大 学 化 学
Univ. Chem. **2024,** *39* (10), 426

•化学实验•　　doi: 10.12461/PKU.DXHX202405100　　www.dxhx.pku.edu.cn

磷化铁@碳纳米管制备及其锌空电池正极催化性能
——本科综合化学实验设计

杨海华，周民杰，何斌鸿，许文苑，陈冰*，梁恩湘*
湖南理工学院化学化工学院，湖南 岳阳 414006

摘要：为响应“新工科”建设的需求，将碳基纳米材料与金属锌空电池相结合的前沿科研成果设计为本科综合化学实验。通过化学氧化聚合及高温热解制备磷化铁@碳纳米管，并考察其作为锌空电池正极催化材料的电化学性能，从而帮助学生了解新能源电池行业最新发展动态，熟悉锌空电池的组装及性能测试，将已学知识“学以致用”，培养分析、解决问题的能力和创新能力，提升综合素养。

关键词：锌空电池；碳纳米管；磷化铁；综合化学实验
中图分类号：G64；O6

Synthesis and Electrocatalytic Performance of Iron Phosphide@Carbon Nanotubes as Cathode Material for Zinc-Air Battery: a Comprehensive Undergraduate Chemical Experiment

Haihua Yang, Minjie Zhou, Binhong He, Wenyuan Xu, Bing Chen *, Enxiang Liang *
College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414006, Hunan Province, China.

Abstract: In response to the demands of “emerging engineering education”, this study presents a comprehensive undergraduate chemistry experiment that integrates cutting-edge research on carbon-based nanomaterials with metallic zinc-air batteries. Iron phosphide@carbon nanotubes composites were synthesized using chemical oxidation polymerization and high-temperature pyrolysis. The resulting composite serves as an electrocatalytic material for the cathode of zinc-air batteries. This experiment aims to help undergraduate students understand the latest developments in the new energy battery industry, become familiar with the assembly and performance testing of zinc-air batteries, apply theoretical knowledge in practical contexts, and cultivate their analytical, problem-solving, and innovative skills, thereby enhancing their overall scientific literacy.

Key Words: Zinc-air battery; Carbon nanotube; Iron phosphide; Comprehensive chemical experiment

“新工科”建设背景下，教育部颁布的《化学类专业教学质量国家标准》强调，要提高本科综合化学实验课的比例，加强对学生创新能力的培养，以满足“双碳”目标和“四新”经济发展需要[1,2]。将化工行业的新兴产业前沿动态融入综合化学实验，是实现这一目标的重要措施[3]。根据教育部、国家发改委及能源局联合发布的《储能技术专业学科发展行动计划(2020–2024)》，可重点考虑将新能源储能产业及储能技术最新科研成果作为综合化学实验内容。部分院校已将部分新能源电池

收稿：2024-05-10；录用：2024-07-02；网络发表：2024-08-16
*通讯作者，Emails: 15773003109@163.com (陈冰); exliang@hnist.edu.cn (梁恩湘)
基金资助：湖南省自然科学基金面上项目(2023JJ30276)；湖南省普通高等学校教学改革研究项目(HNJG-20230856, HNJG-20231644)

电极材料的制备及电池组装融入综合化学实验，并取得了较好的教学效果[4–7]。

金属锌空气电池是一种新型环保的半蓄电池半燃料电池，负极活性物质金属锌(Zn)被封装在电池内部，体现出蓄电池的典型特征；正极活性物质则来自空气中的氧气，具有燃料电池的特点。近年来，因其较高的理论能量密度(~1200 Wh·kg^{-1})、制造工艺简单、原料丰富、成本低廉、安全环保、可再生等优点，金属锌空气电池备受关注，被认为是最有应用前景的新能源电池之一[8]。锌空电池的电极材料及水性电解液在空气氛中稳定性好，电池组装实验可在常温、开放环境中进行，更具推广性。目前，锌空电池的电化学性能受限于动力学缓慢的正极氧还原反应，开发高效、稳定、价廉的正极催化材料，是促进锌空电池商业应用的关键[9]。本课题组从事多孔碳纳米材料研究的学生惊喜地发现，苯胺可以形成氮掺杂碳纳米管[10]，并进一步原位生长负载磷化铁纳米颗粒；所制备的磷化铁@氮掺杂碳纳米管材料(Fe_xP@NCNTs)表现出优异的锌空电池正极氧还原催化性能，并成功地点亮了LED灯。

鉴于此，我们将这一最新科研成果改造设计为一个紧扣行业发展前沿、趣味性强、易于理解、现象明显、拓展性强的本科综合化学实验——磷化铁@碳纳米管的制备及其锌空电池正极催化性能测试。本实验涉及已学的化学理论和实验课程知识，未接触过的新能源电池前沿进展、锌空电池组装与性能测试手段，并注重引导学生通过改变制备条件来调控材料的结构及电化学性能。该实验充分展示了磷化铁@碳纳米管的独特结构、锌空电池的组装过程及性能测试，实验环节设计灵活，过程操作简单，现象直观、生动有趣，可作为本科第六学期所开设的综合化学实验，有利于让学生充分认识专业基础知识与学科前沿产业发展之间的紧密联系，熟悉前沿动态及锌空电池工作原理，培养综合运用已学知识解决新问题的能力，激发科研兴趣，提高学生综合运用已学理论与实验知识的水平，达到锻炼创新、实践及协作等能力的目的。

1 实验部分

1.1 实验目的

(1) 掌握磷化铁@碳纳米管正极催化材料的制备原理和方法，巩固常用无机及有机搅拌、抽滤、焙烧等基本操作；

(2) 了解材料的形貌及组成结构的表征手段；

(3) 掌握锌空电池工作原理，熟悉锌空电池的组装、性能测试及数据处理。

1.2 实验原理

1.2.1 磷化铁@碳纳米管(Fe_xP@NCNTs)材料制备原理

如图1所示，以甲基橙和氯化铁形成的胶束为软模板，过硫酸铵为氧化剂，通过苯胺的化学氧化聚合形成负载铁源和磷源的聚苯胺纳米管前驱体，再进一步通过高温热解得到Fe_xP@NCNTs材料。

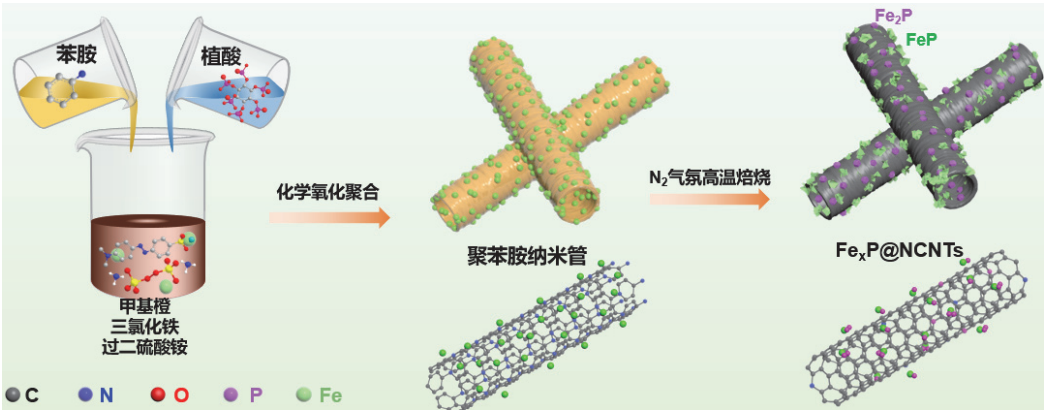


图1 Fe_xP@NCNTs的合成示意图

1.2.2 锌空电池工作原理

在锌空电池中(图2)，以金属Zn片为负极，Fe_xP@NCNTs为正极催化材料，KOH和$Zn(Ac)_2$溶液为电解质。放电过程如式(1)–(4)所示，负极上，金属Zn失去电子被氧化，并与电解液中OH^-离子作用形成$Zn(OH)_4^{2-}$离子，进一步形成难溶性ZnO；正极上，在Fe_xP@NCNTs的催化作用下，O_2分子获得电子被还原，并与H_2O分子结合生成OH^-离子。

负极：$Zn + 4OH^- - 2e^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$ (1)

$Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^-$ (2)

正极：$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (3)

放电反应通式：$2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO$ (4)

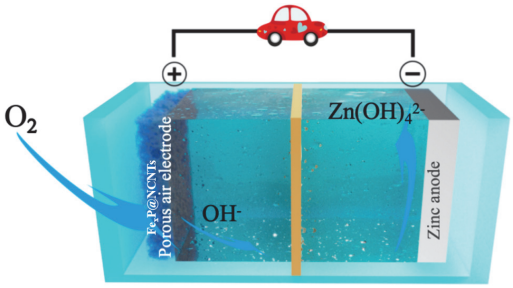


图2　锌空电池示意图

1.3 实验试剂与仪器

主要试剂：苯胺(C_6H_7N)、甲基橙($C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$)、六水三氯化铁($FeCl_3·6H_2O$)、植酸溶液(C_6HOP_6，70%)、过硫酸铵($(NH_4)_2S_2O_8$)、硫酸(H_2SO_4，0.5 mol·L^{-1})，以上试剂均为分析纯，上海阿拉丁。Nafion溶液($(C_7HF_{13}O_5S·C_2F_4)_x$，5%，苏州晟尔诺)，乙醇($C_2H_5OH$，分析纯，湖南汇虹试剂)，氢氧化钾(KOH，分析纯，湖南汇虹试剂)，醋酸锌($Zn(CH_3COO)_2$，分析纯，湘大化工)，锌片(高纯99.999%，合肥市翁厚金属材料)，碳纸(TGP-H-060，日本东丽碳纸)。

主要仪器：管式炉(OTF-1200X，合肥科晶)，X射线衍射仪(XRD，日本Rigaku Ultima IV)，扫描电子显微镜(SEM，sigma 300，德国蔡司)，透射电子显微镜(TEM，JEM-2100 plus，日本电子)，电化学工作站(CHI 760E，上海辰华)，电池测试仪(Land CT2001A，武汉胜蓝)。

1.4 实验步骤

1.4.1 Fe_xP@NCNTs材料的制备

称取65.8 mg甲基橙溶于30 mL去离子水中，分别加入540.6 mg六水三氯化铁及228.2 mg过硫酸铵，充分搅拌30 min后形成胶束软模板与氧化剂的混合溶液。在混合液中，依次加入0.274 mL苯胺、5.8 mL植酸及30 mL 0.5 mol·L^{-1}硫酸溶液，室温搅拌24 h、洗涤抽滤、60 °C真空干燥后，得到负载铁源与磷源的聚苯胺纳米管前驱体。称取200 mg前驱体于瓷舟中，置于管式炉，室温通入氮气30 min后，以2 °C min^{-1}的速率升温至900 °C并恒温1 h，使样品在惰性气体保护下充分碳化形成氮掺杂碳纳米管，并使铁源与磷源反应形成负载在碳纳米管上的磷化铁纳米颗粒，待管式炉自然冷却至室温后，即可获得Fe_xP@NCNTs材料。作为对比，不加植酸所制备的样品为碳纳米管(NCNTs)材料。

1.4.2 材料的表征

采用XRD及SEM对所制备的Fe_xP@NCNTs及NCNTs材料进行结构与组成表征分析。教师进行演示实验，由学生分组自主操作。

1.4.3 空气电极的制备、锌空电池的组装及性能测试

分别将10 mg Fe_xP@NCNTs、NCNTs或Pt/C催化剂材料超声分散于40 μL 5% (wt) Nafion和1960 μL乙醇的混合溶液中，形成浓度为5 mg·mL^{-1}的分散液。在经过聚四氟乙烯溶液处理所得疏水、透气

性碳纸上，放置含有圆孔的模板，用移液器将分散液滴加涂覆均匀分布于圆孔内裸露的碳纸区域，干燥后，得到催化材料负载量为1.0 mg·cm^{-2}的空气电极。

先后将Zn片(2.0 cm × 2.5 cm × 0.5 mm，重量约为1.125 g)及制备好的空气电极安装在电池部件上，并注入6.0 mol·L^{-1}氢氧化钾和0.2 mol·L^{-1}醋酸锌混合溶液作为电解液，得到组装好的锌空电池。以组装好的锌空电池作为电源点亮LED灯；连接电池测试仪进行充放电性能测试，记录充放电过程的电压、电流数据，分析电池的功率密度及放电比容量等。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构与组成表征结果分析

通过粉末XRD表征，可以获得相关材料的晶体结构及组成信息。图3为学生制备的Fe$_x$P@NCNTs及NCNTs材料的XRD图。学生通过对比分析得出，两个样品均在24°附近出现宽衍射峰，对应石墨相碳的(002)晶面(JCPDS标准卡片号：41-1487)，说明均含有石墨相碳。NCNTs的XRD图中在44°附近的弱衍射峰对应石墨相碳的(101)晶面，未发现其他衍射峰，说明NCNTs仅由石墨相碳组成。FeP$_x$@NCNTs在24°附近的衍射峰强度减弱，这是由于一方面在碳纳米管上负载磷化铁纳米颗粒后，会减少样品中碳材料的含量，另一方面植酸的分解和磷化铁纳米颗粒的形成，会降低石墨相碳的结晶性；除碳峰外的一些小且尖的衍射峰，分别对应正交晶型FeP (JCPDS标准卡片号：39-0809)和六方晶型Fe$_2$P (JCPDS标准卡片号：51-0943)，证明成功在碳纳米管上负载了两种磷化铁纳米颗粒。

教师还引导学生分析在NCNTs未形成含Fe物质的原因，以及磷化铁纳米颗粒的成因。通过讨论分析得知，未加入植酸的聚苯胺纳米管前驱体在洗涤抽滤时，甲基橙和氯化铁形成的胶束软模板会被除去，因而只能形成氮掺杂碳纳米管；加入植酸后，植酸会与Fe源结合，并吸附在聚苯胺纳米管表面，在后续高温碳化过程中，转化为磷化铁纳米颗粒。

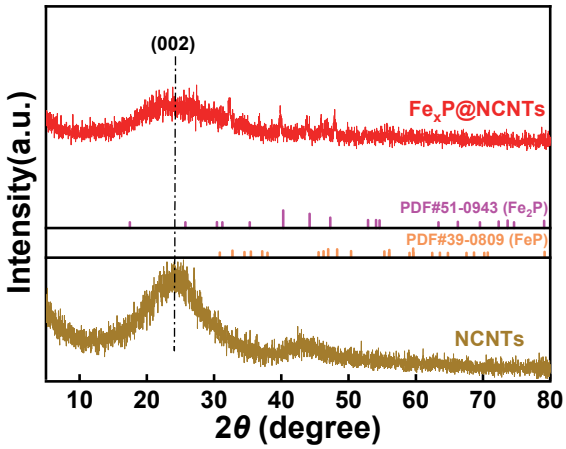


图3 Fe$_x$P@NCNTs与NCNTs材料的XRD图

借助SEM表征，可以直观地观察样品的形貌结构。学生由NCNTs与Fe$_x$P@NCNTs的SEM图(图4a, b)发现，两者均由大量中空的碳纳米管构成，纳米管表面粗糙且无明显的堆叠团聚，在保证良好导电性的同时，可以提供丰富的表面积负载活性组分，并与电解液相接触，从而促进电化学反应的进行。

2.2 材料的锌空电池正极催化性能分析

如图5a所示，学生以Fe$_x$P@NCNTs为正极催化材料所组装的锌空电池，成功点亮了LED灯(电压为1.5 V)，这使得学生非常兴奋，感觉能学以致用，成就感油然而生。学生进一步对比测试了以Fe$_x$P@NCNTs或Pt/C为正极催化材料所组装的水系锌空电池的电压、功率密度及放电比容量，所有实

验组的数据均相当，具有较好的重复性。由图5b可以看出，Fe_xP@NCNTs基锌空电池的开路电压为~1.59 V，高于NCNTs基锌空电池(~1.43 V)和Pt/C基锌空电池(~1.42 V)。根据电池仪测试得出(图5c，d)，Fe_xP@NCNTs基锌空电池的功率密度为177 ± 9 mW·cm^{-2}、放电比容量(以Zn质量计)为813 ± 12 mAh·g^{-1}，优于NCNTs基锌空电池(功率密度159 ± 6 mW·cm^{-2}、放电比容量769 ± 11 mAh·g^{-1})和Pt/C基锌空电池(功率密度152 ± 8 mW·cm^{-2}、放电比容量643 ± 9 mAh·g^{-1})。Fe_xP@NCNTs基锌空电池拥有较好性能是因为：Fe_xP@NCNTs具有优异的催化性能，可加速电池反应动力学，提高电池放电电压和功率密度；同时减少电池副反应的发生，削弱Zn片的腐蚀消耗，提高Zn片的有效利用率，从而提高电池的放电比容量。

上述结果表明，学生成功地合成得到Fe_xP@NCNTs材料，并表现出优异的锌空电池正极催化性能。这充分展示了锌空电池的良好应用前景，并较好地锻炼了学生的实践及创新能力。

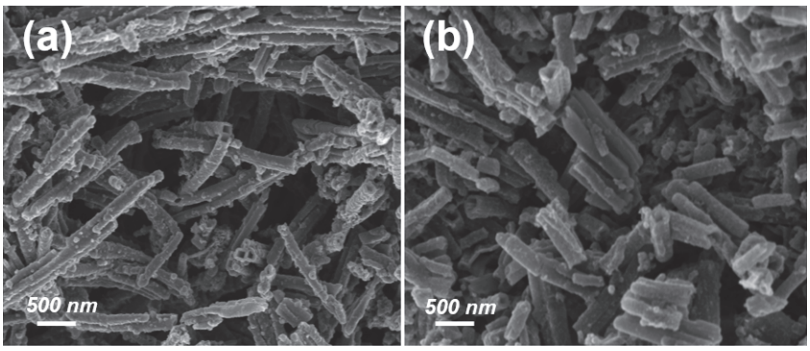


图4　NCNTs (a)与Fe_xP@NCNTs (b)的SEM图

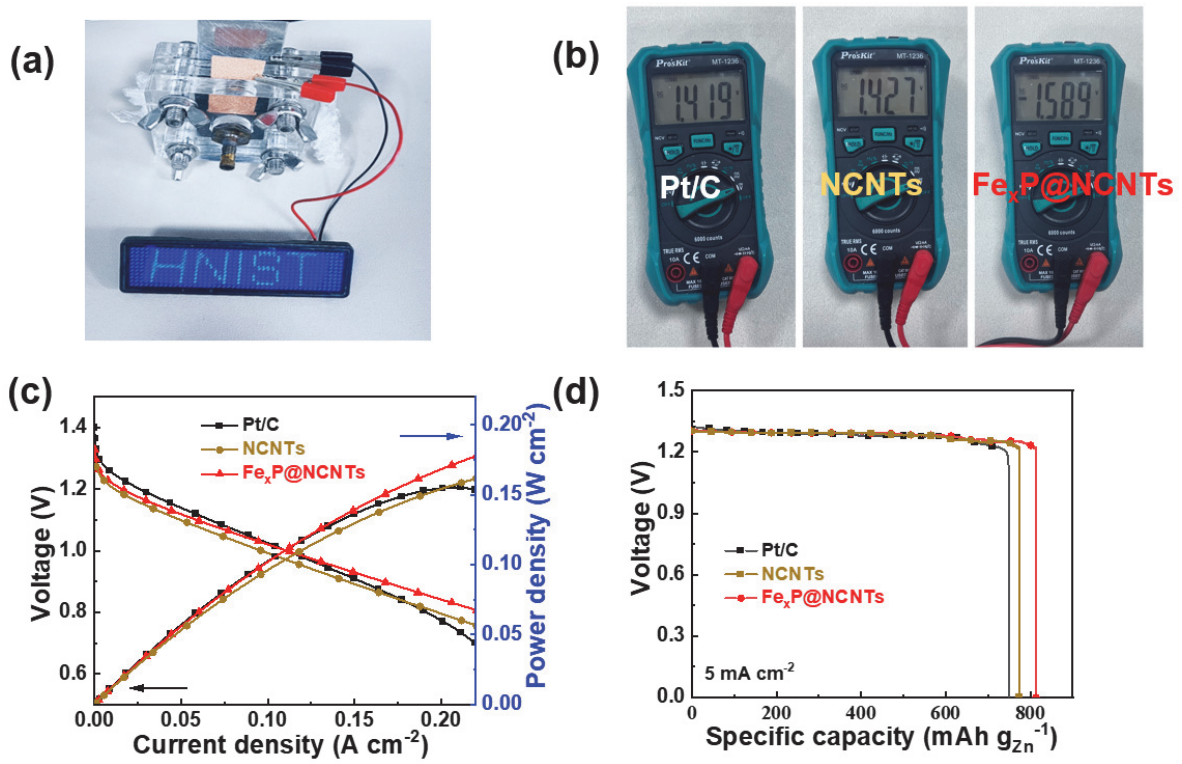


图5　(a) Fe_xP@NCNTs基锌空电池点亮LED图；(b) Fe_xP@NCNTs、NCNTs和Pt/C基锌空电池的开路电压；(c) 功率密度曲线；(d) 恒流放电曲线

3 实验教学安排及效果

本实验环节丰富多样，实验内容融合了无机化学、物理化学、材料化学、电化学、催化化学等学科知识，对知识的综合应用要求较高，主要针对性面向应用化学、化学师范、材料化学、分析化学等专业大三下学期学生开设。实验教学过程主要包括课前准备阶段、实验进行阶段、课后实验报告等，共计14课时，整个教学过程坚持“以学生为中心”。

3.1 教学安排

3.1.1 课前准备阶段

教师发布实验选课任务，提供实验讲义资料，要求学生学习本实验课程相关知识，包括化学氧化聚合法制备碳纳米管、抽滤洗涤、惰性气氛高温焙烧、锌空电池组装及测试等的原理和操作方法等，完成线上小测试，撰写预习报告，列出本实验所存在的安全隐患，并思考解决措施；学生自主查阅相关文献资料，撰写专题报告，内容包括储能电池研究进展概况、锌空电池组成及工作原理、碳基正极催化材料研究进展概况等。

3.1.2 实验进行阶段

(1) 实验内容讲解及安全教育(1学时)。

根据学生所提交的预习报告、线上小测试成绩及专题报告等情况，教师通过启发式和研讨式教学方法和学生一起探讨实验理论知识及操作环节中的重点和难点；挑选1–3份专题报告，请学生分享讨论锌空电池及其正极催化材料的发展现状及趋势。强调要求学生及时、客观、准确、完整地记录每一个实验环节的原始记录，包括实验时间、试剂用量、实验现象、表征及性能数据等，并学会数据处理及作图。

进行实验室安全教育，强调安全操作的重要性。根据预习报告情况，和学生一起讨论本实验所存在的安全隐患及应对措施，重点讲解管式炉焙烧样品及XRD表征的操作规程等，以预防高温烫伤及辐射危害等。

(2) 材料的制备(4学时)。

学生根据自愿原则进行分组(3–4人/组)开展实验，安排1/3的小组开展NCNTs材料的制备，2/3的小组开展Fe_xP@NCNTs材料的制备，注重培养学生组内及组间的团结协作能力。在实验过程中，根据班级人数情况，安排2–3名硕士研究生作为助教，进行“传帮带”，学生实验过程中遇到的问题能得到及时解决，确保实验的顺利进行。聚苯胺纳米管前驱体溶液的搅拌及后续焙烧所需等待时间较长，但整个过程简便、安全，可让小组成员轮流每间隔2 h巡查一次，不计入学时。

(3) 材料的表征(4学时)。

学生在助教的辅助下，提前完成XRD及SEM的样品准备。学生预先通过网络资源自主学习XRD及SEM表征原理及操作方法，教师进行表征演示实验，学生在助教辅助下自主完成表征操作。

(4) 空气电极制备、锌空电池组装及电化学性能测试(5学时)。

教师讲解空气电极制备、锌空电池组装及电化学性能测试原理及注意事项，并进行演示。学生分组利用所制备的Fe_xP@NCNTs或NCNTs材料完成相应的空气电极制备、锌空电池组装及性能测试，教师和助教密切关注实验进展情况，引导学生处理出现的问题。

(5) 课后实验报告。

实验结束后，督促学生及时整理实验记录和数据，并客观、准确地分析处理数据及作图。学生的实验报告按照科技论文的格式进行撰写。

成绩考核包括课前准备(30%)、课中实验(35%)及实验报告(35%)。课前实验准备成绩主要包括预习报告、专题报告及小测试成绩；课中实验成绩主要包括实验过程中操作的规范性、原始记录的完整性、实验的成功率、实验台的整洁度等；实验报告成绩包括格式的规范性及完整性，对每一个环节实验数据及结果的处理及分析情况，异常实验现象的思考及解释，实验反思等。

3.2 教学效果

已在本校应用化学专业两个班(62人)大三下学期开展本综合实验教学，学生学习热情普遍较高。结合学生的反馈，我们发现本实验体现出如下特色及教学效果：

(1) 前沿性、创新性和实用性。所选实验素材融入了教师最新的创新性科研成果，通过“科教融合”和“学以致用”，帮助学生充分了解专业前沿动态、激发科研兴趣、提高学习积极性，尤其是当学生所组装的电池成功点亮LED灯时，满满的成就感油然而生。

(2) 综合性、挑战性、灵活性和实践性。本实验内容融合了无机化学、物理化学、材料化学、电化学、催化化学等学科知识，具有很强的综合性；模板法制备材料、管式炉惰性气氛焙烧、电极制备、电池组装及电化学性能测试等均为新接触内容，具有较大的挑战性；可探索实验条件对材料形貌结构及电化学性能的影响。

(3) “传、帮、带”和团结协作。实验中安排了硕士研究生作为助教，在辅助指导实验操作之余，还与本科生就就业形势、研究生生活、科研能力培养等方面进行了较充分的交流，有助于让学生提前思考规划以后的就业及考研。此外，以小组为单位开展实验，引导学生相互交流和分工合作，有助于提高实验效率、增强团结协作能力。

结课后，对参加学习的62名学生进行了匿名问卷调查，问卷回收有效率100%，其中100%的学生肯定了开设该课程的必要性；98.3%的学生认为将教师的最新科研成果作为实验内容，有利于将所学专业基础知识与实际应用相联系，提高知识的综合应用能力和创新能力；98.3%的学生认为开课方式合适；95.2%的学生认为课程学习难度适中；64.5%的学生表示会将新能源电池作为毕业论文、就业和考研等的重点考虑方向之一。

4 结语

本综合实验通过化学氧化聚合及高温焙烧两步法，合成了磷化铁@碳纳米管材料，对其进行了结构表征，并作为正极催化材料进行了空气电极制备、锌空电池组装及性能测试。本综合实验选题紧扣“新工科”建设背景下人才培养需求和行业发展前沿；综合性强，将教师科研成果与学生所学化学基础知识紧密结合，实现了“科教融合”；实验环节设计灵活、操作难易适中。本实验教学的实施，有利于学生了解化学化工行业的最新动态，提高了科研兴趣；将所学知识用于解决实验中的新问题，实现了“学以致用”，培养分析、解决问题的能力和创新能力；通过小组开展实验，提高了分工合作和沟通能力。总之，本综合实验环节设计灵活，过程操作简单，现象直观、生动有趣，容易推广，有利于提升学生的综合素养，培养通过新能源电池新技术和新产业等来降低碳排放、实现绿色可持续发展的意识和能力，服务国家实现“双碳”目标和“四新”经济发展。

参 考 文 献

[1] 柴成文, 樊红霞, 王琛, 袁文霞. 大学化学, **2023,** *38* (3), 64.

[2] 张树永, 朱亚先. 中国大学教学, **2018,** No. 7, 4.

[3] 孙四娟, 赵家婷, 袁云兰, 雷鑫, 段金伟. 化学教育(中英文), **2024,** *45* (2), 59.

[4] 梅鹏, 马占营. 大学化学, **2024,** *39* (1), 178.

[5] 高亚辉, 李娟, 尹国杰, 张拦, 赵丹, 常美佳, 张少文. 大学化学, **2023,** *38* (8), 108.

[6] 江滔, 王钰婷, 高吕晋, 邹易, 朱博文, 陈丽, 李显增. 大学化学, **2024,** *39* (2), 371.

[7] 郝一达, 乔丹, 孙琦, 丁立军, 海波, 魏航. 化学教育(中英文), **2024,** *45* (4), 47.

[8] Liu, J. N.; Zhao, C. X.; Wang, J.; Ren, D.; Li, B. Q.; Zhang, Q. *Energ. Environ. Sci.* **2022,** *15*, 4542.

[9] Kulkarni, A.; Siahrostami, S.; Patel, A.; Nørskov, J. K. *Chem. Rev.* **2018,** *118* (5), 2302.

[10] Zhou, M. J.; Chen, B.; Zhang, N.; Deng, X. L.; Jia, X. T.; Yang, J.; Yang, H. H. *ACS Appl. Nano Mater.* **2023,** *6*, 15147.