[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201703151

www.whxb.pku.edu.cn

氮化钛纳米线的结构特征及其对 V(II)/V(III) 的电极过程

赵峰鸣¹ 闻 刚¹ 孔丽瑶² 褚有群^{2,*} 马淳安^{1,*}¹ 浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014; ² 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310014)

摘要: 采用水热法在钛片表面直接生长二氧化钛纳米线(TiO₂ NWs), 随后通过氨氮还原转化为氮化钛纳米线(TiN NWs)。利用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)、循环伏安法(CV)和电化学阻抗谱(EIS)对材料的组成、微观结构和电极过程动力学的特征进行表征。结果表明, TiN NWs纳米线的直径约20–50 nm, 长度超过5 μm, 其表面可能存在Ti–N键、Ti–O键和O–Ti–N键, 这种含氮和含氧的化学态使得TiN NWs电极具有更好的导电性和电催化性能。TiN NWs电极对V(II)/V(III)离子表现出更好的可逆性, 其电极反应电阻 R_{ct} 值比TiO₂ NWs和石墨电极分别小约20倍和10倍。同时, TiN NWs电极上V(III)还原反应的速率常数为 $5.21 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 约是石墨电极(速率常数 $9.63 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)的5倍, 这可归因于TiN NWs的一维纳米线微结构特征及其较高的电催化性能。

关键词: 钒电池; 氮化钛纳米线; V(II)/V(III); 电极过程

中图分类号: O646

Structure Characteristic of Titanium Nitride Nanowires and Its Electrode Processes for V(II)/V(III) Redox Couple

ZHAO Feng-Ming¹ WEN Gang¹ KONG Li-Yao²
CHU You-Qun^{2,*} MA Chun-An^{1,*}¹ College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China;² State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Hangzhou 310014, P. R. China)

Abstract: Titanium nitride nanowires (TiN NWs) were directly prepared on a Ti foil by a hydrothermal method followed by nitridation in ammonia atmosphere. The composition, microstructure, and electrochemical properties of the TiN NWs were characterized using scanning electron microscopy (SEM), high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), cyclic voltammetry (CV), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the nanowires have diameters of 20–50 nm and are 5 μm long. The surfaces of the TiN NWs comprise Ti–N, Ti–O, and O–Ti–N chemical states. The electrochemical activity and reversibility for the electrode processes of V(II)/V(III) couple on the TiN NWs are significantly improved due to the introduced Ti–N, Ti–O, and O–Ti–N chemical states. The transfer resistance for the cathodic reduction of V(III) on the TiN NWs is about 20 times and 10 times smaller than on TiO₂ NWs and graphite electrodes, respectively. The rate constant of charge transfer on the TiN NWs electrode was determined to be $5.21 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, which is about 5 times larger than the rate constant on graphite electrodes ($9.63 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$).

Received: December 27, 2016; Revised: February 28, 2017; Published online: March 15, 2017.

*Corresponding authors. MA Chun-An, Email: science@zjut.edu.cn. CHU You-Qun, Email: chuyq@zjut.edu.cn.

The project was supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (LY17B050006).

浙江省自然科学基金(LY17B050006)资助项目

© Editorial office of ActaPhysico-ChimicaSinica

Key Words: Vanadium battery; Titanium nitride nanowire; V(II)/V(III); Electrode process

1 引言

全钒液流电池具有比容量高、循环寿命长、环境友好等优点,是新型储能电池领域研究的热点。自问世以来一直受到科研工作者的青睐,已在电网调峰系统和储能系统上进行了初步尝试¹⁻³。然而由于电极材料和隔膜等的局限,全钒液流电池的开发仍未达到理想的大规模应用的要求。影响全钒液流电池性能的关键问题之一是电极材料,虽然它本身不发生电化学反应,但选择合适的电极材料能降低活化能,提高电极反应速率,具有显著的电催化作用。目前,全钒液流电池主要采用炭材料,这类材料的优点是比表面积大,柔韧性好,便于加工和装配,且价格低廉,缺点是对钒离子的电催化活性和可逆性较差。因此,当前大量的研究都集中在通过改性来提高传统炭材料的电化学活性,如采用碳纳米管^{4,5}、石墨烯^{6,7}、铱^{8,9}、钼^{10,11}等制作成复合催化剂,或采用热处理、酸处理等改善炭材料表面含氧官能团和含氮官能团¹²⁻¹⁵。然而,这些方法更多关注的是对正极活性物质V(IV)/V(V)的研究,而采用新型电极材料对负极活性物质V(II)/V(III)的电化学性能及其电极过程动力学的研究相对较少。

氮化钛(TiN)是一种新型的多功能材料,由于氮元素插入金属钛晶格内部,金属的 d 带空穴数增加,费米能级减低,使得TiN的表面性质和催化性能类似于铂族贵金属,相比于Bi、C等电极材料,显示出催化活性好、耐腐蚀性强、化学稳定性高、导电性好等特点,已在微电子、机械工具、半导体材料、金属表面处理等工业领域得到广泛应用¹⁶⁻¹⁸。近期在电化学能量存储与转换方面也获得了大量的研究成果,成为能源材料领域研究的热点之一。目前,关于TiN在电化学能量存储与转换中的研究更多的是利用其优异的电导性、强的耐腐蚀性和高的化学稳定性,如作为导电添加剂用于锂离子电池¹⁹,作为稳定剂用于燃料电池的催化剂²⁰,作为载体材料用于超级电容器²¹和染料敏化太阳能电池的复合电极材料²²等。最近,Yang等²³将商用TiN纳米颗粒修饰于碳毡表面,证实了TiN对钒离子活性物质的电催化性能,说明它作为全钒液流电池负极材料具有潜在的应用价值。Wei等²⁴将合成的纳米TiN修饰在碳毡上,在300 mA·cm⁻²的电流密度下能量效率仍能达到

77.4%。材料的特殊结构能赋予一些特殊的性质,近几年来,文献报道了许多合成具有特殊形貌的TiN纳米材料,如纳米颗粒²⁵、纳米线²⁶、纳米管²⁷、微球²²等。尤其是纳米线,因其具有大的比表面积和定向传导电子的能力而备受关注。因此,我们期望通过TiN NWs对V(II)/V(III)电极过程动力学的研究,为基于一维结构TiN材料在钒电池中的研究提供理论依据和技术支撑。

本研究采用一种简便的两步法合成TiN NWs,这种两步法包括首先采用水热法在钛箔表面直接生长TiO₂ NWs,随后在氨气气氛中高温热还原转化为TiN NWs。分析和探究前驱体TiO₂ NWs氨气作用下的氮化还原过程,评价TiN NWs对V(II)/V(III)电极过程动力学的特征。

2 实验部分

2.1 材料与试剂

钛片(纯度99.6%,厚度0.2 mm,宝鸡奎恩钛业),石墨(厚度2.0 mm,上海摩扬电碳),VOSO₄(纯度99.9%,上海诺泰化工),H₂SO₄(98%,w),HNO₃(65%–68%,w),H₂O₂(30%,v),NH₃(纯度99.999%,杭州民星化工),N₂(纯度99.999%,杭州今工气体),所用试剂均为分析纯,实验中均采用二次去离子水。

2.2 样品制备

TiN NWs通过简单的两步法制备,包括水热法在Ti片表面直接生长TiO₂ NWs及随后在氨气气氛中热还原转化为TiN NWs。首先,将一定尺寸的Ti片在组成为NH₄F(2.5 g)+CO(NH₂)₂(0.15 g)+H₂O₂(6 mL)+HNO₃(6 mL)的混合溶液中化学抛光至表面镜面洁净,用去离子水洗净。将抛光后的Ti片置于含有1.2 mol·L⁻¹NaOH的高压反应釜内于240 °C下水热反应8 h,制得的TiO₂ NWs再用去离子水洗净,于60 °C烘箱中干燥待用。然后,将制备的TiO₂ NWs置于管式电炉中,通入N₂ 30 min以驱除炉管中的空气和水蒸气,再以10 °C·min⁻¹的升温速率在N₂气氛下由室温升至450 °C保持1 h,随后转换气源为NH₃(流速为160 mL·min⁻¹),以5 °C·min⁻¹的升温速率由450 °C升至850 °C恒温2 h,再次转换气源为N₂保护下冷却至室温,制得TiN NWs。

2.3 表征与测试

利用扫描电子显微镜(SEM, S-4700II, 日本 Hitachi)观察 TiO_2 NWs 和 TiN NWs 的表观形貌, 利用高分辨透射电子显微镜(HRTEM, Tecnai G2 F30, 荷兰 FEI)对样品的微观结构进一步观察; 利用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert Pro, 荷兰帕纳科)对样品进行物相分析, 以 $\text{Cu-K}\alpha$ 为入射光源; 利用 X 射线光电子能谱(XPS, KRATOS AXIS ULTRA (DLD), 日本岛津)对样品表面元素组成和价态进行分析, 以单色化 $\text{Al-K}\alpha$ 为激发源, 以 $\text{C } 1s$ 在 284.6 eV 位置作为基准校正。

利用电化学工作站(CHI660D, 上海辰华)三电极体系进行循环伏安测试。分别以 TiO_2 NWs、 TiN NWs 和石墨为工作电极(表观面积 1.0 cm^2), 饱和甘汞电极为参比电极, 铂片(表观面积 4.0 cm^2)为辅助电极, 电解液为 $3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 的空白溶液和 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ V(III)} + 3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液。利用电化学综合测试仪(PGSTST100, 荷兰 Autolab)进行电化学阻抗测试, 施加正弦波电势的振幅为 5.0 mV, 频率为 10^{-2} – 10^5 Hz , 偏置电压为 -0.6 V(vs SCE) 。测试前电解液中通入 N_2 30 min 以驱除溶解氧, 测试温度由水浴控制在 25°C 。

3 结果与讨论

图 1 (a) TiO_2 NWs、(b) TiN NWs 的 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphology of TiO_2 NWs (a) and TiN NWs (b)

Insets in (a,b) show the corresponding high-magnification images.

3.1 形貌分析

图 1 为 TiO_2 NWs 和 TiN NWs 的 SEM 图。由图 1(a)可见, 制备的前驱体 TiO_2 NWs 尺寸均一、结构完整, 单根纳米线的直径约 20–50 nm, 长度超过 $5 \mu\text{m}$, 而且存在大量孔隙, 这是由 TiO_2 NWs 相互交叉形成的, 直径分布从几十纳米到几百纳米。前驱体经过 850°C 高温氮化后形成的 TiN NWs 仍呈现了相互交叉的孔隙结构(见图 1(b)), 而且纳米线变得更弯曲, 相互堆积、交织得更紧密, 形成的孔隙更小, 这种具有多孔隙结构将有利于提高 TiN NWs 的利用率。另外, 从图 1(b)的高倍率图可以发现, 单根 TiN NWs 表面粗糙化, 且形成多个均一的结点, 这可能是由于高温烧结和氨气气氛下, 氮元素取代前驱体中的氧元素, 虽然纳米线的形状得到保持, 但表面微观结构发生了变化。

为了进一步观察单根纳米线的微观结构, TiN NWs 的 TEM 照片如图 2 所示。由图 2(a)可清晰的看到, 单根纳米线每隔 50 nm 左右会出现一个结点, 呈螺旋状扭结结构, 这种存在凸起的结点已完全不同于前驱体的平滑表面状态, 将有助于增加活性物质的反应活性位点。图 2(b)是 TiN NWs 的高分辨透射电镜图, 可以看出纳米线中存在 TiN 的(200)晶面, 晶格间距为 0.212 nm, 这与 XRD 中最强衍射特征峰对应的晶面相符。

3.2 结构分析

利用 XRD 对 TiN NWs 样品进行物相分析, 如图 3(a)所示。由图可见, TiN NWs 在接近 36.8° 、 42.7° 、 62.1° 、 74.3° 、 78.3° 处的衍射峰分别对应于面心立方 TiN 的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)晶面, 其他位置的衍射峰对应于 Ti 基底, 未显示 TiO_2 的特征衍射峰, 说明在氨气气氛下经过高温氮化后的主相为面心立方的 TiN 相。将上述 TiN NWs 的衍射峰 2θ 位置与标准 TiN 卡片(PDF #06-0642)进行对比发现(见表 1), TiN NWs 主相的衍射峰 2θ 值均向右(大角度)

图 2 TiN NWs 的(a)TEM 和(b)HRTEM 照片

Fig.2 TEM (a) and HRTEM (b) images of TiN NWs

图3 TiN NWs的(a)XRD图和(b)EDX能谱图
Fig.3 XRD pattern (a) and EDX spectrum (b) of TiN NWs

发生小量偏移, 根据布拉格公式衍射峰往大角度偏移, 晶格参数变小, 这可能是样品中还存在比氮原子半径小的原子。已知氧原子的半径为 0.74×10^{-10} m, 比氮原子的半径(0.80×10^{-10} m)小, 这说明制备的 TiN NWs 样品中可能有氧原子(O)取代部分氮原子(N), 除 Ti-N 键外还可能存在 Ti-O 键或 O-Ti-N 键。图 3(b)是 TiN NWs 的 EDX 能谱图, 证实了样品中除含有 Ti、N 两种元素外, 还含有少量的 O 元素(Cu 元素来自于测试仪器中的铜网), 其中 Ti、N 两种元

表 1 由 XRD 获得的 TiN NWs 衍射峰 2θ 数据及其与标准 TiN 峰偏移数据

Table1 Diffraction peak (2θ) shifts between TiN NWs and standard TiN

(hkl)	$2\theta(^{\circ})$		$\Delta(2\theta)/(^{\circ})$
	standard TiN*	TiN NWs	
(111)	36.806	36.827	$\uparrow 0.021$
(200)	42.612	42.747	$\uparrow 0.135$
(220)	61.982	62.095	$\uparrow 0.113$
(311)	74.200	74.283	$\uparrow 0.083$
(222)	78.077	78.349	$\uparrow 0.272$

*standard TiN: PDF #06-0642

素的原子比接近于 1, 这一结果表明 TiN NWs 样品可能是由 TiN 和 TiN_xO_y 组成, 其表面可能存在 Ti-N 键、Ti-O 键或 O-Ti-N 键。

通过 XPS 能谱进一步分析 TiN NWs 的表面元素组成和化学态, 如图 4 所示。图 4(a)显示的是 N 1s 的 XPS 高分辨谱图, 原始曲线经过拟合和分峰后出现 3 个特征峰, 位于 396.1 eV 处较强的峰对应于 TiN_xO_y 中的 O-Ti-N 键^{23,28}, 位于 397.2 eV 处的峰对应于 TiN 中的 Ti-N 键, 位于较弱的 398.6 eV 处峰对应于 C-N 键。在图 4(b)中, Ti 2p 可以分为 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 和 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 区, 对于 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 区而言, 461.1、462.5 和 464.0 eV 左右的峰分别对应于 TiN 中的 Ti-N 键, TiN_xO_y 中的 O-Ti-N 键和 TiO_2 中的 Ti-O 键^{29,30}, 而位于 455.6、456.8、和 458.4 eV 左右的峰分别对应于 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 区 TiN 中的 Ti-N 键, TiN_xO_y 中的 O-Ti-N 键和 TiO_2 中的 Ti-O 键²³。图 4(c)显示的是 O 1s 谱图, 位于 529.9 eV 的峰对应于 TiO_2 中的 Ti-O 键, 位于 531.5 eV 的峰对应于 TiN_xO_y 中的 O-Ti-N 键^{23,30}。由上述分析可知, 制备的 TiN NWs 的表面化学态的存在形式可能

图 4 (a)N 1s、(b)Ti 2p 和(c)O 1s 的 TiN NWs 的高分辨 XPS 谱图

Fig.4 High-resolution XPS spectra of Ti 2p (a), N 1s (b) and O 1s (c) for TiN NWs

图5 (a)TiO₂ NWs、(b)TiN NWs、(c)石墨电极的循环伏安曲线Fig.5 CV curves of (a) TiO₂ NWs, (b) TiN NWs and (c) graphite electrodes

In (a), (b) and (c), black dash line (---): 3.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄; red solid line (—): adding 1.5 mol·L⁻¹ V(III) in 3.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄;

scan rate: 50 mV·s⁻¹. color online

是由 Ti—N 键, O—Ti—N 键和 Ti—O 键构成。

由于钛存在多种价态, Ti 与 O 之间可形成多种氧化物, 可用通式 Ti_nO_{2n-1} 表示, 其各种氧化态可在一定条件下发生转化。因此, 我们推测前驱体 TiO₂ NWs 在氨气气氛下, 经高温氮化还原过程可能为:

其中, (i)代表 TiO₂ 在 NH₃ 作用下, 先自身发生转化, 形成 Ti_nO_{2n-1}, 这一步还原较快, N 原子没有进入到氧化物内部; (ii)Ti_nO_{2n-1} 进一步与 NH₃ 反应, 形成 TiN_xO_y 固溶体; (iii)这是一个缓慢的扩散过程, 原子半径大的 N 原子取代较小的 O 原子, TiN_xO_y 固溶体逐渐转化为纯度较高 TiN, 因此其表面化学态的存在形式中还有 O—Ti—N 和 Ti—O。当 n = 1 时, TiO₂ 的氮化还原反应过程可能如下:

总反应:

3.3 TiN NWs 对 V(II)/V(III)电极过程动力学的表征

图 5(a)和(b)显示的分别是 TiO₂ NWs 和 TiN NWs 电极在 3.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中有或没有 1.5 mol·L⁻¹ V(III)活性物质, 扫描速率为 50 mV·s⁻¹ 时的循环伏安曲线。在 3.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中无 V(III)活性物质时, 两个电极上除析氢反应外, 无其他明显的氧化还原反应发生(见图 5(a)和图 5(b)中的虚线)。当加入 1.5 mol·L⁻¹ V(III)时, 在 TiN NWs 电极上出现一对具有较好对称性的氧化还原峰(见图 5(b)中的实线), 阴极峰对

应于溶液中 V(III)得到电子还原为 V(II)的反应, 氧化峰相应于其逆向反应。而在 TiO₂ NWs 电极上除析氢反应外, 仍然没有其他明显的氧化还原反应发生(见图 5(a)中的实线), 说明 TiO₂ NWs 对电解液中的活性物质 V(III)无明显的电催化作用, 而 TiN NWs 展现了显著的氧化还原能力, 这主要归因于 TiN NWs 具有更好的导电性和电催化作用。在相同条件下的石墨电极上(见图 5(c))也显示了一对氧化还原峰, 但其峰形的对称性较差, 阴极还原峰电流(I_{pc})和阳极氧化峰电流(I_{pa})的比值(I_{pc}/I_{pa})接近于 2, 而在 TiN NWs 电极上这个比值接近于 1(1.156), 这表明石墨电极对 V(II)/V(III)的电催化活性和可逆性相对较差, 而 TiN NWs 电极显示出准可逆特征。

利用电化学阻抗谱进一步分析这三种电极

图6 TiO₂ NWs(▼)、TiN NWs(◆)和石墨(●)电极的电化学阻抗谱Fig.6 EIS of TiO₂ NWs (▼), TiN NWs (◆) and graphite (●) electrodes

Inset is the equivalent circuit, amplitude of 5 mV from 10⁻²–10⁵ Hz with bias voltage of -0.6 V

图7 (a)石墨电极和(b)TiN NWs 电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig.7 CV curves of graphite (a) and TiN NWs (b) with different scan rates

conditions: $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ V(III) and $3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 at 25°C

的电催化活性和电荷传递能力。TiO₂ NWs、TiN NWs 和石墨电极在 $3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ V(III)混合溶液中极化电位为 -0.6 V 时的电化学阻抗谱如图 6 所示,高频区的半圆弧说明了电极反应的电荷转移电阻,而中低频区的直线表达了反应物质的扩散电阻。由图可见,TiN NWs 电极在高频区的半圆弧明显小于 TiO₂ NWs 电极和石墨电极,说明 TiN NWs 电极具有更小的电荷转移电阻,其电极反应速率得到增强。通过等效电路图(图 6 内插图)对实验数据进行拟合,数据列于表 2 中。TiN NWs、TiO₂ NWs 和石墨电极的电极反应电阻 R_{ct} 值分别为 0.46 、 9.56 和 4.90Ω ,说明 TiN NWs 电极具有更低的电荷传递电阻,这可归因于 TiN NWs 更好的导电性和更高的电催化活性。TiN NWs 电极在中低频区的直线几乎呈 45° 角,体现了典型的半无限 Warburg 扩散电阻,通过拟合后得 $R_{\text{w-TiN}} = 6.71 \Omega$,小于石墨电极($R_{\text{w-graphite}} = 10.9 \Omega$)。这说明 TiN 的一维纳米线结构更有利于溶液中的 V(III)向电极表面扩散,具有加速电极反应的特

征。

为了更进一步验证 TiN NWs 的电催化性能,利用循环伏安法对电极反应过程的速率常数进行研究。图 7 是石墨电极和 TiN NWs 电极在 $3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ V(III)溶液中不同扫描速率下的循环伏安曲线。在给定的扫描速率下,TiN NWs 电极对 V(III)离子的还原峰电流均比石墨电极增强。回扫时,TiN NWs 电极显示出具有较好对称性的氧化峰,在不同扫描速率下的还原峰电流与氧化峰电流比值($I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}}$)接近于 1,且几乎保持不变;然而在石墨电极上并未保持良好的氧化峰形,且还原、氧化峰电流值差异较大。这

表 2 由图 6 得到的 EIS 拟合数据

Table 2 Parameters obtained from the fitting curves of

EIS in figure 6

Sample	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	R_{w}/Ω
TiO ₂ NWs	0.78	9.56	/
TiN NWs	0.52	0.46	6.71
Graphite	0.73	4.90	10.90

图8 (a)石墨和(b)TiN NWs 电极上 $\ln I_p$ 与 $(E_p - E_0)$ 的关系曲线Fig.8 Relation of $\ln I_p$ and $(E_p - E_0)$ at graphite (a) and TiN NWs (b) electrodes

说明 TiN NWs 电极上阴极对 V(III)离子的还原过程和阳极对 V(II)的氧化过程的可逆性和反应速率均高于石墨电极。

由图 7 可见, 随着扫描速率的增大, 两个电极上的还原峰电位 E_{pc} 都向负方向移动, 而氧化 E_{pa} 峰电位都向正方向移动, 因此对于 V(II)/V(III)而言是一个不可逆单步骤单电子的电极过程, 循环伏安的峰电流 I_p 可通过公式(5)表达³¹, 由 I_p 和 E_p 的关系, 推算相关速率常数 k_0 :

$$I_p = 0.227FAC_0k_0\exp[-\alpha F(E_p - E_0)/RT] \quad (5)$$

式中, I_p 为还原峰电流(A), C_0 为电解液中 V(III)浓度($\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$), A 为电极面积(cm^2), α 是传递系数, F 为法拉第常数($9.65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), E_p 为峰电位(V), E_0 为平衡电位(V), R 为气体常数($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T 为反应温度(298 K), 对式(5)取对数得到式(6):

$$\ln I_p = -\alpha F(E_p - E_0)/RT + \ln(0.227FAC_0k_0) \quad (6)$$

根据图 7 不同扫描速率下循环伏安峰电流和峰电位数据, 在初始条件 V(III)离子浓度(C_0)为 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 石墨电极和 TiN NWs 电极对 V(III)离子还原反应 $\ln I_{pc}$ 与 $(E_p - E_0)$ 的关系曲线如图 8 所示。对于 TiN NWs 电极其线性关系为 $\ln I_{pc} = -9.45 \times (E_p - E_0) - 4.07$, 其相关系数 $R = 0.99$, 该直线的斜率和截距分别表达了 $-\alpha F/RT$ 和 $\ln(0.227FAC_0k_0)$, 因此通过外推法取 $E_{pc} - E_0 = 0$, 即可推算 TiN NWs 电极对 V(III)离子还原过程电荷转移的速率常数 $k_0 = 5.21 \times 10^{-4} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 是石墨电极(速率常数 $9.63 \times 10^{-5} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$)的 5 倍。因此, 一维纳米结构 TiN NWs 提高了 V(II)/V(III)电极过程的动力学, 这可归因于其微观结构特征及表面存在的 Ti-N, O-Ti-N 和 Ti-O 化学态。

4 结论

采用水热法和高温氮化还原两步法在 Ti 片表面制得 TiN NWs, 直径约为 20–50 nm, 长度超过 5 μm , 大量的一维纳米线相互交叉形成孔隙, 直径分布从几十纳米到几百纳米。前驱体 TiO_2 NWs 经高温氮化还原为 TiN NWs 的过程可能是在 NH_3 作用下形成中间态 TiN_xO_y 固溶体, 原子半径大的 N 原子取代半径较小的 O 原子, TiN_xO_y 逐渐转化为 TiN。在微观结构上, TiN NWs 表面的化学态存在形式可能是 Ti-N 键、Ti-O 键和 O-Ti-N 键。这种含氮和含氧的化学态使 TiN NWs 电极具有更好的导电性和电催化性能, 对于 V(III)还原反应的电极反

应电阻 R_{ct} 值比 TiO_2 NWs 和石墨电极分别小约 20 倍和 10 倍, 而其速率常数 ($5.21 \times 10^{-4} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) 是石墨电极(速率常数 $9.63 \times 10^{-5} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$)的 5 倍。因此, TiN NWs 电极对钒电池负极 V(II)/V(III)的氧化还原反应可作为一种新型的电催化剂。在进一步的工作中, 我们将考虑更有效的方法来构建钒电池的负极, 如在泡沫钛或多孔钛表面及内部通孔中生长 TiN NWs, 这将有助于钒液流电池构建更加稳定的负极材料, 提升电池性能。

References

- (1) Poullikkas, A. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, 27, 778. doi: 10.1016/j.rser.2013.07.017
- (2) Alotto, P.; Guarnieri, M.; Moro, F. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2014**, 29, 325. doi: 10.1016/j.rser.2013.08.001
- (3) Kear, G.; Shah, A. A.; Walsh, F. C. *Int. J. Energ. Res.* **2012**, 36, 1105. doi: 10.1002/er.1863
- (4) Li, W. Y.; Liu, J. G.; Yan, C. W. *Electrochim. Acta* **2012**, 79, 102. doi: 10.1016/j.electacta.2012.06.109
- (5) He, Z. X.; Dai, L.; Liu, S. Q.; Wang, L.; Li, C. C. *Electrochim. Acta* **2015**, 176, 1434. doi: 10.1016/j.electacta.2015.07.067
- (6) Li, W. Y.; Zhang, Z. Y.; Tang, Y. B.; Bian, H. D.; Ng, T. W.; Zhang, W. J.; Lee, C. S. *Adv. Sci.* **2016**, 3, 1500276. doi: 10.1002/advs.201500276
- (7) Park, M. J.; Jeon, I. Y.; Ryu, J. C.; Jang, H. S.; Back, J. B. *Nano Energ.* **2016**, 26, 233. doi: 10.1016/j.nanoen.2016.05.027
- (8) Tsai, H. M.; Yang, S. J.; Ma, C. C. M.; Xie, X. F. *Electrochim. Acta* **2012**, 77, 232. doi: 10.1016/j.electacta.2012.05.099
- (9) Wang, W. H.; Wang, X. D. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 6755. doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.121
- (10) Suare, D. J.; Gonzalez, Z.; Blanco, C.; Granda, M.; Menendez, R.; Santamaria, R. *ChemSusChem* **2014**, 7, 914. doi: 10.1002/cssc.201301045
- (11) Li, B.; Gu, M.; Nie, Z. M.; Shao, Y. Y.; Luo, Q. T.; Wei, X. L.; Li, X. L.; Xiao, J.; Wang, C. M.; Sprenkle, V.; Wang, W. *Nano Lett.* **2013**, 13, 1330. doi: 10.1021/nl400223v
- (12) He, Z. X.; Liu, J. L.; He, Z.; Liu, S. Q. *Chin. J. Inorg. Mater.* **2015**, 30(7), 779. [何章兴, 刘剑蕾, 何震, 刘素琴. 无机材料学报, **2015**, 30(7), 779.] doi: 10.15541/jim20140656
- (13) Su, A. Q.; Wang, N. F.; Liu, S. Q.; Wu, T.; Peng, S. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2012**, 28(6), 1387. [苏安群, 汪南方, 刘素琴, 吴涛, 彭穗. 物理化学学报, **2012**, 28(6), 1387.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201204013
- (14) Gao, C.; Wang, N. F.; Peng, S.; Liu, S. Q.; Lei, Y.; Liang, X. X.; Zeng, S. S.; Zi, H. F. *Electrochim. Acta* **2013**, 88, 193. doi: 10.1016/j.electacta.2012.10.021

- (15) Men, Y.; Sun, T. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 3482.
- (16) Kaskel, S.; Schlichte, K.; Kratzke, T. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2004**, *208*, 291. doi: 10.1016/S1381-1169(03)00545-4
- (17) Lemme, M. C.; Efavi, J. K.; Mollenhauer, T.; Schmidt, M.; Gottlob, H. D. B.; Wahlbrink, T.; Kurz, H. *Microelectron. Eng.* **2006**, *83*, 1551. doi: 10.1016/j.mee.2006.01.161
- (18) Ponon, N. K.; Appleby, D. J. R.; Arac, E.; King, P. J.; Ganti, S.; Kwa, K. S. K.; O'Neill, A. *Thin Solid Films* **2015**, *578*, 31. doi: 10.1016/j.tsf.2015.02.009
- (19) Zheng, H.; Fang, S.; Tong, Z. K.; Pang, G.; Shen, L. F.; Li, H. S.; Yang, L.; Zhang, X. G. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 12476. doi: 10.1039/c5ta02259b
- (20) Kakinuma, K.; Wakasugi, Y.; Uchida, M.; Kamino, T.; Uchida, H.; Deki, S.; Watanabe, M. *Electrochim. Acta* **2012**, *77*, 279. doi: 10.1016/j.electacta.2012.06.001
- (21) Xie, Y. B.; Fang, X. Q. *Electrochim. Acta* **2014**, *120*, 273. doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.103
- (22) Wang, G. Q.; Liu, S. M. *Mater. Lett.* **2015**, *161*, 294. doi: 10.1016/j.matlet.2015.08.110
- (23) Yang, C. M.; Wang, H. N.; Lu, S. F.; Wu, C. X.; Liu, Y. Y.; Tan, Q. L.; Liang, D. W.; Xiang, Y. *Electrochim. Acta* **2015**, *182*, 834. doi: 10.1016/j.electacta.2015.09.155
- (24) Wei, L.; Zhao, T. S.; Zeng, L.; Zeng, Y. K.; Jiang, H. R. *J. Power Sources* **2017**, *341*, 318. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.016
- (25) Mosavati, N.; Chitturi, V. R.; Salley, S. O.; Ng, K. Y. S. *J. Power Sources* **2016**, *321*, 87. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.099
- (26) H, Y. J.; Yue, X.; Jin, Y. S.; Huang, X. D.; Shen, P. K. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 3673. doi: 10.1039/c5ta09976e
- (27) Liu, M. Y.; Ma, Y. L.; Su, L.; Chou, K. C.; Hou, X. M. *Analyst* **2016**, *141*, 1693. doi: 10.1039/c5an02675j
- (28) Ohnishi, R.; Katayama, M.; Cha, D. K.; Takanabe, K.; Kubota, J.; Domen, K. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*(6), F501. doi: 10.1149/2.053306jes
- (29) Thotiyil, M. M. O.; Kumar, T. R.; Sampath, S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17934. doi: 10.1021/jp1038514
- (30) Chan, M. H.; Lu, F. H. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 5006. doi: 10.1016/j.tsf.2009.03.100
- (31) Liu, H. J.; Yang, L. X.; Xu, Q.; Yan, C. W. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 55666. doi: 10.1039/c4ra09777g