

铜电极表面硝酸盐电化学还原机理研究

李亮, 张月陟

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 目前地表水受到严重氮污染, 其中以离子态硝酸盐为主。实验利用线性扫描伏安法与恒电位电解法, 研究了铜电极表面硝酸盐电化学还原产物与反应机理。结果表明, 硝酸盐的还原产物取决于外加电位。铜电极上硝酸盐的吸附从 -0.6 V (以汞/氧化汞电极为参比) 开始, $-0.8 \sim -1.0\text{ V}$ 之间硝酸盐还原为亚硝酸盐, 该反应为整个硝酸盐还原过程的速控步骤; 理想产物氮气主要在 $-1.0 \sim -1.2\text{ V}$ 之间生成; $-1.2 \sim -1.4\text{ V}$ 之间主要还原产物为氨氮。随着电势降低, 反应速率增大, 对副产物氨氮的选择性也升高。

关键词: 硝酸盐; 电化学还原; 铜电极; 机理

中图分类号: X522

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2015)05-0066-04

Study on electrochemical reduction mechanism of nitrate on surface of copper electrode

LI Liang, ZHANG Yuezhi

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

Abstract: The surface water is frequently contaminated by nitrogen which is mainly in the form of nitrate nowadays. This experiment used the methods of linear sweep voltammetry and potentiostatic electrolysis to study the reduction product and mechanism of nitrate on surface of copper electrode. Experimental results showed that the electroreduction product of nitrate strongly depends on the applied potential. The reduction of nitrate on copper electrode started from a potential ca. -0.6 V vs. Hg/HgO , followed by a reduction to nitrite between -0.8 V and -1.0 V is sub-nitrate. The reaction is identified as the rate-determining step of the nitrate electroreduction process. Between -1.0 V and -1.2 V , the nitrogen as the ideal product is produced, and finally converts ammonia at potential between -1.2 V and -1.4 V . The reaction rate increases and the selectivity to ammonia also rises with the decrease of electric potential.

Key words: nitrate; electrolytic reduction; copper electrode; mechanism

全球范围内的饮用水水源地, 如地下水, 江河, 湖泊水及其他地表水均受到了严重的氮污染, 其中地下水尤为严重^[1]。研究表明, 地下水和地表水中的氮主要为离子态氮, 其中以 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为主, 另外还有 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和有机氮及少量溶解性气体形成的氮^[2]。硝酸盐污染来源主要有化肥施用、污水灌溉、生活污水和工业废水排放、垃圾渗滤液下渗等。其危害包括污染水资源, 破坏土壤结构, 影响人体健康等^[3]。

目前, 去除水中硝酸盐的方法主要有生物反硝化^[4,5], 离子交换^[6]、反渗透^[7]、电渗析^[8], 催化还

原^[9,10], 电化学^[11], 以及这些方法之间的联用^[12,13]等。这些方法都有各自适合的领域及其本身的优缺点。本文利用电化学方法, 以铜作为阴极材料, 探讨硝酸盐在阴极上的还原过程。

1 实验部分

1.1 实验试剂与材料

实验试剂硝酸钠 (NaNO_3)、亚硝酸钠 (NaNO_2)、氢氧化钠 (NaOH)、硫酸钠 (Na_2SO_4)、盐酸 (HCl)、磷酸 (H_3PO_4)、磺胺 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$)、盐酸萘乙二胺 ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$)、酒石酸钾钠 ($\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{KNa}$)、盐

收稿日期: 2015-04-29; 修回日期: 2015-05-26

基金项目: 国家自然科学基金(51208299); 上海市科学技术委员会基础研究重点课题(11JC1408700)

作者简介: 李亮(1983-), 男, 江苏沐阳人, 副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事工业水污染控制研究, 包括石化废水中难降解有机物的高级氧化处理、生物降解过程以及氨氮的深度去除等。

酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)、冰乙酸 (CH_3COOH)、碘 (I_2)、 α -萘胺 ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$)、硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、乙酸钠 (CH_3COONa)、乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 均为分析纯,其他试剂包括琼脂、纳氏试剂,以上试剂均由国药集团化学试剂有限公司购得。实验用水均为超纯水。

常规电解池(规格 250 mL,含盐桥和排气管)、纯铜电极(直径 8 mm,纯度 99.99%)、H 型铂片电导电极(罗素 260 型)、氧化汞电极(1 mol/L NaOH)均购置于武汉科思特仪器有限公司。H 型电解池(型号 HZC022)、阳离子交换膜(Nafion[®] 117)、铂片电极(规格 40 mm × 20 mm,纯度 99.99%)购于杭州赛奥斯化学仪器有限公司。铜片电极(规格 40 × 20 mm,纯度 99.999%)购于天津艾达恒晟发展有限公司。电极抛光材料购于上海辰华仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 线性电势扫描 本研究采用的分析仪为上海辰华仪器有限公司生产的 CHI 电化学工作站 660E。线性扫描伏安法(Linear Sweep Voltammetry, 简称 LSV)实验采用三电极体系,反应器为常规电解池。盐桥由琼脂和硫酸钾制得。配置目标溶液,将一定量化学试剂硝酸钠溶解于 200 mL 超纯水中,并利用 1 mol/L NaOH 调节溶液的初始 pH 值。工作电极为纯铜,面积为 0.5 cm^2 。实验前依次用 1.0、0.3 和 $0.05 \mu\text{m}$ 的氧化铝浆在抛光布上抛光至镜面,每次抛光后依次用 1:1 乙醇、1:1 硝酸和纯水超声清洗。以铂片作为辅助电极,面积为 1 cm^2 。参比电极 Hg/HgO(1 mol/L NaOH)用鲁金毛细管与工作电极连接。

1.2.2 恒电位电解 反应器为 H 型电解池,用阳离子交换膜将电解池分为阴极池与阳极池两个部分。阴极电解溶液为 40 mL 1.2 mol/L NaNO_3 + 1 mol/L NaOH,阳极电解溶液为 35 mL 1 mol/L NaOH。实验采用纯铜电极和铂电极为工作电极及辅助电极,面积均为 16 cm^2 。以 Hg/HgO(1 mol/L NaOH)电极为参比,恒电位电解。本文下述电位均以 Hg/HgO(1 mol/L NaOH)作为参比,不再赘述。随着时间取样测定体系中硝酸盐氮、总氮、亚硝酸盐氮、氨氮以及羟胺氮的变化情况。

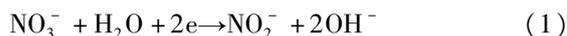
1.2.3 分析方法 线性伏安法由电化学工作站直接获取 $i - E$ 曲线与峰电流数据。硝酸盐的检测采用紫外分光光度法,氨氮的检测采用纳氏试剂比色法,亚硝酸盐的检测采用 N-1-萘基-乙二胺光度法,羟胺采用偶联反应光度法(王术皓等^[14])测定。以上检测仪器采用日本岛津公司生产的 UV2600 紫

外分光光度计与精科 723N 可见光分光光度计。总氮使用德国耶拿分析仪器股份公司 (Analytik Jena AG) 生产的 Multi N/C 3100 总有机碳/总氮分析仪进行检测。

2 结果与讨论

2.1 线性电势扫描

图 1 所示为不同溶液分别在铜电极表面扫描的线性伏安图,扫速为 20 mV/s 。从曲线 a 可以看出,1 mol/L NaOH 溶液中,在 -1.45 V 左右,电流开始陡降,这是析氢作用(HER)的结果,在此之前,没有明显的电流变化。加入 0.1 mol/L NaNO_3 (曲线 c)后,电流从 -0.8 V 开始发生明显变化,并分别在 -0.9 V , -1.05 V 与 -1.25 V 出现 3 个还原电流峰 (P_1 、 P_2 、 P_3),出峰都在析氢作用之前。对比空白(曲线 a)可知,出峰是由于 NO_3^- 还原反应的作用。对比 0.1 mol/L NaNO_2 溶液中的扫描结果(曲线 b)可知,在 -1.25 V 左右二者出峰电势与形状相似,说明 NO_3^- 在 -0.9 V 处的还原产物可能为 NO_2^- ,也有文献也曾指出 NO_3^- 还原为 NO_2^- 是整个电解过程的速度控制步骤^[15],其反应式为^[16]:



同样条件下, NaNO_3 溶液中的 P_2 和 P_3 电流峰明显比在 NaNO_2 溶液中大,而参加反应的 NO_2^- 主要来自于在吸附在铜电极表面 NO_3^- 的还原产物,从这一点可以看出,作为 NO_3^- 还原产物的 NO_2^- 在电极表面吸附量更大。

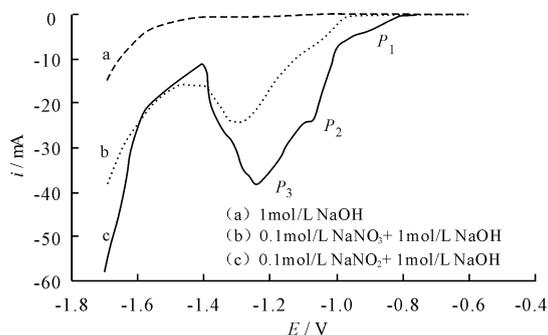


图 1 不同物质线性扫描伏安图

图 2 所示为不同浓度 NaNO_3 的 LSV 扫描结果,其中支持电解质 NaOH 浓度为 1 mol/L,扫速 20 mV/s 。从中观察到, NaNO_3 浓度升高,整体扫描电流值随之增大。这与上述 NO_3^- 及其反应中间产物参与峰电流处电子转移过程的推测一致。此外,电流峰随反应物浓度的升高而向扫描方向移动,意味着这是一个不可逆电子转移过程^[17]。

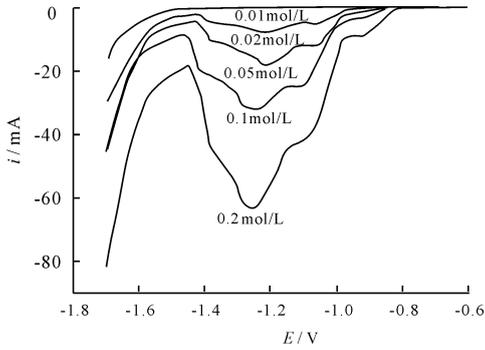
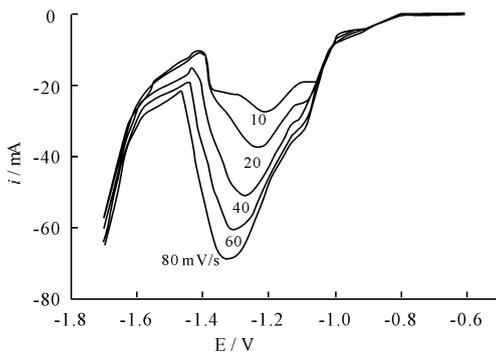


图2 铜电极表面不同浓度 NaNO_3 溶液线性扫描伏安图

图3a为 $1 \text{ mol/L NaOH} + 0.1 \text{ mol/L NaNO}_3$ 溶液中,不同扫描速度的 LSV 扫描结果,扫速为 20 mV/s 。如图所示,电流随扫描速率增大而增大,且电流峰 P_2 与 P_3 随扫描速率增大而向扫描方向移动,从而结合图2可以判断,该过程为完全不可逆体系或是准可逆体系。图3b为铜电极上峰电流 i_p 与 $v^{1/2}$ 的线性关系图,由图可知,在扫描范围内, i_p 与 $v^{1/2}$ 线性相关,也验证了电极上的反应过程是受扩散控制的,而 $i_p - v^{1/2}$ 直线不过原点,说明反应物在电极表面有预吸附现象,从而不经扩散则被电化学还原。对于完全不可逆体系,可以通过公式^[18]来确

$$i_p = - (2.99 \times 10^5) n (\alpha n_c)^{1/2} v^{1/2} C \quad (2)$$



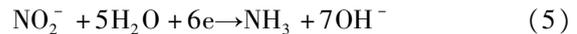
(a) 铜电极表面不同扫速下的线性伏安图

定电子转移数。其中 α 是速度控制步骤中的电子转移系数, n_c 是速度控制步骤电子转移数。 n 是目标反应的电子转移数, A 是电极面积 (0.5 cm^2), C 是本体溶液中 NO_3^- 的浓度, D 是 NO_3^- 的扩散系数 ($2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$), v 是电势扫描速率 (0.02 V/s), i_p 是峰电流 (A)。 αn_c 可由公式(3)确定。

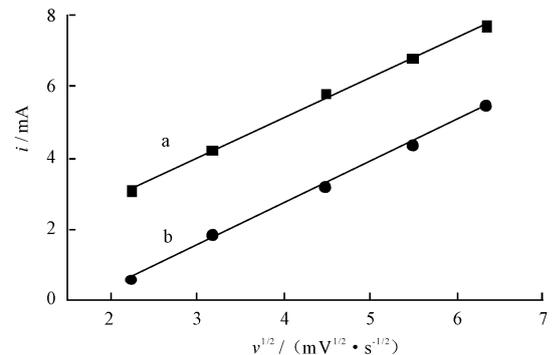
$$|E_p - E_{p/2}| = 1.857 \frac{RT}{\alpha n_c F} \quad (3)$$

式中: E_p 为峰电势, V; $E_{p/2}$ 是电流等于一半峰电流处的电势; R 是气体常数 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 是温度, K; F 是法拉第常数, 96487 C/mol 。

由公式(3)得 αn_c 的值为1, 速度控制步骤 NO_3^- 还原为 NO_2^- 电子转移数为2, 即转移系数 $\alpha = 0.5$ 。图3b所示,是在硝酸钠浓度分别为 0.02 与 0.01 mol/L 时,以 i_p 对 $v^{1/2}$ 作图,对于 P_2 与 P_3 , 分别得到斜率为 0.036 (直线 a) 与 0.037 (直线 b), 由公式(1)计算到 P_2 与 P_3 电流峰处的电子转移数分别为3和6, 则推测反应式分别为



也就是说,电极在 -1.05V 与 -1.25V 出峰电位的产物分别为氮气和氨。



(b) i_p 与 $v^{1/2}$ 的线性关系

图3 铜电极表面不同扫速下的线性伏安图 i_p 与 $v^{1/2}$ 的线性关系图

2.2 恒电位电解实验

为了进一步验证上述实验中峰电位对应的硝酸盐还原产物,分别在3个峰电位处进行了恒电位电解实验。图4所示为 1.2 mol/L NaNO_3 分别在 -0.95V , -1.15V 与 -1.35V 三个电位下电解的情况。电解后,对电解液中氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、羟胺氮和总氮浓度进行了检测。检测结果表明,电解过程中没有羟胺生成,总氮含量有所降低,表明有气态氮生成,结合上述线性电势扫描实验以及反应式(4)可知,电解过程中有氮气生成。 -0.95V 电解 48 h 后,硝酸氮去除率为 21% ,总氮去除率为

1.36% , 还原产物为亚硝酸氮,未检测到氨氮; -1.15V 电解 70 h ,硝酸氮去除率接近 100% ,总氮去除率为 24% ,主要还原产物是氨氮,并有少量亚硝酸氮产生; -1.35V 电解 8.4 h ,硝酸氮去除率为 65% ,总氮去除率为 8% ,该电位下反应速率最快,电解液中主要产物是氨氮。

实验结果表明,硝酸盐还原过程对于产物的选择性主要取决于外加电位:电位越低,产物对于氨的选择性就越高,亚硝酸盐的产量越少,其间有氮气生成。氨作为硝酸盐的还原产物,更倾向于在接近析氢反应发生的电位区产生。在此电位处,吸附氢原子与吸附

亚硝酸盐反应产生氨。另一方面,吸附氢原子会阻碍电极表面硝酸盐的吸附,从而阻碍硝酸盐的还原。从实验情况来看, -1.35V 并没有产生足够的吸附氢原子覆盖面而阻碍硝酸盐还原。这一点也能在图 1 中

得到体现,析氢反应发生在比 -1.35V 更负的电位下。另外,图 4 中 -1.15V 亚硝酸氮相对含量降低,总氮减少,如上所述,说明该电位下有气态氮的生成,即原先产生的亚硝酸盐又被还原为氮气。

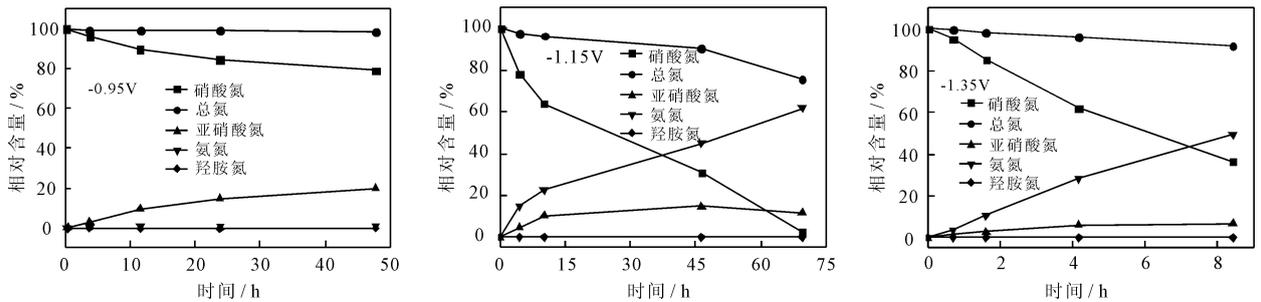


图 4 恒电位电解过程中各物质含量随时间变化曲线

3 结 语

以铜作为阴极材料,硝酸盐的电化学还原过程可以分为 3 步,对应 3 个不同电势区间,其产物分别为亚硝酸盐,氮气与氨。随着电势降低,反应速率增大,对氨氮的选择性升高。产物中亚硝酸盐在宏观电解过程中不稳定,易在阴极进一步被还原或者阳极再次被氧化,因此实际电解过程中主要产物为氮气与氨。氨氮作为一种水体常见污染物,需要进一步处理。在今后研究中,应致力于提高阴极材料对于产物氮气的选择性,减少副产物氨氮的产生,提高电化学脱氮效率。此外,在实际水体中通常含有一定浓度的氯离子,其电化学氧化产物活性氯与氨氮进一步反应可生成氮气,因此研究阴阳极协同作用去除硝酸盐也具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Reyter D, Bélanger D, Roué L. Study of the electroreduction of nitrate on copper in alkaline solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(20): 5977–5984.
- [2] 胡筱敏,叶舒帆,和英滇,等. 电解催化还原-氯氧化无害化去除水中硝酸盐氮[J]. *环境科学研究*, 2011, 24(5): 533–539.
- [3] 李敏. 电化学方法深度去除水中硝酸盐氮[D]. 北京:北京化工大学, 2011.
- [4] 曹敬华,郑西来,潘明霞,等. 萃取膜生物反应器去除地下水硝酸盐[J]. *西安建筑科技大学学报(自然科学版)*, 2006, 38(4): 574–579.
- [5] Archana, Sharma S K, Sobti R C. Nitrate Removal from Ground Water: A Review[J]. *Journal of Chemistry*, 2012, 9(4): 1667–1675.
- [6] 童桂华,彭昌盛,贾永刚,等. 离子交换树脂去除水中硝酸盐的研究[J]. *工业用水与废水*, 2008, 39(4): 73–76.
- [7] 曹国民,盛梅,迟峰,等. 反渗透法脱除地下水中硝酸盐的中试试验[J]. *净水技术*, 2011, 30(5): 7–10.
- [8] 涂丛慧,王晓琳. 电渗析法去除水体中无机盐的研究进展[J]. *水处理技术*, 2009, 35(2): 14–18+42.
- [9] 崔宝臣,张富,徐胜利,等. 催化还原法去除饮用水中硝酸盐氮研究进展[J]. *应用化工*, 2008, 37(9): 1081–1085.
- [10] 崔宝臣,王萌,刘淑芝,等. N 掺杂 TiO_2 光催化还原地下水硝酸盐[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(8): 1622–1626.
- [11] Abdallah R, Geneste F, Labasque T, et al. Selective and quantitative nitrate electroreduction to ammonium using a porous copper electrode in an electrochemical flow cell[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 727(8): 148–153.
- [12] 周欲飞. 电极生物膜组合工艺去除地下水硝酸盐的试验研究[D]. 杭州:浙江大学, 2010.
- [13] 王海燕. 电化学集成自养反硝化去除饮用水中硝酸盐氮的研究[D]. 北京:中国科学院生态环境研究中心, 2003.
- [14] 王术皓,杜凌云,张爱梅,等. 利用偶联反应光度法测定羟胺体系的研究及其应用[J]. *分析科学学报*, 2000, 16(4): 307–309.
- [15] Dima G E, Vooys A C A de, 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(18): 15–23.
- [16] Reyter D, Chamoulaud G, Bélanger D, et al. Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrodes prepared by high-energy ball milling[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, 596(1): 13–24.
- [17] Badea G E. Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrode in alkaline solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(3): 996–1001.
- [18] De D, Englehardt J D, Kalu E E. Cyclic Voltammetric Studies of Nitrate and Nitrite Ion Reduction at the Surface of Iridium-Modified Carbon Fiber Electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(11): 4224–4228.