

沈静,项凯民,缪泽群,等. 钴卟啉催化硝酸盐电化学还原反应[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2020,35(4):89-95.  
doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2020.04.013

Shen J, Xiang K M, Miu Z Q, et al. Nitrate Electrochemical Reduction Catalyzed by Cobalt Protoporphyrin [J]. Journal of Hunan University of Science and Technology ( Natural Science Edition ), 2020, 35 ( 4 ): 89 - 95. doi: 10.13582/j.cnki.1672 - 9102.2020.04.013

# 钴卟啉催化硝酸盐电化学还原反应

沈静<sup>1,2\*</sup>, 项凯民<sup>1</sup>, 缪泽群<sup>1</sup>, 方正军<sup>1,2</sup>

(1.湖南工程学院 材料与化工学院,湖南 湘潭 411104;2.湖南工程学院 环境催化与废弃物再生化湖南省重点实验室,湖南 湘潭 411104)

**摘要:**利用电化学还原技术,不仅可以降低水中硝酸盐的含量,还可以产生羟胺等重要的化工原料.本文以钴卟啉作为催化剂催化硝酸盐电化学还原反应,探索硝酸盐浓度和 pH 值对该反应的影响.研究表明,该硝酸盐还原反应高度依赖于反应体系的 pH 值.当 pH 值由 1 升高到 2 时,反应在很大程度上被抑制了;同时,当 pH 值一定时,硝酸盐的浓度成为影响该反应的另一主要因素;当 pH=1 时,硝酸盐浓度降低一个数量级, $\text{NH}_3\text{OH}^+$  和  $\text{NH}_4^+$  的生成浓度大大降低;而当 pH 值进一步升高时,硝酸盐浓度的影响基本可以忽略.基于以上的结果,我们分析并初步探讨了硝酸盐还原反应的反应机理.

**关键词:** 电化学还原;氯化钴(III)原卟啉;pH;硝酸盐浓度

中图分类号:O646 文献标志码:A 文章编号:1672-9102(2020)04-0089-07

## Nitrate Electrochemical Reduction Catalyzed by Cobalt Protoporphyrin

Shen Jing<sup>1,2</sup>, Xiang Kaimin<sup>1</sup>, Miu Zequn<sup>1</sup>, Fang Zhengjun<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China;

2.Hunan Provincial Key Laboratory of Environmental Catalysis & Waste Recycling, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China)

**Abstract:** The electrochemical reduction of nitrate technology can not only reduce the nitrate content in groundwater, but also produce important chemical raw materials, such as hydroxylamine. Cobalt porphyrin was used as catalyst to catalyze electrochemical reduction of nitrate, and the effects of nitrate concentration and pH value on the reaction were explored. The results showed that the reaction is highly dependent on the pH value of the reaction system. When the pH value increased from 1 to 2, the nitrate reduction reaction is inhibited to a large extent. At the same time, it is found that nitrate concentration is another major factor affecting the reaction at a certain pH value. At pH = 1, when nitrate concentration decreases by an order of magnitude, the concentration  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  and  $\text{NH}_4^+$  formed from nitrate reduction decreases greatly. When the pH is further increased, the effect of nitrate concentration can be neglected. Based on the above discussions, the possible pathways of the electrochemical reduction of nitrate is map out and the mechanism briefly is discussed.

**Keywords:** electrochemical reduction; cobalt protoporphyrin; pH; nitrate concentration

收稿日期:2019-05-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21703060);湖南省教育厅一般项目资助(17C0391);环境催化与废弃物再生化湖南省重点实验室开放课题资助(2018KF04)

\*通信作者,E-mail: jingshen84@sina.com

大量使用硝酸铵作为肥料,使得硝酸盐成为地下水和饮用水中的主要污染源.饮用水中过量的硝酸盐会导致呼吸短促,使人出现缺氧症状,同时硝酸盐对人体有强致癌作用,并能导致畸形胎<sup>[1-3]</sup>.硝酸盐电化学还原技术是消除硝酸盐的可行方法,该技术能够将水中的硝酸盐转化成对环境无害的氮气<sup>[4]</sup>,同时,硝酸盐电化学还原也可能产生有附加值的化学物质,如化工生产中的重要原材料——羟胺<sup>[5-6]</sup>,另外,其他产物如  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$  也都有可能成为硝酸盐电化学还原的产物.因此,产物选择性成为该反应的一个主要问题<sup>[7-10]</sup>.

金属卟啉和各种其他金属复合物被用来催化硝酸盐、亚硝酸盐和  $\text{NO}$  电化学还原反应.硝基铁卟啉—— $\text{FeP}(\text{NO})$  (其中 P 代表不同卟啉结构:TPP(四苯基卟啉),TPC(四苯基氯),或者 OEP(八乙基卟啉))在非水溶剂中被还原生成产物羟胺和氨<sup>[11]</sup>.水溶性钴卟啉, $\text{Co}(2\text{-TMPyP})$  (四(N-甲基-2-吡啶)卟啉)被用来催化还原  $\text{NO}$  生成羟胺和氨<sup>[12]</sup>.PEDOT-BIPY-Fe(聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)-5,5'-(二硫代苯基-2-基)-2,2'-联吡啶铁)在-0.4 V 时成功地将硝酸盐电化学还原为氨,并且在-0.5 V 时就获得了极高的转化率<sup>[13]</sup>.Taniguchi 等<sup>[14-15]</sup>研究了杂环十四烷在汞电极上对硝酸盐的电催化活性,并检测到羟胺为主要产物,他们同时提出该反应中的有效催化剂是吸附态的  $\text{Co}(\text{I})$  或者  $\text{Ni}(\text{I})$  杂环物种.随后,这些杂环十四烷或直接吸附于金电极,或与吡咯链接或合并于 Nafion 膜中,然后在碱性溶液中催化硝酸盐还原<sup>[16-19]</sup>.金属酞菁修饰的玻碳电极也被用于在碱性溶液中还原硝酸盐,并得到氨作为主要产物<sup>[20-21]</sup>.Mo-Fe团簇修饰的电极,含有 W, Mo,  $\text{Cu}(\text{II})$  或者  $\text{Ni}(\text{II})$  的杂多阴离子和含多铜的杂多钨酸盐都被证实对硝酸盐还原具有催化活性<sup>[22-24]</sup>.

本文利用简单的氯化钴(III)原卟啉固载热裂解碳电极催化硝酸盐电化学还原反应,通过循环伏安曲线,在线电化学质谱和离子质谱,研究了 pH 值和硝酸盐浓度对硝酸盐电化学还原反应的影响,并根据所得的研究结果初步讨论了钴卟啉催化硝酸盐电化学还原反应的机理.

## 1 实验部分

### 1.1 电化学实验

电化学实验在自制的三电极电解池中进行,其中可逆氢电极(Reversible Hydrogen Electrode, RHE)作为参比电极,本文所有的电极电位  $E(\text{V})$  都是相对该电极而言,盘绕的铂丝作为辅助电极,自制的直径为 5 mm 的热裂解碳电极作为工作电极.在电化学实验进行前,将所有的玻璃仪器放置于浓硫酸和浓硝酸的混合液中煮沸,冷却后再转移于 Milli-Q 水中煮沸 5 次.

氯化钴(III)原卟啉(Frontier Science)固载的热裂解碳电极的制备参考文献[25].取 8 mg 钴卟啉溶解于 25 mL, 0.01 M 硼酸钠溶液中,用 NaOH 调节溶液的 pH 值,使  $\text{pH} = 10$ .热裂解碳电极使用前分别用 P500 和 P1000 的砂纸打磨,然后置于清水中超声 1 min.固载钴卟啉之前,热裂解碳电极先用 Milli-Q 水彻底清洗、吹干,再浸泡在配制好的钴卟啉溶液中 5 min.在进行电化学实验之前,用 Milli-Q 水冲洗钴卟啉固载的热裂解碳电极以去除电极表面多余的钴卟啉及其他溶液.

### 1.2 在线电化学质谱检测

在线电化学质谱(on-line electrochemical mass spectroscopy, OLEMS)被用来检测硝酸盐电化学还原过程中气体产物的产生.在线电化学质谱配备了高级质谱系统(European Spectrometry System Ltd.)并能进行循环伏安扫描(Ivium A06075 电化学工作站).当与在线电化学质谱联用时,循环伏安扫描速度为 1 mV/s,扫描电位区间从 0.0 ~ -1.5 V.循环伏安扫描过程中产生的气体产物通过一根放置于接近( $\sim 10 \mu\text{m}$ )工作电极表面中心内径为 0.51 mm 的 PEEK 针尖收集进入质谱仪腔内,质谱仪腔内的气压控制低于  $10^{-4}$  Pa.除检测氢气(检测信号为质量/电荷=2)所加的二次电子倍增器电压为 1 500 V 外,气体所有检测气体产物的电压均为 2 400 V.

### 1.3 在线离子色谱检测

在线离子色谱(ion chromatography, IC)被用来检测硝酸盐电化学还原过程中产生的液体产物.聚四氟

乙烯针尖放置于工作电极的中心位置,通过自动分馏收集器(FRC-10A, Shimadzu)每隔1 min收集一个样品,储存于微量滴定板中.在线离子色谱取样的过程中,利用线性伏安扫描(Pgstat20 电化学工作站)研究硝酸盐电化学还原反应,该过程的扫描速度为1 mV/s,扫描电位区间为0.0~-1.5 V.线性伏安扫描结束后,微量滴定板被放置于配备了电导检测器的离子色谱(Shimadzu, Prominence)中的自动取样器(SIL-20A)底座上.20  $\mu\text{L}$  样品被注入离子色谱并通过2个Shodex IC Y-521柱子以检测 $\text{NH}_4^+$ 离子和 $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 离子,柱子的温度控制在30  $^\circ\text{C}$ ,离子色谱中的洗脱液是2.5 mM的硝酸溶液,其流速为8 mL/min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 钴卟啉催化活性

首先用在线离子色谱证明了钴卟啉对硝酸盐电化学还原反应的催化活性,如图1所示.图1中线性伏安扫描(LSV)电极电位区间为0.0~-1.5 V,扫描速度为1 mV/s.从图1可知,钴卟啉催化硝酸盐电化学还原反应的主要产物是 $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 和 $\text{NH}_4^+$ .尽管在热裂解碳电极表面有少量的 $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 和 $\text{NH}_4^+$ 生成,但是其生成量远远低于钴卟啉固载热裂解碳电极表面产生的量,这就证明钴卟啉对硝酸盐电化学还原反应具有催化能力.此外,分析钴卟啉固载热裂解碳电极催化硝酸盐电化学还原反应生成的 $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 和 $\text{NH}_4^+$ 的浓度曲线,可以发现 $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 和 $\text{NH}_4^+$ 的浓度随电位变化曲线的斜率在约-0.9 V处发生了微小的变化.这可能是在此电位处硝酸盐电化学还原反应的路径发生了改变.研究发现,在热裂解碳电极表面生成的 $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 和 $\text{NH}_4^+$ 不仅浓度远低于钴卟啉催化过程,而且 $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 和 $\text{NH}_4^+$ 产生的起始电位也比钴卟啉固载热裂解碳电极更负,电位约为-0.9 V.这个电极电位正好是前面所提到的钴卟啉催化硝酸盐还原反应路径发生改变的电位.这进一步证明硝酸盐的电化学还原可能经历了2种不同的反应路径,且发生在较正电位处的反应对催化剂更敏感.

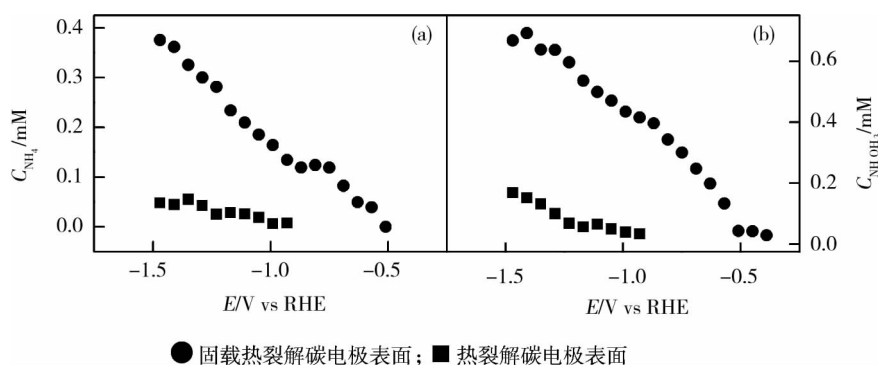


图1 在线离子色谱研究 pH=1 时钴卟啉硝酸盐还原电化学还原反应

### 2.2 pH 值的影响

硝酸盐还原是一个高度依赖 pH 的反应<sup>[5]</sup>,循环伏安曲线是一个非常有效且直接的研究 pH 影响的技术,因此,本文首先利用循环伏安曲线研究了在 pH=1 和 pH=3 时钴卟啉固载热裂解碳电极催化硝酸盐电化学还原反应,如图2所示,图2中的扫描速度为100 mV/s.在 pH=1 时,即0.1 M 硝酸溶液中,循环伏安曲线显示3个明显的还原峰,分别起始于-0.2, -0.6 和 -1.2 V 处.对比图1中 $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 和 $\text{NH}_4^+$ 的生成曲线,-0.2 和 -0.6 V 处的还原峰应归属于硝酸盐的电化学还原.循环伏安曲线的结果进一步证实了图1中所推测的硝酸盐的电化学还原反应可能经历了2个不同的反应路径的结论.图2中,起始于-0.2 V 的还原峰快速进入平台

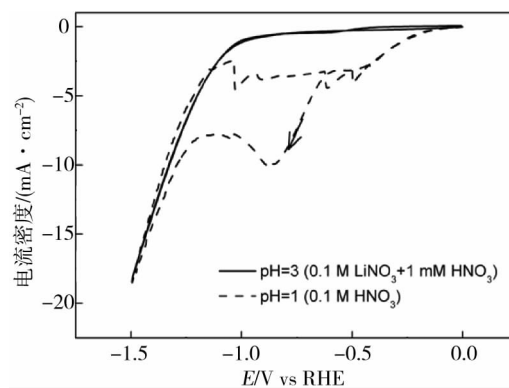


图2 不同 pH 值时钴卟啉固载热裂解碳电极催化硝酸盐电化学还原反应

区,说明该还原反应路径是扩散控制的;起始于 $-0.6\text{ V}$ 处的还原峰对应于离子色谱中 $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 和 $\text{NH}_4^+$ 生成的拐点后,该起始电位较第1个还原峰的起始电位更负,说明该反应所需的活化能更高,反应更难进行;在 $-1.2\text{ V}$ 处观察到第3个还原峰,这个还原峰对应于氢气的生成(可利用在线电化学质谱证实).当 $\text{pH}=3$ 时,循环伏安曲线只能观察到一个发生在 $-1.2\text{ V}$ 处的还原峰,说明在 $\text{pH}=3$ 时,基本没有硝酸盐的电化学还原.不同 $\text{pH}$ 值时的循环伏安曲线直观明了地证实了硝酸盐电化学还原反应对 $\text{pH}$ 值的依赖性.

为了进一步证实硝酸盐电化学还原反应对 $\text{pH}$ 值的依赖性,在线离子色谱被用来检测该反应在不同 $\text{pH}$ 值时的产物,结果如图3所示.图3中,线性伏安扫描(LSV)电极电位区间为 $0.0\sim-1.5\text{ V}$ ,扫描速度为 $1\text{ mV/s}$ . $\text{pH}=1$ 时, $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 和 $\text{NH}_4^+$ 的生成如图1所示,但是,当 $\text{pH}=2$ 时, $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 和 $\text{NH}_4^+$ 的生成被大大地抑制了.从图3可以看出:当 $\text{pH}=1$ 时, $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 和 $\text{NH}_4^+$ 的最大生成量分别为 $0.70$ 和 $0.38\text{ mM}$ ;而 $\text{pH}=2$ 时,它们的最大生成量分别为 $0.02$ 和 $0.05\text{ mM}$ .这说明细小的 $\text{pH}$ 值的变化,就能在很大程度上调节钴卟啉催化硝酸盐电化学还原活性.当 $\text{pH}$ 值进一步升高时,如 $\text{pH}=3$ 或 $\text{pH}=6.5$ (图3中未显示)时,几乎检测不到 $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 和 $\text{NH}_4^+$ 的生成. $\text{pH}=3$ 时的结果显示了与循环伏安曲线结果的一致性,说明在该 $\text{pH}$ 值时钴卟啉对硝酸盐电化学还原反应基本没有催化活性.

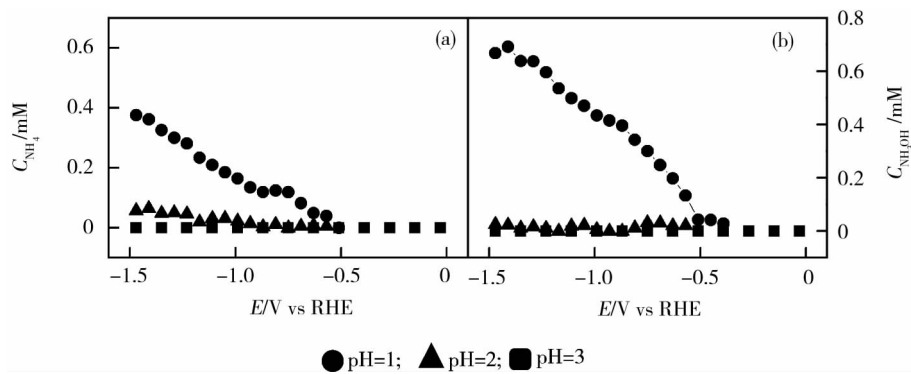


图3 在线离子色谱在不同 $\text{pH}$ 值时检测的钴卟啉催化硝酸盐电化学还原反应产物

### 2.3 硝酸盐浓度影响

本文采用在线离子色谱研究了硝酸盐浓度对钴卟啉催化硝酸盐电化学还原反应催化活性的影响,结果如图4所示. $\text{pH}=1$ 时,硝酸盐的浓度对 $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 和 $\text{NH}_4^+$ 的生成起着至关重要的作用.当电解质溶液浓度为 $0.1\text{ M HNO}_3$ 溶液时, $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 和 $\text{NH}_4^+$ 的最高浓度分别为 $0.70$ 和 $0.38\text{ mM}$ .然而当 $\text{HNO}_3$ 的浓度降低一个数量级,即为 $10\text{ mM}$ 时, $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 和 $\text{NH}_4^+$ 的生成被大大地抑制了,最高浓度仅分别为 $0.18$ 和 $0.05\text{ mM}$ ,且它们开始产生的电极电位分别为 $-0.7$ 和 $-1.2\text{ V}$ .这说明了钴卟啉对硝酸盐电化学还原反应的催化活性随着硝酸盐浓度的降低而降低.而且,当硝酸的浓度降低一个数量级后,图1中所观察到的两个反应路径的现象消失了, $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 和 $\text{NH}_4^+$ 的生成都只显示出一个生成峰.

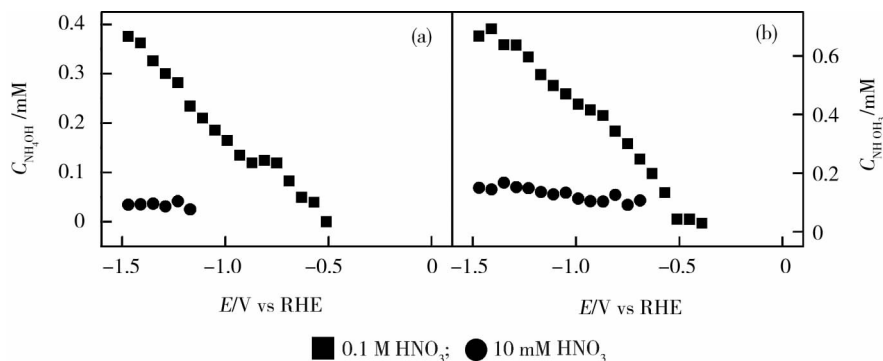


图4 硝酸盐浓度在 $\text{pH}=1$ 时对 $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 和 $\text{NH}_4^+$ 生成浓度的影响

这说明硝酸盐电化学还原的第一个反应路径与硝酸盐的浓度息息相关.在 $\text{pH}$ 升高到2时(图5), $\text{pH}$

值是影响钴卟啉催化硝酸盐电化学还原反应的主要因素.从图5中可以看到,  $\text{pH}=2$  时,基本检测不到  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  和  $\text{NH}_4^+$  的生成,其浓度都在  $0.05\text{ mM}$  以下.虽然  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  和  $\text{NH}_4^+$  的浓度很小,但是仍然能观察到浓度对  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  和  $\text{NH}_4^+$  生成的影响.首先,不同于  $\text{pH}=1$  时,  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  和  $\text{NH}_4^+$  的生成电位随着浓度的减小而更负的情况,  $\text{pH}=2$  时,  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  和  $\text{NH}_4^+$  的生成电位随着浓度的增加而更负,这说明在高的  $\text{pH}$  值电解液中,钴卟啉催化硝酸盐电化学还原反应随着硝酸盐浓度的增加而变得更加困难.另外,从图4中可以看到,  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  的生成浓度不随电解液中硝酸盐浓度的改变而发生改变,而  $\text{NH}_4^+$  的生成浓度随着电解液中硝酸盐浓度的增加而增加,这说明  $\text{NH}_4^+$  的生成受硝酸盐浓度的影响更大.

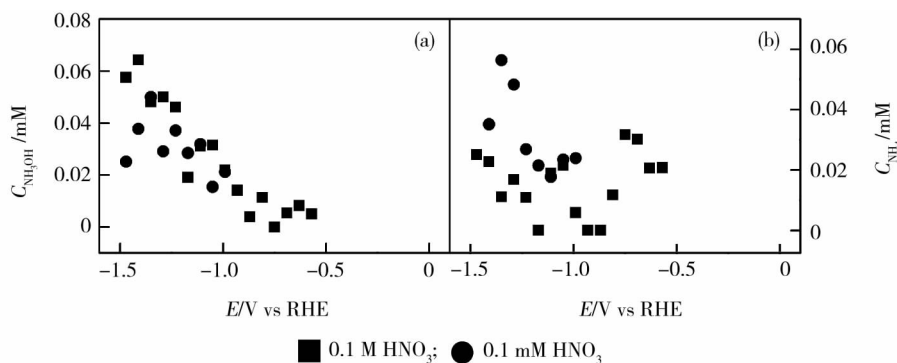


图5 硝酸盐浓度在  $\text{pH}=2$  时对  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  和  $\text{NH}_4^+$  生成浓度的影响

## 2.4 反应机理研究

如文献[26]中所论证的,硝酸盐电化学还原反应不仅高度依赖于  $\text{pH}$ ,而且其速度控制步骤是由硝酸根离子转变为亚硝酸根离子,即最初的2个电子转移(如化学反应方程式(1)所示).在酸性溶液中,  $\text{HNO}_2$  发生分解反应产生  $\text{NO}$ (如化学反应方程式(2)和式(3)所示).文献[27]中通过表面光谱已证实分解产生的  $\text{NO}$  能够吸附于催化剂表面,形成表面吸附  $\text{NO}$ (如化学反应方程式(4)所示).吸附态  $\text{NO}$  被认为可以作为反应前驱体,通过质子-电子转移步骤进一步还原直至生成最终产物.因此,要明确硝酸盐电化学还原反应的反应机理,研究  $\text{NO}$  在该过程中的生成是非常有必要的.本文利用在线电化学质谱对比了  $\text{pH}=1$ ,  $\text{pH}=2$  和  $\text{pH}=3$  时  $\text{NO}$  在硝酸盐电化学还原过程中的生成,如图6所示.



当  $\text{pH}=1$  时,  $\text{NO}$  在循环伏安扫描的最初和最终都显示了较大的生成峰,尽管在这时电化学还原电流很低(如图2所示).  $\text{NO}$  在反应开始之初就被检测到,很有可能说明  $\text{NO}$  的生成并不是一个电化学步骤,而是一个自发进行的化学反应.由图5可以看出:  $\text{NO}$  的浓度从  $-0.2\text{ V}$  开始随着电极电位向更负的方向扫描而迅速减小,而这个电极电位是图2中所观察到的第一个还原峰发生的起始电位.这个现象强有力地证明了图2中循环伏安曲线的第一个还原峰对应的第一反应路径是  $\text{NO}$  的直接还原.由于  $\text{NO}$  产生于  $\text{HNO}_2$  的分解,它必须首先从溶液中扩散到电极表面从而发生电化学反应,因此,该反应过程是扩散控制过程,与从循环伏安曲线得到的结论一致.随着反应的进一步进行(即电极电位往更负的方向扫描),检测到的  $\text{NO}$  离子的电流强度趋近于0,这主要是因为此时电子转移速度极快,扩散到电极表面的  $\text{NO}$  快速还原成产物,直到循环伏安扫描接近完成时,才再次检测到  $\text{NO}$  的生成.随着  $\text{pH}$  值的稍微升高,即  $\text{pH}=2$  时,仍能观察到  $\text{NO}$  的生成,且其趋势与  $\text{pH}=1$  时一致,但是此时  $\text{NO}$  的离子电流强度比  $\text{pH}=1$  时约低了40倍,这说明  $\text{HNO}_2$  的分解很大程度上取决于  $\text{pH}$  值.随着  $\text{pH}$  值进一步升高到3,几乎检测不到  $\text{NO}$  的生成,仅在循环伏安曲线向负扫描到接近  $-1.2\text{ V}$  时能够检测到极微量的  $\text{NO}$ .在进行在线电化学质谱检测时,未进行校正的

情况下,在此电极电位检测的 NO 碎片(质量/电荷=28)也有可能来自气体产物 NO<sub>2</sub> 的碎片,这可能是在 pH=3 时能检测到微量 NO 的主要原因。

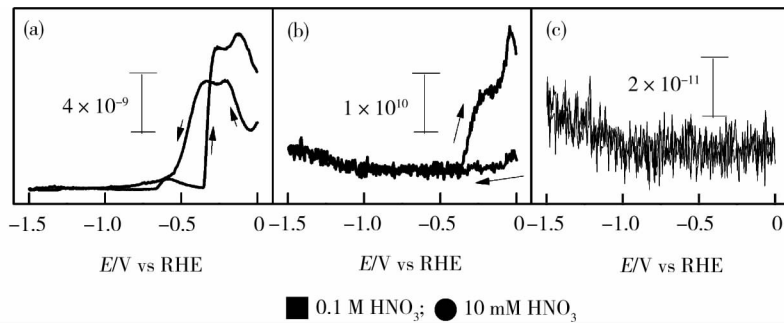


图6 pH 值对钴卟啉热裂解碳电极催化硝酸盐电化学还原反应 NO 生成的影响

### 3 结论

1) 钴卟啉催化电化学硝酸盐还原反应高度依赖 pH 值,这主要是由于该反应的真正有效的反应物是 NO.该物质是 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 通过质子-电子耦合反应生成 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>,其在酸性介质中生成 HNO<sub>2</sub> 后发生歧化反应产生的。

2) 酸性介质中,浓度是除 pH 值外的另一重要影响因素,浓度降低一个数量级,大大地抑制了产物的生成.随着 pH 值的升高,浓度的影响基本可以忽略不计。

3) 产物羟胺和氨的生成可能经历了 2 种不同的反应路径,但是确切的机理还需要进一步利用光谱技术进行研究,这将是未来工作的一个方向。

#### 参考文献:

- [1] Averill B A. Dissimilatory nitrite and nitric oxide reductases [J]. *Chemical Review*, 1996, 96 (7): 2951-2964.
- [2] 浮海梅,金云霄.浅谈地下水硝酸盐污染[J].*地下水*, 2009, 31(3): 85-87.
- [3] 王恒.地下水硝酸盐污染来源与防治研究进展[J].*绿色科技*, 2018(10): 110-111.
- [4] Dortsiou M, Katsounaros I, Polatides C, et al. Influence of the electrode and the pH on the rate and the product distribution of the electrochemical removal of nitrate [J]. *Environmental Technology*, 2013, 34(1/4): 373-381.
- [5] Rosca V, Duca M, De Groot M T, et al. Nitrogen cycle electrocatalysis[J]. *Chemical Review*, 2009, 109 (6): 2209-2244.
- [6] Perez-Gallent E, Figueiredo M C, Katsounaros I, et al. Electrocatalytic reduction of nitrate on copper single crystals in acidic and alkaline solutions [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 227: 77-84.
- [7] Su L H, Li K, Zhang H B, et al. Electrochemical nitrate reduction by using a novel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ticathode [J]. *Water Research*, 2017, 120: 1-11.
- [8] Ma X J, Li M, Liu X, et al. A graphene oxide nanosheet modified Ti nanocomposite electrode with enhanced electrochemical property and stability for nitrate reduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 171-179.
- [9] Mattarozzi L, Cattarin S, Comisso N, et al. Electrodeposition of compact and porous Cu-Pd alloy layers and their application to nitrate reduction in alkali [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 230: 365-372.
- [10] Santos A L, Jay Deiner L, Varela H. The effect of ultra-low proton concentration on the electrocatalytic reduction of nitrate over platinum [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9 (2): 269-272.
- [11] Choi I K, Liu Y, Feng D W, et al. Electrochemical and spectroscopic studies of iron porphyrin nitrosyls and their reduction products [J]. *Inorganic Chemistry*, 1991, 30 (8): 1832-1839.
- [12] Cheng S H, Su Y O. Electrocatalysis of nitric oxide reduction by water-soluble cobalt porphyrin: Spectral and electrochemical studies [J]. *Inorganic Chemistry*, 1994, 33 (25): 5847-5854.
- [13] Winther-Jensen O, Winther-Jensen B. Reduction of nitrate to ammonia on PEDOT-bipyridinium-Fe complex electrodes [J].

- Electrochemistry Communications, 2014, 43: 98–101.
- [14] Taniguchi L, Nakashima N, Yasukouchi K. Reduction of nitrate to give hydroxylamine at a mercury electrode using cobalt (III)- and nickel(II)-cyclams as catalysts [J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1986, 24: 1814–1815.
- [15] Taniguchi I, Nakashima N, Matsushita K, et al. Electrocatalytic reduction of nitrate and nitrite to hydroxylamine and ammonia using metal cyclams [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1987, 224 (1/2): 199–209.
- [16] Ma L, Zhang B Y, Li H L, et al. Kinetics of nitrate reduction by cobalt-cyclam incorporated Nafion<sup>®</sup> redox polymer [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1993, 362 (1/2): 201–205.
- [17] Ma L, Li H. Electrocatalysis of adsorbed Co-cyclam at Au electrodes for nitrate reduction in concentrated alkaline solution [J]. Electroanalysis, 1995, 7 (8): 756–758.
- [18] Simon E, Sable E, Handel H, et al. Electrodes modified by conducting polymers bearing redox sites: Ni- and Co-cyclam complexes on polypyrrole [J]. Electrochimica Acta, 1999, 45 (6): 855–863.
- [19] Li H L, Chambers J Q, Hobbs D T. Electrocatalytic reduction of nitrate and nitrite at nafion<sup>R</sup>-coated electrodes in concentrated sodium hydroxide [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochem, 1988, 256 (2): 447–453.
- [20] Li H L, Chambers J Q, Hobbs D T. Electroreduction of nitrate ions in concentrated sodium hydroxide solutions at lead, zinc, nickel and phthalocyanine-modified electrodes [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1988, 18 (3): 454–458.
- [21] Chebotareva N, Nyokong T. Metallophthalocyanine catalysed electroreduction of nitrate and nitrite ions in alkaline media [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27 (8): 975–981.
- [22] Imar S, Yaquub M, Maccato C, et al. Nitrate and nitrite electrocatalytic reduction at layer-by-layer films composed of Dawson-type heteropolyanions mono-substituted with transitional metal ions and silver nanoparticles [J]. Electrochimica Acta, 2015, 184: 323–330.
- [23] Keita B, Abdeljalil E, Nadjo L, et al. First examples of efficient participation of selected metal-ion-substituted heteropolyanions in electrocatalytic nitrate reduction [J]. Electrochemical Communications, 2001, 3(2): 56–62.
- [24] Zhang Z, Qi Y, Qin C, et al. Two multi-copper-containing heteropolyoxotungstates constructed from the lacunary Keggin polyoxoanion and the high-nuclear spin cluster [J]. Inorganic Chemistry, 2007, 46 (20): 8162–8169.
- [25] De Groot M T, Koper M T M. Redox transitions of chromium, manganese, iron, cobalt and nickel protoporphyrins in aqueous solution [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, 10(7): 1023–1031.
- [26] Yang J, Sebastian P, Duca M, et al. pH dependence of the electroreduction of nitrate on Rh and Pt polycrystalline electrodes [J]. Chemical Communications, 2014, 50(17): 2148–2151.
- [27] De Groot M T, Merckx M, Wonders A H, et al. Electrochemical reduction of NO by hemin Adsorbed at pyrolytic graphite [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(20): 7579–7586.