

The diagram illustrates the electrostatic interaction between the FeOOH Cathode and the electrolyte. It is divided into two parts: **Electrostatic repulsion** (left) and **Electrostatic attraction** (right).

Electrostatic repulsion (Left): The cathode is positively charged, leading to **Electrostatic repulsion** of Fe(II) ions. This results in a **Weak adsorption** of NO_3^- ions and the formation of a **Fe(II) 离子层** (Fe(II) ion layer). The regions are labeled **IHP** (Inner Helmholtz Plane), **OHP** (Outer Helmholtz Plane), and **Diffuse layer**. The distance X (nm) is indicated.

Electrostatic attraction (Right): The cathode is negatively charged, leading to **Electrostatic attraction** of Fe(II) ions. This results in **NO_3^- accumulation** and the formation of a **Fe(II) 离子层** (Fe(II) ion layer). The regions are labeled **IHP** (Inner Helmholtz Plane), **OHP** (Outer Helmholtz Plane), and **Diffuse layer**. The distance X (nm) is indicated.

Legend:

- NO_3^- (Grey sphere)
- Fe^{2+} (Red sphere)

成果概況

研究背景

研究结果

得益于弱化的界面静电排斥和吸附态Fe(II)离子的直接暴露，在中性溶液中(-0.67 V vs RHE, 45 mg L⁻¹ NO₃⁻-N)，铵的选择性、法拉第效率和产率分别达到99%、99.6%和71.1 mmol h⁻¹ g⁻¹ FeOOH (图2A)。图2B表明发生了NRA反应。进一步选择美国环境保护局提出的用于控制饮用水的10 mg L⁻¹ NO₃⁻-N浓度，验证了Fe-IHP策略在极低浓度下的性能(图2C)。在中性条件下(图2D)，NO₃⁻-N的浓度在60分钟内几乎降至0，氨氮的浓度接近45 mg L⁻¹ (约100%的转化效率)。在图2E中，添加柠檬酸三钠二水合物、Na-EDTA和1,10-菲罗啉水合物导致NO₃⁻-N还原效率立即降低，分别降至19%、21%和14.5%。图2F中，|k|值达到0.058 min⁻¹，比对照组(0.0021-0.0023 min⁻¹)高出近25倍，表明吸附的Fe(II)离子加速了反应动力学，是主导NRA的主要活性物种。

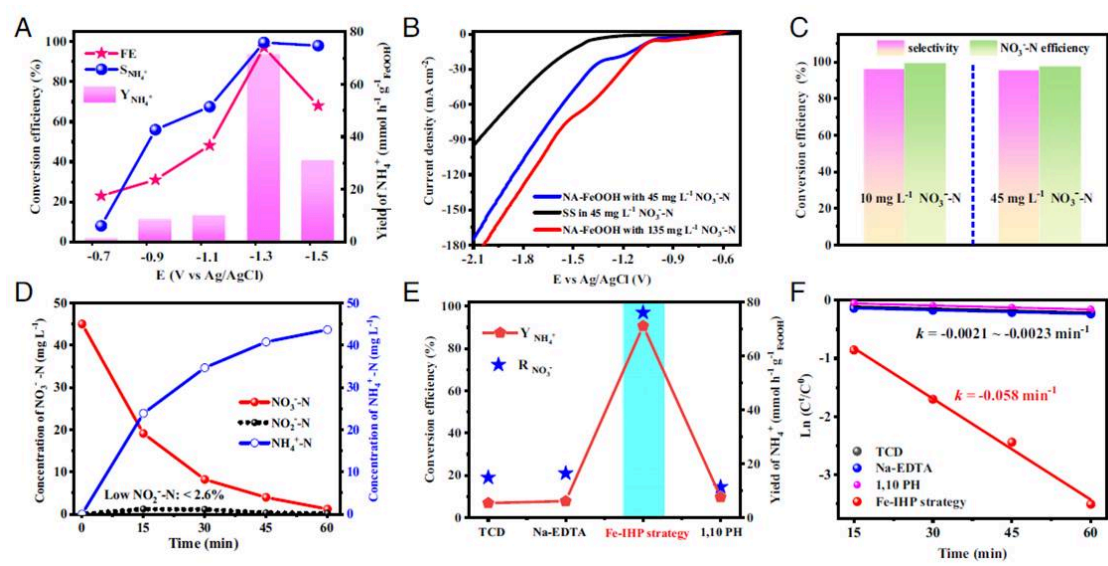


图2 (A) 不同电压下的法拉第效率、铵的选择性和产率; (B) NA-FeOOH和不锈钢网在不同 NO_3^- -N浓度中的LSV曲线; (C) 在低 NO_3^- -N浓度下的铵选择性和 NO_3^- 还原效率; (D) 反应过程中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N和 NH_4^+ -N的浓度; (E) 加入柠檬酸三钠二水合物、Na-EDTA、1,10-菲罗啉水合物后的 NO_3^- -N转化率; (F) 拟合的拟一级动力学反应曲线。

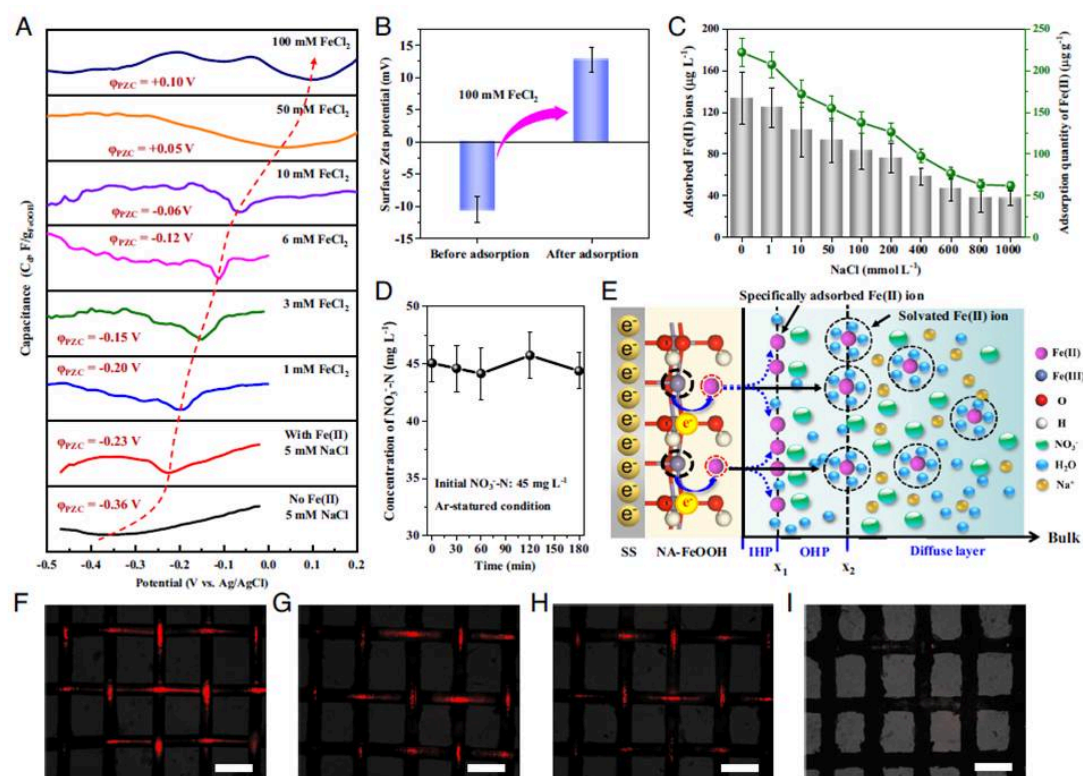


图3. 图3 (A) 最小微分电容曲线里PZC的变化; (B) 表面Zeta电位; (C) Fe (II) 离子的浓度和吸附量与离子强度关系 (NaCl作为模型溶液); (D) 中性条件下Fe (II) 浓度与 NO_3^- -N的浓度关系; (E) FeOOH表面Fe (II) 离子的转移途径和存在形式; (F-H) Fe (II) 离子吸附的荧光显微镜叠加图像。(比例尺: 100 μm)

零电荷电势 (PZC), 定义为电极表面不存在过量电荷时的电势, 是确定表面是否发生特异性吸附的直接方法。带电解质特异性吸附的另一个指标是Esin-Markov效应, 其表现为PZC的位移作为电解质浓度变化的函数。图3A表明Fe (II) 离子吸附后, PZC中出现了0.13V的明显正位移。根据巴德的教科书第13章, 第4.1节 (Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition. John Wiley & Sons, Inc.: 2000.) 关于PZC的要求 ($\sigma_M=0$ (σ_M 表示界面处金属相中的过量电荷)), PZC出现正位移表明发生了阳离子的特异性吸附。图3B的表面Zeta电位结果进一步验证了上述结论。根据图3C的结果, 我们计算得到了特异性吸附Fe (II) 离子浓度约为 $37.2 \pm 7 \mu\text{g L}^{-1}$ 。图3D表明溶剂化的Fe (II) 离子不能将硝酸盐还原为铵。图3E给出了电化学原位生成的Fe (II) 离子主要转移路径和方式。同时, 图3F-3H中, 荧光显微镜叠加图像直接给出了FeOOH表面吸附态Fe (II) 离子的可视化证据。

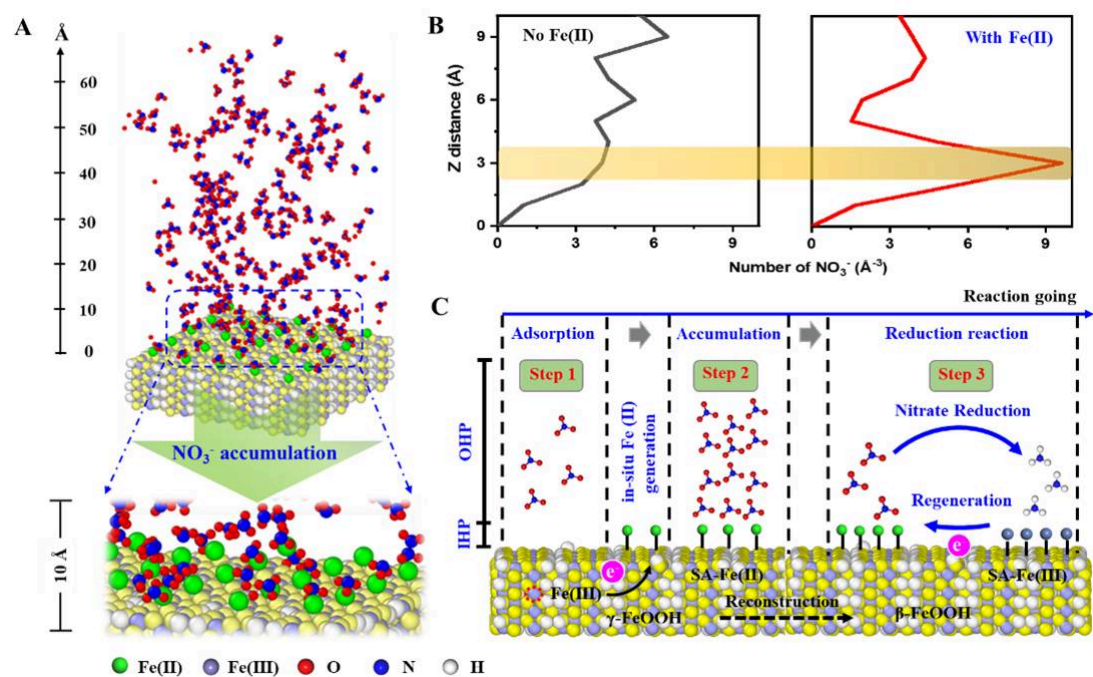


图4. (A) FeOOH表面NO₃⁻离子的分子动力学模拟； (B) 实时NO₃⁻离子的数量密度； (C) NRA新路径。

分子动力学 (MD) 模拟发现NO₃⁻离子在距离表面约3Å的距离内的数量比没有Fe (II) 高3倍 (图4A, 4B) 。MD模拟结果证明了吸附态Fe (II) 引起的NO₃⁻积累效应。因此，我们提出了一种新的NRA途径，分为三个步骤：i) NO₃⁻吸附， ii) NO₃⁻积累， 以及iii) NO₃⁻还原 (图4C) 。“三步走”策略的关键步骤是在表面产生一层特异性吸附Fe (II) 离子，促进NO₃⁻离子的积累。与传统的吸附-还原路径相比，所提出的新路径显示出三个优点。首先，这可以有效地增强中性条件下的界面亲和力。其次，活性物种与NO₃⁻直接反应。第三，加速了NRA的动力学反应过程。最终实现了硝酸盐高选择性高效还原为铵。

环境意义

我们利用环境中普遍存在的FeOOH开发了电化学硝酸盐还原为铵的方法，并在中性pH条件下获得有史以来最高的铵产率之一，且无CO₂排放。我们证实了FeOOH表面存在特异性吸附的Fe (II) 离子，并证明了它在硝酸盐还原中的关键作用。研究成果为水体硝酸盐污染治理提供了新思路。同时，开发了从环境硝酸盐中合成铵肥的独特方法，对化肥工业节能降耗、农田土壤保肥增效和全球可持续发展提供了技术支撑。本研究由国家自然科学基金 (91851204, 52000176, 92251304) 资助完成。

主要作者简介



刘春雷，副研究员，2018年博士毕业于中国科学院生态环境研究中心，2021-2022年于国家发展改革委基础司借调，从事长江大保护政策研究与工作推进。工作以来，一直致力于氮污染控制原理、技术开发及其在民生方面的应用研究。重点利用电化学、材料学和微生物学的交叉优势开展界面氮素电子定向传递、天然水体硝酸盐资源化技术与低温氮素强化去除等方面研究。目前，主持国家自然科学基金面上项目 (52370185) 和青年项目 (52000176) 。已公开发表论文20余篇，其中以第一/通讯作者在Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., Environ. Sci. Technol., Chem. Eng. J. 等期刊发表SCI论文10篇，一区9篇，其中J. Mater. Chem. A被选为Hot Paper (2017) ；申请发明专利4项，授权发明专利2项。

撰稿：刘春雷
审阅：董慧峪、古振澳
校核：祝贵兵
论文链接：<https://www.pnas.org/doi/10.1073/pnas.2209979120>