

硫、氮共掺碳基铜单原子阴极对电解稀氯溶液过程中氯酸盐形成的抑制作用研究

侯维琪, 张峰*, 韩鹏宇, 李红艳, 崔佳丽

(太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 晋中 030600)

摘要:采用热解法制备了硫、氮共掺铜单原子催化阴极。以 Ti/IrO₂-RuO₂ 为阳极、Cu-CNS@NF 和 NF 电极为阴极, 考察了阴极材质对生成无机氯副产物的影响。在相同实验条件下, Cu-CNS@NF 阴极体系中氯酸盐的生成速率仅为 NF 的 79%。通过分槽分步还原实验、·H 淬灭实验结合 XPS、XAS、电化学行为等表征发现, 阴极通过还原中间产物 ClO₂⁻ 和 ClO⁻ 间接减少了氯酸盐的生成, 这可能是电解稀氯溶液过程中阴极抑制氯酸盐副产物生成的机理。Cu-CNS@NF 阴极经 S、N 掺杂具有更多的活性位点, 降低电荷转移电阻, 吸附·H 能力更强, 促进中间产物的还原, 从而表现出更优异的抑制效果。进一步研究了电流密度、初始 Cl⁻ 浓度、初始 pH 对氯酸盐生成的影响。

关键词:单原子催化剂; 阴极; 氯酸盐; 抑制机制; 活性氯

中图分类号: R123.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S1-0115-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.022

Atomically dispersed Cu atoms on S-N co-doped carbon cathode for inhibiting chlorates formation during electrolysis of dilute chloride solution

HOU Wei-qi, ZHANG Feng*, HAN Peng-yu, LI Hong-yan, CUI Jia-li

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract: Cu-CNS@NF, an atomically dispersed Cu atoms on S-N co-doped carbon cathode, is prepared via pyrolysis method. The influences of cathode material on the formation of inorganic chlorates byproducts are evaluated through using Ti/IrO₂-RuO₂ as the anode, with Cu-CNS@NF and NF electrodes respectively as the cathode. Under identical experimental conditions, the formation rate of chlorates in the Cu-CNS@NF cathode system is only 79% that in the NF cathode system. Characterization techniques including separate compartment stepwise reduction experiment, ·H quenching experiment, XPS, XAS, and electrochemical behavior are utilized to understand the mechanism behind the cathodic suppression of chlorates byproducts during electrolysis of dilute chloride solution. It is found that the cathode indirectly reduces the formation of chlorates by reducing intermediate products such as ClO₂⁻ and ClO⁻, potentially contributing to the inhibition mechanism of chlorates byproduct formation during the electrolysis process. Cu-CNS@NF cathode doped with sulfur and nitrogen exhibits more active sites, reduces charge transfer resistance, enhances ·H adsorption capacity, and facilitates the reduction of intermediate products, leading to superior suppression effect. Further study is also carried out to analyze the influences of current density, initial Cl⁻ concentration, and initial pH on chlorates formation.

Key words: single-atom catalyst; cathode; chlorate; inhibition mechanism; active chlorine

电解稀氯溶液过程中阳极会产生强氧化性的活性氯(HClO/OCl⁻), 可以用来灭活水中病毒、细菌等微生物, 具有杀菌范围广、无二次污染等优点^[1-2]。然而, 阳极在产生活性氯的同时, 还可能会过度氧化氯离子, 生成亚氯酸盐(ClO₂⁻)、氯酸盐(ClO₃⁻)、高氯酸盐(ClO₄⁻)等高价态无机氯副产物, 对人体健康和环境造成影响^[3-6]。

在追求高效活性氯生成的同时, 研究人员也发现提升不分槽电解池中阴极的活性可以在一定程度上抑制高价态副产物的生成。Hao 等^[7]考察了阴极

材质对电化学法处理含氯废水中氯化副产物生成的影响, 以碳毡为阴极可以减少体系内 ClO₃⁻ 的生成。Zhu 等^[8]的研究发现 Cu/Zn 阴极对电化学生成的 ClO₃⁻ 具有优越的还原能力。庞锐等^[9]利用 Ti/IrO₂-RuO₂ 阳极进行电消毒, CuZn 阴极体系中 ClO₃⁻ 生成量比 Zn 阴极低了 18%, 且改变阴极材质对消毒效果没有显著影响。

先前的研究表明, Cu 是一种经济性好且对抑制 ClO₃⁻ 生成有催化活性的阴极, 为了进一步提升其催化活性, 可以采用单原子催化剂(SAC)的策略。

收稿日期: 2024-05-15; 修回日期: 2024-11-06

基金项目: 山西省自然科学基金面上项目(202103021224110)

作者简介: 侯维琪(1999-), 女, 硕士生, 研究方向为水污染控制与城镇水系统, houweiqi0322@163.com; 张峰(1981-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为水和废水处理技术, 通讯联系人, zhangfeng@tyut.edu.cn。

SAC 因其金属活性中心呈原子级分散而具有极高的金属利用率,从而具有更高的催化活性和更好的稳定性^[10-11],目前已经被广泛应用于氧还原、CO₂ 还原、电化学脱氮等领域。Cui 等^[12]采用热解法制备了用于燃料电池阴极氧还原反应的 Cu 单原子催化剂,在碱性介质中表现出良好的氧还原反应性能。Zhao 等^[13]合成了 Cu-N₄ 配位的单原子催化剂,经 DFT 计算,Cu 为主要的活性位点,通过降低 C—C 偶联的能垒,从而实现高效还原 CO₂。S、N 共掺杂可以调控 SAC 结构,不仅有助于增强金属载体相互作用,还可以提供更多活性位点,从而提高催化效率^[14-16]。Li 等^[17]以 Cu 和 Fe 为中心原子在 S、N 掺杂碳基面上制备双功能单原子催化剂,将其应用于电化学反硝化过程,硝酸盐去除率最大达到 7 822 mg N/g。

本研究制备了 S、N 共掺杂 Cu 单原子催化阴极,并设计一系列电解稀氯溶液实验,探究单原子催化阴极在电解稀氯溶液过程中对含氯副产物的抑制作用。通过电极表面催化剂的表面形貌和化学结构表征,结合电化学行为表征对抑制机制进行讨论,探寻其应用于电消毒或电解制备次氯酸钠过程中抑制高价态氯副产物的可能。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验中所用氯化钠(NaCl)、次氯酸钠(NaClO)、亚氯酸钠(NaClO₂)、氯酸钠(NaClO₃)均为优级纯,其余所有试剂均为分析纯。所用溶液均由超纯水配制(电阻率≥18.25 MΩ/cm)。

1.2 电极制备方法

采用泡沫镍(NF)作为硫氮共掺 Cu 单原子催化电极(Cu-CNS@NF)的基底,将 NF 分别置于甲醇、10%稀盐酸、超纯水中超声 20 min,去除表面有机物和氧化物后备用。

采用热解法制备 S、N 共掺杂的 C 基负载 Cu 单原子催化剂(Cu-CNS SAC,图 1)。在研钵中研磨尿素、硫脲、氯化铵、均苯四甲酸二酐及二水氯化铜的混合物,将混合物在马弗炉中焙烧 3 h,用水、丙酮和乙醇洗涤,再将初级产品转移至管式炉中,在 Ar 氛围中以 2℃/min 升温速率在 500℃下焙烧 3 h,最后在 80℃的 H₂SO₄ 中浸泡 24 h 以去除残留的纳米颗粒,最终得到 Cu-CNS SAC。

将制得的 Cu-CNS 粉末、乙炔黑、聚偏氟乙烯按 8:1:1 的质量比分散在 *N*-甲基-2-吡咯烷酮中,超

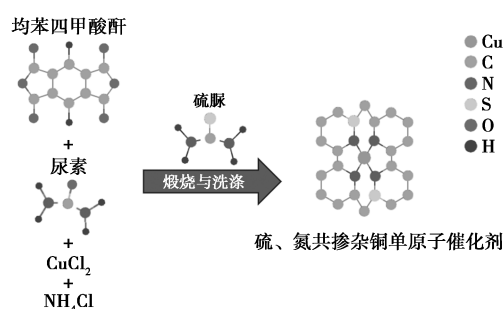


图 1 催化剂合成示意图

声后形成均匀的溶液。将其涂抹在 NF 上,经真空干燥后,在 10 MPa 压力下压制成电极。

1.3 实验及分析测试方法

以一定浓度的 NaCl 溶液为电解液,在 14 cm×5 cm×10 cm 敞口不分槽电解池中进行稀氯溶液电解实验,阴、阳极板间距为 1 cm;分别以 5.6 mmol/L 的 NaClO、NaClO₂、NaClO₃ 溶液为反应液,在阴、阳极室容积均为 100 mL 的分槽电解池进行分步还原实验,阴、阳极室用 Nafion-117 膜分隔,极板间距为 1 cm。所有实验中均采用直流稳压电源(PS-302D-II 型,电压 0~30 V,电流 0~5 A)进行恒流供电,电解过程始终以恒速磁力搅拌,并通过蠕动泵使反应液分别在电解池与储液池中进行循环;选用 Ti/IrO₂-RuO₂ 为阳极,尺寸为 5 cm×2.5 cm 的 NF 和 Cu-CNS@NF 极板分别为阴极。反应液中均投加 5 mmol/L 的 Na₂SO₄ 作为辅助电解质,电解实验前用 NaOH 和 HCl 调节溶液 pH。电解时长为 60 min,间隔 5 min 取样并立即测定 HOCl/OCl⁻、Cl⁻、ClO₂⁻、ClO₃⁻ 浓度。

Cl⁻、ClO₂⁻、ClO₃⁻ 浓度采用 CIC-D120 离子色谱仪(青岛盛瀚)测定。色谱仪配备 SH-AC-3 型色谱柱,阴离子淋洗液由 6 mmol/L 的 Na₂CO₃ 和 2 mmol/L NaHCO₃ 组成,体积流量为 1 mL/min,抑制器电流为 75 mA。HOCl/OCl⁻ 浓度采用 DPD 分光光度法测定^[18]。pH 由 FE20pH 计(上海梅特勒托利多仪器)测定。

1.4 表征方法

采用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Gemini 300)、透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai F20)、X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific ESCALAB 250Xi)、同步辐射精细吸收谱(XAS, Oxford X-MAX)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, Agilent 7700/7800 MS)等对电极表面的催化剂进行表征测试。

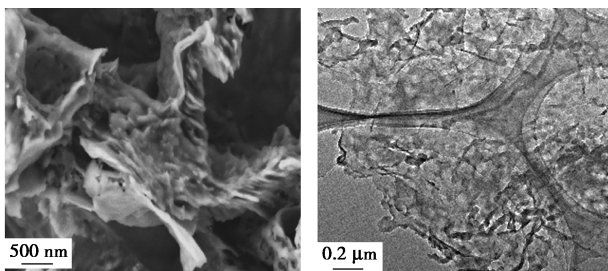
通过 CHI600E 电化学工作站(上海辰华仪器)测定电极的循环伏安(CV)曲线、阻抗(EIS)曲线。采用三电极体系,分别以 NF 和 Cu-CNS@NF 为工作电极、Ti/IrO₂-RuO₂ 为对电极、饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。CV 曲线扫描速率为 0.1 V/s, EIS 曲线扫描频率范围为 10⁻⁵~10⁻² Hz。

2 结果与讨论

2.1 电极表征

2.1.1 表面结构

图 2(a)为 Cu-CNS@NF 电极的 SEM 图,较为粗糙的 Cu-CNS 表面存在许多缺陷和褶皱,有利于锚固金属单原子,同时可增加催化剂表面的有效表面积,提高活性位点的暴露度,有助于增强催化剂的反应活性^[17]。EDS 图[图 2(d)]显示 S、N 成功引入,且各元素在 C 基面上呈现较为均匀的分散形态。从 TEM 图[图 2(b)]可以看出,CNS 骨架存在较多褶皱,这与 SEM 表征结果[图 2(a)]一致,且 CNS 表面没有出现大范围的 Cu 团簇和颗粒。图 2(c)球差校正的透射电子显微镜(HAADF-STEM)图中,用圆圈标记的亮点为单一的 Cu 原子,也证实了载体上负载有原子分散的 Cu。以 ICP-MS 测定了 Cu-CNS SAC 中 Cu 元素质量分数为 4.915%。



(a) SEM 图

(b) TEM 图

(c) HAADF-STEM 图

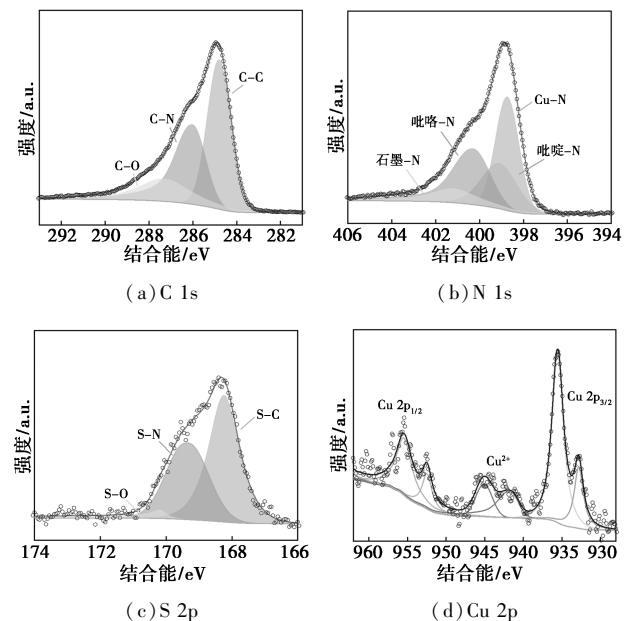
(d) EDS 图

图 2 Cu-CNS@NF 的 SEM、TEM、HAADF-STEM、EDS 表征图

2.1.2 化学结构

Cu-CNS 的 C 1s XPS 谱[图 3(a)]在 287.52、284.8 eV 和 286.02 eV 处的峰分别对应于 C—O、

C—C、C—N 键^[19-20],表明催化剂表面存在 N 掺杂的 C 基团。N 1s 谱[图 3(b)]在 398.74、399.1、400.3、401.16 eV 处的峰分别对应 Cu—N、吡啶型 N、吡咯型 N 和石墨型 N 4 种类型的 N^[21-22]。S 2p 谱[图 3(c)]在 168.45、169.55、170.75 eV 处有 3 个峰,分别对应 S—C、S—N 和 S—O 键^[23],表明 S 与 N、C 形成键合,再次证明了 S 的成功引入。S 元素的引入可以调控活性中心的电子结构,从而提高催化性能和选择性^[24]。在 Cu 2p 谱[图 3(d)]中 945.08 eV 和 941.74 eV 处的两个峰属于 Cu²⁺ 卫星峰,955.44 eV 和 952.46 eV 的峰归属于 Cu(II) 物种,而 935.52 eV 和 932.81 eV 的峰归属于 Cu(I) 物种^[25]。Cu(I) 物种和 Cu(II) 物种分别对应于 Cu 的+1 和+2 氧化态,这与单个 Cu 原子带正电荷相一致,表明在样品中存在 Cu 单原子^[17]。



(a) C 1s

(b) N 1s

(c) S 2p

(d) Cu 2p

图 3 Cu-CNS SAC 的 XPS 图谱

图 4(a)采集了 CuO、铜箔、Cu-CNS 的 K 边 X 射线吸收近边结构谱(XANES)。观察到 Cu-CNS 的上升沿位于 CuO 和铜箔之间,这表明单个 Cu 原子的主要价态在 Cu⁰ 和 Cu²⁺ 之间。当金属单原子的氧化态介于单质和氧化物之间,能保持较好的稳定性,通常具有较高的催化活性^[26-27]。

采用 k² 加权傅里叶变换扩展 X 射线吸收精细结构(FT-EXAFS)分析了 Cu 单原子与相邻元素之间的成键结构[图 4(b)]。Cu-CNS 的 EXAFS 谱在 1.5 Å(1 Å=0.1 nm)处出现一个主峰,可能对应于 Cu—N 散射路径。此外,在 2.2 Å 处没有出现 Cu—Cu 的特征峰,表明没有形成 Cu 纳米颗粒。

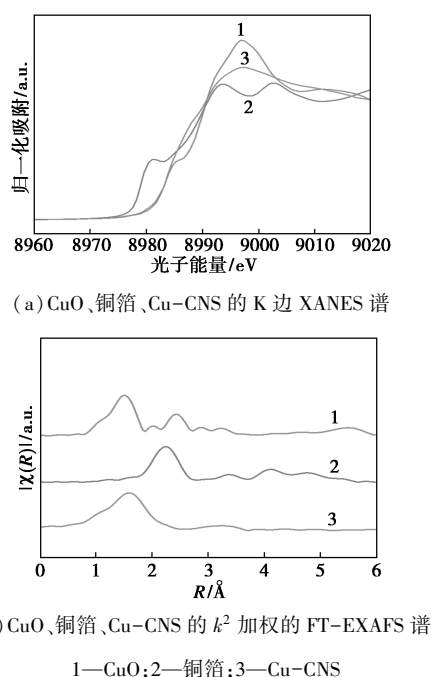


图 4 Cu-CNS SAC 的 XAS 图谱

通过对 EXAFS 数据的定量拟合得到 Cu-CNS 的 Cu 原子与配位 N 存在两种键,键长分别为 1.91 Å 和 1.96 Å,配位数分别为 1.7 和 2.3,表明 Cu-CNS 具有 Cu-N₄ 构型,N 的存在不仅锚固了金属单原子,还调节了其电子结构^[24];而 S 的引入会影响金属原子与 N 的配位结构,造成不饱和配位环境,这样的环境可能为其提供更多的活性位点,继而使 Cu-CNS SAC 表现出优异的催化性能^[28-29]。

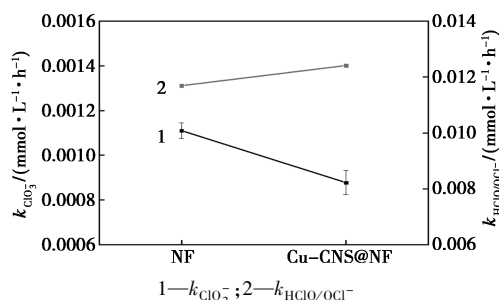
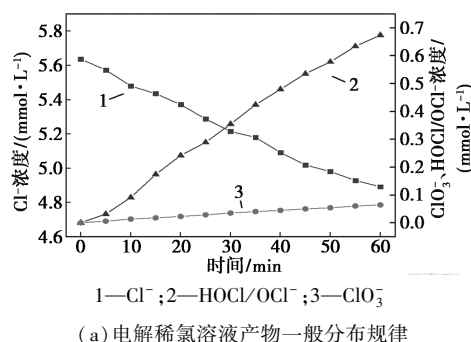
综合 XANES 和 XPS 的结果可以得出,由于相邻吡啶 N 的电子转移效应,孤立的单个 Cu 原子带正电荷,从而产生金属-载体相互作用(SMSI)^[17]。这种 SMSI 的形成不仅可以增强催化剂的稳定性和活性,还可能调控其表面反应活性位点,从而提高催化性能和选择性^[30]。

2.2 阴极材质对电解稀氯溶液过程中产物分布的影响

以不同阴极进行不分槽电解稀氯溶液实验时,各价态氯化物的变化呈现相似趋势[图 5(a)]。Cl⁻在阳极被氧化,其浓度呈单调递减趋势;Cl₂溶于 H₂O 生成 HClO/ClO⁻,活性氯浓度呈单调增加趋势;ClO₂ 作为反应中间体极易发生氧化还原反应,其浓度始终低于检出限;ClO₃⁻ 是电解稀氯溶液的最终产物,其浓度呈单调递增的趋势;由于 Ti/IrO₂-RuO₂ 阳极是高析氯阳极,生成·OH 的能力较弱,ClO₄⁻ 不易生成,在电解过程中未被检出。对各产物浓度与反应时间进行拟合,发现溶液中 Cl⁻、HClO/ClO⁻、

ClO₃⁻ 浓度变化均遵循零级反应动力学($R^2 \geq 0.99$):产物生成速率与底物浓度无关,表现为一个固定的速率常数 k 。

在相同实验条件下,Cu-CNS@NF 阴极体系中 ClO₃⁻ 生成速率 $k_{\text{ClO}_3^-}$ 为 0.000 8 mmol/(L·h),仅为 NF 阴极体系中的 79% [图 5(b)]。而 Cu-CNS@NF 阴极体系内活性氯生成速率 $k_{\text{HClO/OCI}^-}$ 为 0.012 4 mmol/(L·h),是 NF 阴极体系中的 1.06 倍。表明 Cu-CNS@NF 阴极对 ClO₃⁻ 的生成产生了一定的抑制作用,且并未影响活性氯的生成。



($I = 30 \text{ mA/cm}^2, [\text{Cl}^-]_0 = 5.6 \text{ mmol/L}, \text{pH}_{\text{int}} = 7$)

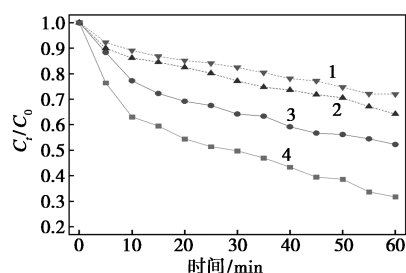
图 5 不分槽电解实验

2.3 抑制作用提升机理分析

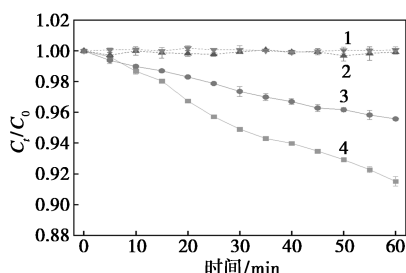
2.3.1 分槽电解池分步还原实验

在 ClO₃⁻ 的还原过程中,存在 ClO₃⁻ → ClO₂⁻ → OCl⁻ → Cl⁻ 的分步还原过程^[31]。因此,研究不同中间产物在阴极上的表现,可能揭示抑制 ClO₃⁻ 生成的机理。在分槽电解 NaClO₃ 溶液时,无论采用 NF 还是 Cu-CNS@NF 阴极,阴极室中 ClO₃⁻ 浓度均未观察到显著下降。Cu-CNS@NF 阴极分槽电解 NaClO 和 NaClO₂ 溶液的还原率为 68.3% 和 8.5%,而 NF 阴极的还原率分别为 47.7% 和 4.4% (图 6)。两种阴极体系下,ClO⁻ 的还原率均高于 ClO₂⁻,这可能与 ClO⁻ 还原为 Cl⁻ 所需的电极电势 (0.89 V) 比 ClO₂⁻ (0.76 V) 更高有关,ClO⁻ 的还原反应更容易进行。此外,Cu-CNS@NF 阴极表现出比 NF 阴极更高的

ClO^- 和 ClO_2^- 还原率,这可能是影响 ClO_3^- 生成速率的关键因素。



(a) 分槽电解 NaClO 溶液的 ClO^- 还原情况



(b) 分槽电解 NaClO_2 溶液的 ClO_2^- 还原情况

1—NF+TBA; 2—Cu-CNS@NF+TBA; 3—NF; 4—Cu-CNS@NF

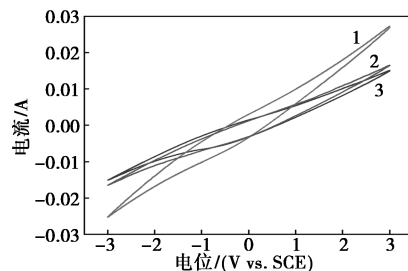
图 6 分槽分步还原实验

2.3.2 电化学行为表征

NF、Cu-CNS@NF 电极分别在 NaClO 、 NaClO_2 溶液中的 CV 曲线[图 7(a)和图 7(b)]与在空白电解液中基本保持一致,但观察到电容与响应电流均有所增加。Cu-CNS@NF 比 NF 电极具有更大的电容,这可能反映了电极表面发生了更多的电化学反应,导致更多的电荷吸收和释放。曲线向低电位发生了偏移,通常低电位有利于还原反应的进行,可能是 ClO^- 和 ClO_2^- 在电极上发生了还原反应。

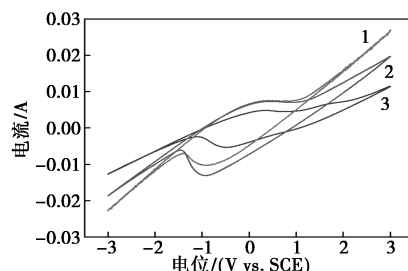
Chen 等^[32]的研究表明,催化剂表面的 Pd 原子能够吸附 $\cdot\text{H}$,促使 BrO_3^- 还原为 Br^- 。考虑到 Cl 和 Br 同为卤族元素,且 Cu 也具有吸附 $\cdot\text{H}$ 的能力^[33],所以可能存在类似的作用机制。叔丁醇(TBA)已被证明可以有效淬灭 $\cdot\text{H}$ ^[34],在添加过量 TBA 后,Cu-CNS@NF 和 NF 阴极体系的 ClO^- 还原率分别下降了 32.5%和 19.7%,而对于 ClO_2^- 几乎没有了还原效果。因此,阴极对 ClO^- 的还原包括 $\cdot\text{H}$ 的间接还原作用和电极的直接还原作用两部分, ClO_2^- 的还原则几乎全部归因于 $\cdot\text{H}$ 。在 CV 实验中,多个反应同时发生可能导致峰的重叠,使得电极的直接还原作用未能在 CV 曲线上明显表现出来。此外,在淬灭 $\cdot\text{H}$ 后,Cu-CNS@NF 阴极对 ClO^- 的还原效果下降得更多,这反映了 Cu-CNS@NF 阴极可能具有更强的吸附 $\cdot\text{H}$ 的能力。

图 7(c)为 NF、Cu-CNS@NF 电极的 EIS 曲线。经等效电路拟合,两种电极的阻抗分别为 5.02、3.183 Ω 。Cu-CNS@NF 比 NF 电极具有更小的电荷转移电阻,这归因于其负载了高导电性的碳基载体^[35]和 Cu 金属。更小的电荷转移电阻能够更有效地促进界面反应过程,从而导致更多的电荷吸收和释放,这也是在 CV 曲线中 Cu-CNS@NF 比 NF 电极具有更大电容的原因。



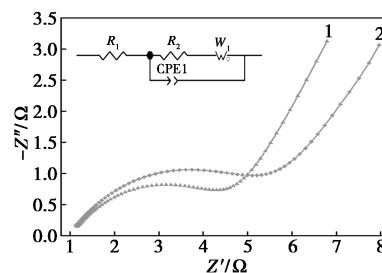
1— $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaClO}$; 2— $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaClO}_2$; 3— Na_2SO_4

(a) NF 阴极的 CV 曲线



1— $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaClO}$; 2— $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaClO}_2$; 3— Na_2SO_4

(b) Cu-CNS@NF 阴极的 CV 曲线



1—Cu-CNS@NF; 2—NF

(c) NF、Cu-CNS@NF 电极的 EIS 曲线

图 7 NF、Cu-CNS@NF 电极的 CV 曲线及 EIS 曲线

2.3.3 Cu-CNS@NF 阴极抑制 ClO_3^- 生成机理

在不分槽电解稀氯溶液时,阳极将 Cl^- 逐步氧化为 ClO_3^- ,中间产物包括 ClO^- 和 ClO_2^- ^[36];同时阴极会将中间产物还原为 Cl^- ,间接抑制了 ClO_3^- 的生成。然而阳极仍在高速氧化生成活性氯,因此活性氯生成速率并未明显下降。Cu-CNS@NF 阴极具有更高的电荷转移能力和更快速的吸附 $\cdot\text{H}$ 能力,从而对中

间产物具有更强的选择性还原作用,这可能是抑制 ClO_3^- 生成的主要机理。

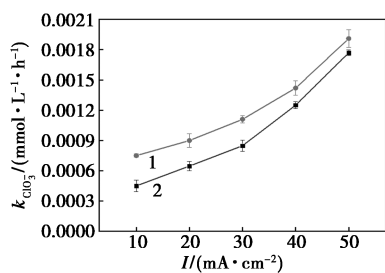
现有的研究表明,金属单原子催化剂经 N 掺杂后具有的 $\text{M}-\text{N}_4$ 配位结构可以调节过渡产物的能垒,从而在还原反应中表现出高选择性^[17,37-39]。XPS 和 XAS 表征结果显示 $\text{Cu}-\text{CNS@NF}$ 也具有类似的配位结构,其可能通过降低 ClO_2^- 、 ClO^- 的反应能垒,使中间产物更容易被 $\cdot\text{H}$ 还原,间接地抑制了 ClO_3^- 的生成。N 掺杂不仅增加了活性位点的数量,而且 Cu 与吡啶 N 形成的 SMSI 增强了催化剂的稳定性和活性^[17,40]。S、N 共同掺杂后形成的更多缺陷位可能促进临近金属活性中心位点对 ClO_2^- 、 ClO^- 的催化还原。

2.4 操作条件对于电解稀氯溶液过程中产物分布的影响

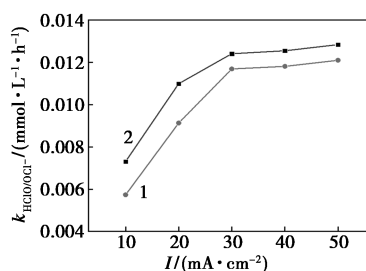
随着电流密度 I 的不断增大,NF 和 $\text{Cu}-\text{CNS@NF}$ 体系内的 $k_{\text{ClO}_3^-}$ 均呈现增加趋势,但 $\text{Cu}-\text{CNS@NF}$ 体系内的 $k_{\text{ClO}_3^-}$ 始终低于 NF 体系[图 8(a)]。而在 I 从 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 增加到 $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, $k_{\text{HClO}/\text{OCl}^-}$ 不断增加,当 I 超过 $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 后 $k_{\text{HClO}/\text{OCl}^-}$ 的增长逐渐减缓[图 8(b)]。电流密度的增加会加强阳极氧化生成 HClO/OCl^- 的能力,也促进其进一步氧化为 ClO_3^- ,同时阴极对 ClO^- 的还原能力也在增强。当电流密度过大时, HClO/OCl^- 的生成与消耗可能达到了动态平衡,导致 $k_{\text{HClO}/\text{OCl}^-}$ 不再随着电流密度的增加而线性增加。

随着初始 Cl^- 浓度的增加, $\text{Cu}-\text{CNS@NF}$ 和 NF 体系下, $k_{\text{ClO}_3^-}$ 都呈现逐渐增加的趋势。但 $\text{Cu}-\text{CNS@NF}$ 体系始终表现出比 NF 体系更低的 $k_{\text{ClO}_3^-}$ [图 8(c)],表明 $\text{Cu}-\text{CNS@NF}$ 阴极具有更好的抑制 ClO_3^- 生成的能力;随着初始 Cl^- 浓度的增加,两个体系的 $k_{\text{HClO}/\text{OCl}^-}$ 也呈增加趋势,在相同初始氯离子浓度下, $\text{Cu}-\text{CNS@NF}$ 体系的 $k_{\text{HClO}/\text{OCl}^-}$ 始终高于 NF 体系[图 8(d)]。

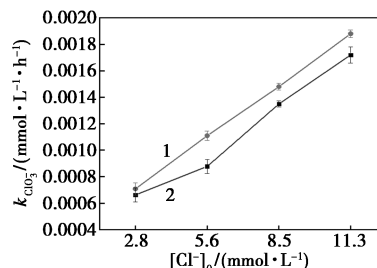
NF 体系在各 pH 下的 $k_{\text{ClO}_3^-}$ 都相近,而 $\text{Cu}-\text{CNS@NF}$ 体系在中性条件下对 ClO_3^- 生成的抑制效果最佳



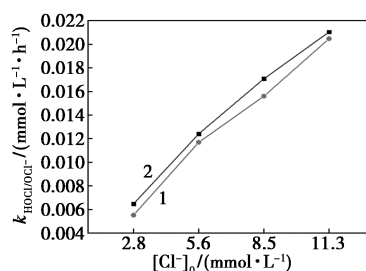
(a) 不同电流密度下电解 60 min 后的 $k_{\text{ClO}_3^-}$



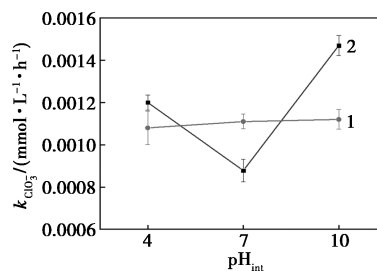
(b) 不同电流密度下电解 60 min 后的 $k_{\text{HClO}/\text{OCl}^-}$



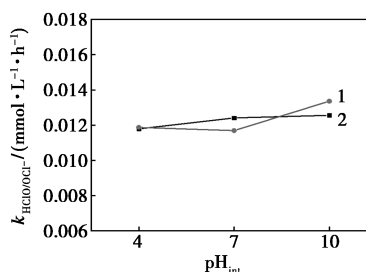
(c) 不同初始 Cl^- 浓度下电解 60 min 后的 $k_{\text{ClO}_3^-}$



(d) 不同初始 Cl^- 浓度下电解 60 min 后的 $k_{\text{HClO}/\text{OCl}^-}$



(e) 不同初始 pH 下电解 60 min 后的 $k_{\text{ClO}_3^-}$



(f) 不同初始 pH 下电解 60 min 后的 $k_{\text{HClO}/\text{OCl}^-}$

1—NF; 2—Cu-CNS@NF

图 8 NF 和 $\text{Cu}-\text{CNS@NF}$ 阴极体系中电流密度、初始 Cl^- 浓度、初始 pH 对 $k_{\text{ClO}_3^-}$ 和 $k_{\text{HClO}/\text{OCl}^-}$ 的影响

[图 8(e)]。这可能因为酸性条件下, H^+ 浓度过高会占据催化剂表面活性点位发生析氢反应;碱性条

件下,可供的起还原作用的 $\cdot\text{H}$ 不足。在不同 pH 下各体系内 $k_{\text{HClO}/\text{OCl}^-}$ 差异不大[图 8(f)],这是因为活性氯作为综合指标包括 HClO 和 ClO^- , pH 的改变会影响活性氯内部组成,而对总量的影响有限。

3 结论

(1) 通过热解法成功制备了单原子催化电极 Cu-CNS@NF, 并且其具有 Cu-N₄ 构型, 经 S 掺杂后 Cu 与 N 形成两种键合, 创造了不饱和配位环境, 有助于提高催化性能。

(2) 在不分槽电解稀氯溶液时, Cu-CNS@NF 阴极体系 ClO_3^- 的生成速率仅为 NF 体系的 79%。随着电流密度和初始 Cl^- 浓度的增加, 活性氯和 ClO_3^- 的生成速率均呈现增加趋势, Cu-CNS@NF 阴极体系始终表现出比 NF 体系更低的 $k_{\text{ClO}_3^-}$ 和更高的 $k_{\text{HClO}/\text{OCl}^-}$; 初始 pH 对 NF 体系的影响不大, 但对 Cu-CNS@NF 体系影响显著, 在中性条件下抑制效果最佳。

(3) 阴极可能通过选择性还原 ClO_2^- 和 ClO^- 为 Cl^- , 减少中间产物的积累, 从而在一定程度上间接地抑制了 ClO_3^- 的生成。Cu-CNS@NF 阴极吸附 $\cdot\text{H}$ 能力更强, 并且具有 Cu-N₄ 配位结构, 可能降低了中间产物反应能垒, 促进中间产物的还原, 从而表现出更优异的抑制效果。同时, 其形成的金属-载体相互作用也有助于增强催化剂活性。研究成果有望用于电消毒或电解制备 NaClO 过程中减少高价态氯酸盐副产物的生成。

参考文献

- [1] Hakizimana J N, Najid N, Gourich B, *et al.* Hybrid electrocoagulation/electroflotation/electrodisinfection process as a pretreatment for seawater desalination[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 170: 530-541.
- [2] Ndjougoue-Yossa A C, Nansou-Njiki C P, Kengne I M, *et al.* Effect of electrode material and supporting electrolyte on the treatment of water containing Escherichia coli by electrocoagulation[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 12(6): 2103-2110.
- [3] Aranda-Rodriguez R, Koudjonou B, Jay B, *et al.* Disinfection by-products (DBPs) in drinking water from eight systems using chlorine dioxide[J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 2008, 43(1): 11-22.
- [4] Armenta S, Garrigues S, De La Guardia M. Sweeteners determination in table top formulations using FT-Raman spectrometry and chemometric analysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 521(2): 149-155.
- [5] 柏平. Mg-Al 类水滑石同步去除亚氯酸盐、氯酸盐的试验研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.
- [6] 吴甜甜. 基于壳聚糖材料的高氯酸盐吸附处理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [7] Hao Y Y, Ma H R, Proietto F, *et al.* Electrochemical treatment of wastewater contaminated by organics and containing chlorides: Effect of operative parameters on the abatement of organics and the generation of chlorinated by-products[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 402: 139480.
- [8] Zhu J, Zhang Q, Guo X, *et al.* Oxylchlorides induced over-evaluation of electrochemical COD removal performance over dimensionally stable anode (DSA): The roles of cathode materials[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 303: 122197.
- [9] 庞锐, 张峰, 崔建国. 阴极对电化学消毒效果及无机氯副产物生成的影响研究[J]. *现代化工*, 2023, 43(2): 149-154.
- [10] Zhang L Z, Fischer J, Jia Y, *et al.* Coordination of atomic Co-Pt coupling species at carbon defects as active sites for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(34): 10757-10763.
- [11] Gao X H, Yu G T, Zheng L R, *et al.* Strong electron coupling from the sub-nanometer Pd clusters confined in porous ceria nanorods for highly efficient electrochemical hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(2): 966-973.
- [12] Cui L, Cui L, Li Z, *et al.* A copper single-atom catalyst towards efficient and durable oxygen reduction for fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(28): 16555-17062.
- [13] Zhao K, Nie X W, Wang H Z, *et al.* Selective electroreduction of CO₂ to acetone by single copper atoms anchored on N-doped porous carbon[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2455.
- [14] Zitolo A, Ranjbar-Sahraie N, Mineva T, *et al.* Identification of catalytic sites in cobalt-nitrogen-carbon materials for the oxygen reduction reaction[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 957.
- [15] Qu Y T, Li Z J, Chen W X, *et al.* Direct transformation of bulk copper into copper single sites via emitting and trapping of atoms[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(10): 781-786.
- [16] Zhang J, Zhao Y, Chen C, *et al.* Tuning the coordination environment in single-atom catalysts to achieve highly efficient oxygen reduction reactions[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(51): 20118-20126.
- [17] Li J, Li M, An N, *et al.* Atomically dispersed Fe atoms anchored on S and N-codoped carbon for efficient electrochemical denitrification[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2021, 118(33): e2105628118.
- [18] 环境保护部. HJ 586—2010 水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法[S]. 中国环境科学出版社, 2010.
- [19] Pan Y, Liu S, Sun K, *et al.* A bimetallic Zn/Fe polyphthalocyanine-derived single-atom Fe-N₄ catalytic site: A superior trifunctional catalyst for overall water splitting and Zn-air batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(28): 8614-8618.
- [20] Al P C E. Atomically dispersed iron-nitrogen species as electrocatalysts for bifunctional oxygen evolution and reduction reactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(2): 610-614.
- [21] Chen G B, Liu P, Liao Z Q, *et al.* Zinc-mediated template synthesis of Fe-N-C electrocatalysts with densely accessible Fe-N₄ active sites for efficient oxygen reduction[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32

- (8):1907399.
- [22] Zhang X, Han X, Jiang Z, *et al.* Atomically dispersed hierarchically ordered porous Fe-N-C electrocatalyst for high performance electrocatalytic oxygen reduction in Zn-Air battery [J]. *Nano Energy*, 2020, 71:104547.
- [23] Yang Y, Yang F, Li Z L, *et al.* Z-scheme g-C₃N₄/C/S-g-C₃N₄ heterostructural nanotube with enhanced porous structure and visible light driven photocatalysis [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 314:110891.
- [24] Zhang J, Zhao Y, Chen C, *et al.* Tuning the coordination environment in single-atom catalysts to achieve highly efficient oxygen reduction reactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(51):20118–20126.
- [25] Xiao X D, Gao Y T, Zhang L P, *et al.* A promoted charge separation/transfer system from Cu single atoms and C₃N₄ layers for efficient photocatalysis [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(33):2003082.
- [26] Zúñiga C, Candia-Onfray C, Venegas R, *et al.* Elucidating the mechanism of the oxygen reduction reaction for pyrolyzed Fe-N-C catalysts in basic media [J]. *Electrochemistry Communications*, 2019, 102:78–82.
- [27] Wei X, Luo X, Wang H, *et al.* Highly-defective Fe-N-C catalysts towards pH-universal oxygen reduction reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 263:118347.
- [28] Liu J Q, Chen W B, Yuan S, *et al.* High-coordination Fe-N₄SP single-atom catalysts via the multi-shell synergistic effect for the enhanced oxygen reduction reaction of rechargeable Zn-air battery cathodes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(1):249–259.
- [29] Xie P F, Zhong H, Fang L Z, *et al.* Molecular Fe-N₄ moieties coupled with atomic Co-N₄ sites toward improved oxygen reduction performance [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(32):1.
- [30] Li J J, Guan Q Q, Wu H, *et al.* Highly active and stable metal single-atom catalysts achieved by strong electronic metal-support interactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(37):14515–14519.
- [31] Cao J S, Elliott D, Zhang W X. Perchlorate reduction by nanoscale iron particles [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2005, 7(4/5):499–506.
- [32] Chen H, Xu Z, Wan H, *et al.* Aqueous bromate reduction by catalytic hydrogenation over Pd/Al₂O₃ catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 96(3/4):307–313.
- [33] Gao W, Guan N, Chen J, *et al.* Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 46(2):341–351.
- [34] Gao J N, Jiang B, Ni C C, *et al.* Enhanced reduction of nitrate by noble metal-free electrocatalysis on P doped three-dimensional Co₃O₄ cathode; Mechanism exploration from both experimental and DFT studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382:123034.
- [35] Zhang X L, Yang Z X, Lu Z S, *et al.* Bifunctional CoN_x embedded graphene electrocatalysts for OER and ORR; A theoretical evaluation [J]. *Carbon: An International Journal Sponsored by the American Carbon Society*, 2018, 130:112–119.
- [36] Bergmann M E H. Drinking water disinfection by in-line electrolysis; Product and inorganic by-product formation [M]. In: *Electrochemistry for the Environment*, New York, 2010:163–204.
- [37] Zhang Q, Guan J. Single-atom catalysts for electrocatalytic applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(31):2000768.
- [38] Wu Z Y, Karamad M, Yong X, *et al.* Electrochemical ammonia synthesis via nitrate reduction on Fe single atom catalyst [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1):2870.
- [39] Li J C, Li M, An N, *et al.* Boosted ammonium production by single cobalt atom catalysts with high Faradic efficiencies [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2022, 119(29):e2123450119.
- [40] Liu J, Jin Z, Wang X, *et al.* Recent advances in active sites identification and regulation of M-N/C electro-catalysts towards ORR [J]. *Science China-Chemistry*, 2019, 62(6):669–683. ■
- (上接第 114 页)
- [13] Cywar R M, Chen E Y, Rorrer N A, *et al.* Bio-based polymers with performance-advantaged properties [J]. *Nature Reviews Materials*, 2022, 7:83–103.
- [14] Zhang C Q, Xue J Q, Yang X Y, *et al.* From plant phenols to novel bio-based polymers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2022, 125:101473.
- [15] Mitiakoudis A, Gandini A. Synthesis and characterization of furanic polyamides [J]. *Macromolecules*, 1991, 24(4):830–835.
- [16] Jiang Y, Loos K. Enzymatic synthesis of biobased polyesters and polyamides [J]. *Polymers (Basel)*, 2016, 8(7):33679–33688.
- [17] Lalanne L, Nyanhongo G S, Guebitz G M, *et al.* Biotechnological production and high potential of furan-based renewable monomers and polymers [J]. *Biotechnology Advances*, 2021, 48:107707.
- [18] Cao M, Zhang C H, He B, *et al.* Synthesis of 2, 5-furandicarboxylic acid-based heat-resistant polyamides under existing industrialization process [J]. *Macromolecular Research*, 2017, 25(7):722–729.
- [19] 刘玉峰, 曹凯凯, 袁锋, 等. 含咪唑环生物基芳香聚酰胺树脂的制备与表征 [J]. *塑料工业*, 2023, 51(8):40–44.
- [20] Wilsens C H R M, Deshmukh Y S, Rastogi S, *et al.* Influence of the 2, 5-furandicarboxamide moiety on hydrogen bonding in aliphatic-aromatic poly-(ester-amide)s [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(18):6196–6206.
- [21] Skrovaneck D J, Howe S E, Painter P C, *et al.* Hydrogen bonding in polymers; Infrared temperature studies of an amorphous polyamide [J]. *Macromolecules*, 1985, 18(9):1676–1683.
- [22] Jiang Y, Woortman A J, Alberda G O, *et al.* Enzymatic synthesis of biobased polyesters using 2, 5-bis(hydroxymethyl) furan as the building block [J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(7):2482–2493.
- [23] Jiang M, Liu Q, Zhang Q, *et al.* A series of furan-aromatic polyesters synthesized via direct esterification method based on renewable resources [J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50(5):1026–1036.
- [24] 罗开举. 咪唑基芳香族聚酰胺及其基于 Diels-Alder 反应的可逆交联网络的制备与性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2023.
- [25] Sousa A F, Matos M, Freire C S R, *et al.* New copolyesters derived from terephthalic and 2, 5-furandicarboxylic acids; A step forward in the development of biobased polyesters [J]. *Polymer*, 2013, 54(2):513–519. ■