

精细化工[®]

FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



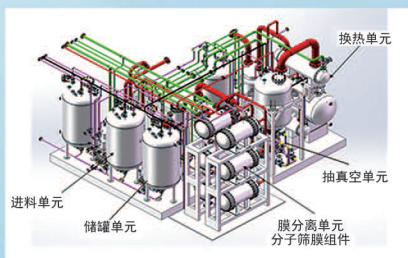
扫描二维码关注我们

《精细化工[®]》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

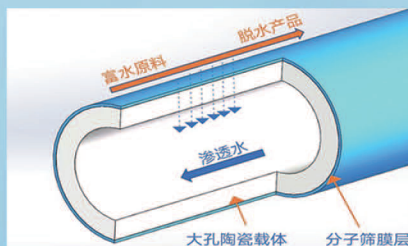


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

铜基材料电催化还原硝酸盐制氨研究进展

董亚男¹, 赵长盛^{1*}, 陈庆锋², 刘伟¹, 谭宇¹, 刘绪振¹

[1. 齐鲁工业大学(山东省科学院)山东省分析测试中心, 山东 济南 250014; 2. 山东师范大学环境与地理学院, 山东 济南 250358]

摘要: 人类工农业活动导致环境中硝酸盐浓度升高, 利用电催化技术将硝酸盐还原合成氨(NO_3RA)符合“双碳”政策, 可达到去除硝酸盐污染和制备氨(NH_3)的双重目的。该文综述了铜(Cu)基材料电催化硝酸盐还原的反应机理, 从反应机理角度分析了不同Cu基催化材料优势性能的起源。围绕Cu单原子、单金属Cu、Cu基金属、Cu基氧化物和Cu基金属有机框架材料的大量研究实例, 对不同Cu基催化材料催化 NO_3RA 反应的性能进行归纳总结。通过对Cu基材料催化 NO_3RA 反应影响因素的分析, 针对目前存在的问题展开探讨, 以期对未来Cu基催化剂电催化 NO_3RA 反应的开发与实际应用提供参考。

关键词: 电化学还原; 硝酸盐; 铜基催化剂; 合成氨; 影响因素

中图分类号: TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2024)04-0761-11

Advances in electrocatalytic reduction of nitrate to ammonia over copper-based catalysts

DONG Ya'nan¹, ZHAO Changsheng^{1*}, CHEN Qingfeng², LIU Wei¹, TAN Yu¹, LIU Xuzhen¹

[1. Shandong Provincial Analysis and Test Center, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, Shandong, China; 2. School of Environment and Geography, Shandong Normal University, Jinan 250358, Shandong, China]

Abstract: Nitrate concentration in the environment has been increasing due to human industrial and agricultural activities, and electrocatalytic technology for reduction of nitrate to ammonia is in line with the "two-carbon" policy, achieving the dual purpose of nitrate pollution removal and ammonia preparation. Herein, the reaction mechanism of electrocatalytic nitrate reduction by copper-based materials was reviewed, from which the root for the advantageous properties of different copper-based catalytic materials was analyzed. Meanwhile, the electrocatalytic performance of different copper-based catalytic materials was summarized based on analysis data obtained from a large number of research examples of copper monoatoms, monometallic copper, copper-based alloys, copper-based oxides and copper-metal organic frameworks. The influencing factors on nitrate reduction catalyzed by copper-based materials were discussed and the existing problems were pointed out to provide reference for future development and practical applications.

Key words: electrochemical reduction; nitrate; copper-based catalysts; synthetic ammonia; influence factors

硝酸盐(NO_3^-)是氮循环的重要组成部分之一^[1], 工业废水和生活污水排放、农业氮肥过度使用、固体废物及垃圾渗滤液渗漏等人类工农业活动导致 NO_3^- 在环境中大量累积^[1-6]。 NO_3^- 具有高迁移性和高

溶解度, 且不易从废水中分离, 高浓度的 NO_3^- 会导致水体富营养化、酸雨等环境问题^[7]。此外, NO_3^- 被人体摄入后转化为 NO_2^- , 并在肠胃中形成有毒的亚硝基化合物^[8-10], 将导致蓝色婴儿综合征、癌症、

收稿日期: 2023-06-13; 定用日期: 2023-07-31; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230481

基金项目: 国家自然科学基金项目(41877041); 山东省科技型中小企业创新能力提升工程项目(2022TSGC2199); 山东省自然科学基金项目(ZR2022MC204)

作者简介: 董亚男(2000—), 女, 硕士生, E-mail: yanandong2021@163.com。联系人: 赵长盛(1980—), 男, 副研究员, E-mail: zhaochsh1980@163.com。

高血压及先天性缺陷等疾病^[1,7,9-11]。因此,解决污染环境和危害人体健康的高浓度 NO_3^- 问题迫在眉睫。

离子交换、反渗透、光催化、生物反硝化和电催化是常见的 NO_3^- 处理技术。其中,电催化还原 NO_3^- 是一种以电子作催化剂的环境友好型技术^[12],具有选择性高、无二次污染、自动化程度高、安全高效等优点,新兴的电催化反应体系具有传质能力高、运行电流密度低以及低负载下 NO_3^- 还原效果明显的特点^[13-14]。目前,电催化 NO_3^- 还原合成氨 (NO_3RA) 是一种绿色且最具有前景的固氮方式^[15]。氨 (NH_3) 是工业制造和农业肥料中的主要氮来源^[2],其作为高能量密度的无碳储能材料,适用于燃料电池、发动机燃料、液体肥料以及大规模能源运输应用^[16]。传统的 NH_3 合成工艺 (Haber-Bosch 工艺) 每合成 1 t NH_3 大约排放 2.4 t CO_2 ^[17-18],虽然 NH_3 生产效率高,但能耗也高^[19-20]。电催化在低温低压下即可合成 NH_3 ,是应对化石燃料等不可再生能源枯竭的一种零碳排放方案^[21]。 NO_3RA 在解决 NO_3^- 污染的同时也是响应国家的“双碳”政策,硝酸盐电催化合成 NH_3 及 NH_3 的用途如图 1 所示。此外, NH_3 更易从废水中分离,已有的流动耦合装置可对电催化合成的 NH_3 原位收集^[22]。

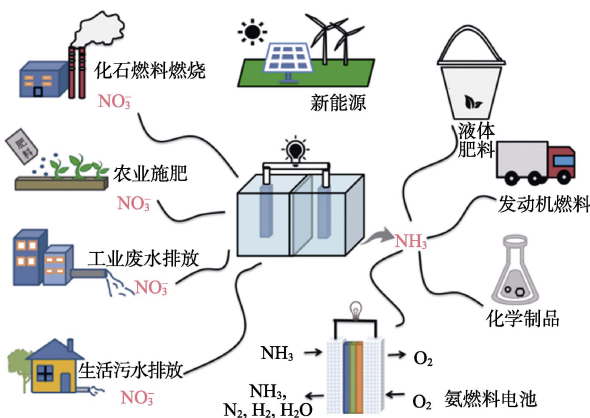


图 1 硝酸盐电催化合成 NH_3 及 NH_3 的用途

Fig. 1 Nitrate electrocatalytic synthesis of ammonia and its usage

在电催化 NO_3RA 的催化材料中,过渡金属铜 (Cu) 表现出良好的 NH_3 选择性和 NO_3^- 转化率。 Cu 单原子周围不同的配位原子有助于增强活性位点的极性, Cu 原子与其他金属原子的协同作用可以促进电荷转移。此外, Cu 析氢反应 (HER) 能力弱、丰度高、价格低廉、导电性强,具有从 $\text{Cu}(0)$ 到 $\text{Cu}(\text{III})$ 的高丰度和可调的氧化态的优点^[23-24]。目前, Cu 基复合材料已被用作 NO_3RA 反应的主催化剂。 Cu 表面的 NO_3RA 活性差异归因于局部配位环境和表面原子的电子态^[25]。本文针对 Cu 基材料电催化 NO_3RA 机理中的 NO_3^- 还原途径展开论述,综述 Cu

基材料 NO_3RA 的研究实例,汇总各 Cu 基催化剂的 NO_3RA 性能。对比 Cu 单原子、 Cu 单金属、 Cu 基合金、 Cu 基氧化物以及 Cu 基金属有机框架 (MOFs) (图 2) 的性能起源、优缺点及其稳定性,进一步探究 Cu 基材料用于 NO_3RA 的影响因素,分析目前 Cu 基催化剂的研究热点及存在的问题,以期为 Cu 基催化剂电催化 NO_3^- 还原的开发与应用提供参考。

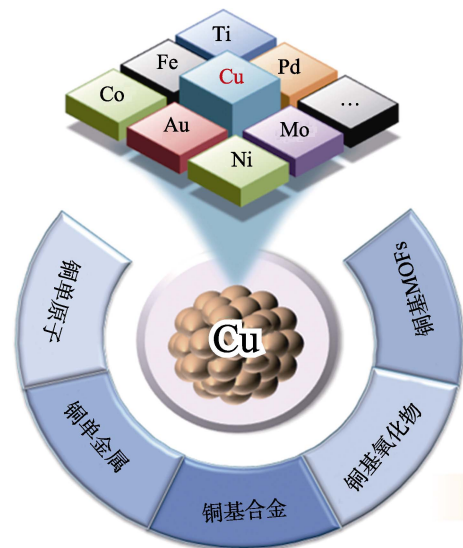


图 2 Cu 基催化剂的种类

Fig. 2 Types of copper-based catalysts

1 Cu 基材料电催化硝酸盐还原机理

NO_3RA 反应过程繁杂^[26-27],剖析反应机理是后续开发高性能催化剂的关键。 $\text{N}=\text{O}$ 键 (204 kJ/mol) 的解离能小于 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键 (941 kJ/mol)^[28], NO_3^- 还原为 NH_3 绕过了难活化的 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键,比 N_2 还原为 NH_3 更具有热力学优势^[29]。 NO_3RA 反应是 N 氧化态从 +5 价到 -3 价的 8 电子转移过程 [式 (1)]^[30],具体反应的中间体包括 $^*\text{NO}_2$ 、 $^*\text{NO}$ 、 $^*\text{NOH}$ 等多种含氮物种^[31]。一种有效的催化剂必须在强吸附 NO_3^- 和适度吸附其他中间体之间取得平衡^[32]。 Cu 未配对的 d 轨道电子与 NO_3^- 最低未被占据的 π^* 轨道相契合^[33],对 NO_3^- 具有较强的吸附力,对 NO_3RA 中间体的结合强度适中,所以 Cu 基催化剂在电催化 NO_3RA 研究中性能良好^[34-35]。JIANG 等^[36]通过模拟生物 NO_3^- 呼吸的 [2+6] 的 8 电子途径,发现 Cu 纳米阵列电催化反应后电解质中可检测出 NO_2^- ,并验证了在 NO_3RA 过程中, NO_3^- 先还原为 NO_2^- 后再生成 NH_3 。通过对 Cu 基材料 NO_3RA 体系的动力学和热力学分析, HU 等^[25]将已经被提出的脱氧和加氢 2 种 NO_3RA 途径结合,提出了第 3 种在热力学和选择性上都具有优势,所有 pH 范围内都有可能的 NO_3RA 途径:

$\text{NO}_3^- \rightarrow * \text{NO}_3 \rightarrow * \text{NO}_2 \rightarrow * \text{NO} \rightarrow * \text{NOH} \rightarrow * \text{NHOH} \rightarrow * \text{NH} \rightarrow * \text{NH}_2 \rightarrow * \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$ [具体见式 (1) ~ (10)], 其中, *代表催化剂表面的活性位点。ZHANG 等^[32]对这一途径进行了详细的解释, NO_3^- 被吸附和放电后形成 $* \text{NO}_3$, 电极对 NO_3^- 强吸附可以降低第一步放电的能垒 [式 (2)]。 $* \text{NO}_3$ 被吸附后氢化可形成 $* \text{NO}_3\text{H}$, $* \text{NO}_3\text{H}$ 被质子攻击后释放水产生 $* \text{NO}_2$, $* \text{NO}_2$ 后续经过氢化和脱氧过程生成 NH_3 。 NO_3RA 机理复杂, 中间产物繁多, 有效氢化和避免 HER 副反应的改进策略具有较高的研究价值^[37], NO_3RA 涉及的反应路径如图 3 所示^[25]。

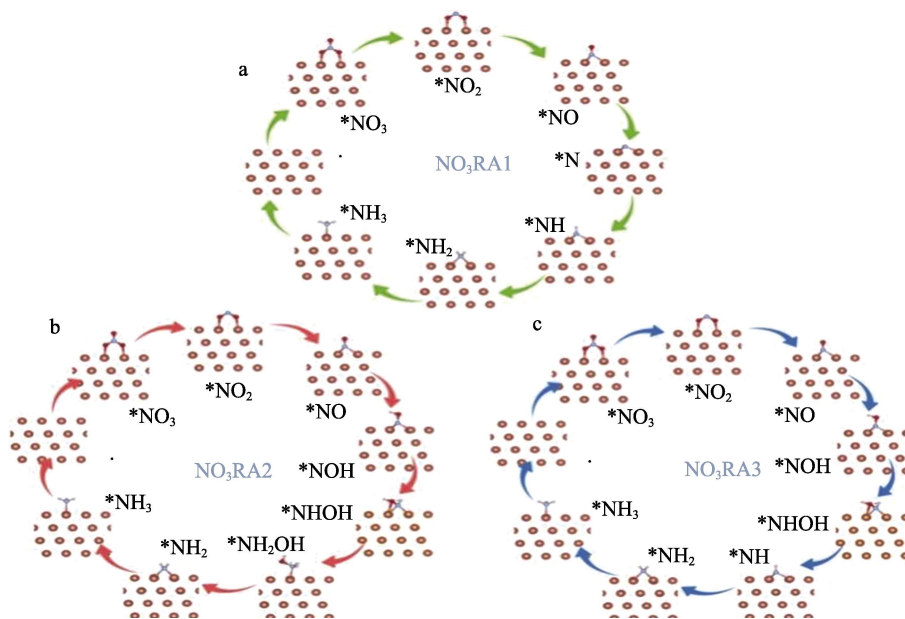
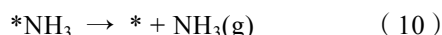
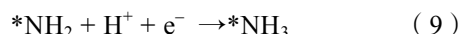
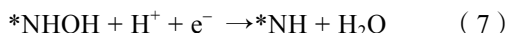
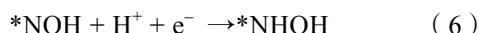
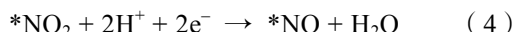
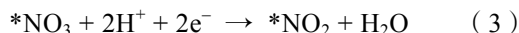
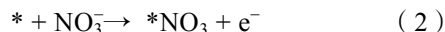


图 3 Cu(111)晶面上的硝酸盐还原途径^[25]

Fig. 3 Nitrate reduction pathway on Cu(111) lattice plane^[25]

2 Cu 基电极材料对硝酸盐还原的研究现状

NO_3RA 催化剂性能关键在于阴极材料的选择^[7], 贵金属 Au、Ag、Pt、Pd、Ru 和过渡金属 Fe、Co、Ni、Cu、Ti、Mo 以及稀土金属 Ce 等^[23,26,38-47]均已被用于 NO_3RA 的研究中。贵金属耐腐蚀、催化活性显著, 但贵金属的高氢亲和力特点使其表面存在氢与含氮物种的竞争性吸附, 而且贵金属普遍传质速率较慢; 过渡金属特殊的原子结构对 NO_3^- 具有强吸附力^[48-50], 其中 Cu 的 HER 活性和零点电荷值都较低, 且 Cu 结构上的特性有利于将 NO_3^- 转化为 NO_2^- ^[33]。此外, Cu 具有高分散性以及高催化活性和选择性^[51], 成本仅为 Co 的 1/5^[52], 针对 NO_3RA 研究的 Cu 基复合材料已成为热点。目前, Cu 基电极材料存在 Cu 过电位较大、中间 NO_2^- 积累、稳定性差、易团聚等缺点^[53], 针对 Cu 基材料的缺点, 可

通过构建单位点 Cu 催化剂、提高催化活性、增加活性位点数量、引入具有氧空位的氧化铜、与其他金属氧化物掺杂来提高 NH_3 的产率^[54]。Cu 基电极表面的 NO_3^- 还原反应高度复杂, Cu 单原子、单金属 Cu、Cu 基合金、Cu 基氧化物和 Cu 金属有机框架等不同 Cu 基催化剂改性策略被提出来, 表 1 详细汇总了不同种类 Cu 基催化剂 NO_3RA 的性能。

2.1 Cu 单原子催化剂电催化硝酸盐还原

2.1.1 不同原子配位的 Cu 单原子催化剂

对称配位的 Cu 原子催化剂表面动力学缓慢, 电解质和电极界面的 NO_3^- 传质速率均会受到抑制^[73]。CHENG 等^[55]采用 O 原子取代 Cu 原子周围 2 个配位 N 原子合成了 Cu-cis-N₂O₂, 顺式配位分裂了 Cu 原子的 3d 轨道并使轨道发生扭曲, 非对称的配位形式增强了活性位点的极性, 降低了 NO_3^- 合成中间体的能垒。

表 1 不同 Cu 基催化剂 NO₃RA 性能
Table 1 Performance of different copper-based catalysts for nitrate reduction of ammonia

| 种类 | 催化剂 | 电极电位 | 处理时长/h | NH ₃ 的产率 | NH ₃ 的选择性/% | NH ₃ 的法拉第效率/% | 硝酸盐转化率/% | 参考文献 |
|-----------|---|-----------------|--------|----------------------------------|------------------------|--------------------------|------------|------|
| Cu 单原子 | Cu- <i>cis</i> -N ₂ O ₂ | -1.60 V vs. RHE | 8 | 27.84 mg/(h·cm ²) | — | >75.00 | 93.19 | [55] |
| | Cu(I)-N ₃ C ₁ | -0.64 V vs. RHE | 6 | 5466 mmol/(h·g _{Cu}) | 81.80 | — | 96.00 | [37] |
| | Cu-N-C | -1.50 V vs. RHE | 3 | 9.23 mg/(h·mg _{cat}) | 94.00 | — | — | [49] |
| | Au/Cu SAA | -0.80 V vs. RHE | 1.5 | 0.193 mmol/(h·cm ²) | 96.48 | 99.69 | 98.32 | [44] |
| | Ni ₁ Cu-SAA | -0.55 V vs. RHE | 1 | 326.7 μmol/(h·cm ²) | — | ~100.00 | — | [48] |
| 单金属 Cu | 岛状 Cu | -0.80 V vs. RHE | 2 | — | 96.60 | 98.28 | 99.14 | [56] |
| | Cu 纳米片 | -0.15 V vs. RHE | 3 | 390.1 μg/(h·mg _{Cu}) | — | 99.70 | — | [57] |
| | B-Cu NWS/CF | -0.49 V vs. RHE | 1 | 0.276 mmol/(h·cm ²) | 96.58 | 94.41 | 100.02 | [58] |
| | IE-Cu-400 | -1.40 V vs. RHE | 3 | — | 92.10±1.01 | — | 97.09±2.87 | [59] |
| | Cu 纳米盘 | -0.50 V vs. RHE | 3 | 2.16 mg/(h·mg _{cat}) | — | 81.10 | — | [60] |
| Cu 基合金 | CFP-Cu ₁ Ni ₁ | -0.22 V vs. RHE | 5 | 180.58 μmol/(h·cm ²) | — | 95.70 | — | [61] |
| | Cu ₅₀ Ni ₅₀ | -0.15 V vs. RHE | 2 | — | — | 99.00±1.00 | — | [34] |
| | Cu ₅ Fe ₅ /OMC | -0.80 V vs. RHE | 16 | 365.9 μg/(h·mg _{cat}) | — | — | >75.00 | [62] |
| | Cu ₇ Ni ₃ /OMC | -0.80 V vs. RHE | 16 | 237.4 μg/(h·mg _{cat}) | — | 78.90(-0.4V) | >70.00 | [62] |
| | Cu ₅ Co ₅ /OMC | -0.80 V vs. RHE | 16 | 282.9 μg/(h·mg _{cat}) | — | 74.20(-0.4V) | 70.00 | [62] |
| | Cu _x Pd _y | -0.30 V vs. RHE | 0.5 | 0.4 mmol/(h·cm ²) | — | >96.00 | — | [63] |
| | Pd/Cu 纳米管 | -0.40 V vs. RHE | 2 | 220.8 μg/(h·mg _{cat}) | — | 62.30 | — | [64] |
| | Pd/Cu | — | 8 | — | — | — | 98.00 | [45] |
| | PdMoCu | -0.60 V vs. RHE | 1 | 250.4 μmol/(h·cm ²) | — | 56.95 | — | [65] |
| Cu 基氧化物 | Cu@Cu ₂ O 纳米线阵列 | -1.20 V vs. SCE | 2 | 576.53 μg/(h·mg _{cat}) | 76.00 | 87.07 | 78.57 | [66] |
| | CuO@PANI | -1.30 V vs. SCE | 2 | 0.213 mmol/(h·cm ²) | 91.38 | 93.88 | 97.16 | [67] |
| | Cu@Cu-CuO | -0.80 V vs. RHE | 0.5 | 3.17 mol/(h·g) | — | 98.70 | 95.50 | [54] |
| | Cu ₂ O-Cu/Ti | -0.50 V vs. RHE | 1.5 | 0.28 mmol/(h·cm ²) | 80.00 | 92.00 | — | [68] |
| Cu 基 MOFs | Ce-UiO-66-Cu | -0.90 V vs. RHE | 2 | 66 μmol/(h·cm ²) | 93.30 | 85.50 | 80.60 | [69] |
| | Cu@Th-BPYDC | 0 V vs. RHE | 1 | 225.3 μmol/(h·cm ²) | — | 94.50 | — | [70] |
| | Cu ₁ Co ₁ HHTP | -0.60 V vs. RHE | 0.5 | 299.9 μmol/(h·cm ²) | — | 96.40 | — | [71] |
| | Cu@CuHHTP | -0.95 V vs. RHE | 2 | 1.84 mg/(h·cm ²) | 96.84 | 67.55 | 85.81 | [72] |

注：“—”表示文献未提及相关内容；NWS 为纳米线阵列；IE 为原位沉积；SAA 为单原子合金；CF 为碳毡；CFP 为碳纤维；OMC 为有序介孔碳；PANI 为聚苯胺；BPYDC 为 2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸盐；HHTP 为六羟基三苯；RHE 和 SCE 分别为标准氢电极和饱和甘汞电极。

Cu-*cis*-N₂O₂ 的 O 侧具有较高的 NO₃ 积累能力，而且 Cu-*cis*-N₂O₂ 的高屏障阻碍了 NO₂ 的释放，Cu-*cis*-N₂O₂ 的 NO₃ 转化率高达 93.19%。除选用 O 取代 N 外，XUE 等^[37]用 C 取代 N，获得了 Cu(I)-N₃C₁，介孔碳的掺杂引入了介孔结构，增加了催化活性位点的密度。分散的 Cu 原子与相邻的活性位点之间具有协同作用，在相邻的 Cu(I) 和 C 的活性位点上，NO₃ 和吸附氢之间可达到吸附平衡，所以 NO₃RA 和 HER 间活性位点的竞争得到缓解。此外，单个 Cu(I) 位点以及 Cu(I)/Cu(II) 位点之间高效加氢和电子转移可以促进 NO₃ 到 NO₂ 的还原过程。Cu(I)-N₃C₁ 活性的增强源于非对称的配位形式和特殊的氧化态。CHEN 等^[49]制备的 Cu-N-C 同样属于碳掺杂，N/Cu 杂原子通过诱导效应优化了活性位点的电子结构，导致 NH₃ 的选择性高达 94.00%。

2.1.2 Cu 单原子合金催化剂

Cu 单原子合金催化剂主要由分离的外源金属原子和 Cu 组成，YIN 等^[44]将 1 个分离的 Au 原子和 4 个 Cu 纳米粒子 (NPs) 配位，制备了 Au/Cu 单原子合金 (Au/Cu SAA)。Au 单原子和相邻的 Cu 原子的协同作用可以阻碍 N—N 偶联，有效抑制双氮物质的形成。同时，Au 单原子可显著降低 Cu(100) 上 NO₃ 的吸附能。Au 和 Cu 之间还存在较强的电子相互作用和电荷转移，沿着 Au—O—N—O—Cu 路径，Au—Cu 键可以促进电子转移到 NO₃ 的配位 O 原子上，加强 NO₂ 到 NO 的脱氧过程。CAI 等^[48]报道了 Ni 单原子与周围 Cu 原子配位，形成的 Ni₁Cu-SAA 合金结构调节了 Ni 3d 和 N 2p 轨道之间的 d 带中心间隙，增加了费米能级以上 N 2p 的能量态。Ni 的 d 带中心低于 Cu，增强了 HNO₂ 中间体与 Ni₁Cu-SAA 的结合，Ni 的加入显著

降低了 NO_3^- 还原合成 NH_3 的过电位, 低电位下 HER 被完全抑制。Ni 和 Cu 之间的强相互作用使 $\text{Ni}_1\text{Cu-SAA}$ 对 NH_3 的选择性和产率均有所提高, $\text{Ni}_1\text{Cu-SAA}$ 的 NH_3 产率比单独 Cu 催化剂的高 10.7 倍。

单原子催化剂 (SACs) 具有最大的原子利用效率, 兼具均相和多相催化剂的优点, 具有良好的选择性和电催化活性^[38], 已经成为催化领域的新前沿。充分暴露的活性位点可增加单原子催化剂的活性, 单原子与周围配位原子之间的强相互作用可抑制 N—N 偶联, 从而抑制双氮产物的形成^[49]。通过调整活性原子的配位环境, 可降低 NO_3RA 中不同步骤的能垒, 提高 NO_3^- 还原的选择性。在不同的配位环境下, 双位点的单原子合金可以促进催化剂扩散, 但单原子合金催化剂的设计和制备以及异原子反应机理的探索仍存在挑战。

2.2 单金属 Cu 电催化硝酸盐还原

密切控制催化颗粒尺寸和形状是实现 Cu 基催化剂最佳活性的必要条件^[59], 纳米 Cu 的形貌和晶面都会对 NO_3^- 的还原产生影响^[74]。WANG 等^[56]利用泡沫 Ni 的大比表面积和丰富的孔隙电沉积 Cu 颗粒, 得到岛状 Cu 颗粒。Cu 颗粒不规则的堆积使催化剂表面和边界存在大量断层和缺陷, 断层可加速电子传递和中间体扩散, 缺陷部位能增加催化剂的活性。岛状 Cu 颗粒中的活性位点是由 CuO 转化来的 Cu_2O , Cu(I) 的存在有效地促进了 *NHOH 向 * NH_2OH 的转化并抑制了 HER。Cu 氧化价态对 NO_3RA 具有促进作用; 此外, Cu 切面也是提升 NO_3RA 性能的关键。FU 等^[57]合成了三角态的 Cu 纳米片, 其表面被 Cu(111) 覆盖。Cu 纳米片催化 NO_3RA 反应速率是普通 Cu 箔的 400 倍、Cu 纳米块的 3.1 倍、Cu 纳米颗粒的 1.7 倍, 4 种形貌的 Cu 将 NO_3^- 还原为 NO_2^- 的电流密度大小为: Cu 纳米片 > Cu 纳米颗粒 > Cu 纳米块 ≈ Cu 箔, Cu 纳米片 NO_3RA 性能的提升来源于 Cu(111) 的覆盖。HONG 等^[59]经原位电沉积和退火工艺制备了小粒径的 Cu 纳米颗粒 (IE-Cu-400, 其中 400 代表退火温度为 400 °C), CuO(111) 能提升 IE-Cu-400 的电催化 NO_3^- 还原性能。经过 NO_3^- 还原后, 得到 CuO(111)、Cu(111) 以及高密度的晶界, 推测是 CuO(111) 还原后产生了晶界。IE-Cu-400 活性来源于小尺寸 Cu 纳米颗粒和高氧化态 Cu, 纳米颗粒的氧化增加了 IE-Cu-400 表面的粗糙度和比表面积, 较小的纳米颗粒以及固有的缺陷可增强 IE-Cu-400 对中间体的吸附。在 Cu 纳米片和 Cu 纳米颗粒的研究基础上, WU 等^[60]为寻求均匀 Cu 纳米结构设计了 Cu 纳米盘。在 NO_3RA 过程中, Cu 纳米盘的表面出现了脱氧化现象。氧气和十六烷胺可控制 Cu(111) 切面的生长, 脱氧化后的表面得到重建。Cu 纳米盘上 NO_3^- 的吸附效果比 NO_2^- 的吸附效果

好, Cu(111) 表面 N 原子和 O 原子之间具有强相互作用。表面 O 原子被完全去除后, Cu(111) 表面会形成三原子团簇, 重建表面的 NO_3RA 性能得到提升。非金属元素与 Cu 纳米线掺杂可形成空的 3d 轨道, GOU 等^[58]制备了 B 掺杂的 Cu 纳米线列 (B-CuNWs/CF), 空的 B 2p 轨道可以接受 Cu 三维轨道上的电子诱导, 形成空的 Cu 3d 轨道。B 的掺入使 NO_3^- 与 Cu 活性位点之间的相互作用显著增加, 降低了 NO_3RA 过程中 *NO 加氢转化为 *NOH 的反应能垒, 并有效抑制了 HER 的活性。掺杂 B 增强了羟基自由基的表面吸附, CuNWs/CF 的氧化得到显著抑制, 有利于 CuNWs 表面活性位点的暴露。纳米线阵列结构可以促进反应物、中间产物和产物在电极表面的快速运输和扩散^[36]。

不同的单金属 Cu 形态由于纳米颗粒的尺寸、Cu 的氧化态、活性位点密度、电化学表面积、电子传递速率等因素, 呈现出不同的 NO_3RA 性能, 通过不断构建不同的 Cu 纳米结构, 调整 Cu 的电子结构、优化中间体的吸附能量、引入异元素或异结构, 或设计活性和功能组件以构建串联催化, 都是提升 Cu 基催化剂 NO_3^- 还原性能的策略^[34,54,75], 关键点在于实现增加活性位点、得到特殊的 Cu 氧化态、暴露高活性的 Cu(111) 面。

2.3 Cu 基合金电催化硝酸盐还原

Ni 具有与 Cu 相似的性质, Ni 可以和 Cu 形成均相单相合金, Ni 和 Cu 合金化会使半波电位发生正位移, 催化剂的 NO_3RA 性能得到提升。ZHANG 等^[61]得到了均匀分布在碳纤维上的单相 Cu_1Ni_1 双金属合金 (CFP-Cu₁Ni₁), CFP-Cu₁Ni₁ 在 NO_3RA 过程中未发生相分离且稳定存在。Cu 与 Ni 合金化导致 Cu 的 d 带中心向费米能级上移, Cu 的存在增强了 Ni 活性位点对 NO_3^- 的吸附^[50]。与纯 Cu 相比, Cu 与 Ni 间的强相互作用增强了 NO_3^- 和中间体的吸附, Cu_1Ni_1 合金上的中间体更易接受电子, Cu_1Ni_1 表面的电荷转移得到促进。同样, WANG 等^[34]发现, 当 Ni 被加入时, Cu 的晶格间距会减小, Ni 2p 电子的再分配导致 Cu 3d 带中心向费米能级正偏移。当 $n(\text{Ni}) : n(\text{Cu}) > 1 : 1$ 时会出现沉积 Ni 阻塞 Cu 位点的现象, 用 Ni 取代 50% 的 Cu 得到 $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$, 吸附氢和 NO_3^- 的吸附能得到调整, 中间体吸附达到最佳值。Cu 和 Pd 均具有催化 NO_3^- 合成 NH_3 的活性, Cu-Pd 合金材料具有双功能特性: Cu 对 NO_3^- 的强吸附及 Pd 温和的加氢能力^[76], 导致吸附氢在 Pd(111) 表面的吸附较强, NO_3^- 倾向吸附在 Cu(111) 表面^[45,64]。WANG 等^[63]制备了在宽泛 pH 和 NO_3^- 浓度范围内可抑制 HER 的 Cu_xPd_y 合金。Cu-Pd 界面可以作为 NO_x 和吸附氢的吸附位点, Cu 对吸附氢的吸附弱, 而

Pd 对吸附氢的吸附强度适中,可提供充足的吸附氢维持 NO₂ 的深度氢化。在宽泛的 pH 范围 (1~14) 内, Cu_xPd_y 生成 NH₃ 的法拉第效率均超过 96.00%。Pd 与 Cu 合金后具有氢还原反应,可缓解 Cu 的腐蚀钝化问题,延缓酸性条件下 Pd 快速氧化为 PdO。Pd/Cu 之间的协同效应可有效地提高催化剂的 NO₃RA 性能。2 种金属相掺杂的比例也会影响合金催化剂的性质,适中的原子比是改变晶体结构和催化性能的关键。ZHAO 等^[62]合成了 9 种 CuM 双金属催化剂 [n(Cu):n(M)为 7:3、5:5 或 3:7; M 为 Fe、Co 或 Ni], 晶格间距及掺杂量是 Cu 和 M 组分之间产生协同作用的关键。双金属较强的协同作用可降低 NO₃RA 的能垒,促进 NH₃ 的合成,表 1 中列举了 9 种 CuM 催化剂中性能最佳的 3 种。其中, Fe 在高电位下对 NO₃RA 中间体具有较强的吸附作用, Cu₅Fe₃/OMC 的 NH₃ 产率最高。协同作用可以加速电荷转移和增加额外的活性位点^[77], 三金属催化剂的大比表面积可提供更多的吸附位点。TONG 等^[65]将 Cu 与 PdMo 掺杂合成了富含缺陷的 PdMoCu 三金属催化剂,较大的比表面积、暴露的高活性位点和 3 种元素之间的协同作用,使 PdMoCu 表现出高 NO₃RA 催化活性和高稳定性。掺入 Cu 的 PdMoCu 晶格间距减小, Cu 原子增加了催化剂活性位点的数量并加速了电荷转移。

纯 Cu 电极容易自发氧化溶解,竞争性吸附会引起电极表面中毒,导致电催化活性降低。适当的金属元素掺杂可以调整 Cu 基材料的电子结构,产生更多的活性位点,提高催化剂的 NO₃还原活性^[40,65,78]。由析氢金属和析氧金属组成的双金属催化剂比单金属催化剂的性能更优越^[21], Cu 与第二金属结合形成合金,两个原子间的协同效应可促进 NO₃的 N—O 键断裂,提高 NO₃还原的性能^[30]。双金属合金可以利用协同效应改善纯 Cu 电极氧化溶解和中毒的缺陷,调节对 NO₃的吸附能^[78], *d* 带中心位置和诱导吸附性能对 NO₃RA 活性和选择性具有重要的作用。在不发生相分离的情况下,元素的固有性质和合金化方法是形成单相合金的关键。此外,合金具有较高的耐腐蚀性和稳定性,通过调整合金的组成和结构,可以进一步提高合金的 NO₃RA 性能。

2.4 Cu 基氧化物电催化硝酸盐还原

在各种纳米结构中,一维纳米线阵列具有丰富、暴露的活性位点和高效的电荷转移^[66],而 CuO 纳米线阵列 (NWs) 是 NO₃RA 反应的高效催化剂^[35]。REN 等^[66]制备了具有修饰表面性能和电子结构的 Cu@Cu₂₊₁O 纳米线阵列 (Cu@Cu₂₊₁ONWs), 其内部金属 Cu 具有高效的电子传输能力,而外部凹凸 Cu₂₊₁O 层则具有丰富的催化活性位点。Cu/Cu₂₊₁O

之间的界面效应和电子相互作用可以调节 Cu *d* 带中心,并调节 NO₃RA 过程中间体的吸附能。Cu 可以加快诱导形成 NO₂, 加速速率决定步骤的反应速率和最终产物 NH₃ 的生成。利用有机分子或聚合物对电催化剂进行表面改性,已成为提高催化剂活性的有效途径^[79-80]。XU 等^[67]采用 PANI 修饰 CuO 纳米线阵列 (CuO@PANI), 具有高导电性的 PANI 可以赋予 CuO 表面丰富的催化活性位点。在 NO₃RA 过程中, CuO 被原位电化学还原为 Cu/Cu₂₊₁O 异相结构, Cu₂₊₁O 位点可激活并还原 NO₃, Cu 位点可促进 PANI 捕获的 H⁺还原为吸附氢。CuO 和 PANI 的协同作用可以有效地促进 NO₃富集、吸附氢积累, Cu/CuO_x 界面上的电子转移有利于反应中间体的形成^[35]。ZHAO 等^[54]制备了具有 Cu-CuO 异质结构的 Cu 立方体 (Cu@Cu-CuO)。由于暴露在空气中, Cu 表面层将部分氧化成 Cu(111)-CuO(111)的异质结构层, Cu(111)晶面可有效抑制 HER 反应,显著提升 NH₃ 的选择性^[81]。与纯 Cu 和 CuO 相比, Cu@Cu-CuO 的电化学表面积最小,但 Cu-CuO 异质结构比纯 Cu 更有利于 NO₃RA, Cu-CuO 异质结构更有利于最终 NH₃ 的脱附, NH₃ 的产率为 3.17 mol/(h·g)、法拉第效率高达 98.70%; 其对 NO₃ 初始质量浓度为 18.12 mg/L 的河水样处理 12 h 后, NO₃的转化率高达 95.50%, 处理后水样中 NO₃ 的浓度低于世界卫生组织和《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定的饮用水中 NO₃的最大残留量。Cu 基氧化物与过渡金属 Ti 结合可以产生协同作用, CHAVEZ 等^[68]将 Cu₂O-Cu 纳米颗粒镀在 Ti 箔上,制备了 Cu₂O-Cu/Ti 电极。纯 Ti 电极的 NO₃ 还原活性低但具有高的 NH₃ 选择性,这种特性使 Ti 成为 Cu 基等 NO₃RA 催化材料的优良活性载体。Cu₂O-Cu/Ti 使 NO₃RA 的动力学性能得到了改善,对 NO₃浓度和 pH 表现出高敏感。当 Cu₂O-Cu/Ti 表面部分 Cu 被氧化为 Cu⁺时, Cu⁺的活性优势、Cu 和 Ti 之间的协同作用以及 Cu 特殊的结构优势,可增加 Cu₂O-Cu/Ti 催化 NO₃RA 的速率和 NH₃ 的选择性。

电化学重建经常用于创建 Cu 纳米结构表面,特别是 Cu 及其氧化物的纳米结构表面^[23]。Cu 基氧化物具有可控的 Cu 氧化态, Cu 在电催化过程中会发生相变,形成不同成分的 Cu 金属氧化物,不同价态的 Cu 物种经过氧化还原可得到具有双功能、双价态的 Cu 活性位点。具有氧空位的 CuO 的反应活性比完美的 CuO 更强,合成 NH₃ 的活性更强^[82]。Cu 基氧化物通过部分氧化,可实现金属-氧化物界面工程,金属与金属氧化物之间具有强界面和电子相互作用,可以有效地提高 Cu 基催化剂的 NO₃RA 性能。

2.5 Cu基MOFs电催化硝酸盐还原

MOFs的合成后修饰策略可以通过结合附加功能、交联和金属配位重建来实现。如果重建的金属离子作为MOFs的连接节点,通常会导致主体框架崩溃、性能降低或部分MOFs结构被破坏^[83]。XU等^[69]制备了由单原子Cu预催化剂和Ce-UiO-66原位重建的主-客体超小Cu纳米催化剂(Ce-UiO-66-Cu)。Ce-UiO-66-Cu中的Cu原子不具有连接节点的作用,不会导致主体框架崩溃,这种限制支撑作用使Cu纳米团簇在聚集过程中会造成局部缺陷,但不会破坏整体框架结构;Ce-UiO-66的约束效应以及主-客体相互作用使Cu纳米团簇尺寸均匀,其真正的催化位点是Cu纳米团簇。Ce-UiO-66-Cu具有超高的NO₃还原活性,比报道的Cu基NO₃RA催化剂活性高3.3倍^[34]。不饱和配位环境下的单金属位点可以显著提高不同反应的催化活性,具有开放金属位点的MOFs与NH₃、CO、和CO₂等分子表现出强烈的相互吸附作用,设计MOFs支撑的单开放位点Cu基催化剂,可以有效提高NO₃的还原性能。Th基MOFs具有高结晶度和明确的结构,GAO等^[70]合成了Th-MOFs支撑的单位点Cu材料(Cu@Th-BPYDC),其具有高密度均匀分布的单开放位点Cu,Cu位点的不饱和配位可以提高Cu@Th-BPYDC的NO₃RA催化活性。高密度单位点的Cu掺入后由于价间的电荷转移和带隙重叠,电导率显著增加约5个数量级。Cu@Th-BPYDC具有高稳定性,在具有良好的NO₃还原效果的同时具有较强的储NH₃能力。

六羟基三苯(HHTP)常被用作有机物的起始材料,ZHU等^[72]以CuHHTP为自我牺牲模板,将部分CuHHTP原位还原为Cu纳米团簇,Cu团簇被均匀地限制在CuHHTP介孔中,形成Cu@CuHHTP。部分Cu²⁺物种被还原为Cu活性位点,Cu的3d轨道可同时得失电子,Cu(111)表面电荷转移呈现出

“接受-捐赠”机制。Cu的高d带中心和“接受-捐赠”机制有利于NO₃RA中含氮物种在Cu(111)上的吸附,产物中未检测到联氨,表明Cu@CuHHTP对NH₃具有较高的选择性。CuHHTP具有 π -d完全共轭的二维扩展刚性平面结构,导电MOFs(cMOFs)结构可控,将金属原子引入cMOFs结构可实现双金属cMOFs结构。LIU等^[71]合成了CuHHTP cMOFs后用Co取代部分Cu,得到双金属Cu_xCo_yHHTP cMOFs,其具有大量的Cu单金属位点、良好的电导率和有序的多孔结构,有利于增加NO₃RA过程中Cu_xCo_yHHTP对中间体的吸附和反应电荷的转移。由于Cu/Co的协同作用,Cu_xCo_yHHTP cMOFs显示出优越的NO₃RA性能。当n(Co):n(Cu)=1:1时,Cu₁Co₁HHTP对合成NH₃的电催化活性最好,Co原子取代了Cu₁Co₁HHTP结构中的Cu²⁺位点,而活性位点Cu原子的密度随着Co的增加而增加。

开发高活性、低成本NO₃还原的新型非贵金属电催化剂具有重要的意义^[71]。载体的大比表面积和丰富的多孔结构可以增加Cu粒子的NO₃RA性能,具有开放晶体结构、可调的孔隙度的MOFs是一种良好的载体。合理调节MOFs的微环境可以提高NO₃的传质速率、促进电子转移、增加催化位点的活性,使Cu基MOFs具有优异的活性和选择性^[84]。此外,MOFs稳定性良好的主体框架可以发挥双重功能,在作为Cu纳米团簇支撑的同时可阻碍Cu纳米团簇的过度聚集,受MOFs限制的金属种类与Cu基MOFs结合,有望增加催化活性^[85-86]。通过修改MOFs的结构和组成来开发催化位点,在具有优异电催化性能的高导电衬底上原位生长超薄MOFs纳米片阵列,也是未来的研究方向^[84]。

表2对不同Cu基催化剂的性能起源、优缺点、稳定性进行分析,以便更直观了解和对比不同种类的Cu基催化剂。

表2 不同种类Cu基催化剂的对比
Table 2 Comparison of different types of copper-based catalysts

| 催化剂种类 | 性能起源 | 优点 | 缺点 | 结构稳定性 |
|---------|-------------------------------------|----------------------|----------------------------------|---------------|
| Cu单原子 | Cu原子与相邻的活性位点之间的协同作用,非对称的配位形式和特殊的氧化态 | 原子利用效率高,可抑制N—N偶联 | 单原子及合金催化剂的设计和制备存在挑战,异原子的催化机理尚不明确 | 不稳定,易被氧化 |
| 单金属Cu | 纳米Cu的形貌和晶面 | 成本低,研究成熟 | 纯Cu电极会自发氧化溶解和吸附氢中毒 | 不稳定,易被氧化 |
| Cu基合金 | 金属之间的协同效应,d带中心向费米能级正偏移 | 稳定性高,耐腐蚀 | 易团聚,合适的掺杂量和掺杂元素有待研究 | 稳定,结构不易破坏 |
| Cu基氧化物 | 金属与金属氧化物之间具有强界面和电子相互作用 | 较稳定,可形成双功能双价态Cu活性位点 | 受pH影响大,价态比例不确定 | 稳定,结构不易破坏 |
| Cu基MOFs | MOFs开放的晶体结构、可调的孔隙度,Cu纳米团簇 | MOFs结构具有特殊性、均匀性和可设计性 | 成本高,Cu基MOFs种类有待开发 | 不稳定,重建构架易发生崩溃 |

3 Cu 基材料电催化硝酸盐还原的影响因素

电化学 NO_3^- 还原的动力学和选择性受电解池结构、电极电位、电流密度、pH、 NO_3^- 浓度、共存离子以及电极材料的影响^[2]。影响电催化 NO_3^- 还原效率的关键是阴极材料和电流密度，溶液 pH 随反应时间的增加而升高，初始 pH 变化对 NO_3^- 还原效率的影响较小，而应用电极电位、共存离子、电解池结构等因素主要影响产物的选择性^[8]。初始 NO_3^- 浓度不同的废水可以通过调节电流密度获得较好的 NO_3^- 去除率，氯水解过程形成的氯活性物质会间接氧化 NH_4^+ ，通过改变较低浓度下的电极电位和电解池结构来提高 NH_3 的选择性。在处理实际废水时应充分考虑废水中的离子种类、有机污染物和固体沉积物等复杂成分，特殊情况可对废水预处理。Cu 基材料电催化还原 NO_3^- 废水在未来重建氮循环方面具有广泛的应用前景，本章对影响 Cu 基催化剂的因素进行分析。

3.1 单双室电解池

单室电解池和双室电解池是最常见的 2 种电催化电解池类型。单室电解池是阴极和阳极在同一电解质环境中共存的电解池，离子转移快速且不受限制；双室电解池的阴极和阳极通常是由离子交换膜分开而形成 2 个单室，离子转移受限于离子交换膜的类型。阳离子交换膜可防止阴极产生的 NO_2^- 与阳极接触产生 NO_3^- ，可防止 NH_4^+ 从阴极转移到阳极时由于浓度梯度被氧化^[8]。双室电解池对 NO_3^- 的去除率高^[87]，当 NO_3^- 质量浓度低于 200 mg/L 时，使用双室电解池对 N_2 的选择性更高。HONG 等^[59]发现，对于 IE-Cu-400 使用双室电解池比单室电解池获得 NO_3^- 还原性能更高，双室电解池可以减少阳极的干扰。

3.2 电极电位和电流密度

电极电位和电流密度是影响电化学 NO_3^- 还原速率的重要因素。 NO_3^- 还原反应通常发生在过电位存在时，过电位是指超出还原半反应发生热力学所需的电势电位^[2]。高电流密度会增加水解产生 H^+ 的数量，根据 Cu 基材料电催化 NO_3^- 还原机理，增加 H^+ 的量可促进 NO_3^- 还原。过高的电流密度可促进 N—H 键的形成，抑制 N—N 键的形成，导致 NH_4^+ -N 产量增加。SHEN 等^[88]将 Cu 纳米颗粒负载在 N 掺杂多孔碳纳米纤维上，得到了 aCu/PCNF，并在 -0.2~ -0.6 V vs. RHE 的电极电位下对 aCu/PCNF 进行 NO_3^- 还原性能测试。在 -0.2 V vs. RHE 的电极电位下， NO_3^- 还原的主要产物为 NO_2^- 和 NH_3 ；在 -0.6 V vs. RHE 的电极电位下， NO_3^- 还原的主要产物为 H_2 和 NH_3 。通过改变应用电位， NO_3^- 可以被选择性地还原为各

种产物，这表明电催化 NO_3^- 还原的选择性高度依赖于电流密度和电极电位。

3.3 初始硝酸盐浓度

NO_3^- 还原机理表明， NO_3^- 还原过程高度依赖于 NO_3^- 的初始浓度。在相同条件下，在 NO_3^- 初始质量浓度较低 (<200 mg/L) 时， NO_3^- 去除率一般较高，而在 NO_3^- 初始质量浓度较高 (>200 mg/L) 时， NO_3^- 去除率较低^[8]。JEON 等^[89]研究了 $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金催化剂在 5、50、100 mmol/L 不同初始 NO_3^- 浓度下的 NO_3^- 活性和 NH_3 的选择性，结果表明，电流密度随着 NO_3^- 浓度的增加而增加，而 NH_3 的法拉第效率在初始 NO_3^- 浓度为 50 mmol/L 时达到最大值，如图 4 所示。在高 NO_3^- 浓度下，由于缺乏还原 NO_3^- 所必需的氢的吸附位点，吸附态 NO_3^- 占据 Cu 基催化剂表面的活性位点，导致 NO_3^- 还原效率降低^[7]。随着初始 NO_3^- 浓度的增加，阳离子交换膜更容易被堵塞和腐蚀，导致阴极电池中 NO_3^- 的浓度增加。

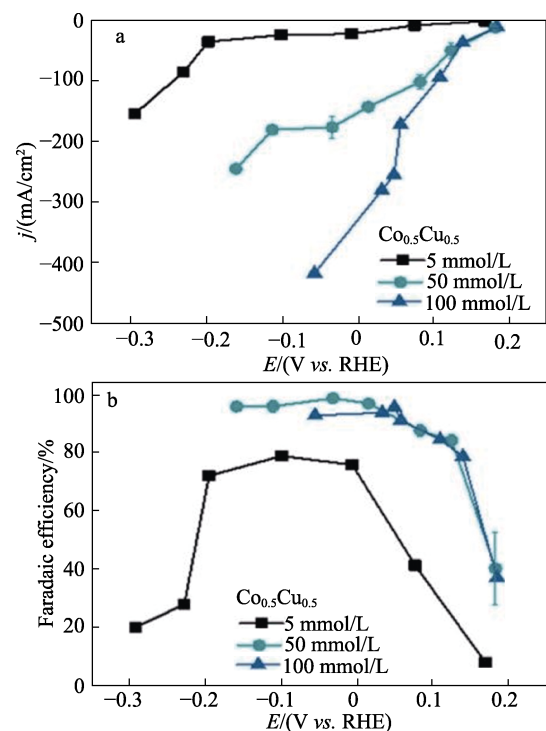


图 4 $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金在不同 NO_3^- 浓度下的电流密度-电极电位关系 (a) 和氨法拉第效率-电极电位关系 (b)^[89]
Fig. 4 Current density-electrode potential relationship (a) and ammonia Faraday efficiency-electrode potential relationship of $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ alloy at different NO_3^- concentration (b)^[89]

3.4 初始 pH

电化学 NO_3^- 还原可以发生在宽泛的 pH 范围内， NO_3^- 还原反应的竞争反应 HER 与电解质 pH 相关。在碱性环境中，Cu 电极会产生屏蔽，材料的外层发生钝化而逐渐失活。在酸性介质中 Cu 会自发溶解，

Cu 的持续溶解和再沉积使 Cu 表面再生, 可以防止 Cu 电极中毒和钝化。OH⁻在阴极附近形成, H⁺在阳极附近形成, 随着电解时间的增加, 阴极附近的 pH 逐渐增加。因此, NO₃⁻的电催化还原主要发生在碱性条件下。在各自的最佳工作电位下, 酸性条件 Cu₂O-Cu/Ti 对 NH₃ 的法拉第效率 (92.00%) 高于碱性条件 (82.00%), 但酸性条件下 NH₃ 的产率较低^[68]。Cu 电极在酸性介质中优先产生 NO 和 NH₃, 在碱性介质中先产生 NO₂⁻, 然后再转化为 N₂H₄, 中间体的选择性与 Cu 单晶的构型相关。在 pH 为 0~4 时, NO₃⁻ 还原的主要产物为 NH₃ 和 N₂H₄, 在 pH>4 后, NO₃⁻ 还原形成 N₂、N₂O、NH₃ 和 NO₂⁻^[87]。

3.5 电解质中共存离子

实际 NO₃⁻废水中不仅含有硝酸盐离子, 还含有硫酸盐、磷酸盐、氯化物、卤化物和各种阳离子, 因此, 有必要研究不同离子对 NO₃⁻还原的影响。KATSOUNAROS 等^[90]报道, 在 0.1 mol/L MCl 和 0.05 mol/L 的 MnO₃ (M 为 Li⁺、Na⁺、K⁺或 Cs⁺) 电解质中, 阳离子提高硝酸盐还原率的顺序为: Li⁺< Na⁺< K⁺< Cs⁺。在 0.5 mol/L 的 NaX (X 为 HCO₃⁻、SO₄²⁻、ClO₄⁻或 Cl⁻) 电解质中, 阴离子增加 NO₃⁻还原率的顺序为: HCO₃⁻< SO₄²⁻< ClO₄⁻< Cl⁻, 因此, Cl⁻是最有利于 NO₃⁻还原动力学的电解质^[7]。当 NO₃⁻还原目标产物为 N₂ 时, 氯活性物质与氨形成的氯胺有助于通过氯断点氧化反应将 NH₃ 转化为 N₂。在单室电解池下, 氯活性物质诱导的腐蚀可促进 Cu 的溶解和氯化亚铜的形成, 多孔和粗糙的 Cu 电极表面可产生更高的电流密度。

4 结束语与展望

目前, 针对 NO₃RA 反应的 Cu 基催化剂的研究种类繁多, Cu 单原子催化剂、Cu 基氧化物以及 Cu 基 MOFs 成为近期 Cu 基催化剂的研究热点。Cu 单原子催化剂的开发和设计、对配位环境的调节、制备单原子合金等, 都是单原子催化剂的研究方向。Cu 基氧化物可发生相变, 利用好 Cu 的价态以及异质结构, 对 NO₃RA 具有重要的影响。合成新型稳定的 Cu 基 MOFs 应用于实际工程生产, 还需要进一步探索。如何打破催化加氢的动力学和热力学限制, 克服 HER 反应以及催化剂腐蚀等问题仍存在挑战。以下为 Cu 基 NO₃⁻还原存在的问题及未来的研究方向:

(1) 在 NO₃RA 反应过程中, Cu 基不稳定价态变化使得真正活性位点不明确, 并且高度依赖于多个反应条件, 还原机理复杂。

(2) 开发高效经济的 Cu 基催化剂, 增强传质

效率, 提升催化活性和稳定性。

(3) NO₃⁻还原合成 NH₃ 催化剂的种类非常丰富, 但只能在相对较低的初始 NO₃⁻浓度下实现高产率合成 NH₃。与可再生能源联用, 降低技术成本以及原位收集 NH₃, 仍是巨大的挑战。

(4) NO₃⁻废水可引起水体富营养化, 仅仅是去除 NO₃⁻而不去除 PO₄³⁻, 水体富营养化问题得不到根本解决, 可将 2 种盐同时去除的催化剂还有待开发。

(5) 在碱性环境中, Cu 阴极钝化导致催化剂逐渐失活, 长期的电催化性能受到抑制。在酸性介质中, Cu 电极的腐蚀和溶解导致催化稳定性较差。提高催化剂的 NO₃⁻还原性能, 设计适应宽 pH 的 Cu 基催化剂很有必要。

(6) 固定在电极上的催化剂的回收利用、新型反应器的研发以及与其他水处理工艺的耦合, 都有待进一步研究。

参考文献:

- [1] BONDONNO C P, ZHONG L Z, BONDONNO N P, *et al.* Nitrate: The Dr. Jekyll and Mr. Hyde of human health?[J]. Trends in Food Science & Technology, 2023, 135: 57-73.
- [2] 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.
- [3] SEBESTYEN S D, ROSS D S, SHANLEY J B, *et al.* Unprocessed atmospheric nitrate in waters of the northern forest region in the U.S. and Canada[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(7): 3620-3633.
- [4] FU X, WANG T, GAO J, *et al.* Persistent heavy winter nitrate pollution driven by increased photochemical oxidants in northern China[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(7): 3881-3889.
- [5] MIN L, LIU M, WU L, *et al.* Groundwater storage recovery raises the risk of nitrate pollution[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(1): 8-9.
- [6] REN S (任爽), WANG P (王鹏), WANG Y E (王亚娥), *et al.* Research progress on reduction of nitrates in water by zero-valent iron materials[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(10): 2005-2015.
- [7] FLORES K, CERRÓN-CALLE G A, VALDES C, *et al.* Outlining key perspectives for the advancement of electrocatalytic remediation of nitrate from polluted waters[J]. ACS Environmental Science & Technology Engineering, 2022, 2(5): 746-768.
- [8] MENG S, LING Y, YANG M Y, *et al.* Recent research progress of electrocatalytic reduction technology for nitrate wastewater: A review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109418.
- [9] PICETTI R, DEENEY M, PASTORINO S, *et al.* Nitrate and nitrite contamination in drinking water and cancer risk: A systematic review with meta-analysis[J]. Environmental Research, 2022, 210: 112988.
- [10] WEN G, LIANG J, LIU Q, *et al.* Ambient ammonia production via electrocatalytic nitrite reduction catalyzed by a CoP nanoarray[J]. Nano Research, 2021, 15(2): 972-977.
- [11] SARKAR S, MUKHERJEE A, SENAPATI B, *et al.* Predicting potential climate change impacts on groundwater nitrate pollution and risk in an intensely cultivated area of South Asia[J]. ACS Environmental Au, 2022, 2(6): 556-576.
- [12] WANG Z M, BERBILLE A, FENG Y W, *et al.* Contact-electrocatalysis for the degradation of organic pollutants using pristine

- dielectric powders[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 130.
- [13] TRAN N N, ESCRIBÀ-GELONCH M, SARAFRAZ M M, *et al.* Process technology and sustainability assessment of wastewater treatment[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(3): 1195-1214.
- [14] SU J F, KUAN W F, LIU H, *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.
- [15] CENTORCELLI J C, LUYBEN W L, ROMERO C E, *et al.* Dynamic control of liquid biomass digestate distillation combined with an integrated solar concentrator cycle for sustainable nitrogen fertilizer production[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(22): 7409-7417.
- [16] YAO Y, WANG J, SHAHID U B, *et al.* Electrochemical synthesis of ammonia from nitrogen under mild conditions: Current status and challenges[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2020, 3(2): 239-270.
- [17] PONIKVAR Ž, LIKOZAR B, GYERGYEK S. Electrification of catalytic ammonia production and decomposition reactions: From resistance, induction, and dielectric reactor heating to electrolysis[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(5): 5457-5472.
- [18] ZHANG T, MIYAOKA H, MIYAOKA H, *et al.* Review on ammonia absorption materials: Metal hydrides, halides, and borohydrides[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(2): 232-242.
- [19] SURYANTO B H R, MATUSZEK K, CHOI J, *et al.* Nitrogen reduction to ammonia at high efficiency and rates based on a phosphonium proton shuttle[J]. *Science*, 2021, 372(6547): 1187-1191.
- [20] HASAN M H, MAHLIA T M I, MOFIJUR M, *et al.* A comprehensive review on the recent development of ammonia as a renewable energy carrier[J]. *Energies*, 2021, 14(13): 3732.
- [21] QING G, GHAZAFAR R, JACKOWSKI S T, *et al.* Recent advances and challenges of electrocatalytic N₂ reduction to ammonia[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(12): 5437-5516.
- [22] ZHOU B, ZHAN G, YAO Y, *et al.* Renewable energy driven electroreduction nitrate to ammonia and *in-situ* ammonia recovery via a flow-through coupled device[J]. *Water Research*, 2023, 242: 120256.
- [23] TENG M, YE J, WAN C, *et al.* Research progress on Cu-based catalysts for electrochemical nitrate reduction reaction to ammonia [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(40): 14731-14746.
- [24] SAGAR P, ARUN KUMAR N S, SHREENIVASA L, *et al.* Citric acid assisted one-pot approach to synthesize CuO, CuO/Cu₂O, Cu/Cu₂O, and metallic Cu: Potential electrocatalyst for enhanced OER[J]. *Ionics*, 2022, 29(2): 711-719.
- [25] HU T, WANG C, WANG M, *et al.* Theoretical insights into superior nitrate reduction to ammonia performance of copper catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(23): 14417-14427.
- [26] LI Z R, DENG Z Q, LING O Y, *et al.* CeO₂ nanoparticles with oxygen vacancies decorated N-doped carbon nanorods: A highly efficient catalyst for nitrate electroreduction to ammonia[J]. *Nano Research*, 2022, 15(10): 8914-8921.
- [27] THEERTHAGIRI J, PARK J, DAS H T, *et al.* Electrocatalytic conversion of nitrate waste into ammonia: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, 20(5): 2929-2949.
- [28] KIM K, ZAGALSKAYA A, NG J L, *et al.* Coupling nitrate capture with ammonia production through bifunctional redox-electrodes[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 1-13.
- [29] LI L, TANG C, CUI X, *et al.* Efficient nitrogen fixation to ammonia through integration of plasma oxidation with electrocatalytic reduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(25): 14131-14137.
- [30] ZHENG X, YAN Y, LI X, *et al.* Theoretical insights into dissociative-associative mechanism for enhanced electrochemical nitrate reduction to ammonia[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 446: 130679.
- [31] CHUN H J, ZENG Z, GREELEY J. DFT insights into NO electrochemical reduction: A case study of Pt(211) and Cu(211) surfaces[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(2): 1394-1402.
- [32] ZHANG S, WU J, ZHENG M, *et al.* Fe/Cu diatomic catalysts for electrochemical nitrate reduction to ammonia[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 3634.
- [33] MIN B, GAO Q, YAN Z, *et al.* Powering the remediation of the nitrogen cycle: Progress and perspectives of electrochemical nitrate reduction[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(41): 14635-14650.
- [34] WANG Y, XU A, WANG Z, *et al.* Enhanced nitrate-to-ammonia activity on copper-nickel alloys via tuning of intermediate adsorption[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(12): 5702-5708.
- [35] WANG Y, ZHOU W, JIA R, *et al.* Unveiling the activity origin of a copper-based electrocatalyst for selective nitrate reduction to ammonia [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(13): 5350-5354.
- [36] JIANG H, CHEN G F, SAVATEEV O, *et al.* Enabled efficient ammonia synthesis and energy supply in a zinc-nitrate battery system by separating nitrate reduction process into two stages[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(13): e202218717.
- [37] XUE Y, YU Q, MA Q, *et al.* Electrocatalytic hydrogenation boosts reduction of nitrate to ammonia over single-atom Cu with Cu(I)-N₃C₁ sites[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(20): 14797-14807.
- [38] CHEN Y, GUO R, PENG X, *et al.* Highly productive electrosynthesis of ammonia by ad-molecule-targeting single Ag sites[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(6): 6938-6946.
- [39] GATARD V, DE MASI D, CHATTOT R, *et al.* FeNi₃ and Ni-based nanoparticles as electrocatalysts for magnetically enhanced alkaline water electrolysis[J]. *Electrocatalysis*, 2020, 11(5): 567-577.
- [40] PENG O, HU Q, ZHOU X, *et al.* Swinging hydrogen evolution to nitrate reduction activity in molybdenum carbide by ruthenium doping[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(24): 15045-15055.
- [41] TANG M, TONG Q W, LI Y M, *et al.* Effective and selective electrocatalytic nitrate reduction to ammonia on urchin-like and defect-enriched titanium oxide microparticles[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(12): 108410.
- [42] XIE Z L, WANG D, GONG X Q. Theoretical insights into nitrate reduction to ammonia over Pt/TiO₂: Reaction mechanism, activity regulation, and catalyst design[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(16): 9887-9896.
- [43] YAN J Y, LIU P, LI J W, *et al.* Effect of valence state on electrochemical nitrate reduction to ammonia in molybdenum catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 459: 141601.
- [44] YIN H, PENG Y, LI J. Electrocatalytic reduction of nitrate to ammonia via a Au/Cu single atom alloy catalyst[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(8): 3134-3144.
- [45] CHEN K L, AHMAD M S, CHEN C L. Enhanced nitrate reduction over functionalized Pd/Cu electrode with tunable conversion to nitrogen and sodium hydroxide recovery[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 869: 161849.
- [46] DENG Z, MA C, LI Z, *et al.* High-efficiency electrochemical nitrate reduction to ammonia on a Co₃O₄ nanoarray catalyst with cobalt vacancies[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(41): 46595-46602.
- [47] YUAN S, XUE Y, MA R, *et al.* Advances in iron-based electrocatalysts for nitrate reduction[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 866: 161444.
- [48] CAI J, WEI Y, CAO A, *et al.* Electrocatalytic nitrate-to-ammonia conversion with ~100% Faradaic efficiency via single-atom alloying [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 316: 121683.
- [49] CHEN H, ZHANG C, SHENG L, *et al.* Copper single-atom catalyst as a high-performance electrocatalyst for nitrate-ammonium conversion [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 434: 128892.
- [50] LIANG J, LIU Q, ALSHEHRI A A, *et al.* Recent advances in

- nanostructured heterogeneous catalysts for *N*-cycle electrocatalysis [J]. *Nano Research Energy*, 2022, 1: e9120010.
- [51] NA W (纳薇), ZUO J Y (左俊怡), YANG X L (杨学磊), *et al.* Application of solid solution catalyst in the hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2415-2421, 2497.
- [52] BARRERA L, SILCOX R, GIAMMALVO K, *et al.* Combined effects of concentration, pH, and polycrystalline copper surfaces on electrocatalytic nitrate-to-ammonia activity and selectivity[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(7): 4178-4192.
- [53] SUN W J, JI H Q, LI L X, *et al.* Built-in electric field triggered interfacial accumulation effect for efficient nitrate removal at ultra-low concentration and electroreduction to ammonia[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(42): 22933-22939.
- [54] ZHAO J, SHEN Z, YU J, *et al.* Constructing Cu-CuO heterostructured skin on Cu cubes to promote electrocatalytic ammonia production from nitrate wastewater[J]. *Journal of Hazardous materials*, 2022, 439: 129653.
- [55] CHENG X F, HE J H, JI H Q, *et al.* Coordination symmetry breaking of single-atom catalysts for robust and efficient nitrate electroreduction to ammonia[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(36): e2205767.
- [56] WANG C, YE F, SHEN J, *et al.* *In situ* loading of Cu₂O active sites on island-like copper for efficient electrochemical reduction of nitrate to ammonia[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(5): 6680-6688.
- [57] FU X, ZHAO X, HU X, *et al.* Alternative route for electrochemical ammonia synthesis by reduction of nitrate on copper nanosheets[J]. *Applied Materials Today*, 2020, 19: 100620.
- [58] GOU F, WANG H, FU M, *et al.* Boron-induced electron localization in Cu nanowires promotes efficient nitrate reduction to ammonia in neutral media[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 612: 155872.
- [59] HONG M, WANG Q, SUN J, *et al.* A highly active copper-nanoparticle-based nitrate reduction electrocatalyst prepared by *in situ* electrodeposition and annealing[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 827: 154349.
- [60] WU K, SUN C, WANG Z, *et al.* Surface reconstruction on uniform Cu nanodisks boosted electrochemical nitrate reduction to ammonia [J]. *ACS Materials Letters*, 2022, 4(4): 650-656.
- [61] ZHANG Z, LIU Y, SU X, *et al.* Electro-triggered joule heating method to synthesize single-phase CuNi nano-alloy catalyst for efficient electrocatalytic nitrate reduction toward ammonia[J]. *Nano Research*, 2023, 16: 6632-6641.
- [62] ZHAO J, LIU L, YANG Y, *et al.* Insights into electrocatalytic nitrate reduction to ammonia *via* Cu-based bimetallic catalysts[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(6): 2468-2475.
- [63] WANG Y, ZHANG P, LIN X, *et al.* Wide-pH-range adaptable ammonia electrosynthesis from nitrate on Cu-Pd interfaces[J]. *Science China Chemistry*, 2023, 66(3): 913-922.
- [64] WANG Z, SUN C, BAI X, *et al.* Facile synthesis of carbon nanobelts decorated with Cu and Pd for nitrate electroreduction to ammonia[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(27): 30969-30978.
- [65] TONG X, ZHANG Z, FANG Z, *et al.* PdMoCu trimetallenes for nitrate electroreduction to ammonia[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(11): 5262-5270.
- [66] REN T, REN K, WANG M, *et al.* Concave-convex surface oxide layers over copper nanowires boost electrochemical nitrate-to-ammonia conversion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 130759.
- [67] XU Y, WEN Y, REN T, *et al.* Engineering the surface chemical microenvironment over CuO nanowire arrays by polyaniline modification for efficient ammonia electrosynthesis from nitrate[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 320: 121981.
- [68] CHAVEZ M E, BISET-PEIRO M, MURCIA-LOPEZ S, *et al.* Cu₂O-Cu@titanium surface with synergistic performance for nitrate-to-ammonia electrochemical reduction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(9): 3633-3643.
- [69] XU Y, XIE M, ZHONG H, *et al.* *In situ* clustering of single-atom copper precatalysts in a metal-organic framework for efficient electrocatalytic nitrate-to-ammonia reduction[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(14): 8698-8706.
- [70] GAO Z, LAI Y, TAO Y, *et al.* Constructing well-defined and robust Th-MOF-supported single-site copper for production and storage of ammonia from electroreduction of nitrate[J]. *ACS Central Science*, 2021, 7(6): 1066-1072.
- [71] LIU P, YAN J, HUANG H, *et al.* Cu/Co bimetallic conductive MOFs: Electronic modulation for enhanced nitrate reduction to ammonia[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 466: 143134.
- [72] ZHU X, HUANG H, ZHANG H, *et al.* Filling mesopores of conductive metal-organic frameworks with Cu clusters for selective nitrate reduction to ammonia[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(28): 32176-32182.
- [73] FANG Z, JIN Z, TANG S, *et al.* Porous two-dimensional iron-cyano nanosheets for high-rate electrochemical nitrate reduction[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(1): 1072-1081.
- [74] 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.
- [75] LYU X, YU J, CAI J, *et al.* Exclusive nitrate to ammonia conversion *via* boron-doped carbon dots induced surface Lewis acid sites[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2022, 3(7): 100961.
- [76] SHEN Z, LIU D, PENG G, *et al.* Electrocatalytic reduction of nitrate in water using Cu/Pd modified Ni foam cathode: High nitrate removal efficiency and N₂-selectivity[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 241: 116743.
- [77] WANG T T, WANG P Y, ZANG W J, *et al.* Nanoframes of Co₃O₄-Mo₂N heterointerfaces enable high-performance bifunctionality toward both electrocatalytic HER and OER[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 32(7): 2107382.
- [78] ZHANG R, GUO Y, ZHANG S C, *et al.* Efficient ammonia electrosynthesis and energy conversion through a Zn-nitrate battery by iron doping engineered nickel phosphide catalyst[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(13): 2103872.
- [79] PENG Y, LIU Q, LU B, *et al.* Organically capped iridium nanoparticles as high-performance bifunctional electrocatalysts for full water splitting in both acidic and alkaline media: Impacts of metal-ligand interfacial interactions[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(3): 1179-1188.
- [80] SHI Y, JI Y, LONG J, *et al.* Unveiling hydrocerussite as an electrochemically stable active phase for efficient carbon dioxide electroreduction to formate[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3415.
- [81] WANG C H (汪昌红), LIU Z Y (刘正阳), LI C M (李长明), *et al.* Progress on electrocatalytic reduction of nitrate on copper-based catalysts[J]. *Chinese Science Bulletin (科学通报)*, 2021, 66(34): 4411-4424.
- [82] YANG R, LI H, LONG J, *et al.* Potential dependence of ammonia selectivity of electrochemical nitrate reduction on copper oxide[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(43): 14343-14350.
- [83] SINGH K, GUILLEN CAMPOS J D J, DINIC F, *et al.* Manganese MOF enables efficient oxygen evolution in acid[J]. *ACS Materials Letters*, 2020, 2(7): 798-800.
- [84] PAN F, ZHOU J, WANG T, *et al.* Revealing the activity origin of ultrathin nickel metal-organic framework nanosheet catalysts for selective electrochemical nitrate reduction to ammonia: Experimental and density functional theory investigations[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 638: 26-38.
- [85] CAO J, YANG Z, XIONG W, *et al.* Ultrafine metal species confined in metal-organic frameworks: Fabrication, characterization and photocatalytic applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 439: 213924.