



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202210078 中图分类号 X703 文献标识码 A

董翼, 张立浩, 朱宗强, 等. 单原子钯铜改性毛竹炭电催化高效还原水中硝酸盐[J]. 环境工程学报, 2023, 17(3): 784-794. [DONG Yi, ZHANG Lihao, ZHU Zongqiang, et al. Electrocatalytic efficient reduction of nitrate in water by single-atom palladium-copper modified bamboo biochar[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(3): 784-794.]

单原子钯铜改性毛竹炭电催化高效还原水中硝酸盐

董翼¹, 张立浩^{1,2,†}, 朱宗强^{1,2,3,✉}, 吴雨晴¹, 朱义年^{1,2,3}, 江慧玲¹, 宋玉峰²

1. 桂林理工大学广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 桂林 541006; 2. 广西生态环保现代产业学院, 桂林 541006; 3. 岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 桂林 541006

摘要 针对地下水中硝酸盐氮去除难的问题, 通过氮掺杂+煅烧还原法制备获得了单原子钯铜改性毛竹炭 (palladium-copper single-atom catalysts supported on nitrogen-doped bamboo biochar, SAC-Pd/Cu@NBC), 以其为三维粒子电极, 考察了初始硝氮质量浓度、粒子电极投加量、电流强度对 SAC-Pd/Cu@NBC 电催化高效还原硝酸盐氮的机理。结果表明: 在电催化反应 90 min 时, SAC-Pd/Cu@NBC 显著提高了硝酸盐氮的去除率, 较纳米钯铜改性毛竹炭、二维电催化还原体系分别提升了 2.52 倍和 17.16 倍; 在粒子电极投加量为 0.100 g、初始硝氮质量浓度为 100 mg·L⁻¹、电流强度为 220 mA 和反应时间为 180 min 的条件下, SAC-Pd/Cu@NBC 对硝酸盐氮去除率可达 99.62%, 质量催化活性为 0.689 4 mg·(g·min)⁻¹; 粒子电极经过 3 次循环使用后, 对硝酸盐氮的去除率仍达 89.72%; HAADF-STEM 等表征结果表明单原子 Pd、Cu 的成功负载, 其可高效还原硝酸盐氮的机理主要为单原子 Pd 位点与 Cu 位点的协同催化。因此, SAC-Pd/Cu@NBC 具备良好的电催化还原水中硝酸盐应用前景。

关键词 毛竹生物炭; 单原子钯铜; 三维粒子电极; 电催化还原; 硝酸盐

地下水中硝酸盐污染严重, 不仅对生态环境稳定^[1]、动植物生存造成潜在威胁^[2], 甚至其直接或间接进入人体后, 直接危害人类健康^[3-5]。因此, 世界卫生组织和我国最新实施的生活饮用水卫生标准 (GB 5749-2022) 规定饮用水中硝酸盐氮 (NO₃⁻-N 以 N 计) 含量都为不超过 10 mg·L⁻¹。基于对人类健康和环境保护的角度, 去除地下水中的硝酸盐意义重大。

常见的处理方法有生物处理法^[6]、物理处理法^[7]和化学还原法^[8]。电催化还原法易于控制、反应高效、催化剂稳定且能二次利用^[9], 在废水脱氮领域优势独特。有研究表明利用三维粒子电极催化还原 NO₃⁻-N 较二维催化效果提升显著^[10], 然而三维电催化还原技术中对催化剂载体的精准化设计和调控技术瓶颈突出, 其差异直接影响催化剂催化活性组分的分散性和电子效应, 从而制约催化反应活性^[11]。有研究表明, 生物炭^[12]、金属氧化物^[13]和金属氢氧化物^[14]等可作为还原 NO₃⁻-N 的催化剂载体, 生物炭因其高比表面积、强稳定性结构和可再生等特点倍受关注。目前, 关于以生物炭为基材的负载型催化剂颗粒尺寸往往只在纳米或亚纳米级别^[15-16], 这种传统催化剂的原子利用率和去除效果不足以满足现有高质量浓度 NO₃⁻-N 废水处理的需求^[17], 而将颗粒尺寸从纳米或亚纳

收稿日期: 2022-10-17; 录用日期: 2023-02-28

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51978188); 广西科技计划 (2020GXNSFAA159017); 中国博士后面上项目 (2019M650869)

第一作者: 董翼 (1998—), 男, 硕士研究生, 1150089331@qq.com; ✉通信作者: 朱宗强 (1982—), 男, 博士, 教授, zhuzongqiang@glut.edu.cn; †责任作者: 张立浩 (1989—), 男, 硕士, 实验师, lhzhang@glut.edu.cn

米级别减小到单一原子可大幅度提高催化剂的原子利用效率、催化活性和结构稳定性^[18-20]。

因此，本研究拟通过杂原子氮掺杂的方式，利用氮掺杂+煅烧还原法将毛竹炭载体与目标金属钯铜原子的配位环境及颗粒尺寸进行有效控制，制备出单原子钯铜改性毛竹炭，并应用于电催化高效还原水中的 NO_3^- -N，同时对粒子电极的循环利用性以及 NO_3^- -N电催化还原过程机理进行研究，结果以期为地下水脱氮提供技术方法支持。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与材料

实验所用试剂包括：氯化钯(PdCl_2)、氯化铜(CuCl_2)、硝酸钠(NaNO_3)、硫酸钠(Na_2SO_4)、聚乙二醇、酒石酸钾钠、氨基磺酸、磺胺、碘化钾(KI)、碘化汞(HgI_2)，均购置西陇科学股份有限公司，分析纯级；阳离子交换膜(TCEM8040)购自杭州华膜科技有限公司；实验用水均为超纯水(18.20 M Ω)。

1.2 粒子电极 SAC-Pd/Cu@NBC 的制备

1) 氮掺杂石墨化毛竹炭(NBC)的制备。将毛竹炭块体(BC)浸泡于NaOH溶液中，在80℃下浸煮3.5 h，清洗样品后于60℃干燥6 h；将干燥后的碳源与氮源前驱体(双氰胺)以1:4的质量比置于60 mL去离子水中，在80℃下搅拌至干燥；干燥后将样品置于管式炉中以10℃·min⁻¹的升温速率，在N₂氛围下以800℃热解1 h，经冷却、研磨获得NBC。

2) NBC的钯铜双金属负载改性。称取钯、铜离子质量浓度分别为800 mg·L⁻¹和200 mg·L⁻¹的 PdCl_2 和 CuCl_2 试剂， PdCl_2 用1.0 mol·L⁻¹的盐酸溶解， CuCl_2 用去离子水溶解，混合后移液至相应体积的容量瓶，用3%聚乙二醇定容获得钯铜混合溶液；投加0.500 g NBC于50 mL配置好的钯铜混合溶液中，在25℃下超声30 min，在室温下陈化30 min，随后边搅拌边滴加0.01 mol·L⁻¹硼氢化钠直至混合溶液由黑色至澄清，停止滴加，将混合液以130 r·min⁻¹进行振荡；抽滤、洗涤后置于真空中冷冻干燥，获得样品为单原子钯铜改性毛竹炭(SAC-Pd/Cu@NBC)。

在以上相同条件下，免除1)中的第2步，制备获得样品为本研究对比材料纳米钯铜改性毛竹炭(Nano-Pd/Cu@BC)。

1.3 粒子电极的表征

利用JSM-7900F型场发射扫描电镜(SEM，日本电子株式会社)观察粒子电极的表面形貌；利用JEM-2100F型透射电子显微镜(TEM，日本电子株式会社)对粒子电极的内部形貌进行观察；利用JSM-7600F型X-射线能谱仪(EDX，日本电子株式会社)和Themis Z型高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM，美国FEI公司)探究粒子电极的元素组成和粒径尺寸；利用X'Pert³ Powder型X射线衍射仪(XRD，英国马尔文 & 荷兰帕纳科公司)对电催化应用前后的粒子电极晶型进行对比表征。

1.4 实验装置

实验装置为自制三维电催化反应器，构造如图1所示。电催化还原 NO_3^- -N反应在电解反应室(10 cm×5 cm×6 cm)中进行。均相阳离子交换膜将反应室分隔成阴、阳两极室，使阴离子污染物充分富集于阴极室中，提高电催化还原效率和电流利用率。分别以钛钉板(4.5 cm×3.5 cm)作为阴、阳两电极，保持阴、阳电极浸入液面以下，控制极板间距为3.0 cm，粒子电极填充于阴极室中，组成三维电催化还原体系。阴极室内加入一定质量浓度的 NO_3^- -N废水和 Na_2SO_4 电解液，在其底部放置磁力搅拌子(圆柱体结构，直径0.6 cm、长度1.5 cm)并设置恒温磁力搅拌装置，设定600 r·min⁻¹的转速搅拌以保证阴极室内的溶液充分混合，阳极室内加入同等质量浓度的 Na_2SO_4 电解液。

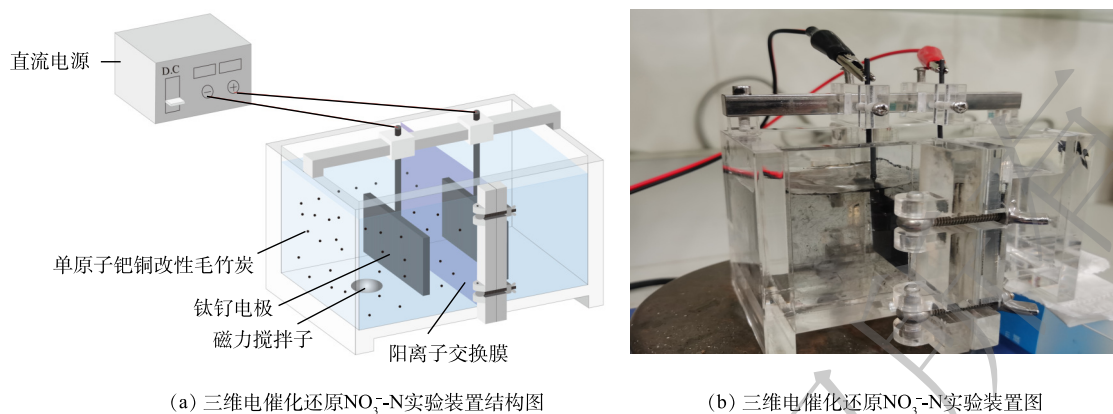


图1 三维电催化还原 NO_3^- -N实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental device for three-dimensional electrocatalytic reduction of NO_3^- -N

1.5 分析方法

NO_3^- -N测定采用紫外分光光度法(HJ/T 346-2007); NO_2^- -N测定采用N-(1-萘基)-乙二胺光度法(GB 7493-87); NH_4^+ -N测定采用纳氏试剂光度法(HJ 535-2009)。电催化反应时长为180 min, 定时从阴极室取出水样, 经 $0.45\ \mu\text{m}$ 水系滤膜过滤后测定水样中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N和 NH_4^+ -N的质量浓度, 所有实验均做3组平行实验。以 NO_3^- -N的去除效果, NO_2^- -N、 NH_4^+ -N生成情况作为本研究的评价指标。

NO_3^- -N的去除率($R_{\text{NO}_3^-}$)和副产物 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N($Y_{\text{NO}_2^-}$ 、 $Y_{\text{NH}_4^+}$)的生成率分别按式(1)~式(3)进行计算。催化剂的质量催化活性按式(4)进行计算。

$$R_{\text{NO}_3^-} = \frac{[\text{NO}_3^-]_0 - [\text{NO}_3^-]_t}{[\text{NO}_3^-]_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_{\text{NO}_2^-} = \frac{[\text{NO}_2^-]_t}{[\text{NO}_3^-]_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4^+]_t}{[\text{NO}_3^-]_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $R_{\text{NO}_3^-}$ 为 NO_3^- -N的去除率, %; $Y_{\text{NO}_2^-}$ 和 $Y_{\text{NH}_4^+}$ 分别为 NO_2^- -N和 NH_4^+ -N的生成率, %; $[\text{NO}_3^-]_0$ 和 $[\text{NO}_3^-]_t$ 分别为初始时刻和 t 时刻溶液中 NO_3^- -N的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NO}_2^-]_t$ 和 $[\text{NH}_4^+]_t$ 分别为 t 时刻溶液中 NO_2^- -N和 NH_4^+ -N的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

$$A_{\text{mass}} = \frac{[\text{NO}_3^-]_1 - [\text{NO}_3^-]_2}{w_{\text{cat}} \times (t_2 - t_1)} \quad (4)$$

式中: A_{mass} 为催化剂的质量催化活性, 指单位质量的催化剂在单位时间内催化还原底物的量, $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$; w_{cat} 为催化剂投加量, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NO}_3^-]_1$ 和 $[\text{NO}_3^-]_2$ 分别为 t_1 和 t_2 时刻溶液中 NO_3^- -N的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 粒子电极的表征分析

为明确各粒子电极的形貌及其金属元素分布, 采用SEM、TEM、HAADF-STEM、EDX对各粒子电极进行表征(图2)。如图2(a)所示, 毛竹炭表面具备丰富的孔隙结构。经 $800\ ^\circ\text{C}$ 煅烧后的氮掺杂毛竹炭(图2(b))表面光滑, 石墨化结构裸露, 一方面可为金属提供丰富的负载空间, 另一方面可为反应物和反应产物提供有效的离子扩散通道, 极大地提高了粒子电极的电催化性能。由图2(c)

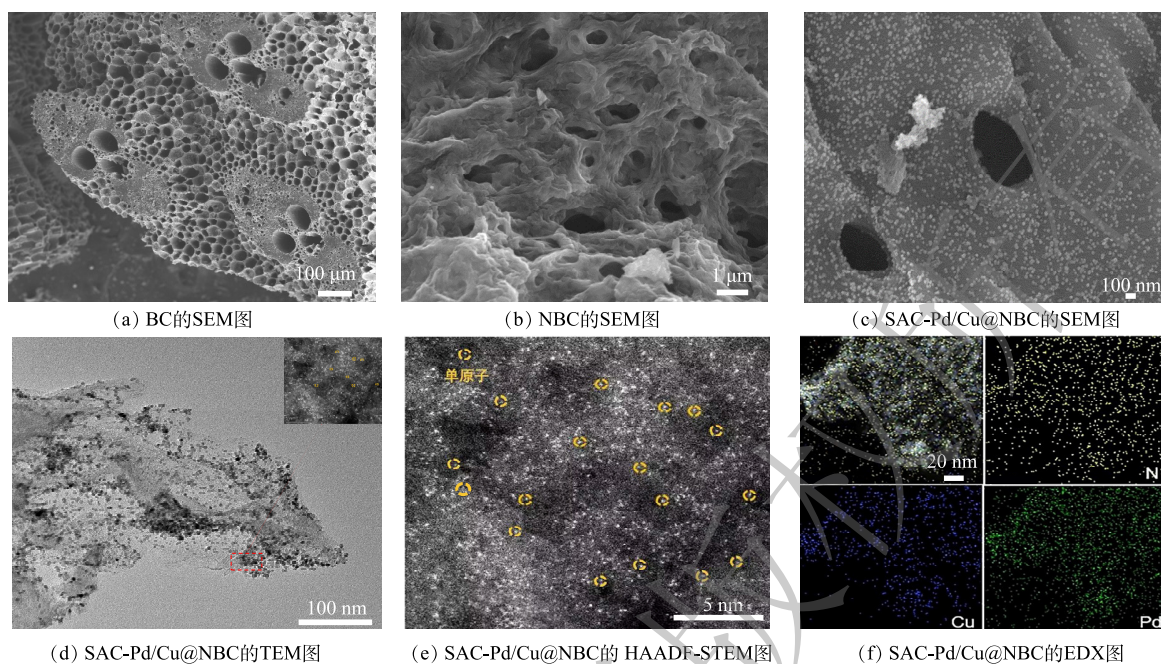


图 2 粒子电极的电镜谱图

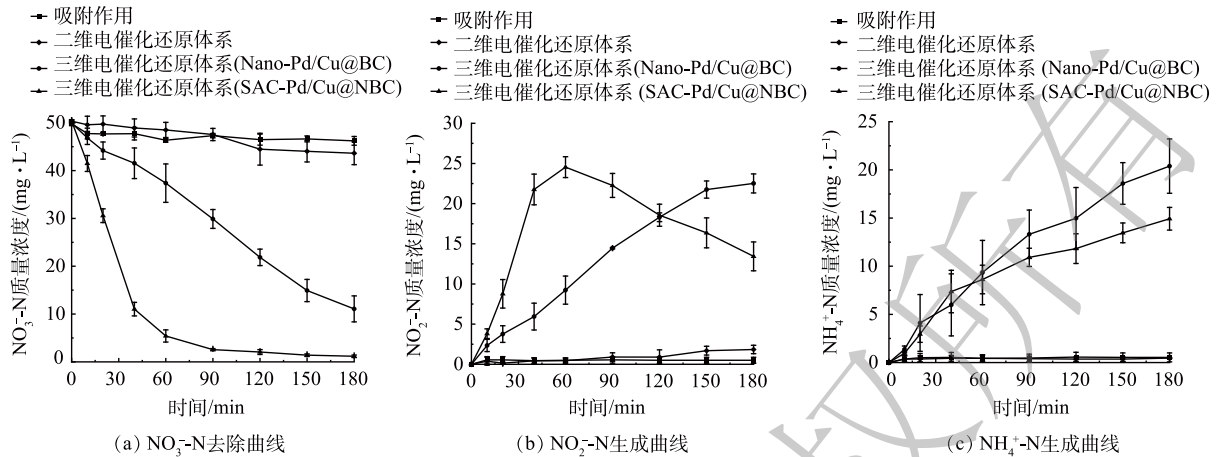
Fig. 2 SEM images of particle electrode

中可以清晰地观察到负载钯铜金属后的金属颗粒形态为类球状，均匀地分布在毛竹炭表面。由图 2(d)、图 2(e) 可以看出，钯铜金属颗粒分散性较好，为单原子级别，没有明显的团簇。由图 2(f) 中 EDX 的结果可见，SAC-Pd/Cu@NBC 含有氮元素、钯元素和铜元素。

2.2 不同电催化还原体系还原水中 NO_3^- -N 的效果对比

分别配置初始质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NO_3^- -N 溶液和 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 电解质溶液，控制电流强度为 100 mA ，三维电催化还原体系分别投加 SAC-Pd/Cu@NBC、Nano-Pd/Cu@BC 粒子电极 0.100 g ，二维电催化还原体系不投加粒子电极，吸附过程投加 SAC-Pd/Cu@NBC 粒子电极 0.100 g ，原水 pH 为 6.8，反应过程不进行 pH 控制，电催化反应 180 min 后对比三维电催化还原体系 (SAC-Pd/Cu@NBC)、三维电催化还原体系 (Nano-Pd/Cu@BC)、二维电催化还原体系和吸附作用对 NO_3^- -N 去除效果的影响。

如图 3(a) 所示，在二维电催化还原体系以及吸附作用下， NO_3^- -N 去除效果较差，经 180 min 反应后剩余 NO_3^- -N 质量浓度分别为 $43.62 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $46.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，仅有 13.32% 和 7.18% 的 NO_3^- -N 被去除，投加 Nano-Pd/Cu@BC 粒子电极的三维电催化还原体系对 NO_3^- -N 的去除有所提升，可达 76.92%，而投加 SAC-Pd/Cu@NBC 粒子电极的三维电催化还原体系在相同条件下将 NO_3^- -N 的去除率提升至 97.66%。电催化反应 90 min 时，三维电催化还原体系 (SAC-Pd/Cu@NBC) 对 NO_3^- -N 的去除率分别是三维电催化还原体系 (Nano-Pd/Cu@BC)、二维电催化还原体系和吸附作用的 2.52、17.16 和 19.02 倍。其原因一方面是三维电催化还原体系中粒子电极的存在能有效增加 NO_3^- -N 与活性位点的接触面，有效反应面积增大，缩短了传质距离^[21]；另一方面 SAC-Pd/Cu@NBC 粒子电极中每个单原子均能够参与到催化反应中，原子效率高，从而可大大提高 NO_3^- -N 在粒子电极表面的还原降解效率^[22]。而纳米 Pd/Cu@BC 中的纳米颗粒因团聚而埋藏于内部，不可避免地被浪费^[23]。此外，单原子不饱和配位的独特电子结构使其具备纳米颗粒所未有的高催化性能^[24]，从而使 SAC-Pd/Cu@NBC 在电催化还原 NO_3^- -N 上展现出优异的特性。

图3 不同电催化还原体系去除 NO_3^- -N的效果Fig. 3 Effect of different electrocatalytic reduction systems on NO_3^- -N removal

2.3 初始 NO_3^- -N质量浓度的影响

分别配置初始质量浓度为50、75、100和125 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NO_3^- -N溶液,保持其他条件与2.2一致,考察初始 NO_3^- -N质量浓度对SAC-Pd/Cu@NBC电催化还原 NO_3^- -N的影响。从图4(a)中可以看出,随着初始 NO_3^- -N质量浓度的升高,SAC-Pd/Cu@NBC对 NO_3^- -N的最终去除率有所降低,当 NO_3^- -N的初始质量浓度为50、75、100和125 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其最终去除率分别为97.66%、97.24%、96.21%和91.58%。这是因为在同一电流强度下,初始 NO_3^- -N质量浓度较低时, NO_3^- -N可以被有效吸附在粒子电极表面,缩短了 NO_3^- -N与金属颗粒的传质距离,故 NO_3^- -N去除率较高。而随着初始 NO_3^- -N质量浓度的增加,粒子电极一定数量的活性位点不足以满足高质量浓度的 NO_3^- -N,过高质量浓度的 NO_3^- -N会在粒子电极表面形成吸附竞争,堵塞活性位点,致使 NO_3^- -N去除率下降^[25]。图4(b)反映了 NO_2^- -N作为中间产物的变化趋势,4组实验最终 NO_2^- -N质量浓度均呈现先增大后减小的趋势,并且随着初始 NO_3^- -N质量浓度的升高, NO_2^- -N出现拐点的时刻后移。由图4(c)可以观察到,4组实验的 NH_4^+ -N质量浓度随反应的进行变化较缓慢,且 NH_4^+ -N的生成存在一定的滞后性,最终生成率均在20%以下。综合考虑实际应用及处理效果,本研究选用最佳初始 NO_3^- -N质量浓度为100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

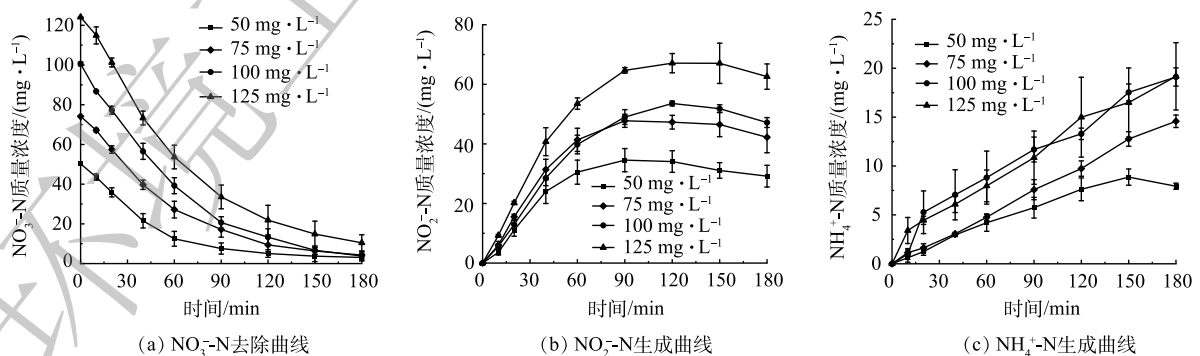
图4 初始 NO_3^- -N质量浓度对SAC-Pd/Cu@NBC还原效能的影响

Fig. 4 Effect of initial nitrate concentration on SAC-Pd/Cu@NBC reduction efficiency

2.4 粒子电极投加量的影响

为考察粒子电极投加量对SAC-Pd/Cu@NBC电催化还原 NO_3^- -N的影响,配置初始质量浓度为

100 mg·L⁻¹的NO₃⁻-N溶液, 调整粒子电极投加量分别为0.075、0.100、0.125和0.150 g, 保持其他条件与2.2一致进行实验研究。图5(a)为不同粒子电极投加量时NO₃⁻-N质量浓度随时间的变化曲线。可以看出随着粒子电极投加量的增加, NO₃⁻-N还原反应速率越快, 说明增加三维电极的投加量对NO₃⁻-N的去除速率具有明显的提升作用。当粒子电极投加量为0.075 g时, 电催化反应180 min后的NO₃⁻-N去除率仅为82.31%; 当投加量增至0.100 g时NO₃⁻-N的去除率达到最佳, 为96.21%; 而继续增加粒子电极的投加量, 虽然反应速率加快, 但NO₃⁻-N的去除率却呈下降趋势。其原因是在一定范围内增加粒子电极的投加量, 有效活性位点数量增加, NO₃⁻-N电催化还原速率加快, NO₃⁻-N的去除率也增大^[21], 而当粒子电极投加量过多时, 粒子间距减少, NO₃⁻-N传质过程受阻, 并且排列紧密的粒子电极易产生短路电流, 减少了工作电极的数量, 导致NO₃⁻-N去除率下降^[26]。

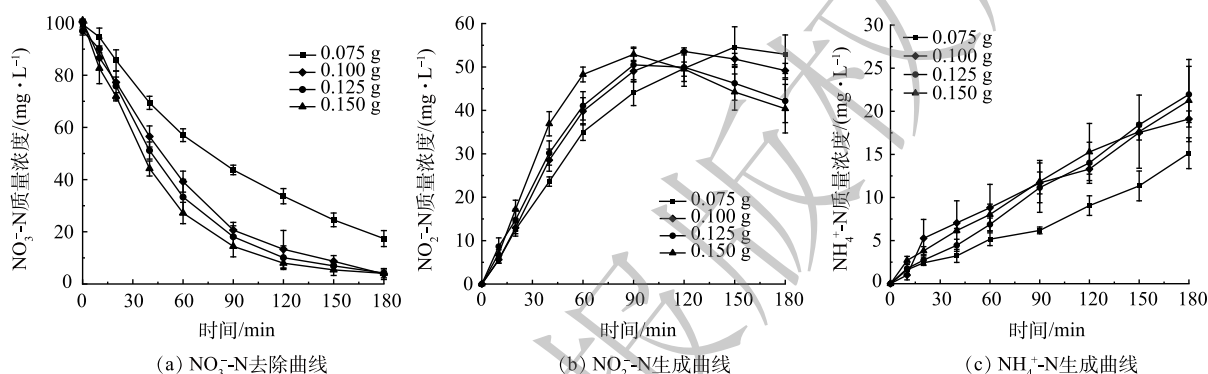


图5 粒子电极投加量对SAC-Pd/Cu@NBC还原效能的影响

Fig. 5 Effect of dosage of particle electrode on SAC-Pd/Cu@NBC reduction efficiency

由图5(b)可以看出, 随着粒子电极投加量的增加, 体系中NO₂⁻-N的最终质量浓度相应降低。这是因为NO₂⁻-N作为不稳定的中间产物, 其被还原主要依靠Pd、Cu双金属, 随着粒子电极的增多, 裸露的Pd、Cu双金属活性点位相应增加, 有利于中间产物NO₂⁻-N的还原, 从而NO₂⁻-N最终质量浓度呈下降趋势^[27]。图5(c)反映了4组NH₄⁺-N的质量浓度随粒子电极投加量的增加而缓慢增加。总体NH₄⁺-N的最终生成率在22%以下。表1显示出不同粒子电极投加量下催化剂的质量催化活性。可以看出, 随着催化剂投加量的增加, 其质量催化活性持续降低。因此, 结合粒子电极利用率及经济角度, 确定粒子电极最佳投加量为0.100 g。

表1 不同粒子电极投加量下催化剂的质量催化活性及NO₃⁻-N去除率

Table 1 Mass catalytic activity and NO₃⁻-N removal rate of different particle electrodes

投加量/g	质量催化活性/(mg·(g·min) ⁻¹)	NO ₃ ⁻ -N去除率/%
0.075	0.751 0	82.31
0.100	0.672 1	96.21
0.125	0.509 4	95.99
0.150	0.452 8	94.63

2.5 电流强度的影响

为探究不同电流强度对SAC-Pd/Cu@NBC电催化还原NO₃⁻-N的影响, 配置初始质量浓度为100 mg L⁻¹的NO₃⁻-N溶液, 投加粒子电极投0.100 g, 调整电催化反应过程电流强度分别为100、140、180、220和260 mA, 保持其他条件与2.2一致进行实验研究。粒子电极(电子或氢原子)的供应速率受电流影响, 有效电流强度(I_E)使用式(5)计算。

$$I_E = \frac{[(C_{in} - C_{eff}) \times 5 - (C_{2eff} - C_{2in}) \times 3 - (C_{3eff} - C_{3in}) \times 3]VF}{t} \quad (5)$$

式中: C_{in}、C_{eff}分别为NO₃⁻-N反应前后的浓度, mmol·L⁻¹; C_{2in}、C_{2eff}分别为NO₂⁻-N反应前后的浓

度, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{3\text{in}}$ 、 $C_{3\text{eff}}$ 分别为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 反应前后的浓度, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; F 为法拉第常数, $26.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{mmol}^{-1}$; V 为反应器阴极室有效容积, L ; t 为反应时间, h 。

由图 6(a) 可以看出, 随着电流强度的增大, 电催化反应 180 min 后五组电流强度下的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除率和 I_E 均呈现先增后减的趋势, 该结果与相关文献报道结果一致^[28], 5 组实验 I_E 分别为 22.74、23.76、24.62、29.45 和 21.42 mA。当电流强度在 100~220 mA 时, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的最终去除率由 97.20% 增至 99.62%, 达到 5 组最佳值; 而继续增大电流强度, 有效电流强度降低的同时, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的最终去除率显著下降为 86.55%。这是因为在一定范围内, 增大电流强度能加快电催化反应中的电子转移速率, 有利于原子 H^* 的生成, H^* 的生成促进了 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的还原; 而当电流强度较高时, 可能是电解水析氢副反应的加剧, 导致大量生成的氢气在粒子电极表面的极化区域覆盖了一层氢气层, 限制了 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 在三维电极表面还原反应的进行, 导致 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的最终去除率降低^[29]。图 6(b)、图 6(c) 显示, 随着电流强度的增加, 5 组实验的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的最终生成率先降低后升高; $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的最终生成率在一定的电流强度范围内无显著变化, 而当电流强度到达 180 mA 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 最终生成率跳跃式增至 40.79%。这是因为当电流强度较低时, 反应体系中的电子转移速率较慢, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 转化为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进程缓慢, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 生成量较低; 当增大外加电流, 电催化反应中的反应电流和旁路电流都增加, 引起体系中 H 含量提高, 促进 $\text{N}-\text{H}$ 键的结合, 从而使 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度增加^[30]; 过多的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 会与 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 在粒子电极上竞争吸附, 反过来削弱了 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的还原, 这也是高电流强度下 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除效果不佳的原因之一。因此本研究确定最佳电流强度为 220 mA。

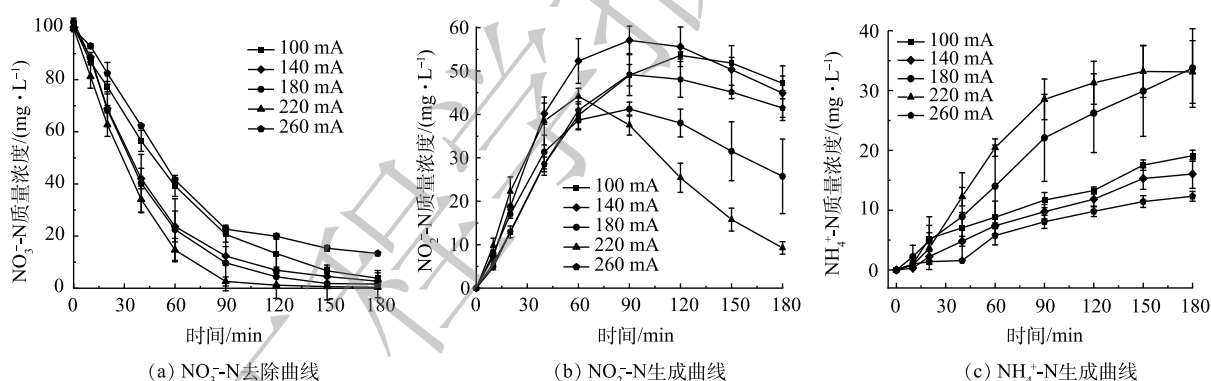


图 6 电流强度对 SAC-Pd/Cu@NBC 还原效能的影响

Fig. 6 Effect of current density on SAC-Pd/Cu@NBC reduction efficiency

2.6 反应动力学

为定量评价粒子电极电催化还原 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的反应活性, 将不同初始 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 质量浓度下的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除率结果拟合一级反应动力学曲线 (见图 7)。由图 7 可以看出, 不同初始 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度下的 $\ln(C_0/C_t)$ 与反应时间 t 呈现良好的线性关系。由表 2 可见, 当初始 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 质量浓度为 50、75、100 和 125 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对应的反应动力学常数 (k) 分别为 0.015 8、0.016 5、0.018 3 和 0.014 3 min^{-1} , k 先上升后下降, 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 下的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 反应速率最快, 这与上文分析结果一致。此外, 随着初始 $\text{NO}_3^-\text{-N}$

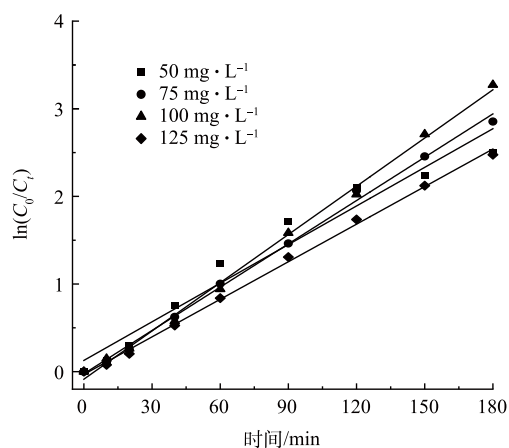


图 7 一级反应动力学拟合曲线

Fig. 7 First-order reaction kinetic fitting curve

质量浓度的升高, SAC-Pd/Cu@NBC 的质量催化活性由 $0.3275 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$ 升至 $0.7896 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$, 提升 2.41 倍。不同浓度下一级动力学拟合方程的拟合系数 R^2 均大于 0.950 0, 表明该结果符合一级反应动力学规律。

2.7 粒子电极的重复性能分析

催化剂的可重复性是催化剂资源化的主要瓶颈和评价催化剂实际应用的重要性指标之一。由图 8 可见, 粒子电极经过 3 次循环实验后, NO_3^- -N 的最终去除率由 99.62% 降至 89.72%, 质量催化活性由 $0.6894 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$ 降至 $0.6282 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$, 这可能是 NO_3^- -N 附着在粒子电极表面, 堵塞活性位点, 导致其传质效率和质量催化活性下降; 但值得注意的是, 粒子电极经 3 次循环实验后, 其金属活性组分并没有发生明显的团聚现象, 同时 NO_3^- -N 的去除率和质量催化活性仍保持在较高的水平, 表明粒子电极具备较好的使用寿命。另外, 对比实验前后的粒子电极晶型, 虽然粒子电极晶面衍射峰 Cu(111)、Pd(111)、Pd(200)、Pd(220) 和 Pd(222) 在 3 次循环实验后呈现出一定程度的减弱, 但总体峰强依然较高, 进一步证明本研究制备的粒子电极重复性能较好。

表 2 粒子电极的质量催化活性及一级反应动力学参数
Table 2 Mass catalytic activity and first-order reaction kinetic parameters of the particle electrode

初始 NO_3^- -N 质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	质量催化活性/ $(\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1})$	一级动力学参数	
		k/min^{-1}	R^2
50	0.327 5	0.015 8	0.959 8
75	0.485 1	0.016 5	0.997 0
100	0.672 1	0.018 3	0.996 9
125	0.789 6	0.014 3	0.997 8

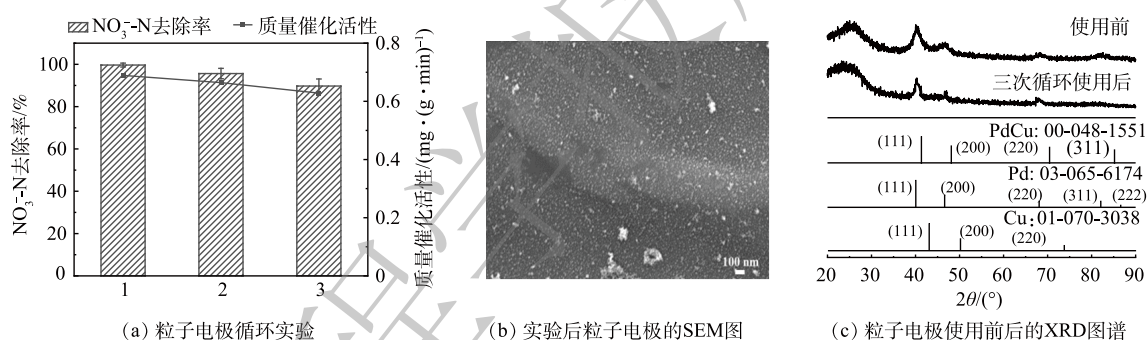


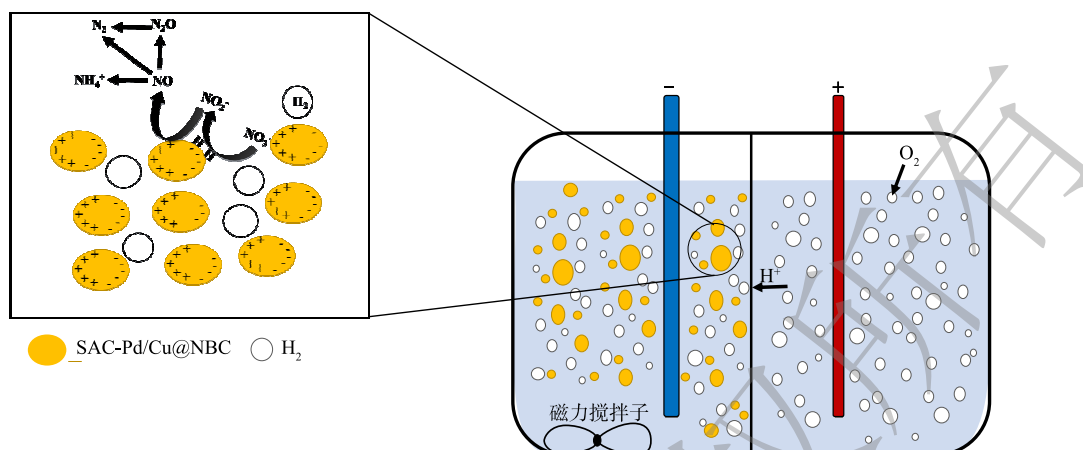
图 8 SAC-Pd/Cu@NBC 的重复利用性能及表征

Fig. 8 Recycling performance and characterization of SAC-Pd/Cu@NBC

2.8 三维电催化还原水中 NO_3^- -N 的机理分析

NO_3^- -N 的还原是一个涉及多过程、多种还原产物的复杂反应。目前, 有关 NO_3^- -N 的电催化还原机理主要有 2 种理论解释: 其一是涉及电子的直接还原^[31], NO_3^- -N 的还原包括吸附和还原 2 个阶段。首先 NO_3^- -N 被吸附在粒子电极表面, 再通过电子作用将 NO_3^- -N 逐步转化为其他产物, 吸附的 NO_3^- -N 及其吸附离子浓度被认为是决定还原速率的关键^[32]; 其二是涉及原子 H^* 的间接还原^[33], 通电后溶液中水发生电解产生大量的 H_2 吸附在粒子电极表面, 通过 Volmer 过程产生介导原子 H^* 还原吸附的 NO_3^- -N 以及 NO_2^- -N 和 NO 的中间产物, 由原子 H^* 介导的 N—H 键的形成在动力学上比 N—N 键的形成更有利^[34]。

结合三维电催化实验结果以及 Pd-Cu 双金属催化剂原理, 可以推测本研究 NO_3^- -N 还原过程主要分为 2 个阶段。如图 9 所示, 第 1 阶段, 外加电源提供电子流动到粒子电极表面, 吸附在粒子电极上的 NO_3^- -N 首先与单原子 Cu 结合, NO_3^- -N 被还原成 NO_2^- -N, 单原子 Pd 在此过程中不直接参与 NO_3^- -N 的还原, 仅为 H 分子的解离吸附提供空间。第 2 阶段, 通过单原子 Pd 活性位点上的原子 H^* 将吸附的 NO_2^- -N 进一步还原为 NH_4^+ -N 或 N_2 。在本研究中, SAC-Pd/Cu@NBC 不仅用作催化剂, 还用作粒子电极, SAC-Pd/Cu@NBC 悬浮于阴极反应室内, 在电场作用下发生微电解反应,

图9 三维电催化还原 NO_3^- -N 机理Fig. 9 The mechanism of three dimensional electrocatalytic reduction of NO_3^- -N

Pd、Cu 单原子在形成原子 H^* 以实现 NO_3^- -N 的高去除效率方面发挥了重要作用。此外，传统工业合成氨往往需要消耗能源，排放出大量 CO_2 [35-36]，而本研究电催化高效还原 NO_3^- -N 的同时具备合成氨的途径，对于废水资源化利用也有一定的参考意义。

3 结论

1) 采用氮掺杂+煅烧还原法成功制备了单原子钯铜改性毛竹炭粒子电极，单原子级别的 Pd、Cu 金属颗粒均匀地分散在毛竹生物炭表面。

2) 在三维粒子电极电催化 (SAC-Pd/Cu@NBC) 还原 NO_3^- -N 的过程中几乎不存在吸附作用，其处理 NO_3^- -N 效果显著优于三维电催化还原体系 (Nano-Pd/Cu@BC) 和二维电催化还原体系；在相同反应条件下，经电催化反应 90 min 后，SAC-Pd/Cu@NBC 电催化还原体系对 NO_3^- -N 的去除率 (97.66%) 较 Nano-Pd/Cu@BC、二维电催化还原体系和吸附体系分别提升了 2.52、17.16 和 19.02 倍，具备电催化高效还原 NO_3^- -N 的性能。

3) 在粒子电极投加量为 0.100 g 和电流强度为 220 mA 的反应条件下，180 min 内对初始质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NO_3^- -N 废水还原效果最佳，去除率可达 99.62%，有效电流强度为 29.45 mA，质量催化活性为 $0.6894 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ 。

4) 粒子电极对 NO_3^- -N 的去除符合一级反应动力学方程，粒子电极具备良好的重复性和质量催化活性， NO_3^- -N 的高效还原机理主要源于单原子 Pd 位点与 Cu 位点的协同催化。

参考文献

- [1] ZHANG X, ZHANG Y, SHI P, et al. The deep challenge of nitrate pollution in river water of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 770: 144674.
- [2] MANJUNATH S V, KUMAR M. Evaluation of single-component and multi-component adsorption of metronidazole, phosphate and nitrate on activated carbon from Prosopis juliflora[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346: 525-534.
- [3] MIN L, ZHONGSHENG Z, ZHE L, et al. Removal of nitrogen and phosphorus pollutants from water by FeCl_3 -impregnated biochar[J]. *Ecological Engineering*, 2020, 149: 105792.
- [4] RAJTA A, BHATIA R, SETIA H, et al. Role of heterotrophic aerobic denitrifying bacteria in nitrate removal from wastewater[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2020, 128(5): 1261-1278.
- [5] PARWIN R, KARAR P K. Phytoremediation of kitchen wastewater using Eichhornia crassipes[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2019, 145(6): 04019023.
- [6] PANG Y M, WANG J L. Various electron donors for biological nitrate removal: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 794:

- 148699.
- [7] 郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 等. 铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性[J]. 环境科学, 2018, 39(3): 1220-1232.
- [8] LAZARATOU C V, VAYENAS D V, PAPOULIS D. The role of clays, clay minerals and clay-based materials for nitrate removal from water systems: A review[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 185: 105377.
- [9] JASNA R S, GANDHIMATHI R, LAVANYA A, et al. An integrated electrochemical-adsorption system for removal of nitrate from water[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104387.
- [10] 丁红, 王艺洁, 武福平. 废铁屑-Ti(RuO₂)三维电极高效处理高氮磷低C/N污水[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 847-856.
- [11] 闫东杰, 郭通, 玉亚, 等. 以TiO₂为载体的锰铈系低温SCR脱硝催化剂抗疏抗水性能研究进展[J]. 环境化学, 2022, 41(1): 352-364.
- [12] QIU H J, LIU L, MU Y P, et al. Designed synthesis of cobalt-oxide-based nanomaterials for superior electrochemical energy storage devices[J]. *Nano Research*, 2015, 8(2): 321-339.
- [13] VILE G, ALBANI D, NACHTEGAAL M, et al. A stable single-site palladium catalyst for hydrogenations[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(38): 11265-11269.
- [14] YANG M, LIU J L, LEE S, et al. A common single-site Pt(II)-O(OH)₂ species stabilized by sodium on "Active" and "Inert" supports catalyzes the water-gas shift reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(10): 3470-3473.
- [15] LU C, LU X, YANG K, et al. Cu, Ni and multi-walled carbon-nanotube-modified graphite felt electrode for nitrate electroreduction in water[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(12): 7357-7371.
- [16] 吴雨晴, 朱宗强, 张立浩, 等. 纳米钼铜改性毛竹炭三维电催化还原水中硝酸盐氮的机理研究[J]. 环境科学研究, 2022, 35(9): 2156-2164.
- [17] 吴健群, 胡锋平, 李一鸣, 等. 金属单原子催化剂稳定、制备与应用的研究进展[J]. 环境化学, 2022, 41(5): 1757-1775.
- [18] SHI X X, LIN Y, HUANG L, et al. Copper catalysts in semihydrogenation of acetylene: from single atoms to nanoparticles[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(5): 3495-3504.
- [19] WANG J, LI Z J, WU Y E, et al. Fabrication of single-atom catalysts with precise structure and high metal loading[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(48): 1801649.
- [20] LU Y B, KUO C T, KOVARIK L, et al. A versatile approach for quantification of surface site fractions using reaction kinetics: The case of CO oxidation on supported Ir single atoms and nanoparticles[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 378: 121-130.
- [21] 王琳, 金艳, 宋兴福, 等. 三维电催化氧化处理对硝基苯酚废水[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2018, 44(3): 289-295, 315.
- [22] LEE B H, PARK S, KIM M, et al. Reversible and cooperative photoactivation of single-atom Cu/TiO₂ photocatalysts[J]. *Nature Materials*, 2019, 18(6): 620-626.
- [23] ZHU C Z, SHI Q R, FENG S, et al. Single-atom catalysts for electrochemical water splitting[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(7): 1713-1721.
- [24] DAELMAN N, CAPDEVILA-CORTADA M, LOPEZ N. Dynamic charge and oxidation state of Pt/CeO₂ single-atom catalysts[J]. *Nature Materials*, 2019, 18(11): 1215-1221.
- [25] ZHANG Y M, ZHAO Y L, CHEN Z, et al. Fe/Cu composite electrode prepared by electrodeposition and its excellent behavior in nitrate electrochemical removal[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(9): E420.
- [26] 石秋俊, 刘安迪, 唐彬彬, 等. Ni掺杂Sb-SnO₂瓷环粒子电极电催化氧化磺胺嘧啶[J]. 环境科学, 2020, 41(4): 1725-1733.
- [27] YIN H B, CHEN Z, XIONG S C, et al. Alloying effect-induced electron polarization drives nitrate electroreduction to ammonia[J]. *Chem Catalysis*, 2021, 1(5): 1088-1103.
- [28] NGUYEN V K, PARK Y, YANG H, et al. Effect of the cathode potential and sulfate ions on nitrate reduction in a microbial electrochemical denitrification system[J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2016, 43(6): 783-793.
- [29] RAJMOHAN K S, CHETTY R. Nitrate reduction at electrodeposited copper on copper cathode[J]. *ESC Transactions*, 2014, 59(1): 397-407.
- [30] LAN H C, LIU X B, LIU H J, et al. Efficient nitrate reduction in a fluidized electrochemical reactor promoted by Pd-Sn/AC particles[J]. *Catalysis Letters*, 2016, 146(1): 91-99.
- [31] ZHANG X, WANG Y T, LIU C B, et al. Recent advances in non-noble metal electrocatalysts for nitrate reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126269.
- [32] DIMA G E, DE VOOYS A C A, KOPER M T M. Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 554-555: 15-23.
- [33] SHIN H, JUNG S, BAE S, et al. Nitrite reduction mechanism on a Pd surface[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(21): 12768-12774.
- [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] CHENG X F, HE J H, JI H Q, et al. Coordination symmetry breaking of single-atom catalysts for robust and efficient nitrate electroreduction to ammonia[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(36): 2205767.
- [36] XU Y T, XIE M Y, ZHONG H Q, et al. In situ clustering of single-atom copper precatalysts in a metal-organic framework for efficient electrocatalytic nitrate-to-ammonia reduction[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(14): 8698-8706.

(责任编辑: 曲娜)

Electrocatalytic efficient reduction of nitrate in water by single-atom palladium-copper modified bamboo biochar

DONG Yi¹, ZHANG Lihao^{1,2,†}, ZHU Zongqiang^{1,2,3,*}, WU Yuqing¹, ZHU Yinian^{1,2,3}, JIANG Huiling¹, SONG Yufeng²

1. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China; 2. Guangxi Modern Industry College of Ecology and Environmental Protection, Guilin 541006, China; 3. Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China

*Corresponding author, E-mail: zhuzongqiang@glut.edu.cn

Abstract Nitrate removal from groundwater is a difficult problem, palladium-copper single-atom catalysts supported on nitrogen-doped bamboo biochar (SAC-Pd/Cu@NBC) were prepared through the nitrogen doping-calcination reduction method. Taking SAC-Pd/Cu@NBC as a three-dimensional particle electrode, the effects of initial nitrate concentration, particle electrode dose and current intensity on the performance and mechanism of electrocatalytic efficient reduction of nitrate nitrogen by SAC-Pd/Cu@NBC were investigated. The results showed that SAC-Pd/Cu@NBC significantly enhanced the removal rate of nitrate after 90 min electrocatalytic reaction, which was 2.52 times and 17.16 times higher than that of nano-palladium-copper modified bamboo biochar and two-dimensional electrocatalytic reduction system, respectively. At particle electrode dose of 0.100 g, initial nitrate concentration of $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, current intensity of 220 mA and reaction time of 180 min, the removal rate of nitrate nitrogen by SAC-Pd/Cu@NBC could reach about 99.62%, and the mass catalytic activity was $0.6894 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$. After three cycles of the particle electrode, the removal rate of nitrate nitrogen was still 89.72%. HAADF-STEM and other characterization results showed the single-atom Pd and Cu were successfully loaded on the surface of biochar, and the mechanism of highly efficient reduction of nitrate was dominated by the synergistic catalytic effect of single-atom Pd and Cu sites. Therefore, these results suggested that the Pd/Cu single-atom catalytics had a good prospect in the electrocatalytic reduction of nitrate.

Keywords bamboo biochar; single-atom palladium-copper; three-dimensional particle electrode; electrocatalytic reduction; nitrate