

氮化钒@氮掺杂碳复合纳米材料的制备及电催化氮还原性能研究 ——推荐一个综合化学实验

孙劲毅, 马琳*, 席艳杰, 王静

岭南师范学院化学化工学院, 广东 湛江 524048

摘要: 本综合化学实验以三氯化钒和六亚甲基四胺为原料, 采用模板辅助的热处理和氮化法将纳米尺度的氮化钒粒子与氮掺杂碳片复合形成具有异质结构的复合材料, 同时对其电催化氮还原性能进行了测试。实验内容包含无机化学、物理化学、分析化学等多学科知识和实验操作, 结合科学研究前沿, 在激发学生兴趣、提高学生应用能力的同时, 培养学生的学科素养、科研创新能力和社会责任感。

关键词: 氮化钒; 氮掺杂碳; 电催化; 综合化学实验

中图分类号: G64; O6

Preparation and Electrocatalytic Nitrogen Reduction Performance Study of Vanadium Nitride@Nitrogen-Doped Carbon Composite Nanomaterials: A Recommended Comprehensive Chemistry Experiment

Jinyi Sun, Lin Ma*, Yanjie Xi, Jing Wang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048, Guangdong Province, China.

Abstract: This comprehensive chemistry experiment utilizes vanadium trichloride and hexamethylenetetramine as precursors to synthesize a heterostructured composite material consisting of nano-scaled vanadium nitride particles embedded in nitrogen-doped carbon sheets through template-assisted heat treatment and nitridation methods. Furthermore, the electrocatalytic nitrogen reduction performance of the composite material is thoroughly examined. The experimental procedure encompasses interdisciplinary knowledge and practical skills in inorganic chemistry, physical chemistry, and analytical chemistry, with a focus on cutting-edge scientific research. By stimulating students' interest in learning and enhancing their application abilities, this experiment aims to cultivate students' disciplinary literacy, research innovation capabilities, and sense of social responsibility.

Key Words: Vanadium nitride; Nitrogen-doped carbon; Electrocatalysis; Comprehensive chemical experiment

氨气是一种重要的工业原料, 被广泛应用于化肥、化工、制药等领域。目前主要采用传统的Haber-Bosch法(H-B法)进行氨的生产, 该法需要高温高压的反应环境且能耗巨大^[1], 同时在制备过程中也会产生大量的二氧化碳气体。这种高能耗和高碳排放的工艺很难与当下“节能减排”理念相适应。电催化氮还原反应(NRR)则能够以水和氮气为原料, 在常温常压的条件下通过电化学方法催化合成氨气。相对于H-B法, NRR法具有低能耗、低碳排放和温和安全等优势^[2], 但受高过电位及析氢反应

收稿: 2023-10-25; 录用: 2023-12-13; 网络发表: 2023-12-28

*通讯作者, Email: mal@lingnan.edu.cn

基金资助: 广东省高校重点学科重大科研项目(2019-JDXK-0024)

(HER)的影响,反应的产氨速率和法拉第效率有待提高,因此需要筛选合适的催化剂,降低NRR的过电位并且抑制HER竞争反应^[3]。NRR的催化剂种类繁多,过渡金属氮化物以其独特的氮还原催化机理和成本优势成为氮还原电催化剂的研究热点^[4,5]。

本综合实验通过配位反应和高温煅烧的方式制备出氮化钒@氮掺杂碳复合纳米材料(VN@NC),通过X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、比表面仪等大型仪器表征复合材料的微观结构和组成,并通过电化学工作站及紫外-可见分光光度计研究其电催化氮还原(NRR)的性能。在实验开展的过程中,首先教师通过引导学生收集资料和给学生讲解的方式,向学生介绍电催化氮还原等相关内容;然后带领学生合成、表征材料并对其电催化氮还原性能进行测试,使学生熟悉实验室常用实验仪器原理及操作,提高学生的综合实验能力。最后,指导学生对实验数据进行处理并撰写实验报告,提高学生的分析和总结能力,为学生后续进行毕业论文或从事相关领域的研究奠定基础。

1 实验目的

- (1) 培养学生收集和整理专业资料的能力。
- (2) 学习VN@NC的制备和常规仪器使用,学生能独立解决制备中的问题。
- (3) 了解纳米材料表征的基本原理和方法。
- (4) 掌握电极制作和电催化氮还原性能测试的流程。
- (5) 提高学生数据分析处理的水平,能准确清晰表达实验结论。

2 实验原理

氮化钒(VN)作为催化剂进行NRR时,通常被认为是通过Mars-van Krevelen (MvK)机理进行反应,VN将其表面的氮释放到电解液中参与氨的合成,同时表面失去氮的部分在形成空穴后捕捉溶解在电解液中的氮气以维持反应的继续进行,这种反应机理能够增强VN对NRR选择性,降低HER的影响^[6]。

六亚甲基四胺(HMTA)是合成有机金属框架常用的配体之一,通过配位反应在乙醇介质中能与三氯化钒合成热稳定性良好的二维钒基有机金属框架材料(简称V-HMTA)。以此为模板和前驱体,经热处理,使前驱体中的钒与六亚甲基四胺中的氮反应形成氮化钒纳米粒子,同时六亚甲基四胺转化为氮掺杂的碳片,氮化钒纳米粒子分散并负载在碳片上形成具有较大比表面积的二维结构VN@NC复合纳米材料。其制备过程如图1所示。

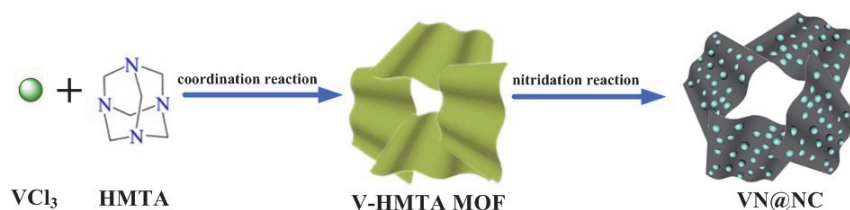


图1 VN@NC复合材料的制备流程示意图

将VN@NC制备成电极后,通入氮气,通过电化学反应使其在酸性电解质中还原得到氨气,电化学反应方程如下:



3 实验试剂

氯化钒、六亚甲基四胺、无水乙醇、盐酸、硫酸、双氧水、氯化铵、水合联氨、水杨酸、二水合柠檬酸三钠、氢氧化钠、硝普钠、对二甲氨基苯甲醛均为国产分析纯,氮化钒(> 99%, 迈瑞尔)、

次氯酸钠标准溶液($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 麦克林)、Nafion溶液(树脂固含量5%, 上海楚兮)、Nafion117膜(科路德)、碳纸(科路德)。

4 实验仪器

离心机(湖南湘仪, TG16-WS)、真空干燥箱(上海一恒, DZF-6051)、管式炉(天津中环, SK-G06123K)、X射线粉末衍射仪(日本岛津, Kratos AXIS Ultra DLD)、扫描电子显微镜(日本日立, Hitachi S-4700)、比表面积测定仪(美国麦克默, Micromeritics Gemini VII 2390)、电化学工作站(上海辰华, CHI 660E)、紫外-可见分光光度计(美国PerkinElmer, Lambda 950)、超纯水机(北京普析, GWB-1)、超声波清洗器(上海之信, DL-480E)

5 实验步骤

5.1 VN@NC复合材料的制备

取3 mmol氯化钒加入至50 mL无水乙醇中, 搅拌至完全溶解。另取3 mmol HMTA溶解于100 mL无水乙醇中。在搅拌下将氯化钒溶液缓慢滴加至HMTA溶液中, 生成浅绿色沉淀, 全部滴加完后再次搅拌30 min。然后以 $7000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心后得到浅绿色沉淀, 用无水乙醇反复洗涤沉淀后, 将沉淀放置干燥箱中于 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥12 h, 得到前驱体V-HMTA。将干燥后的前驱体置于充满氮气气氛的管式炉中, 氮气的流速为 $20 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, 升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 于 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温煅烧2 h得到VN@NC复合纳米材料。

5.2 工作电极的制备

将5.00 mg VN@NC加入至 $980 \mu\text{L}$ 50%乙醇溶液中, 然后加入 $20 \mu\text{L}$ 5% Nafion溶液, 超声处理1 h得到分散均匀的样品墨水。取 $30 \mu\text{L}$ 墨水涂在 $3 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 碳纸上, 干燥后得到工作电极, 根据质量差计算出碳纸上催化剂的负载量。采用同样的方法将VN制备成工作电极作为对比。

5.3 电催化氮还原测试

本实验中NRR测试是常温常压下在H型电解池中进行, 且两个电解槽用Nafion 117膜隔开, 如图2所示。Nafion膜只允许质子通过, 这可以避免阴极产生的氨在阳极被氧化。将Nafion117膜分别用5%的双氧水溶液、超纯水、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液处理1 h, 将处理得到的Nafion117膜用超纯水清洗并放入超纯水中保存备用。以上述制备得到的电极作为工作电极, 银-氯化银电极作为参比电极, 石墨电极作为对电极, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸溶液作为电解液, 组装成如图2的三电极体系。在测试前, 以 $50 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 流速向电解液中通入已经净化过的高纯氮气, 鼓泡30 min除去少量溶解的氧, 防止催化过程中氯化钒被氧化, 从而降低电极催化效率。之后利用CHI660E电化学工作站研究恒电位条件下工作电极的NRR过程, 不同电位的NRR过程均持续3 h。此外实验中提到的电势均转换为相对可逆氢

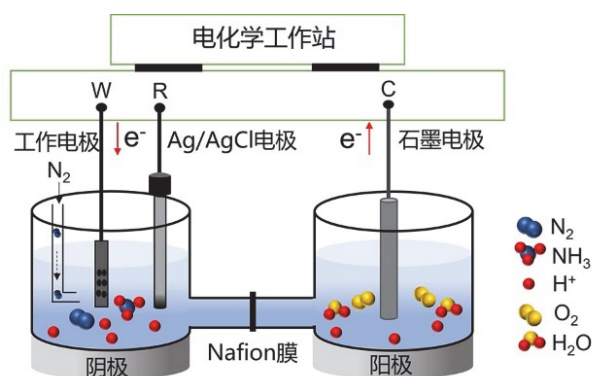


图2 三电极体系装置

电极的电势(RHE), 转换公式为:

$$E(\text{RHE}) = E(\text{Ag}/\text{AgCl}) + (0.059\text{pH} + 0.197) \text{ V} \quad (3)$$

5.4 氨和联氨的测定

氯化铵标准曲线的绘制及其含量的测定: 采用靛酚蓝法^[6], 取2 mL标准溶液, 依次加入2 mL含有5 wt% (质量分数)水杨酸和5 wt%柠檬酸钠的1 mol·L⁻¹氢氧化钠溶液、1 mL 0.05 mol·L⁻¹的次氯酸钠溶液、0.2 mL 1 wt%的硝普钠溶液, 室温避光反应2 h, 分别测定浓度为0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1 μg·mL⁻¹的氯化铵标准溶液在655 nm的吸光度, 以氯化铵浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线。取2 mL反应后的阴极区电解液, 其吸光度的测定采用与标准曲线完全相同的方法, 根据电解液的吸光度和标准曲线计算得到阴极区电解液中氨的含量。

联氨标准曲线的绘制及其含量的测定: 采用Watt & Chrisp法^[7], 向300 mL无水乙醇中加入5.99 g对二甲氨基苯甲醛和30 mL浓盐酸, 混匀后得到指示剂, 取标准溶液5 mL, 向其中加入5 mL指示剂, 常温振荡反应20 min, 分别测定浓度为0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1 μg·mL⁻¹的联氨标准溶液在455 nm的吸光度, 以联氨浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线。取2 mL反应后的阴极区电解液, 其吸光度的测定采用与标准曲线完全相同的方法, 根据电解液的吸光度和标准曲线计算得到阴极区电解液中联氨的含量。

5.5 产氨速率和法拉第效率的计算

产氨速率的定义是每小时每毫克催化剂催化产生氨气的质量, 由于实验以氯化铵浓度为标准, 因此产氨速率计算公式为:

$$\text{产氨速率} = \frac{17 \times [\text{NH}_4\text{Cl}] \times V}{53.5 \times m \times t} \quad (4)$$

本实验中的法拉第效率是指在发生NRR反应时, 生成氨气转移的电荷量与反应总共消耗的电荷之比, 其具体计算公式为:

$$\text{法拉第效率} = \frac{3 \times F \times [\text{NH}_4\text{Cl}] \times V}{53.5 \times Q} \quad (5)$$

式(4)和(5)中[NH_4Cl]为氯化铵的质量浓度, V 为电解液中阴极电解液的总体积, m 为碳纸上负载的催化剂质量, t 为NRR的反应时间, F 为法拉第常数(96485 C·mol⁻¹), Q 为NRR反应过程中电荷量。

6 实验结果与讨论

6.1 结构及形貌分析

图3是VN和VN@NC的XRD图。制备得到的氮化钒产品属于立方晶相的氮化钒, 与标准衍射谱图(JCPDS Card No. 73-0528)相一致。此外 $2\theta \approx 26^\circ$ 处出现一个宽化峰, 属于复合材料中的无定形碳。

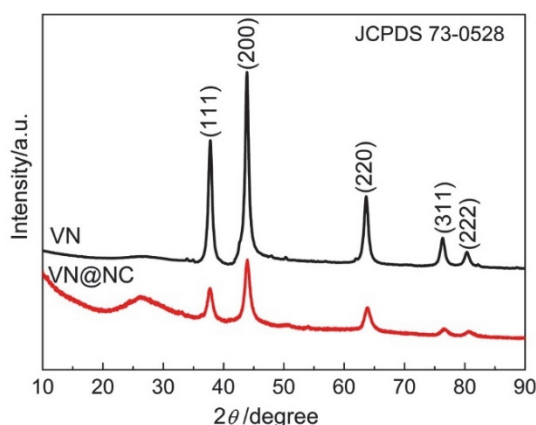


图3 VN及VN@NC的XRD谱图

图4是VN和VN@NC的SEM图，纯VN会出现比较严重的团聚现象(图4a)，导致材料的活性位点无法充分暴露，从而影响材料的催化性能。而制备得到的VN@NC (图4b)具有二维片状结构且碳片上分布着直径约为50 nm的氮化钒纳米粒子，较大的比表面积和分散较好的纳米粒子更有利于电催化反应的进行。

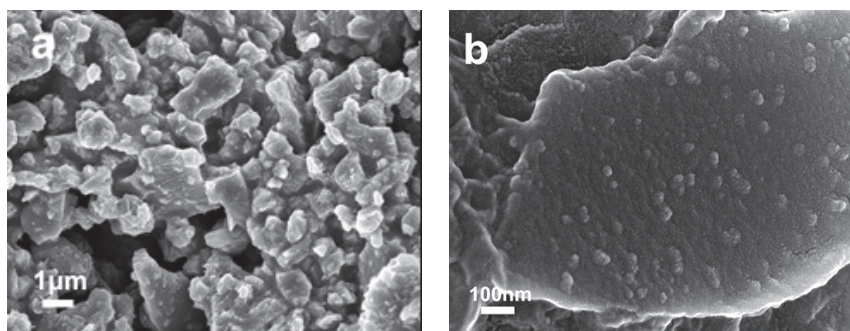


图4 SEM图

(a) VN; (b) VN@NC

材料的吸附能力对电催化性能具有重要的影响，实验对VN和VN@NC复合材料进行了氮气吸脱附测试。图5为样品的氮气吸脱附曲线，样品具有典型的IV型吸脱附曲线特征，在相对压力为0.6–1.0 Pa/Pa的范围内观察到一个滞后环，说明材料具有介孔结构。经测定VN@NC复合材料具有 $268.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积，远高于纯VN的比表面积 $33.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。与VN相比，复合材料VN@NC展现出更大的比表面积，这有利于底物的吸附和载荷子的扩散以及活性位点的增加，因此改善了电催化性能。

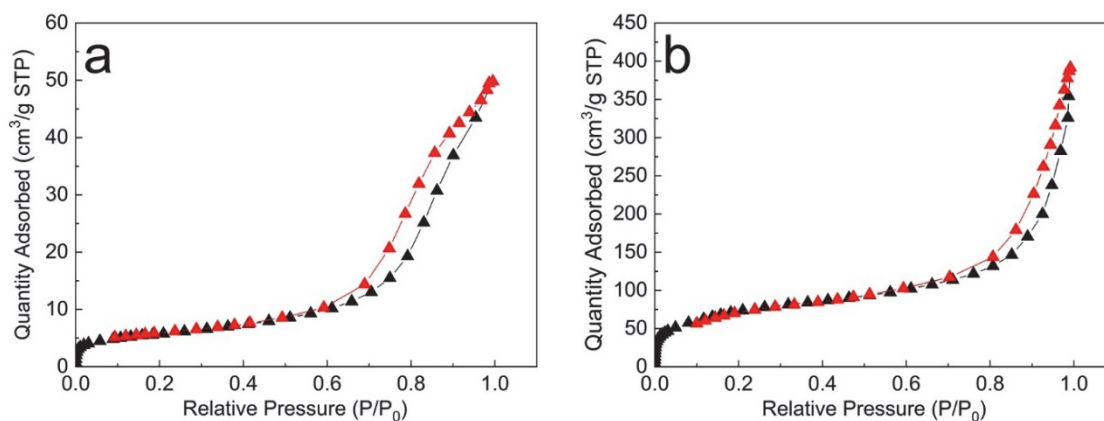


图5 等温氮气吸附(黑色)/脱附(红色)曲线

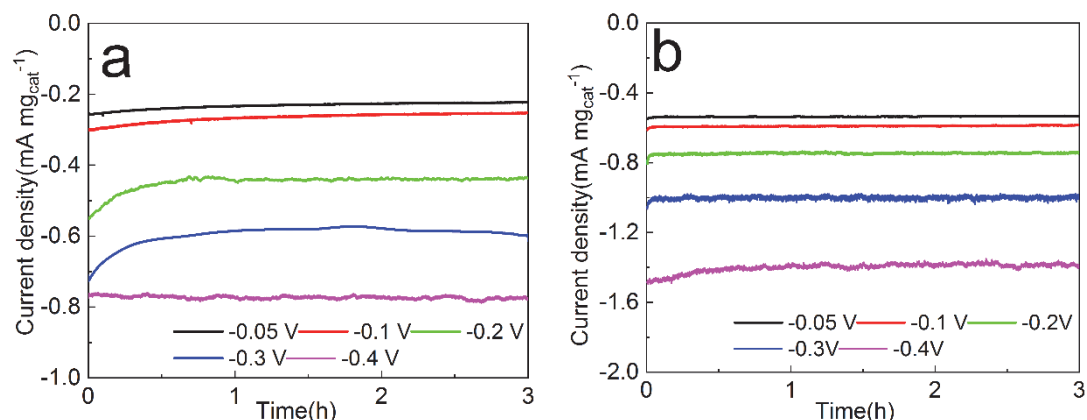
(a) VN; (b) VN@NC

电子版为彩图，后同

6.2 电催化性能测试

样品电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液中，用*i-t*曲线记录不同电位进行电催化过程，如图6所示。两个样品电极在电催化过程中均能够维持相对稳定，说明催化剂具有良好的稳定性。此外，VN@NC电极比纯VN电极电流密度大，说明其具有更优异的催化活性。

测试完成后，用靛酚蓝法测定电解液吸光度，其紫外吸收光谱如图7a和7c所示。由图可知电催化氮还原反应能够在 -0.05 V 至 -0.40 V vs. RHE 的电势范围内发生，在 -0.20 V vs. RHE 下显示出最高的吸光度。图7b可知，纯VN在 -0.05 、 -0.1 、 -0.2 、 -0.3 和 -0.4 V vs. RHE 的电位下的平均产氨速率和


 图6 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液中不同电位下的*i-t*曲线

(a) VN; (b) VN@NC

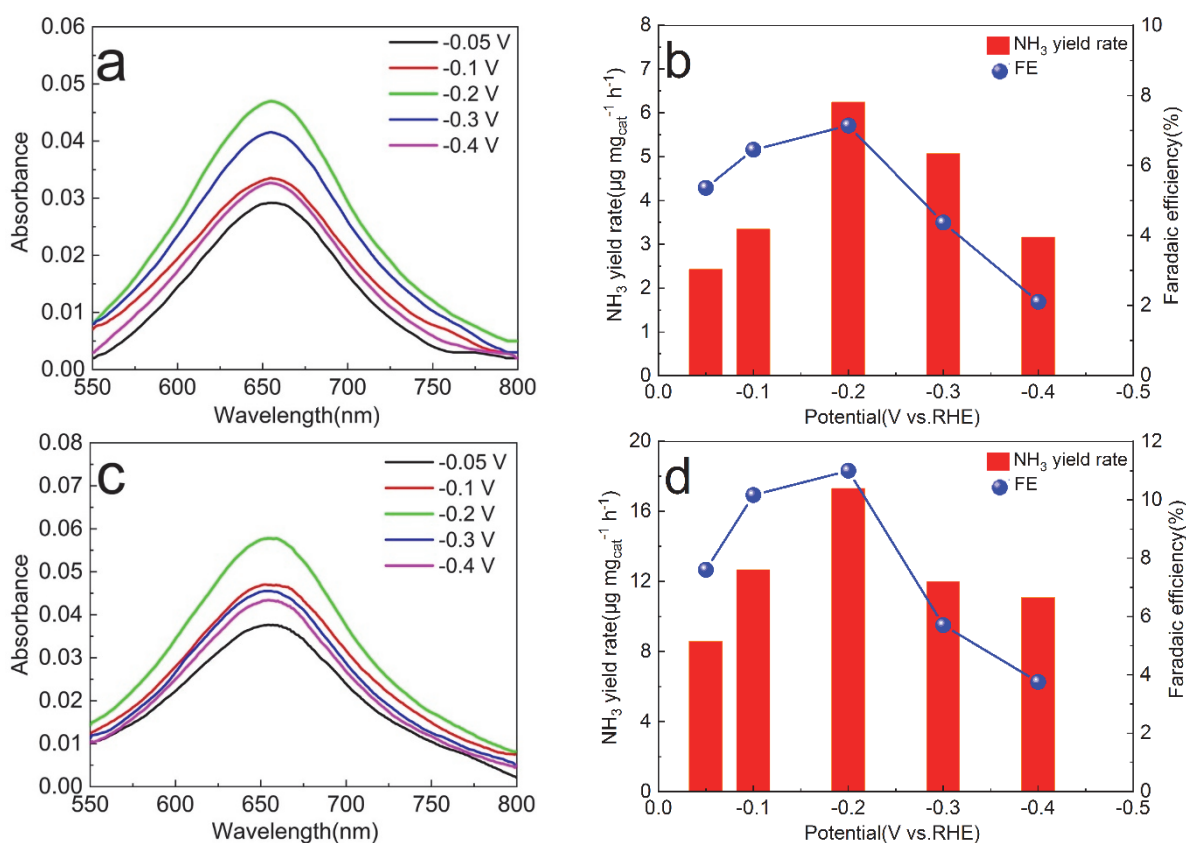


图7 不同电位下样品电解液氨测试紫外光谱(a、c); 平均产氨速率和法拉第效率(b、d)

(a) VN; (b) VN; (c) VN@NC; (d) VN@NC

法拉第效率分别为2.43 (FE 5.36%)、3.35 (FE 6.45%)、6.24 (FE 7.14%)、5.07 (FE 4.37%)和3.16 (FE 2.10%) $\mu\text{g}\cdot\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。图7d显示,在上述对应的电位下,VN@NC展现出的平均产氨速率分别为8.59、12.65、17.31、12.00和11.09 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,法拉第效率分别为7.60%、10.16%、10.99%、5.70%和3.76%。由图7可知材料的产氨速率和法拉第效率先是随着过电位的增加而增大,当达到 -0.20 V vs. RHE 时达到最高,随后由于析氢反应的竞争而下降。对于VN@NC电极,其最高产氨速率为 $17.31 \mu\text{g}\cdot\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,法拉第效率为10.99%,明显优于纯VN。

可能产生的副产物联氨采用Watt & Chrisp法进行检测，图8显示出在整个电催化过程中，反应不产生联氨。

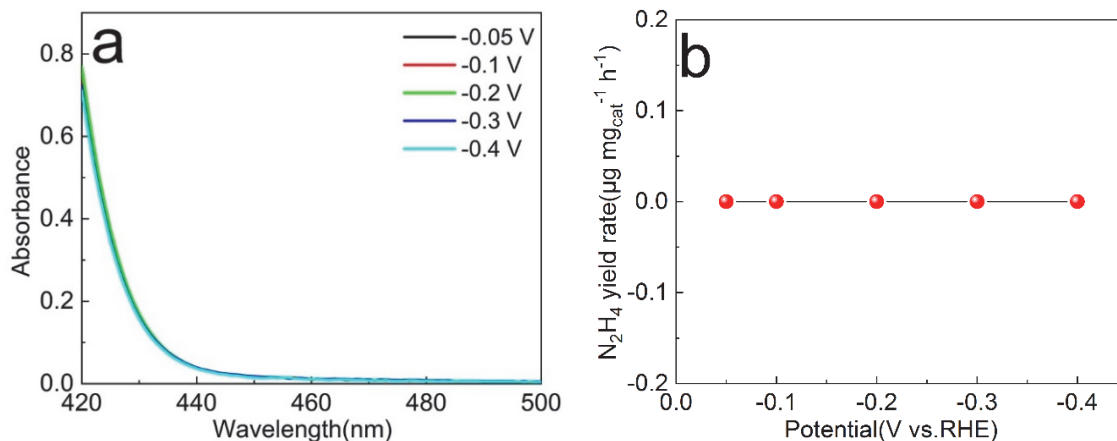


图8 (a) VN@NC电极电解液联氨测试紫外光谱；(b) 不同电位下VN@NC平均的联氨产率

7 实验教学安排

实验课程采用小组教学，每组人数4人，实验共20个学时，教学过程的流程如下：(1) 背景调研阶段，各小组课前线上整理与实验相关的资料并提出疑问，教师线下介绍实验相关知识并为学生解答疑问，2学时。(2) 样品准备阶段，各小组先进行VN@NC样品的制备工作同时进行标准曲线的绘制，在样品煅烧过程中，可同时完成Nafion膜的预处理，待样品制备完成后，小组中的2位同学将VN制备成工作电极，另外2位将VN@NC制备成工作电极(样品及工作电极干燥的时间不计算入内)，4学时。(3) 表征和性能测试阶段，教师现场演示电化学工作站和紫外分光光度计的使用，之后小组中2位同学操作仪器完成VN电极的电化学性能测定和氨含量的测定，另2位同学则对VN@NC进行相同的测试，VN@NC联氨含量则由小组成员共同操作仪器完成。此外，由于电化学实验可自动运行，因此在电化学测试期间学生可跟随教师学习材料的前处理和形貌及结构的表征，形貌和结构的表征由教师操作大型仪器完成，学生进行观摩，12学时。(4) 实验完成后，由教师介绍本实验的数据处理方法及相关绘图软件的使用，各小组按要求规范撰写实验报告(课下完成)，然后本小组的实验报告交给任课教师，教师当面进行点评，2学时。

8 教学讨论

开发合适的电催化剂，通过电化学方法将氮气转化成氨气，以此降低氨气合成中的能耗是目前研究的热点之一。电催化材料的制备、表征及性能测试包含无机化学、物理化学、分析化学等多学科的知识。虽然大多数学生小组能够完成实验，但是在实验进行时也遇到了一些共性的问题需要注意：

(1) VN@NC样品在制备过程中没有充分清洗，将含氮反应物引入墨水中，导致测试结果出现问题。

(2) 电化学测试过程中，操作不慎引入其他金属元素干扰实验结果。

(3) 由于移液枪操作不当，标准曲线线性不佳，从而影响到实验结果。

另外，由于部分实验步骤时间较长，因此需要合理安排教学时间。材料制备和标准曲线的绘制、材料煅烧和Nafion膜的处理、电化学测试与材料表征、样品氨及联氨吸光度测试等不冲突的实验步骤可两两结合同时进行。

9 结语

本实验采用模板法制备具有二维结构的VN@NC复合纳米材料,对其结构、形貌进行表征,并进行电催化氮还原性能测试。实验材料制备与表征包含无机化学和大型仪器相关知识及操作,而电催化氮还原的性能研究将物理化学和分析化学知识深度结合,有效增强学生对基础化学理论的理解和认识,培养学生对知识的综合运用能力和动手能力。整个实验过程与科学研究紧密相连,不仅激发学生科研的热情,还促进创新意识的提升,为学生日后在相关领域独立开展工作奠定坚实的基础。

参 考 文 献

- [1] 王硕,吕华. 大学化学, **2019**, *34* (12), 55.
- [2] 刘晓璐,耿钰晓,郝然,刘玉萍,袁忠勇,李伟. 化学进展, **2021**, *33* (7), 1074.
- [3] 王雅,杨雨露,楚意月,史晓雨,董青松,郝召民. 化学研究, **2019**, *30* (5), 532.
- [4] 陈辉,刘淑芝,刘先军. 现代化工, **2021**, *41* (7), 82.
- [5] 何治锋,杜玥瑶,姜宇晨,马方伟,田春贵. 黑龙江大学自然科学学报, **2021**, *39* (6), 659.
- [6] Abghoui, Y.; Garden, A. L.; Hlynsson, V. F.; Björgvinsdóttir, S.; Ólafsdóttir, H.; Skúlason, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (7), 4916
- [7] Wei, P.; Geng, Q.; Channa, A. I.; Tong, X.; Luo, Y.; Lu, S.; Chen, G.; Gao, S.; Wang, Z.; Sun, X. *Nano Res.* **2020**, *13*, 2968.