

极表面配合物的降解。当电解液偏碱性时,由于 OH^- 基团的竞争络合,不利于分子氮在活性中心的络合。形成稳定分子氮络合物的中央离子价态多为 0、+1 和 +2 价, +3 价以上的过渡金属离子对形成稳定的分子氮络合物不利。为形成有效的 $d \rightarrow \pi$ 反馈 π 键,除考虑到中央离子的 d 电子能级外,中央离子至少应有 2 个以上的 d 电子。 d 电子增多有利于 $d \rightarrow \pi^*$ 电子迁移。钒的电极电位(相对于 SCE)为: $\text{V}^{2+} + 2\text{e} = \text{V}$ ($E^0 = -1.4238 \text{ V}$)、 $\text{V}^{3+} + \text{e} = \text{V}^{2+}$ ($E^0 = -0.4938 \text{ V}$)、 $\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ ($E^0 = 0.0702 \text{ V}$)^[5], 已知 V^{2+} (d^3) 可作为活化分子氮的中央金属离子。有机硫配体与钒离子的络合,其电极电位将往负电势方向漂移。为使表面配合物的钒离子处于 V^{2+} (d^3) 状态,分别通过 $\varphi = -0.8 \text{ V}$ 和 $\varphi = -1.0 \text{ V}$ 恒电位电解考察其对分子氮的电催化活性。控制工作电极电位 $\varphi = -0.8 \text{ V}$, 电解 8 h。在开始电解的 6 h 内,产氮量随时间的变化基本上呈线性关系,6 h 后则随着时间的延长而下降,其电流效率 $\eta_{\varphi=-0.8\text{V}} = 15\%$,并可观察到电极表面产生大量的气泡,这是由于释氢所致。 $\varphi = -1.0 \text{ V}$, 电解 8 h,其电流效率 $\eta_{\varphi=-1.0\text{V}} = 12\%$ 。在开始电解的 5 h 之内,产氮量随时间变化基本上呈线性关系,5 h 后活性有下降的趋势。经长时间电解后,用 8-羟基喹啉检测电解液,发现有部分钒离子从电极表面脱落。钒离子从电极表面的脱落,可能是引起电催化活性下降的主要原因之一。

参 考 文 献

- 1 厦门大学化学系催化教研室;化学模拟生物固氮进展,北京:科学出版社,1976:195
- 2 Rorbet L. R. *et al.*; *Nature*, 1986, 322: 388
- 3 藤平正道等;电气通信学会信学技报,1978, 78: 19
- 4 Sawyer C. N.; *Anal. Chem.*, 1953, 25: 816
- 5 朱元保等;电化学数据手册,长沙:湖南科学技术出版社,1985: 210

Electrocatalytic Reduction of Dinitrogen

Wu Ye-fan

(*Department of Biology, Xiamen University, Xiamen, 361005*)

Wang Shui-ju

(*Experiment Centre, Xiamen University*)

Hong Liang, Lin Guo-dong, Yuan You-zhu, Cai Qi-rui

(*Department of Chemistry, Xiamen University*)

Abstract Dinitrogen can be reduced to ammonia under the condition of controlled potential electrolysis in the presence of the chemically modified electrode containing vanadium surface complex in 0.02 mol/L KCl/HOAc (pH 4.0) aqueous solution. The maximum current efficiency in the electrochemical reduction is 15% for the reduction of dinitrogen under the controlled potential electrolysis conditions (at -0.8 V vs SCE).

Keywords Modified electrode, Electrocatalysis, Ammonia

(Y, S)