

电催化还原处理硝酸盐的电极材料研究进展

陆晓赞,任家丰,孙 婧,李洪祥,李 云,张利民,何 欢,宋海欧

(南京师范大学环境学院,江苏 南京 210023)

[摘要] 地下水和地表水的硝酸盐污染日益严重,威胁着人类健康和生态系统,已成为亟待解决的环境问题之一. 电催化还原作为一种绿色环保、无二次污染的技术,能够将硝酸盐转化为无毒无害的氮气,具有良好的应用前景. 在电催化还原硝酸盐体系当中,电极材料是电化学反应的关键,在过去几十年里,许多学者在设计和制备高效的电极方面做了大量研究. 本文介绍了电催化还原处理硝酸盐技术的基本原理和降解路径,重点讨论了国内外电催化还原处理硝酸盐所用的不同电极材料,总结了不同电极材料的应用现状,并对电催化还原硝酸盐技术未来的发展方向提出了展望.

[关键词] 硝酸盐还原,电催化,电极材料,水处理

[中图分类号] O646.541 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2021)02-0134-07

Research Progress of Electrode Materials for Electrocatalytic Reduction of Nitrate

Lu Xiaoyun, Ren Jiafeng, Sun Jing, Li Hongxiang, Li Yun, Zhang Limin, He Huan, Song Haiou

(School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: The nitrate pollution of groundwater and surface water is becoming more and more serious, which threatens human health and ecosystem, and has become one of the environmental problems to be solved urgently. Electrocatalytic reduction as a kind of green environmental protection technology, no secondary pollution to convert nitrate into non-toxic harmless nitrogen gas, has a good application prospect. In the electrocatalytic reduction of nitrate system, electrode material is the key to the electrochemical reaction. In the past decades, many scholars have done a lot of research on the design and preparation of efficient electrode. In this paper, the basic principle and degradation path of electrocatalytic reduction of nitrate are introduced, and the different electrode materials used in electrocatalytic reduction of nitrate at home and abroad are emphatically discussed. The application status of different electrode materials is summarized, and the development direction of electrocatalytic reduction of nitrate in the future is prospected.

Key words: nitrate reduction, electrocatalysis, electrode materials, water treatment

随着工农业快速发展,硝酸盐已成为地表水和地下水中最常见的污染物之一. 由于矿物燃料的燃烧、含氮化肥的过度使用和工业废水的排放,大量含硝酸盐的工业废水、生活污水及农田废水进入环境中,使水体中氮含量不断上升,严重地破坏了自然界的氮循环过程,对人类和环境造成严重影响^[1-3]. 硝酸盐本身不具有毒性,但被人体摄入后,会在人体内转化为亚硝酸根离子,亚硝酸根离子会与血液中血红蛋白反应形成高铁血红蛋白,从而影响血液中氧的传输能力,使组织因缺氧而中毒,重者可导致呼吸循环衰竭. 另外,硝酸盐和亚硝酸盐在各种含氮有机物的作用下会形成具有化学稳定性的高致癌、致畸、致突变物质,稳定存在于人体内,严重危害人体健康^[4-5]. 若高浓度的含氮物质进入水环境,会增加水体内含氮量,导致水环境出现富营养化现象,从而影响水体味道、质量、浊度等,对水环境造成极大影响^[6-7]. 我国生活饮用水卫生标准设定硝酸盐氮含量不得超过 10 mg/L^[8].

收稿日期:2021-01-11.

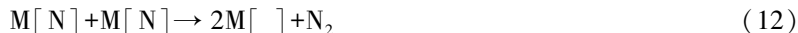
基金项目:国家自然科学基金项目(51408297、51778281、41877336)、污染控制与资源化重点实验室基金项目(PCRRF19032、PCRRF18018)、南京师范大学基金项目(184080H202B146).

通讯作者:宋海欧,博士,教授,研究方向:光电化学方法对毒害污染物的去除与资源化. E-mail: songhaiou2011@126.com

寻求一种高效、清洁的方法处理硝酸盐废水已经成为目前研究热点之一,许多学者针对水体中硝酸盐的去除技术进行了研究. 目前,常见硝酸盐处理技术主要有生物法、物理法、化学法等,但这些方法存在周期较长、易产生污染物等问题^[9-10]. 电化学技术是 20 世纪 40 年代提出的水处理方法,因其操作简单、环境友好、不需要额外添加化学试剂等优点,受到越来越多的关注,通过选择合适的电极和实验参数可以高效地将硝酸盐还原为无毒的氮气^[11]. 在电催化还原硝酸盐体系当中,电极材料是电化学反应的关键,在过去几十年里,许多学者在设计和制备高效的硝酸盐还原电极方面做了大量研究. 本文总结了电催化还原处理硝酸盐的电极材料研究进展,详细讨论了国内外电催化还原处理硝酸盐所用的不同电极材料及其应用现状,展望了未来的发展方向.

1 电催化还原硝酸盐机理

在电催化还原体系中,硝酸盐还原发生在阴极表面,催化还原产生的主要产物有 N_2 、 NO_2^- 、 NH_4^+ ,除此之外,还会产生少量 NO_2 、 NO 、 N_2O 、 NH_2OH 、 NH_2NH_2 ^[1]. 相关文献报道了硝酸盐还原过程中发生的主要阴极反应^[12-15],包括直接还原过程和间接还原过程,涉及到的反应式如下:



如图 1 所示,在电催化直接还原过程中(反应式(1)-(6)), NO_3^- 还原为 NO_2^- 是整个过程中的速率控制步骤^[16],同时在水溶液中 NO_2^- 会被还原,产生大量的 NH_4^+ . 与此同时会发生硝酸盐的间接还原(反应式(9)-(15)),在溶液中 H_2O 发生电解, H_2O 会被还原产生吸附在电极表面的还原性氢 $[H]$ (反应式(7)-(8)),进而 $M[H]$ 与硝酸盐反应,此步骤被认为是决定反应速率的步骤^[15,17]. 在不同条件下,硝酸盐还原

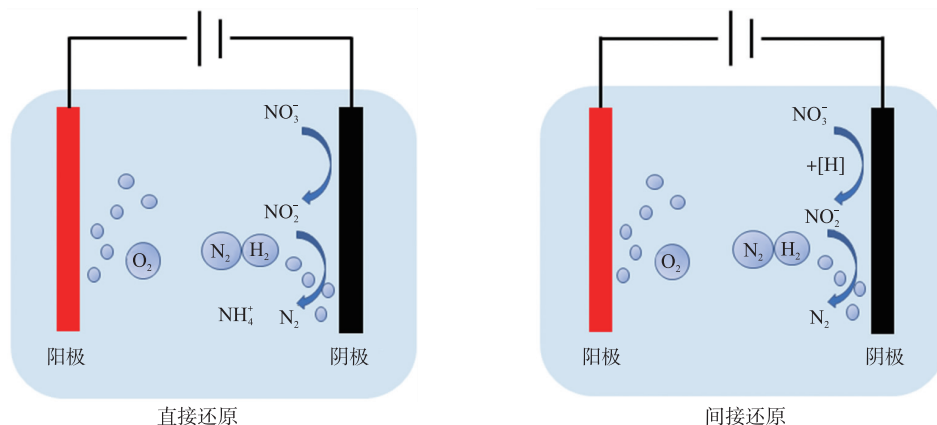


图 1 电催化还原硝酸盐的机理

Fig. 1 Mechanism of electrocatalytic reduction of nitrate

机理不同,影响因素主要有阴极材料、外加电位、电解质溶液、pH值等,其中电极材料是电化学还原技术中最为关键的影响因素之一,直接影响着污染物的反应速率,也是学者关注的热点问题之一^[18]。

2 阴极材料研究进展

2.1 非金属电极

已有较多文献报道了非金属电极在电催化还原硝酸盐方面的应用,非金属电极因其廉价易得、高耐磨性、良好耐腐蚀性能等特点,受到研究者的广泛关注^[19]。Ding等^[20]研究石墨毡(GF)、Cu₉₀Ni₁₀、Ti阴极对硝酸根的电化学还原作用,发现GF在硝酸盐还原和耐腐蚀性方面表现出最好的性能,在硝酸盐还原实际应用中显示出较强的潜力。García等^[21]以掺硼金刚石电极(BDD)作为电极阳极和阴极对屠宰场废水进行了处理,结果发现在电流密度为35.7 mA/cm²、未添加试剂的情况下,180 min时硝酸盐被完全去除,反应生成的主要产物是N₂。非金属材料以其独特的优势,在电催化材料当中不可或缺。但BDD材料价格昂贵,难以推广应用,其他非金属电极往往存在活性不足、动力学速率慢和还原效率低等问题^[22]。因此,在大多数研究中,非金属电极常与金属材料复合使用。

2.2 单金属电极

金属电极一直是电极材料研究的热点,有多种金属被应用于电催化还原处理硝酸盐,例如Fe^[23]、Cu^[13]、Ni^[24]、Pd^[25]、Pt^[26]等。Dortsiou等^[27]研究了Sn、Bi、Pb、Al、Zn、In 6种金属电极对硝酸盐还原的效果,其中Sn阴极效果最好,在最优条件下对硝酸盐(100 mg/L)的去除率可达95%,对氮气的选择性可达70%以上,但实验中发现存在Sn的腐蚀问题。Li等^[28]以Fe、Cu、Ti为阴极,Ti/IrO₂-Pt为阳极,在全混反应器中对硝酸盐进行了电化学还原研究。研究发现,在适量NaCl存在条件下,所有阴极都实现了硝酸盐的阴极还原和氨、亚硝酸盐副产物的阳极氧化,硝酸盐去除率排序为Fe>Cu>Ti,在NaCl存在下,Fe阴极在3 h内对氮气的选择性为100%。Reyter等^[29]通过Cu阴极和Ti/IrO₂阳极的配对电解去除碱性溶液中的硝酸盐,使硝酸盐转化为氮气,找到了将硝态氮还原为氨及将产生的氨转化为氮气的最佳条件。Reyter等^[30]利用高能球磨法,将铜粉的晶粒尺寸从57 nm减小到33 nm,晶界密度和表面缺陷密度增加,与未研磨的铜电极相比,这些结构缺陷可以作为硝酸盐吸附的优先位点,提高硝酸盐氮降解效率。对于单金属电极,Pd、Pt等贵金属对硝酸盐具有较好的还原效果,但价格昂贵,无法广泛应用,在其他金属当中,Cu电极是一种良好的硝酸盐电催化阴极,具有低电阻和对硝酸根选择性高的特点,但产氮气流低^[31-32]。

2.3 双金属及其氧化物电极

随着研究的深入和技术的发展,为了进一步提高电极的活性和氮气选择性,双金属及其氧化物电极被越来越多地应用于电催化还原,以充分发挥电极之间的协同作用^[33]。Birdja等^[34]探究了在酸性条件下Sn修饰的Pd薄膜电极还原硝酸盐的性能,纯Pd对硝酸盐还原没有明显的催化活性,用Sn改性可以大大提高催化活性。Shih等^[35]采用酒石酸盐为螯合剂、甲醛为还原剂的无电镀技术,原位将Cu纳米粒子引入开孔结构的Ni泡沫中,最终制备了Cu/Ni复合电极,并研究了硝酸盐在水溶液中的电化学还原。实验发现Cu111晶面对硝酸盐还原作用显著,在过电位-0.6 V vs Hg/HgO时,N₂的选择性为55.6%。Wang等^[36]考虑到大多数处理方法存在能耗高的问题,选择低电流密度应用于硝酸盐的电化学还原。首先筛选了电化学活性最佳、动力学最快的Cu改性Ti基电极,在电沉积时间为30 min、中性pH值下硝酸盐还原率最高,为83.14%。为进一步提高对硝酸盐的去除率,采用活性炭(AC)和Cu改性活性炭(Cu/AC)颗粒构建三维反应体系,对硝酸盐的去除率分别为88.72%和96.05%,并通过电化学表征表明,铜离子和AC离子介导的电子转移是提高Cu/Ti反应体系硝酸盐还原能力的主要原因。Zhang等^[37]采用阴极电沉积法制备了Cu/Ni双金属复合电极,通过表征发现,Cu纳米颗粒以直径为900 nm的不规则球形结构沉积在泡沫镍表面。在硝酸盐还原实验中,与泡沫镍电极(15.0%的去除率)相比,Cu/Ni电极可以在60 min内几乎完全去除硝酸盐。线性扫描伏安法和电化学阻抗谱分析表明,性能的提高归因于催化活性位点的大幅增加和电极电阻的下降。此外,还对Cu/Ni电极进行了8个循环的重复使用实验,发现该电极具有良好的稳定性。Gao等^[38]采用电沉积法在电流密度为6 mA/cm²的条件下制备了Cu-Bi阴极,并对Cu-Bi阴极和Ti/Ru-IrO₂阳极对硝酸盐的还原进行了研究。对于含有100 mg/L NO₃⁻-N废水,在中性电解液中,电流密度为6 mA/cm²,反应4 h后,NO₃⁻-N去除率最高可达87.5%。Zhang等^[39]研究了不同铜合金Cu/Ni/Zn(Cu₆₀Ni₁₅Zn₂₅)和

Cu/Zn ($\text{Cu}_{62}\text{Zn}_{38}$) 对硝酸盐的电催化还原活性,并与纯铜的电催化还原活性进行了比较. 电化学分析表明,铜合金电极对硝酸盐具有较高的电化学还原速率. 实验结果表明, NO_3^- -N 浓度是影响去除率的主要因素,其次是电流密度和电解质浓度,初始 pH 值的影响最小. Su 等^[40]探究了电极制备对硝酸盐还原反应的影响,通过多步电沉积在不锈钢(SS)基底上负载 Sn-Pd,不同的电沉积步骤如充电步骤和金属溶液的用量会影响结晶的尺寸和表面形貌即粗糙度. 用含有 SnCl_2 和 PdCl_2 的混合溶液(摩尔比为 4:1)制备的电极性能最好,硝酸盐还原率接近 100%,氮气产率为 81%.

Kim 等^[41]采用阳极氧化和煅烧制备了 Ti 基 TiO_2 纳米管电极,通过提高阳极氧化电位增大了纳米管厚度,增长了 TiO_2 纳米管,增加了电化学活性表面积,处理含 600 mg/L 的硝酸盐废水,去除率能够达到 97.8%,具有良好的电化学性能. Su 等^[42]采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 电极,并将其作为电化学还原的阴极材料,在 Cl^- 浓度为 1 500 mg/L 时,反应 3 h,总氮去除率达到 96%. Li 等^[43]研究了以 Fe 作为阴极和 Ti/ TiO_2 纳米管阵列电极作为阳极的双室反应器对硝酸盐的电化学还原,发现在 15 mA/cm² 的电流密度下,硝酸盐的去除率最高,当硝酸盐初始浓度为 1 000 mg/L 时,硝酸盐去除率可达到 88.3%,硝酸还原反应遵循一级动力学. 当电解质为 0.5 g/L NaCl 时,硝酸盐去除率高达 94.3%,溶液中未检测到任何副产物. Jonoush 等^[44]采用电沉积法制备了 $\text{Ni-Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米复合电极,并用于电催化脱氮,研究了电流效率、硝酸盐去除率、亚硝酸盐和氨氮生成、氮选择性和能耗等因素对电催化还原硝酸盐的影响,发现当电流密度为 5 mA/cm²、pH 为 6.2、NaCl 为 10 mmol/L 时, $\text{Ni-Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米复合电极电催化脱氮性能最优,在 240 min 内硝酸盐的去除率可达到 90.19%,硝酸盐去除率显著高于泡沫镍(28.16%)和 Ni-Fe^0 (45.95%).

双金属及其氧化物电极的深入研究表明,不同金属材料复合或者制备金属氧化物电极,能够提高硝酸盐的还原效率和氮气选择性;同时在研究过程中,许多学者会考虑电极制备对硝酸盐还原带来的影响,以期用最低的消耗达到最优的效果.

2.4 复合电极

Yin 等^[45]采用简单的电化学方法在石墨基底上制备了负载有 Cu 纳米粒子和氧化石墨烯的复合电极($\text{Cu}/\text{rGO}/\text{GP}$),电解实验结果表明, $\text{Cu}/\text{rGO}/\text{GP}$ 电极在 3 h 后硝酸盐的去除率高达 96.8%,反应速率常数比 GP、GO/GP 和 Cu/GP 电极分别高出 14.08、8.00 和 1.94 倍. 进一步分析表明,电子转移、电活性物质吸附和电化学活性表面面积的改善都有助于增强电催化硝酸盐的还原. 用循环伏安法对 $\text{Cu}/\text{rGO}/\text{GP}$ 电极的硝酸盐还原机理进行了详细的研究. $\text{Cu}/\text{rGO}/\text{GP}$ 电极在 50 次扫描周期后的伏安曲线与第 1 次扫描周期相似,第 8 次扫描后硝酸盐的去除率仍为 92.4%,说明复合电极的稳定性较高. Ma 等^[46]采用水热法制备了氧化石墨烯纳米片修饰的 Ti 基电极,性能测试发现制备的电极具有更高的电化学活性和更大的表面积,氧化石墨烯的修饰提高了电化学活性和稳定性. Öznülier 等^[47]采用循环伏安法和控制电位技术,研究了在强碱性溶液中硝酸根在化学气相沉积法制备的石墨烯修饰铜电极上的电化学还原. 电催化性能测试表明,与裸铜电极相比,该复合电极的还原峰密度增加了 3.5 倍,石墨烯修饰能够使电极活性显著增加,提高电极对硝酸盐的还原性能. Wang 等^[48]采用电沉积法制备了 $\text{Cu}/\text{GO}/\text{Ti}$ 电极,结果表明氧化石墨烯成功沉积在钛板上,部分还原为还原石墨烯,在氧化石墨烯层表面以金属 Cu、 Cu_2O 和 CuO 的形式形成了枝晶和粒状 Cu 颗粒团聚,枝晶铜层增加了铜层的比表面积,氧化石墨烯层的加入提高了硝酸根的电还原活性. 与 Cu/Ti 电极相比, $\text{Cu}/\text{GO}/\text{Ti}$ 电极对硝酸盐的去除率从 78.8% 提高到 91.5%,能耗从 0.82 kW·h/g NO_3^- -N 降低到 0.47 kW·h/g. Gao 等^[49]制备了一种具经济效益和稳定性的三维 P 掺杂的 Co_3O_4 /泡沫镍(NF)电极,用于电催化还原处理水中的硝酸盐. P 的掺杂可取代 Co_3O_4 中的晶格氧,使 Co^{3+} 的百分比增加. 结果表明,P 掺杂后的 Co_3O_4 具有较高的电化学活性面积和较低的界面阻抗. $\text{P}_{2.1}\text{-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 阴极在硝酸盐还原速率(快 8.45 倍)和原子[H]贡献(增加 2.37 倍)方面均优于 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$. 在 2 500 mg/L 氯离子存在下,对 N_2 的选择性几乎达到 100%. 金属与非金属复合的电极材料备受关注,许多学者希望通过在电极表面负载石墨烯、磷等无机材料,进一步提高电极稳定性,扩大应用范围.

3 结论与展望

近年来,电催化还原技术因其效率高、无二次污染等特点,在水中硝酸盐污染处理方面具有广阔的应

用前景. 许多学者在电极材料方面做了大量研究,制备了多种新型电极,包括非金属、单金属、双金属及其氧化物以及复合材料等,表 1 总结了不同电极材料的特点. 随着电化学技术的成熟和研究的深入,双金属及其氧化物以及复合材料已经成为目前研究的热点,并具有良好的性能,但是也存在着一些需要进一步解决的问题.

(1)对硝酸盐的电催化还原研究虽然已经十分深入,但是其中的具体反应机理仍值得进一步研究,通过技术手段了解还原的中间产物、反应途径、电极发挥的作用等,对构建最佳的电催化还原体系具有重要意义.

(2)电极在使用过程中存在表面材料老化、脱落现象,同时电极长期使用的稳定性也值得关注. 在未来的研究中,如何进一步提升电极稳定性是值得关注的问题之一.

(3)大部分硝酸盐电催化还原实验未深入探究电极在实际工程应用中的可行性和经济性,忽略了复杂水体与电极材料之间的相互作用,在实际应用中仍需进一步研究.

表 1 不同电极材料的特点
Table 1 Characteristics of different electrode materials

电极分类	举例	特点
非金属电极	GF、BDD	BDD 效果好,价格昂贵;其他非金属材料活性不足
单金属电极	Fe、Cu、Pt、Ni、Sn	贵金属具有较好的效果,但价格昂贵;非贵金属中 Cu 对硝酸根选择性高,但氮气产量低
双金属及其氧化物电极	Cu/Ni、Cu-Bi、Ti/TiO ₂	能够发挥不同材料之间的协同作用,提高硝酸盐的还原效率
复合电极	Cu/rGO/GP、P _{2,1} -Co ₃ O ₄ /NF	复合材料能够进一步提高电极稳定性和应用范围

[参考文献]

[1] MARTÍNEZ J, ORTIZ A, ORTIZ I. State-of-the-art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates[J]. Applied catalysis B: environmental, 2017, 207: 42–59.

[2] ROSCA V, DUCA M, DE GROOT M T, et al. Nitrogen cycle electrocatalysis[J]. Chemical reviews, 2009, 109(6): 2209–2244.

[3] COMER B M, FUENTES P, DIMKPA C O, et al. Prospects and challenges for solar fertilizers[J]. Joule, 2019, 3(7): 1578–1605.

[4] FERNÁNDEZ N Y, MARAÑÓN E, SOONS J, et al. Denitrification of wastewater containing high nitrate and calcium concentrations[J]. Bioresource technology, 2008, 99(17): 7976–7981.

[5] SOBTI R C, SHARMA S K. Nitrate removal from ground water[J]. E-journal of chemistry, 2011, 9(4): 1667–1675.

[6] GHAFARI S, HASAN M, AROUA M K. Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater; a review[J]. Bioresource technology, 2008, 99(10): 3965–3974.

[7] TUGAOEN H O, GARCIA S S, HRISTOVSKI K, et al. Challenges in photocatalytic reduction of nitrate as a water treatment technology[J]. Science of the total environment, 2017, 599/600: 1524–1551.

[8] 中华人民共和国卫生部, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB5749—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

[9] SAMATYA S, KABAY N, YUEKSEL U, et al. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins[J]. Reactive & functional polymers, 2006, 66(11): 1206–1214.

[10] BARRABÉS N, SÁ J. Catalytic nitrate removal from water, past, present and future perspectives[J]. Applied catalysis B: environmental, 2011, 104: 1–5.

[11] WANG L L. Mechanism and effectiveness of Ti-based nano-electrode for electrochemical denitrification[J]. International journal of electrochemical science, 2017, 12(3): 1992–2002.

[12] PAIDAR M, ROUŠAR I, BOUZEK K. Electrochemical removal of nitrate ions in waste solutions after regeneration of ion exchange columns[J]. Journal of applied electrochemistry, 1999, 29(5): 611–617.

[13] REYTER D, BÉLANGER D, ROUÉ L. Study of the electroreduction of nitrate on copper in alkaline solution[J]. Electrochimica acta, 2008, 53: 5977–5984.

[14] VOOYS A C A D, SANTEN R A V, VEEN J A R V. Electrocatalytic reduction of NO₃⁻ on palladium/copper electrodes[J]. Journal of molecular catalysis A: chemical, 2000, 154(1/2): 203–215.

- [15] HUPERT M, MUCK A, WANG J, et al. Conductive diamond thin-films in electrochemistry[J]. *Diamond & related materials*, 2003, 12(10/11): 1940–1949.
- [16] BUTCHER J D P, GEWIRTH A A. Nitrate reduction pathways on Cu single crystal surfaces; effect of oxide and Cl^- [J]. *Nano energy*, 2016, 29: 457–465.
- [17] HOSSAIN M M, NAKATA K, KAWAGUCHI T, et al. Reduction of nitrate on electrochemically pre-reduced tin-modified palladium electrodes[J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2013, 707: 59–65.
- [18] JIANG C J, LIU L F, CRITTENDEN J C. An electrochemical process that uses an Fe^0/TiO_2 cathode to degrade typical dyes and antibiotics and a bio-anode that produces electricity[J]. *Frontiers of environmental science & engineering*, 2016, 10(4): 15.1–15.8.
- [19] LACASA E, CANIZARES P, LIANOS J, et al. Effect of the cathode material on the removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media[J]. *Journal of hazardous materials*, 2012, 213/214: 478–484.
- [20] DING J, LI W, ZHAO Q L, et al. Electroreduction of nitrate in water; role of cathode and cell configuration[J]. *Chemical engineering journal*, 2015, 271: 252–259.
- [21] GARCÍA G C, DROGUI P, ZAVISKA F, et al. Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of carbamazepine using Ti/PbO_2 and Ti/BDD electrodes[J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2014, 732: 1–10.
- [22] ZHANG X, WANG Y T, LIU C B, et al. Recent advances in non-noble metal electrocatalysts for nitrate reduction[J]. *Chemical engineering journal*, 2021, 403: 126269.1–126269.16.
- [23] MOSER J, BARREIRO A, BACHTOLD A. Current-induced cleaning of graphene[J]. *Applied physics letters*, 2007, 91(16): 163513.1–163513.3.
- [24] MITOV M, CHORBADZHIYSKA E, NALBANDIAN L, et al. Nickel-based electrodeposits as potential cathode catalysts for hydrogen production by microbial electrolysis[J]. *Journal of power sources*, 2017, 356: 467–472.
- [25] WANG Q F, ZHAO X B, ZHANG J F, et al. Investigation of nitrate reduction on polycrystalline Pt nanoparticles with controlled crystal plane[J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2015, 755: 210–214.
- [26] MATTAROZZI L, CATTARIN S, COMISSO N, et al. Electrodeposition of compact and porous Cu-Pd alloy layers and their application to nitrate reduction in alkali[J]. *Electrochimica acta*, 2017, 230: 365–372.
- [27] DORTSIOU M, KATSOUNAROS I, POLATIDES C, et al. Influence of the electrode and the pH on the rate and the product distribution of the electrochemical removal of nitrate[J]. *Environmental technology*, 2013, 34(1/4): 373–381.
- [28] LI M, FENG C P, ZHANG Z Y, et al. Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen using Ti/IrO_2 -Pt anode and different cathodes[J]. *Electrochimica acta*, 2009, 54: 4600–4606.
- [29] REYTER D, BÉLANGER D, ROUÉ L. Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO_2 coupled electrodes-influence of the anode/cathode surface area ratio[J]. *Water research*, 2010, 44: 1918–1926.
- [30] REYTER D, CHAMOULAUD G, BÉLANGER D, et al. Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrodes prepared by high-energy ball milling[J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2006, 596: 13–24.
- [31] PÉREZ G E, FIGUEIREDO M C, KATSOUNAROS I, et al. Electrocatalytic reduction of nitrate on copper single crystals in acidic and alkaline solutions[J]. *Electrochimica acta*, 2017, 227: 77–84.
- [32] ANASTASOPOULOS A, HANNAH L, HAYDEN B E. High throughput optimisation of PdCu alloy electrocatalysts for the reduction of nitrate ions[J]. *Journal of catalysis*, 2013, 305: 27–35.
- [33] SOARES O S G P, ÓRFAO J J M, PEREIRA M F R. Nitrate reduction with hydrogen in the presence of physical mixtures with mono and bimetallic catalysts and ions in solution[J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2011, 102: 424–432.
- [34] BIRDJA Y Y, YANG J, KOPER M T M. Electrocatalytic reduction of nitrate on tin-modified palladium electrodes[J]. *Electrochimica acta*, 2014, 140: 518–524.
- [35] SHIH Y J, WU Z L, HUANG Y H, et al. Electrochemical nitrate reduction as affected by the crystal morphology and facet of copper nanoparticles supported on nickel foam electrodes (Cu/Ni) [J]. *Chemical engineering journal*, 2020, 383: 123157.1–123157.11.
- [36] WANG Q, HUANG H, WANG L C, et al. Electrochemical removal of nitrate by Cu/Ti electrode coupled with copper-modified activated carbon particles at a low current density[J]. *Environmental science and pollution research*, 2019, 26(17): 17567–17576.
- [37] ZHANG Y M, ZHAO Y L, CHEN Z, et al. Electrochemical reduction of nitrate via Cu/Ni composite cathode paired with $\text{Ir}-\text{Ru}/\text{Ti}$ anode; high efficiency and N_2 selectivity[J]. *Electrochimica acta*, 2018, 291: 151–160.

- [38] GAO W C, GAO L L, LI D, et al. Removal of nitrate from water by the electrocatalytic denitrification on the Cu-Bi electrode[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2018, 817: 202–209.
- [39] ZHANG L H, YIN D, ZHAI S Y, et al. Electrochemical behaviors and influence factors of copper and copper alloys cathode for electrocatalytic nitrate removal[J]. Water environment research, 2019, 91(12): 1589–1599.
- [40] SU J F, KUAN W F, LIU H J, et al. Mode of electrochemical deposition on the structure and morphology of bimetallic electrodes and its effect on nitrate reduction toward nitrogen selectivity[J]. Applied catalysis B: environmental, 2019, 257: 117909.1–117909.10.
- [41] KIM D E, PAK D. Ti plate with TiO₂ nanotube arrays as a novel cathode for nitrate reduction[J]. Chemosphere, 2019, 228: 611–618.
- [42] SU L H, LI K, ZHANG H B, et al. Electrochemical nitrate reduction by using a novel Co₃O₄/Ti cathode[J]. Water research, 2017, 120: 1–11.
- [43] LI W, XIAO C W, ZHAO Y, et al. Electrochemical reduction of high-concentrated nitrate using Ti/TiO₂ nanotube array anode and Fe cathode in dual-chamber cell[J]. Catalysis letters, 2016, 146(12): 2585–2595.
- [44] JONOUH Z A, REZAEI A, GHAFARINEJAD A. Electrocatalytic nitrate reduction using Fe⁰/Fe₃O₄ nanoparticles immobilized on nickel foam; selectivity and energy consumption studies[J]. Journal of cleaner production, 2020, 242: 118569.1–118569.12.
- [45] YIN D, LIU Y Y, SONG P F, et al. In situ growth of copper/reduced graphene oxide on graphite surfaces for the electrocatalytic reduction of nitrate[J]. Electrochimica acta, 2019, 324: 134846.1–134846.9.
- [46] MA X J, LI M, LIU X, et al. A graphene oxide nanosheet-modified Ti nanocomposite electrode with enhanced electrochemical property and stability for nitrate reduction[J]. Chemical engineering journal, 2018, 348: 171–179.
- [47] ÖZNÜLÜER T, ÖZDURAK B, DOĞAN H Ö. Electrochemical reduction of nitrate on graphene modified copper electrodes in alkaline media[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2013, 699: 1–5.
- [48] WANG J H, WANG S, ZHANG Z, et al. Preparation of Cu/GO/Ti electrode by electrodeposition and its enhanced electrochemical reduction for aqueous nitrate[J]. Journal of environmental management, 2020, 276: 111357.1–111357.7.
- [49] GAO J N, JIANG B, NI C C, et al. Enhanced reduction of nitrate by noble metal-free electrocatalysis on P doped three-dimensional Co₃O₄ cathode; mechanism exploration from both experimental and DFT studies[J]. Chemical engineering journal, 2020, 382: 123034.1–123034.10.

[责任编辑: 丁 蓉]