

Zn/Pd-Fe@NF 电催化还原 Fe(II) EDTA 脱硝液性能

丁静¹, 梁越², 刘紫薇¹, 童华^{1*}

(1.北京化工大学化学工程学院,北京 100029; 2.北京城市排水集团科技研发中心,北京 100124)

摘要:为提高 Fe²⁺ 还原率和 Fe(II) EDTA-NO(F-NO) 转化的 N₂ 选择性,制备了泡沫镍负载 Zn 或 Pd 掺杂的 Fe@NF 电极,用于 Fe(II) EDTA 脱硝液的电催化还原。结果发现,在 -0.4 V(vs.SCE)、pH=3~4 条件下,采用 Zn-Fe@NF 电极还原 Fe(II) EDTA 脱硝液可以得到较高的 Fe²⁺ 再生率,而 Pd-Fe@NF 可得到较高的 N₂ 选择性,通过乙酸钠和甲酸钠调节 Fe(II) EDTA 脱硝液的 pH 缓冲能力和还原性后,Zn-Fe@NF 电极上得到 Fe²⁺ 再生率 97.89%,Pd-Fe@NF 电极的 N₂ 选择性为 82.12%,均有显著提升。

关键词: Fe(II) EDTA; N₂ 选择性; Zn; Pd; 电催化还原

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)11-0163-09

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.11.028

Study on performance of Zn/Pd-Fe@NF in electrocatalytic reduction of Fe(II) EDTA denitration solution

DING Jing¹, LIANG Yue², LIU Zi-wei¹, TONG Hua^{1*}

(1.College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2.Technology Research & Development Center, Beijing Drainage Group Co., Ltd., Beijing 100124, China)

Abstract: In order to improve the reduction rate of Fe²⁺ and the selectivity of N₂ in Fe(II) EDTA-NO(F-NO) conversion, Zn and Pd doped Fe@NF electrodes are loaded on nickel foam, and used in the electrocatalytic reduction of Fe(II) EDTA denitration solution. Study results show that under -0.4 V (vs.SCE) and a pH of 3-4, higher Fe²⁺ regeneration rate can be obtained by Zn-Fe@NF electrode, while higher N₂ selectivity can be obtained by Pd-Fe@NF electrode. After adjusting the pH buffering capacity and reducibility of Fe(II) EDTA denitration solution by sodium acetate and sodium formate, Fe²⁺ regeneration rate over Zn-Fe@NF electrode reaches 97.89%, and N₂ selectivity over Pd-Fe@NF electrode reaches 82.12%, both achieving significant increase.

Key words: Fe(II) EDTA; N₂ selectivity; Zn; Pd; electrocatalytic reduction

液相络合 NO 被认为是一种有可能工业应用的吸收法 NO_x 治理工艺,其利用络合剂络合吸收 NO,增大 NO 在水中的溶解度^[1],从而实现 NO 的快速吸收。其中,乙二胺四乙酸亚铁[Fe(II) EDTA]具有 NO 吸收速率快、络合容量大、价格低廉等优点而被广泛关注^[2]。但 Fe(II) EDTA 在吸收 NO 的过程中会转化为 Fe(II) EDTA 从而失去络合 NO 能力,同时被络合的 NO(F-NO)需要进一步转化消除,因此络合脱硝液的再生是该工艺研究的重点^[3]。当前络合脱硝液的还原方法有:还原剂还原、微生物还原和电催化还原等方法。还原剂还原法成本高、还原剂利用率低;微生物还原中还原细菌培养周期长,可持续性较差^[4-6];电催化还原具有高效、易于自动

化、能源清洁等优点^[7-9]。

电极性能及反应条件,如电极催化活性、吸收液 pH、还原工作电位以及电解质组成等^[10-11],都会影响电催化还原反应结果。有研究表明,泡沫镍(NF)具有良好的导电性以及较大的比表面积,是性能优异的基材^[12]。梁越等^[13]将多壁碳纳米管负载 Fe、Cu 活性组分的催化材料负载在 NF 基底上,制成工作电极,在阴极电位 -0.5 V(vs.SCE)、pH=3~4 的条件下还原,获得 72.6%的 F-NO 还原率以及 83.19%的 NH₄⁺ 选择性,对应的法拉第效率为 83.67%。在此过程中,F-NO 中的 NO 更倾向于还原为铵盐。其他常用于 NO 络合吸收液还原的金属活性材料有 Fe、Zn、Cu 和 Pd 等^[14-17]。铁粉最早被用于 F-NO

收稿日期:2025-02-24;修回日期:2025-09-11

作者简介:丁静(2000-),女,硕士生,主要从事络合脱硝研究;童华(1970-),男,博士,副教授,主要从事硫脱硝研究,通讯联系人,tonghua@mail.buct.edu.cn。

的再生,但铁粉对 F-NO 的还原率远低于对 Fe(II) EDTA 的还原率,有学者选用更活泼的 Zn⁰ 作为还原剂,得到了对 Fe(III) EDTA 和 F-NO 均较高的还原率^[17-19],也有学者将目光聚焦到纳米 Fe⁰,因为研究表明,纳米级 Fe⁰ 能够有效促进水中硝酸盐转化^[20],并将纳米级 Fe⁰ 负载在碳基质上解决其易聚集的问题^[21]。刘士豪^[22]对钨基催化剂进行改进,使得 N₂ 选择性提高至 99.6%。电解质性质会影响催化还原反应,例如,Shen 等^[23]在阴极电位为 -1.6 V (vs. Ag/AgCl sat. KCl) 条件下,研究了 Na₂SO₄ 和 NaCl 电解质对 NF-Cu/Pd 电极去除硝酸盐能力的影响,结果显示,相比于 Na₂SO₄,NaCl 浓度越高,其 NO₃⁻ 的总去除率越大,并且 NO₃⁻ 的去除速率越快,反应结束后 N₂ 选择性均能达到 100%。Shamseali 等^[24]在电催化反应器中加入 NaCl、硫酸锌和葡萄糖,评估其对电催化去除硝酸盐的影响,结果表明,硫酸锌和葡萄糖均降低了硝酸盐去除率。而 Xu 等^[25]采用商用 Pd/活性炭(AC)催化剂,在反应器中加入甲酸钠,发现甲酸钠有助于将 F-NO 中的 NO 转化为 N₂,N₂ 选择性最高为 60%。目前用电化学方法再生 Fe(II) EDTA 脱硝液的研究中,对添加剂调节电解质实现强化还原作用和机制尚不明确。

本文将纳米 Fe⁰ 和 Zn、Pd 负载在活性炭上,再涂覆在泡沫镍上制备了 Zn-Fe@NF 和 Pd-Fe@NF 电极,考察两种活性材料电极的电催化还原 Fe(II) EDTA 脱硝液性能。探究在电解质中添加乙酸钠和甲酸钠对 Fe²⁺ 再生率、F-NO 转化率和产物选择性的影响。

1 实验

1.1 实验材料

乙二胺四乙酸二钠、七水合硫酸亚铁、无水 Na₂SO₄、甲酸钠、酒石酸钾、邻菲罗啉、乙酸铵、氯化钯、乙酸钠均为分析纯试剂。高纯 NO(99.999%)、N₂(99.999%)、O₂(99.999%) 气体。

1.2 实验操作

1.2.1 催化电极的制备

先用液相还原法制备活性炭负载的纳米 Fe、Pd 活性材料,此材料命名为 Pd-Fe/AC^[11]。然后将 2 cm×2 cm NF 基底材料用丙酮、0.1 mol/L 的稀盐酸、去离子水清洗后作为基材,活性材料 Pd-Fe/AC、聚偏二氟乙烯、N-甲基吡咯烷酮和乙炔黑在少量乙醇溶液中研磨至胶膜状,均匀涂覆在 NF 基材上,并施以萘酚层保护,经真空干燥制成的催化电极

命名为 Pd-Fe@NF。Zn-Fe@NF 催化电极采用相同方法制备。

1.2.2 电催化还原

在单室电解池中对 Fe(II) EDTA 吸收 NO 后的溶液进行电催化还原,制备的 Zn-Fe@NF 或 Pd-Fe@NF 设为工作电极,铂片为对电极,饱和甘汞为参比电极。还原过程在恒电位模式下进行,可根据需要设置参比电位,采用固定速度搅拌溶液,以消除电极周边与溶液主体之间的浓差极化。反应过程中,每隔 20 min 取样,监测溶液 pH,记录电流值。

1.3 电极表征及分析方法

电极表征采用 SEM、XRD、XPS 等。SEM(MIRA LMS)的加速电压为 200 V~30 kV。XRD 采用德国 Bruker-D8,测试光源为 Cu K_α 射线,扫描范围为 2θ=5°~90°,管电压 40 kV,电流为 40 mA。XPS 测试仪器为美国 Thermo Fisher Scientific-K-alpha,激发源为 Al K_α 射线(1486.6 eV)。采用表面污染 C 1s(284.8 eV)为标准进行结合能校正,对测试结果进行分峰分析电极片表面元素组成情况。

用电化学工作站(CHI660E)对 Pd-Fe@NF 和 Zn-Fe@NF 电极进行 CV、LSV 以及 EIS 分析。F-NO、NH₄⁺ 以及其他离子浓度均采用紫外分光光度计(UV1800PC)测量。光度范围为 -0.301~4.000 A,波长允许最大误差±0.5 nm。Fe(II) EDTA-NO 的浓度由紫外分光光度计测得,对其进行紫外吸收光谱扫描。Fe(II) EDTA-NO 在 438 nm 处有一最高吸收峰,与文献中报道的检测波长基本一致^[26]。

使用紫外分光光度计依次测量不同浓度样品在 438 nm 波长处的吸光度,以 Fe(II) EDTA-NO 浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,得到二者线性关系为: $y=0.2524x-0.0148$ ($R^2=0.9993$)。

NH₄⁺ 浓度采用纳氏试剂法^[27],以 NH₄⁺ 浓度为横坐标,对应吸光度为纵坐标,得到二者线性关系为: $y=6.6717x-0.023$ ($R^2=0.9993$)。

测 Fe²⁺ 浓度采用邻菲罗啉法,检测波长为 510 nm^[28]。以实际 Fe(II) 浓度为横坐标,对应吸光度为纵坐标,得出 Fe(II) 浓度与吸光度的线性关系为: $y=10.298x+0.002$ ($R^2=0.9996$)。

电催化还原 F-NO 的去除率 R_{F-NO} 、N₂ 的选择性 S_{N_2} 、Fe²⁺ 再生率 $R_{Fe^{2+}}$ 、N₂ 的法拉第效率 FE_{N_2} 计算式见式(1)~(5)。

$$R_{F-NO} = \frac{[C_0(F-NO) - C_t(F-NO)]}{[C_0(F-NO)]} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{NH_4^+} = \frac{[C_t(NH_4^+) - C_0(NH_4^+)]}{[C_t(NH_4^+) - C_0(NH_4^+)]}$$

$$\{ [C_0(F-NO) - C_t(F-NO)] + [C_0(NO_2^-) - C_t(NO_2^-)] \} \quad (2)$$

$$S_{N_2} = 1 - S(NH_4^+) \quad (3)$$

$$FE_{N_2} = (2F \times C_t \times V) / Q \quad (4)$$

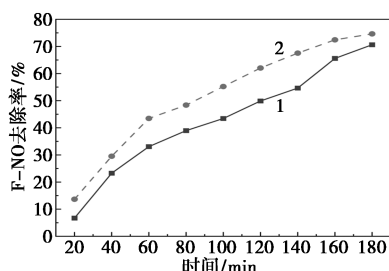
$$R_{Fe^{2+}} = \{ [C_t(Fe^{2+}) - C_0(Fe^{2+})] / [C_p(Fe^{2+}) - C_0(Fe^{2+})] \} \times 100\% \quad (5)$$

式中: C_0 指还原反应开始前某一物质的初始浓度, mmol/L; C_t 为某一物质在 t 时刻对应的浓度, mmol/L; Q 为通过电极的总电荷量, C; F 为法拉第常数, 96 485 C/mol; V 为反应液体积, mL; $C_p(Fe^{2+})$ 指吸收前溶液中 Fe^{2+} 浓度, 即初始总 Fe^{2+} 浓度, mmol/L。

2 实验结果讨论

2.1 电极的电催化还原性能

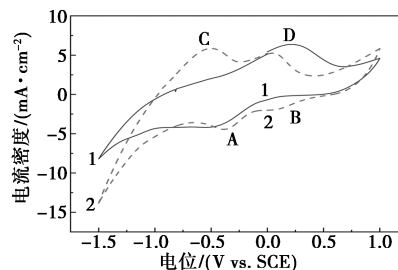
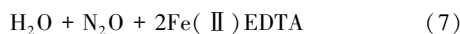
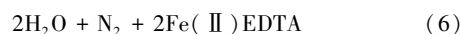
Fe(II)EDTA 溶液饱和吸收 NO 后, 在单室电解池中, 以 Pd-Fe@NF 或 Zn-Fe@NF 为工作电极, Pt 片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 恒电位仪提供电源, 还原电位为 -0.4 V (vs. SCE)、pH 为 3~4, 对 F-NO 吸收液进行电催化还原实验, 结果如图 1 所示。



1—Zn-Fe@NF; 2—Pd-Fe@NF

图 1 两种电极对 F-NO 去除率大小的对比

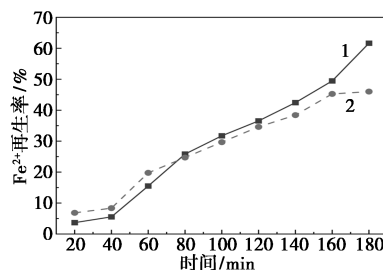
从图 1 可以看出, 在任意时间节点, 使用 Pd-Fe@NF 电极进行还原反应时, F-NO 的去除率均显著高于 Zn-Fe@NF 电极, 在反应进行 3 h 后, Pd-Fe@NF 电极对 F-NO 的去除率达到 74.63%, 而 Zn-Fe@NF 电极的去除率为 70.63%。图 2 为 CV 曲线。其中, A 处的峰为 F-NO 的还原反应^[29], F-NO 中的 NO 转换生成 N_2 、 NH_4^+ 或 N_2O , 与 Zn-Fe@NF 电极 A 处的还原峰对比, Pd-Fe@NF 电极的峰电流更大, 峰电位更正, 还原反应更易发生。显然 Pd-Fe@NF 电极更有利于 F-NO 的还原, 反应式见式(6)~(8)。CV 测试与还原反应均验证了 Pd-Fe@NF 电极在电催化还原反应中的优异性能。图 1 数据表明 Pd-Fe@NF 电极在电催化还原 F-NO 的过程中表现出更高的催化活性和效率。



1—Zn-Fe@NF; 2—Pd-Fe@NF

图 2 两种电极在 Fe(II)EDTA-NO 中的 CV 曲线

图 3 是两种电极在还原过程中 Fe^{2+} 再生率的结果。从图 3 可以看出, Zn-Fe@NF 电极在还原反应进行 3 h 后, Fe^{2+} 的再生率达到 61.64%, 相较于 Pd-Fe@NF 电极高出 15.62%, 显然, Zn-Fe@NF 电极在促进 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的过程中表现出更高的效率。图 2 的 CV 曲线氧化峰 C 与还原峰 B 相对应, 代表 Fe(II)EDTA 与 Fe(III)EDTA 的相互转化, 对比图中 B 处两个电极的 Fe(III)EDTA 还原成 Fe(II)EDTA 的还原峰, Pd-Fe@NF 电极的峰电流更大, 但 Zn-Fe@NF 电极的还原电位更正, 这意味着 Zn-Fe@NF 电极在较低的能量条件下即可实现 Fe^{3+} 的还原, 从而提高了 Fe^{2+} 的再生率。此外, Zn-Fe@NF 电极中纳米级 Zn^0 也对 Fe^{2+} 的高再生率起到了重要作用, 因为有研究表明 Zn^0 能够通过抑制 O_2 对 $[Fe(II)EDTA(H_2O)]^{2-}$ 的氧化作用^[18], 从而有效保护 Fe^{2+} 的稳定性。



1—Zn-Fe@NF; 2—Pd-Fe@NF

图 3 两种电极对 Fe^{2+} 再生率大小的对比

图 4 和图 5 是两种电极在还原过程中对 NH_4^+ 和 N_2 选择性及其对应法拉第效率。可以看出, Zn-Fe@NF 电极在还原 F-NO 时更倾向于生成 NH_4^+ , 反

应 3 h 后, NH_4^+ 的选择性达到 55.39%, 对应的法拉第效率高达 97.18%。这一结果与 Liu 等^[20]的研究结果类似。相比之下, Pd-Fe@NF 电极在还原 F-NO 时更倾向于生成 N_2 。反应 3 h 后, N_2 的选择性为 57.69%, 但对应的法拉第效率仅为 28.67%。图 2 中 D 处的峰为 F-NO 的氧化生成 NO_3^- 、 NO_2^- , 反应式见式(9)、(10), 可以看到 Zn-Fe@NF 电极 D 处的氧化峰电流更大, 而 Pd-Fe@NF 电极则相对较小, CV 结果与实验数据相吻合。

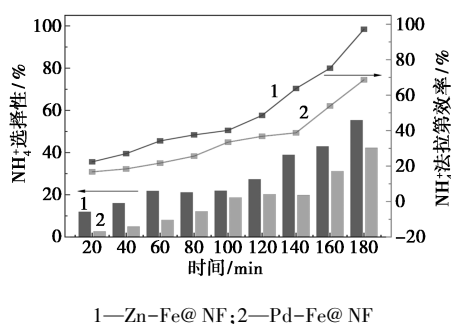
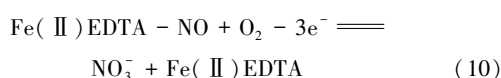
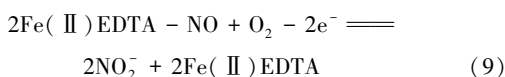


图 4 NH_4^+ 选择性及法拉第效率

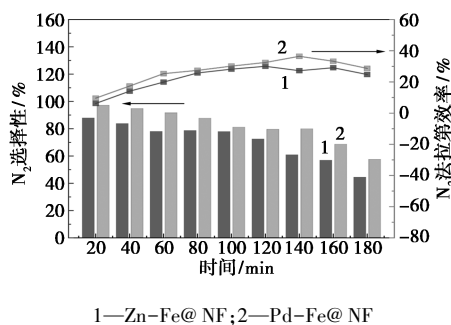


图 5 N_2 选择性及法拉第效率

两种电极在还原 F-NO 过程中表现出不同的产物选择性, 与电极材料的催化活性、表面结构以及反应路径的差异有关。法拉第效率的差异也反映了生成产物 NH_4^+ 和 N_2 在能量利用效率上的显著不同。还原 F-NO 生成 NH_4^+ 的过程中具有较高的能量转化效率, 在生成 N_2 的过程中则存在较大的能量损失。

Pd-Fe@NF 电极中的 Pd 元素在提高 N_2 选择性方面起到了关键作用^[30]。NO 分子与 Pd 结合形成中间产物 Pd[NO], 当 Pd[NO] 暴露于 Pd 空位时, 会进一步还原为 Pd[N]。这一过程是 N_2 生成的关键步骤。如果两个 Pd[N] 中间体相遇, 它们会

通过化学结合直接形成 N_2 ; 而如果 Pd[N] 与 Pd[H] 反应, 则会生成 Pd[NH], 两个 Pd[NH] 中间体可以进一步反应生成 N_2 和 H_2 , 而 3 个 Pd[NH] 中间体则会转化为 NH_3 , NH_3 在水溶液中以 NH_4^+ 离子的形式存在^[25]。这一反应机制很好地解释了 Pd-Fe@NF 电极在还原 F-NO 时更倾向于生成 N_2 的现象。

图 6 和图 7 分别展示了 Zn-Fe@NF 和 Pd-Fe@NF 电极的 LSV 曲线和 EIS 谱图。从图 6 可以看出, Zn-Fe@NF 电极在相同电位下表现出更高的电流密度, 这表明 Zn-Fe@NF 电极具有更高的电催化反应活性。图 7 中的 EIS 结果显示, Zn-Fe@NF 电极的电化学阻抗明显低于 Pd-Fe@NF 电极, 说明 Zn-Fe@NF 电极具有更低的电荷转移电阻和更快的传质速率^[31]。这种低阻抗特性有利于溶液中离子的快速扩散, 从而促进了电催化还原反应的进行。

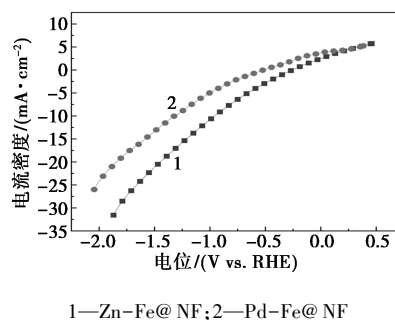


图 6 Fe(II)EDTA-NO 中 LSV 曲线

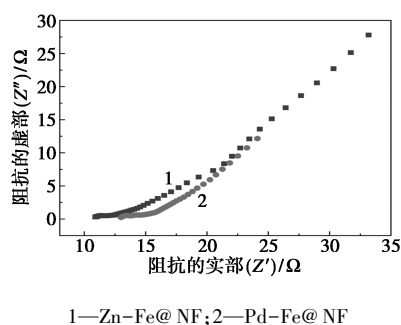


图 7 Fe(II)EDTA-NO 中的 EIS 曲线

2.2 电极表征

Zn-Fe@NF 和 Pd-Fe@NF 电极的 SEM 图如图 8 和 9 所示。可以清晰地观察到两种电极表面均分布有球形的纳米级金属粒子, 这些纳米金属粒子以单链状的形式连接并均匀负载在活性炭载体上, 表现出良好的分散性。这种优异的分散性主要归功于活性炭本身具有较大的比表面积和丰富的孔隙结构, 为纳米金属粒子提供了充足的负载空间和锚定位点, 从而有效防止了纳米粒子的团聚现象。这种高

度分散的纳米结构不仅增大了电极的活性表面积,还为电催化还原反应提供了更多的活性位点,从而显著提升了电极的电催化性能^[32]。同时,纳米金属粒子与活性炭载体之间的协同作用也有助于优化电子传输路径,降低反应能垒,进一步提高电催化还原反应的效率和选择性。然而,两种电极的纳米粒子分散程度存在明显差异,与 Zn-Fe@NF 电极相比, Pd-Fe@NF 电极上的 Fe 和 Pd 双金属活性材料表现出更优异的分散性。在 100 nm 标尺的 SEM 图中可以清晰地看到, Pd-Fe@NF 电极上的纳米金属颗粒尺寸相对较大,且分布更加均匀,这种分散性和颗粒尺寸的差异可能是由于两种金属在活性炭表面的成核和生长机制不同,或者是由于 Pd 的引入改变了 Fe 的负载行为。较大的纳米颗粒尺寸意味着更大的比表面积,有助于提高反应效率,SEM 对电极的表征结果与图 1 中电催化还原 F-NO 的实验数据相佐证。

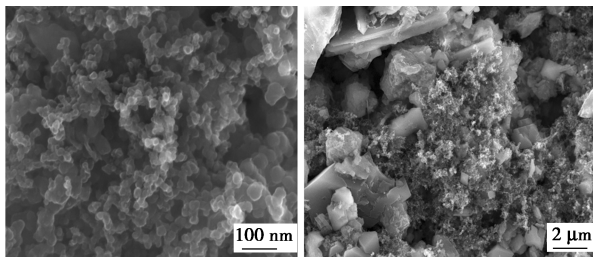


图 8 Zn-Fe@NF 电极的 SEM 图

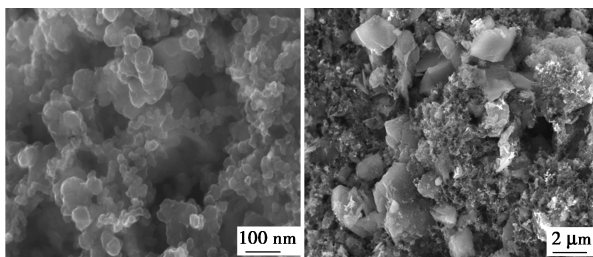


图 9 Pd-Fe@NF 电极的 SEM 图

图 10 和图 11 为 Zn-Fe@NF 和 Pd-Fe@NF 电极的 XRD 表征图。 $2\theta = 44.3^\circ$ 、 51.6° 、 76.2° 的衍射

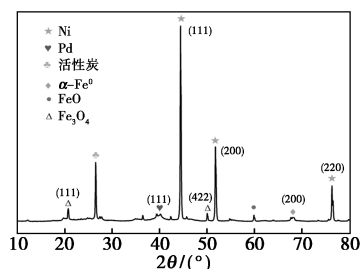


图 10 Pd-Fe/NF 的 XRD 图

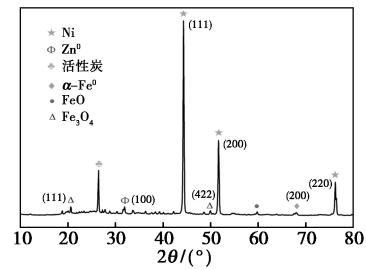


图 11 Zn-Fe@NF 的 XRD 图

峰,分别属于金属 Ni (111)、(200) 和 (220) 晶面的特征峰, $2\theta = 26.4^\circ$ 处为活性炭的峰^[33],在 $2\theta = 68.0^\circ$ 特征峰被标记为体心立方 $\alpha\text{-Fe}^0$ 的 (220) 晶面^[18], $2\theta = 20.7^\circ$ 、 50.0° 分别对应 Fe_3O_4 的 (111)、(422) 晶面, $2\theta = 59.8^\circ$ 对应 FeO 的立方结构^[34]。

在图 10 中, $2\theta = 40^\circ$ 处出现的独特衍射峰对应于金属 Pd 的 (111) 晶面,这一特征峰的存在表明样品中存在结晶态的 Pd,并且主要以 Pd^0 的形式存在^[25]。这一结果进一步证实了 Pd-Fe@NF 电极中 Pd 的成功负载及其晶体结构的形成。与此同时,在图 12 中, $2\theta = 31.9^\circ$ 处的衍射峰对应于金属 Zn 的 (100) 晶面,同样以 Zn^0 的形式存在^[17]。值得注意的是,无论是 Pd 还是 Zn,其零价金属的衍射峰强度均较弱,峰形较为宽化,这表明活性金属 (Pd 和 Zn) 在活性炭载体上呈现出高度分散的状态,未出现明显的团聚或结晶现象。这种高度分散的特性不仅有利于暴露更多的活性位点,还能够有效促进电子传输和反应物吸附, Pd-Fe@NF 电催化还原过程中 F-NO 去除率达 74.63%, N_2 选择性为 57.69%,而 Zn-Fe@NF 电催化还原过程中 Fe^{2+} 再生率达 61.64%。还原数据印证了其金属高度分散的优势,能在电催化还原过程中表现出优异的还原能力。

通过 XPS 对两种电极表面 Fe、Pd 和 Zn 的化学组分进行了分析,结果如图 12~14 所示。在 Pd 3d_{5/2} 轨道上,335.57 eV 处的峰对应于 Pd^0 ,表明部分 Pd^{2+} 被成功还原为金属态;而 333.5、337.02、337.92 eV 处的峰则对应于 Pd^{2+} ,339.89 eV 处的峰

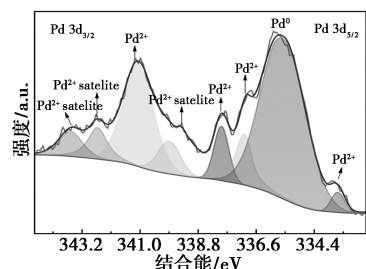


图 12 Pd 3d 的 XPS 谱图

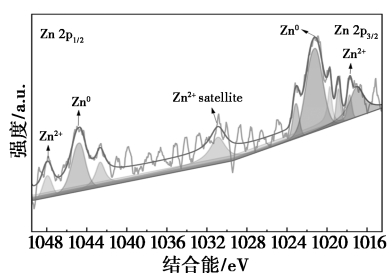


图 13 Zn 2p 的 XPS 谱图

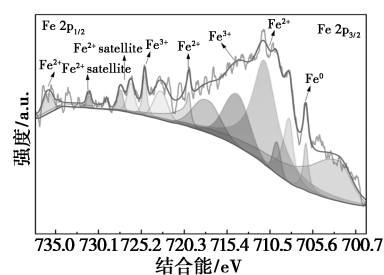


图 14 Fe 2p 的 XPS 谱图

为 Pd^{2+} 的卫星峰。在 $\text{Pd } 3d_{3/2}$ 轨道上, 341.07 eV 处的峰同样对应于 Pd^{2+} , 而 342.61 、 343.63 eV 处的峰则为 Pd^{2+} 的卫星峰。这些结果表明, 电极表面同时存在 Pd^0 和 Pd^{2+} , 说明前驱体中的 Pd^{2+} 部分被还原为 Pd^0 , 但仍有一部分以氧化态形式存在。

在 $\text{Zn } 2p_{1/2}$ 轨道上, 1044.98 、 1047.98 eV 处的峰分别对应于 Zn^0 和 Zn^{2+} ; 而在 $\text{Zn } 2p_{3/2}$ 轨道上, 1021.28 、 1017.68 eV 处的峰同样分别对应于 Zn^0 和 Zn^{2+} 。此外, 1030.93 eV 处的峰为 Zn^{2+} 的卫星峰。结果表明前驱体中的 Zn^{2+} 部分被还原为 Zn^0 , 也是仍有部分以氧化态形式存在。

在 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 轨道上, 706.43 、 711.38 、 714.13 eV 处的峰分别对应于 Fe^0 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ; 而在 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 轨道上, 719.78 、 735.78 、 724.88 eV 处的峰同样分别对应于 Fe^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。此外, 727.63 、 726.48 、 731.23 eV 处的峰均为 Fe^{2+} 的卫星峰。前驱体中的 Fe^{2+} 部分被还原为 Fe^0 , 部分以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的形式存在。

综上所述, 在前驱体还原过程中, Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Pd^{2+} 分别被部分还原为 Zn^0 、 Fe^0 和 Pd^0 , 但电极表面仍存在一定比例的氧化态金属。这种零价金属与氧化态金属共存的结构可能有助于提高电极的电催化性能, 因为零价金属提供了高效的电子传输路径, 而氧化态金属则可能通过调节表面化学环境进一步增强催化活性。这些结果为理解电极材料的化学状态及其在电催化反应中的作用提供了重要的实验依据。

2.3 电极反应的强化

在电解溶液中加入添加剂或电解质是提升电池性能的重要手段, 尤其是在燃料电池、锂离子电池等领域已有广泛研究^[35]。为此, 在 Fe(II)EDTA 溶液中加入乙酸钠或甲酸钠作为添加剂, 在完成络合 NO 吸收后, 在单室电解池中使用 Zn-Fe@NF 和 Pd-Fe@NF 电极进行电催化还原反应, 以探究乙酸钠或甲酸钠在电催化还原过程中的强化作用。通过实验研究发现, 乙酸钠和甲酸钠对电催化还原反应的结果产生了显著影响, 如图 15、16 所示。

图 15(a) 显示, 使用 Pd-Fe@NF 电极反应 3 h 后, F-NO 的去除率达到 86.15% , 相较于不加乙酸钠, 去除率提高了 11.52% ; 而使用 Zn-Fe@NF 电极在相同条件下反应 3 h 后, F-NO 的去除率为 83.79% , 相较于不加乙酸钠, 去除率提高了 13.16% 。尽管 Pd-Fe@NF 电极在绝对去除率上表现更优, 但 Zn-Fe@NF 电极在添加乙酸钠后去除率的提升幅度更大, 这表明乙酸钠对 Zn-Fe@NF 电极的反应结果具有更显著的影响。这可能与 Pd-Fe@NF 电极本身较高的催化活性有关, Pd 的独特催化性能使其在还原 F-NO 时具有较高的反应效率, 因此乙酸钠的加入对其反应结果的提升作用相对有限。乙酸钠的加入对 F-NO 去除率的提升起到了多重作用。首先, 乙酸钠增加了溶液中的离子浓度, 提高了溶液的离子强度, 这有助于增强电化学反应的传质效率, 促进反应物 (如 F-NO) 在电极表面的吸附和还原; 其次, 乙酸钠作为一种缓冲剂, 其 pH 缓冲范围为 $3.74 \sim 5.74$, 能够避免 pH 波动, 稳定的 pH 环境有利于电极表面活性位点的保持, 从而提高反应效率; 此外, 乙酸钠的存在还可能通过加快质子传递速率, 进一步促进还原反应的进行^[36]。

图 15(b) 显示, 使用 Zn-Fe@NF 电极反应 3 h 后, Fe^{2+} 的再生率高达 95.84% , 而使用 Pd-Fe@NF 电极在相同条件下反应 3 h 后, Fe^{2+} 的再生率为 74.14% , 两者相差 21.7% 。这一显著的差异一方面是因为, Zn-Fe@NF 电极中纳米 Zn^0 的存在对 Fe^{2+} 的再生起到了关键作用, 纳米 Zn^0 能够有效抑制 O_2 分子对 $[\text{Fe(II)EDTA}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 的氧化作用。相比之下, Pd-Fe@NF 电极缺乏这种抑制 O_2 氧化的机制, 因此 Fe^{2+} 的再生率相对较低; 其次, 乙酸钠的加入对 Fe^{2+} 的再生也起到了积极作用, 乙酸钠能够将反应溶液的 pH 稳定在 $3.74 \sim 5.74$ 之间, 这一 pH 范围更有利于 Fe^{3+} 的还原反应, 为 Fe^{3+} 的还原提供了稳定的反应环境, 这种 pH 稳定性对 Zn-Fe@NF 电

极的 Fe^{2+} 再生尤为有利,因为纳米 Zn^0 的还原作用与 pH 环境密切相关,稳定的 pH 条件进一步增强了其还原能力。

图 15(c)、(d) 显示,反应 3 h 后,Zn-Fe@NF 电极还原得到的 NH_4^+ 选择性为 34.37%,对应的法拉第效率高达 94.69%;而 Pd-Fe@NF 电极还原得到的 N_2 选择性为 74.22%,对应的法拉第效率为 53.48%。这些表明,尽管乙酸钠的加入对反应条件进行了优化,但它并未改变 Pd-Fe@NF 电极在还原 F-NO 时更倾向于生成 N_2 的特性,这与其独特的催

化机制密切相关。Pd 的存在能够促进 NO 的吸附和还原,并通过中间产物 $\text{Pd}[\text{N}]$ 和 $\text{Pd}[\text{NH}]$ 的形成和转化,最终生成 N_2 。

此外,法拉第效率的差异也反映了两种电极在能量利用效率上的不同。Zn-Fe@NF 电极在生成 NH_4^+ 时表现出极高的法拉第效率(94.69%),表明其在还原 F-NO 生成 NH_4^+ 的过程中具有较高的能量转化效率。而 Pd-Fe@NF 电极在生成 N_2 时的法拉第效率相对较低(53.48%),这可能与其反应路径中能量损失较大有关。

图 16(a) 显示,Pd-Fe@NF 电极在反应 3 h 后,F-NO 的去除率达到 88.26%,而 Zn-Fe@NF 电极在相同条件下的 F-NO 去除率为 83.71%,二者相差 4.55%。这一结果表明,尽管甲酸钠的加入能够提高 F-NO 的去除率,但它并未改变两种电极在还原过程中本身所具有的特性,Pd-Fe@NF 电极在 F-NO 去除率方面仍然表现出更强的能力。这可能与 Pd-Fe@NF 电极中 Pd 的独特催化性能相关,即 Pd 作为一种高效的催化剂,能够促进 NO 的吸附和还原,并通过其表面活性位点加速反应进程。相比之下,Zn-Fe@NF 电极虽然也表现出较高的 F-NO 去除率,但其催化活性相对较低,因此在相同条件下去除率略低于 Pd-Fe@NF 电极。综上所述,甲酸钠的加入通过提供还原能力、提高离子强度和稳定 pH 环境,显著提升了两种电极对 F-NO 的去除率。表明甲酸钠作为一种有效的添加剂,可以在不改变电极特性的情况下优化反应条件。

图 16(b) 表明,使用 Zn-Fe@NF 电极进行还原时, Fe^{2+} 的再生率显著高于 Pd-Fe@NF 电极。经过 3 h 的还原反应后,Zn-Fe@NF 电极的 Fe^{2+} 再生率达到了 97.89%,而 Pd-Fe@NF 电极的 Fe^{2+} 再生率仅为 82.58%,两者之间的差值高达 15.31%。这一方面因为, Zn^0 抑制了 O_2 分子对 $[\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 的氧化作用,这种抑制作用有效地保护了 Fe^{2+} 不被氧化,从而维持了较高的 Fe^{2+} 再生率;其次,甲酸钠不仅能够在反应过程中将溶液的 pH 稳定在 3.25~3.3 之间,起到缓冲作用,避免 pH 波动对反应的不利影响,还因其具有还原性,能够在电催化还原过程中脱氢^[37],进一步促进了 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的反应,从而提高了 Fe^{2+} 的再生率。

图 16(c)、(d) 表明,3 h 后,Zn-Fe@NF 电极还原得到的 NH_4^+ 选择性为 38.22%,对应的法拉第效率为 86.7%,Pd-Fe@NF 电极还原得到的 N_2 选择性为 82.12%,对应的法拉第效率为 78.75%。甲酸

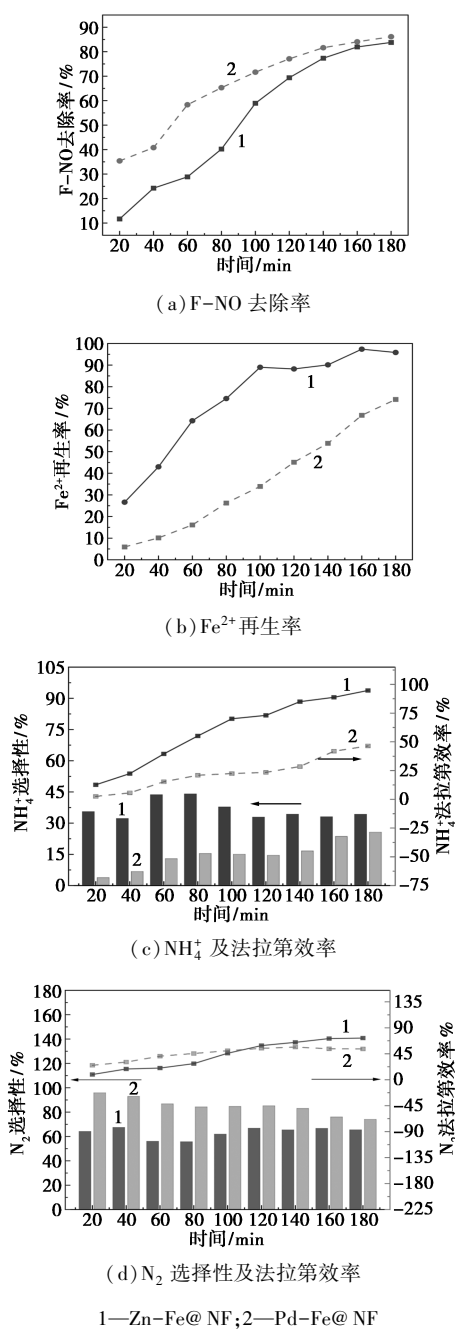


图 15 还原电位 -0.4 V (vs. SCE) 、 $\text{pH} = 3 \sim 4$ 、 $c(\text{乙酸钠}) = 15 \text{ mmol/L}$ 下的还原能力对比

钠的加入使得 Pd-Fe@NF 的 N_2 选择性得到提高,而使 Zn-Fe@NF 电极的 NH_4^+ 选择性下降, N_2 选择性提高,但依然是用 Pd-Fe@NF 电极还原得到的 N_2 选择性更高。这也进一步表明 Pd-Fe@NF 电极中的 Pd 具有使 F-NO 中的 NO 转化为 N_2 的倾向性。

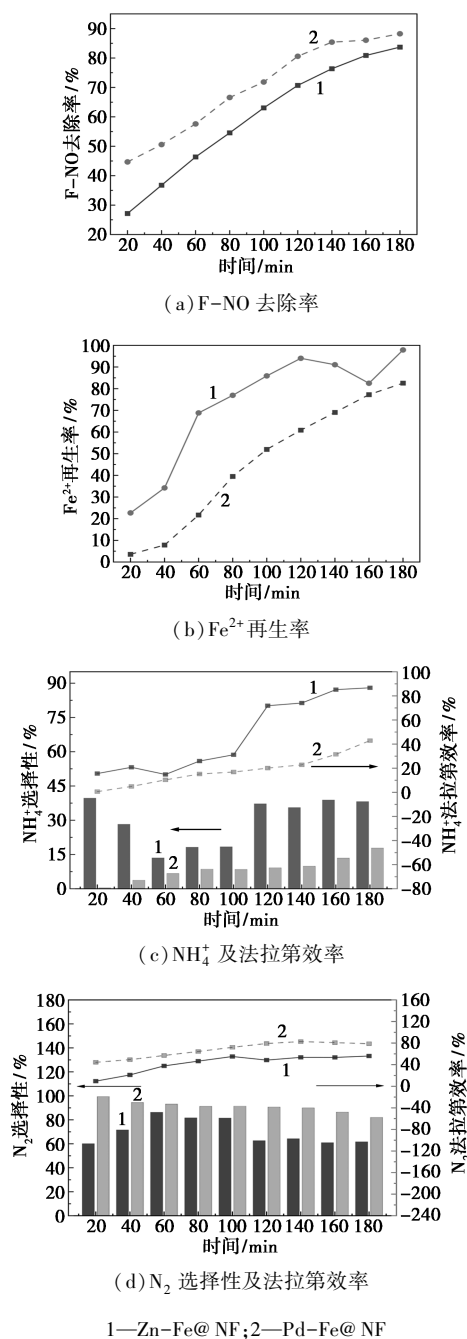


图 16 还原电位 -0.4 V (vs.SCE) 、 $\text{pH}=3\sim 4$ 、 $c(\text{甲酸钠})=30 \text{ mmol/L}$ 下的还原能力对比

3 结论

(1) Zn-Fe@NF 电极可以提高电催化还原

$Fe(\text{II})$ EDTA 脱硝液中 Fe^{2+} 再生率和 F-NO 转化为 NH_4^+ 的选择性; Pd-Fe@NF 电极可以显著提高电催化还原 $Fe(\text{II})$ EDTA 脱硝液中 F-NO 转化为 N_2 的选择性和转化率。在 -0.4 V (vs.SCE) 、 $\text{pH}=3\sim 4$ 、反应时间 3 h 的条件下, Zn-Fe@NF 电极的 Fe^{2+} 再生率为 61.64%、 NH_4^+ 选择性为 55.4%; Pd-Fe@NF 电极的 N_2 选择性为 57.7%。

(2) 用乙酸钠和甲酸钠调节 $Fe(\text{II})$ EDTA 脱硝液缓冲 pH 性能和还原性后, 在 Zn-Fe@NF 电极上分别使 Fe^{2+} 再生率提高至 97.9%, 在 Pd-Fe@NF 电极上 F-NO 转化为 N_2 的选择性提高至 82.1%, 较之前分别提升了 33.9% 和 24.4%。

参考文献

- [1] Ma L W, Zheng S H, Li G Q, *et al.* Strongly reducing NaHS regenerates $Fe(\text{II})$ EDTA for efficient NO removal with high cycling performance under high oxygen conditions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3): 112546.
- [2] 王浩强, 张光旭, 刘士豪, 等. 泡沫铜电催化还原 $Fe(\text{II})$ EDTA 络合脱硝液的研究[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(5): 217-224.
- [3] Liu Z W, He F Q, Zhou L M, *et al.* Performance, kinetics and mechanism of $Fe(\text{II})$ EDTA regeneration with surface-fluorinated anatase TiO_2 with exposed (01) facets[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 110118.
- [4] Zhang Q Q, Feng Z T, Zhou J M, *et al.* Roles of $Fe(\text{II})$, $Fe(\text{III})$ and Fe^0 denitrification and anammox process: Mechanisms, advances and perspectives[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 53: 1-13.
- [5] Yang Y F, Chen H Z, Wang Y, *et al.* Simultaneous removal of NO_3^- and NH_4^+ driven by $Fe(\text{II})/Fe(\text{III})$ cycle under the continuously-feeding mode[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 53: 101639.
- [6] Wu L, Wang L K, Wei W, *et al.* Autotrophic denitrification of NO for effectively recovering N_2O through using thiosulfate as sole electron donor[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 347: 126681.
- [7] 韩晶, 廖润华, 邓文强, 等. 铜掺杂氮化碳电催化硝酸盐产氨性能研究[J]. *化学学报*, 2024, 82(3): 295-302.
- [8] Wang X D, Ma X, Wang R Y, *et al.* A coral-like Co/Ni foam cathode with superior intermediates adsorption energy for efficient electrocatalytic nitrate removal[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2025, 70: 106995.
- [9] Dai Y, Li S J, Li X, *et al.* Tandem active sites in Cu/Mo-WO electrocatalysts for efficient electrocatalytic nitrate reduction to ammonia[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(20): 20282.
- [10] Xia D, Zhang G, Leng Z, *et al.* Effective utilization of low NO concentration for the electrochemical synthesis of NH_3 [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(46): 22548-22556.
- [11] 梁越, 丁静, 童华. 以泡沫镍为基底的 Fe/Cu 双金属复合电极对

- 亚铁络合脱硝液的还原性能探究[J]. 环境工程学报, 2024, 18(5): 1395-1405.
- [12] Ali A, Hussain I, Shim J J. Synthesis and electrochemical characterization of ZnMoS₄ nanorods on nickel foam substrate for advanced hybrid supercapacitor applications[J]. Journal Physical Chemistry Letters, 2024, 15(26): 6798-6804.
- [13] 梁越. 泡沫镍复合电极应用于亚铁络合脱硝液电催化再生的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2024.
- [14] Zhou T, Huang Y. Fe(III)EDTA and Fe(II)EDTA-NO reduction by supported (nano)ZVI in Fe(II)EDTA complexation denitrification technology: Performance, kinetics, and pathway[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(6): 108547.
- [15] Zhou T, Huang Y, Zhang J F, et al. The origin of highly efficient and selective activated carbon supported bimetallic Fe@Cu composite for Fe(II)EDTA-NO reduction in Fe(II)EDTA complexation denitrification process[J]. Fuel, 2023, 333: 126651.
- [16] Liu S A, Wang Z K, Guo X H, et al. N-doped porous carbon-anchored Pd nanoparticles: A highly efficient catalyst for Fe(II)EDTA-NO reduction[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(31): 17068-17077.
- [17] He F, Deng X, Chen M. Evaluation of Fe(II)EDTA-NO reduction by zinc powder in wet flue gas denitrification technology with Fe(II)EDTA[J]. Fuel, 2017, 199: 523-531.
- [18] Augustyniak A W, Suchecki T T, Kumazawa H. Reactivity of nano-size zinc powder in the aqueous solution of [FeIII(edta)(H₂O)]⁻[J]. Environmental Technology, 2017, 38(1): 103-107.
- [19] Suchecki T T, Mathews B, Augustyniak A W, et al. Applied kinetics aspects of ferric EDTA complex reduction with metal powder[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(37): 14234-14240.
- [20] Liu Z L, Fu J H, Liu A R, et al. Influence of natural organic matter on nanoscale zero-valent iron for contaminants removal in water: A critical review[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 488: 150836.
- [21] Zhang W, Qi L, Li L, et al. Characteristics of zero-valent iron surface oxide films under the catalytic interface reactions by assisting ligands in nitrate-contaminated groundwater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 472: 134433.
- [22] 刘士豪. 络合脱硝液 Pd 基 NPCs 再生催化剂的制备及其活性评价[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2022.
- [23] Shen Z H, Liu D R, Peng G 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: 116473.
- [24] Shamsali F, Mohammadi F, Pourzamani H, et al. Electrochemical denitrification of synthetic aqueous solution and actual contaminated well water: RSM modeling, kinetic study, monte carlo optimization, and sensitivity analysis[J]. International Journal of Chemical Engineering, 2022, 2022: 1374993.
- [25] Xu C, Chang G G, Liu H X, et al. Highly efficient heterogeneous catalytic reduction of Fe(II)EDTA-NO in industrial denitrification solution over Pd/AC catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(51): 22875-22883.
- [26] Xia Y, Chen H, Li W. Spectrophotometric determination of Fe(II)EDTA-NO, Fe(II)EDTA/Fe(III)EDTA in chemical absorption-biological reduction integrated NO_x removal system[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2022, 31(4): 3335-3342.
- [27] 中华人民共和国环境保护部. 铵根离子检测纳氏试剂法: HJ 535—2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [28] 国家环境保护总局. 水质 铁的测定 邻菲罗啉分光光度法: HJ/T 345—2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [29] Jin J J, Wang L D, Chen X, et al. Asymmetric dual-chamber electrochemical reactor for reducing Fe(III)EDTA to remove NO_x by enhanced complexing absorption[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354: 128682.
- [30] 严小妹, 许超, 王浩强, 等. 钯-泡沫镍电极电催化还原脱硝络合液的研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2021, 55(3): 399-406, 423.
- [31] Guo Y, Gu J, Zhang R, et al. Molecular crowding effect in aqueous electrolytes to suppress hydrogen reduction reaction and enhance electrochemical nitrogen reduction[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(36): 2101699.
- [32] Gallardo-Bustos C, Tapia N, Vargas I T. Synthetic greywater treatment using a scalable granular activated carbon bioelectrochemical reactor[J]. Bioelectrochemistry, 2024, 159: 108741.
- [33] Wei M, Gao L, Li J, et al. Activation of peroxydisulfate by graphitic carbon nitride loaded on activated carbon for organic pollutants degradation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 316: 60-68.
- [34] Liu S, Wu G, Zhang L, et al. Catalytic pyrolysis of pine sawdust over activated carbon-supported Fe for phenol-rich bio-oil[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2023, 171: 105959.
- [35] Selvi M P, Motsei T, Tshabalala K, et al. Influence of electrolyte additives on the corrosion behavior of current collectors for lithium-sulfur batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2025, 8(4): 2268-2280.
- [36] Li Y L, Hu Z, Kan J Q. Effects of carboxylates on the performance of Zn electrode[J]. Metals, 2016, 6(8): 176.
- [37] Lee T H, Yun S M, Kim M J, et al. Pd nanocatalyst supported on amine-functionalized mesoporous graphitic carbon nitride for formic acid hydrogen generator in the polymer electrolyte membrane fuel cell system[J]. Fuel Processing Technology, 2024, 264: 108133. ■