



水中硝酸盐电化学去除技术研究进展

周建军¹, 潘凡¹, 朱云庆^{1*}, 王传义¹, 赵进才²

1. 陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安 710021

2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: zhuyunqing@sust.edu.cn

收稿日期: 2023-04-07; 接受日期: 2023-06-26; 网络版发表日期: 2023-08-16

国家自然科学基金(编号: 21876105)和国家留学基金委项目(编号: 202208610131)资助

摘要 硝酸盐污染已经成为我国乃至全世界重点关注的环境问题, 水体环境中硝酸盐的积累会严重危害到人类健康. 电化学硝酸盐还原技术由于能够选择性地将硝酸盐转化为 N_2 从而降低水中总氮浓度, 具有突出优势和广泛的应用前景. 在电化学硝酸盐还原反应过程中, 催化剂的催化性能决定反应速率和产物选择性, 设计和开发高效的催化剂是硝酸盐还原领域的关键, 且发展迅速, 但在新型催化剂的设计和合成策略方面仍然缺乏综述报道. 本文结合最新的研究实例, 总结了电催化硝酸盐还原催化剂和高性能反应系统的最新研究进展, 论述了电催化硝酸盐还原机理、高效电催化剂的合成策略和电催化脱氮系统的设计, 并从工程实践的角度讨论了电化学技术去除水体中硝酸盐的未来方向和研究重点.

关键词 硝酸盐污染, 电化学硝酸盐还原, 电催化剂, 电化学脱氮

1 引言

随着人口增长、工农业迅速发展和城市化进程推进, 我国的水环境污染问题比较突出, 尤其是部分地区水体中氮污染问题已经成为主要的环境问题, 成为影响区域水质改善的突出问题. 硝酸盐(NO_3^-)是有氧环境中最稳定的含氮化合物, 也是含氮有机物经无机化作用分解的最终产物, 水体中 NO_3^- 的大量积累直接造成人类饮用水的水质下降和影响水生生态系统^[1-3]. 当前, 我国的地表水、地下水的硝酸盐污染问题不容乐观. 2010年全国水质监测数据显示, 182个大中城市中有57%的城市地下水中 NO_3^- 浓度超过生活饮用水的标准. 2018年中国科学院农业资源研究中心与国内外

多所研究院校合作, 首次划定了我国的硝酸盐脆弱区和潜在脆弱区^[4,5], 共覆盖了大约6800万公顷的耕地(51%为农业用地), 以防止面源污染扩散和保障水源安全. 此外, 我国的河流水质也面临严峻挑战, 高浓度的 NO_3^- 是造成水质不佳的主要原因. Zhang等^[6]收集了来自30个省份的71条主要河流的 NO_3^- 浓度数据, 分析发现, 我国河流中 NO_3^- 浓度普遍较高, 约有7.83%的样本超过了国家饮用水的 NO_3^- 限定标准(45 mg L^{-1}). 在西北和北方地区, 河流中 NO_3^- 超标率最高, 其中牡丹江(林口县段)、海河(北京段)和长江口(上海段)的 NO_3^- 浓度超过 90 mg L^{-1} , 辽河、海河、渭河和黄河中下游的 NO_3^- 浓度较高($20\sim 90\text{ mg L}^{-1}$), 长江和珠江流域的 NO_3^- 浓度相对较低(20 mg L^{-1} 以下). 长期饮用受

引用格式: Zhou J, Pan F, Zhu Y, Wang C, Zhao J. Recent advances in electrochemical nitrate removal technology in water. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1684–1698, doi: 10.1360/SSC-2023-0081

NO_3^- 污染的水体, 人体罹患高铁血红蛋白症的风险极高^[7,8]. 此外, 体内积累的 NO_3^- 在特定条件下会转化成高致癌、致畸形和致突变的亚硝基化合物, 诱发食道癌、胃癌、肠癌和甲状腺肿瘤等重大疾病^[9,10]. 鉴于饮用水中过量的 NO_3^- 含量会对人体造成直接或间接的健康风险, 我国生活饮用水卫生标准(GB5749-2006)中限定饮用水中 NO_3^- 含量不允许超过 10 mg L^{-1} (以N计). 因此, 解决水体中 NO_3^- 污染问题和防止污染范围扩大已经成为环境治理的首要任务.

目前, 国内外研究人员针对水体中硝酸盐处理技术做了大量研究, 主要集中在物理法、生物法和化学还原法. 物理法主要包括吸附^[11-13]、离子交换^[14,15]、膜分离^[16]和电渗析法^[17]. 物理法的缺陷在于不能将 NO_3^- 彻底消除, 而是通过物理化学作用将 NO_3^- 转移到另一种介质上、浓缩液中或再生液中, 需要进行二次处理. 生物法是基于生物反硝化作用, 在缺氧环境中, 反硝化细菌利用自身生物酶作用, 以有机碳或者无机盐作为电子供体将 NO_3^- 逐步还原成 N_2 ^[18-20]. 然而, 对于低C/N比和/或高含盐有机废水以及地下水中 NO_3^- 的去除, 生物法难以适用. 化学还原法是以 NO_3^- 具有氧化性为基础, 在水相中添加还原剂或利用原位生成的还原性物质对 NO_3^- 进行还原, 主要包括活泼金属还原法^[21]、多相催化还原法^[22]、光化学还原法^[23,24]和电化学还原法^[25,26]. 然而, 活泼金属还原法和多相催化还原法在实际应用中受水质因素的影响较大, 复杂的工艺条件也限制了其规模化应用. 尽管光化学还原法可以实现较高的处理效率和 N_2 选择性, 但是其光催化系统稳定性和工艺成熟程度还有待提高, 目前仍处于实验室研究阶段. 与物理法、生物法和其他化学还原法相比较, 电化学还原法具有以下显著优势: (1) 不需要添加化学药剂, 直接利用阴极表面电场作用产生的电子作为 NO_3^- 还原的电子供体, 不会产生二次污染和再处理费用; (2) 电化学硝酸盐还原反应过程的处理效率高, 反应速率快, 且产物可控, 通过优化电极材料和反应器以及运行参数, 可以有效调控 N_2 的生成; (3) 该过程由电能驱动, 而电能可以通过太阳能和风能等可再生能源提供; (4) 电化学反应器占地面积小, 可以模块化组装, 易于自动化控制, 在废水深度处理领域已经实现大规模应用. 因此, 电化学还原去除水体中 NO_3^- 是一项可行且具有应用前景的技术.

电化学硝酸盐还原技术的发展和主要集中于

电极材料的研究. 先前的研究表明, 在电催化硝酸盐还原过程中d轨道电子有助于 NO_3^- 最低未占据分子 π^* 轨道的电荷注入^[27]. 因此, 具有高度占据的d轨道和d轨道壳层未闭合的金属催化剂, 包括贵金属如Pd、Pt、Ru、Ag和Au, 以及其他非贵金属如Fe、Co、Ni和Cu等, 被广泛用于电化学硝酸盐还原研究^[28]. 近年来, 顾雨薇等^[27]概述了电催化硝酸盐还原技术在高盐水中的应用, 并探讨了运行参数和配对的阴阳极反应对 N_2 选择性的重要性和作用规律. 随后, 汪昌红等^[29]系统地总结了单质铜、单原子铜、铜合金和铜基复合材料在电催化硝酸盐还原方面的研究进展, 并分析了铜基材料的结构与其选择性和催化活性之间的关系. 然而, 在新型催化剂的设计和合成策略以及面向实际应用的电催化系统构建方面仍然缺乏相关的综述报道. 本文综述了电化学还原技术的最新研究进展, 侧重讨论了电催化硝酸盐还原机理、高效电催化剂的合成策略和电催化脱氮系统的设计, 并进一步讨论了电化学技术去除水体中 NO_3^- 的未来方向和研究重点.

2 电化学硝酸盐还原机理

在过去的30年, 关于电催化还原硝酸盐的基本原理, 不同类型的电催化剂(贵金属、铜基、铁基和碳基等)对硝酸盐的去除效果, 以及硝酸盐还原作用的影响因素等方面都取得许多研究成果^[1,25,30-33], 不断地加深对硝酸盐还原反应过程的理解和认识. 硝酸盐电还原是一个多电子转移的过程, 涉及各种中间产物, 识别这些中间产物对于机理研究是必要的. 因此, 借助多种原位表征(如原位红外、原位微分电化学质谱、原位电子顺磁仪等表征技术)、理论模拟和动力学分析可以深入揭示硝酸盐电还原的反应机理^[34].

目前, 基于原位表征和理论模拟的发展以及动力学分析研究, 学者普遍认为 NO_3^- 电还原过程分为两部分: 间接还原途径和直接还原途径^[35-37], 如图1所示. 当 NO_3^- 不参与电子转移过程时, 被称为间接催化还原(图1a). 间接催化还原反应主要发生在高浓度的 NO_3^- ($>1 \text{ mol L}^{-1}$)电解质中, 主要通过分子间自催化作用生成电活性物种, 比如 NO_2 或 HNO_2 等. NO_3^- 的直接电还原包括两种途径(图1b): 一种是吸附的原子氢(*H)介导的还原路径, 另一种是阴极的电子直接还原路径. 在原子*H介导的途径中, 电子首先将吸附在阴极表面

的 H_2O 还原形成原子 $\cdot\text{H}$ 。然后, 原子 $\cdot\text{H}$ 直接将 NO_3^- 逐步还原为 NH_4^+ , 中间体主要为 $\cdot\text{NO}_2$ 、 $\cdot\text{NO}$ 、 $\cdot\text{N}$ 、 $\cdot\text{NH}$ 和 $\cdot\text{NH}_2$ 等^[38]。值得注意的是, 相邻两个 $\cdot\text{N}$ 可以结合在一起生成 N_2 。通过理论计算可知, $\cdot\text{N}$ 的吸附能(ΔE_a)为0.75 eV, 远高于 $\cdot\text{H}$ (0.10 eV)。此外, N-N键的形成在动力学上不如N-H键有利^[39]。因此, 催化剂表面吸附的 $\cdot\text{H}$ 更有利于 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 的形成。

对于电子介导的硝酸盐还原途径^[40-43], 如图2所示, 第一个过程是溶液中 NO_3^- 离子吸附在电极表面, 然后 NO_3^- 再被转化为 NO_2^- , 该过程反应速率相对缓慢, 也被称为速率限制步骤, 通常控制整个催化反应的快慢; 第二个过程是 NO_2^- 被还原为 N_2 或 NH_3 , 该

过程决定了反应产物的类别和选择性, 也被称为产物决定性步骤。对于硝酸盐还原反应第一阶段, 电催化剂对硝酸盐的化学吸附特性决定了反应速率快慢, NO_3^- 离子首先吸附在金属催化剂表面形成吸附态的 $\text{NO}_3^-_{\text{ad}}$, 吸附态的 $\text{NO}_3^-_{\text{ad}}$ 得到电子被还原为 $\text{NO}_2^-_{\text{ad}}$ 。对于还原反应的第二阶段, $\text{NO}_2^-_{\text{ad}}$ 还原为一氧化氮(NO_{ad}), NO_{ad} 是生成 N_2 或 NH_3 的重要中间体。产生 N_2 的路径主要有以下几种: 一种是 NO_{ad} 被还原和解离成吸附的氮(N_{ad}), 然后两个 N_{ad} 结合生成 N_2 ^[44]; 另一种是 NO_{ad} 与溶解在溶液中的 NO (NO_{aq})反应, 产生 $\text{N}_2\text{O}_{\text{ads}}$ 中间体^[45-47], $\text{N}_2\text{O}_{\text{ads}}$ 被进一步还原生成 N_2 ^[48,49]。此外, 当 NO_{ad} 被直接还原时, $\text{NH}_{2\text{ad}}$ 可以在适当的电位范围内产

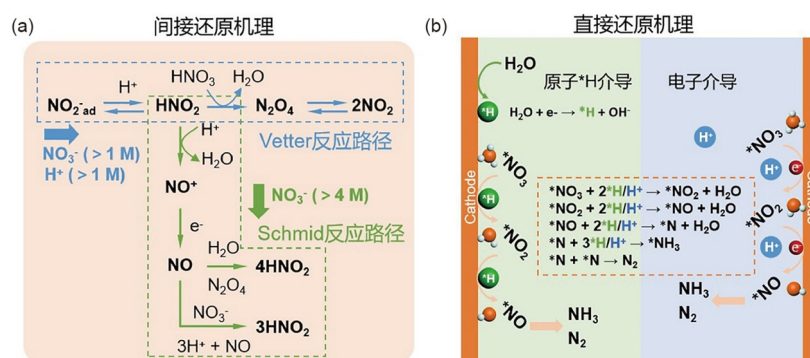


图1 电化学硝酸盐还原的间接途径(a)和直接途径(b) (网络版彩图)

Figure 1 The proposed (a) indirect and (b) direct pathways of electrochemical nitrate reduction (color online).

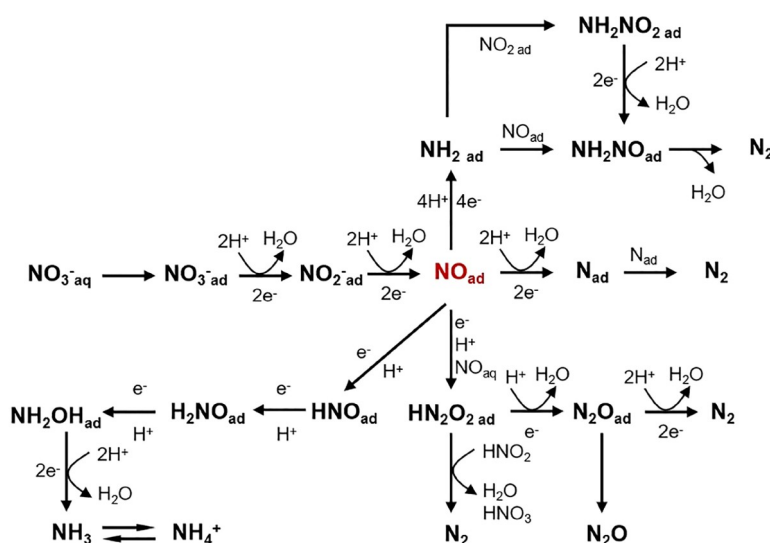


图2 电化学硝酸盐还原的电子介导路径(网络版彩图)

Figure 2 The electron-mediated pathway of electrochemical nitrate reduction (color online).

生^[50,51]. 然后, NO_{ad} 也可以与 $\text{NH}_{2\text{ad}}$ 结合, 通过生成短期存在的中间体 $\text{NH}_2\text{NO}_{\text{ad}}$, 从而产生 N_2 ^[44]. NO_{ad} 中间体也可以经过另一个路径产生 NH_3 , 这是一个连续的电子转移途径. 首先, 中间物 NO_{ad} 获得一个电子被还原, 形成 HNO_{ad} ^[52]; 然后, HNO_{ad} 被还原成羟胺($\text{NH}_2\text{OH}_{\text{ad}}$); 最后, 吸附的 $\text{NH}_2\text{OH}_{\text{ad}}$ 被还原成 NH_3 , 至此, 硝酸盐还原反应结束.

电化学硝酸盐还原过程的反应速率和产物选择性主要受到应用电位、底物浓度、pH和共存离子的影响, 通过调控这些外部影响因素可以实现电催化系统的效能和脱氮效果. 应用电位是硝酸盐电还原的主要驱动力, 对硝酸盐去除率和还原过程中的产物有很大影响^[53]. 以前的研究显示, 当电位从-1.1 V提高到-1.2 V然后再提高到-1.4 V时, 铜电极上的硝酸盐去除率从7.5%提高到22%, 然后是55%, 氨的选择性从13%提高到39%, 然后是80%^[54]. 不同产物的选择性归因于图2中描述的对电子的需求不同, 这意味着更负的电势有利于氨的产生. 然而, 当电势高于某个值时, 硝酸盐的电还原效率会下降. 当电位从-1.8 V提高到-2.0 V时, 120 min电解后, 石墨阴极上的硝酸盐电还原率从15%下降到8%, 低效率的原因是受到析氢副反应的强烈抑制^[55]. 电解液的pH会影响质子耦合电子转移催化, 进而影响水体中硝酸盐的电还原效率^[56]. 据报道, 在酸性条件下, 硝酸盐电还原反应更有利. 当pH高于5时, Pt电极上没有硝酸盐还原的活性^[57], 这是由于硝酸盐的转化率随着质子供体的质子捐献能力的增加而增加, 以 $\text{H}_2\text{O} < \text{NH}_4^+ < \text{H}_3\text{O}^+$ 的顺序下降^[58]. 在酸性条件下质子供体是 H^+ , 硝酸盐的转化率与 H^+ 的浓度成正比. 此外, 电解质也是主要的影响因素之一, 其被用来提供导电介质并减少电化学反应器的电压降和电阻^[59]. 阳离子通过改变双电层结构, 形成离子对和桥键, 削弱阴阳离子间的排斥作用, 有助于硝酸盐在阴极上的还原, 这个过程被称为“阳离子催化作用”^[60]. 以前的研究发现, 在4种电解质中, Sn阴极上的硝酸盐的电还原率以 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ 的趋势增长^[61]. 阴离子对硝酸盐还原的影响也得到了研究, 电解质中阴离子对还原速率的影响以 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 的顺序降低^[61], 其中增加电解质中 Cl^- 离子浓度, 对还原速率影响较小. 然而, 在混合体系中 Cl^- 离子在阳极氧化生成次氯酸, 能够将还原副产物 NH_4^+ 氧化为 N_2 , 从而加快阴极表面硝酸盐还原反应朝着“ $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+$ ”方向进行. 此外,

Chaplin等^[62]研究发现, 在与 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 和 HS^- 共存时, 硝酸盐还原速率降低, 其中 SO_3^{2-} 和 HS^- 的影响最大, 这主要是由于共存阴离子与 NO_3^- 在电极表面活性位点上的竞争吸附引起的.

3 高效电催化剂的合成策略

电催化剂的合理设计对于提高电化学硝酸盐还原反应的活性和选择性至关重要. 按照金属属性划分, 电催化剂可以分为贵金属(如Au、Ag、Ru、Pt和Pd等)基催化剂和非贵金属(如Cu、Ni、Fe、Co和Ti等)基催化剂. 从产物选择性来看, 尽管贵金属基催化剂表现出高的 N_2 选择性, 但是由于反应动力学缓慢且催化剂的成本高昂, 已经严重限制了贵金属基催化剂在实际硝酸盐还原处理中的应用; 非贵金属基催化剂则倾向于生成 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, 同时会伴随着亚硝酸盐等副产物的生成. 因此, 如何最大程度地提高电催化剂的硝酸盐还原反应活性和产物选择性, 已经成为当前硝酸盐电还原领域的关键问题 and 研究热点. 近年来, 各种电催化剂的发展策略主要集中在增加活性位点的数量和/或提高每个活性位点的内在活性^[63]. 许多研究者已经从形貌与晶面调控、合金化、缺陷工程和异质结构构建等方面出发, 设计和合成了许多金属基催化剂用于提高 NO_3^- 还原反应效率和 N_2 选择性.

3.1 形貌与晶面调控

合理地调控催化剂的形貌结构, 能够最大限度地暴露活性位点, 以改善催化剂的电催化性能. 当前硝酸盐还原过程中使用的电催化剂形貌主要有一维纳米线或纳米棒^[64,65]、二维纳米片^[66-69]和三维纳米立方体^[70-72]等. Chen等^[65]报道了一种高性能的Ru分散的Cu纳米线催化剂, 其能提供工业级电流密度(1 A cm^{-2})用于硝酸盐还原(99%以上转化率), 理论计算显示高度分散的Ru原子提供了活跃的硝酸盐还原位点, 周围的Cu位点可以抑制析氢副反应. Wang等^[73]将纳米零价铁(nZVI)封装在管状氮化碳中制备nZVI@NC催化剂, 通过空间限域作用可以调控nZVI的尺寸和改善电子传输路径, 从而实现较高的硝酸盐去除效率和 N_2 选择性, 且N-O键通过从nZVI和活性氢中获得电子而被有效地裂解, 生成 N_2 . 相似的界面组装策略在Xu等^[74]研究中也报道, 将超小的CuPd合金纳米颗粒分散和限制

在碳纳米管的介孔通道中, 介孔通道的约束作用可以有效地缓解合金纳米颗粒在热解和连续电催化过程中的聚集, 同时也可以防止活性位点通过配位浸出, 从而获得较高的活性和稳定性. 相比于一维纳米线, 二维的纳米片和三维的纳米立方体可以暴露更多边缘不饱和位点. Wu等^[69]报道了具有暴露(111)面的均匀铜纳米片的简易合成, 作为电化学硝酸盐还原的高活性电催化剂, 显著的活性来自于阴极脱氧过程导致的表面重建的三原子铜簇. Xu等^[70]设计并构建了超低含量Pd (2.93 at%)原位结合Cu₂O角蚀八面体催化剂, 其独特的空腔结构、丰富的表面氧空位和Pd-Cu₂O双活性位点协同促进了硝酸盐高效电还原. 因此, 合理设计电催化剂的形貌可以提高活性位点的暴露, 改善NO₃⁻还原反应效率.

电化学硝酸盐还原是一类结构依赖性较强的反应. 晶面工程通过微调催化剂的物理化学性质(如费米能级), 进而提高相应的催化活性. 通过调控催化剂的

晶面结构, 实现金属内部原子重排, 从而精确暴露出特定的活性晶面, 增强催化剂反应活性及选择性. 近年来, 电化学硝酸盐还原过程中多以研究Pt、Pd和Cu的晶面调控为主. 有研究表明, Pt催化剂(110)和(100)晶面具有较高的硝酸盐还原活性, 然而其反应活性受pH的影响较大^[75,76]. 在酸性条件中, Pt(110)的反应活性最高; pH升至中性时, 仅有Pt(100)表现出的催化活性. 为了研究Pd表面结构对硝酸盐和亚硝酸盐还原的影响, 并确定催化剂结构设计在实现硝酸盐还原过程中发挥的作用, Lim等^[77]通过合成具有可控面的纳米催化剂(如纳米立方体、立方八面体、八面体和凹形纳米立方体), 研究发现, 在碱性电解质中, 硝酸盐还原活性顺序为Pd(111)>Pd(100)>Pd(hk0), 亚硝酸还原活性顺序为Pd(100)>Pd(hk0)>Pd(111). 密度函数理论(DFT)模拟显示, *NO₃解离为*NO₂+*O在Pd(111)上比Pd(100)更有利(图3a~c), 这解释了实验中观察到的Pd(111)面上更快的硝酸盐还原动力学. 与Pd(100)相比, *NO₂与Pd

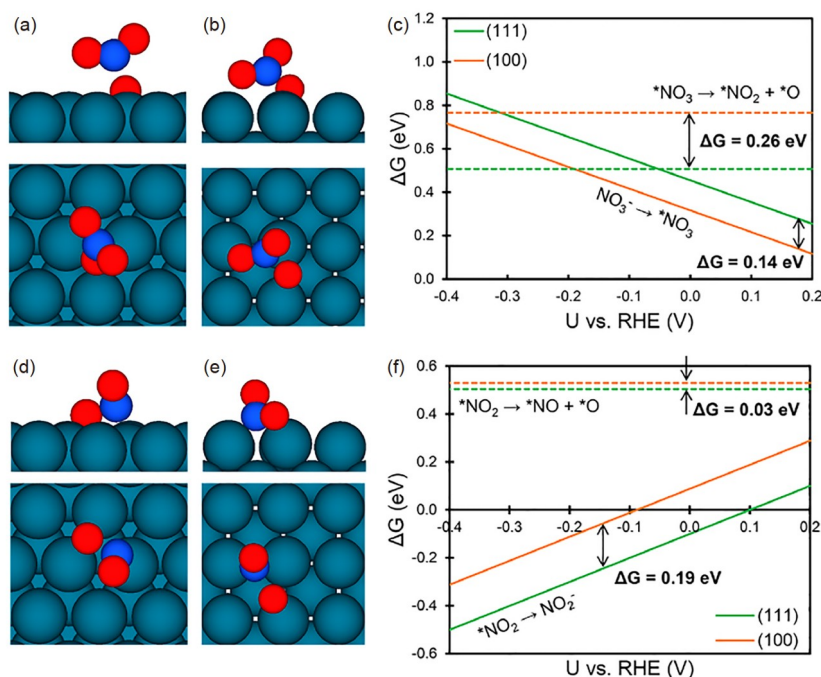


图 3 (a) Pd(111)和(b) Pd(100)上 $*NO_3 \rightarrow *NO_2$ 的过渡状态的顶视图和侧视图. (c) pH 0时 NO_3^- 的吸附能和 $*NO_3 \rightarrow *NO_2$ 的活化能与应用电位的关系图. (d) Pd(111)和(e) Pd(100)上 $*NO_2 \rightarrow *NO$ 过渡状态的顶视图和侧视图. (f) pH 0时 NO_2^- 解吸能和 $*NO_2 \rightarrow *NO$ 的活化能与应用电位的关系. 红色、蓝色和绿色的球体分别代表O、N和Pd^[77] (网络版彩图)

Figure 3 Top and side views of the transition state of $*NO_3 \rightarrow *NO_2$ on (a) Pd(111) and (b) Pd(100). (c) Energy of NO_3^- adsorption at pH 0 and the activation barrier for $*NO_3 \rightarrow *NO_2$ plotted against the applied potential. Top and side views of the transition state of $*NO_2 \rightarrow *NO$ on (d) Pd(111) and (e) Pd(100). (f) Energy of NO_2^- desorption at pH 0 and the activation barrier for $*NO_2 \rightarrow *NO$ plotted against the applied potential. The red, blue, and green spheres represent O, N, and Pd, respectively ^[77] (color online).

(111)的结合强度较低(图3d~f). 因此, 通过硝酸盐解离形成的亚硝酸盐很容易从Pd(111)表面解吸, 这就解释了Pd(111)能选择性地将硝酸盐还原成亚硝酸盐的原因. Shih等^[78,79]通过在不锈钢和泡沫镍等基底上进行电沉积Cu, 用于研究不同的Cu晶面对产物选择性的影响. 研究发现, Cu(111)晶面可以通过加速电子转移过程以提高对硝酸盐和亚硝酸盐的化学吸附; 当Cu(111)晶面比例增加时, 可以促进硝酸盐向N₂转化, 在较低电位下实现较高的N₂选择性(22%~55.6%). Zhong等^[80]以具有可控晶面的Cu₂O为模型, 研究了其表面氧化物对硝酸盐还原的影响. 研究发现, Cu₂O(111)暴露晶面具有比(100)晶面更丰富的氧空位和吸附羟基, (111)晶面上丰富的氧空位促进反应物和中间体的吸附, 而表面羟基抑制析氢竞争反应并促进硝酸盐还原加氢过程. 因此, 富(111)面的Cu₂O表现出更优异的硝酸盐催化还原性能.

3.2 合金化策略

金属合金化是将两种或两种以上具有催化活性的

金属相结合, 利用双金属之间的协同效应, 促进合金催化剂发挥更优异的催化性能. 在硝酸盐还原过程中, 与单组分纳米颗粒相比, 合金纳米颗粒具有更好的催化活性和选择性. 由于硝酸盐的吸附和随后的还原被认为是电催化反应中的速率限制, Calle-Vallejo等^[81]利用泛函理论计算全面分析了纯Au、Ag及其近表面和表面合金的不同晶面的硝酸盐吸附能. 如图4a可见, 观察到的系统趋势可以预测出具有最高电催化活性的表面来还原硝酸盐. 这一预测在实验中得到了验证, 通过多晶Au电极上沉积亚单层量的Ag, 观察到明确的火山曲线(图4b), 该曲线将沉积在表面的Ag数量与固定电位下的电流密度联系起来, 结果显示, 约为2/3 ML Ag表面覆盖的Ag-Au合金的活性最高. 并通过理论建模和经验观察, 发现Ag-Au双金属系统优异的电催化活性和稳定性, 证实了硝酸盐的吸附在整个硝酸盐还原率中发挥的关键作用. 为了改善Cu基催化剂N₂选择性低和不稳定性的缺点, 减少还原产物中亚硝酸盐的生成, 大量研究对Cu基双金属催化剂进行了深入地研究. 在Cu基金属催化剂中添加第二种活性金属, 被认为可

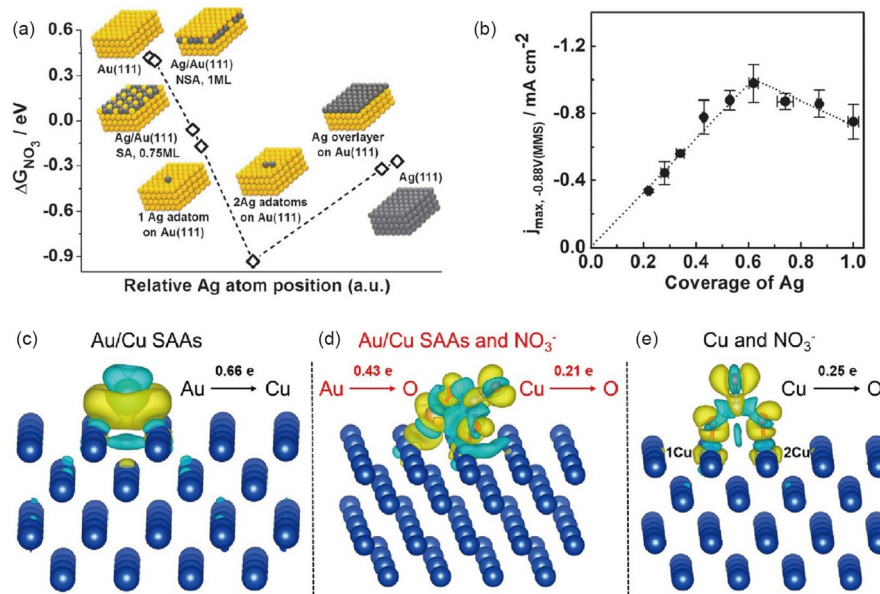


图 4 (a) NO₃⁻结合能与Au(111)电极上Ag原子的相对位置的相关性^[81], (b) Ag_{ad}-Au电极的硝酸根离子还原活性与Ag覆盖率的关系^[81], (c) Au/Cu SAAs、Au/Cu SAAs-NO₃⁻和Cu-NO₃⁻上的电荷密度差和电荷转移^[83]. 蓝色、红色、橙色和灰色分别代表Cu、O、Au和N原子(网络版彩图)

Figure 4 (a) Schematic showing the trends in NO₃⁻ binding energy depending on the relative position of Ag atoms at the Au(111) electrodes ^[81]. (b) The dependence of the activity towards nitrate-anion reduction on Ag coverage for Ag_{ad}-Au electrodes ^[81]. (c) Charge density difference and charge transfer on Au/Cu SAAs, Au/Cu SAAs-NO₃⁻, and Cu-NO₃⁻, respectively ^[83]. Blue, red, orange, and gray represent Cu, O, Au, and N atoms, respectively (color online).

以调节催化表面上中间体的结合强度, 进而改变选择性和反应活性的有效方法. Wang等^[82]利用合金效应调控中间体的吸附, 以提高Cu-Ni合金上的硝酸盐还原活性, 发现Ni合金化使Cu的d带中心得到调整并调节了中间体如 $\ast\text{NO}_3$ 、 $\ast\text{NO}_2$ 和 $\ast\text{NH}_2$ 的吸附能, 使得 $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金催化剂表现出优异的硝酸盐还原性能, 与纯铜相比, 其活性增加了6倍. 通过密度函数理论计算, 揭示了Cu-Ni合金系统 $\ast\text{NO}_3$ 的吸附能-硝酸盐还原过电位的关系, 随着Cu-Ni合金中Ni含量的增加, 表面对 $\ast\text{NO}_3$ 更强的吸附作用进一步改变了硝酸盐还原反应能垒. 此外, Yin等^[83]制备一种Au/Cu单原子合金(Au/Cu SAA), 密度函数理论计算(图4c)表明, Au/Cu SAA中Au单原子有效地降低了 $\ast\text{NO}_3$ 的吸附能, 而新形成的Au-Cu键促进了将 $\ast\text{NO}_2$ 还原成 $\ast\text{NO}$ 的过程, 有效减少了亚硝酸盐的积累. Zhang等^[84]研究发现含不同的Cu/Pd原子比对硝酸盐的去除效果不同, 而催化系统的 N_2 的选择性与合金电极中Pd的含量有很大关系. 在应用电位为-1.3 V下电解4 h, $\text{Pd}_2\text{-Cu}_8$ 合金还原硝酸盐的 N_2 选择性仅为29.39%, 而 $\text{Pd}_8\text{-Cu}_2$ 催化剂的 N_2 选择性高达86.45%.

3.3 缺陷工程

缺陷工程是调控本征电催化活性的重要手段之一. 缺陷在催化剂制备和应用中广泛存在, 不仅可以作为活性位点制备特定的催化材料, 也可用来促进催化反应的发生. 缺陷工程可以有效调控催化剂表面物理和/或化学特性, 显著改变催化材料的电子结构与化学特性, 从而形成新的物理化学特性或强协同效应, 进而优化催化剂的性能. 近年来, 关于催化剂的表面缺陷化学研究引起了广泛关注. 在电催化硝酸盐还原领域, 通过缺陷工程设计(氧空位、氮空位等)调控催化材料性能方面已取得了许多进展. Gong等^[85]发现Ar等离子体处理可以有效促进 Cu_2O 表面氧空位和羟基的形成(图5a, b), 通过原位表征和理论计算揭示了氧空位和羟基有利于 Cu_2O 表面对硝酸盐的吸附和质子转移. Jia等^[86]报道了一种具有丰富氧空位(TiO_{2-x})的 TiO_2 纳米管在硝酸盐电还原中表现出高法拉第效率和选择性, 一系列表征和理论计算揭示了氧空位在硝酸盐电还原中的作用, 即硝酸盐中的氧原子填补了 TiO_{2-x} 的氧空位, 削弱了N-O键, 抑制了副产物的形成, 从而获得了高的法拉第效率和选择性(图5c, d). Chen等^[87]将FeNi合金纳

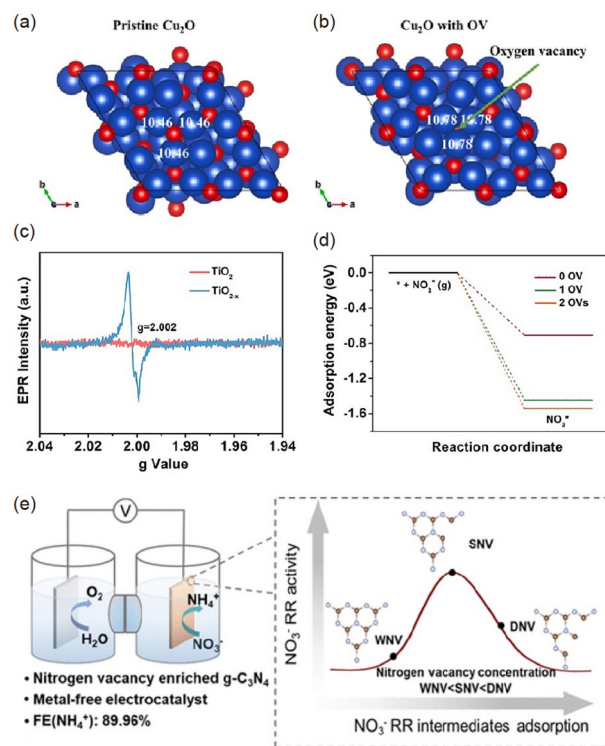


图5 缺陷工程. Bader电荷分析得到 Cu_2O (111)氧空位形成前(a)和后(b)的极化电荷密度^[85]. TiO_{2-x} 纳米管的电子顺磁共振波谱(c)和表面 $\ast\text{NO}_3$ 的吸附能(d)^[86]. (e) 聚合氮化碳中构建氮空位用于硝酸盐高效电还原^[89](网络版彩图)

Figure 5 Defect engineering. The polarization charge density before (a) and after (b) oxygen vacancy formation on Cu_2O (111) obtained by Bader charge analysis ^[85]. (c) Electron paramagnetic resonance spectra of TiO_{2-x} nanotubes and (d) adsorption energy of $\ast\text{NO}_3$ ^[86]. (e) Engineering nitrogen vacancy in polymeric carbon nitride for nitrate electroreduction ^[89] (color online).

米颗粒均匀地嵌入到介孔碳中制备了具有独特结构的 FeNi/g-mesoc/NF 阴极, 氧化铁镍钝化层中的氧空位促进了阴极上硝酸盐的转化, 从而表现出较高的去除率和超高的电催化稳定性. Wang等^[88]通过简单的熔盐法合成了具有可调节结晶度的碳支撑的 RuO_2 纳米片, 通过构建氧缺陷产生配位不饱和的金属位点, 显示出对d带中心和原子 $\ast\text{H}$ 亲和力的调节, 从而提高硝酸盐还原效率和选择性. 此外, Huang等^[89]报道了具有可控氮空位数的聚合石墨氮化物($\text{g-C}_3\text{N}_4$)在电催化硝酸盐还原过程中表现出较高的法拉第效率、选择性和稳定性(图5e). 研究发现, 氮空位可以在费米级引入一个新的电子态, 并促进硝酸盐的吸附、活化和解离; 适当含量的氮空位有利于调节反应中间体的吸附能, 从而有利

于提高选择性和法拉第效率。

3.4 异质结构

异质结构是由半导体与导电材料组成的复合结构, 普遍在电催化领域中备受关注, 其所带来的Mott-Schottky效应能够加快催化体系的电子转移速度和增强催化反应活性。除此之外, 异质结构之间强电子相互作用可以促进电子态的重排, 提高催化剂表面对反应中间体的吸附或脱附。Yu等^[90]合成了具有异质结构的Co/CoO纳米片阵列, 在硝酸盐电还原过程中表现出了优异的法拉第效率和选择性。原位/非原位表征和理论计算结果显示, 优异的催化性能是由Co/CoO异质结构中Schottky接触的整流效应引起的, 在Co/CoO界面上的电子转移($\text{Co} \rightarrow \text{CoO}$), 不仅可以抑制竞争性的析氢反应, 还可以抑制还原过程中生成副产物。基于异质结构的优异性, Fan等^[91]将Co纳米颗粒锚定在 TiO_2 纳米带阵列上, 合成了具有Schottky异质结构的 $\text{Co}@\text{-TiO}_2/\text{TP}$ 催化剂。理论计算表明, 构建的肖特基异质结构将金属Co与半导体 TiO_2 耦合, 形成一个内置的电场, 可以加速速率决定步骤和促进硝酸盐的吸附。此外, 在阴极催化过程中, 由于对电极/催化剂施加了负电势, 破坏了原本的热力学关系, 使得本身稳定材料发生结构改变。于是, 部分研究利用这种催化剂重构策略构建过渡金属异质结构, 用于高效还原硝酸盐。比如, Wang等^[92]利用自支撑的CuO纳米线阵列电化学还原硝酸盐, 发现硝酸盐还原过程中部分CuO被电化学原位转化为 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 异质结构, 该异质结构的界面上 Cu_2O 向Cu的电子转移, 形成了富电子态的Cu, 可以促进*NOH中间体的形成并抑制析氢副反应, 实现硝酸盐还原的高选择性和法拉第效率。相似的 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 异质结构也在其他研究中被报道^[93-95]。因此, 构建异质结构是发展高效电催化剂的有效策略之一, 可以提高电子传输和改善硝酸盐的化学吸附。

4 电化学脱氮系统的设计

在实施大规模的电化学硝酸盐还原过程中, 电催化系统的合理设计显得十分重要。在电化学脱氮系统中, 为了实现水体中硝酸盐的高效去除和电化学脱氮, 除了将研究重心放在阴极材料的设计上, 还应当关注电化学反应器的设计。合理的设计电化学反应器, 可

以通过配对的阳极反应和增强的质量传输来进一步提高先进电极材料的活性和选择性。在此, 从阴极材料的选择、阴阳极的协同电催化反应和反应器的设计等方面讨论了电化学脱氮系统的设计。

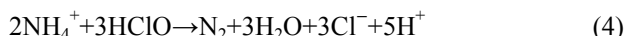
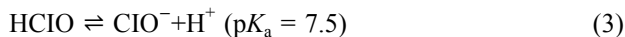
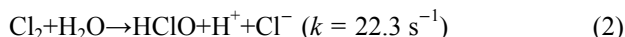
4.1 阴极材料的设计

传统的阴极催化层是通过向粉末催化剂中加入导电黏结剂(如Nafion溶液), 混合均匀后滴涂在导电基材(如碳纸、玻碳电极、导电玻璃等)上制备而成, 这种负载型催化层的性能和稳定性有待提高, 原因有以下3点: (1) 导电聚合物随机包裹粉末催化剂, 分布不均匀或团聚可能影响催化剂在阴极催化层中的利用率; (2) 导电聚合物连接催化剂与基底, 离散曲折的电子传递路径导致电子转移效率较低, 结合力强弱也会影响阴极催化层的稳定性和寿命; (3) 致密的催化层结构可能会降低反应物和产物的传质过程。上述粉末催化剂的缺陷也限制了其在实际工程中的应用。因此, 高性能和稳定的电化学脱氮系统需要构建一种新的阴极材料结构。与传统的粉末催化剂相比, 自支撑型电极有许多优点, 比如丰富的催化位点, 增强的电子转移能力和在高电流密度下的优异耐久性, 采用自支撑电极作为阴极可实现优异的硝酸盐电还原性能。

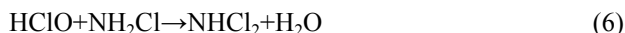
多孔基底如泡沫镍、泡沫铜和碳纤维等可以产生高的表面积来承载活性点, 被广泛应用于自支撑电极的合成过程。据报道, 多孔基底中可调节的孔隙率对催化性能和产物分布都有很大影响。在硝酸盐还原过程中, 合适的基质应当具备尺寸稳定性和耐腐蚀性。Ding等^[55]比较了不同阴极对硝酸盐直接电还原的性能和尺寸稳定性, 在硝酸盐去除率和阴极电流方面, 这些电极的性能依次是石墨毡(GF) $>$ $\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$ $>$ Ti, 其中GF阴极的硝酸盐去除率最高, 达到70%, 且GF和Ti在24 h电解后表现出比 $\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$ 更好的尺寸稳定性和耐腐蚀性。氨的存在对铜和铜镍材料的耐腐蚀性有不利的影响, 氧化铜层溶解并形成可溶性的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 络合物。对于纯镍和铜镍电极, NH_3 和 Cl^- 离子产生各种可溶性络合物, 如 $\text{NiCl}_2(\text{NH}_3)_4$ 、 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NH}_3]^{2+}$ 等, 导致电极表面或局部的腐蚀^[96]。此外, Li等^[66]研究发现, 泡沫镍作为支撑基底可以诱导金属Ni掺入到Cu催化剂中, 这被认为有利于原子氢还原的途径。因此, 选择合适的基底材料可以增加阴极催化层的性能。

4.2 阴阳极协同电催化反应

在电化学脱氮过程和混合体系中, 阳极表面电生成的活性物质可以促进整个电催化系统的效率和 N_2 选择性. Cl^- 离子作为水体中无处不在的阴离子物种, 可以参与阳极反应, 并根据反应式(1~3)形成次氯酸和次氯酸根. 在次氯酸存在的情况下, NH_4^+ 能够被氧化为 N_2 (式4). 因此, 利用阴阳极协同电催化反应同步实现 NO_3^- 还原和 NH_4^+ 氧化, 是解决部分电催化硝酸盐还原体系中 NH_4^+ 过量生成的有效手段.



在电化学还原硝酸盐的过程中, 通过配对的阴极电还原与阳极电氧化反应, 可以实现高的 N_2 选择性. 由于氯离子在阳极氧化产生大量的活性氯物种, 与氨的直接氧化相比, 氨的氯氧化反应更容易发生(式5~7). 然而, 该过程可能产生有毒含氯副产物, 如三氯甲烷、二氯乙醛、溴二氯甲烷和三氯乙醛等, 会对下游水源构成潜在危害^[97]. 尽管同步电氯氧化工艺可以有效提高 N_2 选择性, 但仍需要对该工艺进行全面评估和严格审查. 此外, 过量的次氯酸可能将被还原的物种重新氧化, 降低硝酸盐整体还原效率.



据报道, 通过调整阳极/阴极表面积比率, 可以使电氯氧化作用的贡献更加高. Reyter等^[98]通过控制Cu阴极和Ti/IrO₂阳极的表面积比率为2.25, 在碱性含氯离子介质中将 NO_3^- 完全转化为 N_2 , 实现了100%的 N_2 选择性. 此外, 还可以通过选择适当的阳极材料^[99], 利用水氧化获得自由基物种, 如羟基自由基, 用于将 NH_4^+ 转化为 N_2 .

4.3 电化学反应器的合理设计

在实验室范围内, 通常在单室或双室电解池中研究和评价电催化剂的硝酸盐还原活性和选择性. 在单室电解池中, 配对的还原-氧化反应能够有助于去除 NO_3^- 和电化学脱氮. 然而, 在单室电解池中, 阴极被还原的物种(如 NH_3 、 NO_2^-)可以在阳极上被重新氧化,

这将降低系统的电流效率. 在双室电解池中, 阳离子交换膜可以阻断阴离子从阴极室穿越到阳极室, 一定程度上减少副反应的发生. 在装有阳离子交换膜的双室电解池中, 以铁为阴极, 以Ti/TiO₂纳米管为阳极, 可以实现最大的 NO_3^- 去除率(99.8%), 与单室电解池(84.3%)相比, NO_3^- 去除率得到明显提升^[100]. 交换膜的离子选择性阻止了几乎所有的亚硝酸盐离子进入阳极室, 防止亚硝酸盐重新氧化成硝酸盐, 但是离子交换膜的高昂成本限制了双室电解池的工程化应用范围.

为了实现更高的 NO_3^- 去除效率, 以及满足工程化连续运行的需求, 研究人员提出了不同的电化学反应器(图6), 并在实验室和工业规模上进行了评估. 图6a显示的是装备有板式电极的电解池, 阴极与阳极平行且电极之间有一定的间距, 是当前应用范围较广的电解池类型. 与其他电解池相比, 板式电极的电解池具有尺寸紧凑和安装体积小等特点. 在硝酸盐去除过程中, 质量传输是限制电解池整体性能的关键因素. 为了改善电催化系统的质量传输效率, Garcia-Segura等^[101]提出了流化床电解池(图6b), 放置在电解池中的惰性颗粒可以重新分配流体的流动. 受此启发, 填料床阴极电解池(图6c)和垂直移动颗粒床电解池(图6d)相应被提出, 其中纳米颗粒如零价铝、零价铁与惰性粒子(如SiO₂)混合, 可以促进 NO_3^- 还原成 N_2 . 比如, Liu等^[102]报道了一种流通式反应器, 以石墨空心柱和与之接触的零价铁颗粒为阴极, Ru-Ir/Ti棒为阳极, 阴极和阳极之间用多孔无纺布分隔, 实现了高效的 NO_3^- 还原和95%的 N_2 的选择性以及长期稳定性. 相比于传统的平板电化学系统, 流通式反应器显著增强反应系统的传质效率, 这有利于 NO_3^- 和电极表面的接触, 提高 NO_3^- 的转化率^[27]. 然而, 此类填料床/颗粒床电解池在实际应用中应当充分考虑电极与颗粒催化剂是否紧密接触, 以及废水中悬浮物和碱性金属含量等问题, 长时间运行可能会出现电阻增加、填料堵塞或电极结垢等现象, 从而导致能耗增加或反应器失效等. 为了进一步提高物质传输效率和降低运行成本, 有效的策略是构建一个电极间距无限小的电解池. Cheng等^[103]研究了一种零间隙固体聚合物电解质(ZGSPE)反应器, 用于同时还原硝酸盐和氧化氨. 如图6e所示, 一个ZGSPE反应器包括一个膜电极组件(MEA), 两个不锈钢端板, 两个有6个通道的PTFE通道板, 8层不锈钢网(集流器和湍流促进器), 以及两个Tiron橡胶O型环. 紧凑的电

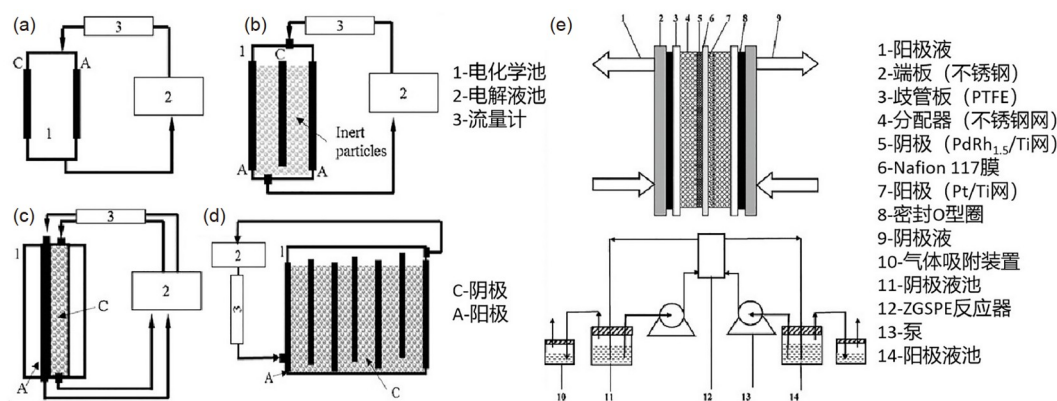


图 6 电化学硝酸盐还原反应器的设计: (a) 板式电极电解池, (b) 惰性颗粒流化床电解池, (c) 填料床阴极电解池和(d) 垂直移动颗粒床电解池^[101]. (e) 零极距固体聚合物电解质反应器^[102], 反应器尺寸 22 cm×14 cm×3 cm

Figure 6 Electrochemical nitrate reduction reactor set up for (a) plate electrodes cell, (b) fluidizing bed of inert particles cell, (c) packed bed cathode cell, and (d) vertical moving particle bed cell^[101]. (e) Zero gap solid polymer electrolyte reactor^[102]. The cell dimension is 22 cm×14 cm×3 cm.

解池结构最大限度地减少了欧姆电阻, 确保了氨从阴极到阳极的快速转移. 同时, 不锈钢网可以促进催化剂层内的湍流, 实现反应物的均匀分布. 在理想条件下, 在硝酸盐还原过程中突破了 $5.4 \text{ kg NO}_3^- \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ 和 $0.17 \text{ kg NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ 的处理效率, 以及 N_2 生成的电流效率为 24.5%, 能耗为 $40.1 \text{ kWh (kg NO}_3^-)^{-1}$, 该过程中没有形成亚硝酸盐, N_2 为主要产物. 因此, 应用 ZGSPE 替代离子膜电解池, 可以实现 NO_3^- 向 N_2 的转化.

目前, 已经提出了不同的反应器装置来实现电化学硝酸盐还原以消除硝酸盐污染, 在实验室规模上取得的成就显示了这项技术的美好前景. 然而, 在实际应用中, 对于电化学反应器的设计, 应当充分考虑复杂水体的组成和催化剂表面的有机污染, 以及处理成本等问题.

5 挑战与发展

目前具有优良电化学性能和成本效益的非贵金属电催化剂已被广泛研究, 包括过渡金属(单金属、双金属、金属化合物、金属复合材料等)和非金属(碳材料、氮材料、导电聚合物等)催化剂, 尤其是在非贵金属(Cu基和Fe基)电极对硝酸盐还原的研究方面已经取得了巨大的成就. 然而, 硝酸盐电还原领域仍然存在很多挑战.

加快反应动力学和选择性电还原 NO_3^- 至 N_2 是当前电化学硝酸盐还原技术面临的主要挑战. 电化学还

原过程中, 硝酸盐还原为亚硝酸盐被认为是关键的限速步骤, 主要受到电极表面传质效率、电极对硝酸盐的吸附特性和电子转移快慢的影响. 因此, 加快反应动力学的有效策略就是促进电极表面限速步骤的发生. 促进电极表面限速步骤的方法, 可以从以下两个方面考虑: 一方面提高电极材料的本征活性, 可以显著改善对硝酸盐的吸附能力和电子转移速率; 另一方面, 优化反应器构型和构建三维纳米催化层是提高电极表面传质效率的有效方法. 电化学硝酸盐还原过程涉及多种中间体和产物, 对于污染治理期望的最终产物是 N_2 . 尽管在实验室范围内, 报道的部分金属复合材料在无氯体系中获得了较高的 N_2 选择性(80%以上^[104]), 但是仍然很难控制硝酸盐还原过程按照特定的反应途径进行. 由于 N-H 键的生成比 N-N 键的形成要有利得多, 氨是常见的还原产物. 尤其是电极表面吸附的原子氢能够促进 N-H 键的形成而影响 N-N 成键, 导致 N_2 选择性低. 因此, 降低表面吸附的原子氢的浓度, 有利于抑制 NH_3 通过反应途径“ $\text{N} \rightarrow \text{NH} \rightarrow \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ ”的形成. 基于此设想, Xu 等^[97] 提出了在电催化硝酸盐还原过程中按需供给原子氢的策略, 合成的 Co 阴极展示出优异的硝酸盐去除效率和 N_2 选择性分别为 100% 和 97.89%, 甚至优于贵金属基电极的表现. 相似地, Katsounaros 等^[105] 发现, 在非常高的阴极电势下, Sn 阴极实现了硝酸盐到 N_2 的高效电化学还原, 这归因于 SnH_2 和 SnH_4 的形成, 从而降低了吸附氢的浓度, 导致 N_2 选择性的增加, 这是催化剂自我牺牲形成氢化物以降低吸附氢浓度的

例子. 另外一种策略, 将一种活性金属与另一种金属结合起来, 也能有效地调整吸附氢的浓度和增加吸附氮的结合. 在Pd-Cu复合材料电极中, Cu的存在不仅启动了硝酸盐向亚硝酸盐的转化, 而且还削弱了Pd上的氢吸附, 有助于N-N键的形成^[106]. 此外, 电催化硝酸盐还原过程是一个受传质影响的过程, 硝酸根从溶液到催化剂表面的传递决定了表面结合的硝酸根浓度. 因此, 增加表面吸附的硝酸根浓度有利于避免 NO_3^- 的过度氢化, 有助于N-N成键.

如何高效去除水中低浓度的 NO_3^- 也是当前研究面临的挑战. 据报道, Sun等^[107]利用内置电场触发的界面堆积效应实现超低浓度下高效去除硝酸盐, NO_3^- 离子在电催化剂周围的界面积累可以促进传质, 实现超低浓度下 NO_3^- 的有效去除. Song等^[108]利用三维多孔碳包裹铜纳米颗粒催化剂对 NO_3^- 有较强的富集作用, 从而实现超低浓度下高效 NO_3^- 电还原. 因此, 构建具有界面堆积或富集作用的电催化剂可以实现低浓度水环境中 NO_3^- 的有效去除. 此外, Wang等^[109]报道了一种新型的流通式膜电化学系统用于硝酸盐电还原, 并结合非贵金属单原子催化剂来提高 NO_3^- 的还原活性和选择性, 实现了超低浓度 NO_3^- (10 mg-N L^{-1})的完全去除. 该膜电极在单程电还原反应中实现了超过97%的 NO_3^- 去除率, 同时具有86%的高 N_2 选择性. 由此可见, 合成高性能催化剂和合理设计电化学反应器对于提高电化学技术在低浓度硝酸盐废水中的去除效果都很重

要. 此外, 在实际应用过程中, 电化学技术去除水体中硝酸盐还受到传质效率低的影响. 为了构建高效的电化学反应系统用于去除水中硝酸盐, 应当充分考虑电极结构和反应器结构对传质的影响. 三维结构电极具有更大的电化学活性面积和更快的电荷传输能力, 能够显著增强反应系统的传质效率, 是该领域未来研究的重点. 与传统间歇反应系统相比, 连续流电化学系统表现出增强的反应动力学和较低的能耗, 尤其是窄极距/零极距体系表现更为明显. 对于实际水处理, 构建的电化学系统还应当满足规模化应用需求, 比如电极组装简单, 操作参数可实现自动化调控等.

此外, 阴极材料的稳定性以及耐久性也是硝酸盐电还原技术从“实验室”走向“实际应用”的关键. 目前, 许多金属电极可能存在氧化溶解、浸出、表面中毒等问题, 导致电化学活性下降, 且会对环境产生不利影响. 因此, 除了活性和选择性之外, 阴极材料的稳定性和耐久性也应该得到更多的关注. 目前, 大多数研究是在模拟溶液中进行的, 忽略了复杂成分和电极材料之间的相互作用. 从实际应用的角度来看, 应当对实际含硝酸盐废水进行处理以评估非贵金属电催化剂的电化学还原性能, 并关注系统能耗和经济性. 尽管该领域仍然存在各种挑战, 但对使用非贵金属电催化剂电化学还原硝酸盐的兴趣日益增加. 未来, 应在合理设计高效电极、优化反应器构型和研究还原机理方面做出更多努力, 推动电化学硝酸盐还原技术走向实际应用.

参考文献

- 1 Wang Z, Richards D, Singh N. *Catal Sci Technol*, 2021, 11: 705–725
- 2 Zhang W, Zhang Y, Shi W, Zhang CQ. *Chin Environ Sci*, 2022, 42: 4758–4767 (in Chinese) [张文芮, 张妍, 石雯敏, 张成前. 中国环境科学, 2022, 42: 4758–4767]
- 3 Fu X, Sun Y, Su J, Zheng M, Xi B, Qian G. *Chin Environ Sci*, 2022, 39: 3951–3958 (in Chinese) [傅雪梅, 孙源媛, 苏婧, 郑明霞, 席北斗, 钱光人. 中国环境科学, 2022, 39: 3951–3958]
- 4 Bai Z, Lu J, Zhao H, Velthof GL, Oenema O, Chadwick D, Williams JR, Jin S, Liu H, Wang M, Strokal M, Kroeze C, Hu C, Ma L. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 8987–8988
- 5 Ma L, Lu J, Zhao H, Bo Z, Hu C. *J Agro-Environ Sci*, 2018, 37: 2387–2391 (in Chinese) [马林, 卢洁, 赵浩, 柏兆海, 胡春胜. 农业环境科学学报, 2018, 37: 2387–2391]
- 6 Zhang X, Zhang Y, Shi P, Bi Z, Shan Z, Ren L. *Sci Total Environ*, 2021, 770: 144674
- 7 Golaki M, Azhdarpoor A, Mohamadpour A, Derakhshan Z, Conti GO. *Environ Res*, 2022, 203: 111850
- 8 Yu J, Xiao Y, Wang Y, Xu S, Zhou L, Li J, Li X. *Environ Pollution*, 2021, 283: 117103
- 9 Joossens JV, Hill MJ, Elliott P, Stamler R, Stamler J, Lesaffre E, Dyer A, Nichols R, Kesteloot H. *Int J Epidemiol*, 1996, 25: 494–504

- 10 Karanasios KA, Vasiliadou IA, Pavlou S, Vayenas DV. *J Hazard Mater*, 2010, 180: 20–37
- 11 Lazaratou CV, Vayenas DV, Papoulis D. *Appl Clay Sci*, 2020, 185: 105377
- 12 Liu Y, Zhang X, Wang J. *Chemosphere*, 2022, 291: 132728
- 13 Nkuigwe Fotsing P, Bouazizi N, Djoufac Woumfo E, Mofaddel N, Le Derf F, Vieillard J. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9: 104618
- 14 Chen ASC, Wang L, Sorg TJ, Lytle DA. *Water Res*, 2020, 172: 115455
- 15 Labarca F, Bórquez R. *Sci Total Environ*, 2020, 723: 137809
- 16 Epsztein R, Nir O, Lahav O, Green M. *Chem Eng J*, 2015, 279: 372–378
- 17 Wan D, Wang J, Shi Y, Qu D, Zhang J. *Chem Eng J*, 2023, 462: 142144
- 18 Liang D, He W, Li C, Yu Y, Zhang Z, Ren N, Feng Y. *Chem Eng J*, 2019, 375: 121960
- 19 Liang D, He W, Li C, Wang F, Crittenden JC, Feng Y. *Water Res*, 2021, 188: 116498
- 20 Liang D, Li C, He W, Li Z, Feng Y. *Chem Eng J*, 2021, 426: 130975
- 21 Liu Y, Wang J. *Sci Total Environ*, 2019, 671: 388–403
- 22 Pizarro AH, Molina CB, Rodriguez JJ, Epron F. *J Environ Chem Eng*, 2015, 3: 2777–2785
- 23 Sowmya A, Meenakshi S. *J Water Process Eng*, 2015, 8: e23–e30
- 24 Zhang Y, Liu C, Zhou Y, Wang J, Li A, Corvini PFX. *Chem Eng J*, 2023, 457: 140992
- 25 Wang C, Zhang Y, Luo H, Zhang H, Li W, Zhang W, Yang J. *Small Methods*, 2022, 6: 1–21
- 26 Zhou J, Pan F, Yao Q, Zhu Y, Ma H, Niu J, Xie J. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 317: 121811
- 27 Gu Y, Li X, Chen S, Yu H. *Sci Bull*, 2020, 65: 2880–2894 (in Chinese) [顾雨薇, 李雪, 陈硕, 于洪涛. 科学通报, 2020, 65: 2880–2894]
- 28 Xu H, Ma Y, Chen J, Zhang W, Yang J. *Chem Soc Rev*, 2022, 51: 2710–2758
- 29 Wang C, Liu Z, Li C, Guo C. *Sci Bull*, 2021, 66: 4411–4424 (in Chinese) [汪昌红, 刘正阳, 李长明, 郭春显. 科学通报, 2021, 66: 4411–4424]
- 30 Liu JX, Richards D, Singh N, Goldsmith BR. *ACS Catal*, 2019, 9: 7052–7064
- 31 Wang Z, Sun C, Bai X, Wang Z, Yu X, Tong X, Wang Z, Zhang H, Pang H, Zhou L, Wu W, Liang Y, Khosla A, Zhao Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 30969–30978
- 32 Duca M, Koper MTM. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 9726
- 33 Zhang X, Wang Y, Liu C, Yu Y, Lu S, Zhang B. *Chem Eng J*, 2021, 403: 126269
- 34 Wang Y, Wang C, Li M, Yu Y, Zhang B. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 6720–6733
- 35 de Groot MT, Koper MTM. *J Electroanal Chem*, 2004, 562: 81–94
- 36 Lange R, Maisonneuve E, Robin R, Vivier V. *Electrochem Commun*, 2013, 29: 25–28
- 37 Sicsic D, Balbaud-Célrier F, Tribollet B. *Eur J Inorg Chem*, 2014, 2014(36): 6174–6184
- 38 Xu D, Li Y, Yin L, Ji Y, Niu J, Yu Y. *Front Environ Sci Eng*, 2018, 12: 1–14
- 39 Gao J, Jiang B, Ni C, Qi Y, Bi X. *Chem Eng J*, 2020, 382: 123034
- 40 de Vooy ACA, van Santen RA, van Veen JAR. *J Mol Catal A-Chem*, 2000, 154: 203–215
- 41 Cook AR, Dimitrijevic N, Dreyfus BW, Meisel D, Curtiss LA, Camaioni DM. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 3658–3666
- 42 Li Y, Go YK, Ooka H, He D, Jin F, Kim SH, Nakamura R. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 9744–9750
- 43 Hu T, Wang M, Guo C, Li CM. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 8923–8931
- 44 Katsounaros I, Kyriacou G. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 5477–5484
- 45 de Vooy ACA, Koper MTM, van Santen RA, van Veen JAR. *Electrochim Acta*, 2001, 46: 923–930
- 46 Dutton AS, Fukuto JM, Houk KN. *Inorg Chem*, 2005, 44: 4024–4028
- 47 Yoshioka T, Iwase K, Nakanishi S, Hashimoto K, Kamiya K. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 15729–15734
- 48 Zheng J, Lu T, Cotton TM, Chumanov G. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 6567–6572
- 49 Yang J, Duca M, Schouten KJP, Koper MTM. *J Electroanal Chem*, 2011, 662: 87–92
- 50 Duca M, Cucarella MO, Rodriguez P, Koper MTM. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 18042–18044
- 51 Rosca V, Koper MTM. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 2513
- 52 Bartberger MD, Liu W, Ford E, Miranda KM, Switzer C, Fukuto JM, Farmer PJ, Wink DA, Houk KN. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99: 10958–10963

- 53 Su JF, Ruzybayev I, Shah I, Huang CP. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 180: 199–209
- 54 Reyter D, Bélanger D, Roué L. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 5977–5984
- 55 Ding J, Li W, Zhao QL, Wang K, Zheng Z, Gao YZ. *Chem Eng J*, 2015, 271: 252–259
- 56 Su L, Li K, Zhang H, Fan M, Ying D, Sun T, Wang Y, Jia J. *Water Res*, 2017, 120: 1–11
- 57 Yang J, Sebastian P, Duca M, Hoogenboom T, Koper MTM. *Chem Commun*, 2014, 50: 2148–2151
- 58 Ferapontova EE, Fedorovich NV. *J Electroanal Chem*, 1999, 476: 26–36
- 59 Dogonadze RR, Ulstrup J, Kharkats YI. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1972, 39: 47–61
- 60 Nazmutdinov RR, Glukhov DV, Tsirlina GA, Petrii OA. *J Electroanal Chem*, 2005, 582: 118–129
- 61 Katsounaros I, Kyriacou G. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 6412–6420
- 62 Chaplin BP, Roundy E, Guy KA, Shapley JR, Werth CJ. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 3075–3081
- 63 Seh ZW, Kibsgaard J, Dickens CF, Chorkendorff I, Nørskov JK, Jaramillo TF. *Science*, 2017, 355: eaad4998
- 64 Ren T, Ren K, Wang M, Liu M, Wang Z, Wang H, Li X, Wang L, Xu Y. *Chem Eng J*, 2021, 426: 130759
- 65 Chen FY, Wu ZY, Gupta S, Rivera DJ, Lamberts SV, Pecaut S, Kim JYT, Zhu P, Finfrook YZ, Meira DM, King G, Gao G, Xu W, Cullen DA, Zhou H, Han Y, Perea DE, Muhich CL, Wang H. *Nat Nanotechnol*, 2022, 17: 759–767
- 66 Li J, Gao J, Feng T, Zhang HH, Liu D, Zhang C, Huang S, Wang C, Du F, Li C, Guo C. *J Power Sources*, 2021, 511: 230463
- 67 Pan F, Zhou J, Wang T, Zhu Y, Ma H, Niu J, Wang C. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 638: 26–38
- 68 Wang H, Guo Y, Li C, Yu H, Deng K, Wang Z, Li X, Xu Y, Wang L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 34761–34769
- 69 Wu K, Sun C, Wang Z, Song Q, Bai X, Yu X, Li Q, Wang Z, Zhang H, Zhang J, Tong X, Liang Y, Khosla A, Zhao Z. *ACS Mater Lett*, 2022, 4: 650–656
- 70 Xu Y, Ren K, Ren T, Wang M, Wang Z, Li X, Wang L, Wang H. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 306: 121094
- 71 Gao Q, Pillai H S, Huang Y, Liu S, Mu Q, Han X, Yan Z, Zhou H, He Q, Xin H, Zhu H. *Nat Commun*, 2022, 13: 1–12
- 72 Sun L, Liu B. *Adv Mater*, 2023, 35: 1–8
- 73 Wang J, Deng Z, Feng T, Fan J, Zhang W. *Chem Eng J*, 2021, 417: 129160
- 74 Xu H, Chen J, Zhang Z, Hung C, Yang J, Li W. *Adv Mater*, 2023, 35: 2207522
- 75 Taguchi S, Feliu JM. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 3626–3634
- 76 Figueiredo MC, Solla-Gullón J, Vidal-Iglesias FJ, Climent V, Feliu JM. *Catal Today*, 2013, 202: 2–11
- 77 Lim J, Liu CY, Park J, Liu YH, Senftle TP, Lee SW, Hatzell MC. *ACS Catal*, 2021, 11: 7568–7577
- 78 Shih YJ, Wu ZL, Lin CY, Huang YH, Huang CP. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 273: 119053
- 79 Shih YJ, Wu ZL, Huang YH, Huang CP. *Chem Eng J*, 2020, 383: 123157
- 80 Zhong W, Gong Z, He Z, Zhang N, Kang X, Mao X, Chen Y. *J Energy Chem*, 2023, 78: 211–221
- 81 Calle-Vallejo F, Huang M, Henry JB, Koper MTM, Bandarenka AS. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 3196
- 82 Wang Y, Xu A, Wang Z, Huang L, Li J, Li F, Wicks J, Luo M, Nam DH, Tan CS, Ding Y, Wu J, Lum Y, Dinh CT, Sinton D, Zheng G, Sargent EH. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 5702–5708
- 83 Yin H, Peng Y, Li J. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 3134–3144
- 84 Zhang Q, Ding L, Cui H, Zhai J, Wei Z, Li Q. *Appl Surf Sci*, 2014, 308: 113–120
- 85 Gong Z, Zhong W, He Z, Liu Q, Chen H, Zhou D, Zhang N, Kang X, Chen Y. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 305: 121021
- 86 Jia R, Wang Y, Wang C, Ling Y, Yu Y, Zhang B. *ACS Catal*, 2020, 10: 3533–3540
- 87 Chen X, Zhang T, Kan M, Song D, Jia J, Zhao Y, Qian X. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 13344–13353
- 88 Wang Y, Li H, Zhou W, Zhang X, Zhang B, Yu Y. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202202604
- 89 Huang Y, Long J, Wang Y, Meng N, Yu Y, Lu S, Xiao J, Zhang B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 54967–54973
- 90 Yu Y, Wang C, Yu Y, Wang Y, Zhang B. *Sci China Chem*, 2020, 63: 1469–1476
- 91 Fan X, Zhao D, Deng Z, Zhang L, Li J, Li Z, Sun S, Luo Y, Zheng D, Wang Y, Ying B, Zhang J, Alshehri AA, Lin Y, Tang C, Sun X, Zheng Y. *Small*, 2023, 19: 2208036
- 92 Wang Y, Zhou W, Jia R, Yu Y, Zhang B. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 5350–5354

-
- 93 Sun M, Wu G, Dai L, Oschatz M, Qin Q. *Catal Sci Technol*, 2022, 12: 6572–6580
- 94 Cai J, Qin S, Akram MA, Hou X, Jin P, Wang F, Zhu B, Li X, Feng L. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 12669–12678
- 95 Fu W, Hu Z, Zheng Y, Su P, Zhang Q, Jiao Y, Zhou M. *Chem Eng J*, 2022, 433: 133680
- 96 Reyter D, Bélanger D, Roué L. *J Hazard Mater*, 2011, 192: 507–513
- 97 Xu B, Chen Z, Zhang G, Wang Y. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 614–623
- 98 Reyter D, Bélanger D, Roué L. *Water Res*, 2010, 44: 1918–1926
- 99 Yao J, Zhou M, Wen D, Xue Q, Wang J. *J Electroanal Chem*, 2016, 776: 53–58
- 100 Li W, Xiao C, Zhao Y, Zhao Q, Fan R, Xue J. *Catal Lett*, 2016, 146: 2585–2595
- 101 Garcia-Segura S, Lanzarini-Lopes M, Hristovski K, Westerhoff P. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 236: 546–568
- 102 Liu Z, Dong S, Zou D, Ding J, Yu A, Zhang J, Shan C, Gao G, Pan B. *Water Res*, 2020, 173: 115596
- 103 Cheng H, Scott K, Christensen PA. *Chem Eng J*, 2005, 108: 257–268
- 104 Li F, Zhang W, Zhang P, Gong A, Kexun Li. *Green Energy Environ*, 2022, doi: 10.1016/j.gee.2022.09.007
- 105 Katsounaros I, Ipsakis D, Polatides C, Kyriacou G. *Electrochim Acta*, 2006, 52: 1329–1338
- 106 Fu C, Shu S, Hu L, Liu Z, Yin Z, Lv X, Zhang S, Jiang G. *Chem Eng J*, 2022, 435: 134969
- 107 Sun W, Ji H, Li L, Zhang H, Wang Z, He J, Lu J. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 22933–22939
- 108 Song Z, Liu Y, Zhong Y, Guo Q, Zeng J, Geng Z. *Adv Mater*, 2022, 34: 1–7
- 109 Wang X, Wu X, Ma W, Zhou X, Zhang S, Huang D, Winter LR, Kim JH, Elimelech M. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2023, 120: e2217703120

Recent advances in electrochemical nitrate removal technology in water

Jianjun Zhou¹, Fan Pan¹, Yunqing Zhu^{1*}, Chuanyi Wang¹, Jincai Zhao²

¹ School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China

² Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Corresponding author (email: zhuyunqing@sust.edu.cn)

Abstract: Nitrate pollution has become a key environmental concern worldwide. The accumulation of nitrate in water environment poses a great danger to human health, and it is important to develop technologies for efficient nitrate removal from water. Electrochemical nitrate reduction technology has outstanding advantages and wide application prospects because of its ability to selectively convert nitrate to N₂ and thus reduce the total nitrogen concentration in water. During the electrochemical nitrate reduction reaction, the catalytic performance of catalysts determines the reaction rate and product selectivity. The design and development of efficient catalysts are key in the field of nitrate reduction and are developing rapidly, but there is still a lack of review reports on the design and synthesis strategies of novel catalysts. In this paper, the latest research progress of electrocatalytic nitrate reduction catalysts and high-performance reaction systems are summarized, and the mechanism of electrocatalytic nitrate reduction and the synthesis strategy of high efficiency electrocatalysts are discussed with the latest research examples. Furthermore, the design of electrochemical denitrification systems is discussed in terms of the selection of cathode materials, the synergistic electrocatalytic reaction of cathodes and anodes, and the design of reactors, aiming to promote the nitrate electroreduction technology from “laboratory” to “practical application”. Finally, the future direction and research focus of electrochemical nitrate removal from water bodies are discussed from the perspective of engineering practice.

Keywords: nitrate pollution, electrochemical nitrate reduction, electrocatalyst, electrochemical denitrification

doi: [10.1360/SSC-2023-0081](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0081)