

光催化硝酸根还原产氨的综合实验设计

王佳佳, 黄思博, 高曦静, 刘超迅, 张海波*

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

摘要: 光催化是一种有效利用太阳能的环保技术, 具有绿色可持续性、适用范围广以及低成本的特点, 其中光催化硝酸根还原产氨是一种有前景的环境修复和可持续性合成氨的途径。为了完善光催化项目在实验教学中的不足, 我们开设了光催化硝酸根还原产氨作为大学化学的实验教学内容。本实验包含ZnTi-LDH的制备表征和产氨的性能探究, 让学生深入巩固所学的基础化学知识, 有助于掌握无机化学和分析化学的应用。同时, 能够调动学生的科研兴趣, 提高学生的实践能力并培养团队协作精神。

关键词: 光催化; ZnTi-LDH; 硝酸根还原; 综合实验

中图分类号: G64; O6

Comprehensive Experimental Design for Ammonia Production via Photocatalytic Nitrate Reduction

Jiajia Wang, Sibohuang, Xijing Gao, Chaoxun Liu, Haibo Zhang*

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China.

Abstract: Photocatalysis is an environmentally friendly technology that efficiently harnesses solar energy, characterized by sustainability, broad applicability, and low cost. Among its various applications, photocatalytic nitrate reduction for ammonia production stands out as a promising method for environmental remediation and sustainable ammonia synthesis. To address the gap in experimental teaching related to photocatalytic research, we have introduced photocatalytic nitrate reduction for ammonia production as a key component in university chemistry laboratory courses. This experiment encompasses the preparation and characterization of ZnTi-Layered Double Hydroxides (LDH) and explores its ammonia production performance. It provides students with an opportunity to deepen their understanding of basic chemistry concepts, as well as to apply inorganic and analytical chemistry techniques. Additionally, the experiment fosters students' scientific curiosity, enhances their practical skills, and promotes teamwork and collaboration.

Key Words: Photocatalysis; ZnTi-LDH; Nitrate reduction; Comprehensive experiment

光化学是本科化学教学的重要分支, 是一门将多学科联系在一起的综合学科^[1-4]。光催化作为光化学的一个重要版块, 具有反应速率快、反应彻底以及电子利用率高的优点, 因此, 自光催化技术诞生以来就被大量应用在化学、环境和能源等领域。目前, 光催化技术在硝酸根去除、有机污染物去除以及光催化二氧化碳还原等方面取得了突破性的研究成果。

然而, 由于光催化并不是一门独立的学科, 在本科教学过程中缺少实验器材和可行性较强的实

收稿: 2024-10-15; 录用: 2024-11-21; 网络发表: 2025-02-27

*通讯作者, Email: haibozhang1980@gmail.com

基金资助: 教育部产学合作协同育人项目(230705940114745); 2024年武汉大学“教育教学改革”建设引导专项; 2023年武汉大学创新创业中心建设项目子课题(600400043)

验设计, 因此在本科阶段开展光催化实验教学的高校不多, 尚不能满足目前人才培养的需要。为了使 学生更加熟悉光催化技术的应用, 同时锻炼学生的基础知识运用能力和动手能力, 我们在实验教学中, 设计开展了光催化硝酸根还原产氨的实验项目。通过教师讲解实验背景和教学目标, 辅助学生了解实验原理, 同时要求学生通过文献调研独立设计实验方案, 教师再给予一定的理论指导和实验方案修正, 选择出最符合教学时长、可行性强以及安全性较高的实验方案并开展实验, 争取使每位学生充分了解光催化实验原理, 增加学生对科研的兴趣, 取得良好的教学成果。

无机二维阴离子材料水滑石-层状双(或多)金属氢氧化物(Layered Double Hydroxides, LDHs)是一种新型半导体, 具有较强的光响应以及光生电荷转移能力, 层板上过渡金属离子的变化使其能够表现出较好的光催化效果, 有助于 NO_3^- 在催化剂表面的活化和吸附加氢。其分子式可以表示为 $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_{x/n}]^{n-}\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 其中M为金属离子, A^{n-} 为平衡层板所带正电荷的阴离子如 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等。其中, Zn和Ti轨道与 NO_3^- 轨道之间有良好的能级匹配。因此, 我们选择ZnTi-LDH水滑石作为光催化剂, 成功将光催化硝酸根还原产氨的实验引入到化学专业的本科实验教学中。

通过ZnTi-LDH水滑石的制备及表征分析, 学生可以掌握光催化剂的常规制备以及数据处理。通过反应条件优化掌握光催化主要研究方法和流程, 进而引导学生探究光催化硝酸根还原的反应原理以及催化剂与性能之间的构效关系。本实验课程能够较好地帮助学生 学习光催化反应的基础知识, 有助于提升学生的科研兴趣, 培养学生的自主创新意识和创新能力。

1 实验部分

1.1 光催化硝酸根还原反应的原理

本实验选择365–370 nm的紫外光作为光源, ZnTi-LDH作为光催化剂。搭建的简易反应装置如图1(a)所示, 由下半部分的恒温磁力搅拌器和上半部分的光源组合而成, 反应时需不断搅拌, 该装置组成简单, 成本较低, 易于在本科实验中进行。

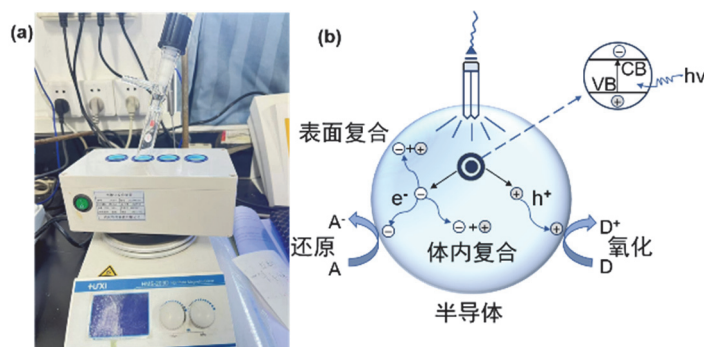


图1 (a) 搭建的光催化硝酸根还原产氨装置; (b) 半导体界面光化学反应机理

光催化硝酸根还原产氨的原理如下^[5]: 首先 NO_3^- 被吸附在ZnTi-LDH表面, 随后催化剂在光的激发作用下, 表面发生光生电子转移(价带(VB)到导带(CB)), 如图1(b)所示, 最后催化剂上的 NO_3^- 逐步完成八电子脱氧加氢合成 NH_3 过程, 反应方程式如下:





1.2 试剂材料与仪器设备信息

主要仪器：紫外分光光度计(UV-1800, 成都岛津仪器设备有限公司), 紫外光源(GCH-4, 武汉玖尚科技有限公司), 加热搅拌器(RCT basic S025, 艾卡(广州)仪器设备有限公司), 天平(BSA224S, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司)。

主要试剂：四氯化钛, 浓盐酸, 六水合硝酸锌, 尿素, 硝酸钾, 亚硝酸钠, 氯化铵, 酒石酸钾钠, 纳什试剂, 磷酸, 4-氨基苯磺酰胺(磺胺), *N*-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐, 氨基磺酸, 氩气(高纯氩), 以上试剂采购于国药集团化学试剂有限公司, 均为分析纯。

1.3 实验步骤

1.3.1 ZnTi-LDH光催化剂的制备

ZnTi-LDH^[6]的制备方法如图2所示。

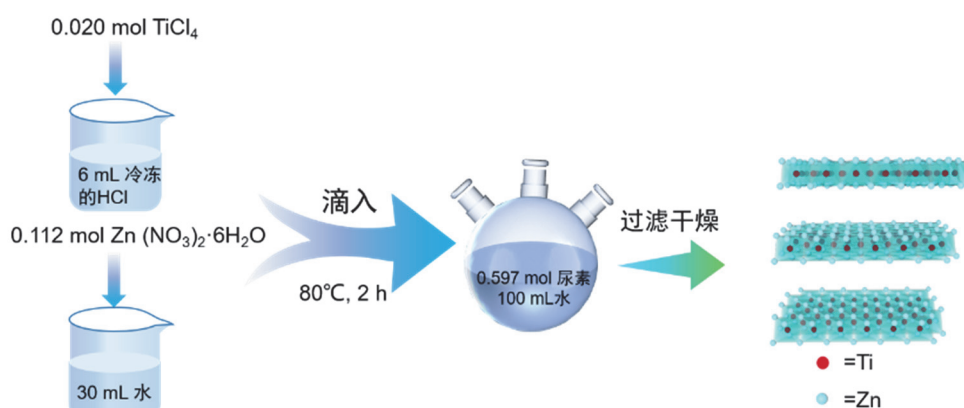


图2 ZnTi-LDH的制备流程图

1.3.2 标准曲线的测定

根据朗伯比尔定律, 本实验采用分光光度法测定物质的含量, 通过检测被测物质与显色剂络合后显色在特定波长处的吸光度值, 对该物质进行定量分析。配制10 mL的0、0.1、0.2、0.6、1、1.4、2 mg·L⁻¹的NH₄⁺溶液, 加入0.2 mL的0.5 g·mL⁻¹酒石酸钾钠和0.2 mL的纳什试剂, 混合均匀, 显色10 min, 在420 nm的波长处测试吸光度, 绘制氨的标准曲线。配制10 mL的0、0.04、0.06、0.08、0.1、0.12、0.14、0.16、0.18、0.2 mg·L⁻¹的NO₂溶液, 加入0.2 mL的显色剂(含50 mL磷酸, 20 g磺胺以及1 g *N*-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐的水定容至500 mL容量瓶), 显色20 min, 在540 nm波长处测试吸光度, 绘制NO₂的标准曲线。配制10 mL的0、0.4、0.6、0.8、1、1.2、1.4、1.6、1.8、2 mg·L⁻¹的NO₃溶液, 分别加入0.2 mL的1 mol·L⁻¹的HCl和0.06 mL 0.8%的氨基磺酸溶液。静置显色30 min之后, 分别测220 nm以及275 nm处的吸光度。A = A₂₂₀ - 2A₂₇₅, 绘制NO₃的标准曲线。

1.3.3 光催化还原硝酸盐影响因素探究

取5.0 mg的ZnTi-LDH于反应管中, 并加入10 mL 100 mg·L⁻¹的NO₃溶液, 持续通入氩气30 min, 待排尽空气, 将反应管密封, 放入光催化反应器中, 搅拌反应1 h后, 离心分离出催化剂, 将反应液稀释后, 用紫外分光光度计测定反应体系中NH₄⁺的浓度。以同样的方法探究加光和不加光以及加催化剂和不加催化剂时反应后的NH₄⁺的浓度。学生实验过程中需要记录的数据见补充材料表S1。

1.3.4 光催化还原硝酸盐反应条件优化

催化剂质量考察: 取不同质量的ZnTi-LDH (1.0、5.0、10、20、50 mg)于反应管中, 在10 mL

100 mg·L⁻¹的NO₃⁻以及加光的条件下, 搅拌反应1 h用紫外分光光度计测定反应后的NH₄⁺浓度。同样条件下, 探究1、2、3和4 h反应时间时的NH₄⁺浓度。探究100、200、400、500 mg·L⁻¹的NO₃⁻量时NH₄⁺浓度。学生实验过程中需要记录的数据见补充材料表S2–S4。

2 结果与讨论

2.1 ZnTi-LDH表征结果分析

通过扫描电镜(SEM)对ZnTi-LDH的形貌进行观察, 从图3(a–c)中可以很清楚地看到ZnTi-LDH是二维形貌结构, 由单个的薄片组成较大的纳米花。表面比较蓬松, 能够提供较多的孔隙, 可以尽可能地暴露较多的催化活性位点, 有利于NO₃⁻在催化剂表面吸附, 促进催化反应发生。其次, 图3(d)中的元素mapping显示Zn、Ti、O元素分布是非常均匀的, 有利于光催化硝酸根还原氨的生成。

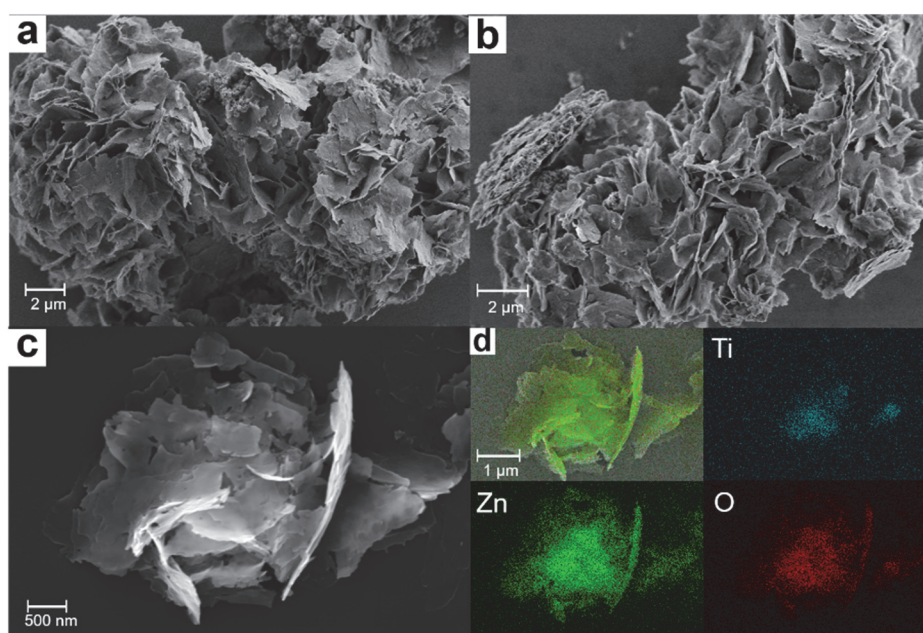


图3 ZnTi-LDH的扫描电镜图片(a–c)以及元素mapping图(d)

催化剂结构是影响光催化反应的根本因素。图4(a)是ZnTi-LDH的X射线衍射(XRD)测试结果, 在12.89°、24.06°、28.00°、31.11°、32.58°、35.68°、43.28°、47.22°、53.72°、57.93°、59.05°、62.89°分别出现了ZnTi-LDH的(003)、(006)、(012)、(100)、(101)、(009)、(107)、(018)、(0111)、(110)、(113)、(1013)晶面特征峰, 与文献中的结果一致^[7], 说明ZnTi-LDH是制备成功的。

X射线光电子能谱分析(XPS)全谱测试结果如图4(b)所示, 检测到了Zn、O、Ti、C元素。为判断各元素配位环境, 不同元素的XPS精细谱图在图4(c–f)中展示。C 1s的精细谱图中(图4(c))可以看到含有C–C (285.18 eV)、C–O (286.08 eV)、O–C=O (289.68 eV)以及M–CO₃ (290.58 eV), C可以作为催化反应的基底, 加快催化反应的电子转移速率。O的精细谱图(图4(d))可以被分为两个主峰: C–OH (532.08 eV)以及O–C=O (532.98 eV)。Ti 2p的精细谱图(图4(e))出现了458.88和464.28 eV两个峰, Zn 2p的精细谱图(图4(f))的峰出现了1023.48和1046.58 eV两个峰, 说明Ti和Zn都是2价。

ZnTi-LDH结构的表征可以结合仪器条件和实验课时实际情况选做, 一般采用X射线衍射(XRD)的结果即可说明ZnTi-LDH的形成。表征部分所使用到的仪器也可由教师操作完成, 学生仅需分析数据以及绘制图形, 该步骤的目的在于培养和锻炼学生的数据分析和处理能力。

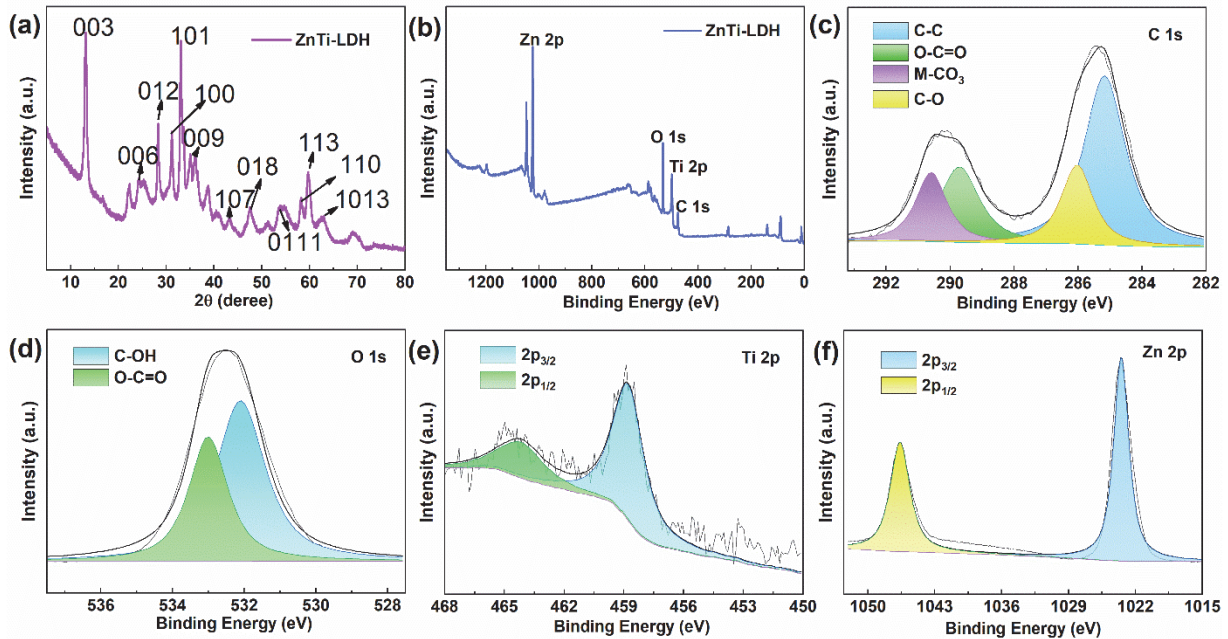


图4 (a) ZnTi-LDH的X射线衍射测试结果; (b) ZnTi-LDH的X射线光电子能谱(XPS)全谱; ZnTi-LDH的C 1s (c), O 1s (d), Ti 2p (e), Zn 2p (f)的XPS精细谱图

2.2 光催化硝酸根还原产氨条件探究

氨、亚硝酸根以及硝酸根的标准曲线如图5所示。通过ZnTi-LDH、光源以及NO₃⁻同时存在和缺乏其中某些因素时氨的产率来判断催化剂的光催化产氨性能,测试结果如图6(a)所示。当催化剂和光源同时存在时,氨的产率为8.89 μg·L⁻¹,缺乏光源时氨的产率为3.67 μg·L⁻¹,而缺乏催化剂时氨的产率为2.54 μg·L⁻¹。这个结果说明了氨的生成需要光源和催化剂同时存在,光源提供光能,产生电子,参与NO₃⁻到NH₄⁺之间的逐步脱氧加氢反应,ZnTi-LDH起到加快反应过程的作用。

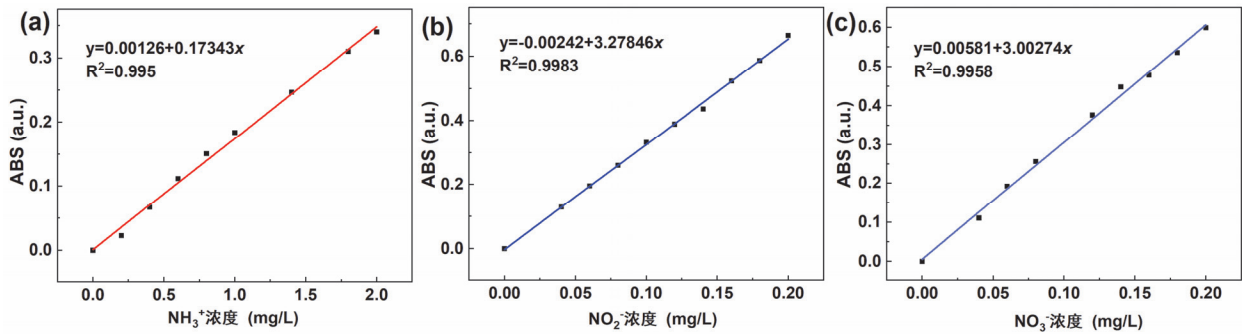


图5 (a) NH₃的标准曲线; (b) NO₂的标准曲线; (c) NO₃的标准曲线

2.3 光催化还原硝酸盐影响因素探究

如图6(b)所示,为探究不同催化剂用量对光催化产氨的影响,学生分别测了1、5、10、20、50 mg的ZnTi-LDH作为催化剂时氨的产量,分别为3.25、8.89、28.68、41.51、52.21 μg·L⁻¹。测试结果可以看到随着催化剂含量的增加,氨的产率也在不断增加,这说明催化剂对反应的影响较大,能够有效地加快光化学转换速率。此外,为探究不同反应时间对光催化产氨的影响,学生分别测了1、2、3、4 h的反应时间时氨的产量,结果如图6(c)所示,分别为9.52、9.62、7.80、11.80 μg·L⁻¹。随着反应时

间的变化,氨的产量没有明显的变化,但是在3 h时氨的产率有明显的降低,这是由于光照产生的空穴具有氧化作用,会与 NO_3^- 还原产生的中间体再次发生氧化还原反应,导致中间体再次回到 NO_3^- ,因此生成的氨的量会有明显的降低^[8]。然而,当反应时间继续加长时,由于氨的生成量的不断积累,所以氨的量会再次升高。最后,为探究不同 NO_3^- 量对光催化产氨的影响,学生分别测了100、200、400、500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NO_3^- 时氨的产量,结果如图6(d)所示,分别为9.52、6.25、4.28、5.35 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。可以看到,当 NO_3^- 浓度为100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,氨的产率最高,过高的 NO_3^- 量并不一定会提高氨的量,可能会生成更多的其他含氮化合物,导致产生氨的选择性下降。

综上所述,在光催化硝酸根还原产氨的实验中,催化剂,光源和 NO_3^- 都是必不可少的因素。反应条件优化后,发现,以ZnTi-LDH作催化剂,紫光作为光源时的最佳反应条件为:催化剂量50 mg,反应时间4 h以及硝酸根浓度100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

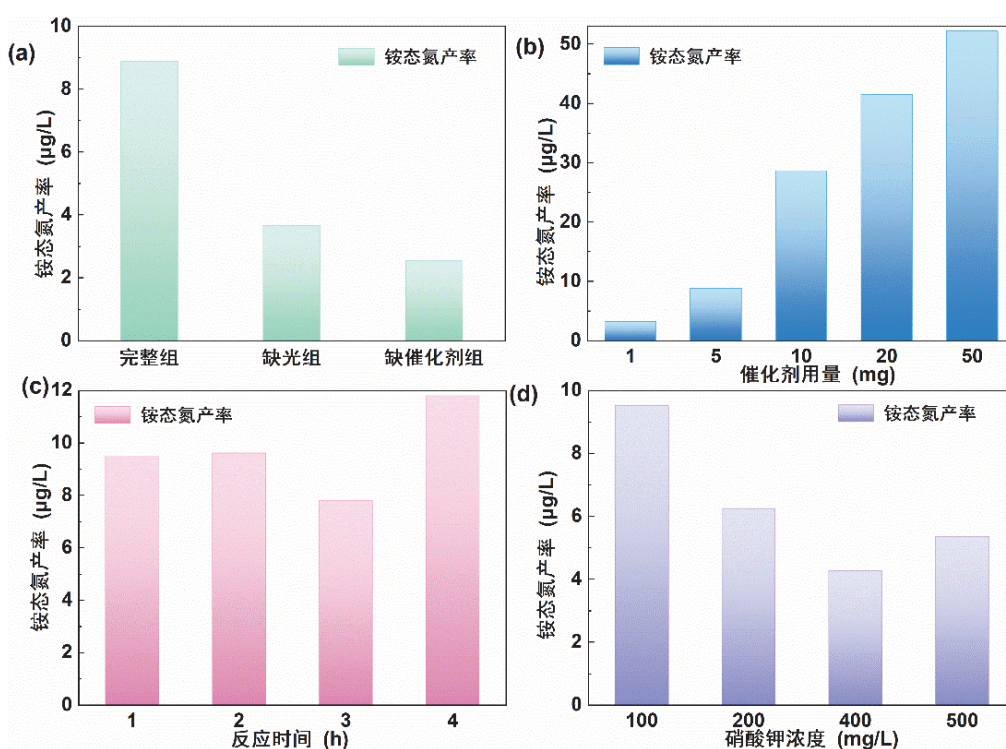


图6 (a) 在不同对比条件下的光催化产氨量; (b) 不同催化剂量对光催化产氨的影响; (c) 不同反应时间对光催化产氨的影响; (d) 不同 NO_3^- 含量对光催化产氨的影响

3 教学设计及安排

本实验包含了ZnTi-LDH催化剂的制备、表征结果分析以及光催化性能探究。该实验项目能够帮助学生提高自主学习能力、激励探索未知的动力,增强创新意识和动手能力,为成为合格的优秀人才打下坚实基础。本实验由各个内容模块组成,不同教学单位可以根据培养需求与教学条件灵活选择实验模块和内容,也可参考本实验进行拓展教学。

本实验项目开始前由教师讲解实验背景及教学目标,阐述光催化硝酸根还原产氨的必要性,使学生明白解决水体中的硝酸盐污染以及解决能源短缺问题的重要性。其次,由教师提供给学生相关研究的重要文献,并告知可选用ZnTi-LDH作为光催化剂,将学生进行分组,开展课前讨论,结合文献资料自主设计ZnTi-LDH的制备方案及后续用于光催化硝酸根还原产氨的实验方案。

图7给出了实验教学设计与课程安排。第一次课(4学时)由教师带领学生对设计的催化剂制备方

案和光催化实验方案进行讨论修改, 选择不同小组中最为合适的实验方案并开展探究。同时在本节课完成ZnTi-LDH的合成, 干燥结束之后由教师完成扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)以及X射线光电子能谱分析(XPS)的表征测试。同时在本节课分配各小组实验任务, 实验结束后全班共享实验结果, 每小组完成一份完整的实验报告, 并做PPT进行汇报。第二次课(4学时)学生主要完成催化剂表征的数据分析和讨论。第三次(4学时)和第四次课(4学时)学生主要进行光催化硝酸盐还原影响因素的探究, 不同小组选择不同的影响因素。得到完整数据之后共同讨论分析所得数据能够说明的问题, 在整个教学过程中充分调动了学生的积极性, 做到了学以致用。

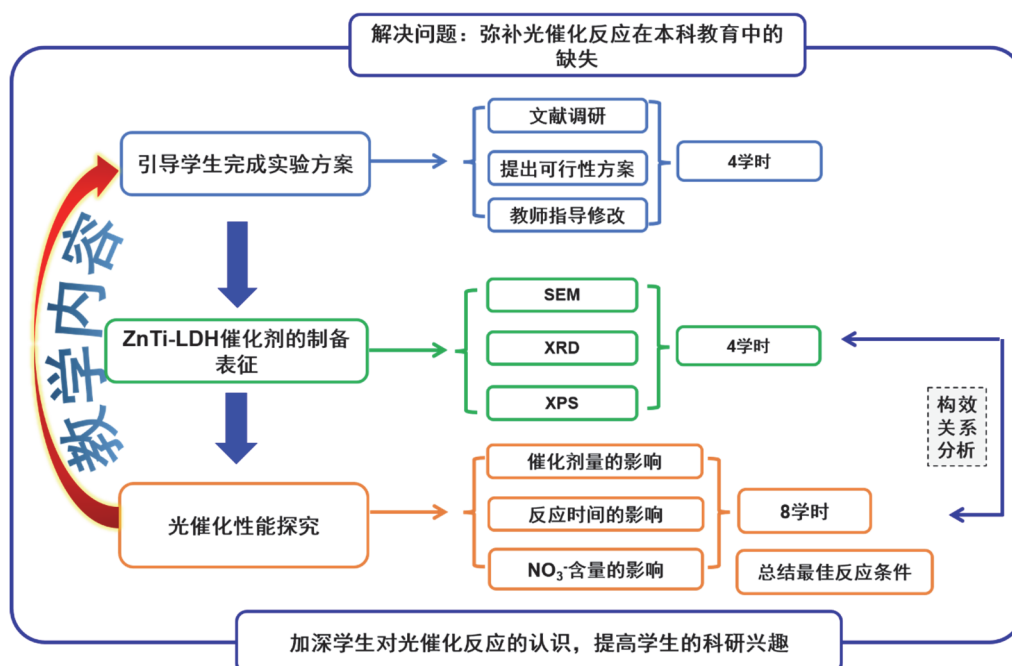


图7 实验教学设计与开展流程图

4 结语

本实验将光催化相关前沿科研引入到本科实验教学中, 以操作相对简单的光催化硝酸根还原产氨为例, 实验内容包括催化剂制备表征以及性能测试, 已在我校2022级化学专业综合化学实验课程中实施, 教学效果良好。实施过程中, 学生完成了文献调研、实验方案设计、实验操作以及解决实验中遇到的问题, 充分调动了学生的探究兴趣, 提高了学生的动手能力和创新意识, 培养了学生发现问题、解决问题的能力以及团队协作精神。本实验能够将无机化学、物理化学和分析化学等相关内容融合在一起, 让学生感受到理论知识的实际应用, 了解理论指导实践、实践验证理论的知识获取和科学研究方法。同时, 本实验操作简单, 所使用仪器设备易得, 实验过程所涉及的试剂等安全无毒。本实验普适性较高, 适合大多数高校进行实验课程教学。

补充材料: 可通过链接<https://www.dxhx.pku.edu.cn>免费下载。

参 考 文 献

- [1] 王庆锋, 马艳娥, 汪晓男, 段成红. 高教学刊, 2024, 10 (19), 135.
- [2] 欧阳述昕, 高云翔, 范堃嫻, 王灿, 原弘. 大学化学, 2024, 39 (1), 218.

- [3] 舒蕾, 郝正清, 闫凯, 王宏, 朱丽华, 陈芳, 王楠. *大学化学*, **2024**, *39* (4), 149.
- [4] 李婉玥. *甘肃科学学报*, **2024**, *36* (4), 104.
- [5] Zhao, Y; Shen, J; Yuan, J; Mao, H; Cheng, X; Xu, Z; Bian, Z. *Nano Energy* **2024**, *124*, 109499.
- [6] Wang, J; Deng, X. H; Zhao, X; Liu, M; Zheng, Z; Jiang, L; Zhang, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2023**, *652*, 945.
- [7] Shao, M; Han, J; Wei, M; Evans, D. G; Duan, X. *Chem. Eng. J.* **2011**, *168* (5), 19
- [8] Qin, J; Liu, N; Wei, Y; Lu, Y; Huang, Y; Zhao, Q; Ye, Z. *Chemosphere* **2022**, *30* (7), 135921.