



Co₃O₄-钛基纳米电极去除工业废水中硝酸盐的研究

聂华芳^{1,2}, 杨庆峰¹, 刘登科^{1,2}, 刘阳桥³

(1. 中国科学院上海高等研究院绿色化学工程技术研究与发展中心, 上海 201210;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

[摘要] 工业废水中过量的硝酸盐(NO₃⁻)可导致严重的环境污染和人类健康问题,通过电化学还原法去除工业废水中的NO₃⁻具有重要意义。采用阳极氧化和溶胶-凝胶两步法制备了Co₃O₄-钛基纳米电极(Co₃O₄-TNE),并研究了其电化学还原NO₃⁻的性能。结果表明,Co₃O₄的负载有利于暴露更多的反应活性位点,Co₃O₄-TNE电极比TNE表现出更强的电化学活性和更高的NO₃⁻-N去除率。电流密度的增加有利于提高NO₃⁻-N去除率,Cl⁻浓度的增加有利于降低NH₄⁺-N生成率且对NO₃⁻-N去除率几乎无影响。在NO₃⁻-N初始质量浓度为50 mg/L、电流密度为10 mA/cm²、Cl⁻初始质量浓度为750 mg/L的条件下,电解120 min后,NO₃⁻-N去除率为95.3%,且体系中最终无NH₄⁺-N生成。自由基清除实验表明,体系中原子H[•]的产生有利于NO₃⁻的还原,电子转移引起的直接还原和原子H[•]引起的间接还原共同实现了NO₃⁻的高效去除。Co₃O₄-TNE电极在5次循环实验后仍表现出良好的稳定性和极低的金属Co浸出量,在实际废水处理中具有应用潜力。

[关键词] 四氧化三钴;钛基纳米电极;硝酸盐;电化学;工业废水

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)10-0084-07

Co₃O₄-titanium-based nanoelectrode for nitrate removal from industrial wastewater

NIE Huafang^{1,2}, YANG Qingfeng¹, LIU Dengke^{1,2}, LIU Yangqiao³

(1. *Green Chemical Engineering Technology Research and Development Center, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China*; 2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*; 3. *Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

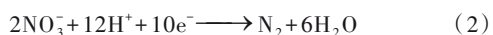
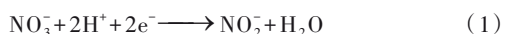
Abstract: Excessive nitrate in industrial wastewater can cause serious environmental pollution and human health issues. It is significant to remove nitrate from industrial wastewater by electrochemical reduction. Co₃O₄-titanium-based nanoelectrode (Co₃O₄-TNE) was prepared in two steps by anodic oxidation and sol-gel methods, and its electrochemical nitrate reduction performance was investigated. Experimental results indicated that the modification of Co₃O₄ facilitated the exposure of more reactive sites and Co₃O₄-TNE exhibited stronger electrochemical activity and higher NO₃⁻-N removal rate than TNE. The increase of current density was conducive to improving the NO₃⁻-N removal rate, and the increase of Cl⁻ concentration was beneficial to reduce the NH₄⁺-N generation rate with almost no effect on NO₃⁻-N removal rate. 95.3% NO₃⁻-N removal rate and no NH₄⁺-N were finally obtained after 120 min of electrolysis with initial NO₃⁻-N mass concentration of 50 mg/L, current density of 10 mA/cm² and initial Cl⁻ mass concentration of 750 mg/L. The radical scavenging experiments showed that the generation of atomic H[•] in the system promoted nitrate reduction. The efficient removal of nitrate was realized by direct reduction caused by electron transfer and indirect reduction caused by atomic H[•]. Furthermore, Co₃O₄-TNE represented excellent stability and extremely low metal Co leaching after five cycles and had potential application in practical wastewater treatment.

Key words: Co₃O₄; titanium-based nanoelectrode; nitrate; electrochemistry; industrial wastewater

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51878647, 61574148)

随着现代工业的迅速发展,硝酸盐已成为工业废水中常见的污染物之一^[1]。硝酸盐(NO₃⁻)污染主要来源于机械、化工、电镀、光伏、食品、皮革、造纸等行业。水中高浓度的NO₃⁻可导致水体富营养化,破坏生态平衡,甚至引起人体的高铁血红蛋白症和胃肠癌^[2]。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中规定NO₃⁻的最大质量浓度为10 mg/L(以N计)^[3]。目前,已有多种方法被用于去除水中NO₃⁻,如生物脱氮^[4]、吸附^[5]、离子交换^[6]、化学还原^[7]和电化学还原^[8]等。电化学还原法具有操作简单、效率高和环境友好等优点,逐渐成为一种有前途的废水脱氮技术^[9]。

在电化学还原NO₃⁻的过程中,NO₃⁻-N在阴极可被还原成NO₂⁻-N、N₂和NH₄⁺-N[式(1)~(3)]^[10]。近年来,已有多种金属(Pt、Pd、Cu、Zn、Ti、Ni、Fe等)^[11-12]及其复合材料^[13]被用作还原NO₃⁻的阴极。其中,Ti是一种耐腐蚀性好且无毒的过渡金属元素,具有抗强酸强碱性,可用于去除废水中的NO₃⁻^[14]。Lele WANG等^[15]成功制备了钛纳米电极,由于比表面积大幅增加,其对NO₃⁻的还原效率比普通钛电极提高了154%,NO₃⁻去除率达66.6%。



四氧化三钴(Co₃O₄)已被证明具有强大的催化还原活性,被广泛用于O₂^[16]、CO₂^[17]和NO_x^[18]的还原。本研究拟利用Co₃O₄对钛基纳米电极进行改性,以期进一步提高NO₃⁻去除率。

本研究通过阳极氧化和溶胶-凝胶两步法制备了Co₃O₄-钛基纳米电极(Co₃O₄-TNE),并评价了其电化学还原NO₃⁻的性能,考察了不同反应条件对NO₃⁻还原的影响,利用自由基清除实验探讨了可能的NO₃⁻还原机理,并通过循环实验测试了电极的稳定性。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

硝酸钠、硫酸钠、冰醋酸、氢氟酸、无水柠檬酸、乙二醇和氯化钠,分析纯,购于上海泰坦科技股份有限公司;六水合氯化钴、盐酸和氢氧化钠,分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;钛板(7.0 cm×2.5 cm)、钎钛钛电极和石墨电极,购于富翔金属材料有限公司。实验用水为实验室自制去离子水。

1.2 电极制备

TNE电极通过阳极氧化法^[15]制备:钛板用500目(25 μm)砂纸打磨至表面无划痕,依次用乙醇和去离子水清洗3次后烘干待用。在由冰醋酸(质量分数10.44%)、氢氟酸(质量分数0.06%)与去离子水组成的100 mL溶液中,以石墨电极为阴极、钛板为阳极,电极间距为8 mm,在21 V恒压条件下电氧化60 min,即制得TNE电极。

Co₃O₄-TNE电极通过溶胶-凝胶法^[19]制备:在60 °C恒温水浴下,将10.2 g无水柠檬酸溶于10 mL乙二醇中;升温至90 °C,再加入2.38 g六水合氯化钴(1 mol/L),搅拌40 min使其充分溶解,得到前驱体涂液;将冷却至室温的前驱体涂液均匀涂覆于TNE电极表面,在150 °C下干燥30 min后,置于马弗炉中以10 °C/min的升温速率在500 °C煅烧2 h,即制得Co₃O₄-TNE电极。

1.3 电极表征

利用扫描电镜-能谱仪(SEM-EDS, Zeiss Gemini 300, 德国)在15 kV电压下研究了电极表面的形貌和元素成分;采用X射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV, 日本)通过Cu-Kα激发源测定了电极表面的晶体结构,扫描范围为20°~80°,扫描速度为5(°)/min;利用电化学工作站(Solartron Analytical 1260-1470E-1455A, 英国)在三电极体系中对制备电极进行循环伏安(CV)测试,以制备电极、铂电极和Ag/AgCl电极分别为工作电极、对电极和参比电极,扫描范围为0~-2.0 V,扫描速率为20 mV/s。

1.4 NO₃⁻还原实验

实验过程中采用直流电源(Maynuo Electronic M8811, 中国)提供恒定电流。在由50 mg/L NO₃⁻-N(NaNO₃)和0.05 mol/L Na₂SO₄组成的100 mL电解液中,以Co₃O₄-TNE电极为阴极、钎钛钛电极为阳极,电极间距为8 mm,在600 r/min的磁力搅拌下电解120 min。电流密度为10 mA/cm²,电解液中无Cl⁻存在,初始pH=7.0,温度为(20±1) °C。

溶液中的NO₃⁻-N、NO₂⁻-N和NH₄⁺-N的质量浓度通过紫外-可见分光光度计(UV-vis, INESA Analytical Instrument 752N, 中国)测定。NO₃⁻-N采用紫外分光光度法(HJ/T 346—2007)在双波长220/275 nm处测定;NO₂⁻-N采用N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法(GB 7493—1987)在波长540 nm处测定,NH₄⁺-N采用纳氏试剂分

光光度法(HJ 535—2009)在波长 420 nm 处测定。所有实验均至少进行 3 次。利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7700s, 美国)测定溶液中金属 Co 的浸出量。 NO_3^- -N 去除率 $R_{\text{NO}_3^-}$ 、 NO_2^- -N 生成率 $G_{\text{NO}_2^-}$ 和 NH_4^+ -N 生成率 $G_{\text{NH}_4^+}$ 分别通过式(4)~(6)计算。

$$R_{\text{NO}_3^-} = \frac{C_{0(\text{NO}_3^-)} - C_{t(\text{NO}_3^-)}}{C_{0(\text{NO}_3^-)}} \times 100\% \quad (4)$$

$$G_{\text{NO}_2^-} = \frac{C_{t(\text{NO}_2^-)}}{C_{0(\text{NO}_3^-)}} \times 100\% \quad (5)$$

$$G_{\text{NH}_4^+} = \frac{C_{t(\text{NH}_4^+)}}{C_{0(\text{NO}_3^-)}} \times 100\% \quad (6)$$

式中: $R_{\text{NO}_3^-}$ —— NO_3^- -N 去除率, %;

$G_{\text{NO}_2^-}$ —— NO_2^- -N 生成率, %;

$G_{\text{NH}_4^+}$ —— NH_4^+ -N 生成率, %;

$C_{0(\text{NO}_3^-)}$ —— NO_3^- -N 的初始质量浓度, mg/L;

$C_{t(\text{NO}_3^-)}$ —— t (min)时刻测定的 NO_3^- -N 的质量浓度, mg/L;

$C_{t(\text{NO}_2^-)}$ —— t (min)时刻测定的 NO_2^- -N 的质量浓度, mg/L;

$C_{t(\text{NH}_4^+)}$ —— t (min)时刻测定的 NH_4^+ -N 的质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 电极的表征分析

TNE 和 Co_3O_4 -TNE 电极的 XRD 表征见图 1。

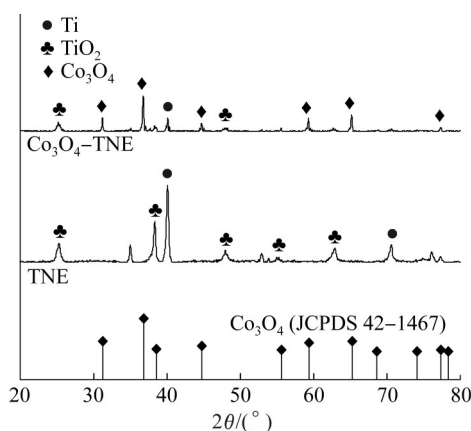


图1 TNE 和 Co_3O_4 -TNE 电极的 XRD

Fig. 1 XRD patterns of TNE and Co_3O_4 -TNE

由图 1 可知, Co_3O_4 -TNE 电极的衍射峰与 Co_3O_4 (JCPDS 42-1467)、 TiO_2 (JCPDS 21-1272) 和 Ti (JCPDS 44-1294) 的标准谱图相符合。 Co_3O_4 -TNE

电极在 $2\theta=31.3^\circ$ 、 36.9° 、 44.8° 、 59.4° 、 65.2° 、 77.3° 处存在明显的衍射峰, 分别对应 Co_3O_4 的 (220)、(311)、(400)、(511)、(440) 和 (533) 晶面, 表明 Co_3O_4 成功负载于 TNE 电极表面。

TNE 和 Co_3O_4 -TNE 电极的表面形貌如图 2 所示。

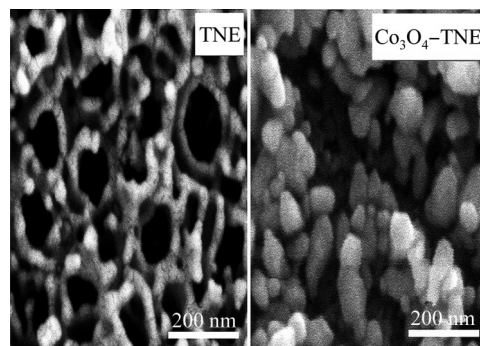


图2 TNE 和 Co_3O_4 -TNE 电极的 SEM

Fig. 2 SEM images of TNE and Co_3O_4 -TNE

由图 2 可见, TNE 电极表面具有相对均匀的纳米孔结构, 孔径为 60~100 nm。 Co_3O_4 -TNE 电极表面的纳米孔周围覆盖有 Co_3O_4 颗粒, 直径为 40~80 nm, 该结构暴露出更多的反应活性位点, 有利于提高电极对 NO_3^- 的还原效率^[20]。图 3 的 EDS 能谱进一步表明, Co 元素在 Co_3O_4 -TNE 电极表面的质量分数为 5.21%。

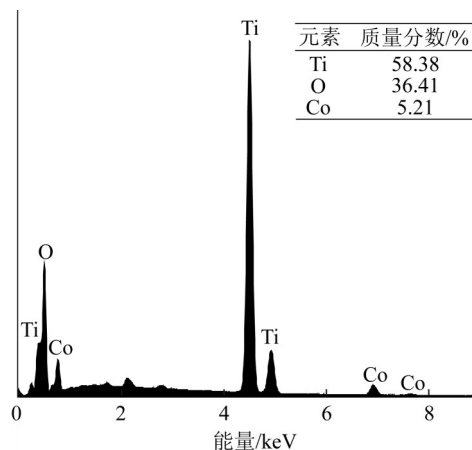
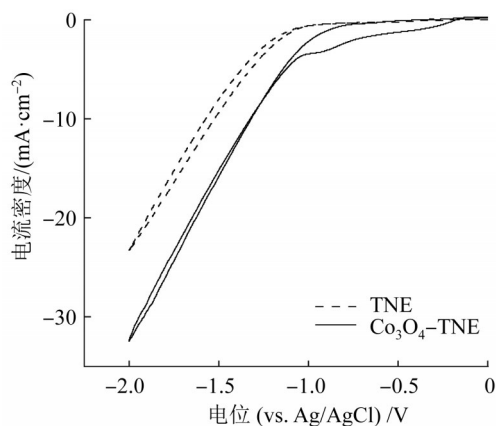


图3 Co_3O_4 -TNE 电极的 EDS 能谱

Fig. 3 EDS spectrum of Co_3O_4 -TNE

图 4 比较了 TNE 和 Co_3O_4 -TNE 电极的 CV 曲线。

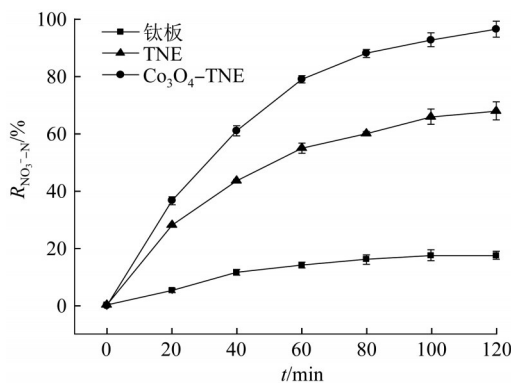
图 4 中, 电位为 -0.9~-1.2 V 时响应电流密度的增加归因于 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ 的还原, 电位为 -1.2~-2.0 V 时响应电流密度的增加则是由于 NO_2^- 的进一步还原^[21]。在相同电位下, Co_3O_4 -TNE 电极的响应电流密度高于 TNE, 表现出更强的电化学活性。

图4 TNE和 Co_3O_4 -TNE电极的CV曲线Fig. 4 CV curves of TNE and Co_3O_4 -TNE

2.2 不同电极的 NO_3^- 还原性能

在 NO_3^- -N初始质量浓度为50 mg/L、电流密度为10 mA/cm²、电解液中无 Cl^- 存在的条件下,利用钛板、TNE和 Co_3O_4 -TNE 3种不同电极分别进行了 NO_3^- 还原实验,结果见图5。

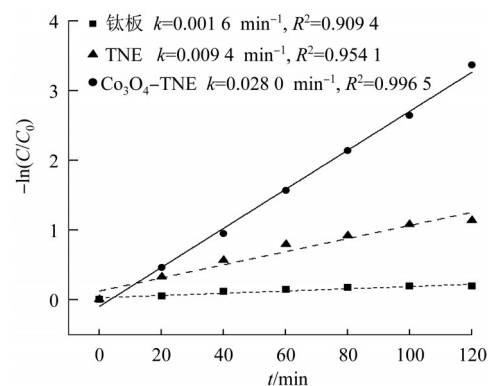
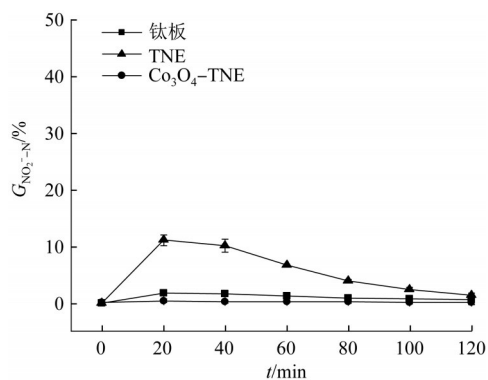
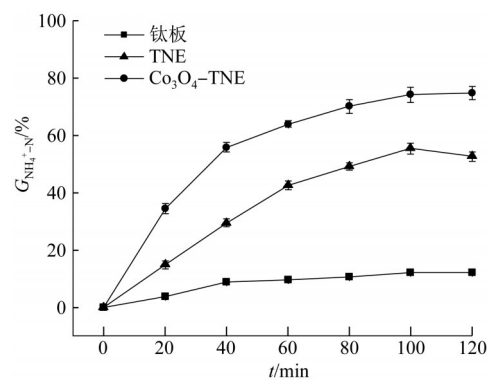
如图5(a)所示,电解120 min后, Co_3O_4 -TNE的

(a) NO_3^- -N去除率

NO_3^- -N去除率为96.5%,明显优于钛板(17.4%)和TNE(68.0%)。 NO_3^- -N去除的动力学拟合结果[图5(b)]显示,3种电极对 NO_3^- 的还原反应均符合伪一级动力学模型, Co_3O_4 -TNE的反应速率常数 k 为0.028 0 min⁻¹,比TNE提高了198%,表明在TNE上负载 Co_3O_4 有利于提高电极对 NO_3^- 的电化学还原活性。如图5(c)所示, Co_3O_4 -TNE电极体系中生成的有毒中间体 NO_2^- -N最少(0.065 mg/L),远低于世界卫生组织的规定限值(3 mg/L)^[22],可忽略不计。 NH_4^+ -N是 NO_3^- 还原的主要产物,电解120 min后, Co_3O_4 -TNE、TNE和钛板的 NH_4^+ -N生成率分别为74.7%、52.6%和12.1%[图5(d)],TNE和钛板的 NH_4^+ -N生成率较低是由于 NO_3^- -N去除量较少。 Co_3O_4 -TNE电极相较于TNE和钛板表现出更高的 NO_3^- 去除率和电化学还原活性,可被认为是电化学还原 NO_3^- 的有效电极材料。

2.3 电流密度对 NO_3^- 还原的影响

电流密度是电化学反应过程中的重要参数,影响电化学还原的效率。以 Co_3O_4 -TNE为阴极,在

(b) NO_3^- -N去除的动力学拟合(c) NO_2^- -N生成率(d) NH_4^+ -N生成率图5 钛板、TNE和 Co_3O_4 -TNE电极对 NO_3^- 的还原性能Fig. 5 Nitrate reduction performances of Ti plate, TNE and Co_3O_4 -TNE

NO_3^- -N 初始质量浓度为 50 mg/L、电解液中无 Cl^- 存在、电解时间为 120 min 的条件下,考察了不同电流密度对 NO_3^- 还原的影响,结果见图 6。

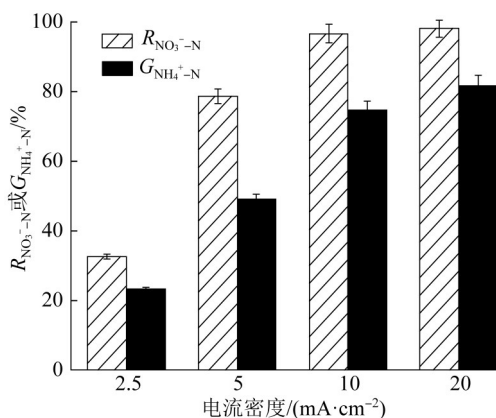


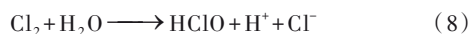
图 6 电流密度对 NO_3^- 还原的影响

Fig. 6 Effect of current density on nitrate reduction

由图 6 可知,随着电流密度的增加, NO_3^- -N 去除率和 NH_4^+ -N 生成率均逐渐提高。电流密度为 10 mA/cm² 时,电解 120 min 后 NO_3^- -N 去除率为 96.5%,继续增加电流密度至 20 mA/cm², NO_3^- -N 去除率(98.1%)并无明显提高。因此,综合考虑 NO_3^- -N 去除效果与节能要求,选择 10 mA/cm² 为最佳电流密度。

2.4 Cl^- 初始浓度对 NO_3^- 还原的影响

Cl^- 广泛存在于工业废水中, Cl^- 在阳极可被氧化形成 Cl_2 [式(7)],然后进一步生成 ClO^- [式(8)、式(9)], ClO^- 可以将 NH_4^+ -N 氧化为 N_2 [式(10)]^[23]。



在 NO_3^- -N 初始质量浓度为 50 mg/L、电流密度为 10 mA/cm²、电解时间为 120 min 的条件下,研究了不同 Cl^- 质量浓度对 NO_3^- 还原的影响,结果见图 7。

由图 7 可见,随着 Cl^- 质量浓度的增加, NO_3^- -N 去除率几乎不受影响,而 NH_4^+ -N 生成率显著降低。当 Cl^- 初始质量浓度为 750 mg/L 时,电解 120 min 后 NO_3^- -N 去除率为 95.3%,而体系中最终无 NH_4^+ -N 生成。因此, Cl^- 的存在对废水中氮元素的去除是有利的。

2.5 NO_3^- 还原机理

NO_3^- 的电化学还原过程主要包括由电子转移引起的直接还原和由原子 H^* 引起的间接还原^[10]。在直接还原过程中,电化学氧化还原循环对 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 加速

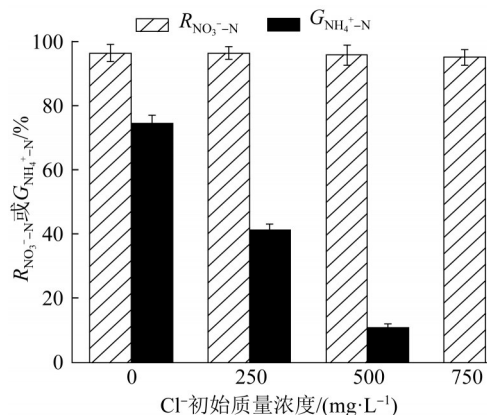


图 7 Cl^- 初始浓度对 NO_3^- 还原的影响

Fig. 7 Effect of initial Cl^- concentration on nitrate reduction

了电子转移^[24]。在间接还原过程中,原子 H^* 由沃尔默机制产生(式 11),并参与了 NO_3^- 的还原^[25]。为了验证 NO_3^- 还原过程中原子 H^* 的产生,本研究将原子 H^* 清除剂叔丁醇(TBA)加入电解质溶液中,考察不同浓度的 TBA 对 NO_3^- -N 去除率的影响,结果见图 8。

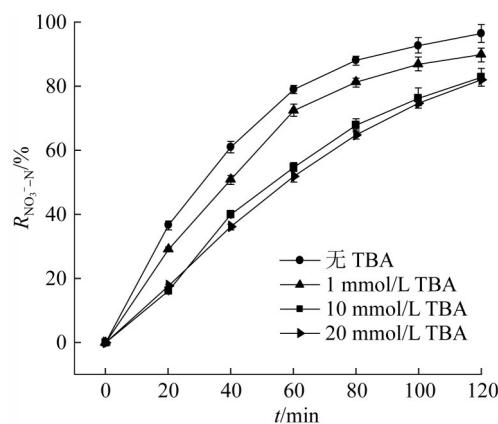
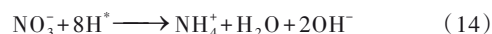
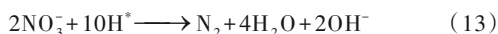
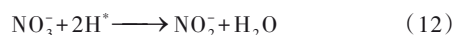


图 8 TBA 浓度对 NO_3^- 去除率的影响

Fig. 8 Effect of TBA concentration on nitrate removal rate

当 TBA 浓度为 1 mmol/L 和 10 mmol/L,电解 120 min 时 NO_3^- -N 的去除率分别降至 89.9% 和 82.8%。当 TBA 浓度继续增加至 20 mmol/L 时, NO_3^- -N 去除率最终无变化,表明 10 mmol/L TBA 已完全抑制了原子 H^* 对 NO_3^- 的还原。因此,体系中原子 H^* 的产生有利于 NO_3^- 的还原,且由原子 H^* 引起的 NO_3^- 间接还原约占 13.7%。可能的 NO_3^- 间接还原机理如式(12)~(14)所示^[26]。



2.6 电极稳定性

稳定性是评价电极材料可行性的关键因素之一。将Co₃O₄-TNE电极进行5次电化学循环实验以测试其稳定性,结果见图9。

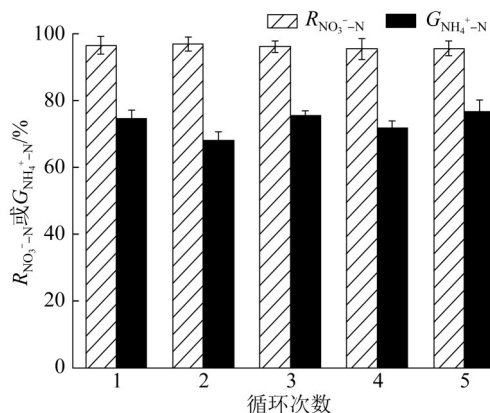


图9 Co₃O₄-TNE电极的循环实验

Fig. 9 Cyclic experiment of Co₃O₄-TNE electrode

如图9所示,在5次循环实验后,NO₃⁻-N去除率仍保持在95.5%以上,未观察到NH₄⁺-N生成率的显著变化。此外,溶液中金属Co的浸出量为0.012 mg/L。因此,Co₃O₄-TNE电极对NO₃⁻的去除表现出良好的稳定性和极低的金属浸出量。与已报道的电极相比,Co₃O₄-TNE电极具有更高的NO₃⁻去除率和更好的稳定性,在实际废水处理中具有应用潜力(表1)。

表1 不同阴极对NO₃⁻还原性能比较

Table 1 Comparison of nitrate reduction performance for different cathodes

阴极材料	$C_{0(\text{NO}_3^--\text{N})}$ (mg·L ⁻¹)	电流密度/ (mA·cm ⁻²)	电解 时间/ min	$R_{\text{NO}_3^--\text{N}}$ (循环1 次)/%	$R_{\text{NO}_3^--\text{N}}$ (循环5 次)/%	参考 文献
Co ₃ O ₄ -TNE	50	10	120	96.5	95.5	本研究
Cu/GO/Ti	50	15	180	89.0	78.2	[27]
Bi-TiO ₂	50	30	120	93.5	87.8	[28]
Cu/Zn	100	40	120	69.5	—	[29]
Bi ₂ O ₃ -碳布	50	10	180	84.9	—	[30]
Fe	50	15	150	84.3	—	[31]
BDD	65	40	120	93.2	—	[32]

3 结论

(1)采用阳极氧化和溶胶-凝胶两步法制备了Co₃O₄-TNE电极材料,Co₃O₄的负载有利于暴露更多的反应活性位点,Co₃O₄-TNE电极比TNE表现出更强的电化学活性和更高的NO₃⁻-N去除率。

(2)在一定范围内,电流密度的增加有利于提高

NO₃⁻-N去除率;Cl⁻浓度的增加有利于降低NH₄⁺-N生成率,且对NO₃⁻-N去除率几乎无影响。

(3)在NO₃⁻-N初始质量浓度为50 mg/L、电流密度为10 mA/cm²、Cl⁻初始质量浓度为750 mg/L的条件下,电解120 min后,NO₃⁻-N去除率为95.3%,且体系中最终无NH₄⁺-N生成。

(4)自由基清除实验表明,体系中原子H^{*}的产生有利于NO₃⁻的还原。电子转移引起的直接还原和原子H^{*}引起的间接还原共同实现了NO₃⁻的高效去除。

(5)5次循环实验后,Co₃O₄-TNE电极表现出良好的稳定性和极低的金属Co浸出量,在实际废水处理中具有应用潜力。

参考文献

- [1] XIANG Qi, WEI Xiaolong, YANG Zezhou, et al. Acclimation to a broad range of nitrate strength on a euryhaline marine microalga *Tetraselmis subcordiformis* for photosynthetic nitrate removal and high-quality biomass production[J]. Science of the Total Environment, 2021, 781: 146687.
- [2] 陆晓赞,任家丰,孙婧,等.电催化还原处理硝酸盐的电极材料研究进展[J].南京师大学报:自然科学版,2021,44(2):134-140. LU Xiaoyun, REN Jiafeng, SUN Jing, et al. Research progress of electrode materials for electrocatalytic reduction of nitrate[J]. Journal of Nanjing Normal University: Natural Science Edition, 2021, 44(2): 134-140.
- [3] GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S]. GB 5749—2006 Standards for drinking water quality[S].
- [4] 史超,胡俊生,傅梓铨,等.硝酸盐型厌氧亚铁氧化生物脱氮工艺研究进展[J].工业水处理,2021,41(9):50-55. SHI Chao, HU Junsheng, FU Zicheng, et al. Research progress on biological nitrogen removal technology of nitrate-dependent anaerobic ferrous oxidation[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(9): 50-55.
- [5] DA SILVA A F, DA SILVA DUARTE J L, MEILI L. Different routes for MgFe/LDH synthesis and application to remove pollutants of emerging concern[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 264: 118353.
- [6] LABARCA F, BÓRQUEZ R. Comparative study of nanofiltration and ion exchange for nitrate reduction in the presence of chloride and iron in groundwater[J]. Science of the Total Environment, 2020, 723: 137809.
- [7] SHI Jialu, MA Yuanhao, SHEN Zhanhui, et al. Fe-Pd bimetallic composites supported by resins for nitrate reduction: Role of surface functional groups in controlling rate and selectivity[J]. Environmental Engineering Science, 2019, 36(3): 295-304.
- [8] SU J F, KUANG Weifan, LIU Huijuan, 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.
- [9] YAO Fubing, YANG Qi, ZHONG Yu, et al. Indirect electrochemical reduction of nitrate in water using zero-valent titanium anode: Factors, kinetics, and mechanism[J]. Water Research, 2019, 157: 191–200.
- [10] GARCIA-SEGURA S, LANZARINI-LOPES M, HRISTOVSKI K, et al. Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 236: 546–568.
- [11] TAGUCHI S, FELIU J M. Electrochemical reduction of nitrate on Pt(S)[$n(111) \times (111)$] electrodes in perchloric acid solution[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(19): 6023–6033.
- [12] 刘恒源, 杨彦韬, 鲍文达, 等. 电化学法去除地下水中硝酸盐的机理研究[J]. 赤峰学院学报: 自然科学版, 2021, 37(7): 46–49.
LIU Hengyuan, YANG Yantao, BAO Wenda, et al. Mechanistic study of nitrate removal from groundwater by electrochemical method[J]. Journal of Chifeng University: Natural Science Edition, 2021, 37(7): 46–49.
- [13] MATTAROZZI L, CATTARIN S, COMISSO N, et al. Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in alkaline media at CuNi alloy electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2013, 89: 488–496.
- [14] DASH B P, CHAUDHARI S. Electrochemical denitrification of simulated ground water[J]. Water Research, 2005, 39(17): 4065–4072.
- [15] WANG Lele, LI Miao, FENG Chuanping, et al. Ti nano electrode fabrication for electrochemical denitrification using Box-Behnken design [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016, 773: 13–21.
- [16] JIANG Liting, CHEN Junfeng, HAN Dongqing, et al. Potential of core-shell NiFe layered double hydroxide@Co₃O₄ nanostructures as cathode catalysts for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2020, 453: 227877.
- [17] CHEN Weiyi, HAN Bin, TIAN Chen, et al. MOFs-derived ultrathin holey Co₃O₄ nanosheets for enhanced visible light CO₂ reduction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244: 996–1003.
- [18] BAI Yarong, DONG Junping, HOU Yaqin, et al. Co₃O₄@PC derived from ZIF-67 as an efficient catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ at low temperature [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 703–712.
- [19] 董晓春. 石墨烯掺杂 Ti/SnO₂-Sb 电极的制备及其降解氟喹诺酮类抗生素废水的研究[D]. 济南: 山东大学, 2020.
DONG Xiaochun. Preparation of graphene doped Ti/SnO₂-Sb electrode and study on degradation of fluoroquinolones wastewater[D]. Jinan: Shandong University, 2020.
- [20] GARLYYEV B, KRATZL K, RÜCK M, et al. Optimizing the size of platinum nanoparticles for enhanced mass activity in the electrochemical oxygen reduction reaction[J]. Angewandte Chemie, 2019, 58(28): 9596–9600.
- [21] WANG Lele, LI Miao, LIU Xiang, et al. Electrochemical behavior of Ti-based nano-electrode for highly efficient denitrification in synthetic groundwater[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(12): E326–E331.
- [22] AWUAL M R, ASIRI A M, RAHMAN M M, et al. Assessment of enhanced nitrite removal and monitoring using ligand modified stable conjugate materials [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 363: 64–72.
- [23] ZHANG Changyong, HE Di, MA Jinxing, et al. Active chlorine mediated ammonia oxidation revisited: Reaction mechanism, kinetic modelling and implications[J]. Water Research, 2018, 145: 220–230.
- [24] LI Kan, CHEN Chen, BIAN Xingchen, et al. Electrolytic nitrate reduction using Co₃O₄ rod-like and sheet-like cathodes with the control of (220) facet exposure and Co²⁺/Co³⁺ ratio[J]. Electrochimica Acta, 2020, 362: 137121.
- [25] LIU Rui, ZHAO Huachao, ZHAO Xiaoyu, et al. Defect sites in ultrathin Pd nanowires facilitate the highly efficient electrochemical hydrodechlorination of pollutants by H_{ads}⁺ [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(17): 9992–10002.
- [26] ZHANG Xi, WANG Yuting, LIU Cuibo, et al. Recent advances in non-noble metal electrocatalysts for nitrate reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 403: 126269.
- [27] WANG Jiahong, WANG Si, ZHANG Zhen, 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.
- [28] 张芮芮. Ni-TiO₂ 和 Bi-TiO₂ 纳米管阵列电极去除水中硝酸盐的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
ZHANG Ruirui. Study on removal of nitrate in water by Ni-TiO₂ and Bi-TiO₂ nanotube array electrodes [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [29] LI Miao, FENG Chuanping, ZHANG Zhenya, et al. Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1/2/3): 724–730.
- [30] CHEN Miao, BI Jingtao, HUANG Xin, et al. Bi₂O₃ nanosheets arrays in situ decorated on carbon cloth for efficient electrochemical reduction of nitrate[J]. Chemosphere, 2021, 278: 130386.
- [31] LI Wan, XIAO Chengwei, ZHAO Yuan, 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.
- [32] GHAZOUANI M, AKROUT H, BOUSSELMIL L. Efficiency of electrochemical denitrification using electrolysis cell containing BDD electrode [J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 53(4): 1107–1117.
- [作者简介] 聂华芳(1997—), 硕士。E-mail: niehuafang1997@163.com。通讯作者: 杨庆峰, 研究员, 博士生导师。E-mail: yangqf@sari.ac.cn。
- [收稿日期] 2022-07-13(修改稿)