

钴铝水滑石涂膜电极的制备及电催化还原硝酸盐的研究

袁亚锋, 李亮, 罗梦玉, 杨婷婷, 胡守波

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要:硝酸盐污染物广泛分布于地表水与地下水中,为了探索检测及去除水体中硝酸盐污染物的有效方法,采用双滴定法制备了不同摩尔比的钴铝水滑石化合物,通过X射线衍射、场发射扫描电子显微镜对钴铝水滑石化合物进行表征。结果表明:钴铝摩尔比为1:1,2:1,3:1时,均形成了水滑石特有的结构。实验利用钴铝水滑石制备成涂膜电极,通过线性伏安扫描法研究各电极材料电化学还原硝酸盐的效果。钴铝摩尔比为2:1时电化学还原硝酸盐的效果最好,并且还原峰电流与硝酸盐浓度及扫描速率呈线性关系。实验结果表明:钴铝水滑石涂膜电极可应用于电化学检测硝酸盐和去除硝酸盐的工艺中。

关键词:钴铝水滑石;涂膜电极;电催化还原法;硝酸盐

中图分类号:X52;O657.1

文献标识码:A

文章编号:1672-643X(2018)03-0075-05

Research on preparation of cobalt aluminum hydrotalcite coated electrode and electrocatalytic reduction of nitrate

YUN Yafeng, LI Liang, LUO Mengyu, YANG Tingting, HU Shoubo

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Surface water is currently seriously polluted by nitrate. In this research, cobalt aluminum hydrotalcite compounds with different molar ratios were prepared with double titration method. The cobalt aluminum hydrotalcite compounds were characterized by means of X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy. The results show that the unique structure of hydrotalcite is formed when the molar ratio of cobalt to aluminum is 1:1, 2:1 and 3:1. Cobalt aluminum hydrotalcite was used to prepare coated electrode, and the effect of electrochemical reduction of nitrate on the electrode materials was studied by linear sweep voltammetry. It is concluded that when the molar ratio of cobalt to aluminum is 2:1, the electrochemical reduction of nitrate has the best effect, and there is a linear relationship between the peak current and the reduction of nitrate concentration and scan rate. The experimental results show that cobalt aluminum hydrotalcite coating electrode can be used in the electrochemical detection of nitrate and nitrate removal process.

Key words: Co-Al hydrotalcite compounds; coated electrode; electrocatalytic reduction; Nitrate

1 研究背景

水滑石是一类具有层状结构的金属氢氧化物,主要由层间的阴离子、金属离子的层板以及水分子构成。通过改变金属离子的类别以及比例,可以制备出二元、三元甚至四元的类水滑石物质。水滑石具有酸性、碱性、层间阴离子的可交换性、热稳定性等特点^[1]。由于水滑石的特殊结构,水滑石被广泛

应用于催化^[2]、吸附^[3]、水处理^[4-5]、电化学及光学^[6]等相关领域。

近年来随着地表水和地下水硝酸盐污染加重,研究者对于硝酸盐的快速检测以及去除引起广泛关注。处理硝酸盐的方法,目前主要有电化学法、生物法、生物化学法、离子交换法以及催化还原等^[7]。在电化学方面,研究者指出铜镍合金以纯铜电极在碱性环境下电催化还原硝酸盐,效果较好^[8],硝酸

收稿日期:2017-10-26; 修回日期:2018-01-25

基金项目:国家自然科学基金项目(51208299)

作者简介:袁亚锋(1990-),男,河南三门峡人,硕士,研究方向为电催化还原技术。

通讯作者:李亮(1983-),男,江苏沭阳人,博士,副教授,研究方向为水污染控制工程高级氧化技术。

盐的还原产物取决于外加电位^[9]。Scavetta 等^[10]指出,对于含有过渡金属(Co、Ni、Mn 等)的水滑石,在电催化氧化还原、离子交换、电子转移等方面具有优越性,其作为电极的修饰剂受到了广泛关注。硝酸盐电催化还原的主产物氨氮在较高的负电位下产生^[11]。李相召等^[12]研究表明铝粉作为还原剂可以高效的去除硝酸盐。王颖等^[13]研究指出,将水滑石作为载体吸附催化氢还原水中的硝酸根,具有较高的活性与选择性。水滑石层间阴离子的交换性和它在催化剂性能以及吸附方面有关。钴铝水滑石在催化反应中可重复利用、容易交换和分离、污染环境较小,且是一种环境友好的催化剂^[14]。

目前,对于钴铝水滑石电化学法还原硝酸盐的研究较少。而本研究的电化学法处理硝酸盐自动化程度高,反应装置简易,易于操作。此外,电催化还原法还具有安全性高、选择性好,不需添加其他化学药剂等优点。本研究通过传统的双滴定法制备水滑石制备,制备出了不同摩尔比的钴铝水滑石,采用 X 射线衍射、场发射扫描电镜对钴铝水滑石结构与镜貌进行了表征。利用涂膜法制备了不同比例的钴铝水滑石涂膜电极,将其电极材料作为阴极,通过线性伏安扫描法检测了各阴极材料电催化还原硝酸盐的效果。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

实验所用仪器主要有:Bruker/D8 ADVANC 型 X 射线衍射仪、Sigma500 型高分辨率场发射扫描电镜、0.1 mm × 100 mm × 500 mm 型纯铜片、涂膜厚度为 50 ~ 200 μm 型湿膜制备器、三电极体系,涂膜电极为工作电极,铂丝电极为辅助电极,汞-氧化汞电极为参比电极、CHI 660E 型电化学工作站、DZF-6020 型真空烘箱、SHB-Ⅲ型循环水式多用真空泵、DF-101S 型水浴锅、pH 计(FE20-FiveEasy Plus™)。所用试剂均为分析纯,试验用水为去离子水。

2.2 钴铝水滑石的制备

配备一定摩尔浓度比的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液以及无水 Na_2CO_3 、 NaOH 的混合溶液。滴加到一定量的去离子水中,水浴恒温 60 °C,强烈搅拌,保持溶液 pH 值在 8.5 ~ 9.0 之间,滴加完毕后继续搅拌 0.5 h,75 °C 陈化 24 h,抽滤、洗涤至中性,85 °C 干燥 12 h,用 100 目筛子过筛即可得到样品。

2.3 钴铝涂膜电极的制备

将制备的钴铝水滑石材料作为阴极活性物质,分别称取电极活性物质、炭黑、聚偏氟乙烯(PVDF)及 N-甲基吡咯烷酮(NMP),使得其质量比为 10:1:2,将称取的粉末置于玛瑙研钵中进行研磨,至粉末完全混合均匀并转移到装有 NMP 的称量瓶中,放入磁力搅拌子,将称量瓶置于磁力搅拌器上搅拌 4 h。取厚度为 0.1 mm 的铜片,用无水乙醇清洗铜片表面,再使用 3000 目砂纸对其表面进行打磨后再次清洗。搅浆 4 h 后,将浆液均匀倒在经预处理的铜片上,使用涂膜器进行涂膜,涂膜厚度为 150 μm,涂膜完成后,将其转移到真空烘箱中,在 102 °C 真空条件下烘 10 h。烘干完成后取出,在铜片未涂膜面贴上绝缘胶带。

2.4 线性伏安扫描

本研究采用的电化学分析仪为 CHI 电化学工作站(上海辰华,型号 660E)。线性伏安扫描(LSV)实验采用三电极体系,以玻璃电解杯(25 × 40 mm)作为反应器,将制备好的涂膜电极剪切成 1 × 1 cm 的正方形电极片,铂电极夹与涂膜电极接触面积为 0.5 cm²,电解池中涂膜电极面积为 0.5 cm² 即工作电极面积,对电极为铂丝电极,参比电极为氧化汞电极(1 mol/L 的 NaOH),电解溶液体积为 8 mL。

3 结果与讨论

3.1 钴铝水滑石表征

图 1 为不同摩尔比的 Co-Al 水滑石 XRD 图。由图 1 可知,3 种钴铝水滑石样品在(003), (006), (110), (113)晶面处衍射峰强度较强,随着 Co-Al 摩尔比的增加在(009), (015), (016)晶面处衍射峰强度明显减弱。结果表明,3 种样品均形成了晶相单一、晶体结构一致的水滑石,说明材料制备成功,体现了水滑石具有的特殊层状结构。此外,XRD 谱图基线低平,衍射峰尖窄,结晶度较好,表明 CO^{2+} 被均匀的引入到水滑石的结构层板中^[15]。

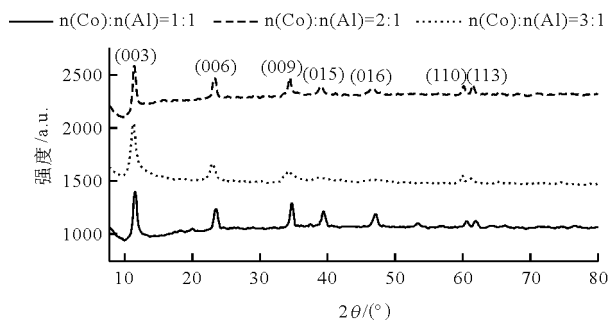


图 1 不同摩尔比钴铝水滑石的 XRD 图

图2为不同摩尔比的钴铝水滑石的FE-SEM图,从图中可以看出3种钴铝水滑石样品均有片状结构出现,具有明显金属层状化合物的特征^[16]。随

着钴铝含量的增加片层面积增加,片层结构更加清晰,同时层状片层之间间隙增加,有利于阴离子的交换吸附。

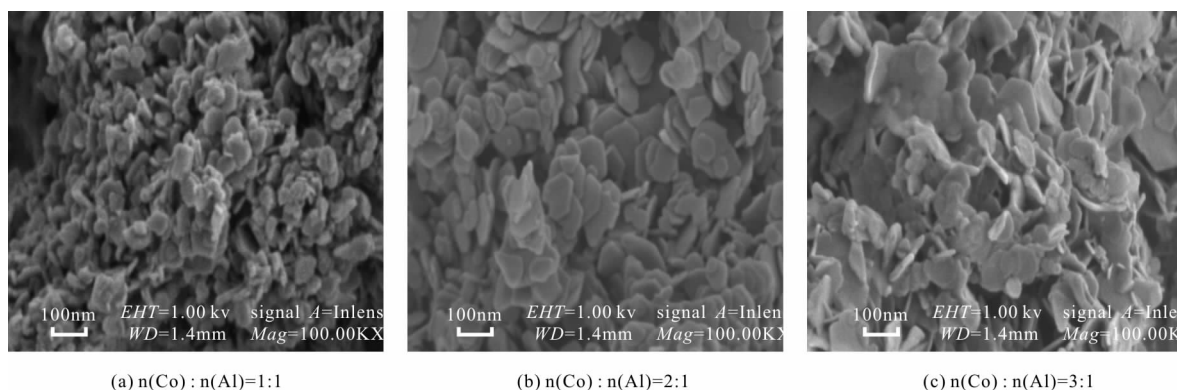


图2 为不同摩尔比的钴铝水滑石 FE-SEM 图

3.2 线性伏安扫描

图3为不同摩尔比的钴铝水滑石涂膜电极在1 mol/L NaOH、1 mol/L NaOH + 0.1 mol/L NaNO₂ 与1 mol/L NaOH + 0.1 mol/L NaNO₃ 溶液中的线性伏安扫描图。从图3可以看出3种不同摩尔比的钴铝涂膜电极在空白溶液1 mol/L NaOH中,当电位在-0.9 V之前时,电化学反应产生的电流没有发生明显变化,在此之后电流开始陡降,电极表面发生了析氢反应(HER)^[17]。当空白溶液加入0.1 mol/L NaNO₂后,3种涂膜电极在-0.5 V左右电流发生明显变化,和空白溶液相比,析氢电位均向负向移动。从图3(a)、3(b)、3(c)中可以看出,它们分别在-0.76 ~ -0.8 V处出现了还原峰,可能是亚硝酸盐

还原成其它物质。相比较3种钴铝涂膜电极在1 mol/L NaOH、1 mol/L NaOH + 0.1 mol/L NaNO₂ 溶液中的LSV,发现在0.1 mol/L NaNO₃ 溶液中,分析析氢反应电位前有2个明显的还原峰,第1个在-0.48 V左右,发生的是硝酸盐还原为亚硝酸盐,第2个在-0.8 ~ -0.9 V左右,发生的是硝酸盐还原为氨氮^[18],反应化学方程式如公式(1)和公式(2),硝酸盐还原的峰电流比亚硝酸盐还原的峰电流大,所以,3种钴铝涂膜电极电催化还原硝酸盐的能力比亚硝酸盐强。同时,电极表面吸附硝酸盐还原亚硝酸盐的量比溶液本体中的亚硝酸盐量大。

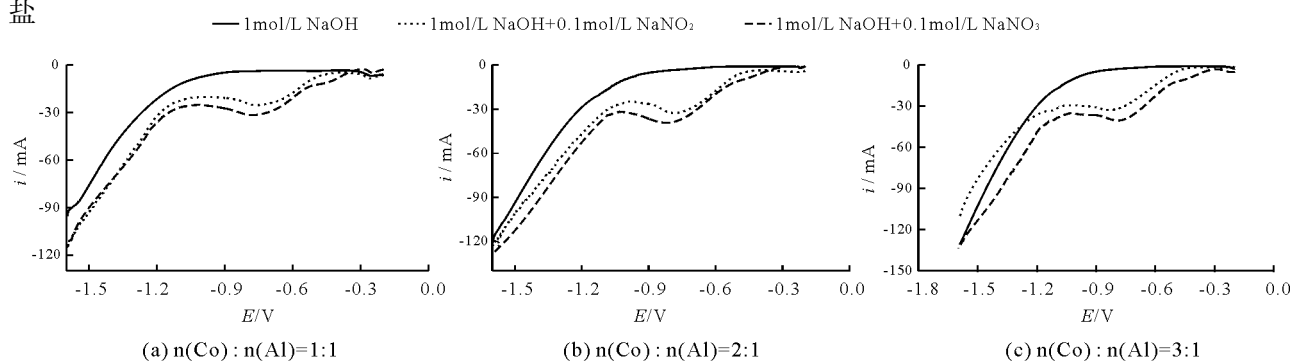
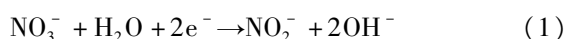


图3 不同摩尔比钴铝水滑石涂膜电极的 LSV 图(扫速:20 mV/s)

图4为不同摩尔比Co-Al水滑石涂膜电极在1 mol/L NaOH + 0.1 mol/L NaNO₃ 溶液中的线性伏安扫描图。Reyter等^[8]研究指出铜镍合金电极、纯铜电极电催化还原硝酸盐的析氢电位在-1.4 V左右,主产物为亚硝酸盐和氨氮,峰处的峰电流大小分别为6 mA/cm²和4 mA/cm²。Pérez-Gallent等^[19]

研究指出0.1 mol/L NaOH + 2 mmol/L NaNO₃ 溶液中,还原主产物为亚硝酸盐、氨氮峰处的峰电流大小分别为0.4 mA/cm²和3 mA/cm²,说明还原峰电流大小与NaOH、NaNO₃的浓度有一定关系。而本研究的3种钴铝涂膜电极析氢反应电位相对靠前容易发生反应,可降低析氢反应所消耗的能量。同时,

还原主产物亚硝酸盐、氨氮峰处峰电流分别为 $15 \sim 25 \text{ mA/cm}^2$ 和 $30 \sim 45 \text{ mA/cm}^2$, 说明电极电催化还原硝酸盐活性更高。从图 4 可以看出, 3 种涂膜电极有 2 个还原峰。n(Co): n(Al) = 2: 1 时, 第 1 个还原峰电流与第 2 个还原峰电流大小分别为 25 mA/cm^2 和 45 mA/cm^2 , n(Co): n(Al) = 1: 1、3: 1 时都大, 并且还原峰的位置靠前, 所以当 n(Co): n(Al) = 2: 1 时, 电催化还原硝酸盐的效果最好。通过改变硝酸盐浓度以及反应扫描速率, 研究此电极材料对其电催化还原硝酸盐的影响。图 5 为 n(Co): n(Al) = 2: 1 水滑石涂膜电极在不同硝酸盐浓度

下的 LSV 图, 从图 5 中可以看出, 随着硝酸钠浓度的增加, 还原峰电流随之增加, 还原峰电位逐渐负移, 表明这是一个不可逆反应。还原峰电流与硝酸盐浓度之间的关系式为 $y = 332.07x + 6.27$, $R^2 = 0.997$, 硝酸盐浓度与峰电流线性相关。

图 6 为 n(Co): n(Al) = 2: 1 水滑石涂膜电极在 $1 \text{ mol/L NaOH} + 0.1 \text{ mol/L NaNO}_3$ 不同扫描速率的 LSV 图。从图 6 中可知随着扫描速率的增加, 峰电流的绝对值增加, 且还原峰电流出现了负移, 结果表明在一定扫描速率范围内, 反应通过扩散过程来控制。推测该反应为完全不可逆过程或者准可逆过程^[20]。

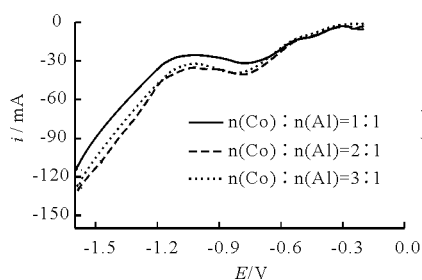


图 4 $1 \text{ mol/L NaOH} + 0.1 \text{ mol/L NaNO}_3$ 中不同摩尔比钴铝水滑石涂膜电极的 LSV 图 (扫速: 20 mV/s)

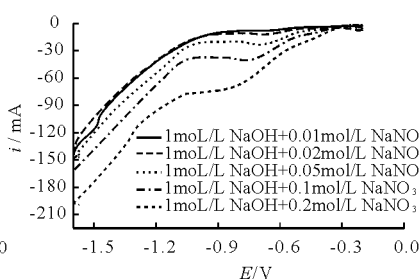


图 5 n(Co): n(Al) = 2: 1 水滑石涂膜电极在不同硝酸盐浓度下的 LSV 图 (扫速: 20 mV/s)

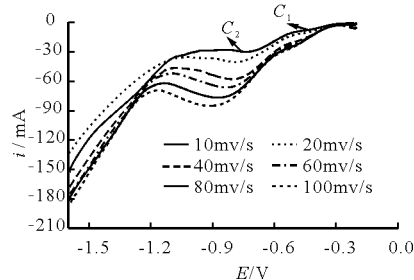


图 6 n(Co): n(Al) = 2: 1 水滑石涂膜电极在 $1 \text{ mol/L NaOH} + 0.1 \text{ mol/L NaNO}_3$ 不同扫描速率的 LSV 图 C_1 和 C_2 为两个还原峰的位置

图 7 为两个还原峰 C_1 和 C_2 处峰电流与扫描速率的平方根的关系图, 由图 7 可知, 峰电流与扫描速率的平方根有良好的线性关系, 其相关系数分别为 0.983 和 0.997。因此, 在电极上的电化学反应过程是受扩散控制的。

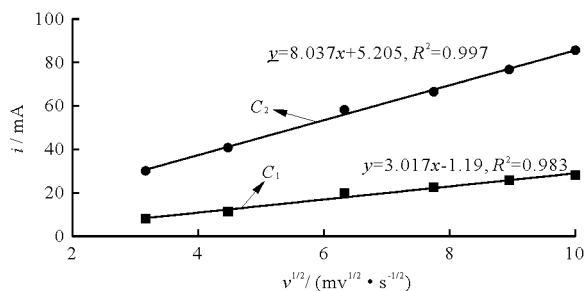


图 7 n(Co): n(Al) = 2: 1 类水滑石涂膜电极的峰电流与扫速 $V^{1/2}$ 的关系图 C_1 和 C_2 为两个还原峰的位置

4 结 论

本研究通过制备不同摩尔比的 Co-Al 类水滑石材料, 并通过表征研究材料的结构及镜貌。将所制备的材料制成涂膜电极, 探究其电催化还原硝酸盐的效果, 主要结论如下:

(1) 钴铝水滑石晶相良好, 均有水滑石的特征峰晶面。XRD 谱图基线低平, 衍射峰尖窄, 结晶度较好。FE-SEM 结果得出, 不同摩尔比的钴铝类水滑石均出现了层片状结构, 且随着钴含量的增加层片状结构更加清晰, 层片面积及间距增大, 有利于将硝酸盐吸附到其表面。

(2) 由线性伏安扫描法得出, 当 n(Co): n(Al) = 2: 1 时, 钴铝水滑石涂膜电极电催化还原硝酸盐的效果最好。硝酸盐的电催化还原过程与外加电位和 NaOH、NaNO₃ 的浓度有关。析氢反应电位负移, 减少了对电化学还原硝酸盐的竞争, 电位越小时, 越容易生成氨氮, 反应速率越快。此外, 还原峰电流与硝酸盐浓度及扫描速率呈正相关。

(3) 钴铝水滑石作为一种优良的催化剂, 改良电极材料后可有效地吸附及电催化还原硝酸盐, 可用于水体中一定范围浓度的硝酸盐检测, 也可用于开发硝酸盐去除的新工艺。此外, 对于电催化还原硝酸盐峰处的产物检测验证以及在水滑石二价金属中引入其它金属研究其电催化还原硝酸盐还有待进一步深入。

参考文献:

[1] 郎集会, 张思琪, 李天顺, 等. 水滑石与类水滑石的催化

- 性能研究[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2017, 38(2): 28-32.
- [2] 杜世超,任志宇,吴君,等. 镍铁水滑石/还原氧化石墨烯的制备及电催化水氧化性能[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(8): 1415-1420.
- [3] 刘齐鲁. 水滑石的制备和应用综述[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2017(2): 9-11.
- [4] 沙宇,王显妮,张诚,等. 水滑石类材料在水处理中的应用及研究进展[J]. 水处理技术, 2007, 33(8): 1-4.
- [5] 张坤. β -环糊精插层水滑石的制备及其对染料的水处理研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2014.
- [6] 李子宇. 特殊形貌类水滑石的制备及其电化学应用[D]. 北京:北京化工大学, 2014.
- [7] BAGHERI H, HAJIAN A, REZAEI M, ET AL. Composite of Cu metal nanoparticles - multiwall carbon nanotubes - reduced graphene oxide as a novel and high performance platform of the electrochemical sensor for simultaneous determination of nitrite and nitrate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 324(Pt B): 762-772.
- [8] REYTER D, BÉLANGER D, ROUÉL. Optimization of the cathode material for nitrate removal by a paired electrolysis process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(2): 507-513.
- [9] 李亮,张月陟. 铜电极表面硝酸盐电化学还原机理研究[J]. 水资源与水工程学报, 2015, 26(5): 66-69.
- [10] SCAVETTA E, BALLARIN B, BERRETONI M, et al. Electrochemical sensors based on electrodes modified with synthetic hydrotalcites[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(11): 2129-2134.
- [11] CIRMI D, AYDIN R, KÖLELI F. The electrochemical reduction of nitrate ion on polypyrrole coated copper electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015, 736: 101-106.
- [12] 李相召,张亚通,张淑亚. 地下水硝酸盐污染的处理技术及研究进展[J]. 技术与市场, 2012, 19(8): 28+30.
- [13] 王颖,曲久辉,刘会娟,等. Pd-Cu/水滑石吸附催化氢还原水中的硝酸根[J]. 科学通报, 2006, 51(7): 786-791.
- [14] 吴旭,谢鲜梅,杜亚丽,等. 水滑石类材料碱性催化性能的应用研究[J]. 应用化工, 2005, 34(8): 469-472.
- [15] 曹明鸣,周维友,仲霞,等. 钴铝类水滑石液相选择性催化甲苯氧化合成苯甲醛[J]. 应用化学, 2014, 31(5): 541-547.
- [16] 杨绍明,江丹,查文玲,等. 基于层层组装钴铝水滑石/聚电解质包裹碳纳米管的无酶葡萄糖传感器[J]. 分析实验室, 2012, 31(3): 18-23.
- [17] REYTER D, BÉLANGER D, ROUÉL. Study of the electroreduction of nitrate on copper in alkaline solution[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(20): 5977-5984.
- [18] ÖZNÜLÜER T, ÖZDURAK B, DOĞAN H Ö. Electrochemical reduction of nitrate on graphene modified copper electrodes in alkaline media[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013, 699(18): 1-5.
- [19] PÉREZ-GALLENT E, FIGUEIREDO M C, KATSOUNAROS I, et al. Electrocatalytic reduction of nitrate on copper single crystals in acidic and alkaline solutions[J]. Electrochimica Acta, 2017, 227: 77-84.
- [20] BONYANI M, MIRZAEI A, LEONARDI S G, et al. Silver nanoparticles/polymethacrylic acid (AgNPs/PMA) hybrid nanocomposites - modified electrodes for the electrochemical detection of nitrate ions[J]. Measurement, 2016, 84: 83-90.

(上接第74页)

- [17] 周亮广,梁虹. 喀斯特地区水资源承载力评价研究——以贵州省为例[J]. 中国岩溶, 2006, 25(1): 23-28.
- [18] 姜秋香,付强,王子龙. 三江平原水资源承载力评价及区域差异[J]. 农业工程学报, 2011, 27(9): 184-190.
- [19] 郑长统,梁虹. 基于人工神经网络的喀斯特地区水资源承载力综合评价——以贵州省为例[J]. 中国岩溶, 2010, 29(2): 170-175.
- [20] 周杨慧,朱红梅,李兰,等. 湖南省相对资源承载力与可持续发展[J]. 湖南农业大学学报(社会科学版), 2008(5): 65-68.
- [21] 黄宁生,匡耀求. 广东相对资源承载力与可持续发展问题[J]. 经济地理, 2000(2): 52-56.
- [22] 张奎. 北京市2003年-2012年相对资源承载力分析[J]. 全国商情(理论研究), 2013(20): 4-6.
- [23] 白洁,王学恭. 甘肃省相对水资源承载力区域差异分析[J]. 资源开发与市场, 2011, 27(12): 1075-1077.
- [24] YANG Qiyong, ZHANG Fawang, JIANG Zhongcheng, et al. Assessment of water resource carrying capacity in karst area of Southwest China[J]. Environ Earth Sciences, 2016, 75(1): 1-8.
- [25] 王金丽,李锦慧. 湖南省城市水资源承载力评价[J]. 绵阳师范学院学报, 2016, 35(5): 108-111+120.
- [26] 杨奇勇. 湖南省水资源开发利用程度综合评价[D]. 长沙:湖南师范大学, 2008.