

电化学还原去除水中含氧酸根离子研究进展^{*}

侯威 么艳彩^{*} 张礼知^{*}

(上海交通大学 环境科学与工程学院 上海 200240)

摘要 含氧酸盐(硝酸盐、溴酸盐、高氯酸盐等)污染物大量排放造成的水体污染问题越来越严重. 含氧酸根离子具有持久性、难降解性、致畸性和致癌性, 对生态系统和人类健康造成极大威胁, 从而引起了全球的广泛关注. 电化学还原技术(electrochemical reduction, ER)可以利用电子或者活化水分子产生的强还原性物种——原子氢(H^*), 实现水中有毒含氧酸根离子的高效、绿色、安全去除, 被认为是极具发展前景的水处理技术之一. 首先简要介绍了电化学还原去除水中含氧酸根离子的机理, 随后重点综述了电化学还原硝酸根、溴酸根、高氯酸根的研究进展, 讨论了不同环境中电化学还原去除含氧酸根离子的反应路径, 分析了催化剂结构和种类等对电化学还原含氧酸根离子的影响. 最后, 探讨和展望了电化学还原去除水中含氧酸根离子面临的挑战.

关键词 电化学还原; 含氧酸根阴离子; 水处理; 原子氢; 污染物脱毒

Advances in Electrochemical Reductive Removal of Oxyanions in Water^{*}

Hou, Wei Yao, Yancai^{*} Zhang, Lizhi^{*}

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract The excessive discharge of oxyanions (*i.e.*, nitrate, bromate, perchlorate) into water has caused more and more serious environmental pollution problems. Oxyanions are generally persistent, refractory, teratogenic and carcinogenic, posing a great threat to ecosystems and human health. Therefore, they have increasingly attracted widespread attention. Electrochemical reduction is regarded as one of the most promising water treatment technology, because it could employ either electrons or strong reductive species (atomic H^*) generated by dissociating water molecules to realize the efficient, green and safe removal of toxic oxyanions. Herein, the electrochemical reduction mechanism for removing pollutants is briefly introduced, the advancements of electrochemical reduction of nitrate, bromate and perchlorate are summarized and their possible reaction pathways are discussed, the effect of catalysts (*i.e.*, structure, types) on the performance of electrochemical reduction is further analyzed. Finally, the possible challenges of electrochemical reduction technology to remove oxyanions are deeply discussed and prospected.

Keywords electrochemical reduction; oxyanion; water treatment; atomic hydrogen; detoxification

1 引言

含氧酸根阴离子具有高的溶解性和流动性, 广泛存在于地下水和地表水中^[1]. 有些含氧酸根阴离子(如 CO_3^{2-})对人体健康和生态环境有一定益处, 但是部分含N(如 NO_3^- 、 NO_2^-)、Cl(如 ClO_3^- 、 ClO_4^-)、Br(如 BrO_3^-)的含氧酸根阴离子会对人体健康和生态环境造成极大威胁^[2-7]. 近年来, 随着人类活动以及工业化的迅速发展, 含氧酸根阴离子在水体中的浓度急剧上升^[8]. 相关研究表明, 部分含氧酸根阴离子在水体中的浓度达到 mg/L 甚至 $\mu\text{g/L}$ 水平, 就可能对人类和生态系统造成严

重的危害^[9]. 因此, 世界各国和机构纷纷制定了水体中部分含氧酸根阴离子的排放标准(表 1)^[10]. 美国环境保护署和世界卫生组织(WHO)宣布, 饮用水中硝酸盐和亚硝酸盐的最高浓度水平应分别低于 10.0 和 1.0 mg/L(以 N 计)^[11-12]; 世界卫生组织建议氯酸盐浓度限值为 0.7 mg/L; 中华人民共和国新国家标准《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2022)新增高氯酸盐的限值为 0.07 mg/L, 溴酸盐的限值为 0.01 mg/L.

为满足上述严格的排放要求, 工业界和学术界开发了多种去除水体有毒含氧酸根阴离子的方法. 其中, 使用最广泛的是基于相分离的水处理方法, 比如吸附、离

^{*} Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

^{*} E-mail: yyancai@sjtu.edu.cn; zhanglizhi@sjtu.edu.cn

Received April 13, 2023; published June 9, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22102100, 21936003), the Natural Science Foundation of Shanghai (No. 22ZR1431700) and the National Key Research and Development Program of China (Nos. 2021YFA1201701, 2018YFC1800801).

^{*} 庆祝《化学学报》创刊 90 周年.

项目受国家自然科学基金(Nos. 22102100, 21936003)、上海市自然科学基金(No. 22ZR1431700)和国家重点研发计划(Nos. 2021YFA1201701, 2018YFC1800801)资助.

子交换、反渗透及电渗析等^[13-16]。虽然这些方法可以利用化学/物理作用实现水体中含氧酸根阴离子的吸附和富集,将含氧酸根阴离子捕获在树脂内或浓缩于废弃盐水中,但是相关过程会产生大量废弃的树脂或盐水,造成二次环境污染问题,同时增加了二次处理成本^[17]。相比之下,直接将水体中的含氧酸根阴离子选择性转化为毒性小/无毒的分子/离子有望避免二次污染和降低处理成本,是极具发展潜力的含氧酸根阴离子处理新范式。

表 1 有毒含氧酸根阴离子的浓度限值和健康风险^[10]

Table 1 Concentration limit and health effect of toxic oxyanions^[10]

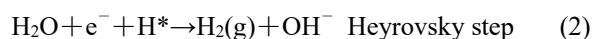
污染物	浓度限值/(mg·L ⁻¹)	潜在的健康风险
硝酸盐	10.0(以 N 计)	高铁血红蛋白血症; 致癌物
亚硝酸盐	1.0(以 N 计)	高铁血红蛋白血症; 致癌物
氯酸盐	0.7	肾衰竭; 甲状腺功能障碍
高氯酸盐	0.07	甲状腺功能障碍
溴酸盐	0.01	致癌物

电化学具有反应条件温和、效率高、操作简单及可控性强等优势,能实现含氧酸根阴离子的选择性转化。另外,电化学方法利用电子和 H₂O 还原产生的 H* 作为绿色反应试剂,不需投入额外的药剂,更符合绿色水处理的理念^[18-19],从而展现出巨大的工业应用前景^[20-21]。因此,利用电化学技术实现含氧阴离子的高效、安全去除已成为当前环境治理领域的研究热点。本综述系统地总结了电化学技术还原转化含氧酸根阴离子的机理,详细地讨论了近年来电化学还原转化含氧酸根阴离子(例如硝酸盐、亚硝酸盐、氯酸盐、溴酸盐、高氯酸盐)的进展。最后,展望了电化学技术还原含氧酸根阴离子的挑战和可能的发展方向,旨在为电化学还原水体污染物领域的研究提供借鉴。

2 电化学还原技术

电化学还原是指利用电场作用直接/间接还原转化污染物的过程,主要涉及三个步骤: (i) 电极表面吸附污染物, (ii) 电场直接/间接还原转化污染物, (iii) 产物脱附^[22]。电化学还原机理主要涉及两种机制: 直接电子转移(Direct electron transfer, DET)机理和间接电子转移(Indirect electron transfer, IET)机理^[23]。直接电子转移机理是指吸附于电极表界面的污染物可以直接被外加电场还原^[24]。

间接电子转移机理,即吸附氢 H* 介导的间接还原机理: 首先吸附在电极表面的水分子(或酸性条件下的 H⁺)被电子还原为强还原性的原子 H (H*) (Eq. 1), 活性物种 H* 进一步还原吸附在电极表面的污染物, 实现污染物的去除^[25]。在这个过程中, 生成的 H* 易于通过 Heyrovsky 或者 Tafel 过程产生 H₂ 副产物(Eqs. 2, 3), 降低电子利用效率^[26]。

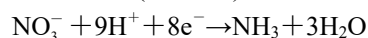
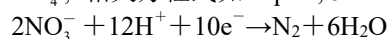


活性氢(H*)的标准还原电势为-2.1 V (vs. RHE), 能够促进含氧酸根阴离子的还原降解, 其高效产生和利用被认为是提高水处理效率和降低能源成本的关键^[27]。而电极材料的类型和结构决定了 H* 的产生, 通常贵金属电极包括 Pd、Rh 和 Ru 等具备良好的产生 H* 的能力^[28]。

3 电化学还原去除含氧酸根阴离子

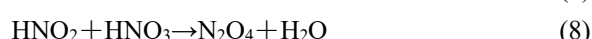
3.1 硝酸盐

近年来, 含氮肥料的广泛使用和工业废水的不当排放, 导致水体硝酸盐污染成为日益严重的全球性问题^[29-30], 对自然界氮循环和人类身体健康造成了严重威胁^[31-32]。电化学还原转化硝酸盐最近已成为硝氮废水处理领域的研究热点, 该过程通常涉及到多步质子耦合电子转移, 同时生成多种含氮中间体, 例如 NH₃、N₂H₄、NH₂OH、N₂、N₂O、NO、NO₂⁻、N₂O₄ 和 NO₃⁻^[33-34]。在反应过程中, 多种含氮中间体的相互转化, 导致硝酸盐还原产物的多样性, 其中, 热力学最稳定的产物是 N₂ 和 NH₃/NH₄⁺, 相关方程式如 Eqs. 4, 5^[35]。



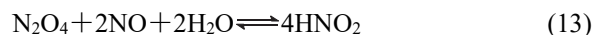
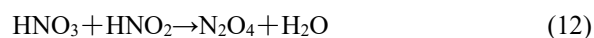
电化学还原硝酸盐的机理可以分成两类: 间接自催化还原机理和直接电催化还原机理^[36]。硝酸盐不参与电子转移还原过程为间接自催化还原; 硝酸盐参与电子转移还原过程为直接电催化还原^[37-38]。通常, 在酸性介质、硝酸盐的浓度大于 1 mol/L 且存在亚硝酸盐的环境中, 电化学还原硝酸盐到亚硝酸盐过程中易发生间接自催化过程。其中硝酸盐还原得到的 NO⁺、NO₂ 是电化学活性物质, 能够进一步启动自催化过程^[33]。按照 NO₂、NO⁺ 两种电化学活性物质, 间接自催化可分为 Vetter 途径和 Schmid 途径, 两者都包含三个过程: 电子转移、中间体的产生以及电活性物质的再生(Eqs. 6~13)^[39]。在 Vetter 途径中, NO₂ 作为电化学活性物质, 在酸性条件下发生反应(Eqs. 6, 7)生成 HNO₂, 随后 HNO₂ 与 HNO₃ 反应生成 N₂O₄, N₂O₄ 又能快速地分解为 NO₂, 完成活性物质的再生^[40]。在 Schmid 途径中, NO⁺ 作为电化学活性物质, 源于 Eq. 11 中的 HNO₂ 去质子化。NO⁺ 发生反应(Eq. 10)捕获一个 e⁻ 生成 NO, 随后 NO 与 Eq. 12 中生成的 N₂O₄ 反应得到 HNO₂^[40]。

Vetter 途径:



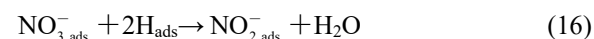


Schmid 途径:



直接电催化还原易发生在硝酸根离子浓度相对较低的碱性介质中, 通常涉及两种催化机制: 吸附的原子氢(H_{ads})介导的还原机制和电子还原机制^[41]. 触发直接电催化发生的关键是硝酸盐在电极表面的吸附, 扫描隧道显微镜(STM)和振动光谱可以为该吸附过程提供证据支持^[40]. 例如, Bac 等^[42]利用原位电化学 STM 和表面增强拉曼光谱研究了 Cu(100)在酸性介质中对硝酸盐的吸附和还原过程. 发现溶液中共存的杂质阴离子(SO_4^{2-})的竞争吸附会极大干扰硝酸根吸附. 因此, 发展强选择性吸附硝酸盐的电催化剂是电化学还原硝酸盐的关键^[39]. 吸附于电极表面的硝酸盐($\text{NO}_3^-_{\text{ads}}$)通过电化学-化学-电化学协同机制转化为亚硝酸盐($\text{NO}_2^-_{\text{ads}}$), 该过程通常被认为是电化学还原硝酸盐的限速步骤^[37]. 随后, 吸附的亚硝酸盐($\text{NO}_2^-_{\text{ads}}$)转化为吸附的一氧化氮(NO_{ads}), 直接电催化的过程以吸附的一氧化氮(NO_{ads})为中心, 通过不同的路径分别形成氮气和氨^[43].

在吸附氢介导的机制中, 电极表面吸附的水分子通过 Volmer 过程被还原为 H_{ads} , 随后 H_{ads} 作为还原剂逐步将 $\text{NO}_3^-_{\text{ads}}$ 和含氮中间体还原为产物 NH_3 . 其中中间体主要涉及到 $\text{NO}_2^-_{\text{ads}}$ 、 NO_{ads} 、 N_{ads} 、 NH_{ads} 和 $\text{NH}_{2\text{ads}}$ 等^[33]. 在这个过程中, 两个 N_{ads} 可以相互耦合生成 N_2 . 从动力学角度考虑, N—H 键比 N—N 键更容易形成, 导致 H_{ads} 介导的还原机制中产物通常是 NH_3 ^[39].



电子转移介导的还原过程如图 1 所示. 吸附的硝酸盐($\text{NO}_3^-_{\text{ads}}$)首先被电子还原为吸附的亚硝酸盐($\text{NO}_2^-_{\text{ads}}$)中间体, 随后 $\text{NO}_2^-_{\text{ads}}$ 被还原为 NO_{ads} . 值得注意的是, 中间体 NO_{ads} 的转化路径直接决定了最终的产物为 N_2 还是 NH_3 . NO_{ads} 转化为 NH_3 是一个连续的直接电子转移过程, 可概括为两个阶段: (i) NO_{ads} 通过质子耦合电子转移被还原为 HNO_{ads} , 该过程是转化为 NH_3 的决速步骤^[44]; (ii) HNO_{ads} 逐步被还原为 $\text{H}_2\text{NO}_{\text{ads}}$ 和 $\text{NH}_2\text{OH}_{\text{ads}}$, 最

终 $\text{NH}_2\text{OH}_{\text{ads}}$ 被还原为 NH_3 . 基于 N 的耦合方式不同, NO_{ads} 转化为 N_2 有三种可能的电子转移路径^[36]. (i) NO_{ads} 被还原为 N_{ads} , 相邻位点的两个 N_{ads} 耦合得到 N_2 ^[45]. (ii) 两分子 NO_{ads} 相互耦合生成 $\text{HN}_2\text{O}_{2\text{ads}}$ ^[46], 随后被还原为 $\text{N}_2\text{O}_{\text{ads}}$, $\text{N}_2\text{O}_{\text{ads}}$ 进一步被还原为 N_2 ^[47-48]. (iii) NO_{ads} 水解生成中间体 $\text{NH}_{2\text{ads}}$, 随后 $\text{NH}_{2\text{ads}}$ 与 NO_{ads} 耦合形成 $\text{NONH}_{2\text{ads}}$, $\text{NONH}_{2\text{ads}}$ 继而分解形成氮气和氨^[49].

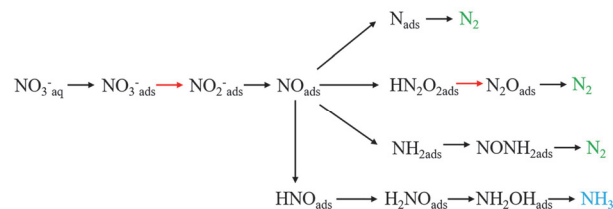


图1 硝酸盐电还原的电子转移机理

Figure 1 Electron-transfer mechanism of nitrate electroreduction

为进一步明确硝酸盐电还原催化机理, 必须进行反应过程中中间体定性和定量分析. 大多数中间体具备浓度低、寿命短和不稳定等特点, 导致常规的传统非原位的手段难以检测. 近年来, 光谱-电化学联用技术的发展, 为检测催化反应过程中中间体(自由基)提供了可能. 光谱-电化学联用技术(原位光谱技术), 如电化学-差分电化学质谱(DEMS)、电化学-离子色谱(IC)、电化学-电子自旋共振(ESR)、电化学-X 射线吸收光谱(XAS)、电化学-拉曼光谱、电化学-傅里叶变换红外光谱(FTIR)等^[50-53], 可以在线实时追踪工况条件下反应中间体和催化剂结构的动态变化, 为揭示真实的催化反应位点和机理提供了非常有力的证据. 例如, Xu 等^[21]采用原位 DEMS 实时在线检测电化学还原过程中挥发性中间体和产物, 其中, 阴极上形成的气态中间体和产物通过真空泵进入在线质谱仪(图 2a). 根据质谱仪所得 m/z 值对气体分子进行鉴定(图 2b, 2c), 通过实验发现 m/z 28 信号最强, 从而证实了 Co-BPA 催化剂对 N_2 的高效选择性. Wang 等^[54]通过简单的熔盐方法在碳纸上合成了结晶度可调的 RuO_2 纳米片, 采用原位拉曼光谱研究了在硝酸盐还原为氨的过程中 a- RuO_2 、lc- RuO_2 和 hc- RuO_2 的结构组成以及催化稳定性(图 2d). 当施加电位从 0.35 V 逐渐增加到 -0.45 V 时, a- RuO_2 三个特征峰几乎保持不变, 表明 a- RuO_2 在该还原条件下良好的结构稳定性. 此外, 在 -0.35 V 的恒电位过程中利用原位 DEMS 检测到 m/z 17、30、31、33 的信号(图 2e), 可以分别归因于 NH_3 、 NO 、 NOH 、 NH_2OH 中间产物或分子片段^[54]. 作者进一步利用原位 ATR-FTIR 鉴定吸附在电极表面上的中间体或产物(图 2f), 在 1483 cm^{-1} 处的负峰值代表着 NH_3 的生成, 结合原位 DEMS 和 ATR-FTIR 实验结果可推断出 a- RuO_2 可能的反应机理为 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_3^* \rightarrow \text{NO}_2^* \rightarrow \text{NO}^* \rightarrow \text{HNO}^* \rightarrow \text{NH}^* \rightarrow \text{NH}_2^* \rightarrow \text{NH}_3^* \rightarrow \text{NH}_3$ ^[54].

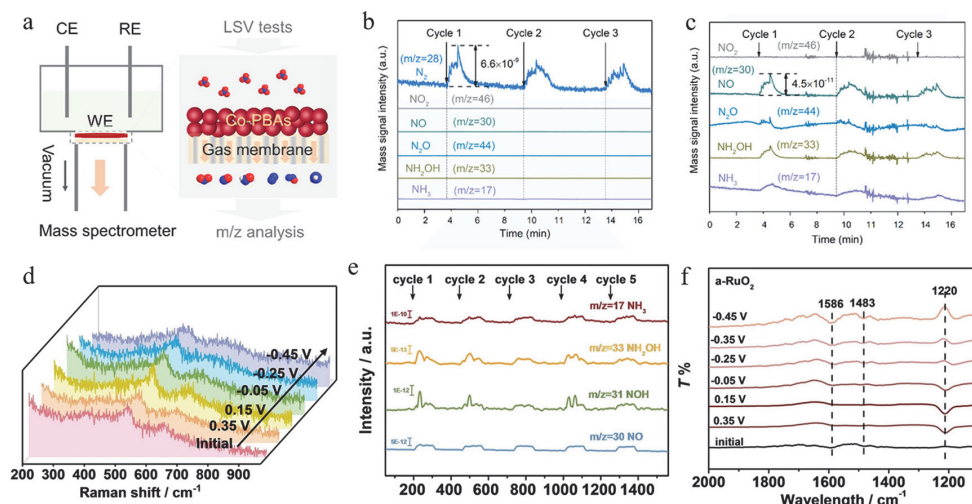


图2 (a)原位 DEMS 测量的示意图^[21]、(b)原位 DEMS 谱图^[21]、(c) 图(b)中部分质谱信号的放大谱图^[21]、(d) a-RuO₂ 在不同电压下的原位拉曼光谱^[54]、硝酸盐还原过程中的(e)电化学原位 DEMS 谱图^[54]及(f)原位傅里叶变换红外光谱^[54]

Figure 2 (a) Schematic illustration of *in situ* DEMS measurements^[21], (b) mass spectrometry signals of *in situ* DEMS measurements^[21], (c) magnification of selected mass spectrometry signals in (b)^[21], (d) *in situ* Raman spectra of a-RuO₂ at different applied potentials^[54], (e) *in situ* DEMS^[54] and (f) *in situ* FTIR spectra of a-RuO₂ during nitrate electroreduction^[54]

理论而言, 催化剂表面与含氮中间体的相互作用很大程度上决定了催化反应路径, 从而进一步影响硝酸盐还原的产物^[43]. 这是因为不同的催化剂具有不同的微观结构(界面、相位、结构及缺陷等)和电子结构, 导致其与含氮中间体的相互作用不同, 最终展现出不同的催化效率和产物. 因此, 发展高活性、高选择性的电催化材料是实现高效电化学还原硝酸盐的关键^[34]. 贵金属催化剂(Pd^[55]、Ru^[56]、Pt^[55]、Au^[57]、Rh^[58]等)凭借其活性高、稳定性高及耐腐蚀等优点, 被广泛用于电化学硝酸盐还原反应中. 譬如, Dima 等^[59]利用理论计算系统研究了酸性介质中贵金属的电还原硝酸盐的性能, 发现贵金属硝酸盐还原的活性顺序为 Rh>Ru>Ir>Pd>Pt, 相关结果为设计高效的电催化剂提供了理论基础. 最近, Guo 等^[60]利用一步浸渍法制备出了负载在泡沫镍上的松针状的 Pd 纳米棒阵列(Pd/NF)(图 3a), 该催化剂电还原硝酸盐产氨的速率达到 1.52 mmol·cm⁻²·h⁻¹, 且在循环 50 次后活性没有明显的衰减. 理论计算结果表明 Pd 位点有利于稳定水解离产生的 H 物种, 促进了硝酸盐及其中间体的逐步加氢.

此外, 电化学还原硝酸盐的性能与催化剂的晶面暴露息息相关. 这是因为不同晶面表面原子排列方式不同, 导致表面电子结构性质的差异, 影响反应物的吸/脱附过程^[61]. 譬如, Lim 等^[62]合成了不同形貌的 Pd 基纳米催化剂(八面体、立方八面体和凹面纳米立方体), 探究了不同晶面暴露的 Pd 催化剂的硝酸盐还原性能. 实验结果表明不同晶面暴露的 Pd 催化剂在碱性环境中硝酸盐还原的活性趋势是 Pd(111)>Pd(100)>Pd(hk0), 其亚硝酸盐还原的活性趋势则是 Pd(100)>Pd(hk0)>Pd(111). 另外, 作者发现同时暴露(111)和(100)晶面的

Pd 立方八面体展现出最高的产 NH₃ 法拉第效率(图 3d), 这可归因于(111)面选择性催化转化 NO₃⁻ 为 NO₂⁻, 继而(100)面催化转化 NO₂⁻ 为 NH₃(图 3e).

表 2 总结了电化学还原硝酸盐的催化剂, 包括催化剂还原硝酸盐的最佳电位、法拉第效率以及能耗^[50,63-70].

尽管贵金属有诸多优点, 但其高昂的成本和稀缺性严重限制了其实际应用. 相比之下, 非贵金属催化剂凭借其低成本、高活性受到越来越多的关注^[67-71]. 前人研究表明, 过渡金属 Fe、Cu 及 Co 等均展现出良好的硝酸根还原能力, 其中 Cu 在中性和碱性介质中表现出最高的活性和选择性^[41]. Xue 等^[67]报道了负载于氮掺杂碳的单原子 Cu 催化剂(Cu(I)-N₃C₁) (图 3b), 实验结果表明单个 Cu 活性位点的产氨速率高达 5466 mmol·g_{Cu}⁻¹·h⁻¹. 在 -0.64 V (vs RHE)条件下, 单原子 Cu 催化剂可以实现 100 mg/L(以 N 计)的废水中硝酸盐 94.8%的去除, 将硝酸根浓度降低到饮用水标准[5 mg/L(以 N 计)]. 理论计算结果表明高效的硝酸盐还原效率归因于 Cu(I)的配位环境: Cu(I)的配位环境使其周围富集电荷, 导致*NO₃和*H 分别吸附在相邻的 Cu(I)和 C 位点上, 避免了 HER 竞争性副反应, 促进中间体快速转化为氨^[67]. Butcher Jr. 等^[61]进一步研究了不同晶面暴露的 Cu 的硝酸盐还原性能. 相比于 Cu(100)晶面, Cu(111)晶面具有更低的硝酸盐还原起始电位, 与理论计算结果一致.

最近, Wu 等报道了一种高效还原硝酸盐的 Fe 单原子催化剂(Fe SAC), 其电还原硝酸盐为氨的法拉第效率达约 75%(图 3c), 产氨速率高达约 20000 μg·h⁻¹·mg_{cat}⁻¹. 理论计算表明, 孤立的 Fe 位点, 可以有效避免相邻的金属 Fe 位点的 N-N 耦联生成 N₂ 的反应, 提升了硝酸盐还原为氨的选择性^[68].

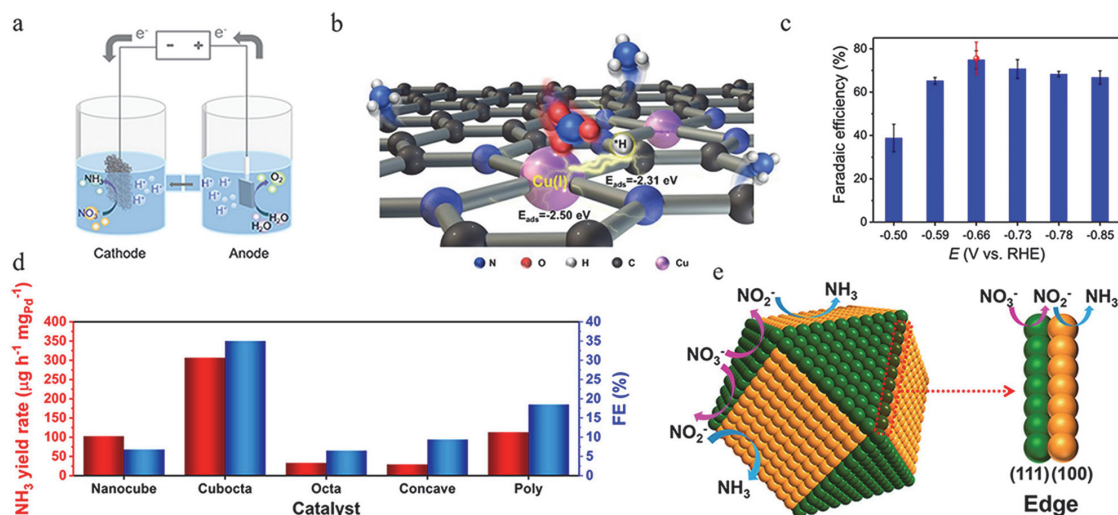


图3 (a) Pd/NF 电催化硝酸盐还原示意图^[60]、(b) Cu(I)-N₃C₁ 电催化硝酸盐还原示意图^[67]、(c) Fe SAC 在不同电位下的法拉第效率(红点是三次独立的 NMR 测试的平均法拉第效率)^[68]、(d) 不同晶面暴露的 Pd 催化剂的产氨速率和法拉第效率^[62]及(e) Pd 立方八面体电催化硝酸盐还原示意图^[62]
Figure 3 (a) Schematic diagram of electrocatalytic NO₃RR for Pd/NF^[60]、(b) illustration of NO₃RR on Cu(I)-N₃C₁^[67]、(c) NH₃ FE of Fe SAC at each given potential (red dot is FE estimated by three independent NMR tests)^[68]、(d) NH₃ yield rate at 3 h and faradaic efficiency (FE) of all Pd catalysts^[62] and (e) illustration of NO₃RR on Pd cuboctahedron^[62]

表2 电化学硝酸盐还原材料及其性能

Table 2 Materials for electrochemical nitrate reduction and their properties

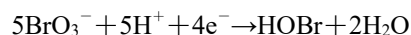
电极材料	最佳电位/电流密度	活性(performance)	能耗(Energy consumption)	参考文献
Bi ₁ Pd	-0.6 V (vs. RHE)	产氨速率为 33.8 mg·h ⁻¹ ·cm ⁻² , FE 约为 100%	N/A	[63]
Pd-Cu ₇ /Al ₂ O ₃	10 mA/cm ²	氮气的选择性约为 80.37%	N/A	[64]
Ir _{nanotube}	0.06 V (vs. RHE)	产氨速率为 921 μg·h ⁻¹ ·mg _{cat} ⁻¹ , FE 为 84.7%	N/A	[65]
Strained Ru Nanoclusters	-0.20 V (vs. RHE)	产氨速率为 5.56 mol·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹ , FE 为 100%	N/A	[50]
Cu Nanosheets	-0.15 V (vs. RHE)	产氨速率为 390.1 g·mg _{Cu} ⁻¹ ·h ⁻¹ , FE 为 99.7%	N/A	[66]
Cu(I)-N ₃ C ₁	-0.64 V (vs. RHE)	硝酸盐去除率 94.8%	0.149 kWh/g-N	[67]
Fe single atom catalyst	-0.66 V (vs. RHE)	产氨速率为 0.46 mmol·h ⁻¹ ·cm ⁻² , FE 为 75%	N/A	[68]
Co-CuO _x	-1.1 V (vs. Ag/AgCl)	硝酸盐去除率 95.2%, N ₂ 选择性为 96.0%	0.60 kWh·m ⁻³	[69]
Co Nanoarray	-0.24 V (vs. RHE)	产氨速率为 10.4 mmol·h ⁻¹ ·cm ⁻² , FE ≥ 96%	N/A	[70]

3.2 溴酸根

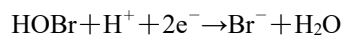
溴酸盐是饮用水中常见的消毒副产物之一,通常是由含 Br⁻ 废水在污水处理过程中与臭氧或者氯气发生反应所产生的产物^[72-73]. 国际癌症研究中心(IARC)指出,长期饮用含溴酸盐的水,会严重损害人的中枢神经和肾脏,甚至增加癌症的患病率. 因此,溴酸盐被国际癌症研究机构列为 2B 级潜在致癌物^[74-75].

电化学可以高效还原溴酸盐为无毒的溴离子,被认为是一种有前途的溴酸盐污染物处理方法^[76-77], BrO₃⁻ 转化为 Br⁻ 可能的过程如 Eqs. 23, 24 所示^[78]. Mao 等^[79] 通过理论计算出吸附的 BrO₃⁻ (*BrO₃⁻) 到中间体 (*BrO₂) 的 Br—O 键断裂能垒为 0.82 eV, 认为第一个 Br—O 键断裂是电化学还原溴酸盐的决速步骤. Kishimoto 等^[80] 构建了流动式电解池还原溴酸盐,以碳毡为阴极,几分钟内即可实现将 BrO₃⁻ 快速还原为无毒的 Br⁻. 除了碳基材料,金属催化剂材料(Ru^[25]、Pd^[81] 及 Cs^[82] 等)也被广泛用于电还原溴酸盐,表 3 总结了电化

学溴酸盐还原的催化剂.



$$E^0 = 1.447 \text{ V (vs. SHE)} \quad (23)$$



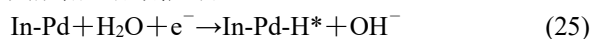
$$E^0 = 1.341 \text{ V (vs. SHE)} \quad (24)$$

表3 电化学溴酸盐还原材料及其性能

Table 3 Materials for electrochemical bromate reduction and their properties

电极材料	电化学活性/ (mmol·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	能耗/ (kWh·mmol ⁻¹)	参考文献
nZVI/ACF	0.7 × 10 ⁻³	6.42	[23]
Pd/rGO/CFP	0.31	N/A	[83]
Pd/NLSBC-800	2.4 × 10 ⁻³	1.998	[84]
Pd-In/Al ₂ O ₃	1.14 × 10 ⁻³	N/A	[85]
RuCu/CNT	15.12	N/A	[25]
NG-Cu foam	N/A	N/A	[79]

Pd 基催化剂具备优异的解离水为 H^* 和稳定 H^* 的能力, 被认为是电化学还原溴酸盐最有潜力的电催化剂之一^[2]. Pd 作为过渡金属, 其空 d 轨道易于与 H^* 结合形成 Pd—H 键, 稳定 H^* 活性物种, 抑制 H^* 脱附形成副产物 H_2 , 从而有利于实现污染物的还原^[86]. 例如, Yao 等^[84]通过浸渍法制备了具有三维(3D)网络结构的新 Pd 材料(Pd/NLSBC-800), 并将其作为电催化还原溴酸盐的阴极. 在 10 mA 的电流强度下, Pd/NLSBC-800 可以实现溴酸盐($0.781 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)到 Br^- 的几乎完全的转化. 机理研究表明, Pd/NLSBC-800 同时存在电子转移的直接还原和活性原子氢(H^*)的间接还原两种过程, 这两个过程均促进了电催化去除溴酸盐. 相比于单金属, 双金属催化剂凭借其协同效应(电子效应和配体效应), 表现出优异的电催化反应性能^[87]. 最近研究表明在 Pd NPs 催化剂中引入 In 位点可以极大促进溴酸盐的还原^[85]. 这种促进作用来源于 In 的引入增大了 Pd NPs 催化剂的 zeta 电位, 促进溴酸盐吸附及其随后在位点上的还原^[88-89]. 此外, Zhou 等^[90]采用电沉积法制备了一种高活性的负载在石墨纤维上的双金属钯-铟(Pd-In)纳米颗粒. 他们发现 Pd-In 可以稳定催化剂表面水解离产生的原子 H^* , 从而表现出高效的电还原溴酸盐性能. 密度泛函理论(图 4b、4c)表明, In 的引入降低了 Pd-In 纳米颗粒的功函数, 强化了表面 H^* 的稳定. 具体地说, 如 Eqs. 25, 26 所示, 水分子通过 Volmer 步骤产生 H^* , H^* 通过 Pd—H 键连接吸附在 Pd-In 纳米颗粒表面, 而高的 H^* 重整能垒阻止其脱附生成副产物 H_2 .



最近, Wu 等^[25]报道负载在碳纳米管上的双金属 Ru-Cu 催化剂(RuCu/CNT)展现出优秀的电还原溴酸盐的能力. 在 120 min 内, 1 mmol/L 的溴酸盐去除率达到 90.1%. 机理研究表明(图 4a), Cu 和 Ru 位点分别采取不同的电还原溴酸盐机制. Cu 表面上主要采取直接还原机制, 而 Ru 首先通过 Volmer 步骤在其表面产生高活性 H^* 自由基, 随后发生 H^* -介导的间接还原溴酸盐过程.

非贵金属阴极凭借其储量大、成本低及催化性能优越的优势, 在溴酸根还原应用上受到越来越多的关注^[91-92]. 譬如, Mao 等^[79]报道了在 3D 多孔泡沫铜基底上化学气相沉积制备 N 掺杂的石墨烯(NG-Cu foam), 该催化剂对溴酸盐还原表现出优异的性能, 速率常数高达 0.319 min^{-1} . 作者通过理论计算比较了 NG 和 G 表面对 H^* 的吸附和析氢反应的抑制情况(图 4d、4e), 结果表明 NG 表面更利于稳定生成的 H^* , 提高了 H^* 表面覆盖度, 促进 H^* 间接还原溴酸盐.

3.3 高氯酸根

高氯酸盐(ClO_4^-)广泛用于军事、农业和工业生产中. 例如高氯酸盐可以作为导弹、火箭等的固体氧化剂, 化肥的原料, 皮革加工、汽车安全气囊和润滑油生产等的添加剂^[93-95]. 这些领域的快速发展导致高氯酸盐广泛存在于地表水、地下水和土壤中^[96-97]. 最近研究表明, 高氯酸盐作为一种内分泌干扰物, 会导致甲状腺功能障碍^[98-99]. 最有效的高氯酸盐去除策略是还原毒性的 ClO_4^- 为无毒的 Cl^- , 而电化学方法为实现上述需求提供了可能. 以下是电化学还原 ClO_4^- 的两种反应机制: (1)质子或者原子 H^* -介导的机制(Eqs. 27~31)和(2)游离

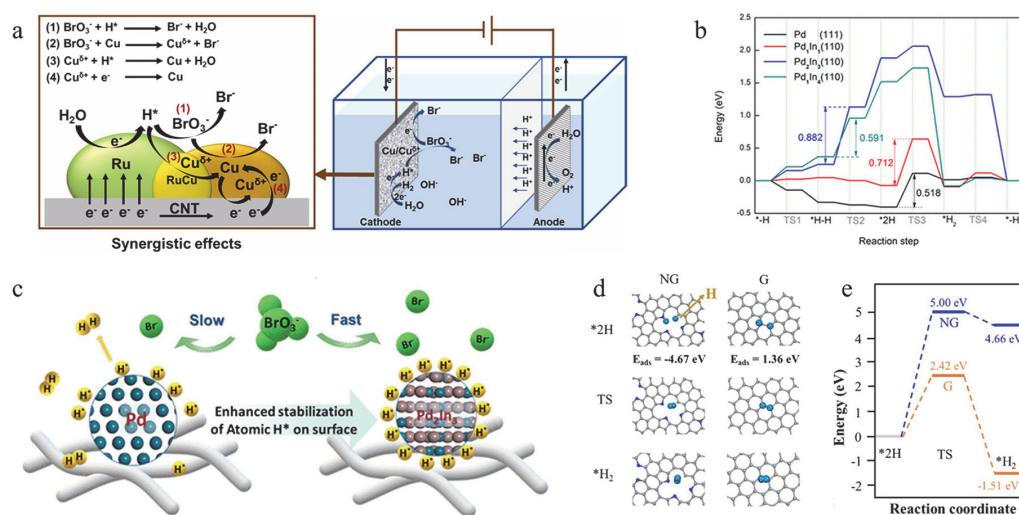
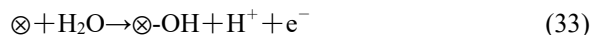
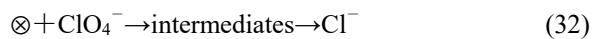
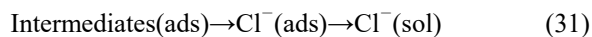
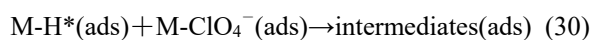
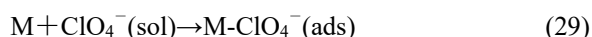
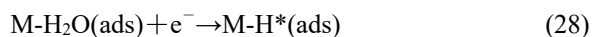


图 4 (a) RuCu/CNT 上电催化溴酸盐还原的机制^[25]、(b) Pd 基催化剂的 H^* 转化的吉布斯自由能图^[90]、(c) Pd_2In_3 溴酸盐还原的机理图^[90]、(d) H^* 和 H_2 在 NG 和 G 表面吸附的原子结构图^[79]及(e) H_2 在 NG 和 G 表面形成的能垒图^[79]

Figure 4 (a) Proposed mechanism of electrocatalytic bromate reduction on RuCu/CNT^[25], (b) Gibbs free-energy diagram for H^* transformation on the Pd-based catalysts^[90], (c) schematic mechanism of enhanced bromate reduction performance on Pd_2In_3 ^[90], (d) atomic structure diagram of H^* and H_2 adsorbed on the NG and G surfaces^[79] and (e) energy diagram for H_2 formation on the NG and G surfaces^[79]

的金属位点-介导的机制(Eqs. 32, 33)^[100-102].



其中 sol 代表溶液, ads 代表物质被吸附, M 代表催化剂表面的活性位点, $\otimes$ 代表催化剂表面游离的活性位点, intermediates 代表 ClO_3^- 、 ClO_2^- 和 ClO^- ^[100].

在上述两种机制, ClO_4^- 的吸附都是至关重要的^[100-103]. 对于机制(1), $\text{H}^*(\text{ads})$ 在电化学还原高氯酸盐中起到至关重要的作用. 首先是 H_2O 和 ClO_4^- 在电极表面达到吸附动态平衡^[104], 随后在阴极电场作用下, 吸附的 H_2O 被电子还原为 $\text{H}^*(\text{ads})$. 最后, $\text{H}^*(\text{ads})$ 还原吸附在电极表面的 $\text{ClO}_4^-(\text{ads})$ 为 Cl^- ^[103]. Rusanova 等^[105]利用伏安法、计时安培法和阻抗谱法发现 ClO_3^- 的还原速率远高于 ClO_4^- , 因此 ClO_4^- 还原为 ClO_3^- 中间体被认为是电化学还原高氯酸盐的限速步骤.

在机制(2), 吸附在游离活性位点($\otimes$)的 ClO_4^- 分解是决速步骤, $\text{H}^*(\text{ads})$ 在电化学还原高氯酸盐中起到的作用并不显著, 但催化剂表面游离的活性位点($\otimes$)起着不可忽视的作用^[100]. 如果 ClO_4^- 周围存在着游离的活性位点($\otimes$), 那么还原反应开始于 ClO_4^- 在金属表面游离活性位点的吸附, 且中间体的还原可以忽略; 另外催化剂表面游离的活性位点($\otimes$)的含量可以由 Eq. 33 决定^[103].

电催化还原高氯酸盐的性能与金属催化剂种类息息相关, 表 4 总结了电化学还原高氯酸盐的催化剂. Wang 等^[106]分别研究了元素周期表中 18 种金属电还原高氯酸盐的能力. 研究发现过渡金属 VIII 族比 I、IIB 和 IV~VII 族具备更好的高氯酸盐还原性能, 其性能符合如下规律: $\text{Cd} > \text{Pt} > \text{Cr} > \text{Mo} > \text{Sc} \gg \text{Rh} > \text{Ru} \approx \text{Sn} > \text{Pd} > \text{V} \approx \text{Ti} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Zr} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Pb}$. 接下来, 他们研究了 Ti-水界面处的高氯酸盐的电化学还原去除, 发现在 Ti 电极上施加阳极电压产生的 Ti(III)或 Ti(II)等强还原剂物种, 可以高效还原高氯酸盐. 在 8 h 内, 200 mg/L 的高氯酸盐浓度降低到 $< 20 \text{ mg/L}$ ^[107]. 已有研究表明双金属催化剂能够提高高氯酸盐还原的动力学, 从而促进高氯酸盐的还原^[108]. Wang 等^[109]制备了负载在不锈钢(SS)上的单金属(Mo、Ru、Rh、Cu 和 Pd)和双金属(Rh-Cu 和 Rh-Ru)催化剂, 并分别研究了其高氯酸盐电催化还原性能. 相比于单金属催化剂, 双金属催化剂表现出更优的高氯酸盐还原能力(图 5a). 在电流 20 mA 条件下, Rh-Cu/SS 和 Rh-Ru/SS 在 8 h 内可以分别实现 10 mmol/L 的 ClO_4^- 78%和 60%的去除. Xu 等^[110]使用铼(Re)和钯(Pd)纳米颗粒(Re-Pd/BC)耦合高效电还原高氯

酸盐, 在 $\text{pH}=3$ 、电流密度为 20 mA/cm^2 条件下将高氯酸盐完全转化为氯离子. 其可能的机理(图 5b)为: 首先吸附于电极表面的 ClO_4^- 被 Re^{V} 还原为 ClO_3^- , 伴随着 Re^{V} 被氧化为 Re^{VII} . 随后 Re^{VII} 被 Pd 表面产生的 H^* 进一步还原为 Re^{V} , 从而实现 Re 金属价态的循环再生, 同时 ClO_3^- 通过重复氧原子转移循环(上述步骤)反应迅速转化为 Cl^- .

表 4 电化学高氯酸盐还原的材料及其性能

Table 4 Materials for electrochemical perchlorate reduction and their properties

电极材料	ClO_4^- 去除效率	能耗($\text{kWh}\cdot\text{mmol}^{-1}$)	参考文献
Ni	N/A	N/A	[105]
Ti	N/A	N/A	[111]
Rh	N/A	N/A	[112]
Pd/Pt-ACF	53%	17.9	[6]
Pd/Pt-NACF	81%	9.9	[6]
Rh/Cu	78%	N/A	[109]
Rh/Ru	60%	N/A	[109]

杂原子(如 C、N 和 B)掺杂也能高效地提升电化学还原高氯酸盐的效率^[100-113]. Yao 等^[6]将 Pd/Pt 负载于 N 掺杂的活性炭(Pd/Pt-NACF)上, 通过吸附耦合电还原工艺降解高氯酸盐, 实现了 $9.9 \text{ kWh}\cdot\text{mmol}^{-1}$ 的低能耗. 相比于未掺杂 N 的活性炭, Pd/Pt-NACF 对高氯酸盐的吸附容量和电催化降解效率分别提高了 161%和 28%. 这是因为带正电荷的 N 官能团可以强化带负电荷的 ClO_4^- 的吸附(图 5c), 从而提升高氯酸盐的还原动力学.

目前, 电化学结合膜技术因其优异的传质速率引起了研究人员的广泛关注, 已被用于 CO_2 还原^[114]、硝酸盐还原^[115]及抗生素的还原降解^[116]等领域. Almassi 等^[117]构建了有机金属铼沉积的 Ti_4O_7 电化学膜(Re/REM), 并将其用于 ClO_4^- 电催化还原降解(图 5d). 结果表明在 $\text{pH}=7$ 的条件下, 5 mmol/L ClO_4^- 溶液单次通过 Re/REM 膜(停留时间约为 0.2 s)被还原了约 21%, Cl^- 选择性 $> 99\%$, 电流效率约为 100%. 地下水中的 1 mg/L ClO_4^- 还原实验结果表明, 连续流动的 Re/REM 系统能够在 374 h 内有效地将 ClO_4^- 的浓度降低到 $56 \mu\text{g/L}$ 以下(EPA 的标准).

4 总结与展望

电化学还原技术具有反应条件温和、过程易于控制及无需药剂等优势, 是一种有前途的绿色水处理方法. 考虑到大部分含氧酸盐中 Br、N、Cl 等已是最高价态, 不能通过电化学氧化的方法去除; 另外, 利用电化学氧化去除卤代有机污染物易于生成毒性更大的产物^[118]. 因此, 利用电化学还原方法去除含有毒性含氧酸盐或卤代有机物废水展现出巨大的应用潜力.

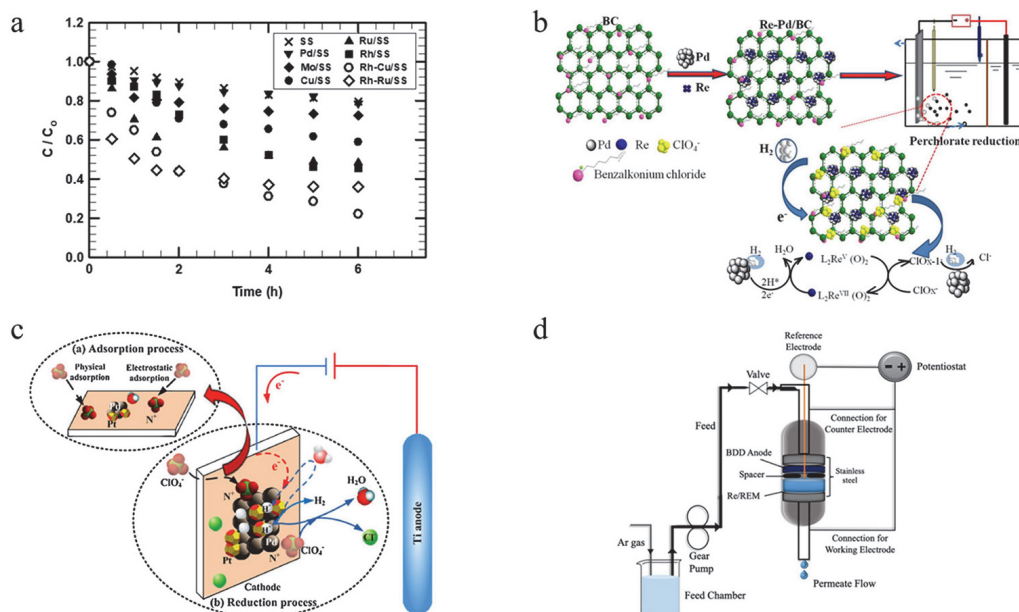


图5 (a) 高氯酸盐的电化学还原性能^[109]、(b) Re-Pd/BC 电还原高氯酸盐的机理^[110]、(c) N 掺杂的活性碳纤维(Pd/Pt-NACF)电极还原高氯酸盐的示意图^[6]及(d) Re/REM 的反应器示意图^[117]

Figure 5 (a) Electrochemical reduction of perchlorate on all selected catalysts^[109], (b) proposed electro-reduction mechanism of perchlorate by Re-Pd/BC^[110], (c) schematic representation of the synergistic integration process on N-doped activated carbon fiber (Pd/Pt-NACF) electrode^[6] and (d) schematic of the reactor and experimental setup on Re/REM^[117]

本文介绍了电化学还原去除水中含氧酸根阴离子的机理,重点综述了电化学还原硝酸盐、溴酸盐、高氯酸盐的研究进展和最新成果,阐释了不同工况条件下电化学还原含氧酸根阴离子的反应路径,讨论了催化剂类型对电化学还原性能的影响。虽然电化学还原技术是一种有潜力的含氧酸根阴离子去除方法,且近年来取得不错的进展,但该领域仍存在巨大的挑战,特别在工程应用方面。为此,我们做如下展望:

首先,电化学还原技术的核心是电极。发展高活性、高选择性、长寿命的电极是推动电还原去除水体含氧酸根阴离子工程应用的关键。虽然贵金属电极具备优秀的电还原含氧酸根阴离子的效能,但其高昂的成本极大限制了其实际应用。因此,开发高性能的非贵金属和非金属电极,降低电极的成本,是未来发展的方向之一。针对传统电极原子利用率低和比表面积小等问题,高效单原子电极的构建有望成为破局的关键。单原子电极凭借其最大的原子利用效率、均一的配位环境及独特的电子结构等优点,展现出优异的催化活性^[119]。但是目前单原子电极应用于含氧酸根阴离子研究较少,且其催化机理还不清晰,将成为未来非常重要的研究方向。此外,考虑到废水复杂的环境(pH、干扰离子等)和电化学施加电位,催化剂反应过程中腐蚀或者溶解现象^[120]导致的失活问题也值得关注。

其次,阐明电化学还原含氧酸根阴离子过程中污染物、 H^* 与电子之间的关系至关重要。含氧酸根阴离子的

电还原通常涉及多质子耦合电子转移过程,涉及到多种中间体,因此需要大力发展原位表征技术去监测化学反应过程中反应中间体与活性物质的实时动态变化。同时,需要更好地将理论计算用于理解污染物在催化剂表面的吸附、活化、化学键断裂和重整的过程,揭示催化剂的结构-活性关系,为设计和构建高效的电催化剂奠定基础。

第三,降低工艺成本是推动电化学技术的实际应用的核心。除了电极材料、电解液和原材料等,电化学污水处理所消耗的电能是主要的成本来源,约占总成本的60%~90%。利用可再生能源(太阳能、风能、潮汐能等)发电驱动电化学还原工艺可望大大降低电化学工艺的成本,可能是未来电化学污水处理工艺的主要发展方向。同时,我们需要设计和发展新型电化学反应器来提升电化学还原的能量效率和降低工艺能耗。

第四,发展含氧酸根阴离子电化学处理新方法,探索含氧酸根阴离子电化学还原与其它电化学过程耦合新工艺。例如硝酸盐或亚硝酸盐与 CO_2 共还原电合成尿素^[121-122],实现废弃物的最大增值化,真正满足国家碳中和废物资源化的战略需求。

第五,将电化学还原与膜技术相结合,有望实现含氧酸根阴离子更快速、高效的去除。电化学还原膜集电还原功能和膜的过滤、富集污染物的能力为一体,具有传质效率高、导电性高以及工业易于放大等优点^[123],在水处理领域将受到越来越多的关注。

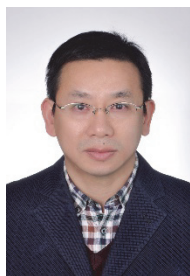
作者简介



侯威, 上海交通大学环境科学与工程学院 2021 级硕士研究生, 研究方向为电催化还原含氧酸根阴离子及其机制研究。



么艳彩, 上海交通大学环境科学与工程学院长聘教授, 研究方向为电催化、单原子催化剂在环境、能源领域的应用。以第一作者/通讯作者身份在 *Nat. Catal.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* (2 篇)、*Sci. Bull.* 等期刊发表多篇论文, 共 3 篇入选 ESI 高被引论文, 截至 2023 年 4 月发表论文累计被引用 1200 余次。申请发明专利 6 项, 成果转化 1 项。撰写英文专著 1 部。曾获中科院“百篇优博论文”和中科院院长优秀奖。先后获得国家自然科学基金、上海市科委面上项目、科技部重点研发计划项目子课题、博士后特别资助及博士后面上资助等 7 项省部级项目资助。现任 *Colloid and Surface Science* 编委。



张礼知, 华中师范大学化学学院教授、上海交通大学特聘教授、博士生导师。主要研究领域为污染控制化学、光催化及环境催化材料设计合成。在 *Chem. Nat. Commun.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, *Adv. Mater.*, *Environ. Sci. Technol.* 等学术期刊发表论文 360 多篇, 其中 29 篇入选 ESI 高被引论文。2011 年获湖北省青年科技奖, 并入选湖北省自主创新“双百计划”, 2012 年入选湖北省高层次人才引领培养计划和湖北省高层次人才工程, 2014 年起连续入选 Elsevier 发布“化学领域中国高被引学者榜单”, 2015 年获教育部高等学校科学研究优秀成果奖(科学技术)自然科学二等奖(第一完成人), 2018 年起连续入选 Clarivate 交叉领域全球高被引科学家榜单, 2019 年获湖北省自然科学一等奖(第一完成人)。

References

- [1] Howarth, A. J.; Liu, Y.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 7245.
- [2] Chaplin, B. P.; Reinhard, M.; Schneider, W. F.; Schuth, C.; Shapley, J. R.; Strathmann, T. J.; Werth, C. J. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 3655.
- [3] Fan, K.; Xie, W.; Li, J.; Sun, Y.; Xu, P.; Tang, Y.; Li, Z.; Shao, M. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 7958.
- [4] Heck, K. N.; Garcia-Segura, S.; Westerhoff, P.; Wong, M. S. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 906.
- [5] Xiao, Q.; Yu, S.; Li, L.; Zhang, Y.; Yi, P. *Water Res.* **2019**, *150*, 310.
- [6] Yao, F.; Zhong, Y.; Yang, Q.; Wang, D.; Chen, F.; Zhao, J.; Xie, T.; Jiang, C.; An, H.; Zeng, G.; Li, X. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *323*, 602.
- [7] Shen, J.; Yao, F. B.; Chen, S. J.; Yang, L. *Chin. J. Environ. Eng.* **2022**, *16*, 12 (in Chinese). (申剑, 姚福兵, 陈圣杰, 杨麒, 环境工程学报, **2022**, *16*, 12.)
- [8] Chen, X.; Huo, X.; Liu, J.; Wang, Y.; Werth, C. J.; Strathmann, T. J. *Chem. Eng. J.* **2017**, *313*, 745.
- [9] Montes-Hernandez, G.; Concha-Lozano, N.; Renard, F.; Quirico, E. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166*, 788.
- [10] Yin, Y. B.; Guo, S.; Heck, K. N.; Clark, C. A.; Conrad, C. L.; Wong, M. S. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 11160.
- [11] Caswell, T.; Dlamini, M. W.; Miedziak, P. J.; Pattison, S.; Davies, P. R.; Taylor, S. H.; Hutchings, G. J. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 2082.
- [12] Yao, F.; Yang, Q.; Zhong, Y.; Shu, X.; Chen, F.; Sun, J.; Ma, Y.; Fu, Z.; Wang, D.; Li, X. *Water Res.* **2019**, *157*, 191.
- [13] Alsewailah, A. S.; Usman, A. R.; Al-Wabel, M. I. *J. Environ. Manage.* **2019**, *237*, 289.
- [14] Matos, C. T.; Fortunato, R.; Velizarov, S.; Reis, M. A.; Crespo, J. G. *Water Res.* **2008**, *42*, 1785.
- [15] Sadyrbaeva, T. Z. *Chem. Eng. Process.* **2016**, *99*, 183.
- [16] Viglašová, E.; Galamboš, M.; Danková, Z.; Krivosudský, L.; Lengauer, C. L.; Hood-Nowotny, R.; Soja, G.; Rompel, A.; Matík, M.; Briančin, J. *Waste Manage.* **2018**, *79*, 385.
- [17] Barrabés, N.; Sá, J. *Appl. Catal., B* **2011**, *104*, 1.
- [18] Liu, G.; You, S.; Zhang, Y.; Huang, H.; Spanjers, H. J. *Colloid Interface Sci.* **2019**, *553*, 666.
- [19] Sheldon, R. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *60*, 538.
- [20] Lei, C.; Liang, F.; Li, J.; Chen, W.; Huang, B. *Chem. Eng. J.* **2019**, *358*, 1054.
- [21] Xu, B.; Chen, Z.; Zhang, G. *Environ. Sci. Technol.* **2022**, *56*, 614.
- [22] Fan, Z.; Zhao, H.; Wang, K.; Ran, W.; Sun, J. F.; Liu, J.; Liu, R. *Environ. Sci. Technol.* **2023**, *57*, 1499.
- [23] Yao, F.; Yang, Q.; Sun, J.; Chen, F.; Zhong, Y.; Yin, H.; He, L.; Tao, Z.; Pi, Z.; Wang, D.; Li, X. *Chem. Eng. J.* **2020**, *389*, 123588.
- [24] Zhang, H. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2019**, *26*, 10457.
- [25] Wu, T.; Hu, J.; Wan, Y.; Qu, X.; Zheng, S. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *438*, 129551.
- [26] Liu, C.; Zhang, G.; Li, Y.; Qu, J.; Liu, H. *Small* **2018**, *14*, 1800421.
- [27] Li, Y.; Ren, L.; Wang, T.; Wu, Z.; Wang, Z. *J. Hazard. Mater.* **2023**, *446*, 130688.
- [28] Guo, Y.; Li, Y.; Wang, Z. *Water Res.* **2023**, *234*, 119810.
- [29] Canfield, D. E.; Glazer, A. N.; Falkowski, P. G. *Science* **2010**, *330*, 192.
- [30] Zhu, T.; Chen, Q.; Liao, P.; Duan, W.; Liang, S.; Yan, Z.; Feng, C. *Small* **2020**, *16*, 2004526.
- [31] Lim, J.; Chen, Y.; Cullen, D. A.; Lee, S. W.; Senftle, T. P.; Hatzell, M. C. *ACS Catal.* **2022**, *13*, 87.
- [32] Sun, T.; Li, Y. B.; Zhang, R. S.; Mao, R.; Wang, K. F.; Liu, X. B.; Guo, C. H.; Zhao, X. *Chin. J. Environ. Eng.* **2021**, *41*, 8 (in Chinese). (孙拓, 李一兵, 张汝山, 冒冉, 王开丰, 刘新兵, 郭聪慧, 赵旭, 环境科学学报, **2021**, *41*, 8.)
- [33] Wang, Y.; Wang, C.; Li, M.; Yu, Y.; Zhang, B. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 6720.
- [34] Theerthagiri, J.; Park, J.; Das, H. T.; Rahamathulla, N.; Cardoso, E. S. F.; Murthy, A. P.; Maia, G.; Vo, D. V. N.; Choi, M. Y. *Environ. Chem. Lett.* **2022**, *20*, 2929.
- [35] Yao, Y.; Zhang, L. *Sci. Bull.* **2022**, *67*, 1194.
- [36] Min, B.; Gao, Q.; Yan, Z.; Han, X.; Hosmer, K.; Campbell, A.; Zhu, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 14635.
- [37] Groot, M.; Koper, M. J. *Electroanal. Chem.* **2004**, *562*, 81.
- [38] Sicsic, D.; Balbaud-Clrier, F.; Tribollet, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *17*, 6174.

- [39] Xu, H.; Ma, Y.; Chen, J.; Zhang, W. X.; Yang, J. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, 51, 2710.
- [40] Zeng, Y.; Priest, C.; Wang, G.; Wu, G. *Small Methods* **2020**, 4, 2000672.
- [41] Zhang, X.; Wang, Y.; Liu, C.; Yu, Y.; Lu, S.; Zhang, B. *Chem. Eng. J.* **2021**, 403, 126269.
- [42] Bae, S. E.; Stewart, K. L.; Gewirth, A. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10171.
- [43] Meng, S.; Ling, Y.; Yang, M.; Zhao, X.; Osman, A. I.; Al-Muhtaseb, A. H.; Rooney, D. W.; Yap, P.-S. *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, 11, 109418.
- [44] Garcia-Segura, S.; Lanzarini-Lopes, M.; Hristovski, K.; Westerhoff, P. *Appl. Catal., B* **2018**, 236, 546.
- [45] Wang, Z.; Young, S. D.; Goldsmith, B. R.; Singh, N. *J. Catal.* **2021**, 395, 143.
- [46] Katsounaros, I.; Kyriacou, G. *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 5477.
- [47] Voors, A.; Beltramo, G. L.; Riet, B. V.; Veen, J.; Koper, M. *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 1307.
- [48] Yoshioka, T.; Iwase, K.; Nakanishi, S.; Hashimoto, K.; Kamiya, K. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 15729.
- [49] Duca, M.; Cucarella, M. O.; Rodriguez, P.; Koper, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 18042.
- [50] Li, J.; Zhan, G.; Yang, J.; Quan, F.; Mao, C.; Liu, Y.; Wang, B.; Lei, F.; Li, L.; Chan, A. W. M.; Xu, L.; Shi, Y.; Du, Y.; Hao, W.; Wong, P. K.; Wang, J.; Dou, S. X.; Zhang, L.; Yu, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 7036.
- [51] Li, T.; Tang, C.; Guo, H.; Wu, H.; Duan, C.; Wang, H.; Zhang, F.; Cao, Y.; Yang, G.; Zhou, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 49765.
- [52] Perez-Gallent, E.; Figueiredo, M.; Katsounaros, I.; Koper, M. T. *Electrochim. Acta* **2017**, 227, 77.
- [53] Xu, Y.-T.; Xie, M.-Y.; Zhong, H.; Cao, Y. *ACS Catal.* **2022**, 12, 8698.
- [54] Wang, Y.; Li, H.; Zhou, W.; Zhang, X.; Zhang, B.; Yu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202202604.
- [55] Aristizábal, A.; Contreras, S.; Barrabés, N.; Llorca, J.; Tichit, D.; Medina, F. *Appl. Catal., B* **2011**, 110, 58.
- [56] Yao, Y.; Zhao, L.; Dai, J.; Wang, J.; Fang, C.; Zhan, G.; Zheng, Q.; Hou, W.; Zhang, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202208215.
- [57] Yin, H.; Peng, Y.; Li, J. *Environ. Sci. Technol.* **2023**, 57, 3134.
- [58] Liu, H.; Lang, X.; Zhu, C.; Timoshenko, J.; Bai, L.; Guijarro, N.; Yin, H.; Peng, Y.; Li, J.; Liu, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202202556.
- [59] Dima, G. E.; Voors, A. D.; Koper, M. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 554, 15.
- [60] Guo, H.; Li, M.; Yang, Y.; Luo, R.; Liu, W.; Zhang, F.; Tang, C.; Yang, G.; Zhou, Y. *Small* **2023**, 19, 2207743.
- [61] Jr, D. B.; Gewirth, A. A. *Nano Energy* **2016**, 29, 457.
- [62] Lim, J.; Liu, C.-Y.; Park, J.; Liu, Y.-H.; Senftle, T. P.; Lee, S. W.; Hatzell, M. C. *ACS Catal.* **2021**, 11, 7568.
- [63] Chen, K.; Ma, Z.; Li, X.; Kang, J.; Ma, D.; Chu, K. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 33, 2209890.
- [64] Zhang, Z.; Xu, Y.; Shi, W.; Wang, W.; Zhang, R.; Bao, X.; Zhang, B.; Li, L.; Cui, F. *Chem. Eng. J.* **2016**, 290, 201.
- [65] Zhu, J. Y.; Xue, Q.; Xue, Y. Y.; Ding, Y.; Li, F. M.; Jin, P.; Chen, P.; Chen, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 14064.
- [66] Fu, X.; Zhao, X.; Hu, X.; He, K.; Yu, Y.; Li, T.; Tu, Q.; Qian, X.; Yue, Q.; Wasielewski, M. R.; Kang, Y. *Appl. Mater. Today* **2020**, 19, 100620.
- [67] Xue, Y.; Yu, Q.; Ma, Q.; Chen, Y.; Zhang, C.; Teng, W.; Fan, J.; Zhang, W. X. *Environ. Sci. Technol.* **2022**, 56, 14797.
- [68] Wu, Z. Y.; Karamad, M.; Yong, X.; Huang, Q.; Cullen, D. A.; Zhu, P.; Xia, C.; Xiao, Q.; Shakouri, M.; Chen, F. Y.; Kim, J. Y. T.; Xia, Y.; Heck, K.; Hu, Y.; Wong, M. S.; Li, Q.; Gates, I.; Siahrostami, S.; Wang, H. *Nat. Commun.* **2021**, 12, 2870.
- [69] Li, Y.; Ma, J.; Wu, Z. *Environ. Sci. Technol.* **2022**, 56, 8673.
- [70] Deng, X.; Yang, Y.; Wang, L.; Fu, X.; Luo, J. *Adv. Sci.* **2021**, 8, 2004523.
- [71] Zheng, W. X.; Zhu, L. Y.; Yan, Z.; Lin, Z. C.; Lei, Z. C.; Zhang, Y. F.; Xu, H. L.; Dang, Z.; Wei, C. H.; Feng, C. H. *Environ. Sci. Technol.* **2021**, 55, 13231.
- [72] Soltermann, F.; Abegglen, C.; Tschui, M.; Stahel, S.; Gunten, U. V. *Water Res.* **2017**, 116, 76.
- [73] Li, A. Z.; Mao, R.; Zhao, X. *Chin. Sci. China: Chem.* **2014**, 10, 7 (in Chinese). (李昂臻, 冒冉, 赵旭, 中国科学: 化学, **2014**, 10, 7.)
- [74] Richardson, S. D.; Plewa, M. J.; Wagner, E. D.; Schoeny, R.; Demarini, D. M. *Mutat. Res., Rev. Mutat. Res.* **2007**, 636, 178.
- [75] Lu, Z.; Yang, Q.; Hu, T. *Chem. Eng. J.* **2022**, 446, 137356.
- [76] Liang, D.; Qin, L.; Cui, H.; Tang, R.; Hui, X.; Xie, X.; Zhai, J. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 8471.
- [77] Zhao, X.; Liu, H.; Li, A.; Shen, Y.; Qu, J. *Electrochim. Acta* **2012**, 62, 181.
- [78] Townshend, A. *Anal. Chim. Acta* **1987**, 198, 333.
- [79] Mao, R.; Yan, L.; Zhao, X.; Djellabi, R.; Wang, K.; Hu, K.; Zhu, H. *Chem. Eng. J.* **2022**, 429, 132139.
- [80] Kishimoto, N.; Matsuda, N. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 2054.
- [81] Zhou, D.; Ding, L.; Cui, H.; An, H.; Zhai, J.; Li, Q. *Chem. Eng. J.* **2012**, 200~202, 32.
- [82] Cuentas-Gallegos, A. K.; Miranda-Hernández, M.; Vargas-Ocampo, A. *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 4378.
- [83] Mao, R.; Zhao, X.; Lan, H.; Liu, H.; Qu, J. *Appl. Catal., B* **2014**, 160~161, 179.
- [84] Yao, F.; Yang, Q.; Yan, M.; Li, X.; Li, X. *J. Hazard. Mater.* **2019**, 386, 121651.
- [85] Lan, H.; Mao, R.; Tong, Y.; Liu, Y.; Liu, H.; An, X.; Liu, R. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, 50, 11872.
- [86] Conner, W. C.; Falconer, J. L. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 123.
- [87] Nutt, M.; Hughes, J.; Wong, M. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 1346.
- [88] Figueras, C. F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 173, 117.
- [89] Witonska, I. A.; Walock, M. J.; Dziugan, P.; Karski, S.; Stanishevsky, A. V. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 273, 330.
- [90] Zhou, Y.; Zhang, G.; Ji, Q.; Zhang, W.; Zhang, J.; Liu, H.; Qu, J. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, 53, 11383.
- [91] Yao, Q.; Zhou, X.; Xiao, S.; Chen, J.; Zhang, Y. *Water Res.* **2019**, 165, 114930.
- [92] Gao, J. N.; Jiang, B.; Ni, C. C.; Qi, Y. F.; Zhang, Y. Q.; Oturan, N.; Oturan, M. A. *Appl. Catal., B* **2019**, 254, 391.
- [93] Cao, F.; Jaunat, J.; Sturchio, N.; Cances, B.; Morvan, X.; Devos, A.; Barbin, V.; Ollivier, P. *Sci. Total Environ.* **2019**, 661, 737.
- [94] Li, H.; Zhou, L.; Lin, H.; Zhang, W.; Xia, S. *Sci. Total Environ.* **2019**, 694, 133564.
- [95] Fang, Q. L.; Chen, B. L. *Chin. J. Environ. Eng.* **2011**, 31, 1569 (in Chinese). (方齐乐, 陈宝梁, 环境科学学报, **2011**, 31, 1569.)
- [96] Ren, C.; Yang, P.; Sun, J.; Bi, E. Y.; Gao, J.; Palmer, J.; Zhu, M.; Wu, Y.; Liu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 7891.
- [97] Scheytt, T. J.; Freywald, J.; Ptacek, C. J. *Grundwasser* **2011**, 16, 37.
- [98] Greer, M. A.; Goodman, G.; Pleus, R. C.; Greer, S. E. *Environ. Health Perspect.* **2005**, 113, A 732.
- [99] Cartier, T.; Baert, A.; Cabillie, P. J.; Casellas, C.; Joyeux, M. *Environnement, Risques & Santé* **2012**, 11, 316.
- [100] Yang, Q.; Yao, F.; Zhong, Y.; Wang, D.; Chen, F.; Sun, J.; Hua, S.; Li, S.; Li, X.; Zeng, G. *Chem. Eng. J.* **2016**, 306, 1081.
- [101] Wasberg, M.; Horányi, G. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 381, 151.
- [102] Láng, G. G.; Horányi, G. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 552, 197.
- [103] Láng, G. G.; Sas, N. S.; Ujvári, M.; Horányi, G. *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 7436.
- [104] Mahmudov, R.; Shu, Y.; Rykov, S.; Chen, J.; Huang, C. P. *Appl. Catal., B* **2008**, 81, 78.
- [105] Rusanova, M. Y.; PolasKova, P.; Muzika, M.; Fawcett, W. R. *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 3097.
- [106] Wang, D.; Huang, C.; Chen, J.; Lin, H.; Shah, S. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, 58, 129.
- [107] Wang, D. M.; Lin, H. Y.; Shah, S. I.; Ni, C. Y.; Huang, C. P. *Sep. Purif. Technol.* **2009**, 67, 127.
- [108] Hurley, K. D.; Shapley, J. R. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 2044.
- [109] Wang, P.-Y.; Chen, C.-L.; Huang, C. P. *J. Environ. Eng.* **2019**, 145, 04019046.
- [110] Xu, B.; Zhai, Y.; Chen, W.; Wang, B.; Wang, T.; Zhang, C.; Li, C.; Zeng, G. *Chem. Eng. J.* **2018**, 348, 765.
- [111] Wang, D. M.; Lin, H. Y.; Shah, S. I.; Ni, C. Y.; Huang, C. P. *Sep. Purif. Technol.* **2009**, 67, 127.
- [112] Láng, G. G.; Sas, N. S.; Ujvári, M.; Horányi, G. *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 7436.
- [113] Kim, Y.-N.; Lee, Y.-C.; Choi, M. *Carbon* **2013**, 65, 315.
- [114] Ge, L.; Rabiee, H.; Li, M. *Chem* **2022**, 8, 663.
- [115] Ma, J.; Wei, W.; Qin, G.; Xiao, T.; Tang, W.; Zhao, S.; Jiang, L.; Liu, S. *Water Res.* **2022**, 208, 117862.
- [116] Misal, S. N.; Lin, M. H.; Mehraeen, S.; Chaplin, B. P. *J. Hazard. Mater.* **2022**, 384, 121420.

- [117] Almassi, S.; Ren, C.; Liu, J.; Chaplin, B. P. *Environ. Sci. Technol.* **2022**, *56*, 3267.
- [118] Seibert, D.; Zorzo, C. F.; Borba, F. H.; De Souza, R. M.; Quesada, H. B.; Bergamasco, R.; Baptista, A. T.; Inticher, J. J. *Sci. Total Environ.* **2020**, *748*, 141527.
- [119] Zhang, Y.; Guo, L.; Tao, L.; Lu, Y.; Wang, S. *Small Methods* **2018**, *3*, 1800406.
- [120] Hu, X.; Hu, G.; Li, X.; Zhao, X.; Zhou, Y.; Hu, J.; Zhang, H. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *584*, 152556.
- [121] Meng, N.; Huang, Y.; Liu, Y.; Yu, Y.; Zhang, B. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, *2*, 100378.
- [122] Qin, J.; Liu, N.; Chen, L.; Wu, K.; Zhao, Q.; Liu, B.; Ye, Z. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 15869.
- [123] Pei, S.; Shi, H.; Zhang, J.; Wang, S.; Ren, N.; You, S. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *419*, 126434.

(Zhao, C.)