

华北电力大学

专业硕士学位论文

脱硫废水电催化脱氯的碳基单原子催化剂 理论设计及实验研究

**Theoretical design and experimental study of carbon
based single-atom catalysts for electrocatalytic
dechlorination of desulphurization wastewater**

杨龙飞

2025 年 5 月

国内图书分类号：X131
国际图书分类号：620

学校代码：10079
密 级：公开

专业硕士学位论文

脱硫废水电催化脱氯的碳基单原子催化剂 理论设计及实验研究

硕 士 研 究 生：杨龙飞

导 师：马凯 副教授

企 业 导 师：董利江 高级工程师

申 请 学 位：能源动力硕士

专 业 领 域：动力工程

学 习 方 式：全日制

所 在 学 院：能源动力与机械工程学院

答 辩 日 期：2025 年 5 月

授予学位单位：华北电力大学

Classified Index:X131

U.D.C:620

Thesis for the Professional Master's Degree

Theoretical design and experimental study of carbon based single-atom catalysts for electrocatalytic dechlorination of desulphurization wastewater

Candidate:	Yang Longfei
Supervisor:	Prof. Ma Kai
Enterprise mentor:	Senior Engineer Dong Lijiang
Professional Degree Applied for:	Master of Energy and Power
Speciality:	Power Engineering
Cultivation ways:	Full-time
School:	School of Energy Power and Mechanical Engineering
Date of Defence:	May, 2025
Degree-Conferring-Institution:	North China Electric Power University

华北电力大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：此处所提交的学位论文《脱硫废水电催化脱氯的碳基单原子催化剂理论设计及实验研究》，是本人在导师指导下，在华北电力大学攻读学位期间独立进行研究工作所取得的成果。论文中除已注明部分外不包含他人已发表或完成的研究成果。对本文的研究工作做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式注明。论文由本人撰写，未使用人工智能代写。本声明的法律结果将完全由本人承担。

作者签名：杨龙飞

日期：2025 年 5 月 27 日

华北电力大学学位论文使用授权书

学位论文系研究生在华北电力大学攻读学位期间在导师指导下完成的成果，知识产权归属华北电力大学所有，学位论文的研究内容不得以其它单位的名义发表。研究生完全了解华北电力大学关于保存、使用学位论文的规定，同意学校保留并向有关部门送交论文的复印件和电子版本，同意学校将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，允许论文被查阅和借阅，学校可以为存在馆际合作关系的兄弟高校用户提供文献传递服务和交换服务。本人授权华北电力大学，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文，可以公布论文的全部或部分内容。

保密论文在保密期内遵守有关保密规定，解密后适用于此使用权限规定。
本人知悉学位论文的使用权限，并将遵守有关规定。

本学位论文属于（请在相应方框内打“√”）

☒公开 ☐内部 ☐秘密 ☐机密 ☐绝密

作者签名：杨龙飞

日期：2025 年 5 月 27 日

导师签名：马凯

日期：2025 年 5 月 27 日

摘要

燃煤电厂石灰石-石膏湿法脱硫过程中产生的脱硫废水含有高浓度氯离子，易引发设备腐蚀、影响脱硫效率及石膏品质，且难以通过传统化学沉淀法有效去除，制约了废水回用及零排放目标的实现。电催化氧化法因其操作简便、无化学试剂添加等优势，在脱氯处理中具有良好前景，但该方法核心析氯反应(CER)的发生通常依赖贵金属催化剂，成本高昂限制了其工业化推广。尽管近来提出的贵金属碳基单原子催化剂(SACs)对 CER 具有高催化活性和选择率，但其合成前体仍然为贵金属材料。为降低催化剂成本，本文将非贵金属引入用于 CER 的碳基 SACs 体系。基于密度泛函理论(DFT)设计筛选高活性的催化结构，再通过实验合成具有该结构的催化剂，并通过表征及性能测试加以验证，最后探讨其在模拟脱硫废水中的脱氯效果。本文研究内容不仅为非贵金属碳基单原子催化剂应用到析氯反应提供了理论和实验支撑，还为燃煤电厂中脱硫废水氯离子处理提供了新思路。

首先，基于活性中心原则，通过调整中心金属原子及周围的配位环境，构建了 104 种不同结构的 SACs 模型。通过形成能和结合能对不同的 SACs 结构进行分析，最终筛选出 37 种稳定的结构模型。随后，以 CER 两种关键中间体 (Cl^* 和 OCl^*)的吸附自由能作为热力学过电位的描述符，构建了催化氧化 CER 的活性火山图，并以此评估 37 种 SACs 的催化活性。位于火山图顶端区域的 NiN_3O 结构不仅能够稳定形成关键反应中间体 OCl^* ，并且热力学过电位仅为 28 mV，展现出优异的 CER 催化潜力。最后，通过 Pourbaix 图和台阶图进一步发现，基于 NiN_3O 的 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 结构可以避免不必要的电子转移，是最佳催化 CER 的 SACs 模型。

然后，以氧化炭黑(OCB)为载体，采用水热-高温退火法合成了 Ni 单原子催化剂($\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$)。通过 XRD、Raman、XPS、TEM、AC-HAADF-STEM、及 XAFS 等多种方法对其进行表征。结果表明 Ni 以单原子形式分散在 OCB 载体表面，且单原子 Ni 的电子结构表征结果与理论计算高度一致，为 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 结构。采用电化学工作站协同旋转环盘电极(RRDE)对 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 进行了电化学测试。结果表明该催化剂在 CER 测试中表现出优异的电催化活性和选择性，起始电位为 1.36 V，过电位 75 mV，Tafel 斜率为 54.6 mV/dec， Cl_2 选择性达 95.4%，均优于商业 DSA 电极。此外， $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 的计算成本仅为 82 元/g，约为 RuO_2 和 IrO_2 催化剂市场价格的 3%，展现出极大的经济优势。接着，再次通过 DFT 计算分析了 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 催化性能的来源。 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 的轴向

O 位点(O_{ot})具有极低的氯离子吸附能垒,使得 CER 更容易发生。同时,较低的析氧反应(OER)活性及高达 0.48 V 的过电位差确保了确保 Cl_2 的高选择性。

最后,将 $NiN_3O-O@OCB$ 负载在碳纸上用作阳极,并用于电解模拟脱硫废水,探讨不同电流密度和初始氯离子浓度对氯离子脱除率、电流效率和电解能耗的影响。结果表明:电流密度越大,相同时间内氯离子脱除率越高。在 50 mA/cm^2 条件下电解 5 h,脱除率可达 92.8%。初始氯离子浓度升高有利于提升电流效率和脱除总量;但在浓度低于 5000 mg/L 时,电流效率显著下降且能耗升高,表明催化剂在低浓度条件下处理效果有限。在 50 mA/cm^2 、初始浓度 15000 mg/L 的最佳条件下,电解 2.2 h 即可将氯离子降至 6000 mg/L,电流效率峰值为 68.5%,电解 2.2 h 后的能耗为 41.2 kWh/kg Cl^- 。此外,稳定性测试结果显示催化剂存在失活现象;XPS 分析表明,Ni 价态升高可能是催化剂失活的主要原因。

关键词: 脱硫废水;电催化氧化;析氯反应;单原子催化剂;密度泛函理论

Abstract

The desulfurization wastewater generated during the limestone-gypsum wet desulfurization process in coal-fired power plants contains a high concentration of chloride ions, which can easily cause equipment corrosion, affect the desulfurization efficiency and the quality of gypsum, and is difficult to be effectively removed by traditional chemical precipitation methods, restricting the realization of wastewater reuse and zero discharge goals. Electrocatalytic oxidation has a promising future in dechlorination treatment due to its advantages such as simple operation and no addition of chemical reagents. However, the occurrence of the core chlorine evolution reaction (CER) in this method usually relies on noble metal catalysts, and the high cost limits its industrial promotion. Although the recently proposed noble metal carbon based single-atom catalysts (SACs) have high catalytic activity and selectivity for CER, their synthetic precursors are still noble metal materials. To reduce the cost of the catalyst, non-precious metals are introduced into the carbon based SACs system used for CER in this paper. Based on density functional theory (DFT), highly active catalytic structures were designed and screened. Then, catalysts with such structures were synthesized through experiments and verified through characterization and performance tests. Finally, the dechlorination effect in simulated desulfurization wastewater was explored. The research content of this paper not only provides theoretical and experimental support for the application of non-precious metal carbon based SACs in the CER, but also offers new ideas for the treatment of chloride ions in desulfurization wastewater in coal-fired power plants.

Firstly, based on the principle of active centers, 104 different SAC models were constructed by varying the central metal atom and the surrounding coordination environment. By analyzing these SAC structures in terms of formation energy and binding energy, 37 stable structural models were ultimately screened out. Subsequently, using the adsorption free energies of two key CER intermediates (Cl^* and OCl^*) as descriptors of thermodynamic overpotential, a volcano plot for the catalytic oxidation of CER was constructed to evaluate the catalytic activities of the 37 SACs. The NiN_3O structure, located at the apex of the volcano plot, can not only stably form the key intermediate OCl^* , but also exhibits a thermodynamic overpotential of only 28 mV, demonstrating excellent catalytic potential for CER. Finally, further analysis using Pourbaix and step plots revealed that the $\text{NiN}_3\text{O-O}$ structure, derived from NiN_3O , can avoid unnecessary electron transfer and represents the most promising SAC model for catalyzing CER.

Then, Ni single-atom catalysts ($\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$) was synthesized using

carbon black oxide (OCB) as the carrier by hydrothermal annealing. It was characterized by various methods such as XRD, Raman, XPS, TEM, AC-HAADF-STEM, and XAFS. The results show that Ni is dispersed on the surface of the OCB carrier in the form of single atoms, and the characterization results of the electronic structure of single-atom Ni are highly consistent with the theoretical calculation, which is the $\text{NiN}_3\text{O-O}$ structure. Electrochemical tests on $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ were performed using an electrochemical workstation in conjunction with a rotating ring-disk electrode (RRDE). The results show that the catalyst exhibits excellent electrocatalytic activity and selectivity in the CER test. The initial potential is 1.36 V, the overpotential is 75 mV, the Tafel slope is 54.6 mV/dec, and the Cl_2 selectivity reaches 95.4%, all of which are superior to commercial DSA electrodes. In addition, the computational cost of $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ is only 82 ¥/g, which is about 3% of the market price of RuO_2 and IrO_2 catalysts, showing a significant economic advantage. Next, the source of the catalytic performance of $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ was analyzed again through DFT calculations. The axial O site (O_{ot}) of $\text{NiN}_3\text{O-O}$ has an extremely low chloride ion adsorption energy barrier, making CER more likely to occur. Meanwhile, the relatively low oxygen evolution reaction (OER) activity and the overpotential difference as high as 0.48 V ensure the high selectivity of Cl_2 .

Finally, $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ was loaded on carbon paper as the anode and used for electrolysis of simulated desulfurization wastewater to investigate the effects of different current densities and initial chloride concentration on chloride removal rate, current efficiency and electrolysis energy consumption. The results show that the greater the current density is, the higher the removal rate of chloride ions within the same period of time. When electrolyzed for 5 hours under the condition of 50 mA/cm^2 , the removal rate can reach 92.8%. An increase in the initial chloride ion concentration is conducive to improving the current efficiency and the total amount of removal. However, when the concentration is lower than 5000 mg/L, the current efficiency decreases significantly and the energy consumption increases, indicating that the treatment effect of the catalyst is limited under low concentration conditions. Under the optimal conditions of 50 mA/cm^2 and an initial concentration of 15000 mg/L, the chloride ions can be reduced to 6000 mg/L after electrolysis for 2.2 hours. The peak current efficiency is 68.5%, and the energy consumption after electrolysis for 2.2 hours is 41.2 kWh/kg Cl^- . Furthermore, the stability test results show that there is deactivation of the catalyst. XPS analysis indicates that the increase in Ni valence state might be the main cause of catalyst deactivation.

Keywords: Desulfurization wastewater, Electrocatalytic oxidation, Chlorine evolution reaction, Single-atom catalysts, Density functional theory

目录

摘要.....	I
Abstract	I
第 1 章 绪论	1
1.1 课题研究背景	1
1.2 脱硫废水氯离子处理技术	3
1.2.1 化学沉淀法.....	3
1.2.2 吸附法	3
1.2.3 电化学法	5
1.3 析氯反应催化剂的研究进展	7
1.4 研究内容与意义.....	10
第 2 章 研究理论与方法.....	12
2.1 密度泛函理论	12
2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理	12
2.1.2 Kohn-Sham 方程	13
2.2 计算软件和主要计算公式	13
2.2.3 软件介绍与参数设置	13
2.2.3 主要 DFT 计算公式.....	14
2.2.3 电化学 DFT 计算方法.....	15
2.3 实验方法	16
2.3.1 实验药品	16
2.3.2 实验仪器	16
2.4 材料表征方法	17
2.4.1 扫描电子显微镜.....	17
2.4.2 透射电子显微镜.....	17
2.4.3 球差校正透射电子显微镜	17
2.4.4 拉曼光谱	18
2.4.5 X 射线衍射.....	18
2.4.6 X 射线光电子能谱	18
2.4.7 X 射线吸收精细结构谱	18
2.5 电化学测试方法.....	19
2.5.1 电化学性能测试的一般方法.....	19

2.5.2 析氯反应平衡电位的计算方法	19
2.5.3 塔菲尔曲线的计算方法	20
2.5.4 转化频率的计算方法	20
2.5.5 碘滴定法测量氯离子选择率	21
2.5.6 电化学活性表面积的计算方法	22
2.6 脱硫废水脱氯实验性能指标及评价方法	22
2.6.1 氯离子脱除率的计算方法	22
2.6.2 电流效率的计算方法	22
2.6.3 电解能耗的计算方法	23
2.7 本章小结	23
第3章 碳基单原子催化剂的理论设计与筛选	24
3.1 理论结构模型与稳定性分析	24
3.1.1 不同配位结构的 SACs 模型构建	24
3.1.2 不同配位结构的稳定性分析	25
3.2 反应机理及自由能计算	29
3.2.1 反应机理及路径	29
3.2.2 自由能及过电位计算	31
3.2.3 外加电势和 pH 值对自由能的修正	32
3.2.4 计算结果	32
3.3 高活性析氯反应催化剂结构分析与筛选	33
3.3.1 活性火山图分析与筛选	33
3.3.2 最佳催化结构的确定	34
3.4 本章小结	36
第4章 Ni 单原子催化剂的制备表征及其电催化性能的研究	38
4.1 催化剂制备与合成	38
4.1.1 炭黑的氧化处理	38
4.1.2 NiN ₃ O-O@OCB 催化剂的合成	38
4.2 表征结果分析	39
4.2.1 电镜形貌结构分析	39
4.2.2 化学结构与成分含量分析	40
4.2.3 微观结构与配位环境分析	42
4.3 NiN ₃ O-O@OCB 电催化 CER 的实验研究	44
4.3.1 CER 活性与 Cl ₂ 选择率	44
4.3.2 电化学活性面积和成本分析	46

4.4 NiN ₃ O-O@OCB 电催化析氯反应的理论研究	48
4.4.1 反应机理后续分析	48
4.4.2 高选择率机制分析	50
4.5 本章小结	52
第 5 章 NiN ₃ O-O@OCB 电解处理脱硫废水中氯离子的研究	54
5.1 不同电流密度的影响	54
5.1.1 不同电流密度对氯离子脱除率的影响	55
5.1.2 不同电流密度对电流效率的影响	55
5.1.3 不同电流密度对电解能耗的影响	56
5.2 不同氯离子浓度的影响	58
5.2.1 不同氯离子浓度对氯离子脱除率的影响	58
5.2.2 不同氯离子浓度对电流效率的影响	59
5.2.3 不同氯离子浓度对电解能耗的影响	59
5.3 催化剂稳定性研究	61
5.4 本章小结	61
第 6 章 结论与展望	63
6.1 结论	63
6.2 展望	64
参考文献	67
附录	78
攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果	80
致谢	81
华北电力大学学位论文答辩委员会情况	82

第 1 章 绪论

1.1 课题研究背景

燃煤发电是我国最重要的电力能源。根据国家能源局的统计结果显示（图 1-1（a）），近年来煤炭消费总量呈现出增长趋势，尤其是在 2023 年达到 31.63 亿吨标准煤，创下新高。尽管清洁能源的快速发展导致煤炭的比重逐步降低，能源结构持续优化，但我国能源分布特征“富煤贫油少气”决定了煤炭主体能源地位短期内仍难以改变^[1]。在燃煤发电的过程中，煤炭燃烧会产生大量烟气，其中含有大量 NO_x 和 SO_x 等污染物。因此需要对烟气进行脱硫脱硝处理才能够排放。当前，燃煤电厂烟气脱硫系统主要石灰石—石膏湿法烟气脱硫工艺，该工艺因其技术成熟、运行稳定和脱硫效率高等优点，成为我国烟气脱硫的主流工艺，占比 90% 以上^[2-4]。然而，该工艺在脱硫过程中会产生大量脱硫废水，其组成相对复杂，氯离子含量较高，处理难度很大。如图 1-1（b）所示，烟气中大部分氯元素最终会进入脱硫废水中。此外，再加上工艺水中的氯离子、石灰石中的氯离子也不断进入脱硫浆液进行富集，导致脱硫废液中的氯离子浓度高达 20000mg/L 以上。高浓度的氯离子浓度不仅会抑制石灰石溶解并影响石膏质量，而且可能会通过破坏金属的钝化膜而导致管道和设备的腐蚀，从而降低脱硫效率^[5,6]。因此，为了避免氯离子对设备的腐蚀，保证系统的脱硫效率和石膏品质，必须在脱硫系统内氯离子富集到一定程度时，控制脱硫系统排出一定量的脱硫废水，以维持整个脱硫系统内的氯平衡^[7]。

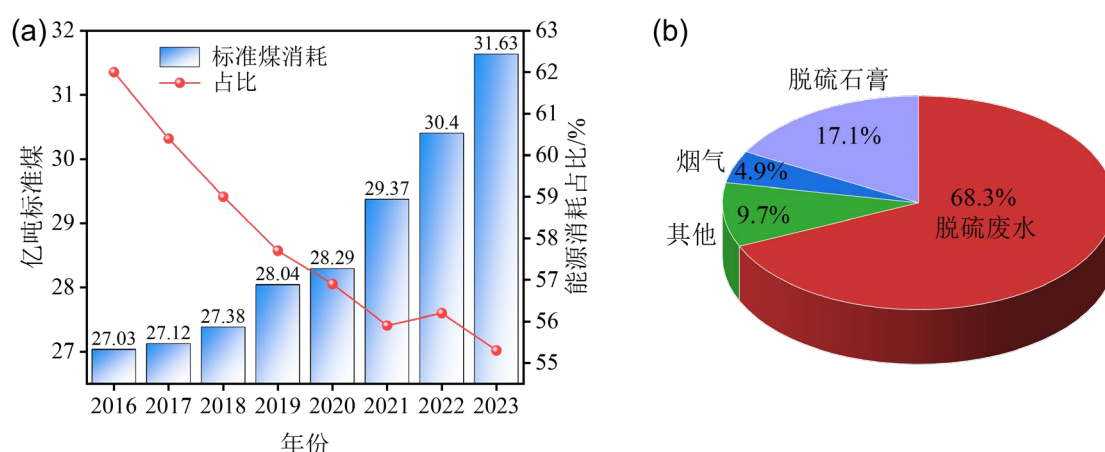


图 1-1 (a)近几年全国煤炭消费总量及占比 (b)烟气中氯元素的去向

电厂脱硫废水特征如表 1-1 所示，废水呈酸性，并且含有大量的氯化盐和硫酸盐，水体硬度较高。电厂传统的化学沉淀法（三联箱法）虽然能够有效去除脱硫废水中的固体悬浮物和重金属离子，但却无法去除废水中的可溶性盐类，

氯离子含量依然很高，如果直接排放，也会对生态环境造成一定的影响^[8]。比如，高含盐废水会抑制农作物和植物种子的生长，甚至导致土壤盐渍化^[9]；其次，含氯化物的废水直接排放到水体中可导致水矿化^[10]；同时，高浓度氯离子可抑制微生物生长，使得高盐废水通常依赖物理化学方法进行处理^[11]。因此，如何有效去除脱硫废水中的氯离子一直是一个挑战^[12]。

表 1-1 脱硫废水主要污染物浓度^[13-15]

成分	浓度	成分	浓度
Cl ⁻	5~20g/L	F ⁻	37.83mg/L
SO ₄ ²⁺	4.68~47.5g/L	Cd	0.17 mg/L
Ca ²⁺	1.1~1.97 g/L	Hg	0.27~3.87 mg/L
Mg ²⁺	3~13.5g/L	Ni	1.3 mg/L
COD	420~550mg/L	Pb	0.63 mg/L
pH	5.0~6.5	Cr	0.22 mg/L

近年来，随着《水污染防治行动计划》(2015)、《控制污染物排放许可制实施方案》(2016)、《火电厂污染防治技术政策》(2017)、《发电厂废水治理设计规范》(2018)等一系列政策法规的实施，废水减排和回用已成为燃煤电厂的重要任务之一。特别是在环保标准日益严格的背景下，脱硫废水“零排放”理念不断升温，零液体排放已成为脱硫废水处理的必然趋势。作为燃煤电厂末端产水的脱硫废水，对其的处理直接关系到整个电厂实现废水零排放和资源化利用的可行性^[16]。而在脱硫废水处理过程中，氯离子含量是影响脱硫废水处理及回用的关键因素之一^[17]。若能降低脱硫废水中的氯离子含量，可以提高废水的循环倍率，使得废水减量化，对实现全厂废水零排放具有重要意义。而且随着国家政策的实施和对环保的重视，对于脱硫废水氯离子处理的相关研究越来越多，文献数目如图 1-2 所示。因此，经济高效的氯离子处理技术已成为燃煤电站脱硫废水处理的关键方向发展方向之一。

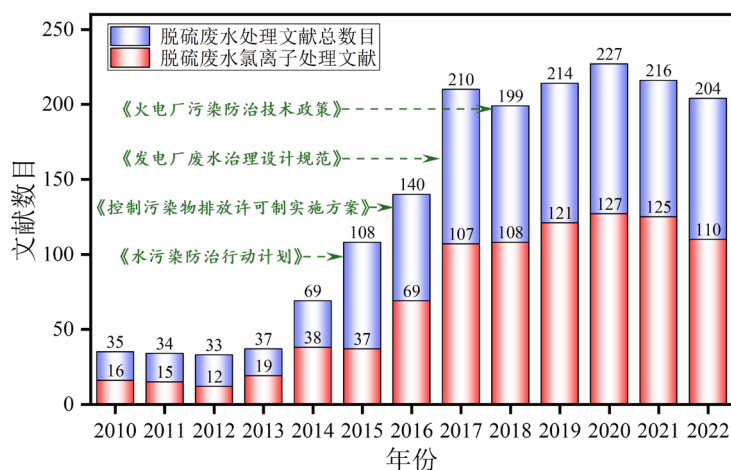


图 1-2 国内脱硫废水处理的文献数目

1.2 脱硫废水氯离子处理技术

综合上节分析，如何高效去除脱硫废水中的氯离子，成为燃煤电厂废水治理的关键技术难题。目前，针对脱硫废水的氯离子去除，已发展出多种处理方法，如表 1-2 所示。

表 1-2 脱硫废水氯离子处理方法分类

工艺大类	具体分类
化学沉淀法	钙铝盐沉淀法
吸附法	水滑石法、改性粉煤灰法、离子交换法等
电化学法	电渗析法、电催化氧化法等

1.2.1 化学沉淀法

化学沉淀法是氯离子与其他离子或者化合物进行反应，生成难溶性氯化物或者沉淀达到去除氯离子的目的。化学沉淀法除氯通常用于氯离子浓度较高的废水，处理周期短、操作简单、见效快，但是沉淀剂价格通常较高，使得化学沉淀法除氯的成本偏高。在燃煤电厂脱硫废水处理中，研究较多的是钙铝盐沉淀法。

钙铝盐沉淀法又称超高石灰铝法，其是向含氯废水中加入一定比例的钙盐和铝酸盐，生成一种难溶性的弗里德尔氏盐沉淀，以此达到去除氯离子的目的^[18]。武杰等人^[19]利用氢氧化钙和偏铝酸钠与水中 Cl^- 结合形成不溶性的沉淀物 $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}$ 。在最优条件下对山西某发电厂高氯脱硫废水进行处理，结果表明， Ca 、 Al 、 Cl^- 摩尔比为 10:4:1，2 次投加药品的质量比为 1:2， Cl^- 去除率高达 90%，产生的沉淀物 $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}$ 能够很好的去除 Mn^{2+} ，达到国家排放标准，对其他重金属也有一定的吸附作用。

化学沉淀法虽然可以有效去除脱硫废水中氯离子，但是在处理的过程中药品的成本较高，且每次处理需要消耗大量的沉淀剂。此外，引入新的离子也可能需要进一步处理。化学沉淀法因为比较差的经济效果而在工业应用中受到限制^[20]。

1.2.2 吸附法

吸附法主要依靠离子交换剂与水中的氯离子发生交换吸附，将氯离子固定在吸附介质上，从而实现去除。然而，该方法的离子交换量有限，很容易达到饱和。因此，此方法多用于小水量废水的氯离子的去除处理，在大规模工业应用中受到一定限制。在脱硫废水对吸附法的研究多为水滑石法、改性粉煤灰法

和离子交换树脂法等。

1.2.2.1 水滑石法

水滑石和类水滑石都为层状双羟基金属化合物，两者都是由层间阴离子以及带正电荷的层板组成。水滑石法是通过将水滑石或者类水滑石进行高温焙烧改性，使其具有独特的结构特征，使层间阴离子与外界的阴离子进行交换。在脱硫废水中，当氯离子被水滑石类化合物的层间阴离子取代而进入层间之后则以化合物沉淀的形式分离出水体，从而达到去除氯离子的效果^[21]。马双忱^[22]等人制备了镁、铝摩尔比为 4:1 的镁铝水滑石，将其焙烧得到焙烧镁铝水滑石 (CLHD)。以 CLHD 为吸附剂研究了其对脱硫废水中 Cl^- 的吸附能力及再生能力。实验结果表明，在投加量 2 g/L、温度 65 °C、pH 值为 8 的条件下，CLHD 对 Cl^- 的脱除率达 50.90%，吸附量为 1866.6 mg/g，且经直接煅烧再生后仍具备一定脱氯能力，一次再生脱氯率为 46.15%，二次再生脱氯率降至 29%。尽管水滑石法在脱硫废水氯离子去除方面表现出一定的吸附能力，但其吸附容量有限，且再生性能较差，长期运行成本高。

1.2.2.2 改性粉煤灰法

粉煤灰是一种工业废弃物，具有较强的可改性能力，且本身疏松多孔，可作为吸附剂使用。粉煤灰的主要成分为石英(SiO_2)和莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)，改性后 Al-O 键和 Si-O 键打开，可以增加硅、铝离子与氯离子交换的机会，从而可以有效固定氯离子。此外，改性后的粉煤灰其表面的吸附位点增多，更能有效地吸附氯离子。刘凌寒^[23]等人将改性的粉煤灰用于脱硫废水中除氯，最佳投入量为 25 g/L，反应约 280 min 达到平衡，对 Cl^- 的吸附率达到 56%。邹鹏^[24]等人研究了各种粉煤灰改性方法对电厂脱硫废水中 Cl^- 的去除效果。在改性粉煤灰投加质量浓度为 10 g/L，吸附时间为 2 h，振荡水温为 40 °C， Cl^- 初始质量浓度为 15 g/L 的条件下，改性粗灰和细灰对废水中 Cl^- 的去除率分别达到了 52.4% 和 50.1%。

改性粉煤灰法因其资源化利用、成本较低的优势，在脱硫废水氯离子去除方面具有一定研究价值。然而，该方法仍存在脱氯效率较低、吸附时间长、投加大、改性成本较高等问题。此外，实际的脱硫废水中组分复杂，各种离子之间可相互影响，处理的效果会大大降低，现阶段的粉煤灰法研究主要在模拟脱硫废水中进行。

1.2.2.3 离子交换树脂法

离子交换树脂法是一种利用离子交换树脂与废水中的氯离子进行可逆交换的一项技术。该技术依靠阴离子交换树脂，其表面带有可交换的阴离子碱性基团，当废水流经树脂层时，氯离子被吸附并转移到树脂上，而树脂释放出可交

换的阴离子,从而使废水中的氯离子浓度降低。孙凤娟^[25]等人采用了一种丙烯酸强碱性阴离子交换树脂对燃煤电厂脱硫废水中的 Cl^- 脱除进行了研究。实验发现,在动态吸附条件下,由于絮状沉淀的影响,树脂的再生性能大大降低;在静态吸附条件下,树脂对 Cl^- 的吸附容量比动态吸附条件少约 30%,其中在添加螯合剂的实验中,氯离子的脱除率约为 33%。此外,实验发现螯合剂和软水剂的添加有助于提高树脂的吸附容量,还能降低废水 pH 值和 Cl^- 含量,同时减少游离 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 产生的絮状沉淀对树脂吸附性能的影响,从而提高树脂再生性能的效果。

离子交换树脂法操作简便、运行成本较低,且阴离子交换树脂的吸附能力较强,可再生重复使用,在特定条件下具有一定的脱氯效果。然而,树脂的再生周期较长,再生过程中会产生大量的废液,需进一步处理。此外,在高氯废水环境下,树脂易饱和,氯离子脱除效率不佳。因此,该方法更适用于小水量、低氯浓度废水的处理^[26]。

1.2.3 电化学法

电化学法的核心原理是在外加电场作用下,使氯离子在阳极发生电化学反应,转化为其他无害或可回收的物质,或者通过选择性离子交换膜,将氯离子从废水中分离出来。在脱硫废水中电化学法主要包括电渗析和电催化氧化等方法。

1.2.3.1 电渗析法

电渗析过程是电化学过程与渗析扩散过程的结合,在外加直流电场的作用下,利用离子交换膜的选择透过性,使阴、阳离子分别向阳极和阴极迁移。由于理论上阳离子膜只允许阳离子通过,阴离子膜只允许阴离子通过,如果膜的固定电荷与离子电荷相反离子就可通过,反之则被排斥。电渗析法脱氯正是基于这一原理,以电能为驱动力,通过离子交换膜的选择透过性,使氯离子向阳极方向迁移,从而实现氯离子的去除。Luo^[27]等人采用电渗析法分离烟气脱硫浆液中 Cl^- 和 F^- 。通过微滤和离子交换膜对浆液预处理以去除灰分和铁锰离子,然后在通过俩阶段电渗析工艺对脱硫浆液中的 Cl^- 和 F^- 试进行分离。单价离子选择性膜被用于第一阶段的电渗析工艺,反应时间为 30 min, Cl^- 和 F^- 分离效果良好。然后通过均质膜进行第二阶段的电渗析工艺,再次经过 30-50 min 的反应时间, Cl^- 和 F^- 被进一步去除和纯化,最终得到含氯溶液的最高纯度为 98.6%,而含氟溶液的最高纯度为 51.4%。

电渗析法具有除盐率高、操作方便、不污染环境等主要优点,尤其适用于小水量、低浓度氯离子的废水处理。然而,由于脱硫废水组成成分复杂,且含

有较多固体悬浮物，若直接采用电渗析法处理，容易导致离子交换膜堵塞，影响电化学过程的顺利进行^[28]。因此，该方法需要经过复杂的预处理，以去除重金属、钙镁离子及悬浮颗粒，否则运行过程中能耗较大，成本较高的缺点^[29]。

1.2.3.2 电催化氧化法

电催化氧化法是电解法的一种，该技术利用电解原理在外加电场作用下将氯离子氧化成氯气，从而实现氯离子的脱除，其电解示意图如图 1-3 所示。相较于传统电解法，电催化氧化法的核心优势在于催化剂的引入。催化剂在反应过程中不仅能够提高电极表面的活性和 Cl_2 的选择性，还可以降低发生电极反应的能垒，从而加速废水中氯离子的脱除。在电催化氧化脱氯过程中的阳极发生的核心反应为析氯反应(Chlorine Evolution Reaction, CER)。在中性条件下，阴极发生析氢反应(Hydrogen Evolution Reaction, HER)，其阴阳两极的反应公式如下：

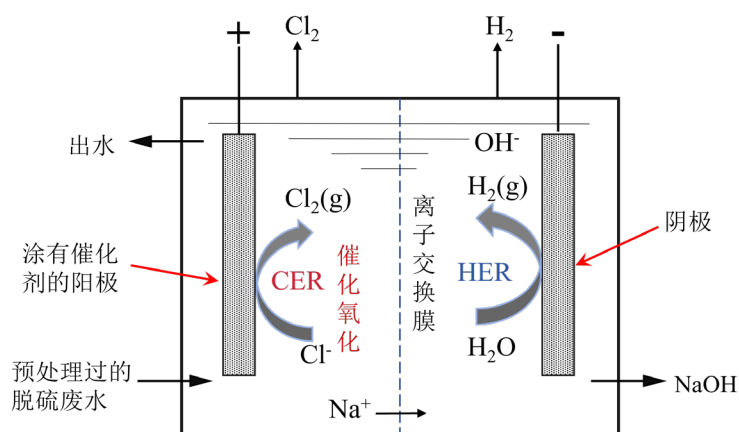


图 1-3 电催化氧化法示意图

对于电催化氧化法处理脱硫废水氯离子。胡康^[30]等通过电沉积法和热分解法将活性组分 Ir、Sn、Ru 和 Mn 分别负载到钛板上制成新型电极催化剂材料，探究催化剂活性层 Ru、Mn 物质的量比对电解脱硫废水制氯的影响。结果表明：当 Ru、Mn 物质的量比为 4:6 时，催化剂同时具有较好的电化学活性和电解制氯能力，对氯离子的去除效率为 38.7%；李响^[31]选取水滑石作为催化剂材料制备电极，构建三维电解体系，处理脱硫废水中高浓度的 Cl^- 。结果表明，磁性焙烧镁铝碳酸根型水滑石作为粒子电极对 Cl^- 去除率高达 87.70%，三次循环后仍有 60%左右的活性。刘诗杰^[32]将电化学氧化方法和氯碱工业阳极技术相结合，制备了一种新型的 Cl^- 催化电极材料，即活性炭负载的 Ru/Ti/AC 催化剂，然后并对其进行了改进，制备了活性炭负载的 Ru/Ti/Co/AC 催化剂，改进后的

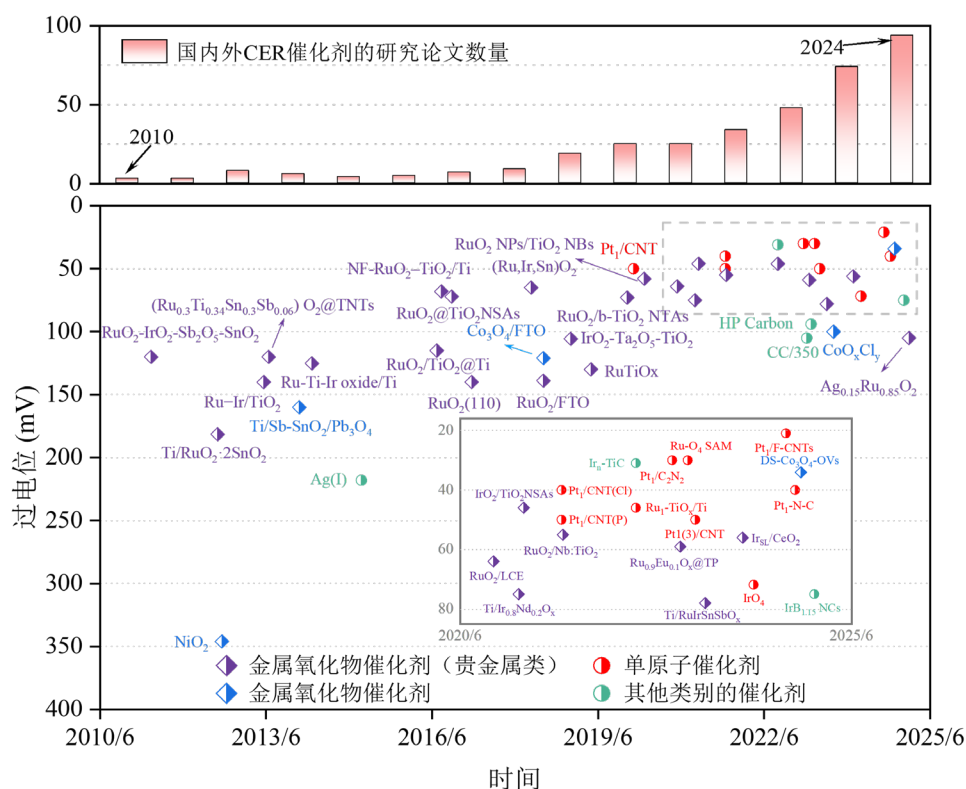
Ru/Ti/Co/AC 复合电极具有更高的 Cl⁻降解效率和更低的成本。以 pH=7、Cl⁻浓度为 12000 mg/L 的 CaCl₂ 溶液作为模拟脱硫废水,当电催化氧化时间为 120 min 时, Cl⁻的脱除率可达 91.25%。为了验证该方法的实际应用效果,在咸宁市某电厂进行了脱硫废水脱除 Cl⁻的中试。在最佳参数设置下,出水 Cl⁻浓度由原来的 11845.76 mg/L 降至 978.42 mg/L,最大去除率达 92.37%。

电催化氧化法操作简便,电解过程中不需要添加任何化学试剂,仅依靠电能就可以实现高效处理,且无二次污染,属于环境友好型技术。此外,反应高度可控,通过采用含有不同催化剂的电极材料,可以针对废水溶液中特定的离子进行脱除。

通过以上各种脱硫废水氯离子处理方法的分析,钙铝盐沉淀法、水滑石法、改性粉煤灰法、离子交换法和电渗析均有各自的优点。但缺点也非常明显,比如运行成本太高、能耗大、操作复杂以及无法有效去除氯离子含量比较高的脱硫废水等。相比之下,这电催化氧化法凭借操作简便、氯离子去除率高、环境友好等优势,比较适合处理氯离子含量比较高的脱硫废水。然而该方法但在实际运用中仍存在面临诸多挑战。其中电极催化剂材料的选用是决定电催化氧化法成本和效率的重要一环。传统电极例如尺寸稳定阳极(Dimensionally Stable Anode, DSA),其催化剂涂层为贵金属氧化物(RuO₂ 和 IrO₂),贵金属原料成本昂贵,制备费用较高。此外,这类催化剂对 CER 活性高的同时也对副反应析氧反应(Oxygen Evolution Reaction, OER)具有很高催化活性,在低浓度时降低了氯离子的选择性,影响电解效率。而电极催化剂材料在电解反应中起着至关重要的作用,直接影响脱氯过程的效率和能耗。因此,开发高活性、高选择性、低成本的催化剂材料是当前一个重要研究方向^[17]。

1.3 析氯反应催化剂的研究进展

由上节可知,电催化氧化法在脱硫废水处理中展现出巨大的应用潜力。该方法不仅具备电解法的优势,还可以通过催化剂的引入来克服了传统电解法氧化效率低、能耗高的问题。在电催化氧化脱氯过程中,阳极催化剂材料起着关键作用,不同类型的催化剂在催化性能和成本方面存在显著差异。由于 CER 是电催化氧化脱氯的核心反应,因此催化剂的开发与寻找应围绕 CER 展开。在过去的半个世纪中,由混合金属氧化物构成的 DSA 一直是 CER 中最常用的催化剂^[33,34]。在脱氯废水氯离子处理也是如此,许多研究学者也尝试将 DSA 或者改性的 DSA 用于脱硫废水脱氯^[30-32,35]。然而,DSA 普遍依赖高含量的贵金属(如 Ru 或 Ir,约 30%),并且需要较高的过电位(>90 mV)来驱动 CER 发生,这大幅增加了脱氯的生产成本和能耗^[36,37]。



自提出“单原子催化”的概念后^[79], 负载在碳材料上的单原子催化剂—碳基 SACs 的研究同样也经历了爆炸式的发展。基于碳基 SACs 独特石墨结构、中心金属配位环境可调控和较高的催化活性^[80-83], 其在析氧反应、析氢反应、氧还原反应和二氧化碳还原反应中展现出的优异性能^[84-87]。实验和理论研究报告, 通过合理设计和调控碳基 SACs 的金属中心原子和配位环境, 优化反应中间体的吸附能, 可有效提升电催化活性并优化反应路径, 从而提高催化效率^[88-93]。近几年, 不少研究学者利用配位工程策略成功合成了不同碳基单原子构型的催化剂, 并且用于催化 CER。Lim^[49]等人采用铂(II)-4-羧基苯基与碳纳米管混合, 通过热解法制备了配位结构为 PtN₄ 单原子催化剂, 然后在含有 1M NaCl 的酸性溶液(pH=1)中对其进行了研究, 在电流密度为 10 mA/cm² 的条件下, 其过电位仅为 70 mV。此外, 在 Cl⁻浓度较低(0.1M)时选择性还仍然高达 96.6%。Liu^[50]等人通过热还原方法将单原子 Ru 锚定到富含氧基团的超薄金属有机框架纳米片衍生物的表面上, 从而制备了配位结构为 RuO₄ 单原子催化剂, 在含有 1M NaCl 的酸性溶液(pH=1)中的过电位只有 30 mV, 对 Cl⁻的选择性最高可达 98%。在配备该催化剂电极的液流电池中, 在 1000 mA/cm² 的电流密度下连续电催化 1000 h 并保持优异的稳定性和 Cl₂ 选择性。理论计算表明 RuO₄ 配位结构能够优先吸附氯离子, 从而导致了在 CER 期间吉布斯自由能垒和 Cl₂ 选择性的改善。Miran^[51]等人通过低温光化学策略将氯铂酸溶液中 Pt⁴⁺还原成 Pt⁰并镶嵌在含有 N 掺杂石墨管的缺陷中, 成功合成了 PtC₂N₂ 结构的单原子催化剂。在含有 1M NaCl 的酸性溶液(pH=1)中对其进行了研究, 在 10 mA/cm² 的电流密度下, 它显示出仅为 39 mV 的过电位和接近 100%的 Cl₂ 选择率。此外, 耐久性测试结果表明, 具有该 PtC₂N₂ 配位结构的单原子催化剂展现出优异的稳定性, 其使用寿命可维持 30 天以上。因此, 碳基单原子催化剂凭借其中心金属与配位环境的可调控性, 以及卓越的催化活性, 在催化 CER 领域展现出的巨大潜力。

通过以上研究结果分析, 虽然传统用析氯反应催化剂大多为贵金属氧化物, 但最近报道的碳基单原子催化剂在过电位显著降低的同时, 展现出更高的选择性和催化氧化性能, 因而将碳基单原子催化剂应用在脱硫废水脱氯具有巨大潜力。然而, 目前报道析氯反应单原子催化剂均贵金属前体合成, 其高昂的制备成本限制了实际应用。尽管已有一些关于析氯反应中非贵金属碳基单原子催化剂的理论研究^[94,95], 但迄今为止, 尚未见到针对析氯反应中非贵金属碳基单原子催化剂的实验验证。基于碳基单原子催化剂的中心金属和配位环境的可调控性, 本文将储量丰富的 3d 过渡金属引入碳基单原子催化剂体系, 通过理论计算合理调控中心金属位点及配位环境, 从而开发设计高效、低成本的析氯催化剂, 并将其应用于脱硫废水脱氯, 以实现氯离子的高效脱除, 同时降低能耗和经济

成本，为解决燃煤电厂脱硫废水脱氯提供新的思路。

1.4 研究内容与意义

作为燃煤电厂末端产水的脱硫废水，其水量大且成分复杂，是电厂中最难处理的一股废水。由于传统的处理手段对脱硫废水中高浓度的氯离子难以去除，而氯离子又是影响脱硫废水处理及回用的关键因素之一。因此，实现氯离子的高效去除对于全厂废水零排放至关重要。通过研究分析发现，电催化氧化法操作简便，不需要添加任何化学试剂，仅依靠电能就可以实现氯离子的高效处理，且无二次污染，属于环境友好型技术，在脱硫废水脱氯方面具有广阔的应用前景。

电催化氧化法的关键在于电极上的催化剂，其方法的核心反应是析氯反应。目前，该方法电极上析氯反应催化剂主要依赖贵金属材料，成本较高。而最近在析氯反应领域报道的贵金属碳基单原子催化剂展现出比传统贵金属氧化物催化剂更低的能耗，更高的选择率以及更易调控的结构配位环境。针对电催化氧化法中催化剂材料成本高昂，本文开创性的将非贵金属引入用于析氯反应的碳基单原子催化剂体系，并应用于脱硫废水的电催化氧化脱氯，以实现氯离子的高效脱除的同时降低能耗和经济成本。本文研究为解决燃煤电厂脱硫废水脱氯提供了新的思路。本文主要研究内容如下：

(1) 基于活性中心原则，通过改变碳基单原子催化剂的中心原子和配位环境，共设计构建了 104 种不同结构的催化剂模型。根据不同催化剂模型的形成能和结合能分析其结构稳定性和热力学稳定性，并筛选出稳定的候选催化结构模型。然后基于不同结构的析氯反应路径，计算了关键反应中间体的吸附自由能，并以此构建催化活性火山图再次筛选最有潜力的高活性催化剂结构模型。最后，利用 Pourbaix 图分析了最有潜力的催化结构模型的表面电化学稳定性，并进一步优化其结构，最终得到最优的析氯反应的碳基单原子催化剂结构 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}$ 。

(2) 采用水热法结合高温退火策略成功合成 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 催化剂样品。通过多种表征手段对样品的晶体结构、表面形貌、组成成分和电子局域环境进行全面分析。通过表征结果确定所制备催化剂电子结构与理论计算一致。然后通过电化学实验装置对其电化学性能进行了测试，并与传统 DSA 电极做对比。最后，再通过深入理论计算，分析其催化机理，探讨 CER 过程中的关键反应路径、中间体吸附能及热力学过电位，从而揭示其高活性和高选择性的内在机制。

(3) 采用(2)中所制备出的 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 催化剂材料用于模拟脱硫废水脱氯研究。将催化剂负载于碳纸作为阳极，在电解池模拟脱硫废水氯离子处

理过程。通过系统考察不同电流密度及初始氯离子浓度对氯离子脱除率、电流效率及电解能耗的影响，从而评估 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 催化剂在不同环境的脱硫废水中催化性能，从而确定最佳电解参数。此外还对催化剂进行了耐久性测试和分析。

总之，本文整体研究思路如下图 1-5 所示。

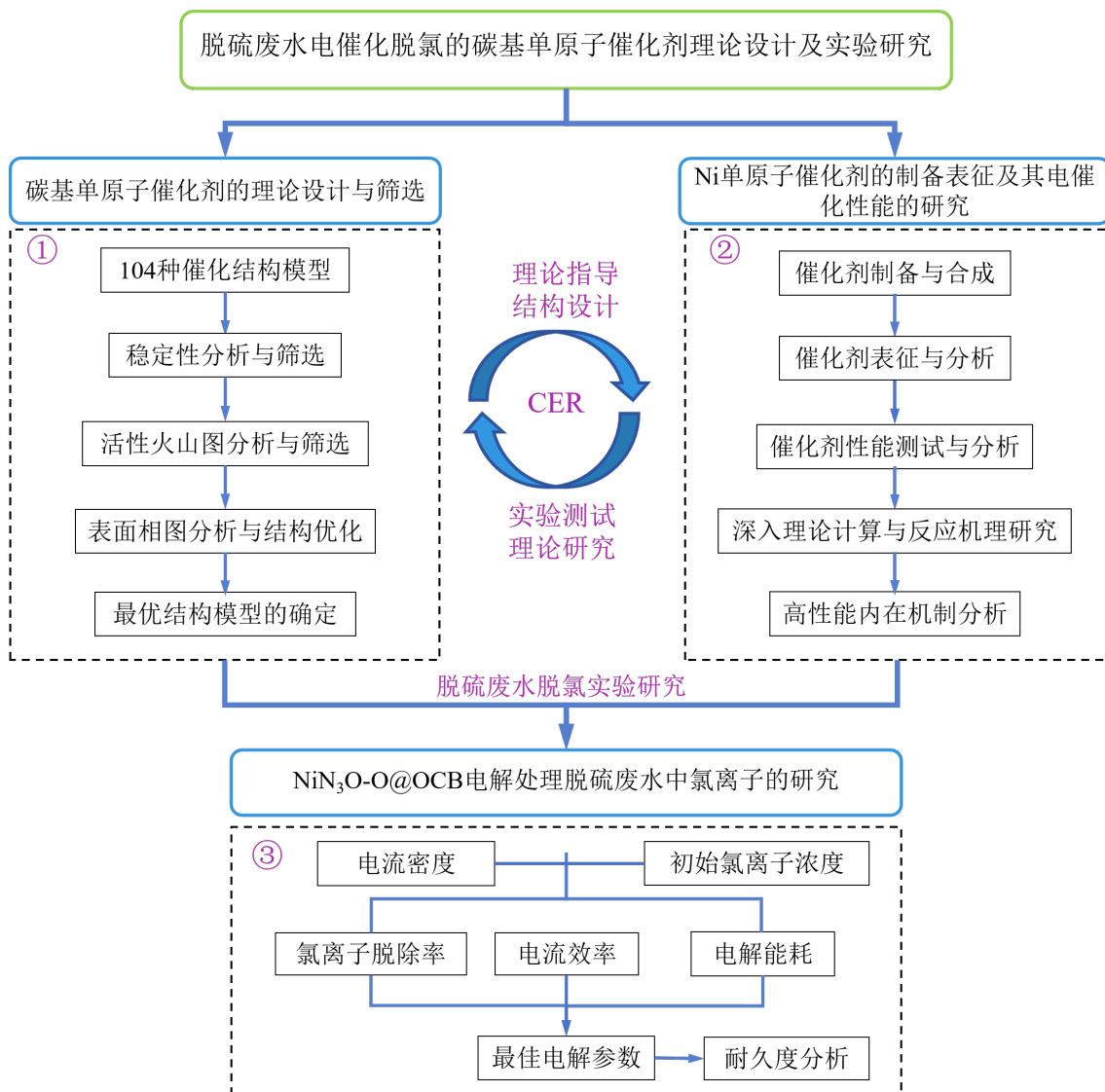


图 1-5 本文研究思路图

第 2 章 研究理论与方法

2.1 密度泛函理论

密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)是一种广泛应用于材料科学、物理化学和催化领域的量子力学计算方法,本文主要采用其研究理论进行相关计算。DFT 的核心思想是将复杂多电子体系的性质转化为电子密度泛函的函数,避免了直接求解复杂的多电子波函数,从而显著降低了计算复杂性^[96]。基于霍恩伯格-科恩(Hohenberg-Kohn)定理^[97]和科恩-沙姆(Kohn-Sham)方程^[98],DFT 将复杂的多电子问题转化为单电子有效势场下的计算问题,通过优化电子密度实现对材料结构、电子性质、吸附性能和反应机制等的精确描述。DFT 方法具有良好的计算效率和较高的精度,该方法已经成为研究催化剂表面吸附特性、催化反应路径及反应机理的重要工具。目前在描述复杂系统的能量和几何结构方面具有较高的精度,特别是对于金属和半导体等材料,DFT 可以给出相当准确的预测。因此,DFT 计算被广泛应用于材料科学、物理和表面科学等领域来研究材料的电子结构和物理性质。

2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理

Hohenberg-Kohn 定理是 DFT 的基石,其为 DFT 迅速发展和广泛应用奠定了理论基础。该定理表明,对于一个多电子体系,其基态性质可以由基态电子密度唯一确定,从而为后续多电子问题的求解提供了关键支撑。该定理表明,对于一个多电子体系,其基态性质可以由基态电子密度唯一确定,从而为后续多电子问题的求解提供了关键支撑。Hohenberg-Kohn 定理包括唯一性定理和变分定理两个核心部分。唯一性定理指出,多电子体系的基态电子密度与其外势之间存在一一对应关系,即外势由电子密度唯一决定。变分定理则证明了存在一个能量泛函,使得基态能量可以通过电子密度的计算获得,并满足变分原理,即基态电子密度使得能量泛函取最小值。在 Hohenberg-Kohn 定理的框架下,体系的总能量可以用电子密度泛函表示:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr \quad (2-1)$$

式中, $E[\rho]$ 为体系的总能量泛函; $F[\rho]$ 是电子密度泛函,包括电子的动能和电子间的相互作用; $V_{\text{ext}}(r)$ 为外势,主要由原子核的库仑势和外加电场贡献; $\rho(r)$ 为电子密度。Hohenberg-Kohn 定理的提出为密度泛函理论提供了强有力的理论基础,同时证明了电子密度是可以作为一个适用性强的描述符^[99],用于求

解多电子问题。

2.1.2 Kohn-Sham 方程

为了能够有效求解电子密度, DFT 引入了 Kohn-Sham 方程来描述电子波函数和电荷密度。该方程思想为将多体问题转化为一个单粒子问题, 以此为基础可以有效简化求解过程。在 Kohn-Sham 理论中, 对于一个多电子体系可以被视为由一系列具有非相互作用的单电子体系集合, 每一个单电子体系可由一个单电子波函数来描述。为了简化多体问题, Kohn-Sham 理论构造了一个与真实电子系统具有相同自旋密度的单粒子有效势能。该势能可以通过一个泛函导出^[100]。交换关联泛函是密度泛函理论的核心, 它的输入是电子密度, 输出是电子有效势能。泛函的输入为电子密度, 输出为电子有效势能。该泛函被称为交换关联泛函, 为密度泛函理论的核心部分。

Kohn-Sham 方程式的形式为:

$$E_{\text{KS}} = T_s[\rho] + \sum_A \int \frac{Z_A \rho(r)}{|r - R_A|} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2-2)$$

Kohn-Sham 方程将交换关联泛函以外的各项都进行了明确描述与表达, 并把复杂作用项也囊括在此项中。Kohn-Sham 方程是目前材料物理计算以及反应过程探索领域的常用手段, 具有极高的准确性和效率。同时也可应用于设计新型材料、预测材料性质和探索微观反应路径方面的研究。

2.2 计算软件和主要计算公式

2.2.3 软件介绍与参数设置

本文模拟计算采用维也纳大学 Hafner 科研组开发的基于电子结构的分子动力学模拟软件包, 即维也纳从头计算模拟包(Vienna Ab initio Simulation Package, VASP 5.4.4)^[101-103]。该计算软件应用领域十分广泛且功能十分强大, 可以用于计算准晶、晶体、无定性材料、分子、纳米管以及表面体系等材料的原子排列结构、电子结构、光学性质等, 是材料模拟与计算科学研究中的主流工具之一。此外, 本文还涉及诸多后处理软件, 如 VASPKIT、VESTA 和 Wolfram Mathematica 等。其中, VASPKIT 主要用于对 VASP 输出数据进行分析处理, 主要包括自由能修正、虚频矫正等^[104]; VESTA 用于 VASP 输出数据的可视化并可导出高清图型^[105]; Wolfram Mathematica 则主要用于数据分析和函数可视化。

本文采用 VASP 模拟计算包含 INCAR、KPOINTS、POSCAR 和 POTCAR

四个输入文件^[106]。其中，INCAR 是的核心输入文件，其决定 VASP 软件进行怎么样的计算和怎样进行计算，POSCAR 为模型输入文件，包含了结构的原子坐标。POTCAR 为对应模型的赝势文件，采用投影缀加平面波方法(Projector augmented wave, PAW)^[107]。根据以往的基础研究，RPBE(Revised Perdew-Burke-Ernzerhof)泛函在描述吸附能变化方面表现出较高的准确性^[108,109]。为此，本文采用广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)框架内的 RPBE 泛函。此外，所有的 DFT 计算都考虑自旋极化，并使用 DFT-D3 方法考虑范德华力校正^[110]。针对本文所研究的 SACs 结构，为避免周期性镜像结构的相互作用，采用真空层为 20 Å 的 5×3√3×1 石墨烯模拟催化剂表面^[111]。根据截断能测试（图 2-1（a）），最合适的截断能数值设置为 450 eV，自洽迭代收敛阈值为 10⁻⁵ eV，并将每个原子的力收敛准则设置为 0.02 eV/Å，以获取电子能量基态信息。KPOINTS 输入文件主要用以设置倒易空间点网格的坐标和权重。根据 K 点测试数据（图 2-1（b）），兼顾到计算精度和计算时间成本，几何优化 K 点采用 3×3×1；为了获得更精确的电子结构，自洽计算 K 点采用 4×4×1，以确定系统能量和电荷信息。

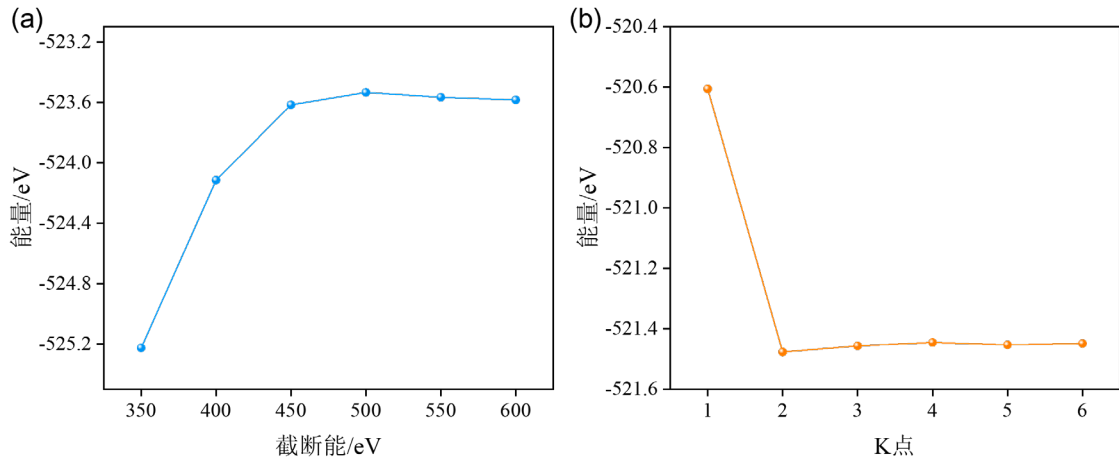


图 2-1 vasp 计算参数设置 (a)截断能测试 (b)K 点测试

2.2.3 主要 DFT 计算公式

为了筛选稳定的催化剂结构模型，对设计的每种催化剂结构进行了形成能(Formation Energy, E_f)计算。碳基单原子催化剂的设计过程从石墨烯基底出发，依次包括缺陷的引入、元素掺杂及金属镶嵌等关键步骤。其 E_f 的计算公式为^[112]：

$$E_f = E_{\text{str}} - E_{\text{sub}} - x\mu_{\text{O}} - y\mu_{\text{N}} - E_{\text{M}} + z\mu_{\text{C}} \quad (2-3)$$

为了反映了单原子与基底之间的结合强度，同样对设计的每种催化剂结构进行了结合能(Binding Energy, E_b)计算。其 E_b 计算通常采用以下公式：

$$E_b = E_{\text{str}} - E'_{\text{sub}} - E_M \quad (2-4)$$

采用吸附能(Adsorption Energy, E_{ads})来表示原子或分子与催化剂表面的作用强度, 吸附能越大表示吸附强度越大, 吸附能的计算公式如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{a/str}} - E_{\text{str}} - E_a \quad (2-5)$$

式中, E_{str} , E_{sub} , E'_{sub} , $E_{\text{a/str}}$, E_M 和 E_a 分别为催化剂结构的能量, 石墨烯基基底的能量, 从催化剂结构去除金属原子的能量, 真空中孤立金属原子的能量, 催化剂吸附物种后的能量和被吸附物种的能量; x 和 y 是添加的氧和氮原子的数目, z 从原始石墨烯中去除的碳原子数; μ_{O} 和 μ_{N} 为氧和氮的化学势, 分别定义为 O_2 和 N_2 分子总能量的一半; μ_{C} 为碳的化学势, 定义为原始石墨烯中每个碳原子的能量。

在热力学计算中, 引入吉布斯自由能(Gibbs Free Energy, G)的概念, 因此, 各吸附物的吸附自由能计算公式如下:

$$\Delta G = \Delta E + \Delta ZPE - T\Delta S \quad (2-6)$$

式中, ΔE 为自洽计算得到的基态电子能差, ΔZPE 为零点能差, $T\Delta S$ 为温度下(298.15 K)的熵修正。气相分子的熵取自 NIST 数据库。

2.2.3 电化学 DFT 计算方法

在 DFT 计算中, 合理处理电催化反应的计算方法对于探索催化机理至关重要。在这之中, 电化学的电极电势对电催化过程具有重要影响, 其外电场的施加可以改变反应系统的能量, 为目标反应的发生提供驱动力。因此, 为了制定电极电势对电催化反应的影响标准, Nørskov^[113]等人提出了计算氢电极(Computational Hydrogen Electrode, CHE)模型。其 CHE 模型的核心思想是将中间产物的吸附自由能作为关键计算参数, 简化了电子化学势的计算, 使得电极电势对催化反应的影响可以通过吸附自由能的变化直接体现。同时, 其对反应趋势的预测与实验数据具有比较好的匹配性。目前, 该模型已在电化学建模领域得到了广泛的应用, 并在预测新型电催化剂和反应机理方面取得了巨大的成功。通过在 CHE 模型中引入标准氢电极(Standard Hydrogen Electrode, SHE)作为参比电极, 可以有效建立电极电势与电催化反应之间的关系, 其电极反应定义公式如下:



其中 SHE 指的是在氢离子活度为 1M (即 pH=0) 的理想溶液中, 铂电极与 100 kPa 压力下的 H_2 处于平衡共存状态时所构成的电极。该电极的标准电势被定义为 0 V。

在特定的电压和 pH 值下，上述电极反应公式的吉布斯自由能 ΔG 可通过以下公式进行定义：

$$\Delta G = \Delta E + \Delta ZPE - T\Delta S + \Delta G_U + \Delta G_{pH} \quad (2-8)$$

式中， ΔG_U 和 ΔG_{pH} 分别为电极电势 U 和 pH 变化而产生的自由能贡献。 ΔG_U 和 ΔG_{pH} 的定义公式如下：

$$\Delta G_U = -neU \quad (2-9)$$

$$\Delta G_{pH} = -\ln(H^+) \cdot k_B T = \ln 10 \cdot k_B T \cdot pH \quad (2-10)$$

式中， n 是电子转移的数量； H^+ 是溶液中氢离子的活度（通常用浓度代替）； U 是 SHE 标度上的施加电极电势； k_B 为波尔曼兹常数。

2.3 实验方法

2.3.1 实验药品

本章节所使用的药品名称、规格及厂家如表 2-1 所示。

表 2-1 实验主要化学药品表

名称	分子式	规格/纯度	生产厂家
六水合硝酸镍	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99%	天津市科密欧化学试剂有限公司
浓硝酸	HNO_3	65%	天津市科密欧化学试剂有限公司
浓硫酸	H_2SO_4	95%	天津市科密欧化学试剂有限公司
硝酸银	$AgNO_3$	分析纯 AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
碘化钾	KI	99%	上海麦克林生化科技股份有限公司
氯化钠	NaCl	99.5%	上海麦克林生化科技股份有限公司
五水硫代硫酸钠	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	99%	上海麦克林生化科技股份有限公司
无水乙醇	C_6H_5OH	分析纯 AR	上海麦克林生化科技股份有限公司
吡啶 2,5-二羧酸	$C_7H_5NO_4$	98%	上海麦克林生化科技股份有限公司
淀粉指示剂	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1% (w/v)	上海麦克林生化科技股份有限公司
无水氯化钙	$CaCl_2$	99.9%	上海麦克林生化科技股份有限公司
无水氯化镁	$MgCl_2$	99%	上海麦克林生化科技股份有限公司
硫酸钠	Na_2SO_4	99.9%	上海麦克林生化科技股份有限公司
铬酸钾	K_2CrO_4	分析纯 AR	上海麦克林生化科技股份有限公司
氢氧化钠	NaOH	分析纯 AR	上海麦克林生化科技股份有限公司
Nafion 溶液	/	5% wt	美国杜邦公司
炭黑	C	/	美国卡博特公司

2.3.2 实验仪器

本章节所使用的设备材料名称、型号及生产厂家如表 2-2 所示。

表 2-2 实验主要仪器材料表

设备名称	型号	生产厂家
电化学工作站	CHI660e	上海辰华仪器有限公司
超纯水仪	Knt pure LZ	合肥科宁特水处理设备有限公司
离子计	PXSJ-270F	上海仪电科学仪器股份有限公司
高温管式炉	OTF-1200X-S-II	合肥科晶材料技术有限公司
恒温磁力搅拌器	Hei-PLATE	德国海道尔夫公司
电子分析天平	BSA124S	德国赛多利斯公司
恒压稳流电源	DC-605D	东莞市鼎策科技有限公司
超声波清洗机	KQ-300GDV	昆山洁力美超声仪器有限公司
DSA	/	苏州舒尔泰工业科技有限公司
旋转环圆电极(RRDE)	AFE 7 R9 GCPT	荷兰 IVIUM 科技公司
旋转环圆电极装置	IVIUM	荷兰 IVIUM 科技公司
电感耦合等离子体质谱仪	Agilent 5110(OES)	美国安捷伦公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9240Y	上海精宏实验设备有限公司

2.4 材料表征方法

2.4.1 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜(SEM)可对样品表面形貌进行观测。本文实验中采用德国蔡司公司生产的 Sigma500 型号仪器。在样品表面逐点扫描电子束, 测量散射电子的信号来形成高分辨率图像, 用于研究材料微观结构和表面形貌。

2.4.2 透射电子显微镜

透射电子显微镜(TEM), 是把经加速和聚集的电子束投射到非常薄的样品上, 电子与样品中的原子碰撞而改变方向, 从而产生立体角散射。散射角的大小与样品的密度、厚度相关, 因此可以形成明暗不同的影像, 影像将在放大、聚焦后在成像器件上显示出来。TEM 可对材料进行常规电子显微结构表征, 主要包括: 形貌分析、衍射图分析元素成份分析等, 高灵敏度大尺寸 CCD 大幅度提高了高分辨像的图像质量。本文实验中采用美国 FEI 公司的 Tecnai G2 F30 型号仪器。使用电子枪产生高能电子束, 并通过一系列电磁透镜系统将电子束聚焦到非常小的尺寸从而观察材料内部微观结构。同时 TEM 再与能谱仪(EDS)结合使用, 帮助获得样品中元素分布情况。

2.4.3 球差校正透射电子显微镜

球差校正透射电子显微镜(HAADF-STEM)是一种利用电子束穿透样品并

与其相互作用形成高分辨率图像的设备，它可对可以观察到更小尺度的样品细节，如材料样品的原子排列、缺陷结构及单原子分散状态等。本文实验中采用荷兰 FEI 公司生产的 TitanCubedThemisG2300 型号仪器，对所合成的单原子催化剂进行表征。

2.4.4 拉曼光谱

拉曼光谱(Raman)是一种基于光散射的分子振动分析技术，通过检测入射光与物质分子振动/转动模式相互作用产生的频率偏移，可用于揭示材料的化学键和缺陷信息。拉曼光谱对碳基材料的对称性变化和无序度高度敏感。因此，通过计算材料的 D 带与 G 带强度比，可定量评估碳材料的缺陷密度与石墨化程度。本文实验中采用美国赛默飞世尔科技公司的 DXR2xi 显微拉曼成像光谱仪，激发光源 455 nm，测试范围 $100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ 。

2.4.5 X 射线衍射

X 射线衍射(XRD)是一种基于晶体材料对 X 射线的相干散射现象的非破坏性分析技术，其不同晶体内具有不同的衍射现象。将材料样品进行衍射后可以获得 XRD 图谱，将图谱与标准图谱进行对比，可获得晶体的结构与缺陷等信息。本文实验中采用配备 Co K α 辐射的德国布鲁克 D8 Advance 多晶 X 射线衍射仪进行表征。

2.4.6 X 射线光电子能谱

X 射线光电子能谱(XPS)是一种基于光电效应的高灵敏度表面分析技术，当 X 射线照射样品时，样品表层原子或分子的原子内层电子被激发并逃逸成为光电子。通过测量光电子的动能可计算其结合能，进而获得材料表面的元素组成、元素含量、化学价态及电子结构信息。本文采用的是美国赛默飞世尔科技公司的 ESCALAB X 射线光电子能谱仪，其中精细谱扫描步长为 0.05 eV。此外，本文中各元素的结合能均以 C1s 最高峰的结合能与 284.8 eV 的差值进行修正。

2.4.7 X 射线吸收精细结构谱

X 射线吸收精细结构谱(XAFS)是研究近邻原子作用的一种重要手段，也是进行定量结构分析的有效方法。对于单原子催化剂材料，XAFS 可以研究材料中单原子局域环境、电子结构以及单原子周围的配位环境信息。基于同步辐射的 XAFS 测量是在北京同步辐射装置(BSRF)的 1W1B 束流线上采集的。

2.5 电化学测试方法

2.5.1 电化学性能测试的一般方法

在第四章中，所有电化学测试均在室温（约 25 °C）和标准大气压下使用电化学工作站进行测量。与 RRDE 有关的电化学试验全部在五口电解瓶中进行，其中 RRDE（环电极的收集效率为 37%）、Pt 对电极和饱和 KCl 的 Ag/AgCl 电极分别作为工作电极、相对电极和参比电极。MSR 旋转器用于控制 RRDE 的转速。其余的电化学实验在 H 电解槽中进行。此时东丽碳纸将替代 RRDE 作为新的工作电极。H 电解槽的两个腔室用 Nafion117 膜隔开。将参比电极置于工作电极的隔室中，并在另一隔室中放置 Pt 对电极构成三电极体系。在去离子水中加入 99.5% NaCl 制备电解液，通过滴加硫酸调节电解液的 pH 为 0.85±0.05。所有电解质的 pH 值均采用数字 pH 计测量。电流密度(j , mA/cm²)通过测量的电流除以电极的几何面积来计算所得。除非另有说明，所有测量电位均通过以下公式校准到可逆氢电极(Reversible Hydrogen Electrode, RHE)的电势尺度上：

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.197 + 0.059 \times \text{pH} \quad (2-11)$$

称取 5 mg 催化剂样品加入 5 ml 离心管中，然后依次加入 625 ul 无水乙醇、625 ul 去离子水和 20 ul Nafion 溶液用于制备催化剂油墨，然后将油墨超声处理 2 h 使其催化剂粉末均匀分散。将 8 ul 油墨滴在玻碳盘电极上，并在室温的条件下进行干燥，用作负载为 0.25 mg/cm² 的工作电极。在电化学测量之前，用氧化铝悬浮液在 50 nm 麂皮上抛光 RRDE，以产生镜面光面。其次，用 N₂(99.999%)连续注入电解液 15 min，以去除任何溶液中的溶解氧。然后，将 Pt 环电极固定在 0.95 V。盘电极在 0.5~0.9 V 之间，以 100 mV/s 的扫描速率进行 20 次循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)用来活化催化剂和清洗 Pt 环电极。在扫描速率为 10 mV/s, 转速为 1600 rpm 的条件下，通过线性扫描伏安法(Linear Sweep Voltammetry, LSV)测定了所制备催化剂的极化曲线。为了更好获得催化剂的性能，所有极化曲线结果都使用 95% iR 补偿进行了校正，其中 i 和 R 分别代表电流和电阻。电阻在开路电压下由交流阻抗测得。此外，所有测量得到的极化曲线均减去了背景电流的影响。

2.5.2 析氯反应平衡电位的计算方法

平衡电位是热力学上反应自发进行所需的最低理论电位，其计算基于热力学平衡条件。而在实际的电催化实验中，由于催化剂本身性能，发生 CER 需要

在高于平衡电位的电位下进行，其差值称为过电位。过电位是评价催化剂性能的核心指标，因此有必要精确计算实验条件下的 CER 平衡电位。本章实验均在室温条件下，因此不再考虑温度对还原电位的影响^[50,114]。在 RHE 尺度下，CER 的标准还原电位计算如下：

$$E_{\text{CER}}^0 = \left(1.358 + \frac{RT}{F} \times 2.303 \times \text{pH} \right) \text{ V vs. RHE} \quad (2-12)$$

式中 T —— 温度(K)；

R —— 气体常数($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)；

F —— 法拉第常数(C mol^{-1})；

在正常的实验条件下，CER 的平衡电位(E_{CER})取决于 Cl^- 离子浓度和电解质中 Cl_2 的分压。最终， E_{CER} 由能斯特方程推导^[49,52]：

$$E_{\text{CER}} = E_{\text{CER}}^0 - \frac{RT}{F} \times \ln a(\text{Cl}^-) + \frac{RT}{2F} \times \ln a(\text{Cl}_2) \text{ V vs. RHE} \quad (2-13)$$

式中 $a(\text{Cl}^-)$ —— Cl^- 离子浓度(mol L^{-1})；

$a(\text{Cl}_2)$ —— 电解质中 Cl_2 的分压；

根据以往文献和实验条件^[115]， N_2 吹扫下 Cl_2 的分压为 0.01。即电解质中 Cl_2 的分压的值为 0.01。

2.5.3 塔菲尔曲线的计算方法

塔菲尔(Tafel)曲线是反应动力学的核心工具，通过绘制过电位与电流密度的对数关系，可用于揭示反应机理、催化剂活性及动力学特性。塔菲尔曲线由下面的下方方程得到：

$$\eta = A \times (\log j_d - \log j_0) \quad (2-14)$$

式中 η —— 过电位(mV)；

A —— Tafel 斜率；

j_d —— 盘的电流密度；

j_0 —— 盘的交换电流密度；

当施加的电位等于 E_{CER} 时，此时的盘的交换电流密度即为盘的电流密度。其中过电位已进行 iR 补偿矫正。

2.5.4 转化频率的计算方法

转化频率(Turnover Frequency, TOF)是评估催化剂本征活性的核心参数，定义为单位时间内每个活性位点催化的反应数，其能直接反映活性位点的微观

催化效率，使用下式计算转换频率 TOF 值：

$$\text{TOF} = \frac{i_d}{2 \times n \times F} \quad (2-15)$$

式中 i_d ——不同过电位下测得的盘电流(mA)；

n ——盘电极上负载 Ni 原子的摩尔数。

其中 Ni 的摩尔数由下式得出：

$$n = \frac{m_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}} = \frac{w_{\text{Ni}} \times \rho_c \times V_c}{100 \times M_{\text{Ni}}} \quad (2-16)$$

式中 m_{Ni} ——所制备催化剂中 Ni 元素的质量(g)；

M_{Ni} ——Ni 的摩尔质量(g mol⁻¹)；

w_{Ni} ——Ni 的质量分数(wt%)；

ρ_c ——催化剂在油墨中的质量浓度(g L⁻¹)；

V_c ——每次滴加在盘电极上的油墨体积(L)；

2.5.5 碘滴定法测量氯离子选择率

用碘滴定法测定了 Cl₂ 的选择性^[53]。用移液枪向 H 型电解槽的阳极室中加入 100 mL 电解质，向阴极室中加入 pH=0.9 的硫酸溶液。将电解液用氮气吹泡 20 min，以去除电解液中的 Cl₂。采用计时电流法在 10 mA/cm² 的电流密度下持续 120 s。然后立即收集 10ml 阳极电解液，并将其转移到含有过量 (~ 100 倍) KI 的 50 ml 烧瓶中，可以观察到由于以下反应产生的 I₂，溶液的颜色迅速变为黄褐色。



然后采用 Na₂S₂O₃ 标准溶液用来滴定 I₂。等待黄色褪去后，加入几滴 0.5%(w/v)淀粉指示剂，可观察到溶液颜色变为深蓝色。然后继续用 Na₂S₂O₃ 标准溶液滴定，直至溶液清澈无色。在这个过程中，两个 Na₂S₂O₃ 分子还原一个 I₂ 分子。每组结果通过三次滴定得到。因此，Cl₂ 的选择性可以用下面的公式计算：

$$\text{Cl}_2 \text{selectivity}(\%) = 100 \times \frac{\text{Experiment generated Cl}_2}{\text{Theoretical generated Cl}_2} = \frac{0.01\text{M} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{\frac{2}{\frac{i \times t}{2F}}} \quad (2-18)$$

式中 i ——电流(mV)；

t ——时间(s)；

$V_{Na_2S_2O_3}$ —— $Na_2S_2O_3$ 溶液的体积(L);

2.5.6 电化学活性表面积的计算方法

电化学活性表面积(Electrochemical Active Surface Area, ECSA)的计算公式如下:

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{40\mu Fcm^{-2}cm_{ECSA}^{-2}} \quad (2-19)$$

式中 C_{dl} —— 双电层电容; $40\mu Fcm^{-2}cm_{ECSA}^{-2}$ 是将电容转换为 ECSA 的常数。

2.6 脱硫废水脱氯实验性能指标及评价方法

2.6.1 氯离子脱除率的计算方法

第五章实验研究将 $NiN_3O-O@OCB$ 负载在碳纸上用作阳极, 将 Pt 片电极用作阴极, 通过电催化氧化技术脱除模拟脱硫废水中的氯离子。通过定时取样, 采用硝酸银滴定法来测定各时刻模拟废水中的氯离子浓度, 此外还采用离子计辅助验证模拟废水中的氯离子含量, 以此来反映 $NiN_3O-O@OCB$ 的整个电催化氧化过程的去除效果。本实验测定水体中氯离子浓度的方法为硝酸银滴定法(GB/T15454-2008)。该方法以铬酸钾作为显色剂, 用提前配制好的硝酸银标准溶液滴定各时刻取样的水体溶液进行滴定。滴定原理是: 在滴定过程中, 当溶液中含有的氯离子与加入的硝酸银会生成白色的氯化银沉淀, 当继续滴加硝酸银溶液, 溶液中的氯离子被完全沉淀后, 过量的硝酸银会与指示剂铬酸钾反应生成砖红色的铬酸银, 表明滴定反应到达了终点。

氯离子脱除率的按照下面公式计算:

$$\phi = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (2-20)$$

式中 ϕ —— 氯离子脱除率(%);

c_0 —— 初始氯离子浓度($mg L^{-1}$);

c_t —— 电解 t 时刻的氯离子浓度($mg L^{-1}$);

2.6.2 电流效率的计算方法

电流效率是衡量电解效果的指标, 它反映了在一定的电流密度和时间条件下, 实际电解产物与理论上的电解产物之比, 而在实际的反应过程中, 由于存

在着各种副反应和次要反应，所以电流并不能全部用于电解生成目标产物，所以其电流利用率始终在 100% 以下。用下面公式计算电流效率 η ：

$$\eta = \frac{M_{\text{Cl}}}{\int \frac{i}{2F} dt} \times 100\% \quad (2-21)$$

式中 η —— 电流效率(%);
 F —— 法拉第常数;
 M_{Cl} —— 实际氯气产量(mol);
 i —— 电流(A);
 t —— 电解时间(s);

2.6.3 电解能耗的计算方法

电解能耗指的是在电催化过程中，为去除 1 kg 氯离子所消耗的电能量，是衡量该过程经济性的一个重要指标，其计算公式如下：

$$\omega = \frac{U \cdot I \cdot T}{M} \quad (2-22)$$

式中 ω —— 电解能耗(kWh/kg Cl⁻);
 U —— 槽压(V);
 I —— 电流(A);
 T —— 电解时间(h);
 M —— 实际氯气产量(g);

2.7 本章小结

本章主要介绍了本文所采用的主要研究理论与研究方法。首先，阐述了量子化学计算理论与密度泛函理论的发展进程。列举了所用软件及其实现功能，并对计算中涉及到的主要计算参数设置进行了说明，此外还介绍了本文所用到的各种 DFT 计算公式和计算方法。其次，介绍本文所用的实验方法，其中包括实验药品及仪器和各材料表征方法，此外还介绍电化学测试中的各种操作细节以及各性能参数的具体计算公式。最后，介绍了电解脱硫废水脱氯实验性能指标及评价方法，主要包括氯离子脱除率、电流效率和电解能耗的计算方法。

第 3 章 碳基单原子催化剂的理论设计与筛选

采用传统实验方法进行 SACs 的设计与筛选时，通常需要经理催化剂的制备与合成、形貌和结构的表征，以及最后催化性能测试。这一过程不仅步骤繁琐，实验周期长，且往往伴随较大的资源和时间消耗。因此，通过传统的实验方法寻找一种低成本高性能的非贵金属 SACs 无疑是困难的。相比之下，通过 DFT 计算方法能够在原子尺度上对目标材料进行更为精确和深入的研究。DFT 计算无需复杂的实验制备过程，即可在理论层面设计 SACs 的结构和预测其性能，极大地缩短了研究周期。此外，DFT 计算可以在原子尺度上精确研究催化剂吸附行为及催化反应路径，从而在理论上调控催化剂的配位结构，从而为实验设计、材料性能预测及催化剂的优化提供理论依据和指导。

围绕电催化氧化法处理脱硫废水中 CER 这一关键反应，旨在设计出高效、低成本的 CER 非贵金属 SACs。为此，本章基于 DFT 计算，系统探讨了 8 种 3d 过渡金属 (Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu) 在石墨烯基底上构建的碳基 SACs 的理论结构稳定性与催化活性。首先，本章节基于活性中心原则构建了 104 种不同结构的 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 模型，通过形成能和结合能分析其稳定性，并筛选出热力学稳定的候选的催化结构模型；其次，基于 CER 反应机理研究，计算了关键反应中间体的吸附自由能，并构建催化活性火山图以筛选潜在的高效催化剂结构模型；最后，利用 Pourbaix 图分析了最有潜力的催化结构的电化学稳定性，并进一步优化其结构，最终筛选得到最优的 CER 催化剂结构。本章的研究不仅为高效 CER 催化剂的筛选提供了理论依据，也为后续的实验研究提供了方向。

3.1 理论结构模型与稳定性分析

3.1.1 不同配位结构的 SACs 模型构建

目前，大量实验研究报道已成功将 3d 过渡金属原子作为活性中心合成了碳基 SACs，其中心金属原子有 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 等^[116,117]。此外，相关 DFT 计算表明，由六边形石墨烯基底负载这些 3d 过渡金属原子作为单原子催化剂时，其结构的热稳定性要优于 4d 和 5d 过渡金属原子^[94,95]。因此，为了开发成本更低且高效的非贵金属 SACs 用于脱硫废水脱氯，本文选择石墨烯基底负载这 8 种过渡金属原子作为碳基 SACs 的金属活性中心进行理论计算和分析。此外，在碳基 SACs 体系中，通过在中心金属位点周围引入不

同的杂原子（N 或 O），可以修饰金属中心的局部配位环境。比如通过调控金属中心周围的氮、氧配位情况，可以有效调整反应中间体在催化剂表面的吸附强度，从而优化催化性能^[50,118,119]。

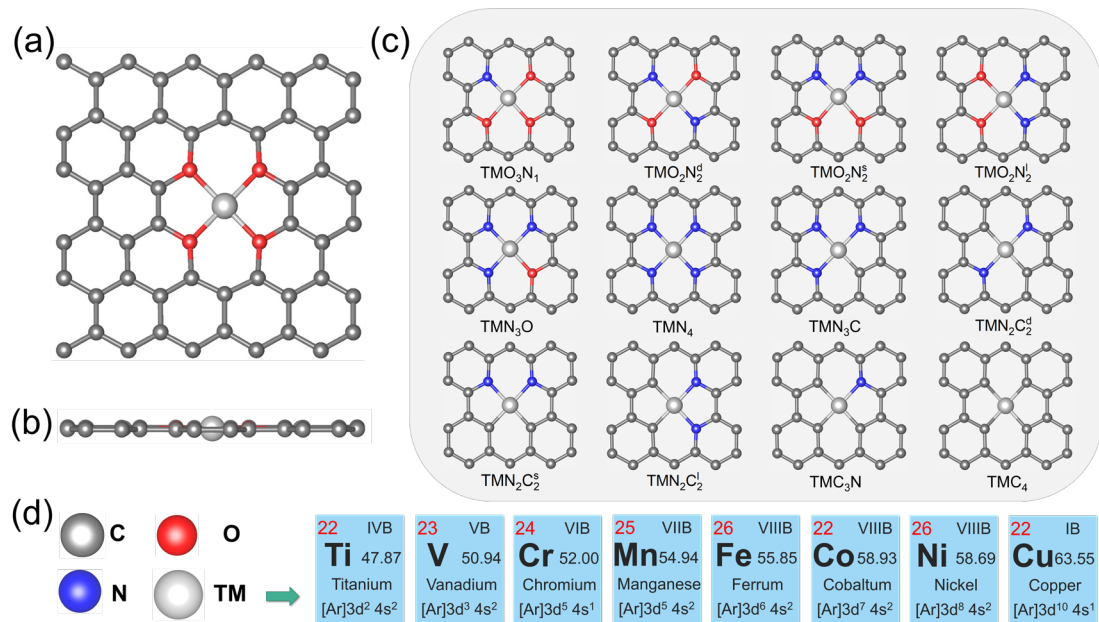


图 3-1 单原子催化剂 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 结构模型图

为此，在具体的结构设计中，本章针对每种金属分别构建了 13 种不同的氮氧碳配位结构模型($\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$)，其中 TM(Transition metal)代表中心过渡金属原子，其次 O、N 和 C 分别代表金属原子周围配位结构的氧、氮和碳元素，最后下标 x、y 和 z 表示中心金属原子周围的氧、氮、碳原子的数目(0~4)。具体模型结构如图 3-1 所示，碳、氧、氮和过渡金属原子分别用灰色、红色、蓝色、银白色小球表示。图 3-1 (a) 和 (b) 是 TMO_4 配位结构模型的整体图，其中石墨烯基底为六边形单元结构，氧原子桥接在金属原子与碳基之间，并提供氧配位环境，过渡金属原子镶嵌在双空位中心的位置。图 3-1 (c) 为其他配位结构的部分模型图。总之，本文一共建立了 104 种不同结构的 SACs 理论模型，用于系统研究稳定性和在 CER 中的催化活性。此外，这些理论计算模型为筛选高效的非贵金属 SACs 提供了重要的理论依据。

3.1.2 不同配位结构的稳定性分析

本文所构建的 104 种催化剂并非全部都是稳定存在的，而结构稳定性又是 SACs 的关键因素^[120]。因此，为了排除不稳定的催化结构，本节对每种结构模型进行了稳定性计算。考虑到每一种催化剂结构的稳定性和易于合成性， $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 不仅在热力学上有利，还要表现出强的金属-负载相互作用。首先，将计算的形成能与零比较，以评估催化剂的生成是否在热力学上有利。负的形成能

成能值表明该结构在热力学上是稳定的，并且意味着金属原子与基底之间存在较强的相互作用，有利于催化剂的形成。其次，为了进一步评估催化剂的结构稳定性，本文还计算了金属原子在石墨烯基底上的结合能，以衡量金属原子在基底上的锚定强度。其结合能数值越负意味着金属单原子与基底的结合强度越大，从而降低金属单原子在石墨基底上发生团聚的可能性。因此，本文使用形成能和结合能作为评价 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 结构稳定性和合成难易性的标准^[121,122]。图 3-2 展示了 TMO_4 的配位结构的形成能和结合能分析示意图。左侧部分描述了 TMO_4 结构形成的过程，用于衡量催化剂结构的热力学稳定性。右侧部分描述了金属原子与周围配位环境结合的稳定性，用于评估中心金属原子是否发生团聚。

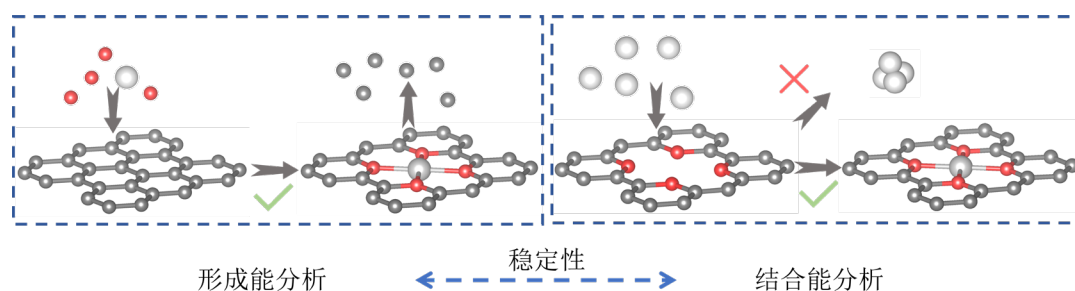


图 3-2 TMO_4 单原子催化剂形成和结合的示意图

首先，通过计算绘制了基于石墨烯的基底的 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 的形成能，如图 3-3 所示，具体的计算数据如表 3-1 所示。结果显示具有不同金属原子和相同载体配位环境的 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 结构的形成能存在明显差异。从图中可以明显看出，大部分 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 结构的形成能为负值，说明这些单原子催化剂在热力学上大部分是可行的。在相同金属原子和不同配位环境的结构中，当 C 的配位数大于 2 时（如 C_4 和 C_3N ）时，其形成能除 TiC_3N 外都为正值，这说明以 C 配位为主的 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 结构可能不会保持稳定，其热力学稳定性较差。当 C 配位数等于 2（如 $\text{N}_2\text{C}_2^{\text{I}}$ ， $\text{N}_2\text{C}_2^{\text{II}}$ 和 $\text{N}_2\text{C}_2^{\text{S}}$ ）时，此时不同金属的形成能数据变化波动较大。当 C 的配位数小于 1 时，除了 CuN_4 和 CuN_3C 之外，其形成能均为负值，这说明 C 配位数小于 1 的结构在热力学上是可行的。从整体上来看，随着配位环境中氮和氧的配位数增加，其 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 结构的形成能也随之而变的更负，这表明氮和氧的掺杂对 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 的热力学稳定性有明显的促进作用；此外，在具有相同配位环境但中心金属不同的 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 结构中，其 Ti, V 和 Ni 的形成能要普遍低于其他金属原子。这说明这三种金属在相同的配位结构下，与配位环境之间存在较强的相互作用。本文计算的形成能的部分结果与 Kirk^[123]等人计算的结果略有出入，本文工作与文献中形成能的明显差异主要是计算公式不同所致。Kirk 等人的形成能计算中不包括缺陷和掺杂的形成能。从指导催化剂合成的角度考虑，在计算 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 结构的形成能时应同时考虑缺陷和掺杂的影

响。因此，本文工作在形成能计算中考虑了缺陷和掺杂氮的影响。

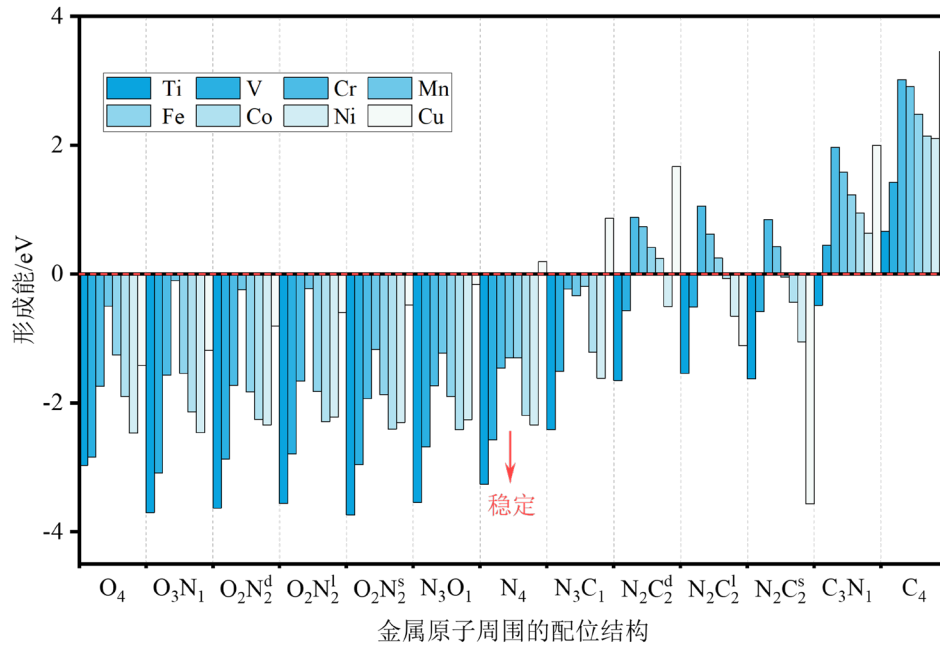


图 3-3 TMO_xN_yC_z 结构模型的形成能图

表 3-1 TMO_xN_yC_z 结构模型的形成能计算数据

$E_f(\text{eV})$	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
TMO ₄	-2.97	-2.84	-1.74	-0.50	-1.25	-1.90	-2.47	-1.42
TMO ₃ N	-3.70	-3.09	-1.57	-0.10	-1.54	-2.14	-2.47	-1.19
TMN ₂ O ₂ ^d	-3.63	-2.88	-1.73	-0.24	-1.83	-2.25	-2.35	-0.81
TMN ₂ O ₂ ^l	-3.56	-2.79	-1.66	-0.23	-1.82	-2.29	-2.22	-0.60
TMN ₂ O ₂ ^s	-3.74	-2.95	-1.94	-1.17	-1.87	-2.41	-2.30	-0.48
TMN ₃ O	-3.54	-2.68	-1.74	-1.23	-1.90	-2.41	-2.26	-0.16
TMN ₄	-3.26	-2.57	-1.46	-1.30	-1.30	-2.19	-2.35	0.19
TMN ₃ C	-2.42	-1.51	-0.24	-0.34	-0.19	-1.22	-1.62	0.86
TMN ₂ C ₂ ^d	-1.65	-0.57	0.88	0.73	0.41	0.24	-0.51	1.66
TMN ₂ C ₂ ^l	-1.54	-0.51	1.05	0.62	0.25	-0.07	-0.66	-1.11
TMN ₂ C ₂ ^s	-1.63	-0.58	0.85	0.42	-0.05	-0.44	-1.06	-3.57
TMC ₃ N	-0.48	0.45	1.96	1.58	1.23	0.94	0.63	2.00
TMC ₄	0.66	1.42	3.01	2.91	2.48	2.14	2.10	3.45

然后，为了更进一步确定为了 TMO_xN_yC_z 的结构稳定性，本文还计算了每一种 TMO_xN_yC_z 结构的结合能，如图 3-4 所示。图中详细的计算结果如表 3-2 所示。在图 3-4 中，不同金属原子的内聚能的参考值用红色短划线来表示，其具体数值如表 3-3 所示。从图中可以看出，除了 CrO₄，FeO₄，CuO₄，MnO₄ 和 MnO₃N，其余结构的结合能均低于零。这表明绝大部分金属原子可以吸附在石墨烯基底的表面上。对于不同的金属原子，在掺杂原子的影响下，其结构的结合能数值随着 N、O 配位数的增加而变的更正，这说明 O 和 N 的掺杂对金属原

子的吸附有抑制作用。特别是在 O 的配位数大于等于 2 时，其金属原子的所有配位结构的结合能均高于其相应的金属内聚能，这表明这些结构很可能发生团聚并形成微团簇。因此，当 O 的配位数较高时，不利于单原子催化剂的稳定形成。当 O 的配位数小于 2 时，其金属原子的所有配位结构的结合能均低于相应的金属内聚能，表明石墨烯基底对这些配位结构中的金属原子的锚定作用足够强以防止团聚。此外，本文 N、C 配位的计算结合能分析结果与 Yang^[122]等人计算的结果基本一致，少部分误差可能源于交换-相关泛函的选择不同。不过总体而言，两者的计算结果在趋势上保持一致。

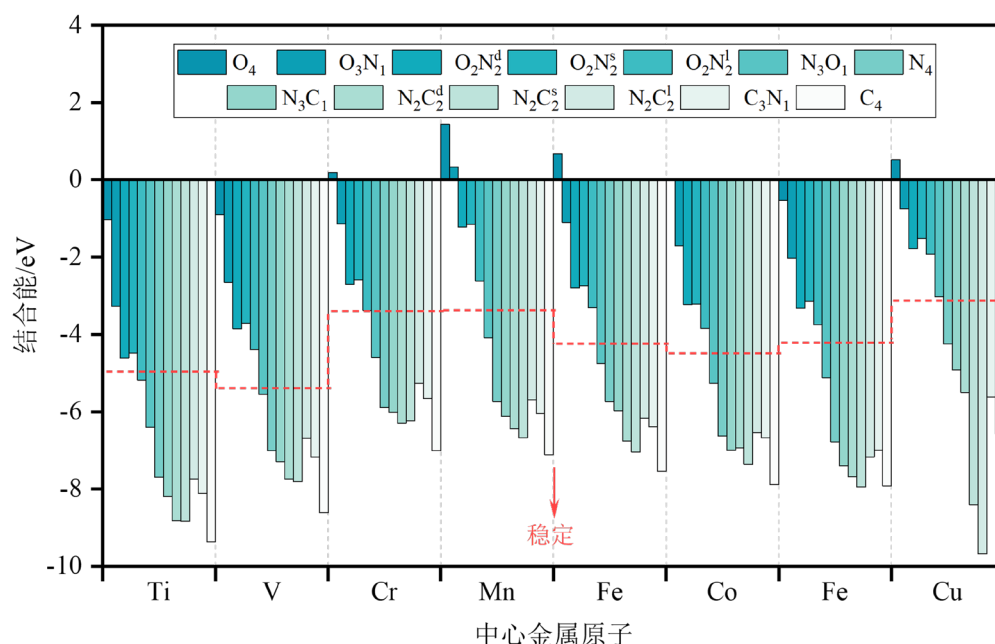

 图 3-4 单原子催化剂 $\text{TM}_x\text{O}_y\text{N}_z\text{C}_z$ 结构模型的结合能图

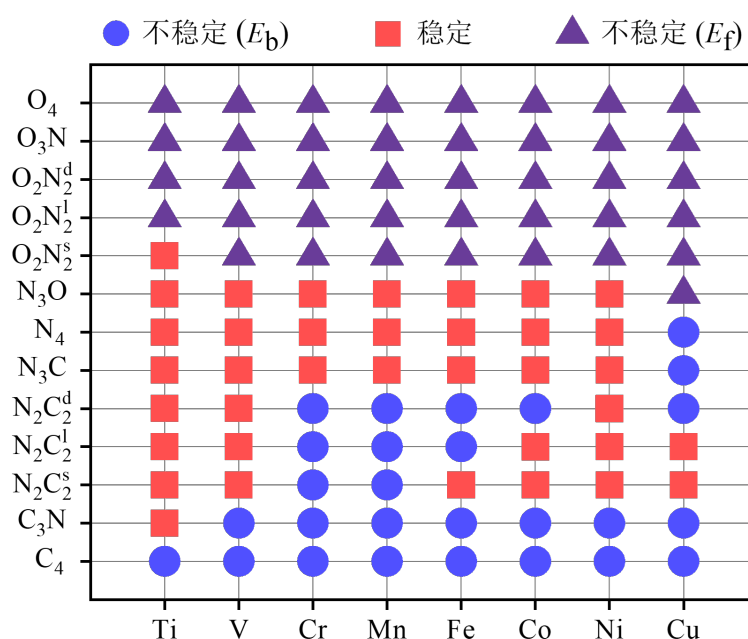
 表 3-2 $\text{TM}_x\text{O}_y\text{N}_z\text{C}_z$ 的结合能数据表

E_b (eV)	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
TMO_4	-1.03	-0.91	0.19	1.43	0.68	0.03	-0.53	0.52
TMO_3N	-3.27	-2.65	-1.13	0.33	-1.10	-1.70	-2.03	-0.75
TMN_2O_2^d	-4.61	-3.85	-2.70	-1.22	-2.80	-3.23	-3.32	-1.78
TMN_2O_2^l	-4.49	-3.72	-2.58	-1.15	-2.74	-3.21	-3.15	-1.52
TMN_2O_2^s	-5.18	-4.39	-3.38	-2.61	-3.31	-3.84	-3.74	-1.92
TMN_3O	-6.40	-5.54	-4.59	-4.09	-4.76	-5.27	-5.12	-3.02
TMN_4	-7.70	-7.00	-5.89	-5.73	-5.74	-6.62	-6.78	-4.24
TMN_3C	-8.20	-7.29	-6.01	-6.12	-5.97	-7.00	-7.40	-4.92
TMN_2C_2^d	-8.82	-7.74	-6.29	-6.44	-6.76	-6.93	-7.68	-5.51
TMN_2C_2^l	-8.84	-7.80	-6.24	-6.67	-7.04	-7.36	-7.95	-8.41
TMN_2C_2^s	-7.74	-6.69	-5.27	-5.69	-6.16	-6.55	-7.17	-9.68
TMC_3N	-8.11	-7.17	-5.66	-6.05	-6.39	-6.68	-6.99	-5.62
TMC_4	-9.36	-8.61	-7.01	-7.11	-7.54	-7.89	-7.92	-6.57

表 3-3 3d 过渡金属的计算内聚能^[54]

3d 过渡金属	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
单个原子内聚能/eV	-4.96	-5.39	-3.39	-3.38	-4.24	-4.49	-4.22	-3.12

一个稳定的结构必须同时满足形成能和结合能的稳定性要求。因此，基于上述的计算，使用不同的颜色和符号标记了 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 的结构模型，如图 3-5 所示。从图中可以看到，除 Cu 原子之外，其他原子的 N_3O ， N_4 ， N_3C 构型均是稳定的，这表明这三种配位结构构型更适合作为 3d 过渡金属 SACs 的配位环境。此外，这些构型也已在大量实验中成功合成和报道^[124,125]。而 C_4 ， O_3N ， O_4 ， $\text{N}_2\text{O}_2^{\text{d}}$ ， $\text{N}_2\text{O}_2^{\text{l}}$ 和其他的不稳定配位结构可能会给催化剂制备合成带来困难。总之，根据形成和聚集的性质，在 104 种 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 中筛选出 37 种潜在 CER 催化剂的稳定构型。


 图 3-5 单原子催化剂 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 结构稳定性汇总

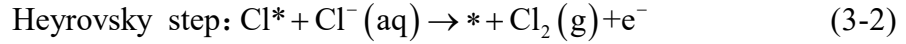
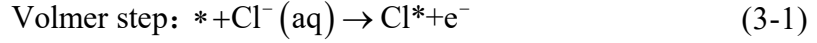
3.2 反应机理及自由能计算

3.2.1 反应机理及路径

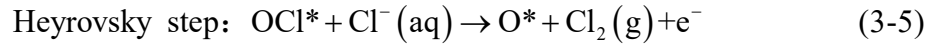
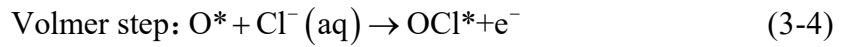
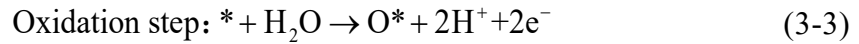
对一个催化反应过程而言，吸附是其先决条件^[126]。以往报道的文献表明，大多数催化剂通过双电子 Volmer-Heyrovsky 机制进行 CER^[47,49,55,127]。在这一过程中，氯离子被首先被吸附到催化剂的活性位点上，并发生转移电子形成反应的中间体，随后再与电解质中的氯离子结合，最终生成 Cl_2 。DSA 上的金属氧化物催化剂，如 RuO_2 、 RuTiO_2 和 IrO_2 ，已经被提出在 CER 的过程中是通过 Cl 物种和 OCl 物种作为关键中间体来实现 Cl_2 的生成^[55,128-130]。此外，理论计

算表明,不同中间体会导致不同的反应途径:(1)氯离子可以直接吸附在暴露的活性位点(*)上,形成 Cl^* 中间体,进而发生 CER。(2)活性位点首先在阳极氧化,形成吸附 O^* 结构(即 O_{ot} 位点),然后作为新的活性位点吸附氯离子,形成 OCl^* 中间体,最终发生 CER。两种反应途径如下式所示:

路径 I(Cl^*):



路径 II(OCl^*):



式中*、(aq)、(l)和(g)分别表示活性吸附位点、水相、液相和气相。此外,在 CER 的操作条件下,即酸性环境中,阳极不仅会发生 CER,同时也会伴随 OER 这一竞争性反应。由于 OER 的平衡电位(1.23 V vs.SHE)远低于 CER 的电位(1.36 V vs.SHE),理论上 OER 更容易发生。因此,在 CER 催化剂筛选过程中,还需要考虑 OER 的竞争性影响。OER 在酸性电解质中的反应机制遵循公认的四电子途径^[131]:

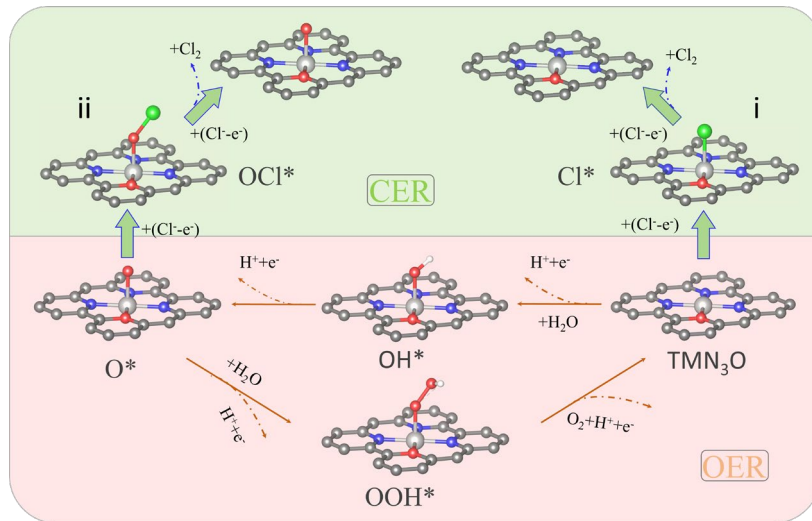
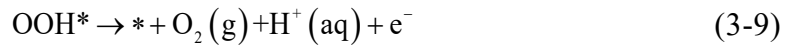
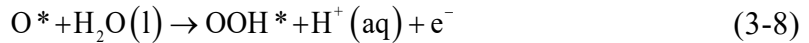
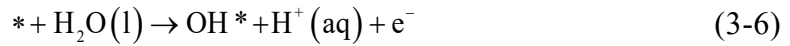


图 3-6 OER 和 CER 路径示意图及各吸附物种的吸附模型

对于本文所设计的 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 结构的 SACs, 其在阳极同样也会发生 OER 和 CER 的竞争反应。以配位结构 TMN_3O 的反应示意图如 3-6 所示, 其中展示了上述反应过程中各类吸附物种 (包括 $*$, Cl^* , OCl^* , OH^* , O^* 和 OOH^*) 的模型建模。

3.2.2 自由能及过电位计算

在 SHE 尺度下, H_2 的标准电极电势为 0 V, 而 Cl_2 的标准电极电势为 1.36 V。($\text{Cl}^- + e^-$) 和 ($\text{H}^+ + e^-$) 的自由能计算公式如下:

$$G_{\text{H}^+} + G_{e^-} = 0.5G_{\text{H}_2} \quad (3-10)$$

$$G_{\text{Cl}^-} - G_{e^-} = 0.5G_{\text{Cl}_2} - 1.36 \quad (3-11)$$

通过上节的反应机理分析, CER 过程和 OER 过程中的反应步骤进行吉布斯自由能(ΔG)可以通过以下公式进行计算。因此, 对于 OER, 其吸附中间体的吸附自由能计算公式如下:

$$\Delta G_{\text{OH}^*} = G_{\text{OH}^*} + (G_{\text{H}^+} + G_{e^-}) - G_* - G_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3-12)$$

$$\Delta G_{\text{O}^*} = G_{\text{O}^*} + 2(G_{\text{H}^+} + G_{e^-}) - G_* - G_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3-13)$$

$$\Delta G_{\text{OOH}^*} = G_{\text{OOH}^*} + 3(G_{\text{H}^+} + G_{e^-}) - G_* - 2G_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3-14)$$

OER 过程所涉及的每步基元反应自由能可以根据以下公式计算:

$$\Delta G_1 = \Delta G_{\text{OH}^*} \quad (3-15)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_{\text{O}^*} - \Delta G_{\text{OH}^*} \quad (3-16)$$

$$\Delta G_3 = \Delta G_{\text{OOH}^*} - \Delta G_{\text{O}^*} \quad (3-17)$$

$$\Delta G_4 = 4.92 - \Delta G_{\text{OOH}^*} \quad (3-18)$$

因此, 对于 OER 热力学过电位可以定义为:

$$\eta_{\text{td(OER)}} = \left| \frac{\max[\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3, \Delta G_4]}{e} - U_{\text{eq(OER)}} \right| \quad (3-19)$$

式中, $U_{\text{eq(OER)}}$ 表示 OER 的标准平衡电势 (即 1.23 V vs.SHE)。对于 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 配位结构发生 CER, 其活性位点可以是金属位点, 也可以是氧化形成的 O_{ot} 位点。两种反应途径有不同的中间体 (即 Cl^* 或 OCl^*), 因此 CER 两种中间体的吸附自由能计算如下:

$$\Delta G_{\text{Cl-I}^*} = \Delta G_{\text{Cl}^*} = G_{\text{Cl}^*} - G_* - (G_{\text{Cl}^-} - G_{e^-}) \quad (3-20)$$

$$\Delta G_{\text{OCl}^*} = G_{\text{OCl}^*} - G_* - (G_{\text{Cl}^-} - G_{e^-}) - (G_{\text{H}_2\text{O}} - G_{\text{H}_2}) \quad (3-21)$$

$$\Delta G_{\text{Cl-II}^*} = \Delta G_{\text{OCl}^*} - \Delta G_{\text{O}^*} \quad (3-22)$$

式中, $\Delta G_{\text{Cl-I}*}$ 和 $\Delta G_{\text{Cl-II}*}$ 分别表示两条 CER 路径的自由能变化。因此, 对于 CER 热力学过电位可以定义如下:

$$\eta_{\text{td(CER-I)}} = \left| \frac{\Delta G_{\text{Cl-I}*} - U_{\text{eq(CER)}}}{e} \right| \quad (3-23)$$

$$\eta_{\text{td(CER-II)}} = \left| \frac{\Delta G_{\text{Cl-II}*} - U_{\text{eq(CER)}}}{e} \right| \quad (3-24)$$

式中, $U_{\text{eq(CER)}}$ 表示 CER 的标准平衡电势 (即 1.36 V vs.SHE)。

3.2.3 外加电势和 pH 值对自由能的修正

在外加电势 U_{SHE} 和 pH 的情况下, $(\text{Cl}^- + e^-)$ 和 $(\text{H}^+ + e^-)$ 的自由能计算可由 CHE 模型改写为:

$$G_{\text{H}^+} + G_{e^-} = 0.5G_{\text{H}_2} - U_{\text{SHE}} - \ln 10 \cdot k_B T \cdot \text{pH} \quad (3-25)$$

$$G_{\text{Cl}^-} - G_{e^-} = 0.5G_{\text{Cl}_2} - 1.36 + U_{\text{SHE}} + \ln a_{\text{Cl}^-} \cdot k_B T \quad (3-26)$$

为了简化理论计算, 假设溶液氯离子浓度为 1 mol/L, 因此公式 3-26 最后一项的数值为 0。在标准条件下 ($T=298.15$ K), 吸附自由能公式则修正为:

$$\Delta G_{\text{OH}*}(U, \text{pH}) = \Delta G_{\text{OH}*} - U_{\text{SHE}} - 0.059 \cdot \text{pH} \quad (3-27)$$

$$\Delta G_{\text{O}*}(U, \text{pH}) = \Delta G_{\text{O}*} - 2U_{\text{SHE}} - 0.118 \cdot \text{pH} \quad (3-28)$$

$$\Delta G_{\text{OOH}*}(U, \text{pH}) = \Delta G_{\text{OOH}*} - 3U_{\text{SHE}} - 0.177 \cdot \text{pH} \quad (3-29)$$

$$\Delta G_{\text{Cl}*}(U, \text{pH}) = \Delta G_{\text{Cl}*} - U_{\text{SHE}} + 1.36 \quad (3-30)$$

$$\Delta G_{\text{OCl}*}(U, \text{pH}) = \Delta G_{\text{OCl}*} - 3U_{\text{SHE}} + 1.36 - 0.118\text{pH} \quad (3-31)$$

3.2.4 计算结果

有了上述的计算公式, 37 种 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 结构在 $U_{\text{SHE}}=0$ V 的条件下对 CER 两种路径反应中间体的吸附自由能计算结果如下表 3-4 和表 3-5 所示。

表 3-4 路径 I 反应中间体的吸附自由能 $\Delta G_{\text{Cl-I}*}(U_{\text{SHE}}=0$ V)

$\Delta G_{\text{Cl-I}*}(\text{eV})$	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
TMN_2O_2^s	-2.01	-	-	-	-	-	-	-
TMN_3O	-1.85	-1.37	-0.3	-0.57	0.28	0.62	1.01	-
TMN_4	-1.98	-1.3	-0.33	0.02	-0.2	0.56	1.325	-
TMN_3C	-1.98	-1.61	-0.56	-0.34	-0.72	0.44	0.97	-
TMN_2C_2^d	-1.61	-1.44	-	-	-	-	1.24	-
TMN_2C_2^l	-1.61	-1.38	-	-	-	0.57	1.18	1.16
TMN_2C_2^s	-1.63	-1.48	-	-	-0.15	0.27	1.19	0.94
TMC_3N	-1.55	-	-	-	-	-	-	-

表 3-5 路径 II 反应中间体的吸附自由能 $\Delta G_{\text{Cl-II}*}(\text{U}_{\text{SHE}}=0 \text{ V})$

$\Delta G_{\text{Cl-II}*}(\text{eV})$	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
TMN_2O_2^*	/	-	-	-	-	-	-	-
TMN_3O	/	/	2.54	/	1.8	1.41	1.332	-
TMN_4	/	/	2.62	2.08	1.76	1.13	0.59	-
TMN_3C	/	/	/	2.08	1.83	1.46	0.41	-
$\text{TMN}_2\text{C}_2^{\text{d}}$	2.11	/	-	-	-	-	0.91	-
$\text{TMN}_2\text{C}_2^{\text{l}}$	2.12	/	-	-	-	1.66	0.83	0.12
$\text{TMN}_2\text{C}_2^{\text{s}}$	2.11	/	-	-	1.87	1.56	0.9	0.31
TMC_3N	1.42	-	-	-	-	-	-	-

表中部分数据为“/”则代表该结构模型在吸附形成 OCI^* 中间体时不能稳定存在。

3.3 高活性析氯反应催化剂结构分析与筛选

3.3.1 活性火山图分析与筛选

根据 Sabatier 原理，催化剂对氯离子的吸附强度应保持在适当的范围，以实现最佳的 CER 活性。过强的吸附可能导致 Cl 中间体难以从活性位点脱离，从而降低反应速率，而过弱的吸附则可能使 Cl^- 无法有效吸附在活性位点，导致反应难以进行。基于这一原则，本节选取计算得到的两种关键反应中间体的吸附自由能作为描述符（表 3-4 和表 3-5），构建了 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 催化剂的活性火山图模型，如图 3-7 所示（其中部分结构对反应中间体的吸附自由能过负，已超出图示范围，故未在图中展示）。对于两种反应途径和不同 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 结构的反应中间体会产生不同的热力学过电位。在这里，对于不同结构选择导致最低热力学过电位的反应路径作为参考，以便更准确地评估催化剂在 CER 反应中的活性趋势（图中 Pathway I 和 II 表示上节机理分析中的 I 和 II）。

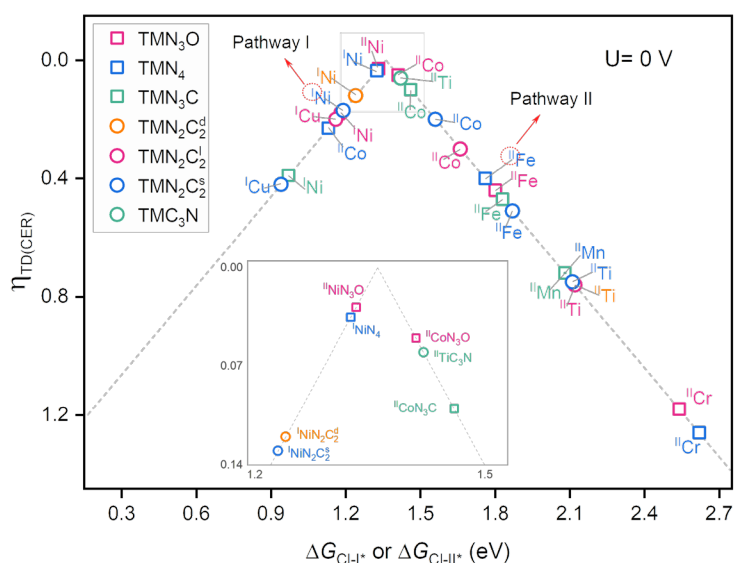


图 3-7 所有 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 结构的 CER 火山图

从图 3-7 中可以看出，在外加电位为 0 V 时，不同结构的反应中间体的吸附自由能越接近 1.36 eV，其 CER 的热力学过电位越接近 0。其中， NiN_3O 、 NiN_4 、 CoN_3O 、 TiC_3N 等结构几乎位于火山图的顶点。为了筛选最有潜力的 CER 催化剂，本文只关注热力学过电位最低的候选结构。火山图分析表明， NiN_3O 结构处于火山图的顶端，且其通过路径 II (O_{ot} 位点) 吸附氯离子来发生 CER。这说明该结构通过路径 II 在理论上催化 CER 具有优异的催化活性。此外，从图 3-7 和表 3-5 可知，该路径下 NiN_3O 中 O_{ot} 位点对氯离子的吸附自由能 $\Delta G_{\text{Cl-II}^*}$ 仅为 1.33 eV，对应的热力学过电位为 28 mV。这一结果表明， NiN_3O 结构在通过路径 II 催化 CER 具有极低的热力学能垒。具体结构优化显示，氯离子可以在 O_{ot} 位点稳定吸附形成关键中间体，如图 3-8 所示（银白色球为 Ni），进一步印证了其反应路径的可行性。鉴于 NiN_3O 结构在路径 II 中表现出稳定的低过电位特征，在本节中不再着重探讨该结构通过路径 I 发生 CER 时的能量变化。

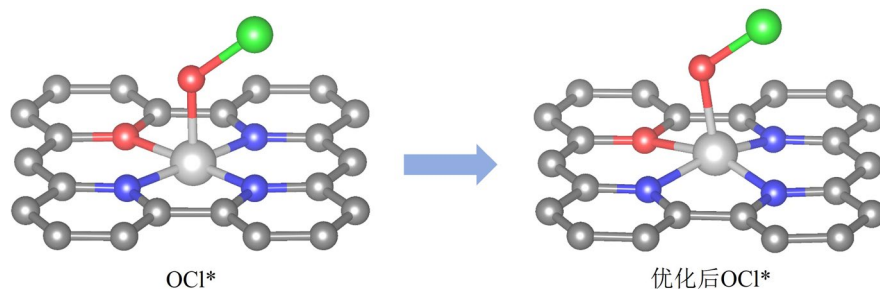


图 3-8 NiN_3O 吸附 OCl 物种的优化前后结构

3.3.2 最佳催化结构的确定

为了清晰地揭示 NiN_3O 结构在电催化反应过程中表面物种的热力学稳定性，深入理解其催化 CER 的反应机制，本节通过计算 NiN_3O 结构中心金属位点可能吸附物（即 $*$ 、 Cl^* 、 ClO^* 、 OH^* 、 O^* 和 OOH^* ）的吸附自由能（图 3-9（a）），提供了在施加电极电势 U 和 pH 值下热力学上最稳定的吸附物结构，并基于这些数据构建了 Pourbaix 图（图 3-9（b））。Pourbaix 图是一种电极电势 U 与溶液 pH 之间关系的热力学相图，它能够直观地反映催化剂表面在不同电势与 pH 条件下可能存在的最稳定结构或物种^[132,133]。此外，还绘制了 NiN_3O 结构在 CER 平衡电位下发生 OER 的台阶图（图 3-9（c））。

在 SHE 尺度下，CER 的平衡电位为 1.36 V，不随 pH 变化而改变，因此在 Pourbaix 图中体现为一条水平直线。然而，在阳极发生反应时，OER 通常作为竞争性副反应伴随 CER。与 CER 不同，OER 的平衡电位受 pH 影响明显，其起始电位在 SHE 尺度下为 1.23 V($\text{pH}=0$)，并以约 -59 mV/ pH 的斜率随 pH 增加而下降。因此，通过 Pourbaix 图可以有效区分催化剂表面不同的热力学稳定物

种及 CER 与 OER 竞争反应的边界条件，从而为催化剂结构优化及反应条件调控提供有价值的理论指导。在低电势与低 pH 条件下（图中空白区域）， NiN_3O 表面不发生显著的吸附反应，其在该区域结构热力学稳定。在偏碱性环境下，催化剂表面更容易形成 OER 的中间产物，如在 $U < 1.34 \text{ V}$ 以下的粉色区域， O^* 吸附结构为主导。进一步地，在 $\text{pH} > 9.2$ 和 $U > 1.34 \text{ V}$ 的紫色区域， HOO^* 吸附结构在能量上变得最优，表明在这种条件下 HOO^* 中间体已作为 OER 的前体状态。相较之下，在偏酸性的条件下， NiN_3O 的表面可以形成 Cl^* 和 OCl^* 的 CER 活性吸附结构。具体而言，随着电势升高，如黄色区域， NiN_3O 的金属中心极易在低电位（ $U > 1.05 \text{ V}$ ）开始吸附氯离子，形成强吸附的 Cl^* 中间体。这种强吸附会导致在 CER 电位（ $U = 1.36 \text{ V}$ ）下， Cl^* 中间体难以解吸释放，造成高达 0.35 V 的热力学过电位，表明 NiN_3O 结构不适合通过路径 I 进行 CER。在酸性至中性条件下，且电位接近 CER 平衡电位时，氯离子能够适度地吸附在 NiN_3O 上，并形成稳定的 OCl^* 中间体。此途径发生 CER 的热力学过电位仅为 28 mV ，展现出较佳的催化活性。

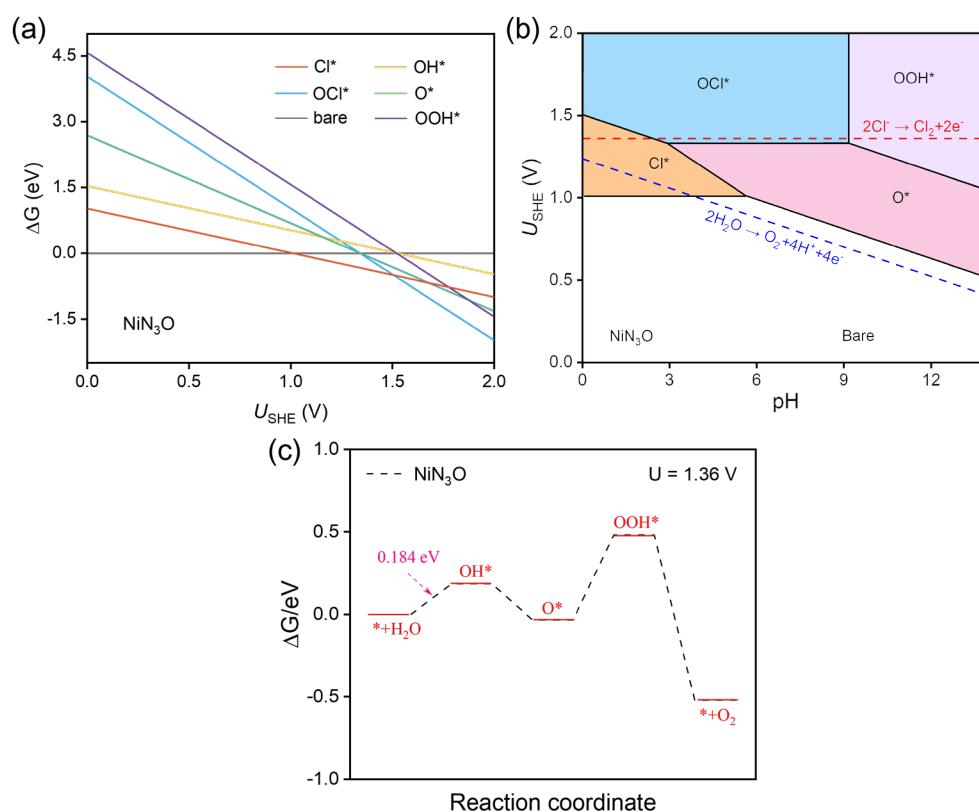


图 3-9 NiN_3O 结构的各吸附自由能和表面 Pourbaix 图

然而，形成 OCl^* 中间体需要 OER 的前体 O^* （即 O_{ot} 位点），这会使 CER 的发生不必要的步骤，导致转移电子的增加，从而降低反应过程中的动力学性能^[56]。如图 3-9（c）所示，在 1.36 V 的 CER 平衡电位下， O^* 的形成需要 OH^* 前体，但形成 OH^* 前体仍需要 0.184 V 的过电位。远高于上面计算的 CER 过电

位 28 mV。因此，可以直接采用具有轴向 O_{ot} 结构（图 3-10）的 NiN_3O-O 作为 CER 的催化结构，结合 O_{ot} 位点发生 CER 的低热力学过电位和双电子机制，可以使其动力学和热力学性能最大化。为了验证 NiN_3O-O 结构是否在热力学上存在可行性与稳定性，还计算了该结构的形成能和结合能，如表 3-5 所示。 NiN_3O-O 结构的形成能为负值，表明该物质的结构在热力学上是稳定的。此外 NiN_3O-O 的结合能为 -4.9 eV，小于 Ni 的原子内聚能，这进一步从理论上证实了 NiN_3O-O 结构作为 SACs 在催化 CER 具有较高的可行性。

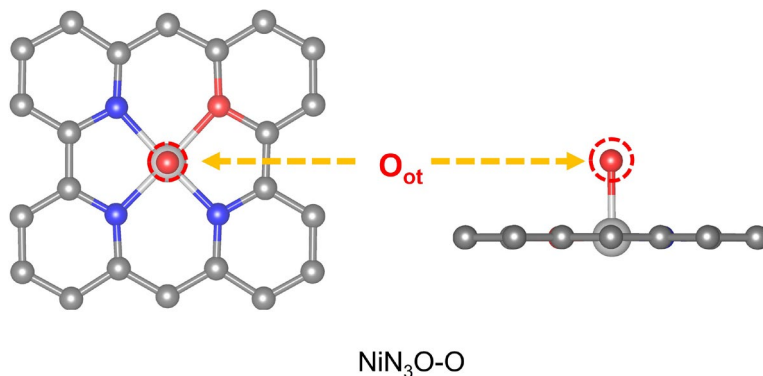


图 3-10 NiN_3O-O 的结构示意图

表 3-5 NiN_3O-O 结构的理论计算数据

催化剂结构	E_f	E_b	CER 热力学过电位	Ni 团簇的内聚能
NiN_3O-O	-2.0 eV	-4.9 eV	28 mV	-4.22 eV

最终，介于 NiN_3O-O 结构的热力学稳定性和其发生 CER 时的理论热力学过电位为 28 mV，确定该结构为 $TMO_xN_yC_z$ 中最佳的 CER 催化结构。

3.4 本章小结

本章围绕如何设计得到低成本、高活性的 CER 非贵金属 SACs，系统研究了 3d 过渡金属（Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu）在石墨烯基底上形成的 SACs 的稳定性与催化性能。通过改变其中心金属和配位环境构建了 104 种 SACs 结构，并基于形成能和结合能分析其稳定性，总计筛选得到 37 种稳定的 SACs 结构。随后，通过计算关键反应中间体的吸附自由能，构建催化活性火山图，筛选得出具有潜力的催化剂结构。最后，结合 Pourbaix 图和台阶图确定 NiN_3O-O 为最佳的 CER SACs 结构。本章得到的主要结论如下：

（1）对于所设计的 104 种不同的配位结构，其中 C 配位数越多(>2)，对应结构的形成能就越正，其热力学稳定性越差。而 N、O 掺杂配位对热力学稳定性具有一定提升作用；对于结合能方面，当 O 配位数>2 时，对应结构的结合能则会高于相应的金属原子内聚能，其结构稳定就越差。综合形成能和结合能分析，筛选得到 37 种具有良好稳定性的 SACs 结构，其中 N_3O 、 N_4 和 N_3C

等配位结构最为稳定，而 C_3N 、 C_4 、 O_3N 和 O_4 等配位结构的稳定性则是较差。

(2) 机理分析表明，不同的 $TMO_xN_yC_z$ 催化结构均可通过两种反应路径实现 CER 的发生，其中两条路径的反应中间体分别为 Cl^* 和 OCl^* 。两种路径对应的 CER 热力学过电位存在差异，但都遵循 Volmer-Heyrovsky 双电子机制。此外，催化活性火山图和结构优化分析表明， NiN_3O 位于火山图顶端，能够稳定形成 OCl^* 中间体，且通过路径 II 发生 CER 的热力学过电位仅为 28 mV，低于其他 $TMO_xN_yC_z$ 结构的过电位。

(3) Pourbaix 图和台阶图分析表明 NiN_3O 在酸性至中性条件下可以形成 OCl^* 活性吸附结构，其具有很高的催化性能。但其形成前体的仍然需要较高的能垒。考虑到动力学性能和最佳结构，进一步提出 NiN_3O-O 构型，其结构可以直接吸 Cl 促使发生 CER，避免了其他的电子转移，其热力学过电位同为 28 mV。另外计算表明， NiN_3O-O 的形成能和结合能均能表明其稳定性，是 $TMO_xN_yC_z$ 结构中最佳 CER 的单原子催化剂结构。

第 4 章 Ni 单原子催化剂的制备表征及其电催化性能的研究

基于第 3 章的 DFT 计算，系统研究了 8 种 3d 过渡金属在六边形碳基基底上的 104 种单原子结构，并通过稳定性分析、催化活性火山图和 Pourbaix 图筛选出 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 作为最优的 CER 催化结构。然而，理论计算得到的最优结构需要通过合理的实验方法进行合成，以验证其实际催化性能。炭黑(Carbon Black, CB)作为碳基载体，其与石墨烯一样均具有六边形蜂窝碳结构。此外，CB 不仅具有发达的孔隙结构和优异的导电性，还有丰富的表面缺陷位点，其可以通过氧化处理引入含氧官能团，为金属单原子的负载提供含氧的锚定位点^[134]。

为了在实验中能够合成具有 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 结构的 SACs，本章选用氧化炭黑(Oxidized Carbon Black, OCB)作为催化剂载体，采用水热法结合高温退火策略，成功合成了 $\text{NiN}_3\text{O-O}@OCB$ 催化剂。通过多种表征手段，全面分析催化剂材料的电子结构和成分组成，确认了 Ni 原子在 OCB 载体上的单原子分散状态，并验证其 Ni 原子周围的配位环境与理论计算结果一致。在电催化性能测试方面，采用电化学工作站协同旋转环盘电极设备，系统评估 $\text{NiN}_3\text{O-O}@OCB$ 催化剂在 CER 中的催化活性和选择性。最后，为了深入揭示催化机理，结合 DFT 计算分析 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 在 CER 过程中的关键反应路径、中间体吸附能及热力学过电位，探讨了其高活性和高选择性的内在机制。

4.1 催化剂制备与合成

4.1.1 炭黑的氧化处理

为构筑炭黑载体的氧配位结构，需通过氧化处理在其表面引入含氧官能团，从而在后续合成 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 的过程中提供稳定的 O 配位锚定点。首先，在分析天平上称取将 2 g 炭黑加入到 60 mL 的浓硝酸溶液中并搅拌 1 h。随后，将均匀的分散体转移到 100 mL 特氟龙不锈钢高压釜中，放入干燥箱中加热，然后在 120 °C 下进行水热反应 24 h。待反应釜自然冷却至室温后，将悬浮液过滤并用过量的去离子水洗涤，直到滤液的 pH 接近中性。之后收集固体，并在 80 °C 的烘箱中干燥过夜，收集得到黑色粉末即为 OCB。

4.1.2 $\text{NiN}_3\text{O-O}@OCB$ 催化剂的合成

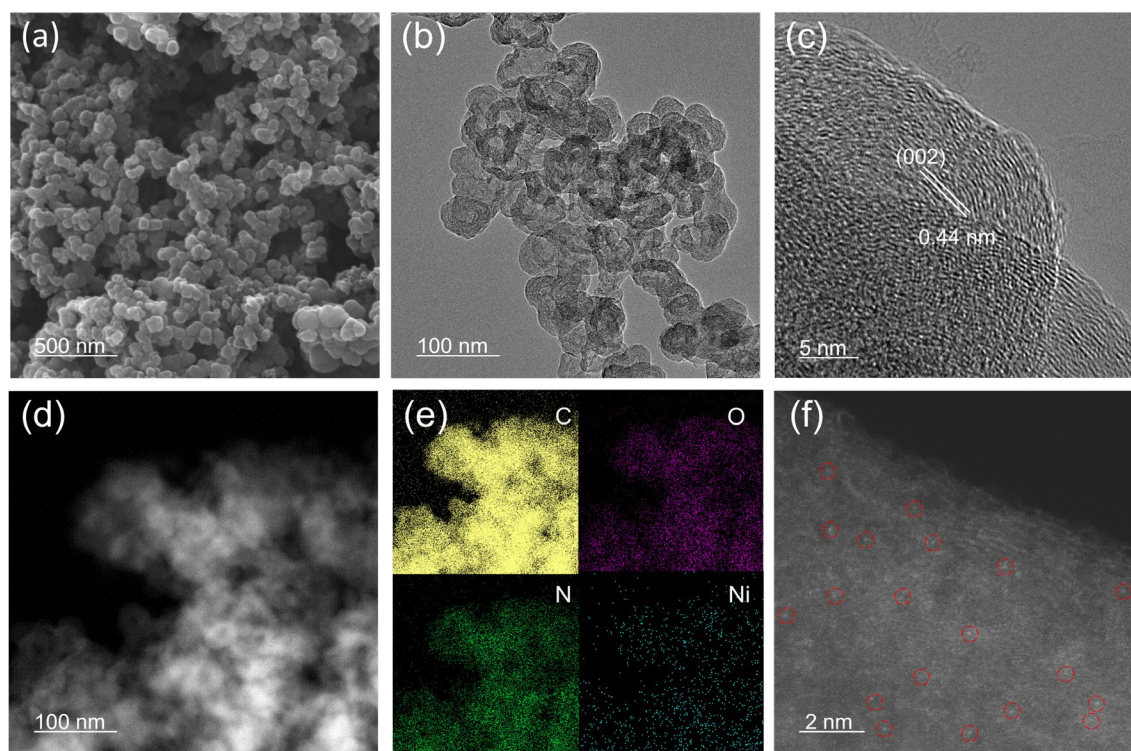
称取 120 mg OCB 加入到含有 10 mL 去离子水的烧杯中并搅拌 1 h。随后，

称取 220 mg 吡啶 2,5-二羧酸加入烧杯中并搅拌 1 h。之后再向烧杯中加入 38.38 mg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 搅拌 30 min 得到混合物溶液。将混合物溶液转移到特氟龙不锈钢高压釜中, 在 180 °C 下进行水热反应 6 h。待反应釜自然冷却至室温后, 通过离心收集固体并在 80 °C 的干燥箱中干燥过夜。最后, 将干燥后的产物放入管式炉中, 并在 0.1 L/min 的氮气 (99.999%) 气流保护下以 2 °C/min 的加热速率加热至 300 °C 并保持 1 h。在管式炉中冷却至室温后, 得到最终产品 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 。

4.2 表征结果分析

4.2.1 电镜形貌结构分析

利用 SEM 和 TEM 对催化剂的形貌和微观结构进行研究。从图 4-1 (a) 和 (b) 可以看出 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}/\text{OCB}$ 具有明确的球状结构, 表面覆盖着一层薄而复杂的三维纳米结构, 其纳米球形颗粒大小分布在 60-100 nm 之间。这与报道中 CB 的形貌一致^[135], 这说明催化剂制备过程不会改变原有 CB 形貌。此外, 如图 4-1 (c) 所示, 高分辨率 TEM 图像显示了 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 中充满着有序的晶格条纹(0.44 nm), 这归因于 CB 中石墨碳的(002)晶面。



(a) 500 nm 的 SEM 图像; (b) 100 nm 的 TEM 图像; (c) 5 nm 的 TEM 图像;
(d-e) $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 中各元素的映射 EDS 图; (f) AC HAADF-STEM 图像;

图 4-1 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 电镜拍摄图片

图 4-1 (d-e) 为样品中 C、O、N 和 Ni 元素的 EDS 映射图谱，可以看出四种元素分布较为均匀，其中 C 元素的分布最为密集，O 元素和 N 元素次之，最后 Ni 元素的分布最为分散。从 EDS 元素映射中未观察到明显的 Ni 金属纳米颗粒或团簇，这初步说明所制备的催化剂样品中极有可能形成了 Ni 单原子。为了更进一步分析催化剂样品的原子尺度微观形貌，采用可视化原子的 AC HAADF-STEM 对样品进行了表征观察。如图 4-1 (f) 所示，可以观察到 OCB 载体上分布了较多的白色亮点（图中用红色圆圈标记），考虑到 Ni 的原子序数 (Z) 远远高于 C、N 和 O 的原子序数，其白色亮点对应孤立的单个 Ni 原子，此外并未观测到大量白色亮点聚集处，这说明样品中不存在 Ni 金属纳米颗粒或团簇。这与 EDS 的观测结果一致，因此，证明制备方法可以实现 Ni 单原子催化剂的合成。

4.2.2 化学结构与成分含量分析

为了更好地理解 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 的结构特征，采用配备 $\text{Co K}\alpha$ 辐射的高功率 X 射线衍射仪和 DXR 拉曼光谱仪对 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 和载体 OCB 进行表征。图 4-2 (a) 展示了 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 和 OCB 的图谱，可发现 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 的 XRD 图谱和 OCB 的图谱高度一致。两者图谱均在 24.8° 和 43.4° 处观察到明显衍射峰，分别对应于石墨的 (002) 和 (100) 晶面。这表明 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 的合成并没有改变原有 OCB 的晶体结构。从图谱中可以观察到 (002) 晶面具有很高强度的衍射峰，表明样品具有较高的石墨化程度，这源于石墨化碳材料中高度有序的层状堆积结构对 (002) 晶面的显著贡献。这与图 4-1 (c) 观察到的结果一致。最后，在 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 的 XRD 图谱中没有观察到与金属 Ni 相关的衍射峰，这进一步表明催化剂样品材料中没有形成 Ni 团簇，这与图 4-1 (e-f) 中的电镜观察结果一致。

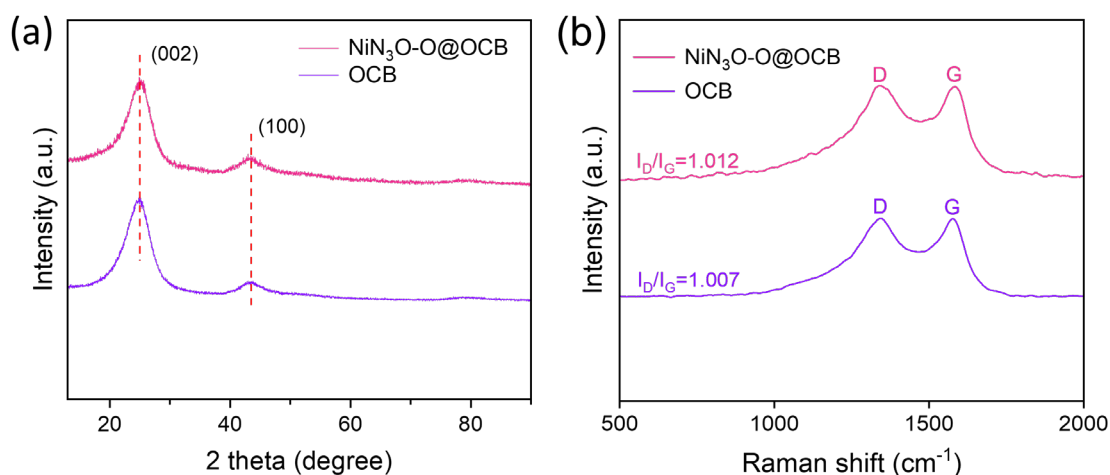
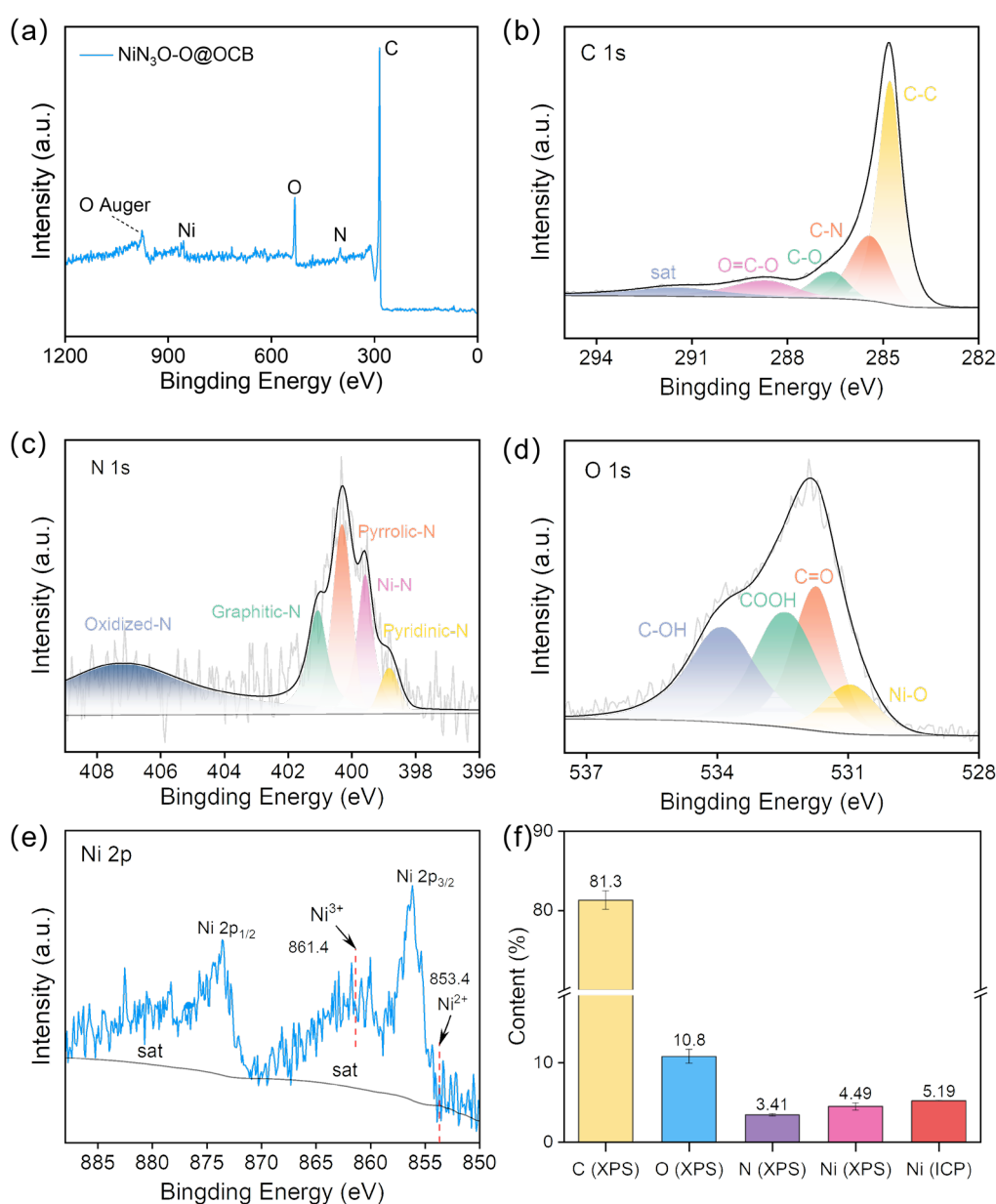


图 4-2 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 和 OCB 的图谱 (a) XRD 图谱；(b) 拉曼图谱

$\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 和 OCB 的拉曼光谱表征如图 4-2 (b) 所示, 结果显示 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 和 OCB 均在 1344 cm^{-1} 和 1581 cm^{-1} 处可以观察到具有代表性的石墨碳的 D 带和 G 带。其中 D 带反应了材料中的结构缺陷程度, G 带对应于 sp^2 杂化碳原子面内伸缩振动, 其代表了材料的石墨化程度。D 带与 G 带之间的比值大小可以直接反应的石墨化程度、晶格缺陷及电子结构特性。 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 的 I_D/I_G 为 1.012 略微高于 OCB 的 1.007。这说明 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 和 OCB 均具有较高的石墨化程度和晶格缺陷。这种增强可以引入新的活性位点, 提高催化材料表面上的活性位点密度同时可能改变了电子传输途径和表面电荷密度分布, 从而影响氧还原反应的电子转移步骤, 有利于 CER 反应中的电子传递和电荷转移。


 图 4-3 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 的 XPS 图谱以及成分含量

利用 XPS 进一步探讨了 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 表面的化学组成和键合类型。如图 4-3 (a) 所示, XPS 光谱组成分析证实材料中存在 Ni、O、N、C 元素, 且未检测到其他杂元素。如图 4-3 (b) 所示, C 1s 光谱可以拟合为四种类型: 284.8、285.5、286.6 和 288.7 eV, 分别对应于 C=C、C-N、C-O 和 O=C-C。这说明在碳载体中成功掺入了 N 和 O。N 1s 光谱 (图 4-3 (c)) 可以拟合为五种类型: 398.8、399.6、400.3、401 和 407.1 eV, 分别对应于吡啶 N、Ni-N、吡咯 N、石墨 N 和 N-O。其中吡啶 N 和 Ni-N 的出现表明合成的催化剂中具有和理论结构相同的双空位 Ni-N 结构单元。而图 4-3 (d) 中的 O 1s 光谱分为四个特征峰, 分别归属于 Ni-O(531 eV、C-O(531.7 eV)、-COOH(532.5 eV)和 C-OH(533.9 eV)。Ni-O 特征峰表明金属 Ni 和 O 物种之间存在配位结构。N 1s 和 O 1s 光谱分峰的结果证明了所制备催化剂中存在金属 Ni 的 N、O 配位。最后, Ni 2p 精细谱如图 4-3(e)所示, Ni 2p 的主要峰值位于 $\text{Ni}^{2+} 2p_{3/2}$ (853.4 eV)和 $\text{Ni}^{3+} 2p_{3/2}$ (641.4 eV)之间, 此外并没有观察到特征 Ni^0 的金属物种。电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 定量测量表明, 样品中的 Ni 含量约为 5.17 wt% (表 4-1)。该值与 XPS 测量值 4.49 wt%基本一致 (图 4-3 (f))。此外, $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 中 C、O 和 N 的平均含量分别为 81.3wt%、10.8wt%和 3.41wt%。

 表 4-1 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 的 ICP-OES 数据

重量(g)	容积瓶容积(mL)	测试元素	稀释因子	样本元素含量(wt%)
0.0646	50	Ni	10	5.17

4.2.3 微观结构与配位环境分析

为了确定催化剂材料的精确结构, 本节通过用 X 射线吸收近边结构 (XANES)和扩展 x 射线吸收精细结构(EXAFS)研究了 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 在原子水平上的电子价态和配位环境, 作为对比还分析了 NiO 和 Ni 箔。如图 4-4 (a) 所示, $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 的吸收边位置略高于 NiO, 说明孤立的单个 Ni 原子的价态呈现正电荷, 且 Ni 在 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 中的价态略高于 Ni^{2+} , 这与 XPS 中 Ni 2p 谱图结果一致。这可能归因于 Ni 单原子与载体 OCB 上的 N、O 原子发生相互作用, 电子云密度下降, 导致 Ni 带部分正电。此外, 傅里叶变换 k^2 加权 EXAFS(FT-EXAFS)可以分析 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 在原子水平上的几何信息。如图 4-4 (b) 所示, 光谱中 Ni 箔在 2.08 Å 处显示出一个峰值, 这可归因于 Ni-Ni 键。NiO 光谱显示出两个主要峰, 其中位于 1.69 Å 处归因于 Ni-O 键, 而 2.64 Å 处归因于 Ni-Ni 键。然而, $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 的 FT-EXAFS 光谱仅在 1.56 Å 附近出现一个峰, 该峰不同于氧化物中典型的 Ni-O 键峰, 这是可能由于 Ni-N 键的存在引起了键峰位置的变动, 因此该峰可能归因于第一壳 Ni-O 和 Ni-N 的配位

散射。此外，在 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 的光谱中没有出现相应位置的 Ni-Ni 峰，这证实了催化剂材料中 Ni 原子的分散性质。

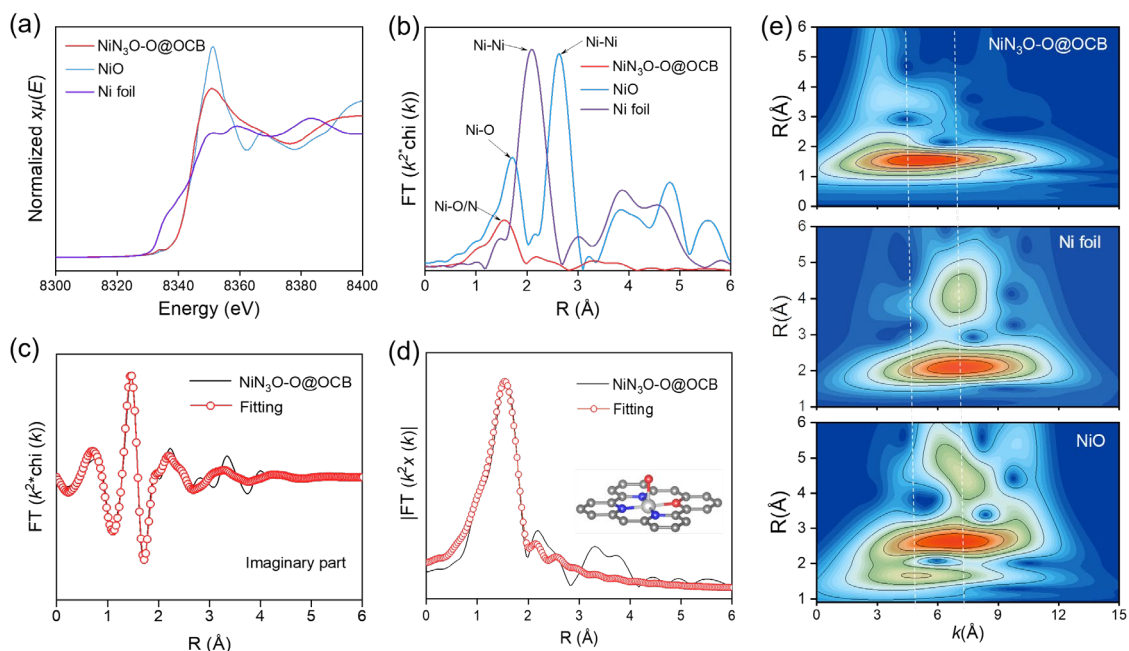


图 4-4 化学状态及原子配位环境图；(a-b) $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 、NiO 和 Ni 箔在 Ni k 边的归一化的 XANES 和 k^2 -weight FT-EXAFS 曲线；(c-d) $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 和 Ni 箔的 Ni-k 边 EXAFS 拟合；(e) $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 、NiO 和 Ni 箔的 WT-EXAFS 图。

随后，利用 EXAFS 曲线的最小二乘拟合方法确定了 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 中详细的配位情况。图 4-4 (c) 和 (d) 分别为 R 空间拟合和基于模型的 EXAFS 拟合，相应的拟合参数详见表 4-2。拟合结果清楚地表明，Ni-N 和 Ni-O 的配位数分别为 2.8 和 1.8，拟合曲线与前一章所得到理论结构模型呈现显著的一致性，证明了 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 结构的存在。这表明所制备催化剂材料中一个 Ni 原子与 3 个 N 原子和 2 个 O 原子配位。此外，为了确定后向散射原子在 R 空间和 K 空间中的原子排列，对 EXAFS 光谱进行了小波变换(WT)分析。如图 4-6 (e) 所示， $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 的 WT 等值线图中在约 $5.3 \text{ \AA}^{-1}$ 处的显示拥有最大的震荡强度，这归因于 Ni-O/N 的贡献。此外，与 Ni 箔的 WT 信号相比，Ni 箔对应的 Ni-Ni 键最强震荡强度 ($7.2 \text{ \AA}^{-1}$) 所处的位置要大一些。以上结果进一步证明了 Ni 单原子与 N 和 O 两种原子同时配位，其中离散的 Ni 原子被 N 和 O 原子固定。

表 4-2 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 与 Ni 箔的 EXAFS 拟合参数

Sample	Scattering path	R (Å)	C.N.	$\sigma^2 (\text{\AA}^2)$	ΔE_0 (eV)	R-factor
Ni foil	Ni-Ni	2.48	12	0.006	-4.6	0.005
$\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$	Ni-N	2.01	2.8	0.006	-7.1	0.007
	Ni-O	2.09	1.8	0.006	-7.1	

R (Å): 原子间距; CN: 配位数; $\sigma^2 (\text{\AA}^2)$: 均方相对位移; ΔE_0 (eV): 内势校正; R-factor: 拟合度

4.3 NiN₃O-O@OCB 电催化 CER 的实验研究

4.3.1 CER 活性与 Cl₂ 选择率

为了评估 NiN₃O-O@OCB 电催化 CER 的性能, 采用 RRDE 装置和 H 型电解槽对其进行了实验。此外, 将商用 DSA 和载体 OCB 作为对照组作为参考。采用 LSV 记录了 NiN₃O-O@OCB、商用 DSA 和 OCB 的极化曲线。除另有规定, 本章, 所有性能试验均在 N₂ 饱和的 1M NaCl(0.1 M H₂SO₄)溶液中进行。在扫描速率为 10 mV/s 和电极转速为 1600 rpm 的条件下, 获得了 NiN₃O-O@OCB 和 OCB 在溶液中的极化曲线。DSA 的极化曲线则是在转子转速为 300 rpm 的 H 型电解槽中测得。如图 4-5 (a) 所示, NiN₃O-O@OCB 的极化曲线在达到 CER 的平衡电位 E_{CER} 后急剧上升。其起始电位 (E_{onset}) 仅为 1.36 V (定义为电流密度达到 3 mA/cm² 所需的电位), 低于商用 DSA 的 1.38 V 和载体 OCB 的 1.44 V。这表明与 DSA 和 OCB 相比 NiN₃O-O@OCB 具有更优异的 CER 反应动力学。此外, 根据 NiN₃O-O@OCB 和 OCB 的极化曲线幅度可知, NiN₃O-O@OCB 的活性来源归因于催化剂中单原子结构, 而不是碳基载体。另一方面, 电流密度达到 10 mA/cm² 的所需的过电位是评估 CER 活性的重要参数。在电流密度为 10 mA/cm² 时, NiN₃O-O@OCB、DSA 和 OCB 的过电位分别为 75 mV、91.3 mV 和 170.2 mV, 其中 NiN₃O-O@OCB 所测得过电位与理论计算结果相非常接近。这证明了本文第三章通过 DFT 计算得出模型结果的可靠性, 其配位结构调控策略可有效指导高性能 CER 催化剂的设计。此外, NiN₃O-O@OCB 极低的 CER 过电位也证明了所制备的非贵金属碳基 SACs 的催化活性优于之前报道的大多数贵金属氧化物的 CER 催化剂 (具体数据见附表 1)。

从极化曲线得到的 Tafel 图进一步验证了 NiN₃O-O@OCB 在 CER 方面的卓越动力学性能。如图 4-5(b) 所示, 在过电位 25 到 75 mV 范围内, NiN₃O-O@OCB 的 Tafel 斜率为 54.6 mV/dec, 低于 DSA 的 64 mV/dec, 说明与 DSA 相比, CER 在 NiN₃O-O@OCB 上进行得更快。这可能归因于 NiN₃O-O@OCB 独特配位结构和原子级分散活性位点对反应动力学具有优化作用。此外, Tafel 斜率为 54.6 mV/dec, 表明 NiN₃O-O@OCB 上的 CER 可能遵循 Volmer-Heyrovsky 机制, 这与 DFT 筛选计算逻辑一致^[136,137]。NiN₃O-O@OCB 的 TOF 值是根据负载的 Ni 原子数计算的。如图 4-5 (c), 在过电位为 100 mV 时, 催化剂的 TOF 为 0.51 s⁻¹, 这比之前报道的催化剂要高^[45,48,138,139]。这可能归因于高表面积和丰富孔隙结构的材料通常有助于提高反应物质与催化剂之间的接触面积; 其次, 金属 Ni 以原子形式分散在 OCB 载体上, 提供了更多的活性位点, 这使得单原子催化

剂具有更高的金属利用率，在催化过程中展现出显著优于传统催化剂的性能。

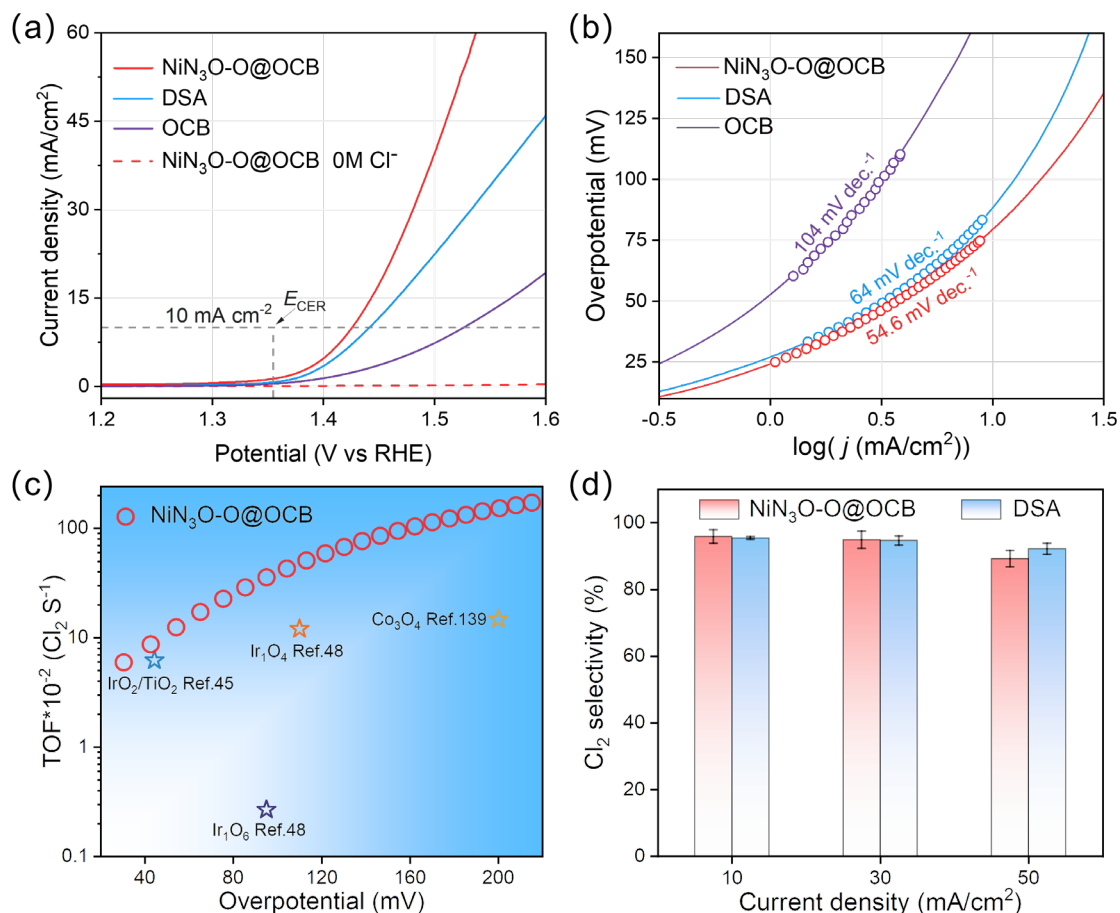


图 4-5 (a) LSV 极化曲线图; (b) Tafel 曲线图; (c) TOF 图; (d) Cl_2 选择率图

在电解脱氯的实验中，阳极 CER 与 OER 作为竞争反应共存。由于 OER 的标准平衡电位($E_{\text{OER}}=1.23 \text{ V vs RHE}$)低于 CER($E_{\text{CER}}=1.36 \text{ V vs RHE}$)。OER 在热力学上更易优先发生，导致 Cl_2 生成的法拉第效率降低。因此优异的 CER 催化剂 Cl_2 的选择性能也是至关重要的一个指标。图 4-5 (a) 中红色短划线是 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 在没有 NaCl 的情况下的极化曲线，可以看到并没有明显的电流信号，说明在盘电极上观察到的电流信号来自 CER 而不是 OER。此外，在极化曲线这个电位范围内，也可以通过 Pt 环的还原电流来确认 Cl_2 的生成。如图 4-6 所示，Pt 环的还原电位固定在 0.95 V ，可以观察到随着盘电流的升高，环电流也同步升高，这初步证明了 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 的高选择性。为了确定具体的数值大小，采用碘滴定法测定了 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 和 DSA 在不同电流密度下的选择性。如图 4-5 (d) 所示，在电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时， $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 的选择率最高，其数值为 95.8% ，与 DSA 的 95.4% 的选择率几乎相同。随着电流密度的上升，两者选择率均有下降，在电流密度为 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时， $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 的 Cl_2 选择率降至 89.8% 。考虑到上图 4-5 (a) 中在没有 NaCl 的条件下，即使相同的电位下也没有发现明显的电流。因此， $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$

在高电流密度下选择率的降低可归因于生成的 Cl_2 在更高的电位被进一步氧化成氯化物。

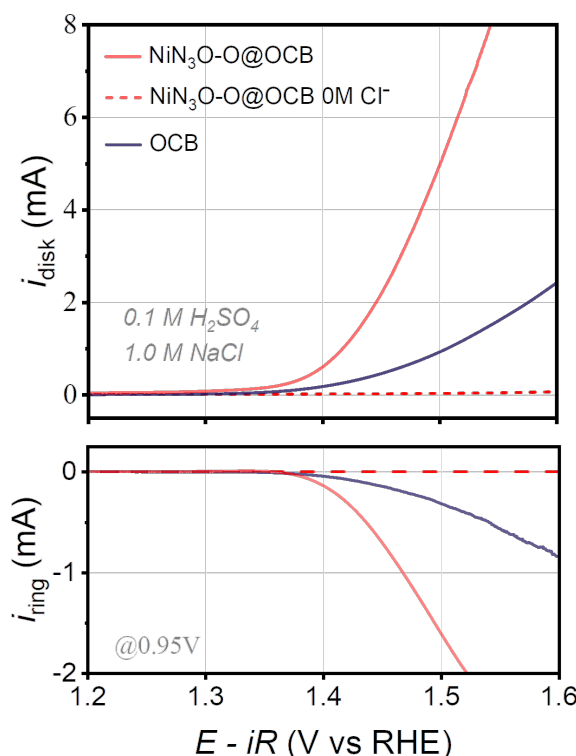


图 4-6 LSV 测试中盘电流和环电流曲线

4.3.2 电化学活性面积和成本分析

在没有发生氧化还原反应的情况下,通过 CV 在 0.95~1.05 V 电位区间内进行扫描,以测定材料的电化学双层电容(Double-Layer Capacitor, Cdl),并据此计与其正相关的 ECSA。图 4-7 (a-c) 是 DSA、OCB 和 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 分别在 6-100 mV/s 的不同扫描速率下 CV 曲线。由图可见,不同材料的电流密度区间表现存在明显差异,其中 DSA 的阴、阳极电流密度区间最大,其次为 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$,最后是 OCB。此外,通过绘制固定电位下阳、阴极扫描电流密度差的一半($\Delta j/2$)与扫描速率的关系图,并拟合其斜率以获得 Cdl ,进而通过公式(2-19)计算得到 ECSA,如图 4-7(d-e)所示。 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 的 Cdl 和 ECSA 分别为 7.2 mF/cm^2 和 180 cm^2 ,高于 OCB 的 3.4 mF/cm^2 和 85 cm^2 ,但低于商用 DSA 的 13.9 mF/cm^2 和 347 mF cm^2 。这可能归因于 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 中的金属原子级分散特性提升了单位面积上的有效活性位点密度,但可能受到载体 OCB 本身比表面积有限及其所能负载的活性位点数量的制约,导致 Cdl 和 ECSA 的数值不如 DSA。此外值得注意的是, $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 与 DSA 在 ECSA 数值上的差异与图 4-5 (a) 所示的极化曲线趋势并不一致。尽管 ECSA 较低, $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 在相同条件下仍表现出更高的电流密度。这一现象表明,

$\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 具有更优异的本征催化活性，其性能优势并非仅源于活性面积的增加，而是得益于其独特的单原子结构和电子环境调控能力，从而进一步凸显了该催化剂在 CER 中的应用潜力。

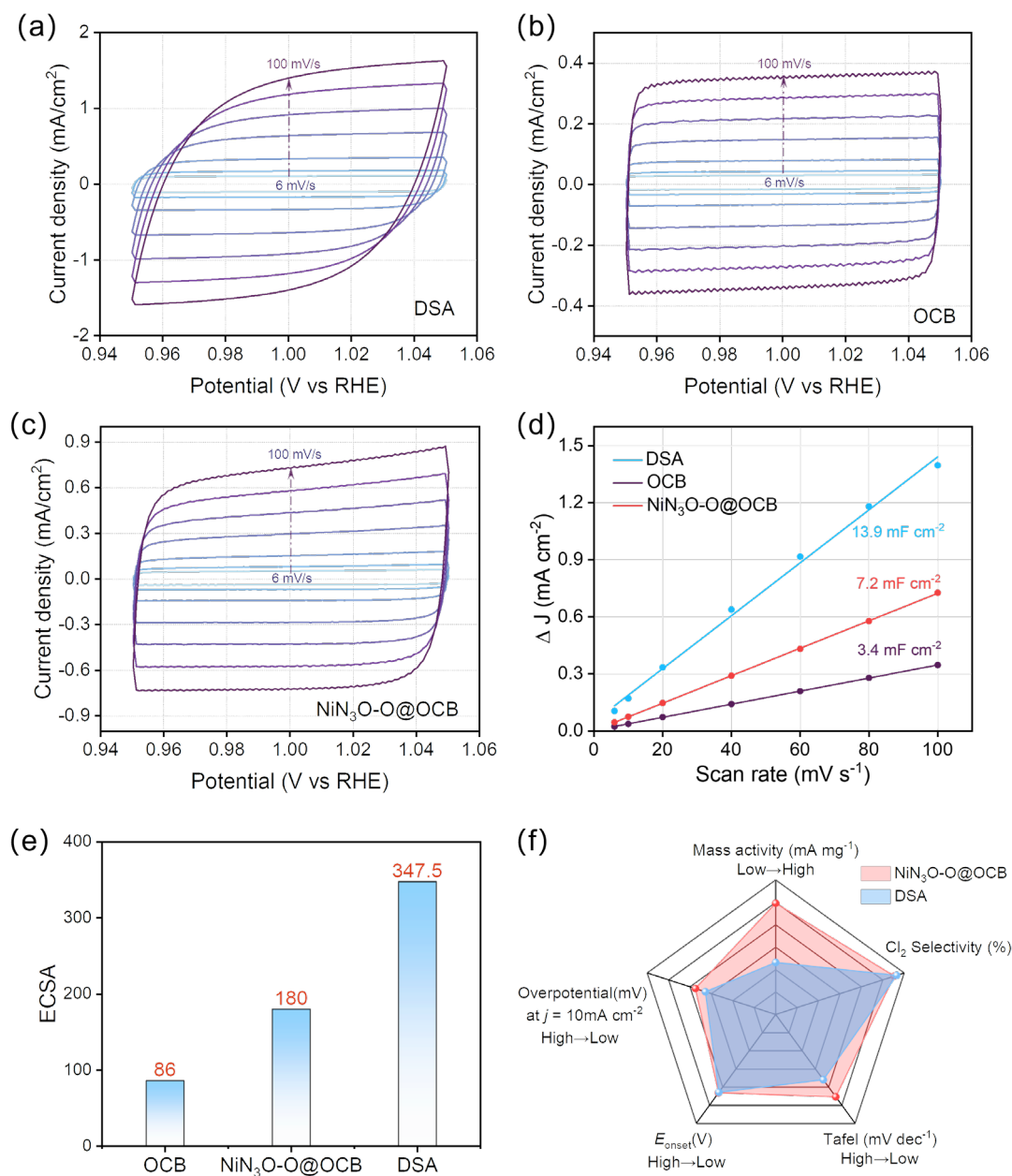


图 4-7 电化学活性表面积与性能雷达图

为了综合对比所制备的单原子催化剂与商业 DSA 的性能，本节还进一步计算了质量活性，并以雷达图的形式展示（如图 4-7（f））。 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 的整体催化性能要优于商业 DSA，与其他之前报道的一些 DSA 电极性能的对比也是如此，具体数据见表 4-3。此外，为了评估催化剂的经济性，本节对制备材料的成本进行了分析，具体结果如表 4-4 所示。 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 单原子催化

剂的计算成本仅为 DSA 电极中 RuO_2 和 IrO_2 催化剂市场价格的 3% 左右。综上所述， $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 以其优异的性能和低廉的成本显示出巨大的实际应用潜力。

表 4-3 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 与先前报道的商业 DSA 的 CER 性能和实验条件的比较

催化剂	过电位 @10mA/cm ²	CER 的实验条件	Cl_2 的选择率	参考文献
$\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$	75mV	1M NaCl, pH=0.9, 25°C	95.8%@10mA/cm ²	本文工作
商业 DSA, Ru-Ti-Ir/Ti (苏州舒尔泰公司)	91.3mV	1M NaCl, pH=0.9, 25°C	95.4%@10mA/cm ²	本文工作
商业 DSA, Ru-Ti-Ir/Ti (韩国 Siontech 公司)	105mV	1M NaCl, pH=1, 25°C	95%@10mA/cm ²	[57]
商业 DSA, Ru-Ti-Ir/Ti (德国 Covestro 公司)	90mV	1M NaCl, pH=3, 25°C	NA	[56]
商业 DSA, Ru-Ti-Ir/Ti (苏州舒尔泰公司)	95.8mV	4M NaCl, pH=2, 25°C	80.1%@10mA/cm ²	[48]
商业 DSA, Ru-Ti-Ir/Ti (苏州舒尔泰公司)	105mV	5M NaCl, pH=2, 25°C	97.2%@10mA/cm ²	[58]

表 4-4 催化剂的计算成本预估

催化剂	主要材料	价格 (元)
RuO_2 和 IrO_2 涂层(DSA)	RuO_2 和 IrO_2	2389/g (RuO_2)
		2671/g (IrO_2)
$\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$	吡啶 2,5-二羧酸、硝酸镍和炭黑	82/g

4.4 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 电催化析氯反应的理论研究

有了上节的实验研究，为了进一步阐明 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 的反应机理和高选择性，本节进行了更详细的 DFT 理论计算。

4.4.1 反应机理后续分析

上一章的计算表明， $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 轴向结构中的 O_{ot} 位点可以通过 path I 吸附 Cl ，从而导致 CER 反应。然而，考虑到 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 独特的结构，CER 也可能发生在 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 的底部金属 Ni 位点（以下简称 $\text{NiN}_3\text{O-O}'$ ，其中金属 Ni 作为催化剂活性位点），如图 4-8（a）所示。此外，为了与 DSA 催化剂进行对比，还构建了金红石 $\text{RuO}_2(110)$ 表面的模型，如图 4-8（b），其中红色小球代表 O 原子，其中包括两种类型的 Ru 位：一种是饱和配位的桥接钉位(Ru_{bri})，另一种是五配位的不饱和钉位(Ru_{cus})^[140,141]。以往的研究表明，对于典型的金红石

$\text{RuO}_2(110)$ 结构, CER 过程最有可能是通过 Cl 吸附到 Ru_{cus} 原子的 O_{ot} 位点上^[136,142], 从而形成 OCl^* 结构, 如图 4-8 (c) 所示。因此, 本章小节构建了在 CER 条件下 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 、 $\text{NiN}_3\text{O-O'}$ 和 $\text{RuO}_2(110)$ 的可能吸附结构。

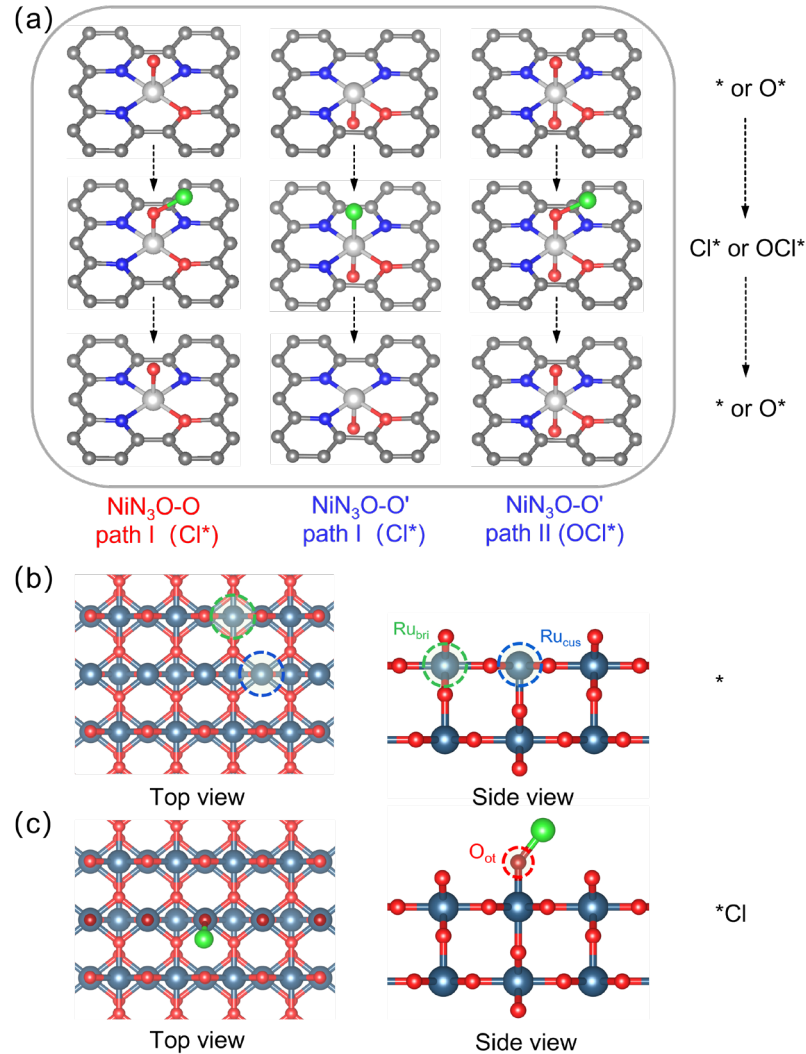


图 4-8 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 可能发生 CER 的反应路径和 $\text{RuO}_2(110)$ 相关的结构模型

在电势 $U=0\text{ V}$ 和 $U=1.36\text{ V}$ 条件下, 通过 DFT 计算了可能的吸附物种 (Cl^* 和 OCl^*) 在 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 、 $\text{NiN}_3\text{O-O'}$ 和 $\text{RuO}_2(110)$ 上的吉布斯自由能变化, 计算结果如图 4-9 (a-b) 所示。在 $U=0\text{ V}$ 的条件下, $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 、 $\text{NiN}_3\text{O-O'}$ 和 $\text{RuO}_2(110)$ 三者对 CER 中间体 (Cl^* 和 OCl^*) 的吸附自由能均大于 0 eV 。这表明在未施加电势时, $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 、 $\text{NiN}_3\text{O-O'}$ 和 $\text{RuO}_2(110)$ 无法自发吸附 CER 中间体物种, 反应无法发生, 这与实验现象一致。在 CER 的平衡电位 $U=1.36\text{ V}$ 条件下, $\text{NiN}_3\text{O-O'}$ 通过途径 I 吸附 Cl 物种的第一步 ($^+\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^* + \text{e}^-$) 的吉布斯自由能变化最高, 其数值 $\Delta G_{\text{Cl-I}^*}=0.53\text{ eV}$ 。这说明 $\text{NiN}_3\text{O-O'}$ 底部金属 Ni 活性位点吸附 Cl 还需要更高的电位, 其热力学过电位高达 0.53 V 。此外, $\text{NiN}_3\text{O-O'}$ 底部金属 Ni 位点通过途径 II (OCl^*) 对 Cl 物种的吸附吉布斯自由能 ($\Delta G_{\text{Cl-II}}$) 为 -0.52 eV , 较路径 I 显示

出热力学上的优势。然而，过强的吸附作用会导致 Cl_2 解吸能垒高达 0.52eV 。相反， $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 通过路径 I(Cl^*)表现出非常平衡的吉布斯自由能变化，其吸附所产生的自由能 $\Delta G_{\text{Cl-I}^*}$ 仅为 -0.028 eV 。较小的吉布斯自由能变化很容易吸附 Cl 物种并与电解质中的另一个 Cl^- 重新结合形成 Cl_2 。因此， $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 通过 Cl^* 途径生成 CER 的热力学过电位为 28 mV ，显著低于 $\text{NiN}_3\text{O-O'}$ 上 Cl^* 途径和 OCl^* 途径生成 CER 的热力学过电位 (0.53 V 和 0.52 V)。这表明轴向 O_{ot} 配位的引入有效优化了 Cl 中间体的吸附-脱附行为。上述计算结果证明了 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 通过轴向 O_{ot} 吸附 Cl 物种是最有可能发生 CER 的途径。另外， $\text{RuO}_2(110)$ 通过途径 II (OCl^*) 吸附 Cl 物种的吉布斯自由能 $\Delta G_{\text{Cl-II}^*} = -0.34\text{ eV}$ ，这与其他文献的计算结果一致^[50,55]。这说明 $\text{RuO}_2(110)$ 催化的 CER 的能耗高于 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 。这与上小节中的实验结果是一致的。

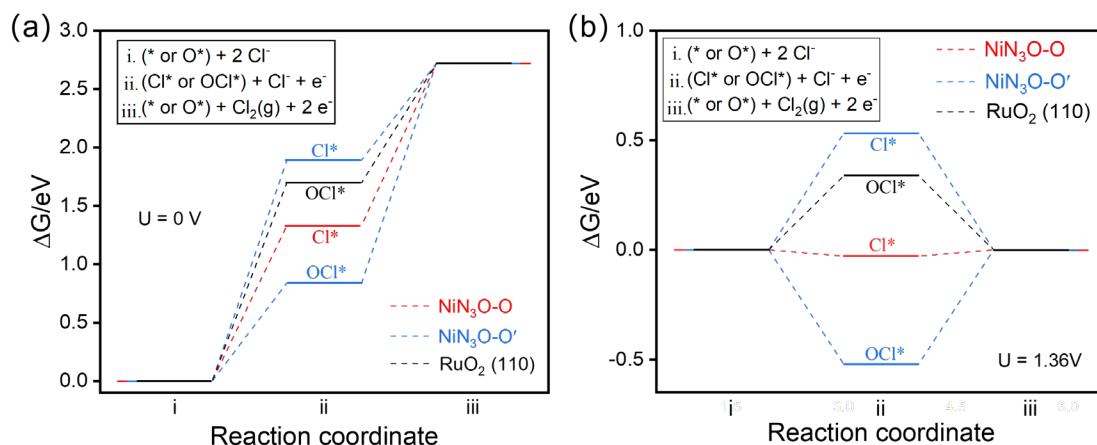


图 4-9 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 、 $\text{NiN}_3\text{O-O'}$ 和 $\text{RuO}_2(110)$ 有关 CER 吸附物种的吉布斯自由能变化

4.4.2 高选择率机制分析

先前的研究表明，在 $\text{RuO}_2(110)$ 的 Ru_{cus} 位点形成的 O_{ot} 中间体在诱导 CER 的同时也能触发副反应 OER^[131,143]。类似地， $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 中的 O_{ot} 位点也可能作为 O^* 前体引发副反应 OER 的发生，从而降低 CER 选择性。为了评估 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 对 CER 的选择性，本小节构建了 OER 条件下 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 、 $\text{NiN}_3\text{O-O'}$ 和 $\text{RuO}_2(110)$ 的吸附结构模型 (OH^* 、 O^* 和 OOH^*) 如图 4-10 所示。另外，在 $U=1.23\text{ V}$ (OER 平衡电位) 的条件下，计算了 OER 过程中的吉布斯自由能变化图。如图 4-11 所示， $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 中的 O_{ot} 位点作为 O^* 前体，只需吸附 OH^* 和解吸 O_2 即可完成 OER 过程，之后结构恢复为 NiN_3O 。这说明通过 O_{ot} 发生的 OER 会导致催化剂结构破坏。电位决定步骤(Potential Determining Step, PDS)是电化学反应中最耗能的一步，它决定了整个反应的能耗高低和是否能够发生。在这之中 OH^* 的形成被定义为 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 的顶部 O_{ot} 位点和底部 Ni 位点的 PDS，对应的热力学过

电位分别为 0.64 V 和 1.08 V。如此高的 OER 过电位表明 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 的顶部 O_{ot} 位点和底部 Ni 位点对 OER 基本没有活性。相比之下, $\text{RuO}_2(110)$ 的 PDS 是 *OOH 的形成, 热力学过电位为 0.59 V, 其 OER 热力学过电位要低于 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 。

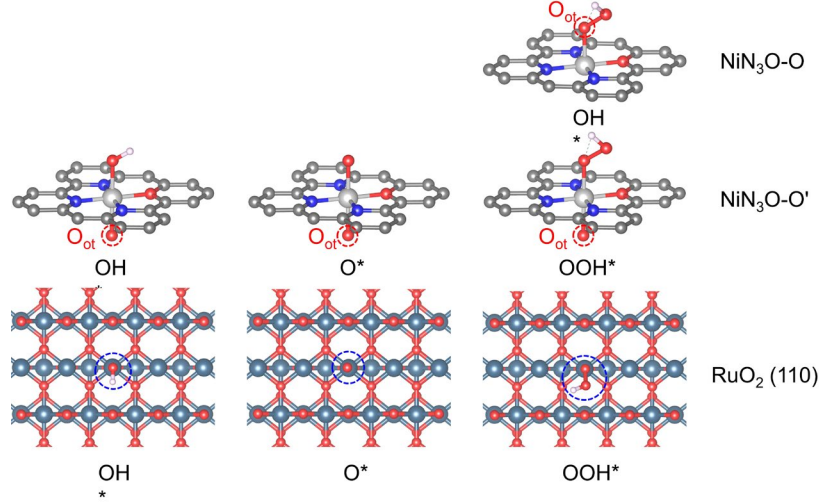


图 4-10 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 、 $\text{NiN}_3\text{O-O'}$ 和 $\text{RuO}_2(110)$ 吸附 OER 反应中间体的结构建模

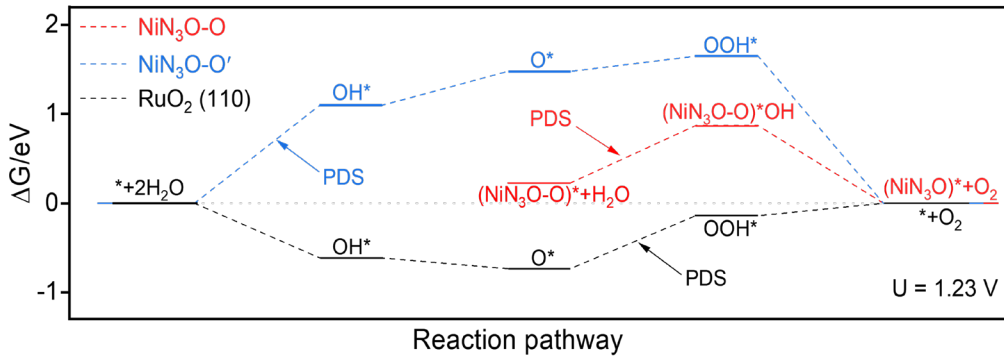


图 4-11 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 、 $\text{NiN}_3\text{O-O'}$ 和 $\text{RuO}_2(110)$ 有关 OER 吸附物种的吉布斯自由能变化

为了进一步定量评价 CER 的选择性, 本节还计算了 OER 和 CER 之间的热力学过电位差, 定义为:

$$\Delta\eta_{\text{selectivity}} = \eta_{\text{td(OER)}} - \eta_{\text{td(CER)}} - 0.13 \quad (4-1)$$

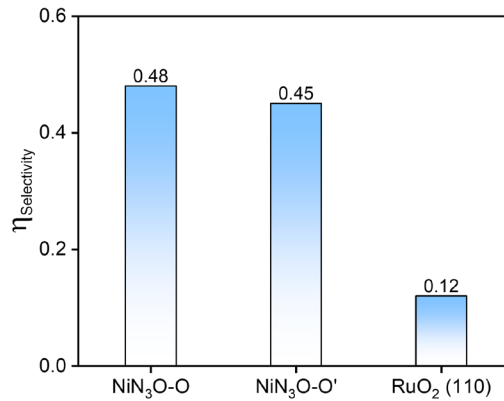


图 4-12 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 、 $\text{NiN}_3\text{O-O'}$ 和 $\text{RuO}_2(110)$ 上的 CER 和 OER 过程进行选择分析

该数值越大,表明催化剂对 CER 的选择性越高。如图 4-12 所示, $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}$ 的电位差值为 0.48 V, 高于 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}'$ 的 0.45 V。这表明 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}$ 通过其 O_{ot} 位点对 CER 表现出更强的选择性。相比之下, $\text{RuO}_2(110)$ 的电位差值仅为 0.12, 这说明, 这表明 $\text{RuO}_2(110)$ 和金属氧化物类催化剂几乎不可能达到 100% 的 CER 选择性, 这一结论与以往文献的结果一致^[58]。

4.5 本章小结

综上所述, 本章节以 OCB 为载体, 通过水热法和高温退火法成功合成了 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 催化剂。通过 SEM、TEM、HAADF-STEM、Raman、XRD、XPS 和 XAFS 等手段表征了催化剂的微观形貌、化学成分、原子局域环境以及电子结构信息。其次, 通过电化学工作站和旋转环盘电极系统评估了 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 催化剂 CER 活性及选择性。最后通过深入的 DFT 理论计算揭示 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 高活性和高选择性的内在原因。本章主要结论如下:

(1) SEM 和 TEM 表征显示催化剂材料呈现球形纳米球形结构, 无明显金属 Ni 团簇或金属颗粒聚集; HAADF-STEM 证实了金属 Ni 以单原子形式稳定分散在 OCB 载体表面; Raman 和 XRD 分析证实催化剂具有高石墨化程度, 这有利于提高催化剂的导电性和稳定性; XPS 和 XAFS 分析表明研究表明, 催化剂材料中不存在 Ni-Ni 键, Ni 主要与 N/O 成键。此外, 催化剂材料 Ni-k 边 EXAFS 拟合显示其配位环境与计算模型基本一致, 这证明了 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}$ SACs 的成功合成。

(2) 电催化性能测试结果表明, $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 在 CER 反应中展现出卓越的催化活性和选择性。其起始电位为 1.36 V, 在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的过电位仅为 75 mV, Tafel 斜率为 54.6 mV/dec, 均优于商用 DSA 电极, 表明其具有更优越的催化活性和动力学性能; 此外, 在 100 mV 过电位条件下, $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 的 TOF 达到 0.51 s^{-1} , 显著高于部分已报道的传统贵金属氧化物催化剂, 进一步验证了单原子催化剂的高效性; $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 的 Cl_2 选择率最高可达 95.4%, 几乎与商用 DSA 相当; 此外, 尽管 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 具有较低的 ECSA, 但仍能在相同条件下实现更高的电流密度, 这进一步证明了其卓越的本征催化活性。最后, $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 的合成成本仅为 82 元/g, 约为贵金属氧化物 RuO_2 和 IrO_2 催化剂市场价格的 3% 左右, 展现出极大的经济优势。 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 优异的催化性能与低廉的制备成本使得其在脱硫废水电解 CER 具有巨大应用潜力, 有望成为高效、低成本的非贵金属催化剂替代材料。

(3) DFT 计算表明, $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}$ 通过轴向 O_{ot} 位点吸附氯离子的反应能垒最低, 其极低的热力学过电位导致 CER 发生, 这是其高活性的来源; $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}$

通过轴向 O_{ot} 位点和底部 Ni 位点发生 OER 的 PDS 分别为 0.64 V 和 1.08 V，表现出较低的 OER 活性。为进一步计算显示 NiN_3O-O 热力学过电位差高达 0.48 V，这均表明面该催化剂 OER 的活性很低，从而保证了 CER 的高选择率。

第 5 章 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 电解处理脱硫废水中氯离子的研究

在前两章的理论计算研究和测试实验研究中，本文成功制备并表征了 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 催化剂，并初步探讨了其在电催化氧化析氯反应中的潜在应用价值。然而，实验室条件下的基础测试仅能提供催化剂的基本的信息，实际脱硫废水环境中的复杂体系可能对催化剂的催化性能和选择率产生一定的影响。为此，催化剂的实际性能需要在具体的应用环境中进一步验证，以评估其在脱硫废水体系中催化效果。

本章围绕 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 催化剂在脱硫废水中电催化脱氯过程中的实际表现展开研究。采用 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 催化剂负载于碳纸作为阳极，Pt 片作为阴极，在电解池模拟脱硫废水处理过程；通过系统考察不同电流密度及初始氯离子浓度对脱氯效果、电流效率及电解能耗的影响，探讨了电流密度对脱除速率、目标产物选择性及能耗的具体大小，进一步评估 $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 催化剂在不同环境的脱硫废水中催化性能，然后确定最佳电解参数，为实际脱硫废水的电催化脱氯提供理论依据和技术支撑。最后，还对催化剂进行了稳定性测试和失活原因做了初步分析。

5.1 不同电流密度的影响

电流密度是影响电解过程的核心参数之一，直接决定了反应速率、产物选择性及电解能耗。在电解过程中，电流密度的选择需要在电流效率与能耗之间取得平衡。高电流密度下，催化剂表面电荷转移速率加快，单位时间内处理量显著增加。但随着电流密度升高，电极上的电位会逐渐增大，可能导致副反应(OER)的发生，降低目标产物的选择性，此外，电解槽压也会显著升高，进而导致电解能耗大幅度上升。相应的，在较低电流密度下，电极电位较小，可以有效抑制副反应(OER)，且电解能耗相对较小。但是反应速率较慢，单位时间内处理量有限，可能无法满足电厂脱硫废水的处理的需求。因此本节通过恒流电解实验，探讨了单原子催化剂在电催化处理脱硫废水中不同电流密度间的影响，从而确定一个最佳的电流密度，可以保证处理效果好的同时降低系统能耗，有利于后续研究的进行。

本章研究中的待处理废水为模拟脱硫废水，其主要采用 NaCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 和 NaSO_4 等化学试剂配置而成。模拟脱硫废水的具体水质参数如下：15000 mg/L 的 Cl^- 、600 mg/L 的 Ca^{2+} 、2400 mg/L 的 Mg^{2+} 和 20000 mg/L 的 SO_4^{2-} 。溶液中

pH 值由 H_2SO_4 溶液进行调节，其 pH 值约为 5.5。静态电解实验主要在 H 型电解池中进行，阳极室中加入模拟脱硫废水，阴极室为稀 NaOH 溶液，中间用阳离子交换膜隔开。此外，在阳极室加入搅拌转子模拟溶液扰动，使得产生的 Cl_2 得以从催化剂表面脱除；还在阳极室内持续通入 N_2 使得电解产生 Cl_2 的从溶液中鼓出。为研究不同电流密度对电解效果的影响，并综合考虑实验设备中直流电源的规格参数及碳基催化剂的耐受性，本节电流密度设置为 10 mA/cm^2 、 20 mA/cm^2 、 30 mA/cm^2 、 40 mA/cm^2 和 50 mA/cm^2 。实验结果如下所示。

5.1.1 不同电流密度对氯离子脱除率的影响

在不同电流密度下，模拟脱硫废水中的氯离子脱除率与时间的关系如图 5-1。从图中可以看出，随着溶液中的电流密度增加，氯离子的脱除率也逐渐增加。其中可以看出氯离子的脱除率在 50 mA/cm^2 的电流密度下几乎达到了上限，5 h 后的氯离子脱除率为 92.8%。这是因为随着电流密度的增加，溶液中离子的迁移驱动力也随着增大，这有利于溶液中发生析氯反应。此外，在电流密度为 10 mA/cm^2 之外的条件下，随着电解时间的增加，氯离子脱除率的上升速率均呈现逐渐下降的趋势。这主要是因为电解中后期，溶液中氯离子浓度不断降低，根据能斯特方程计算，氯离子的降低会导致 CER 的平衡电位有所增加，这就可能导致副反应 OER 的发生，从而减缓了氯离子的脱除率。

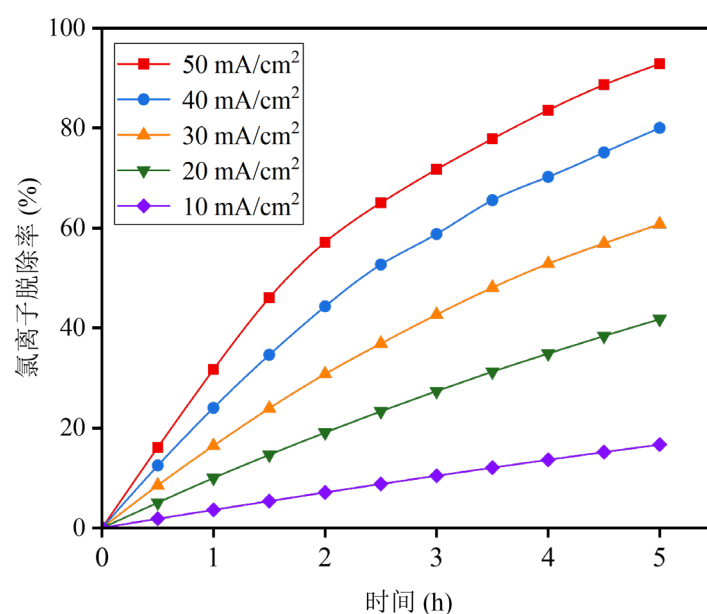


图 5-1 不同电流密度下氯离子脱除率随时间变化关系图

5.1.2 不同电流密度对电流效率的影响

在不同电流密度下，电解模拟脱硫废水中在不同时刻下的电流效率如图 5-2

所示。从图中可以看出，随着反应的进行，所有不同电流密度下的电流效率曲线都呈下降趋势，其中 50 mA/cm^2 、 40 mA/cm^2 和 30 mA/cm^2 下在 2 到 3 h 后下降速度显著加快；这一现象主要因为高电流密度时，溶液中氯离子能够被快速氧化成氯气，而随着氯离子浓度快速下降，OER 或者其他副反应发生的比例增大，这就导致电流效率显著下降；在低电流密度的条件下，初始电流效率较低，但后期衰减幅度相对小，曲线变化则更加平缓。这主要是由于氯离子浓度下降较为缓慢所导致的。此外，低电流密度的初始时刻电流效率低于高电流密度，这与上一章节中的 Cl_2 选择率结论有些不符，这可能是由于模拟的脱硫废水环境中氯离子浓度相对较低，此外还有许多杂质离子进行干扰，再加上 pH 值越大对 OER 有利的情况下，导致了数据结果数据有差异。此外，在催化剂表面进行 CER 时，离子的传质对反应效率也起着重要作用；对于低电流密度而言，电极电位较低，反应速率较慢，在加上氯离子浓度相对上一章节较低，且含有大量杂质离子，因此局部浓度梯度并不明显，导致催化剂表面与溶液主体之间的传质驱动力不足，无法保持高效的氯离子补给，进而导致了电流密度越低，电流效率越低的现象。不过上述现象的出现也表明在低浓度氯离子条件下， $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 催化剂对氯离子的选择性较差的性质。

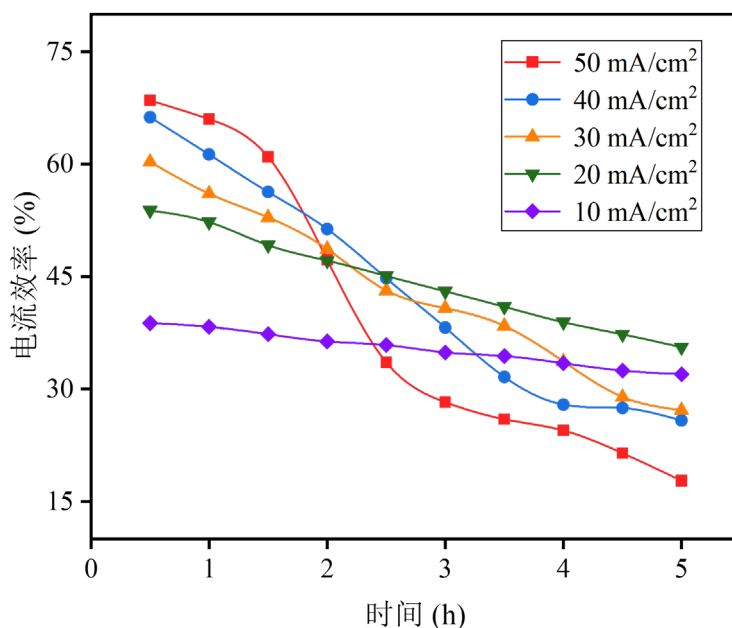


图 5-2 不同电流密度下电流效率随时间变化关系图

5.1.3 不同电流密度对电解能耗的影响

在不同的电流密度下，电解能耗与时间关系如图 5-3 所示。从图中可以看出，所有能耗曲线均随时间延长而逐步上升，表明随着电解过程的进行，去除同等质量氯离子所需的能耗在不断增加。这是由于在电解初期，溶液中氯离子

浓度较高，溶液电阻低，且单位时间内去除的氯离子较多，能耗相对较低；但随着电解的持续进行，氯离子浓度逐渐降低，溶液中的电阻因离子浓度的减少而增加，且电解池的电压也会升高，同时随着副反应 OER 程度加剧，电化学反应的呈现出明显的效率下降，为去除同等质量的氯离子，需要消耗更多的能量，因此能耗曲线随时间上升。此外，在相同的时间点下，电流密度越高，对应的能耗也越大。这是由于采用恒流的电解方式，电流密度的提高会使得电解池中负载两端的电压相应增加。而在上述能耗计算公式中，电压、电流对电解能耗的影响最大，当电流密度增大时，需要更高的电压来维持电流输出，从而导致能耗增加，所以电解能耗随电流密度的增大而增大。

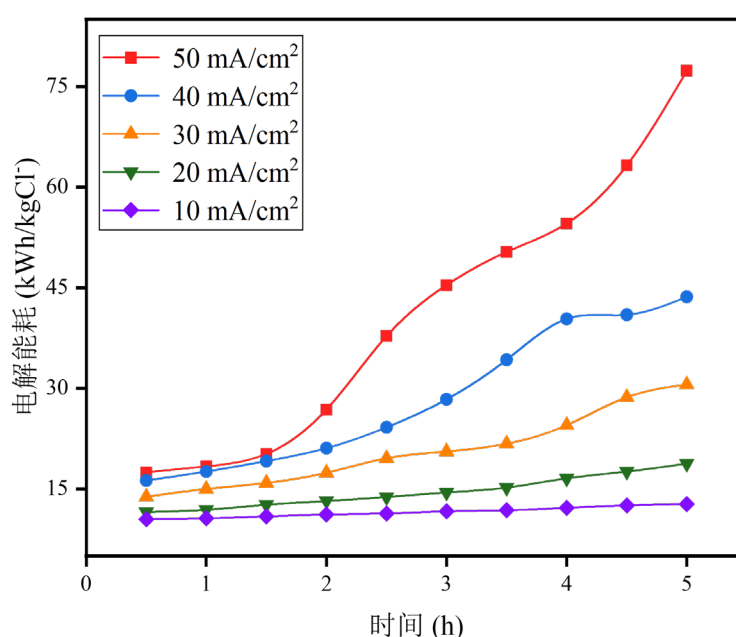


图 5-3 不同电流密度下电解能耗随时间变化关系图

结合上图 5-1、图 5-2 和图 5-3 分析了 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 催化剂在不同电流密度下对氯离子脱除率、电流密度和电解能耗的影响。在模拟脱硫废水的环境下， $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 催化剂会随着氯离子浓度和电流密度的降低，其电流效率、氯离子脱除率会逐渐下降，这表明 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 催化剂在处理氯离子浓度较低的脱硫废水时，可能表现出较差的催化效果。此外，为了确定最佳电流密度以便后续实验研究，选择不同电流密度下达到 60% 氯离子脱除率（即剩余氯离子浓度为 6000 mg/L）时所需的时间和该时刻的电解能耗作为评价指标。如表 5-1 所示，从表格中可以看出，在 50 mA/cm^2 的电流密度下，仅需 2.2 h 既能达到 60% 的脱除率，远高于其他电流密度。此外， 50 mA/cm^2 电流密度在达到 60% 脱除率时刻下的电解能耗为 $41.42 \text{ kWh/kg Cl}^-$ ，仅略高于 40 mA/cm^2 和 30 mA/cm^2 电解能耗。因此，综合考虑脱除率、反应时间和电解能耗等因素，选择电流密度为 50 mA/cm^2 进行后续实验研究。

表 5-1 达到 60%脱除率时不同电流密度所需时间和电解能耗

电流密度(mA/cm ²)	50	40	30	20	10
所需时间(h)	2.2	3.1	4.9	NA	NA
该时刻下电解能耗(kWh/kgCl ⁻)	41.42	39.27	40.53	NA	NA

5.2 不同氯离子浓度的影响

本节实验主要探讨不同氯离子浓度对电解效果的影响，模拟脱硫废水和阴极室的水质与上节条件相同。在电流密度为 50 mA/cm² 的条件下，将初始氯离子浓度设置为 5000 mg/L、10000 mg/L、15000 mg/L、20000 mg/L 和 25000 mg/L。实验结果如下所示。

5.2.1 不同氯离子浓度对氯离子脱除率的影响

在不同初始氯离子浓度下，模拟脱硫废水中的氯离子脱除率与时间的关系如图 5-4（a）所示。从图中可看出，氯离子脱除率随电解时间的延长而逐渐提高。不同浓度下的脱除率在 0~3 h 内增长较为迅速，之后增速逐渐减缓。初始氯离子浓度越低的废水溶液，其脱除率增长速度越快，且更容易在较短时间内达到较高的脱除效率，但在相同的时间内进一步提高脱除率存在一定的极限，例如在 5000~15000 mg/L 的初始氯离子浓度下，其在 5 h 时的脱除率均接近 93%。初始浓度较高的氯离子溶液，其脱除率低于中低浓度条件下的脱除率，这是由于在相同的电流密度和时间的条件下，高浓度溶液中氯离子总量过高，从而限制了脱除效率的进一步提高。

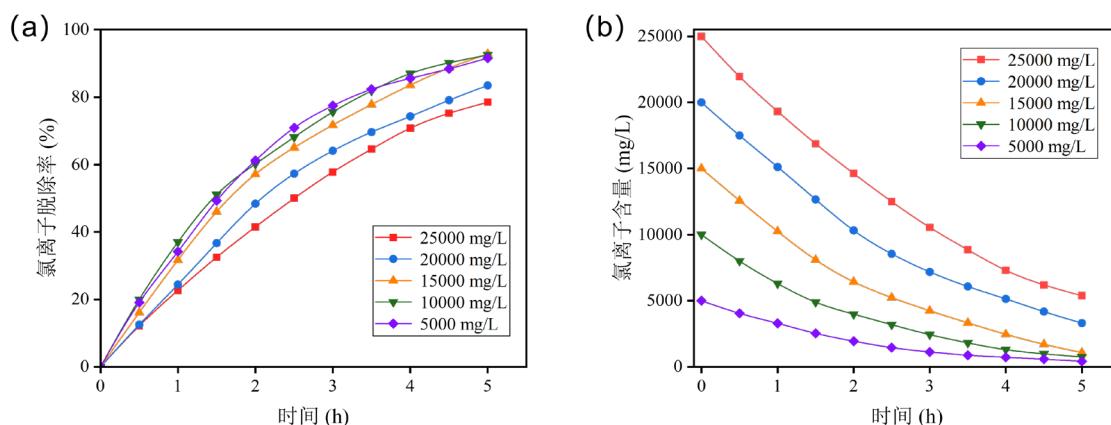


图 5-4 不同氯离子浓度下氯离子脱除率和含量耗随时间变化关系图

此外，不同初始氯离子含量随时间变化的关系如图 5-4（b）所示。从图中可以看出，初始氯离子浓度越高的废水溶液，其氯离子含量下降的绝对值越大，但最终达到的剩余氯离子含量也相对较高。而初始氯离子浓度较低的废水溶液则相反，其含量下降的绝对值相对较少，但最终都趋近于 800 mg/L。这是可能

是因为高氯离子浓度的废水溶液中会使得阳极 CER 电势下降，从而加速 Cl^- 的氧化，同时也会抑制阳极 OER 反应；此外，高氯离子浓度的废水溶液也会使得废水溶液的导电率增加，从而加速了离子的迁移，使氯离子的脱除总量增加。

5.2.2 不同氯离子浓度对电流效率的影响

在不同初始氯离子浓度下，电解模拟脱硫废水中在不同时刻下的电流效率如图 5-5 所示。从图中可以看出，不同浓度条件下的电流效率均随电解时间的增加而呈现逐渐下降的趋势。初始氯离子浓度越高的废水溶液，初始电流效率越高，但电流效率下降趋势越显著。而初始氯离子浓度较低的废水溶液，虽电流密度下降趋势不显著，但整体的电流效率处于较低水平。由前面分析得知， $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 催化剂在高浓度氯离子环境下，氯离子选择率很高，尽管脱除率相对较低，但能够持续提供足够的反应物，副反应的比例相对较低，这使得反应均集中在 CER 上，从而有相对较高的电流效率。同时，这也会使得废水溶液中氯离子被快速被脱除，浓度下降较快，电流密度同样下降很快。而在低氯离子浓度的条件下， $\text{NiN}_3\text{O}-\text{O}@\text{OCB}$ 的氯离子选择性较差，副反应更容易发生，氯离子浓度下降较慢，电流效率处于一个较低的水平。

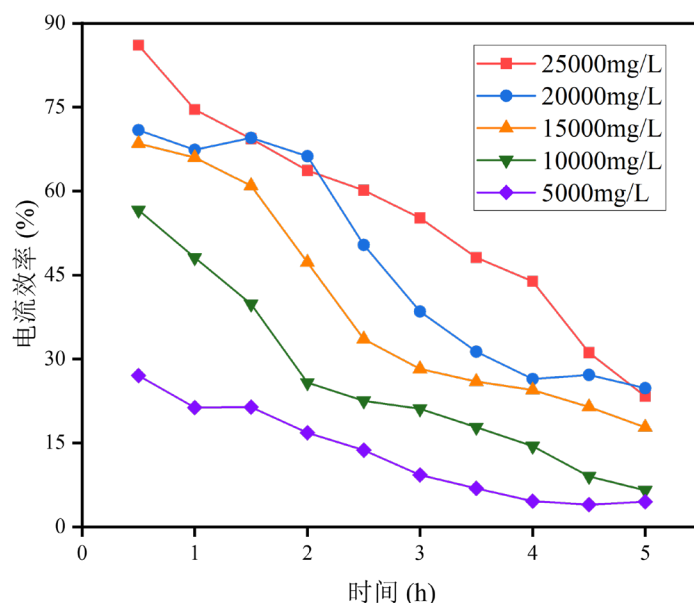


图 5-5 不同氯离子浓度下电流效率随时间变化关系图

5.2.3 不同氯离子浓度对电解能耗的影响

在不同初始氯离子条件下，电解能耗与时间关系如图 5-6 所示。其中 5000 mg/L 和 10000 mg/L 电解后期产生的 Cl_2 量极小，按照公式计算该时刻的电解能耗过过，故不作展示。从图中可以看出，各初始浓度下的电解能耗均随着电

解时间的延长而逐渐增加，但不同浓度条件下的能耗增长趋势存在明显差异。其中初始氯离子浓度越低，电解过程中所需的电解能耗上升速度越快，且整体能耗水平更高；而高浓度条件下，电解能耗则表现出较为平缓的上升趋势。这是由于在低浓度条件下，氯离子含量极少，溶液的内阻增大，槽电压增加，再加上 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 催化剂对氯离子的选择性下降，产生单位质量的 Cl_2 的电解能量消耗增加；而在高浓度条件下，氯离子含量充足，溶液的导电率的较好，电解液欧姆压降减小，从而减小了电解时的电压；此外，催化剂在高浓度下对氯离子的选择性高，因而使得在初始时刻产生单位质量的 Cl_2 的电解能耗水平较低。

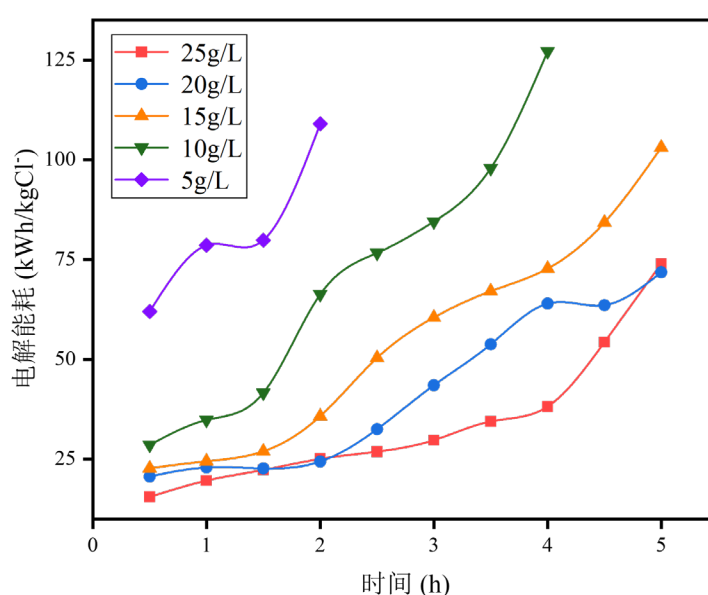


图 5-6 不同初始氯离子浓度下电解能耗随时间变化关系图

在实际脱硫废水处理中，应权衡初始氯离子浓度、电解效率和电解能耗之间的关系，考虑到催化剂的性质和上述实验的测试的结果，需要确定最佳初始氯离子浓度，从而实现最佳的经济效益和处理结果。在这里，选择剩余氯离子浓度为 6000 mg/L 时所需的时间和总能量消耗作为评价指标。如表 5-2 所示，初始氯离子浓度分别为 10000 mg/L 和 15000 mg/L 时，其电解所需的时间和总能量消耗明显小于 20000 mg/L 和 25000 mg/L。此外，考虑到实际电厂排放脱硫废水中氯离子浓度普遍低于 20000 mg/L，因此建议在实际工艺应用中将氯离子浓度控制 15000 mg/L 范围以内，以更有效地发挥 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 催化剂的优势。

表 5-2 脱除至 6000 mg/L 时不同氯离子浓度下所需时间和能量消耗

初始氯离子浓度(mg/L)	25000	20000	15000	10000
所需时间(h)	4.6	3.5	2.2	1.5
总能量消耗(Wh)	19.09	14.84	10.02	6.56

5.3 催化剂稳定性研究

催化剂的稳定性是影响电催化氧化法在实际应用中重要的难题。因此，为了验证 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 催化剂针对电解脱氯反应的稳定性，本节实验采用 CV 测试，在 CER 反应的法拉第电位区间进行循环扫描一定的圈数后，再通过 LSV 测试催化剂性能的变化。此外，为了更好评估催化剂电解脱氯过程中的稳定性，并排除其他离子的影响，实验选用 1 M NaCl(pH=1) 的溶液进行电化学测试，其中扫描速率为 25 mV/s，测试结果图 5-7 (a) 所示。从图 5-7 (a) 可以看出随着在法拉第区间扫描圈数的增加，催化剂电流密度逐渐降低。在扫描 6000 圈以后（约 26.7 h），其在相同的电位下，电流密度降低了 65.4%。这说明催化剂在长时间的电解过程中存在明显的失活现象。

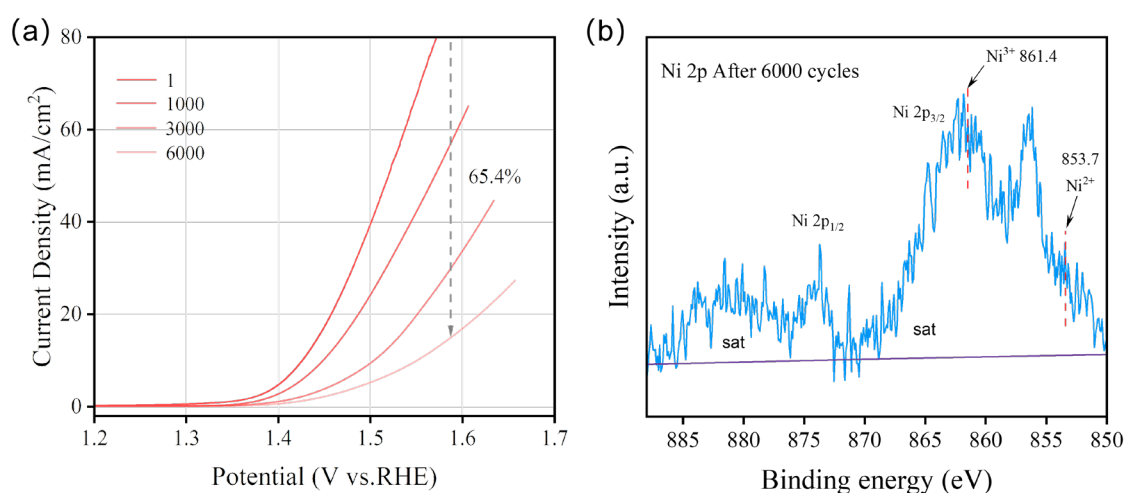


图 5-7 (a) 电流密度在不同扫描圈数后的变化情况；(b) 实验后催化剂中 Ni 的 2p 光谱

为了探究催化剂失活的可能原因，以望后续改进其耐久性。因此，实验收集了经过 6000 圈电解扫描后的催化剂，并对其进行了 XPS 表征分析，结果如图 5-7 (b) 所示。对比实验前后的光谱（图 2-7 (c)），可以发现电解实验后的催化剂中金属 Ni 的主峰 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 相较于实验前更偏向 +3 价。这表明在电解过程中，催化剂的金属 Ni 可能被氧化至更高的价态，从而导致催化剂失活现象的发生。

5.4 本章小结

本章围绕 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 催化剂在脱硫废水中的电催化脱氯展开了实验研究。通过电解实验，重点考察了电流密度和初始氯离子浓度对氯离子去除率、电流效率及电解能耗的影响，此外还做了稳定性分析。主要结论如下：

(1) 电流密度越大，电解效果越好。随着电流密度的增加，氯离子的脱除

率逐步提升，当电流密度为 50 mA/cm^2 时，反应 5 h 后氯离子脱除率达到了 92.8%。此外， $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 催化剂在低浓度氯离子含量时，电流效率和电解能耗会有明显的下降和上升趋势。综合考虑时间和能耗成本， 50 mA/cm^2 被确定为最佳电流密度。

(2) 氯离子初始浓度越高，在相同时间内其氯离子的脱除总量越大。高浓度的氯离子不仅可以增加增加的溶液的电导率，还可以降低阳极 CER 的电势，使得氯离子的迁移速率加快，从而使得氯离子的脱除总量越大；在氯离子浓度低于 5000 mg/L 时，溶液内阻增大，析氯电势增高，副反应比例增加，导致电流效率极低，并使单位质量氯气的电解能耗大幅提升。因此， $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 催化剂在低浓度氯离子废水环境中条件下表现不佳；此外，当氯离子为 15000 mg/L 是，仅需 2.2 h 就能使其废水中的氯离子含量达到 6000 mg/L ，且总能量消耗适中。因此，综合考虑到时间、催化剂适应特点和经济成本，在实际应用中将氯离子浓度控制在 15000 mg/L 范围以内，以更有效地发挥 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 催化剂的优势。

(3) 稳定性实验表明 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 催化剂会随着电解扫描圈数的增加逐步失活。在 6000 圈（约 26.7 h）后，催化活性降低了 65.4%。根据 XPS 表征结果显示，实验后的催化剂中 Ni 的价态相较于实验前被氧化至更高价态，这一变化可能是导致催化剂失活的主要原因。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

针对电催化氧化法处理脱硫废水中氯离子的催化剂材料成本高昂的问题，本文基于 DFT 计算，系统研究了 104 种非贵金属碳基 SACs 结构模型，并通过稳定性和催化活性筛选得到具有最佳理论性能的结构模型；接着通过实验成功合成了理论所筛选出的催化剂，并通过各种表征手段分析了材料的晶体结构、表面形貌、组成成分和电子局域环境等；通过电化学实验装置对其电化学性能进行了测试，并与传统 DSA 电极进行对比分析。然后再通过理论计算，分析其催化机理，揭示其高活性和高选择性的内在机制；最后，将所制备的催化剂应用于模拟脱硫废水的电催化脱氯实验，系统探讨不同电流密度及氯离子初始浓度对脱氯效率、电流效率及能耗的影响，并优化最佳工艺参数。本文的主要结论如下：

(1) 对所设计的 104 种不同中心原子和配位环境的结构模型形成能和结合能分析，筛选出 37 种稳定的催化结构模型，除 Cu 金属外，其他金属原子的 N_3O 、 N_4 和 N_3C 等配位结构模型均为稳定，而 C_3N 、 C_4 、 O_3N 和 O_4 等配位结构模型稳定性较差。

(2) 对于 37 种 $\text{TMO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 结构模型，其可以通过 Cl^* 和 OCl^* 两种不同路径的中间体物种实现 CER，但不同路径的热力学过电位存在差异，大部分结构模型通过 OCl^* 中间体的发生 CER 的过电位低于 Cl^* 中间体；其中 NiN_3O 位于火山图的高活性区域，并能够稳定形成关键反应中间体 OCl^* ，其热力学过电位仅为 28 mV，表现出极优的 CER 催化潜力。通过 Pourbaix 图和台阶图进一步发现，基于 NiN_3O 的 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 结构可以避免不必要的电子转移，是最佳催化 CER 的单原子催化剂结构模型。

(3) 采用水热法和高温退火法合成了 Ni 单原子催化剂($\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$)。各类电镜表征结果显示，所制备催化剂呈现均匀的纳米球形结构，其中金属 Ni 以单原子形式分散在 OCB 载体表面；Raman 和 XRD 分析表明催化剂具有极高的石墨化程度，这不仅有助于提升材料的导电性，还能增强对单原子金属的稳定分散；XPS 和 XAFS 分析结果表明 Ni 单原子催化剂构型与理论计算模型一致，为 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 结构。

(4) 电催化性能测试表明， $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 在 CER 中展现出卓越的催化活性和选择性，其起始电位、过电位和 Tafel 斜率分别为 1.36 V、75 mV 和 54.6 mV/dec，均优于商业 DSA 电极。此外，在 100 mV 过电位条件下，其 TOF 达

到 0.51 s^{-1} , 显著高于部分贵金属氧化物催化剂; 同时 Cl_2 选择率最高可达 95.4%, 与商业 DSA 媲美。尽管 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 的 ECSA 较低, 但仍能在相同条件下实现更高的电流密度, 表明其卓越的本征催化活性; $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 的制备成本仅为 82 元/g, 约为 RuO_2 和 IrO_2 市场价格的 3%, 展现出极大的经济优势, 在脱硫废水电催化脱氯具有巨大应用潜力。

(5) 深入 DFT 计算揭示了 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 催化剂高活性和高选择性的内在机制。结果表明, $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 通过轴向 O_{ot} 位点吸附氯离子的反应能垒最低, 其极低的热力学过电位(28 mV)使 CER 反应更易发生, 这是其高活性的来源。同时, $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 在 OER 中, 通过轴向 O_{ot} 位点和底部 Ni 位点的 PDS 分别为 0.64 V 和 1.08 V, 表现出较低的 OER 活性。进一步计算表明, $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 发生的 CER 与 OER 热力学过电位差高达 0.48 V, 从而保证了 CER 的高选择性。这些结果共同证明了 $\text{NiN}_3\text{O-O}$ 不仅催化性能优异, 而且在 Cl_2 选择性上也极具优势。

(6) 将 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 负载在碳纸上用作阳极, 将 Pt 片用作阴极, 研究了不同电流密度和初始氯离子浓度对电解的影响, 以确定最佳电解参数。结果表明, 电流密度对氯离子脱除效果具有显著影响, 随着电流密度的增加, 脱除率逐步提升, 在 50 mA/cm^2 条件下电解 5h 后氯离子脱除率达到 92.8%; 氯离子初始浓度越高, 在相同时间内其氯离子的脱除总量越大; 在低浓度氯离子条件下, 尤其浓度低于 5000 mg/L 时, 电流效率下降特别明显且能耗加剧, 表明 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 在低浓度下的处理不佳。综合考虑催化剂特性、时间成本及经济成本, 确定最佳电解参数为电流密度 50 mA/cm^2 , 氯离子浓度为 15000 mg/L 。在该条件下, 仅需 2.2h 即可将氯离子浓度降至 6000 mg/L , 电流效率峰值 68.5%, 电解 2.2 h 后的能耗为 41.2 kWh/kg Cl^- 。

(7) 稳定性实验表明 $\text{NiN}_3\text{O-O@OCB}$ 催化剂通过 CV 测试 6000 圈(约 26.7 h)后, 催化活性降低了 65.4%。根据 XPS 表征结果显示, 实验后的催化剂中 Ni 的价态相较于实验前被氧化至更高价态, 这一变化可能是导致催化剂失活的主要原因。

6.2 展望

本文针对电催化氧化法处理脱硫废水中氯离子的催化剂材料成本高昂的这一问题的, 围绕析氯反应这一核心反应, 开展了碳基单原子催化剂的理论设计与筛选、实验制备与表征、性能测试与机理研究以及电解脱硫废水脱氯等一系列的研究。在本研究中, 首次从实验上验证了非贵金属碳基单原子催化剂在析氯反应中的高效催化性能; 其次, 创新性地将非贵金属碳基单原子催化剂应用于脱硫废水脱氯, 这为电催化氧化法处理脱硫废水氯离子提供了一种更合适、价

格更低廉的电极催化剂材料。但是，本课题仍存在可进一步完善之处，根据本文已完成的工作内容对该领域提出一些新的建议和展望：

(1) 针对碳基单原子催化剂的理论设计，本文仅考虑了 8 种过渡金属和 O、N 和 C 的三种元素的配位环境。然而在更广阔的元素组合中，可能存在更优的催化剂设计方案，后续可以考虑其他过渡金属和配位元素，通过理论计算探究更稳定、更高效的催化结构。

(2) 本文所设计单原子催化剂在稳定性方面还具有一定的差距，后续可以通过合理的方式改善催化剂的稳定性。

(3) 开展动态电解实验并考虑更多的因素。本文脱氯实验基于静态电解体系，模拟脱硫废水中的氯离子总量固定，未考虑废水的流动性和连续处理过程。后续实验可以根据本文不足改进电解实验，并考虑更多的影响因素，如脱硫废水的水力停留实验和脱硫废水的 pH 等。

(4) 本文的脱氯实验主要基于模拟脱硫废水，这与实际脱硫废水的复杂体系存在一定差异。因此，后续研究可以将模拟脱硫废水更换成实际的脱硫废水，进而获得更真实的研究数据。

参考文献

- [1] 霍超, 刘天绩, 樊斌, 等. 双碳背景下我国煤炭资源勘查开发布局研究[J]. 地质论评, 2022,68(03): 938-944.
- [2] 赵雪, 程茜, 侯俊先. 脱硫脱硝行业2017年发展综述[J]. 中国环保产业, 2018(07): 10-24.
- [3] Xiaoxi Y, Yuan X. SO₂ mitigation in China's coal-fired power plants: A satellite-based assessment on compliance and enforcement[J]. Atmospheric Environment, 2021,254.
- [4] Tian H, Wan D, Che Y, et al. Simultaneous magnesia regeneration and sulfur dioxide generation in magnesium-based flue gas desulfurization process[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 284: 124720.
- [5] Yiwen W, Ning L, Zhaowei Y, et al. Study on the Removal of High-concentration Chloride Ion from Desulfurization Wastewater in Thermal Power Plant by Removing Chlorine Extractant[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2018,199(4): 42004.
- [6] Liang J, Huang J, Zhang S, et al. A highly efficient conditioning process to improve sludge dewaterability by combining calcium hypochlorite oxidation, ferric coagulant re-flocculation, and walnut shell skeleton construction[J]. Chemical Engineering Journal, 2018,361: 1462-1478.
- [7] 邢浩若, 徐昉, 许书峤, 等. N235萃取燃煤电厂高盐废水的实验研究[J]. 山东化工, 2022,51(22): 207-209.
- [8] 许怀鹏, 杜伟华. 烟气湿法脱硫废水处理工艺的优化与应用[J]. 冶金动力, 2022(01): 69-71.
- [9] Cao K, Chen Z, Wu Y, et al. The noteworthy chloride ions in reclaimed water: harmful effects, concentration levels and control strategies[J]. Water Research, 2022,215: 118271.
- [10] Song J, Liu M, Sun X. Model analysis and experimental study on scaling and corrosion tendencies of aerated geothermal water[J]. Geothermics, 2020,85: 101766.
- [11] Figler A, B-Béres V, Dobronoki D, et al. Salt tolerance and desalination abilities of nine common green microalgae isolates[J]. Water, 2019,11(12): 2527.
- [12] Zhang W, Oswal H, Renew J, et al. Removal of heavy metals by aged zero-valent iron from flue-gas-desulfurization brine under high salt and temperature conditions[J]. Journal of hazardous materials, 2019,373: 572-579.

-
- [13] 张静. 燃煤电厂脱硫废水零排放处理技术研究进展[J]. 煤质技术, 2021,36(02): 7-13.
 - [14] 黄晓亮, 蔡斌, 刘威, 等. 燃煤电厂脱硫废水零排放现场中试研究[J]. 工业水处理, 2020,40(06): 72-75.
 - [15] Wenhao A, Jun Z, Jiangang L, et al. Zero-liquid discharge technologies for desulfurization wastewater: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2022,321: 115953.
 - [16] 黄开龙, 杨庆, 潘赫男, 等. 燃煤电厂脱硫废水资源化技术研究进展[J]. 能源环境保护, 2023,37(01): 157-166.
 - [17] 马双忱, 黄陆月, 葛昊然, 等. 电解制氯技术处理燃煤电厂脱硫废水研究进展[J]. 热力发电, 2022,51(02): 12-20.
 - [18] Zhang L, Lv P, He Y, et al. Ultrasound-assisted cleaning chloride from wastewater using Friedel's salt precipitation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,403: 123545.
 - [19] 武杰, 柴涛, 房亚玲. 高氯含量废水中氯离子的去除研究[J]. 现代化工, 2016,36(04): 101-103.
 - [20] Polo A, Lopez-Peñalver J J, Sánchez-Polo M, et al. Halide removal from water using silver doped magnetic-microparticles[J]. Journal of Environmental Management, 2020,253: 109731.
 - [21] Kazemimoghadam M. New nanopore zeolite membranes for water treatment[J]. Desalination, 2010,251(1-3): 176-180.
 - [22] 马双忱, 刘亚争, 马岚, 等. 焙烧镁铝水滑石吸附脱硫废水中高浓度Cl⁻的基础研究[J]. 煤炭学报, 2019,44(02): 611-617.
 - [23] 刘凌寒, 高良敏, 张金昕, 等. 改性粉煤灰对燃煤电厂脱硫废水中氯离子的吸附性能[J]. 电镀与涂饰, 2021,40(03): 239-245.
 - [24] 邹鹏, 郁海华, 薛军. 采用改性粉煤灰对电厂脱硫废水中Cl⁻的去除[J]. 工业水处理, 2019,39(03): 50-53.
 - [25] 孙凤娟, 刘万超, 闫琨, 等. 离子交换树脂法去除脱硫废水中氯离子的研究[J]. 无机盐工业, 2019,51(06): 45-48.
 - [26] Li H, Chen Y, Long J, et al. Simultaneous removal of thallium and chloride from a highly saline industrial wastewater using modified anion exchange resins[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017,333: 179-185.
 - [27] Luo Z, Wang D, Zhu D, et al. Separation of fluoride and chloride ions from ammonia-based flue gas desulfurization slurry using a two-stage electrodialysis[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2019,147: 73-82.
 - [28] 杨东昱, 崔德圣, 李宏秀, 等. 电渗析技术处理火电厂废水应用与研究进

-
- 展[J]. 水处理技术, 2022,48(01): 23-28.
- [29] 王智麟, 张胜寒, 祁伟健. 燃煤电厂脱硫废水中氯离子脱除技术研究进展[J]. 现代化工, 2021,41(11): 67-71.
- [30] 胡康, 刘世念, 龙一飞, 等. 钛基氧化物阳极的制备及电解脱硫废水制氯研究[J]. 现代化工, 2022,42(01): 100-104.
- [31] 李响. 基于水滑石三维电极电解法处理脱硫废水中氯离子的研究[D]. 南京信息工程大学, 2020.
- [32] 刘诗杰. 复合催化材料制备及其在高氯电厂烟气脱硫废水处理中应用研究[D]. 湖北大学, 2018.
- [33] Trasatti S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[J]. *Electrochimica Acta*, 2000,45(15/16): 2377-2385.
- [34] Vos J G, Koper M T M. Measurement of competition between oxygen evolution and chlorine evolution using rotating ring-disk electrode voltammetry[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 819: 260-268.
- [35] 梅玉倩. 电解法处理脱硫废水中氯离子的实验研究[D]. 华北电力大学, 2018.
- [36] Wang Y, Liu Y, Wiley D, et al. Recent advances in electrocatalytic chloride oxidation for chlorine gas production[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021,9(35): 18974-18993.
- [37] Choi S, Choi W I, Lee J S, et al. A reflection on sustainable anode materials for electrochemical chloride oxidation[J]. *Advanced Materials*, 2023,35(43): 2300429.
- [38] Xiong K, Deng Z, Li L, et al. Sn and Sb co-doped RuTi oxides supported on TiO₂ nanotubes anode for selectivity toward electrocatalytic chlorine evolution[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2013,43: 847-854.
- [39] Xiaoyang B, Jiqing B. Preparation and electrochemical properties of (Ru, Ir, Sn)O₂ electrodes modified with graphene barrier[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018,165(5): H177.
- [40] Qi H, Wang L, Sun W, et al. Preparation of Ti/IrRuSnSbO_x Electrodes by a Hydrosol Process for Efficient and Stable Chlorine Evolution Reaction[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023,62(29): 11517-11526.
- [41] Moreno-Hernandez I A, Brunschwig B S, Lewis N S. Crystalline nickel, cobalt, and manganese antimonates as electrocatalysts for the chlorine evolution reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019,12(4): 1241-1248.
- [42] Košević M, Stopić S, Bulan A, et al. A continuous process for the ultrasonic spray pyrolysis synthesis of RuO₂/TiO₂ particles and their application as a coating of activated titanium anode[J]. *Advanced Powder Technology*,

-
- 2017,28(1): 43-49.
- [43] Hu J, Xu H, Feng X, et al. Neodymium-Doped IrO₂ Electrocatalysts Supported on Titanium Plates for Enhanced Chlorine Evolution Reaction Performance[J]. ChemElectroChem, 2021,8(6): 1204-1210.
- [44] Xiong K, Peng L, Wang Y, et al. In situ growth of RuO₂-TiO₂ catalyst with flower-like morphologies on the Ti substrate as a binder-free integrated anode for chlorine evolution[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2016,46: 841-849.
- [45] Wang Y, Xue Y, Zhang C. Rational surface and interfacial engineering of IrO₂/TiO₂ nanosheet arrays toward high-performance chlorine evolution electrocatalysis and practical environmental remediation[J]. Small, 2021,17(17): 2006587.
- [46] Menzel N, Ortel E, Mette K, et al. Dimensionally stable Ru/Ir/TiO₂-anodes with tailored mesoporosity for efficient electrochemical chlorine evolution[J]. Acs Catalysis, 2013,3(6): 1324-1333.
- [47] Yao Y, Zhao L, Dai J, et al. Single atom Ru monolithic electrode for efficient chlorine evolution and nitrate reduction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022,61(41): e202208215.
- [48] Wang J, Zhao L, Zou Y, et al. Engineering the coordination environment of Ir single atoms with surface titanium oxide amorphization for superior chlorine evolution reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024,146(16): 11152-11163.
- [49] Lim T, Jung G Y, Kim J H, et al. Atomically dispersed Pt-N₄ sites as efficient and selective electrocatalysts for the chlorine evolution reaction[J]. Nature communications, 2020,11(1): 412.
- [50] Liu Y, Li C, Tan C, et al. Electrosynthesis of chlorine from seawater-like solution through single-atom catalysts[J]. Nature Communications, 2023,14(1): 2475.
- [51] Ha M, Thangavel P, Dang N K, et al. High-Performing atomic electrocatalyst for chlorine evolution reaction[J]. Small, 2023,19(20): 2300240.
- [52] Sohrabnejad-Eskan I, Goryachev A, Exner K S, et al. Temperature-dependent kinetic studies of the chlorine evolution reaction over RuO₂(110) model electrodes[J]. ACS Catalysis, 2017,7(4): 2403-2411.
- [53] Zhu X, Wang P, Wang Z, et al. Co₃O₄ nanobelt arrays assembled with ultrathin nanosheets as highly efficient and stable electrocatalysts for the chlorine evolution reaction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018,6(26): 12718-12723.
- [54] Janthon P, Kozlov S M, Vines F, et al. Establishing the accuracy of broadly used density functionals in describing bulk properties of transition metals[J].

-
- Journal of Chemical Theory and Computation, 2013,9(3): 1631-1640.
- [55] Yang J, Li W H, Xu K, et al. Regulating the tip effect on single-atom and cluster catalysts: forming reversible oxygen species with high efficiency in chlorine evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie*, 2022,134(16): e202200366.
- [56] Lim T, Kim J H, Kim J, et al. General efficacy of atomically dispersed Pt catalysts for the chlorine evolution reaction: potential-dependent switching of the kinetics and mechanism[J]. *ACS Catalysis*, 2021,11(19): 12232-12246.
- [57] Cho J, Lim T, Kim H, et al. Importance of broken geometric symmetry of single-atom Pt sites for efficient electrocatalysis[J]. *Nature Communications*, 2023,14(1): 3233.
- [58] Li S, Guo X, Liu X, et al. Atomic single-layer Ir clusters enabling 100% selective chlorine evolution reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2024,14(3): 1962-1969.
- [59] Quan L, Zhao X, Yang L M, et al. Intrinsic Activity Identification of Noble Metal Single-Sites for Electrocatalytic Chlorine Evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025,64(2): e202414202.
- [60] Liu T, Chen Z, Liu S, et al. Ultrafast synthesis of IrB_{1.15} nanocrystals for efficient chlorine and hydrogen evolution reactions in saline water[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025,64(5): e202414021.
- [61] Deng Y, Zhang H, Liang Q, et al. Double-Shell Co₃O₄ with Rich Surface Octahedron Oxygen Vacancies for High-Selectivity Electrocatalytic Chlorine Evolution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024,16(43): 58536-58544.
- [62] Shao X, Maibam A, Cao F, et al. Coordination Environment and Distance Optimization of Dual Single Atoms on Fluorine-Doped Carbon Nanotubes for Chlorine Evolution Reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024,63(44): e202406273.
- [63] Zhang X, Wu D, Liu X, et al. Efficient electrocatalytic chlorine evolution under neutral seawater conditions enabled by highly dispersed Co₃O₄ catalysts on porous carbon[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023,330: 122594.
- [64] Qu H, Li B, Ma Y, et al. Defect-Enriched Hollow Porous Carbon Nanocages Enable Highly Efficient Chlorine Evolution Reaction[J]. *Advanced Materials*, 2023,35(28): 2301359.
- [65] Xiao M, Wu Q, Ku R, et al. Self-adaptive amorphous CoO_xCl_y electrocatalyst for sustainable chlorine evolution in acidic brine[J]. *Nature communications*, 2023,14(1): 5356.
- [66] Lim H W, Cho D K, Park J H, et al. Rational design of dimensionally stable

-
- anodes for active chlorine generation[J]. *ACS Catalysis*, 2021,11(20): 12423-12432.
- [67] Chi M, Luo B, Zhang Q, et al. Lignin-based monolithic carbon electrode decorating with RuO₂ nanospheres for high-performance chlorine evolution reaction[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021,159: 113088.
- [68] Heo S E, Lim H W, Cho D K, et al. Anomalous potential dependence of conducting property in black titania nanotube arrays for electrocatalytic chlorine evolution[J]. *Journal of Catalysis*, 2020,381: 462-467.
- [69] Huang J, Hou M, Wang J, et al. RuO₂ nanoparticles decorate belt-like anatase TiO₂ for highly efficient chlorine evolution[J]. *Electrochimica Acta*, 2020,339: 135878.
- [70] Deng L, Liu Y, Zhao G, et al. Preparation of electrolyzed oxidizing water by TiO₂ doped IrO₂-Ta₂O₅ electrode with high selectivity and stability for chlorine evolution[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019,832: 459-466.
- [71] Jiang M, Wang H, Li Y, et al. Superaerophobic RuO₂-based nanostructured electrode for high-performance chlorine evolution reaction[J]. *Small*, 2017,13(4): 1602240.
- [72] Du J, Chen Z, Chen C, et al. A half-reaction alternative to water oxidation: chloride oxidation to chlorine catalyzed by silver ion[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015,137(9): 3193-3196.
- [73] Shao D, Yan W, Cao L, et al. High-performance Ti/Sb-SnO₂/Pb₃O₄ electrodes for chlorine evolution: Preparation and characteristics[J]. *Journal of hazardous materials*, 2014,267: 238-244.
- [74] Zeradjanin A R, Menzel N, Schuhmann W, et al. On the faradaic selectivity and the role of surface inhomogeneity during the chlorine evolution reaction on ternary Ti-Ru-Ir mixed metal oxide electrocatalysts[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014,16(27): 13741-13747.
- [75] Neodo S, Rosestolato D, Ferro S, et al. On the electrolysis of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate[J]. *Electrochimica Acta*, 2012,80: 282-291.
- [76] Zeradjanin A R, Menzel N, Strasser P, et al. Role of water in the chlorine evolution reaction at ruo₂-based electrodes—understanding electrocatalysis as a resonance phenomenon[J]. *ChemSusChem*, 2012,5(10): 1897-1904.
- [77] Chen S, Zheng Y, Wang S, et al. Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ electrodes for chlorine evolution from seawater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011,172(1): 47-51.
- [78] Qiu L, Zhang F, Qian Y, et al. Europium doped RuO₂@TP enhanced chlorine evolution reaction performance by charge redistribution[J]. *Chemical*

-
- Engineering Journal, 2023,464: 142623.
- [79] Qiao B, Wang A, Yang X, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt1/FeO x[J]. Nature chemistry, 2011,3(8): 634-641.
- [80] Zang W, Sun T, Yang T, et al. Efficient hydrogen evolution of oxidized Ni-N₃ defective sites for alkaline freshwater and seawater electrolysis[J]. Advanced Materials, 2021,33(8): 2003846.
- [81] Wang Z, Jin X, Zhu C, et al. Atomically dispersed Co₂-N₆ and Fe-N₄ costructures boost oxygen reduction reaction in both alkaline and acidic media[J]. Advanced Materials, 2021,33(49): 2104718.
- [82] Xia C, Qiu Y, Xia Y, et al. General synthesis of single-atom catalysts with high metal loading using graphene quantum dots[J]. Nature chemistry, 2021,13(9): 887-894.
- [83] Li Y, Wu Z S, Lu P, et al. High-valence nickel single-atom catalysts coordinated to oxygen sites for extraordinarily activating oxygen evolution reaction[J]. Advanced Science, 2020,7(5): 1903089.
- [84] Sathyaseelan A, Elumalai V, Perumalsamy M, et al. Toward highly accessible Fe-N₄ sites via rational design of metal chelated ionic liquids for ORR, OER and HER trifunctional electrocatalysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2024,489: 151235.
- [85] Song W, Xiao C, Ding J, et al. Review of carbon support coordination environments for single metal atom electrocatalysts (SACS)[J]. Advanced Materials, 2024,36(1): 2301477.
- [86] Zhao C X, Li B Q, Liu J N, et al. Intrinsic electrocatalytic activity regulation of M-N-C single-atom catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021,60(9): 4448-4463.
- [87] Li M, Wang H, Luo W, et al. Heterogeneous single-atom catalysts for electrochemical CO₂ reduction reaction[J]. Advanced Materials, 2020,32(34): 2001848.
- [88] Gu C, Zhang Y, He P, et al. Bioinspired axial S-coordinated single-atom cobalt catalyst to efficient activate peroxymonosulfate for selective high-valent Co-Oxo species generation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,472: 134515.
- [89] Wu Y, Wang X, Tian B, et al. Optimizing reaction intermediate adsorption by engineering the coordination structure of single-atom Fe-N₅-C electrocatalysts for efficient oxygen reduction[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2023,10(14): 4209-4220.
- [90] Jin Q, Wang C, Guo Y, et al. Axial Oxygen Ligands Regulating Electronic and Geometric Structure of Zn-N-C Sites to Boost Oxygen Reduction Reaction[J]. Advanced Science, 2023,10(24): 2302152.

-
- [91] Liu C, Yu Z, She F, et al. Heterogeneous molecular Co–N–C catalysts for efficient electrochemical H₂O₂ synthesis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023,16(2): 446-459.
 - [92] Yang W, Zhou B, Jia Z, et al. Coordination Engineering of Single-Atom Iron Catalysts for Oxygen Evolution Reaction[J]. *ChemCatChem*, 2022,14(22): e202201016.
 - [93] Wu Y, Chen C, Yan X, et al. Boosting CO₂ electroreduction over a cadmium single-atom catalyst by tuning of the axial coordination structure[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021,60(38): 20803-20810.
 - [94] Choung S, Yang H, Moon J, et al. Theoretical tuning of local coordination environment of metal-nitrogen doped carbon catalysts for selective chlorine-evolution reaction[J]. *Catalysis Today*, 2024,425: 114358.
 - [95] Liu J, Hinsch J J, Yin H, et al. TMN₄ complex embedded graphene as efficient and selective electrocatalysts for chlorine evolution reactions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022,907: 116071.
 - [96] 李震宇贺伟杨金龙. 密度泛函理论及其数值方法新进展[J]. *化学进展*, 2005(02): 192-202.
 - [97] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. *Physical review*, 1964,136(3B): B864.
 - [98] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Physical review*, 1965,140(4A): A1133.
 - [99] Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior[J]. *Physical review A*, 1988,38(6): 3098.
 - [100] Argaman N, Makov G. Density functional theory: An introduction[J]. *American Journal of Physics*, 2000,68(1): 69-79.
 - [101] Hafner J. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond[J]. *Journal of computational chemistry*, 2008,29(13): 2044-2078.
 - [102] Sun G, Kürti J, Rajczy P, et al. Performance of the Vienna ab initio simulation package (VASP) in chemical applications[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2003,624(1-3): 37-45.
 - [103] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical review B*, 1996,54(16): 11169.
 - [104] Wang V, Xu N, Liu J, et al. VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code[J]. *Computer Physics Communications*, 2021,267: 108033.
 - [105] Momma K, Izumi F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis[J]. *Applied Crystallography*, 2008,41(3):

-
- 653-658.
- [106] Lodeiro L, Rauch T. DensityTool: A post-processing tool for space-and spin-resolved density of states from VASP[J]. Computer Physics Communications, 2022,277: 108384.
 - [107] Blöchl P E. Projector augmented-wave method[J]. Physical review B, 1994,50(24): 17953.
 - [108] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Physical review b, 1999,59(3): 1758.
 - [109] Hammer B, Hansen L B, Nørskov J K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals[J]. Physical review B, 1999,59(11): 7413.
 - [110] Van Rossum G, Drake Jr F L. Python tutorial[M]. Centrum voor Wiskunde en Informatica Amsterdam, The Netherlands, 1995.
 - [111] Ma L, Zhang J, Xu K, et al. A first-principles study on gas sensing properties of graphene and Pd-doped graphene[J]. Applied Surface Science, 2015,343: 121-127.
 - [112] Zhang X, Yu S, Chen H, et al. TM atoms on B/N doped defective graphene as a catalyst for oxygen reduction reaction: a theoretical study[J]. Rsc Advances, 2015,5(101): 82804-82812.
 - [113] Nørskov J K, Rossmeisl J, Logadottir A, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004,108(46): 17886-17892.
 - [114] Bratsch S G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1989,18(1): 1-21.
 - [115] Guerrini E, Consonni V, Trasatti S. Surface and electrocatalytic properties of well-defined and vicinal RuO₂ single crystal faces[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2005,9: 320-329.
 - [116] Su J, Zhuang L, Zhang S, et al. Single atom catalyst for electrocatalysis[J]. Chinese Chemical Letters, 2021,32(10): 2947-2962.
 - [117] Zhang Q, Guan J. Single-atom catalysts for electrocatalytic applications[J]. Advanced Functional Materials, 2020,30(31): 2000768.
 - [118] Jung E, Shin H, Lee B, et al. Atomic-level tuning of Co–N–C catalyst for high-performance electrochemical H₂O₂ production[J]. Nature materials, 2020,19(4): 436-442.
 - [119] Mun Y, Lee S, Kim K, et al. Versatile strategy for tuning ORR activity of a single Fe–N₄ site by controlling electron-withdrawing/donating properties of a carbon plane[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019,141(15): 6254-6262.

-
- [120] Evans Jr E J, Li H, Han S, et al. Oxidative cross-esterification and related pathways of co-adsorbed oxygen and ethanol on Pd–Au[J]. *Acs Catalysis*, 2019,9(5): 4516-4525.
 - [121] Cho A, Park B J, Han J W. Computational screening of single-metal-atom embedded graphene-based electrocatalysts stabilized by heteroatoms[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022,10: 873609.
 - [122] Yang W, Xu S, Ma K, et al. Geometric structures, electronic characteristics, stabilities, catalytic activities, and descriptors of graphene-based single-atom catalysts[J]. *Nano Materials Science*, 2020,2(2): 120-131.
 - [123] Kirk C, Chen L D, Siahrostami S, et al. Theoretical investigations of the electrochemical reduction of CO on single metal atoms embedded in graphene[J]. *ACS central science*, 2017,3(12): 1286-1293.
 - [124] Yue B, Lin L, Lei Y, et al. O, N Coordination-Mediated Nickel Single-Atom Catalysts for High-Efficiency Generation of H₂O₂[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023,15(28): 33665-33674.
 - [125] Zhao L, Zhang Y, Huang L, et al. Cascade anchoring strategy for general mass production of high-loading single-atomic metal-nitrogen catalysts[J]. *Nature communications*, 2019,10(1): 1278.
 - [126] Wen C, Liu T, Wang D, et al. Biochar as the effective adsorbent to combustion gaseous pollutants: preparation, activation, functionalization and the adsorption mechanisms[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2023,99: 101098.
 - [127] Dashti N L, Mohajeri A. Progress of oxygen and hydrogen evolution reactions in parallel with chlorine evolution on manganese single-atom catalysts based on perfect and defective porphyrin, corrole, and phthalocyanine[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023,48(8): 2973-2989.
 - [128] Exner K S. Controlling stability and selectivity in the competing chlorine and oxygen evolution reaction over transition metal oxide electrodes[J]. *ChemElectroChem*, 2019,6(13): 3401-3409.
 - [129] Sumaria V, Krishnamurthy D, Viswanathan V. Quantifying confidence in DFT predicted surface pourbaix diagrams and associated reaction pathways for chlorine evolution[J]. *ACS Catalysis*, 2018,8(10): 9034-9042.
 - [130] Hansen H A, Man I C, Studt F, et al. Electrochemical chlorine evolution at rutile oxide (110) surfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010,12(1): 283-290.
 - [131] Rossmeisl J, Qu Z, Zhu H, et al. Electrolysis of water on oxide surfaces[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007,607(1-2): 83-89.
 - [132] Exner K S. Recent advancements towards closing the gap between

- hr/>
- electrocatalysis and battery science communities: the computational lithium electrode and activity–stability volcano plots[J]. *ChemSusChem*, 2019,12(11): 2330-2344.
- [133] Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions[J]. NACE, 1966.
- [134] Lu X, Wang D, Wu K, et al. Oxygen reduction to hydrogen peroxide on oxidized nanocarbon: Identification and quantification of active sites[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2020,573: 376-383.
- [135] Liu Z, Zhong S, Zhang X, et al. Carbon nitride supported Co single-atom catalyst with low metal leaching for activation of peroxymonosulfate to degrade p-nitrophenol[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2025,72: 107418.
- [136] Exner K S, Anton J, Jacob T, et al. Full kinetics from first principles of the chlorine evolution reaction over a RuO₂(110) model electrode[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016,55(26): 7501-7504.
- [137] Shinagawa T, Garcia-Esparza A T, Takanabe K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion[J]. *Scientific reports*, 2015,5(1): 13801.
- [138] Cai L, Liu Y, Zhang J, et al. Unveiling the geometric site dependent activity of spinel Co₃O₄ for electrocatalytic chlorine evolution reaction[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024,92: 95-103.
- [139] Raj G, Nandan R, Kumar K, et al. High entropy alloying strategy for accomplishing quintuple-nanoparticles grafted carbon towards exceptional high-performance overall seawater splitting[J]. *Materials Horizons*, 2023,10(11): 5032-5044.
- [140] Rao R R, Kolb M J, Giordano L, et al. Operando identification of site-dependent water oxidation activity on ruthenium dioxide single-crystal surfaces[J]. *Nature Catalysis*, 2020,3(6): 516-525.
- [141] Rao R R, Kolb M J, Halck N B, et al. Towards identifying the active sites on RuO₂ (110) in catalyzing oxygen evolution[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017,10(12): 2626-2637.
- [142] Exner K S, Anton J, Jacob T, et al. Controlling selectivity in the chlorine evolution reaction over RuO₂-based catalysts[J]. *Angewandte Chemie*, 2014,126(41): 11212-11215.
- [143] Fang Y, Liu Z. Mechanism and tafel lines of electro-oxidation of water to oxygen on RuO₂(110)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010,132(51): 18214-18222.

附录

附表 1 本文所统计的 43 种不同类别的 CER 催化剂

催化剂	10mA/cm ² 下过电位	CER 的测试条件	Cl ₂ 的选择率	参考文献
NiN ₃ O-O@OCB	75 mV	1 M NaCl, pH=0.9	95.4%@10 mA/cm ²	本文
IrO ₄	71.8 mV	4 M NaCl, pH=2	NA	[48]
Ir _{SL} /CeO ₂	56 mV	5 M NaCl, pH=2	99.2%@10 mA/cm ²	[58]
DS-Co ₃ O ₄ -OVs	^a 34.1 mV	5 M NaCl, pH=2	99.4%	[61]
Pt ₁ -N-C	40 mV	1 M NaCl, pH=0.9	^b 95.8%@10 mA/cm ²	[59]
CoO _x Cl _y	100 mV	0.5 M NaCl, pH=2	~100%@10 mA/cm ²	[65]
Ti/RuIrSnSbO _x	^b 78 mV	饱和 NaCl 溶液, pH=0	NA	[40]
Pt ₁ (3)/CNT	50 mV	1 M NaCl, pH=1	^b 96.5%@10 mA/cm ²	[57]
RuO ₄ SAM	30 mV	1 M NaCl, pH=1	99%@10 mA/cm ²	[50]
Hollow Porous Carbon	94 mV	4 M NaCl, pH=2	NA	[64]
Ru _{0.9} Eu _{0.1} O _x @TP	^a 59 mV	0.5 M NaCl, pH=7	NA	[78]
Pt ₁ /C ₂ N ₂	30 mV	1 M NaCl, pH=0.9	99.8%@10 mA/cm ²	[51]
CC/350	^a 105 mV	0.6 M NaCl, pH=6	NA	[63]
Ru/TiO _x /Ti	46 mV	4 M NaCl, pH=2	94.8%@10 mA/cm ²	[47]
Ir _n /TiC	31 mV	4 M NaCl, pH=2	98%@ 50 mA/cm ²	[55]
RuO ₂ /Nb:TiO ₂	55 mV	5 M NaCl, pH=2	97.7% @50 mA/cm ²	[66]
Pt ₁ /CNT	70 mV	1 M NaCl, pH=0.9	96.6% @10 mA/cm ²	[49]
RuO ₂ /b-TiO ₂ NTAs	^b 73 mV	5 M NaCl, pH=2	95.25% @5 mA/cm ²	[68]
RuTiO _x	^b 130 mV	4 M NaCl, pH=2	94.8%@100 mA/cm ²	[41]
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ -TiO ₂	^b 105.6 mV	4 M NaCl, pH=1	NA	[70]
Co ₃ O ₄ /FTO	^a 121 mV	饱和 NaCl 溶液, pH=3	NA	[53]
RuO ₂ /FTO	^a 139 mV			
(Ru,Ir,Sn)O ₂	^a 65 mV	饱和 NaCl 溶液, pH=0	NA	[39]
RuO ₂ @TiO ₂ NSAs	^b 72.2	饱和 NaCl 溶液, pH=2	90%	[71]
Ti/RuO ₂ -IrO ₂ -Sb ₂ O ₅ -S nO ₂	120 mV	海水	88.4%@250 mA/cm ²	[77]
Pt ₂ /F-CNTs	21 mV	1.0 M NaCl, pH=0.9	^b 99.4%	[62]
Ru-Ir/TiO ₂	^b 140 mV	4 M NaCl, pH=3	NA	[46]
Ti/RuO ₂ ·2SnO ₂	^b 181.5 mV	0.1 M Cl ⁻ , pH=9	NA	[75]
Ti/Sb-SnO ₂ /Pb ₃ O ₄	^b 160 mV	0.5 M NaCl, pH=1	^b 93.4%@100 mA/cm ²	[73]

Ag(I)	^b 218 mV	1M NaCl, pH=1	NA	[72]
(Ru _{0.3} Ti _{0.34} Sn _{0.3} Sb _{0.06}) O ₂ -TNTs	^b 120 mV	5 M NaCl, pH=2	NA	[38]
RuO ₂ /TiO ₂ @Ti	^b 115 mV	5 M NaCl, pH=0	NA	[42]
NF-RuO ₂ -TiO ₂ /Ti	68 mV	5 M NaCl, pH=3	NA	[44]
RuO ₂ (110)	^b 140 mV	1 M NaCl, pH=0.9	NA	[52]
NiO ₂	^b 346 mV	NA	NA	[76]
Ru-Ti-Ir oxide/Ti	125.2 mV	4 M NaCl, pH=2	97%@10 mA/cm ²	[74]
Pt ₁ /CNT(Cl)	40 mV	1.0 M NaCl, pH=1	96%@10 mA/cm ²	[56]
Pt ₁ /CNT(P)	50 mV		97%@10 mA/cm ²	
IrO ₂ /TiO ₂ NSAs	44 mV	饱和 NaCl 溶液, pH=2	95.8%@10 mA/cm ²	[45]
Ti/Ir _{0.8} Nd _{0.2} O _x	^b 75 mV	5 M NaCl, pH=2	^b 69.5-91.4%@100 mA/cm ²	[43]
RuO ₂ /LCE	64 mV	6.14 M NaCl	NA	[67]
RuO ₂ NPs/TiO ₂ NBs	^b 58 mV	饱和 NaCl 溶液, pH=3	90.3%@50 mA/cm ²	[69]
(Ru _{0.3} Ti _{0.34} Sn _{0.3} Sb _{0.06}) O ₂ -TNTs	110 mV	5 M NaCl, pH=2	NA	[54]
IrB _{1.15} NCs	75 mV	4 M NaCl, pH=2	98.3%@10 mA/cm ²	[60]

Nb:纳米带; NSA:纳米片阵列; TNT:钛纳米管; FTO:氟掺杂氧化锡; CNT:碳纳米管; TP:钛板; NTAs:纳米管阵列; DS:双壳体; LCE:木质素基碳电极; NPs:纳米粒子; NBs:纳米带阵列; NCs:纳米晶体。

a 表示数据通过公式提取; *b* 表示数据通过文献图提取。

攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果

（一）申请及已获得的专利

- [1] 华北电力大学(保定).光伏板热解回收方法、控制装置、回收系统及存储介质:202310153094.5[P].2023-05-05.除导师外第二发明人。

致谢

行文至此，及至终章。研究生论文到此定稿，我意识到我的学生时代即将要画上一个句号。回望三年光阴，始于 2022 年金秋，终于 2025 年盛夏，仿佛初到校园、手握录取通知书的那一幕仍在昨日。三年间，遇到了许多心怀善意、真诚相待的人，他们的帮助与陪伴让我走得更加坚定、从容。因而，此刻要感谢的人实在太多太多。

爱子心无尽，三生报答轻。首先，要衷心感谢我的父母。二十余载的悉心养育与无私支持，是我一路前行的底气与依靠你们在生活上的关爱、在物质上的默默付出，始终是我最强有力的后盾，让我得以心无旁骛地追求理想、实现自我。唯有不断提升自己，努力成为你们心中的骄傲，方能不负养育之恩。愿父母健康长乐，幸福安康。

饮水思其源，学成念吾师。其次，要感谢我的导师马凯老师，从课题方向的选定到实验开展的支持再到论文的最终定稿，每个环节中马老师对我的教导和付出都令我受益匪浅。同时，还要感谢杨维结老师、叶陈良老师和李昊老师在学习与科研中给予我的帮助与指导。各位老师们在科研上给予了我大量宝贵的意见和悉心的帮助，使我受益良多，铭感于心。

平时感知己，方寸岂悠悠。最后，感谢课题组的同门以及师弟师妹们。三年同窗，朝夕相处，一起努力搞科研的日子弥足珍贵，必将终身难忘。同时，也要特别感谢我的室友们。三年来的相伴相知，让我在繁忙与压力之中，始终感受到生活的热闹与乐趣，你们的陪伴为我的研究生时光增添了无数欢笑与慰藉。

临别在即，落笔于此，已不知所云，望众位安好，祝大家前程似锦！

华北电力大学学位论文答辩委员会情况

	姓名	职称	工作单位	学科专长
答辩主席	严勇	副教授	北京工业大学化学与生命科学学院	材料科学与工程
答辩委员 1	高正阳	教授	华北电力大学动力工程系	动力工程及工程热物理
答辩委员 2	叶陈良	副教授	华北电力大学动力工程系	动力工程及工程热物理
答辩委员 3	董帅	副教授	华北电力大学动力工程系	动力工程及工程热物理
答辩委员 4	付文锋	副教授	华北电力大学动力工程系	动力工程及工程热物理