体的反应过程见公式 (13)~(18) (Mostafa et al., 2018)。Co NS/CC-700 在不同质量浓度 Cl⁻ 的电解液中均表现出较优良的电催化脱硝性能, 证明 Co NS/CC-700 在高氯质量浓度的硝酸盐废水中的适用性。



为考察 Co NS/CC-700 在不同电流供应下的电催化脱硝性能, 在不同电流条件下 (15~45 mA) 进行电催化脱硝实验。如图 5c~d 所示, 在 15 mA 的电流条件下, Co NS/CC-700 可去除 74% 的 $\text{NO}_3\text{-N}$, 但由于低电流条件下阳极析氯过程受到抑制, TN 去除率只有 43%。当电流增加至 25 mA 时, $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除率增加到 95%, TN 去除率也提升至 57%。随着电流提升至 35 mA, TN 去除率增加至 85.5%。然而, 较高的电流意味着较低电子利用效率 (η)。在 15 mA 电流时 η 为 35%, 而当电流提升至 35 mA 时, η 下降至 17%。综合来看, 25 mA 的电流具有较合适的电子利用效率和较高的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除率。

为研究 Co NS/CC-700 对不同质量浓度硝酸盐溶液的电化学脱硝能力, 将电解质溶液中的硝酸盐质量浓度调整为 30~500 mg/L 进行实验 (图 6a~b)。当初始 $\text{NO}_3\text{-N}$ 质量浓度低于 100 mg/L 时, 超过 77% 的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 可在 1 h 内被 Co NS/CC-700 还原。然而, 当初始 $\text{NO}_3\text{-N}$ 质量浓度提高为 500 mg/L 时, 只有 18% 的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除率。这一结果说明 Co NS/CC-700 对于硝酸盐氮质量浓度在 100 mg/L 以内的废水具有较优的处理能力。

对 Co NS/CC-700 在不同的溶液 pH 值下进行了电化学脱硝反应 (图 6c~d)。在所有的反应溶液 pH 值下, $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除率均可保持在较高水平。然而, 与 pH 值为中性时的 k 相比, 当溶液呈现酸性或碱性时, k 均表现出轻微下降。这一现象可能是由于在低或高 pH 值时金属表面的吸附位点被氢物质或氢氧化物/氧化物物质占据。尽管如此, Co NS/CC-700 在广泛的 pH 水体环境中保持着良好的电化学脱硝能力。

2.4 机理探究

已有研究证实, 电催化还原硝酸盐的可归因于间接还原 (吸附态氢 (H^*)) 途径 (Mostafa et al., 2018) 和/或直接电子转移途径 (Zhang et al., 2021b)。为追踪 H^* 的产生, 以 5,5-二甲基-1-吡咯啉 N-氧化物 (DMPO) 为诱捕剂进行 EPR 分析。如

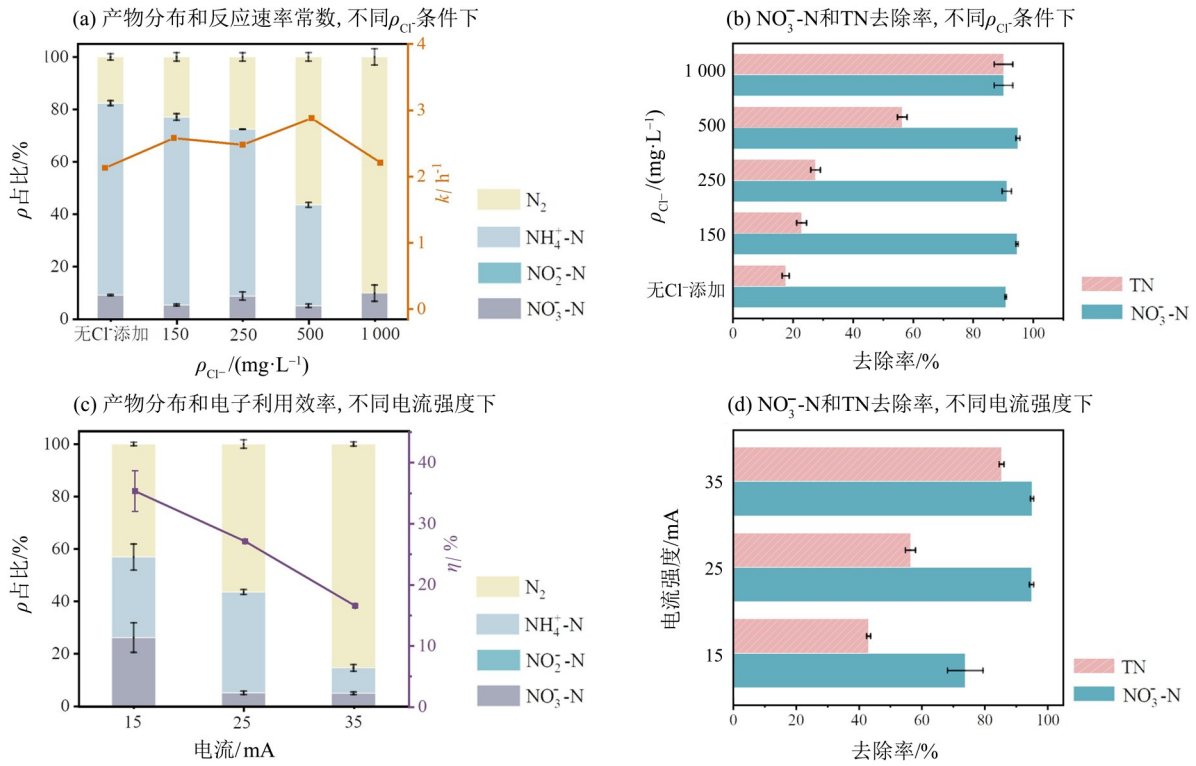


图5 不同Cl⁻质量浓度以及电流强度对Co NS/CC电催化脱硝的影响

Fig. 5 Effect of Cl⁻ concentration and current of Co NS/CC electrocatalytic denitrification

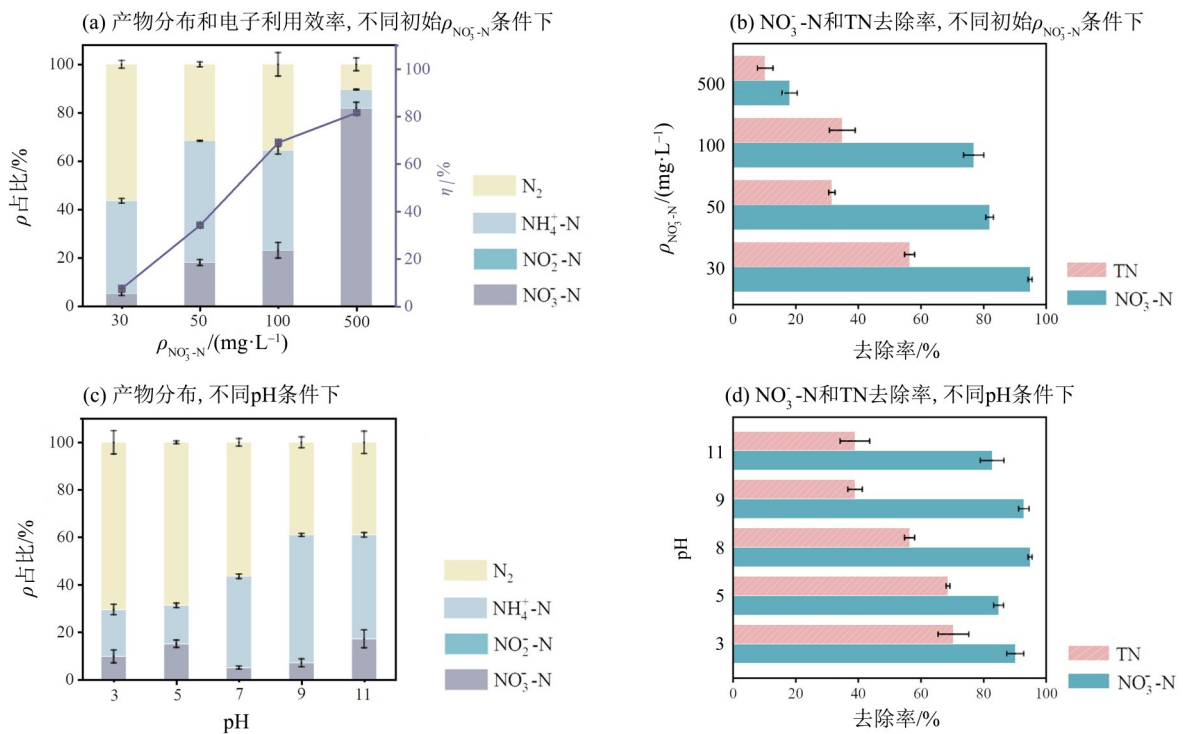


图6 不同初始NO₃⁻-N质量浓度以及溶液pH对Co NS/CC电催化脱硝的影响

Fig. 6 Effects of NO₃⁻-N concentration and pH of Co NS/CC electrocatalytic denitrification

图7a所示,在Co NS/CC电化学体系中,检测到了属于H*的EPR特征信号,而在纯碳布的电化学脱硝系统中并未检测到明显的信号峰。这一结果证

明在Co NS/CC电催化体系中存在H*。利用叔丁醇(TBA)作为H*的捕获剂以进行淬灭实验(Zhang et al., 2021a),探究H*对该体系的影响。如图7b所

示, 当体系中加入 50 mmol/L 的 TBA 时, 电催化脱硝的 k 从 3.45 h^{-1} 下降至 2.16 h^{-1} 。进一步增加 TBA 投加量至 100 mmol/L, k 更是下降到 1.38 h^{-1} , 说明当 H^* 被抑制时对硝酸盐还原的影响较大。因此, H^* 是 Co NS/CC 电化学硝酸盐还原体系中重要的活性物质。

通过 LSV 的扫描曲线可看出工作电极在还原过程中对电子和/或质子的转移能力, 同时可通过不同电解质溶液中工作电极的响应电流来判断电子与反应物质间的关系。如图 7c~d 所示, 在 Na_2SO_4 溶液中, Co NS/CC-700 具有比 Co NS/CC-500 和 Co NS/CC-900 更大的电流密度, 说明 Co NS/CC-700 具有更优异的电子转移能力。然而, 在含有硝酸盐的电解质溶液中, 各电极均没有发现相应的还原峰。因此, Co NS/CC 阴极表现出的电子转移能力与硝酸盐还原没有较明显的直接关联。但是更强的电活性对于硝酸盐氮的还原具有一定促进作用。这一现象说明 Co NS/CC 的电活性可能对硝酸盐还原活性物质的产生过程有关。因此, 根据对 Co 纳米片层阵列阴极电催化还原硝酸盐氮的路径探究, 可以推测 H^* 为主要的活性物质。阴极的金属片层阵列结构提供了丰富的反应位点, 有助于 H^* 的生成以及硝酸盐氮的捕获。被捕获的硝酸盐氮在 H^* 作用下发生逐步加氢还原反应, 生

成的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在阳极析氯反应产生的活性氯物种作用下被氧化成氮气。

2.5 实际应用

通过在 O_2 饱和溶液中进行电催化硝酸盐还原实验, 进一步研究了溶解氧(DO)的影响。如图 8a 所示, 在 O_2 饱和溶液中, 硝酸盐的还原反应几乎完全被抑制, 这可能是由于氧还原的竞争反应。这一现象也说明过高的氧浓度对 Co NS/CC 电催化脱硝有较强的抑制作用。稳定性是评估电催化剂的电化学脱硝实际运用潜力的一个重要参数。在 5 个周期的电化学硝酸盐还原中, Co NS/CC 均显示出良好的脱硝性能(图 8b), $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除率均保持在 ~90%, TN 去除率为 ~55%。通过电感耦合等离子体(ICP)检测反应后的电解液, 没有检测到任何金属的溶出。Co NS/CC 的长期供电能力也通过 $I-t$ 曲线测试(图 8c), 发现 Co NS/CC 在 24 h 内均可保持较稳定的电流输出, 说明其电化学活性比较稳定。通过与其他电催化剂的电催化脱硝性能进行对比(表 1), 发现 Co NS/CC 具有较高的反应动力学常数, 说明该催化剂具有较优良的电催化脱硝性能。

总的来说, Co NS/CC 的高催化活性、产品选择性和耐久性使其在电化学处理含硝酸盐废水方面具有很大优势。

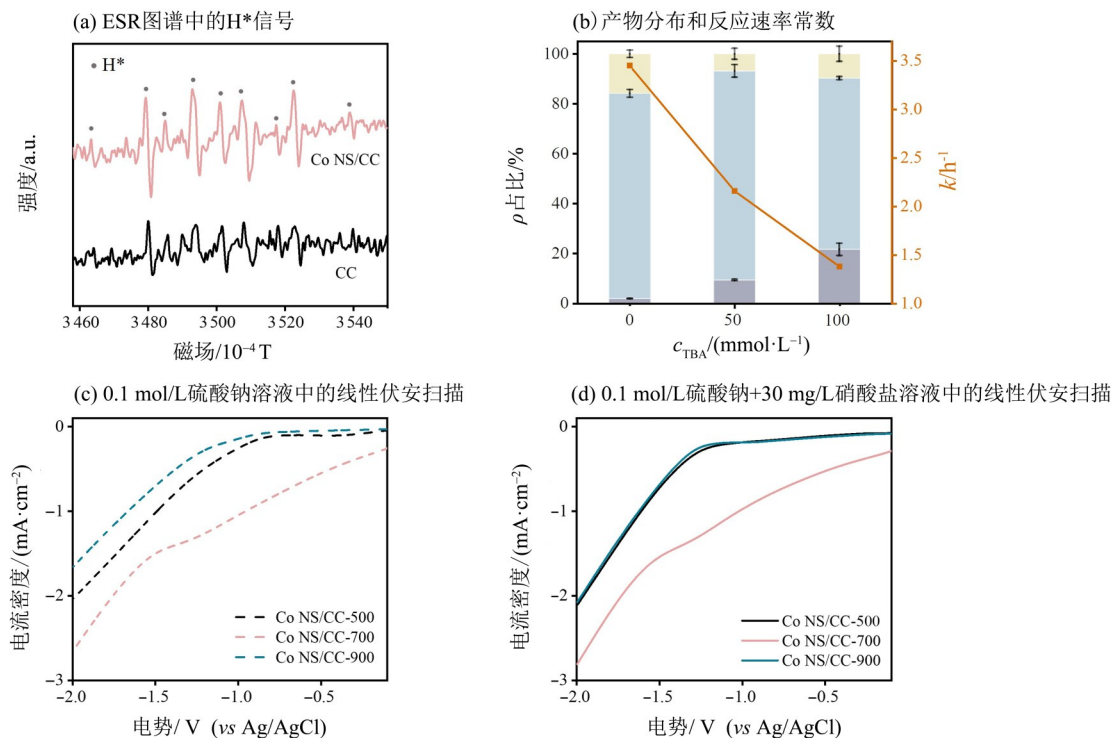


图7 Co NS/CC 电催化脱硝的机理探究

Fig. 7 Electrocatalytic denitrification mechanism investigate of Co NS/CC

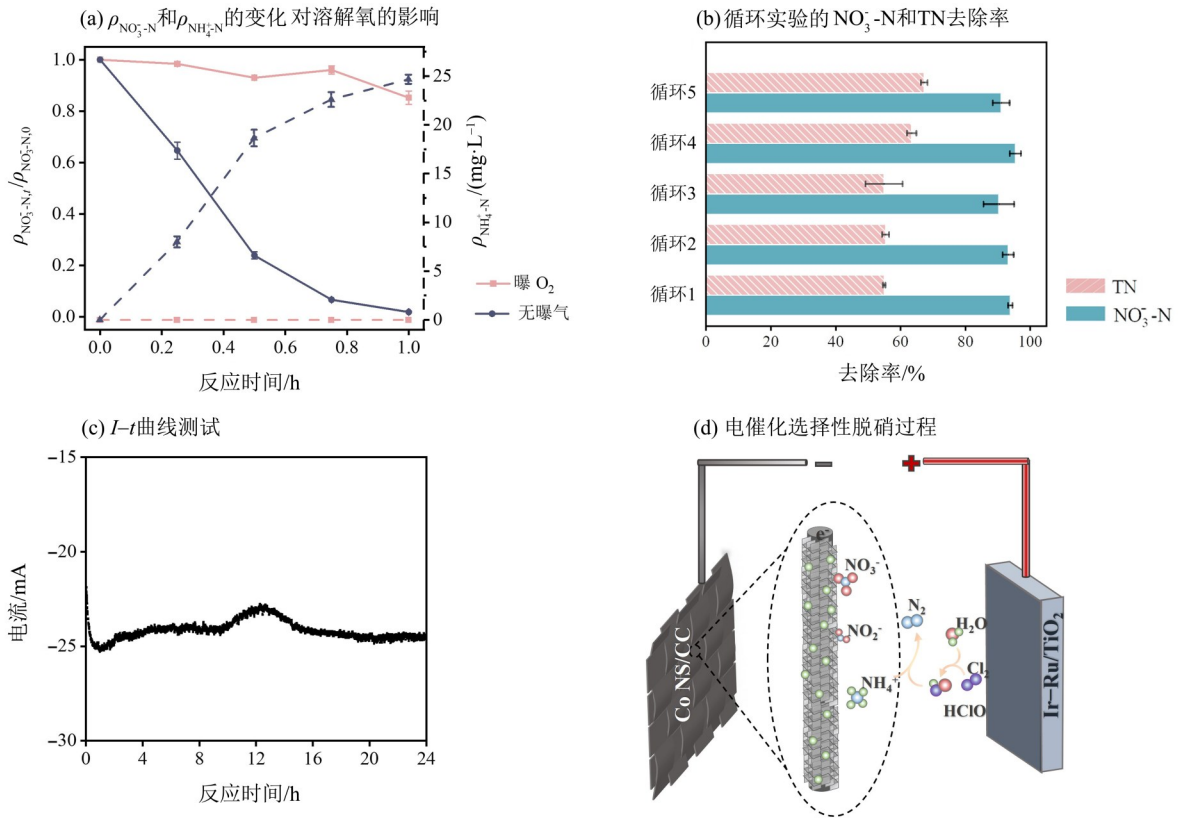


图 8 Co NS/CC 电催化脱硝的环境适应性

Fig. 8 Environmental adaptability of Co NS/CC electrocatalytic denitrification

表 1 各催化剂电催化脱硝性能对比

Table 1 The comparison of electrocatalytic denitrification performance of various catalysts

催化剂	反应条件	$\rho_{\text{NO}_3\text{-N},0} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	k / h^{-1}	参考文献
Co NS/CC	25 mA 恒流; 单室	30	2.88	本研究
Fe (20%) @N-C	-1.3 V (恒压 vs SCE); 单室	50	0.054	Duan et al., 2019
2D-MXene Membrane	-0.8 V (恒压 vs Ag/AgCl); 单室	10	0.3	Li et al., 2021
Fe@Gnc	-1.4 V (恒压 vs SCE); 单室	100	0.09	Zhang et al., 2022
Pd-Cu/PPy	50 mA 恒流; 双室	50	0.139	Chen et al., 2019

3 结 论

原位生长在碳布表面的 Co NS/CC 是一种二维片层结构的新型电催化剂(如图 8d 所示), 其特殊的结构使其具有丰富的反应活性位点, 在电化学脱硝中表现出优异的催化活性。在 25 mA 恒定电流条件下, Co NS/CC 在 1 h 内可以达到 95% 的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 转化率和 56% 的 TN 去除率, 且其 k 值高达 2.88 h^{-1} 。Co NS/CC 在阳极氯化协同作用下可有效提高 TN 去除率, 当电解质溶液中投加 1000 mg/L 的 Cl⁻ 时可将 TN 去除率提高至 90%。对于 100 mg/L

以内的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 废水, Co NS/CC 均可达到较好的处理效果, 且在不同 pH 溶液中也表现出较为优良的电催化脱硝性能。利用 EPR 检测到 Co NS/CC 电催化还原硝酸盐体系中含有较强的 H* 信号, 并通过 TBA 捕获实验确定 H* 为硝酸盐还原的主要活性物质。金属纳米片层阵列结构为 H* 与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 提供丰富的反应位点。通过循环实验等可确认 Co NS/CC 具有较高的稳定性以及环境适应性。总的来说, Co NS/CC 是一种具有高催化活性、高适应性和高稳定性的电催化材料, 在电化学处理含硝酸盐废水方面具有一定优势。

参考文献:

- 郭睿, 秦侠, 郭城睿, 等, 2022. Ni foam/Cu 电极电催化还原硝酸盐氮[J]. 环境化学, 41(6): 2103–2111.
- 李亮, 袁亚锋, 罗梦玉, 等, 2018. Cu–Co–Al 类水滑石的制备及其电催化还原硝酸盐研究[J]. 能源研究与信息, 34(2): 75–81.
- 王芬, 陈云生, 侯冠军, 等, 2018. 电化学降解技术在水产养殖废水处理的研究现状及应用前景[J]. 水处理技术, 44(7): 6–9+25.
- CHAPLIN B P, REINHARD M, SCHNEIDER W F, et al, 2012. Critical review of Pd-based catalytic treatment of priority contaminants in water[J]. Environ Sci Technol, 46(7): 3655–3670.
- CHEN C, LI K, LI C, et al, 2019. Combination of Pd–Cu catalysis and electrolytic H₂ evolution for selective nitrate reduction using protonated polypyrrole as a cathode[J]. Environ Sci Technol, 53(23): 13868–13877.
- DUAN W J, LI G, LEI Z, et al, 2019. Highly active and durable carbon electrocatalyst for nitrate reduction reaction[J]. Water Res, 161: 126–135.
- MOSTAFA E, REINSBERG P, GARCIA-SEGURA S, et al, 2018. Chlorine species evolution during electrochlorination on boron-doped diamond anodes: *In-situ* electrogeneration of Cl₂, Cl₂O and ClO₂ [J]. Electrochimica Acta, 281: 831–840.
- GIAMMARINO M, QUATTO P, 2015. Nitrates in drinking water: Relation with intensive livestock production[J]. J Prev Med Hyg, 56(4): E187–E189.
- HUANG H W, CHO A, KIM S, et al, 2020. Structural design of amorphous CoMoP_x with abundant active sites and synergistic catalysis effect for effective water splitting[J]. Adv Funct Mater, 30(43): 2003889.
- KIBSGAARD J, JARAMILLO T F, 2014. Molybdenum phosphosulfide: An active, acid-stable, earth-abundant catalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. Angewandte Chemie Int Ed, 53(52): 14433–14437.
- KIM M S, CHUNG S H, YOO C J, et al, 2013. Catalytic reduction of nitrate in water over Pd–Cu/TiO₂ catalyst: Effect of the strong metal-support interaction (SMSI) on the catalytic activity[J]. Appl Catal B Environ, 142/143: 354–361.
- LI Y, MA J, WAITE T D, et al, 2021. Development of a mechanically flexible 2D-MXene membrane cathode for selective electrochemical reduction of nitrate to N₂: Mechanisms and implications[J]. Environ Sci Technol, 55(15): 10695–10703.
- LI Y, MA J, WU Z C, et al, 2022. Direct electron transfer coordinated by oxygen vacancies boosts selective nitrate reduction to N₂ on a Co–CuO_x electroactive filter[J]. Environ Sci Technol, 56(12): 8673–8681.
- MOOK W T, CHAKRABARTI M H, AROUA M K, et al, 2012. Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review[J]. Desalination, 285: 1–13.
- XU B C, CHEN Z X, ZHANG G, et al, 2022. On-demand atomic hydrogen provision by exposing electron-rich cobalt sites in an open-framework structure toward superior electrocatalytic nitrate conversion to dinitrogen[J]. Environ Sci Technol, 56(1): 614–623.
- XU S S, LIU R Q, SHI X R, et al, 2020. A dual CoNi MOF nanosheet/nanotube assembled on carbon cloth for high performance hybrid supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 342: 136124.
- YU P, WANG L, SUN F F, et al, 2019. Co nanosheets rooted on Co–N–C nanosheets as efficient oxygen electrocatalyst for Zn–air batteries[J]. Adv Mater, 31(30): 1901666.
- ZHANG C Y, HE D, MA J X, et al, 2018. Active chlorine mediated ammonia oxidation revisited: Reaction mechanism, kinetic modelling and implications[J]. Water Res, 145: 220–230.
- ZHANG H, WANG C Q, LUO H X, et al, 2022. Iron nanoparticles protected by chainmail-structured graphene for durable electrocatalytic nitrate reduction to nitrogen[J]. Angew Chem Int Ed, 62(5): e202217071.
- ZHANG J, ZHANG G, LAN H C, et al, 2021a. Synergistic hydroxyl radical oxidation with atomic hydrogen reduction lowers the organochlorine conversion barrier and potentiates effective contaminant mineralization[J]. Environ Sci Technol, 55(5): 3296–3304.
- ZHANG X, WANG Y T, LIU C B, et al, 2021b. Recent advances in non-noble metal electrocatalysts for nitrate reduction[J]. Chem Eng J, 403: 126269.
- ZHENG W X, ZHU L Y, YAN Z, et al, 2021. Self-activated Ni cathode for electrocatalytic nitrate reduction to ammonia: From fundamentals to scale-up for treatment of industrial wastewater[J]. Environ Sci Technol, 55(19): 13231–13243.