



论文

泡沫铜电极电还原去除溴酸盐研究

李昂臻^{①②}, 冒冉^②, 赵旭^{②*}

① 中国城市规划设计研究院, 北京 100044

② 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

*通讯作者, E-mail: zhaoxu@rcees.ac.cn

收稿日期: 2014-06-13; 接受日期: 2014-07-01; 网络版发表日期: 2014-08-07

doi: 10.1360/N032014-00137

摘要 电化学还原去除水中溴酸盐的研究表明, 与石墨、碳纸及泡沫镍电极相比, 泡沫铜电极对溴酸盐的去除效率较高. 溴酸盐电化学还原速率随阴极电势降低先升高后降低. 低 pH 条件下, 溴酸盐电还原速率较高. 初始溴酸盐浓度在 50~350 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 当阴极电势高于 -1.5 V 时, 溴酸盐电还原过程受电子转移和溴酸盐扩散共同控制; 当阴极电势小于 -1.5 V 时, 溴酸盐的还原过程控速步骤主要是浓度扩散. 溶解性有机物对溴酸盐电还原过程有明显的抑制作用. 该电化学体系中, 溴酸盐几乎彻底被还原为等量溴离子, 溶液 pH 略有上升. 自来水中溴酸盐的还原速率略低于去离子水. 通过 XPS 分析了电化学还原反应前后泡沫铜电极上的 Cu 和 O 价态变化.

关键词泡沫铜
电化学还原
溴酸盐去除

1 引言

含溴离子的原水在经过臭氧工艺深度处理时会生成次溴酸及次溴酸自由基, 并被进一步氧化成溴酸盐. 也有研究表明, 即使未使用臭氧氧化而采用氯化消毒, 也能生成溴酸盐^[1, 2]. 溴酸盐对人体健康危害极大, 已被国际癌症研究机构定为 2B 级(较高致癌可能性)潜在致癌物. 世界卫生组织、美国环境保护局和欧盟制定的水质标准均规定, 溴酸盐的最高允许浓度为 10 $\mu\text{g/L}$. 我国 2006 年颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)规定, 在使用臭氧时, 溴酸盐的最大限值为 10 $\mu\text{g/L}$. 因此, 开发一种高效去除水中溴酸盐污染物的方法十分迫切.

在饮用水溴酸盐处理技术中, 零价铁还原法^[3]和生物活性炭(BAC)法^[4]受到广泛关注. 尽管这两种方法均可将溴酸盐还原为溴离子而去除, 但是其在水处理中的应用受到限制, 因为零价铁还原法需进一

步处理水中残留的 Fe^{2+} ^[5], 而 BAC 法反应时间较长, 且需去除残留的生物^[6]. 电化学方法由于其药品添加少、副产物生成量小、易于自动化控制而在水处理技术中具有一定吸引力^[7]. Kishimoto 和 Matsuda^[8]研究了活性炭毡电极电化学还原溴酸盐过程, 发现活性炭毡电极可将溴酸盐高效还原为溴离子, 但是该过程需酸性条件. Zhao 等^[9]使用掺硼金刚石电极还原溴酸盐, 并详细讨论了水中常见共存阴离子对溴酸盐还原的影响. Kishimoto 等^[10]以分层铜网作为阴极电催化还原溴酸盐, 获得了较好的去除效果, 但实际水体共存有机物的影响及反应过程中铜网电极的变化尚不清楚. 电化学还原过程可将溴酸盐还原转化成溴离子, 且不会引入二次污染, 无需后续处理工艺.

本文选取泡沫金属中常见的泡沫铜为电极材料, 研究溴酸盐电催化还原过程中的影响因素和作用机理, 并探讨了该电化学还原技术应用于自来水处理的可行性和泡沫铜电极反应前后化学结构的变化.

2 实验部分

2.1 材料及装置

泡沫铜、泡沫镍均由长沙力元新材料有限公司(中国)提供. 泡沫铜厚度 1.7 mm, 孔密度为 90 ppi; 泡沫镍厚度 1.55 mm, 孔密度为 110 ppi. 溴酸钠、溴化钠、硫酸钠、氢氧化钠和硫酸均购自国药集团化学试剂北京有限公司(中国), 纯度为分析纯. 溴酸盐模拟水样用超纯水(电导率 18.2 MΩ/cm, 由 Millipore Milli-Q 系统提供)配制, 并加入一定量硫酸钠作为支持电解质. 用 1 mol/L 的硫酸和氢氧化钠调节溶液 pH.

质子交换膜(Nafion-117, Du Pont)将电化学反应器分隔为阴极室和阳极室, 有效容积分别为 50 mL. 阴极有效面积为 7.5 cm² (2.5 cm × 3 cm); 阳极为长 7.2 cm, 直径约 1.5 mm 的铂丝; 参比电极为饱和甘汞电极. 所用电源由 EG&G model 263A 电化学工作站(美国普林斯顿应用研究公司)提供, 其参数由连接在一起的计算机加以控制.

将 50 mL 含溴酸盐的水样注入到反应器中, 开启电化学工作站及相应程序, 通过调节使电化学反应在一定的偏压下进行, 以此作为反应的开始时间($t = 0$), 在一定的时间间隔内取样分析.

2.2 实验方法

溴酸根和溴离子的浓度通过离子色谱(ICS-2000, Dionex, 美国)测定. 色谱柱: AS19 分析柱和 AG19 保护柱; 抑制器: ASRSULTRA II; 淋洗液: KOH 溶液; 流速: 1.0 mL/min; 进样量: 250 μL; 定量环: 250 μL. 采用梯度淋洗的方式对样品进行测定: 0~18.0 min, KOH 溶液浓度为 10.0 mmol/L; 18.1~26.0 min, KOH 溶液浓度为 35.0 mmol/L; 26.1~31.0 min, KOH 溶液浓度为 10.0 mmol/L. 溶液中铜离子浓度通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, PerkinElmer Co., 美国)测定; 溶液 pH 用奥立龙 pH 计(Orion Research, Inc., 美国)测定; 泡沫铜反应前后铜元素及氧元素的价态变化通过多功能成像电子能谱仪(XPS, ThermoFisher Scientific, 美国)分析.

3 结果与讨论

3.1 不同电极对溴酸盐电催化还原去除效率对比

分别采用石墨、碳纸、泡沫镍和泡沫铜电极作为

阴极, 针对较低浓度的溴酸盐进行电化学还原, 结果如图 1 所示. 在反应时间 10 min 内, 石墨、碳纸、泡沫镍和泡沫铜电极对溴酸盐的去除率分别为 5.5%、21.8%、26.1%和 87.8%; 在反应时间 60 min 内, 上述 4 种电极对溴酸盐的去除率分别为 66.3%、86.5%、79.6%和 97.9%. 可以看出, 石墨和碳纸电极作为常用的碳材料电极, 对于溴酸盐的还原效率远低于泡沫铜电极. 而同样是泡沫金属材料, 泡沫铜电极对于溴酸盐的电化学还原活性远高于泡沫镍电极. 这可能是因为泡沫铜可以更快速地将阴极提供的电子传递给其表面的溴酸盐, 从而表现出更高的电催化活性. 溴酸盐还原过程电流效率可按下式计算:

$$CE = (C_0 - C_t) \times V \times \frac{zF}{It} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 和 C_t 分别为 0 和 t 时刻溴酸盐的浓度(mol/L), z 是电子转移数(该反应中为 6), F 是法拉第常数(96485 C/mol), I 为电流(A), t 为时间(s), V 为反应溶液体积(L). 电流效率按每组反应前 10 min 计算, 不同电极电流效率如图 1 中插图所示.

计算结果表明, 泡沫铜电极对溴酸盐电还原过程的电流效率远高于其他三种电极. 但是该电流效率仍然偏低, 这主要是由于本实验选取的溴酸盐浓度很低, 导致用于溴酸盐还原反应的有效电子数偏低, 若提高溴酸盐的浓度, 则可有效提高电流效率. Kishimoto 和 Matsuda^[8]使用活性炭毡电极电化学还原溴酸盐, 电流效率最高可达到 8.7%, 但所需 pH 为

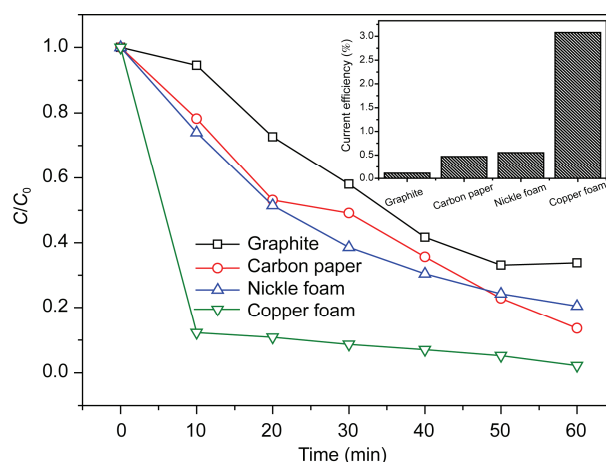


图 1 不同电极还原溴酸盐情况. 阴极电势: -2.0 V; 初始溴酸盐浓度: 50 μg/L; 硫酸钠浓度: 2 mmol/L; 初始溶液 pH: 6.89. 插图为不同电极的电流效率

2.0, 当 pH 大于 5 时电流效率小于 0.5%。泡沫铜是较理想的可用于溴酸盐还原处理的电极材料, 后续实验均选择泡沫铜作为电极, 研究其在不同环境下对溴酸盐的电化学还原过程。

3.2 阴极电势影响

由图 2(a)可知, 当阴极电势为 0 V 时, 仅有约 7.1% 的溴酸盐被还原, 这可能是由于泡沫铜即使在没有施加任何偏压的情况下, 铜仍可缓慢地将溴酸盐还原。在 0~-1.5 V 范围内, 随着阴极电势的降低, 电化学还原速率显著加快。阴极电势的降低意味着更多的电子在泡沫铜阴极表面转移, 从而可在单位时间内还原去除更多的溴酸盐。当阴极电势继续降低时, 阴极还原效率反而有所降低, 这是因为此时阴极电势已经超过析氢电位, 阴极表面会发生剧烈的

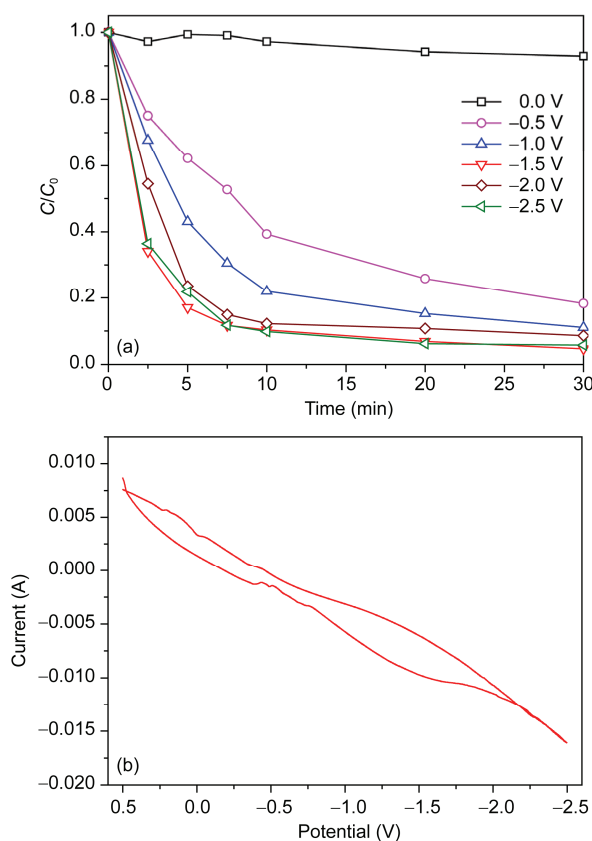
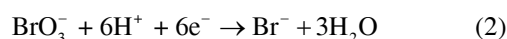


图 2 (a) 不同阴极电势下泡沫铜电极还原溴酸盐情况(初始溴酸盐浓度: 50 $\mu\text{g/L}$; 硫酸钠浓度: 2 mmol/L; 初始溶液 pH: 6.89); (b) 泡沫铜电极循环伏安曲线(0.5 mmol/L 溴酸盐 + 2 mmol/L 硫酸钠; pH: 6.89; 扫描范围: -2.5~0.5 V; 扫描速度: 0.05 V/s)

析氢反应产生气泡, 从而阻碍了溴酸盐在阴极表面的迁移与反应。Zhao 等^[9]研究发现, 使用掺硼金刚石电极还原溴酸盐, 当阴极电势低于 -1.0 V 时, 还原速率不再随电势降低而明显增大。利用循环伏安法对溴酸盐在泡沫铜电极表面电化学特征进行考察(图 2(b)), 结果发现, 当负向扫描时(0.5~-2.5 V), 在 -1.5 V 处出现溴酸盐的还原峰, 峰电流大小约为 0.01 A, 继续降低电势呈现水的极化峰。这与阴极电势影响实验中溴酸盐在 -1.5 V 时还原速率最大相一致。上述实验结果说明, 溴酸盐的去除主要依靠泡沫铜阴极电化学还原作用, 阴极电势优选为 -1.5 V。

3.3 初始溶液 pH 影响

溶液 pH 是水中溴酸盐还原的重要影响因素之一。图 3 考察了溶液初始 pH 为 2~8 时泡沫铜电极还原溴酸盐的情况, 可以清楚地看出, 随着初始溶液 pH 升高, 溴酸盐还原速率越来越低。溴酸盐在泡沫铜阴极上的电化学还原过程可用下式表示:



当 H^+ 浓度升高时, 促进上述电还原反应的发生, 因此, 酸性条件更有利于溴酸盐的电化学还原。溴酸盐还原为溴离子的标准电极电势可通过下式计算^[11]:

$$E_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-} = 1.411 + \frac{0.0592}{6} \log([\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6/[\text{Br}^-]) \quad (3)$$

因此, 提高溶液 pH 会导致上述还原反应标准电极电势降低, 意味着较高 pH 条件下溴酸盐还原能力降低。但是, 标准电极电势只能说明该反应热力学发

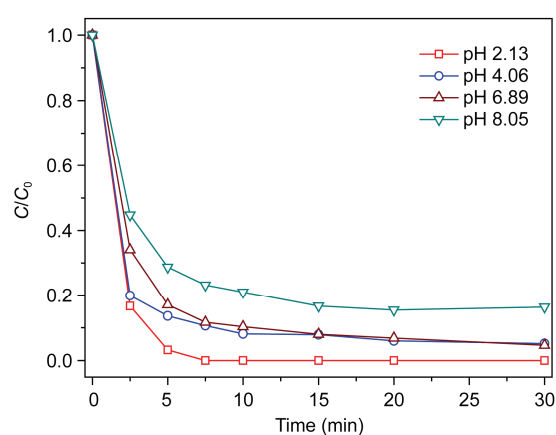


图 3 不同初始溶液 pH 下泡沫铜电极还原溴酸盐情况。阴极电势: -1.5 V; 初始溴酸盐浓度: 50 $\mu\text{g/L}$; 硫酸钠浓度: 2 mmol/L

生的难易程度, 并不能解释反应速率这一动力学性质, 所以, 本实验中 pH 降低对溴酸盐电化学还原反应的促进作用主要归因于 H^+ 的增加推动了式(2)中化学平衡右移。

3.4 溴酸盐初始浓度的影响

图 4 反映了泡沫铜电极在溴酸盐初始浓度为 50~350 $\mu\text{g/L}$ 时的还原情况。溴酸盐初始浓度升高时, 其还原速率略有提高, 这说明该条件下电化学体系能够提供充足的电子, 并且溴酸盐浓度的增加提高了电极表面目标物的吸附占位, 使电极表面反应速度加快, 促进溴酸盐电还原效率升高。结合图 2 中阴极电势的影响情况可知, 在实验浓度范围内, 当阴极电势大于 -1.5 V 时, 溴酸盐的电还原过程受电子转移和浓度扩散共同控制, 提高溴酸盐初始浓度和降低阴极电势均有利于提高电化学还原速率; 而当阴极电势小于 -1.5 V 时, 溴酸盐的还原过程控速步骤主要是浓度扩散。

3.5 溶解性有机物的影响

天然水体特别是地表水中普遍存在溶解性有机物(DOM), 为此考察了 DOM 浓度分别为 1、2、5 mg/L (以总有机碳(TOC)计)时泡沫铜电极催化还原溴酸盐的情况。如图 5 所示, DOM 的存在对溴酸盐还原具有明显的抑制作用。DOM 浓度为 1、2、5 mg/L 时, 反应 30 min 后溴酸盐去除率分别为 89.2%、79.3%和 65.6%。Zhang 等^[12]研究发现, DOM 会吸附在反应活性位点上, 并可以作为竞争物得到电子, 抑制还原反

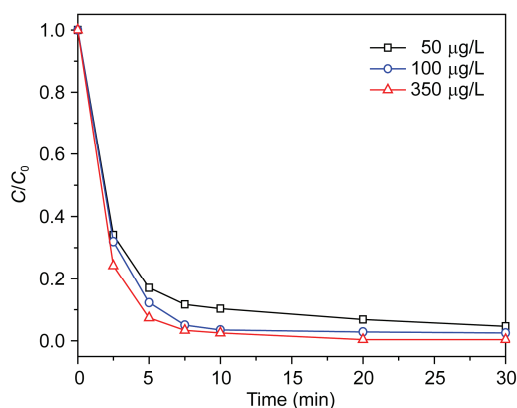


图 4 不同初始溴酸盐浓度下泡沫铜电极还原溴酸盐情况。阴极电势: -1.5 V ; 硫酸钠浓度: 2 mmol/L ; 初始溶液 pH: 6.89

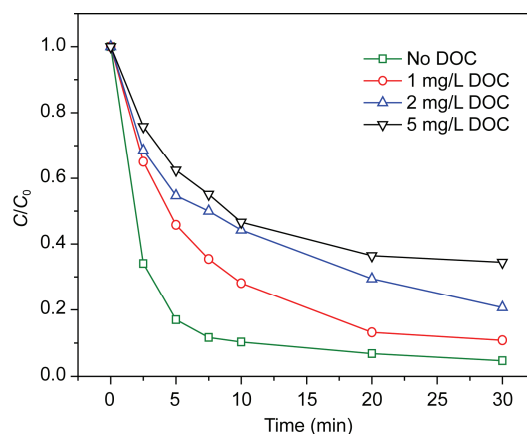


图 5 不同浓度溶解性有机碳存在时泡沫铜电极还原溴酸盐情况。阴极电势: -1.5 V ; 初始溴酸盐浓度: 50 $\mu\text{g/L}$; 硫酸钠浓度: 2 mmol/L ; 初始溶液 pH: 6.89

应并降低反应速率。天然水体的 DOM 浓度一般为 0.1~10 mg/L , 因此, 当 DOM 浓度过高时, 可采取零价铁还原等前处理方法将其去除, 以减少其对溴酸盐电还原的抑制作用^[12]。

3.6 反应过程溴平衡、pH 变化及铜溶出情况

图 6 反映了溴酸盐电化学还原过程中溴平衡及 pH 变化情况。在反应过程中, 溴酸盐与溴离子之和占溴元素的 94.5% 以上, 说明去除的溴酸盐几乎完全转化成溴离子, 即泡沫铜电极可将溴酸盐高效率地彻底还原。据 Huang 等^[13]报道, HOBr/OBr^- 被认为是溴酸盐还原过程中的主要中间产物。本实验中, 在反应时间 0~10 min 内, 缺失的约 5.5% 溴元素可能以中间产物 HOBr/OBr^- 的形式存在。反应 30 min 后, 经还原去除的溴酸盐全部转化成溴离子。图中 pH 变化表明, 电化学还原过程会不断消耗 H^+ , 导致溶液 pH 升高, 这也与 3.3 小节中的分析讨论一致, 即 H^+ 与电子共同参与溴酸盐电还原反应。反应 30 min 后, 溶液 pH 升高约 0.7。

与铁锰元素一样, 若长期过量摄入铜元素也会使人中毒。我国 2006 年颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006) 规定, 铜含量不得超过 1 mg/L 。图 7 考察了反应 30 min 后不同 pH 下溶液中的铜溶出情况。在酸性条件下, 泡沫铜电极上会有少量铜溶出, 而中性条件下 (pH 6.89), 溶出的铜离子浓度仅为 0.008 mg/L , 弱碱性条件下, 溶液中未检测到铜离子。该结果表明, 在较宽 pH 范围内, 用泡沫铜做阴极溶

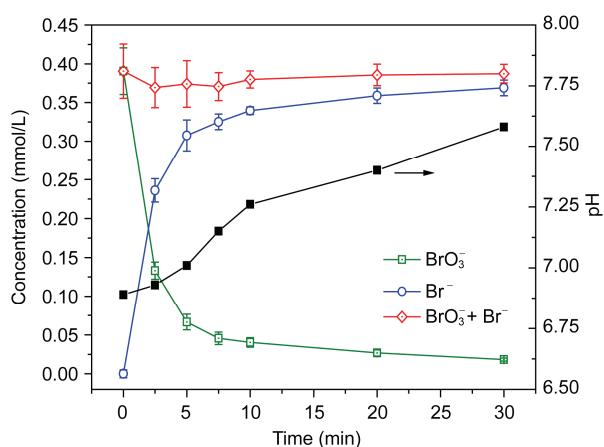


图 6 泡沫铜电极还原溴酸盐过程溴质量平衡及溶液 pH 变化. 初始溴酸盐浓度: $50 \mu\text{g/L}$; 阴极电势: -1.5 V ; 硫酸钠浓度: 2 mmol/L ; 初始溶液 pH: 6.89

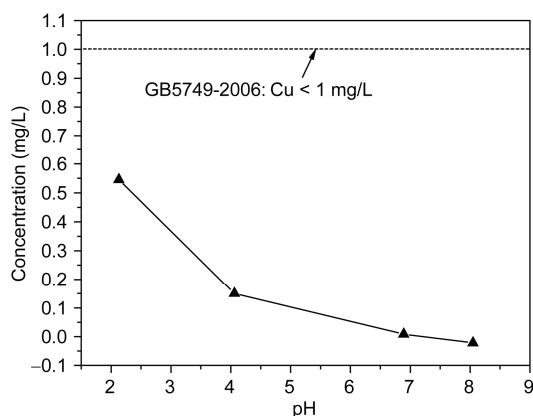


图 7 不同初始溶液 pH 下铜溶出情况. 初始溴酸盐浓度: $50 \mu\text{g/L}$; 阴极电势: -1.5 V ; 硫酸钠浓度: 2 mmol/L

出的铜离子均低于饮用水卫生标准中铜限值, 不会带来二次污染.

3.7 自来水中溴酸盐的电化学还原

为考察实际自来水环境下溴酸盐电化学还原情况, 对比了去离子水和自来水中溴酸盐污染物的去除效果. 如图 8 所示, 反应前 10 min, 相比于去离子水, 自来水中溴酸盐的电还原受到一定程度的抑制. 但是反应 30 min 后, 溴酸盐去除率均可达到 95% 左右. 反应初始阶段, 可能由于自来水中共存阴离子的竞争还原作用(如硝酸盐等), 溴酸盐还原速率降低^[9]. 此外, 两类水 pH 差异及自来水中天然有机物的影响也会导致初期溴酸盐还原速率降低. 为解决自来水

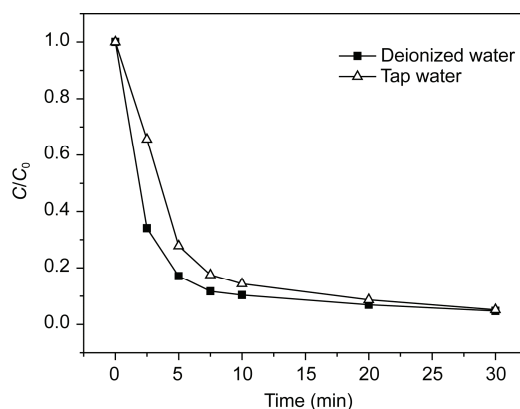


图 8 去离子水和自来水中溴酸盐电化学还原对比. 初始溴酸盐浓度: $50 \mu\text{g/L}$; 阴极电势: -1.5 V ; 自来水初始 pH: 8.07

中溴酸盐还原受抑制这一问题, 可采取前处理方法去除水中的硝酸盐及有机物^[14, 15].

3.8 电极反应前后 Cu 和 O 元素的 XPS 分析

图 9 为电化学还原反应前后泡沫铜阴极上 Cu 元素及 O 元素价态变化. 结合能为 932.4 和 952.1 eV 处的峰对应 Cu^0 , 结合能为 934.5 和 954.5 eV 处峰对应 Cu^{2+} ^[16]. 从图 9(a, b)可以看出, 反应前泡沫铜上 Cu 元素主要以 Cu^0 形式存在, 同时伴随少量的 Cu^{2+} , 反应后, Cu^{2+} 峰强有所降低, 说明部分 Cu^{2+} 在阴极被还原. 从反应前后 O 1s 的峰变化(图 9(c, d))可知, 在结合能为 533.2 和 531.8 eV 处的 O 1s 峰强均有所降低, 这与 Cu 分析结果一致, 即泡沫铜作为阴极, 其表面二价铜会被部分地还原为零价铜, 对应的 O 峰强也会降低.

4 结论

(1) 泡沫铜电极对于溴酸盐还原具有较高的电催化活性, 在阴极电势 -1.5 V 、pH 6.89 条件下, 10 min 内即可去除 87.8%; 阴极电势大于 -1.5 V 时, 提高溴酸盐初始浓度和降低阴极电势均有利于提高电化学还原速率; 阴极电势小于 -1.5 V 时, 浓度扩散是主要的控速步骤, pH 降低对溴酸盐电还原具有促进作用; (2) 溴酸盐电化学还原过程可能会生成中间产物 HOBr/OBr^- , 反应 30 min 后, 去除的溴酸盐全部转化成溴离子, 该过程会不断消耗 H^+ , 反应结束溶液 pH 升高约 0.7, 中性条件下电极溶出的铜离子浓度仅

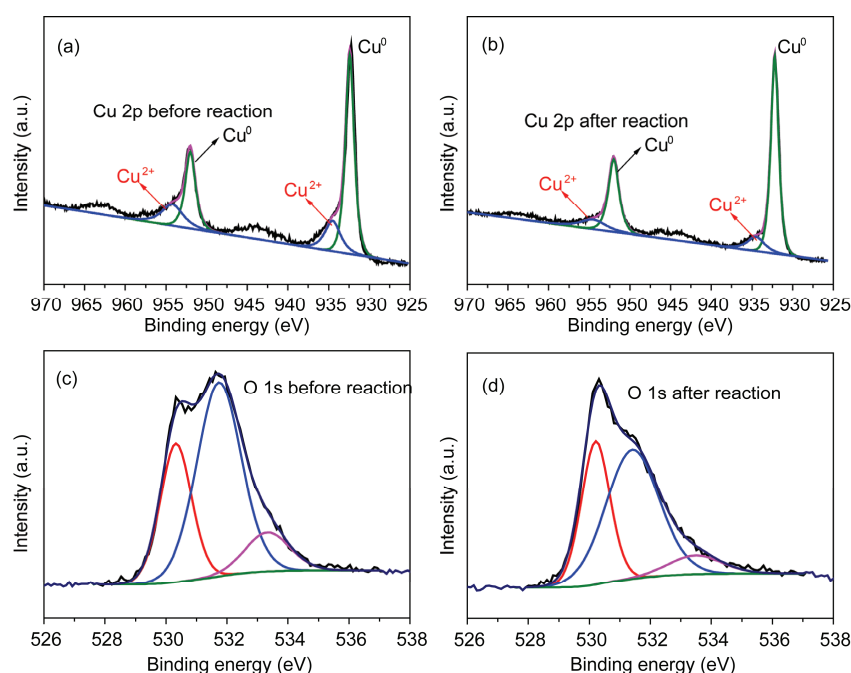


图9 (a, b) 反应前、后 Cu 的 XPS 谱图; (c, d) 反应前、后 O 的 XPS 谱图

为 0.008 mg/L; (3) 自来水中共存阴离子的竞争还原作用和天然有机物影响使溴酸盐还原速率有所降低,

反应前泡沫铜电极主要以 Cu^0 存在, 电还原反应后部分 Cu^{2+} 被还原.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(51290282, 51222802, 51221892)及国家重点基础研究发展计划(2010CB933604)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- Haag WR, Hoigne J. Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate. *Environ Sci Technol*, 1983, 17: 261–267
- Weinberg HS, Delcomyn CA, Unnam V. Bromate in chlorinated drinking waters: occurrence and implications for future regulation. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 3104–3110
- Xie L, Shang C. Role of humic acid and quinine model compounds in bromate reduction by zerovalent iron. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 1092–1100
- Liu J, Yu JW, Li D, Zhang Y, Yang M. Reduction of bromate in a biological activated carbon filter under high bulk dissolved oxygen conditions and characterization of bromate-reducing isolates. *Biochem Eng J*, 2012, 65: 44–50
- Wang QL, Snyder S, Kim J, Choi H. Aqueous ethanol modified nanoscale zerovalent iron in bromate reduction: synthesis, characterization, and reactivity. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 3292–3299
- Hijnen WAM, Jong R, van der Kooij D. Bromate removal in a denitrifying bioreactor used in water treatment. *Water Res*, 1999, 33: 1049–1053
- Radjenovic J, Farre MJ, Mu Y, Gernjak W, Keller J. Reductive electrochemical remediation of emerging and regulated disinfection byproducts. *Water Res*, 2012, 46: 1705–1714
- Kishimoto N, Matsuda N. Bromate ion removal by electrochemical reduction using an activated carbon felt electrode. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 2054–2059
- Zhao X, Liu HJ, Li AZ, Shen YL, Qu JH. Bromate removal by electrochemical reduction at boron-doped diamond electrode. *Electrochim Acta*, 2012, 62: 181–184

- 10 Kishimoto N, Kishimoto A, Nakayama A. Rapid removal of bromate ion from water streams with an electrolytic flow cell. *J Water Supply Res T*, 2012, 61: 103–110
- 11 Chen H, Xu ZY, Wan HQ, Zheng JZ, Yin DQ, Zheng SR. Aqueous bromate reduction by catalytic hydrogenation over Pd/Al₂O₃ catalysts. *Appl Catal B*, 2010, 96: 307–313
- 12 Zhang M, Bacik DB, Roberts CB, Zhao DY. Catalytic hydrodechlorination of trichloroethylene in water with supported CMC-stabilized palladium nanoparticles. *Water Res*, 2013, 47: 3706–3715
- 13 Huang X, Wang LY, Zhou JZ, Gao NY. Photocatalytic decomposition of bromate ion by the UV/P25-graphene processes. *Water Res*, 2014, 57: 1–7
- 14 李海莹, 王薇, 金朝晖, 张环, 宣晓梅, 李铁龙. 纳米铁的制备及其对污染地下水的脱硝研究. 南开大学学报: 自然科学版, 2006, 39: 8–13
- 15 翁秀兰, 林深, 陈征贤, 陈祖亮. 天然膨润土负载纳米铁的制备及其对阿莫西林的降解性能. 中国科学: 化学, 2012, 42: 17–23
- 16 Frost RL, Xi YF, Wood BJ. Thermogravimetric analysis, PXRD, EDX and XPS study of chrysocolla (Cu,Al)₂Si₂O₅(OH)₄·*n*H₂O-structural implications. *Thermochim Acta*, 2012, 545: 157–162

Bromate removal by electrochemical reduction at copper foam electrode

LI AngZhen^{1,2}, MAO Ran², ZHAO Xu^{2*}

1 China Academy of Urban Planning and Design, Beijing 100044, China

2 State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

*Corresponding author (email: zhaoxu@rcees.ac.cn)

Abstract: Removal of bromate by electrochemical reduction at various cathodes was compared. The results indicated that the removal efficiency of bromate at the copper foam electrode was significantly higher than that at the graphite, carbon paper or nickel foam electrode. With the increase of the applied bias potential, the reduction efficiency of bromate increased firstly and then decreased gradually. The reduction efficiency of bromate was increased in solution with a low pH. With an initial bromate concentration ranging from 50 to 350 µg/L, both of the electron transfer and bromate diffusion played important roles in controlling the electro-reduction process at the cathode potential higher than −1.5 V. By contrast, the bromate diffusion became the primary rate-limiting step when the cathode potential was lower than −1.5 V. The bromate reduction was inhibited in the presence of dissolved organic matter. It was observed that nearly all bromate ions were transferred to bromide ions with a slight pH increase. The removal efficiency of bromate in a tap water was less than that in the deionized water. The valence states of Cu and O on the copper foam electrode before and after the electrochemical reduction were investigated by XPS analysis.

Keywords: copper foam, electrochemical reduction, bromate removal