

新实验开发：三氧化钨光阳极的制备、表征以及在苯甲醚卤化中的应用

刘瑞涛¹, 潘本鸿¹, 潘能慧², 徐亮^{3,*}, 栗振华^{2,*}

¹北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029

²北京化工大学化学学院, 北京 100029

³北京化工大学化学工程学院, 北京 100029

摘要: 光电催化(PEC)水分解制氢可以利用太阳能将水裂解为氢气和氧气, 被认为是最为绿色的制氢方式之一。其中, 相比较为稀缺的淡水资源, 直接PEC分解海水制氢有望大幅降低制氢成本, 受到广泛关注。然而, PEC分解水过程中阳极析氧动力学过程缓慢, 制约了阴极产氢效率, 且阳极产物氧气的附加值不高。值得一提的是海水中富含卤素离子(氯/溴等), 如果将传统阳极析氧反应替换为有机卤化反应, 则有望解决上述难题。本实验以三氧化钨(WO₃)为光阳极, 通过配制模拟海水溶液, 设计了PEC分解海水制氢耦合苯甲醚卤化新实验, 实现阴极产氢同时阳极得到高附加值有机卤化物。本实验以国家“双碳”目标为指引, 将科研成果引入教学中, 引导学生了解学科前沿领域的发展, 有助于学生科学思维能力的培养, 激发学生对科研的兴趣。

关键词: 光电催化; 绿色制氢; 卤化反应; 模拟海水

中图分类号: G64; O6

Novel Experimental Development: Preparation, Characterization, and Application of Tungsten Trioxide Photoanodes in the Halogenation of Benzyl Ethers

Ruitao Liu¹, Benhong Pan¹, Nenghui Pan², Liang Xu^{3,*}, Zhenhua Li^{2,*}

¹ College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

² College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

³ College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

Abstract: Photoelectrochemical (PEC) technology is regarded as an environmentally benign route for H₂ production via water splitting. Among them, directly PEC splitting of seawater is expected to significantly reduce the cost of H₂ production, which has attracted wide attention. However, the reaction efficiency is always hindered by the energetically and kinetically demanding O₂ evolution reaction. This experimental design a PEC strategy for anisole halogenation with simulated seawater over an WO₃ photoanode, producing high value-added organic halides coupled with cathodic H₂ production. This experiment introduces scientific research achievements into teaching, guiding students to understand the development of cutting-edge fields in the discipline, helping to cultivate their scientific thinking ability, and stimulating their interest in scientific research.

Key Words: Photoelectrocatalysis; Green hydrogen production; Halogenating reaction; Simulated seawater

收稿: 2024-04-16; 录用: 2024-06-13; 网络发表: 2024-07-31

*通讯作者, Emails: LZH0307@mail.buct.edu.cn (栗振华); 2023700003@buct.edu.cn (徐亮)

基金资助: 国家自然科学基金(22108008, 22302006); 国家资助博士后研究人员计划(GZB20230049)

1 引言

氢能是一种重要的清洁能源与化工循环载体，具有很高的比质量能量密度，是实现国家“双碳”目标的重要清洁能源之一。利用可再生能源的电/光电催化水分解制氢技术是获取“绿氢”的重要途径^[1]。其中，光电催化(PEC)水分解技术可以直接利用太阳能将水分解成氢气(H₂)和氧气(O₂)，被认为是水分解制氢最为绿色高效的途径之一。相比于电催化，光电催化的优势在于绿色、经济，且良好的催化剂可抑制副反应并提供高附加值的阳极产物。但是，目前常见PEC技术大都基于纯水，导致其未来大规模开展可能造成对生活用淡水资源的挤兑。海水资源丰富(占地球水资源>97%)，发展海水制氢技术，将有助于摆脱现有纯水分解对淡水资源的高依赖度，同时还能降低制氢成本。除了海水资源的有效利用，当前PEC领域的另外一个关键问题在于其能量转换效率和技术经济性仍较差。这很大一部分原因在于PEC水分解制氢过程中，光阳极表面发生的析氧反应需要经历复杂的四电子过程，会制约阴极产氢，并且产生的O₂附加值较低^[2]。值得一提的是海水中富含卤素离子(氯/溴等)，如果将传统阳极析氧反应替换为热力学上更容易发生的有机卤化反应，则有望在阳极实现高附加值化学品的绿色合成，同时可以提升阴极产氢效率，为破解PEC水分解制氢提效降本难题提供新思路。

基于此，本论文针对大学生创新实验开发，设计了以三氧化钨(WO₃)为光阳极，通过配制模拟海水和模拟太阳光照，用于PEC分解海水制氢耦合苯甲醚卤化的新实验，以实现阴极产氢同时阳极得到高附加值有机卤化物。本实验内容丰富且具有前瞻性，实验所涉及的理论与操作与实际紧密结合，能够有效培养本科生的思考与动手能力。一方面本实验可以作为本科生教学实验，让学生了解光电催化的基本原理和电化学工作站的使用方法，另一方面可以引导学生关心国家能源战略，同时为未来海水制氢应用提供一种可行的路径。

2 实验部分

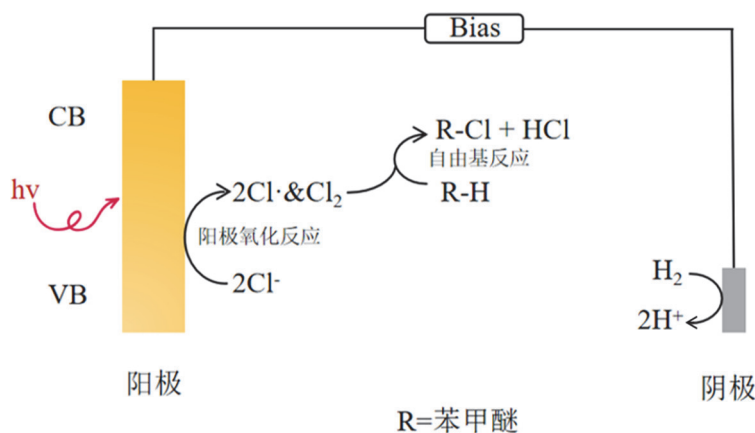
2.1 实验原理

实验原理示意图见图1:

(1) 太阳光照下，WO₃光阳极产生的光生空穴(h⁺)通过单电子转移，活化WO₃吸附的卤素离子(如Cl⁻)，生成相应的卤素自由基(Cl·)；

(2) 产生的Cl·进攻并活化苯甲醚上的C-H键，形成苯甲醚自由基。与此同时，在WO₃光阳极表面形成的两个Cl·也可能发生二聚生成Cl₂；

(3) 苯甲醚自由基与Cl₂发生自由基链式反应生成氯代苯甲醚，并释放Cl·进入下一个循环。



(CB: 电子容易移动的能带; VB: 容易失去电子的能带, hv: 光照)

图1 PEC海水制氢耦合苯甲醚卤化实验原理示意图^[3]

2.2 试剂或材料

模拟海水(40 g·L⁻¹氯化钠、0.1 g·L⁻¹溴化钠)、苯甲醚、乙酸乙酯、氟掺杂氧化锡透明导电涂层玻璃(FTO)、去离子水、无水乙醇、丙酮、钨酸钠溶液(1 mol·L⁻¹)、盐酸(HCl)溶液(300 mol·L⁻¹)、一水合草酸铵。

2.3 仪器和表征方法

仪器：氙灯(PLS-SXE300+/UV, 北京泊菲莱科技有限公司); 电化学工作站(CHI760E, 上海辰华仪器有限公司); 烘箱(DHG-9070A, 北京陆希); 马弗炉(SX-G07103, 天津中环电炉有限公司); 扫描电子显微镜(SUPRA 55, 德国蔡司); X射线光电子能谱(XRD-6000, 日本岛津); 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, Agilent 7890B, 美国安捷伦)。部分仪器照片见图2。



图2 实验和测试相关仪器设备照片

表征方法：(1) 对FTO导电面生长的材料切片(厚度约为20 nm, 面积20 mm × 20 mm), 放于用酒精棉擦拭干净后的样品台上, 并用载玻片压平, 放于X射线衍射仪(XRD)中, 在3°–80°, 10 (°)·min⁻¹的条件下进行测试, 得到XRD图谱; (2) 将制备的阳极材料固定在碳导电胶带上, 放入扫描电子显微镜(SEM)样品室中进行测试, 得到SEM图谱; (3) 反应液离心静置后, 用注射器吸取2 μL上层溶液, 注入气质色谱进样瓶, 进行气质色谱检测, 得到反应液的质谱图(由于阴极产物氢气难以收集, 本实验侧重于阳极产物的检测分析)。

2.4 实验步骤/方法

2.4.1 光电极制备

WO₃/FTO光阳极通过在FTO基底上原位生长WO₃纳米阵列薄膜进行制备, 具体过程如图3、图4所示。

(1) 首先进行FTO预处理: 在10 mL去离子水、10 mL无水乙醇、10 mL丙酮混合溶液中进行超声清洗20 min, 随后用N₂吹干备用。

(2) 在100 mL烧杯中加入30 mL钨酸钠溶液(10 mmol·L⁻¹), 在搅拌条件下缓慢地逐滴加入10 mL HCl溶液(3 mol·L⁻¹), 随后加入0.23 g一水合草酸铵, 待溶液澄清时加入30 mL去离子水, 继续搅拌5 min配成反应液。

(3) 将5 mL反应液与一片预处理过的FTO放入高压反应釜的聚四氟乙烯内衬中(FTO导电面相对于器壁朝下放置以便于WO₃纳米薄膜生长)。将高压反应釜放置烘箱中, 120 °C反应12 h, 即可得到WO₃前驱体。

(4) 取出反应釜中的FTO, 并用去离子水清洗并烘干。刮去FTO透光面生长的材料, 保留FTO导电面生长的材料, 将FTO放进马弗炉中, 在450 °C下退火处理1 h, 即可得到原位生长WO₃纳米阵列薄膜的FTO光阳极, 表示为WO₃/FTO光阳极。

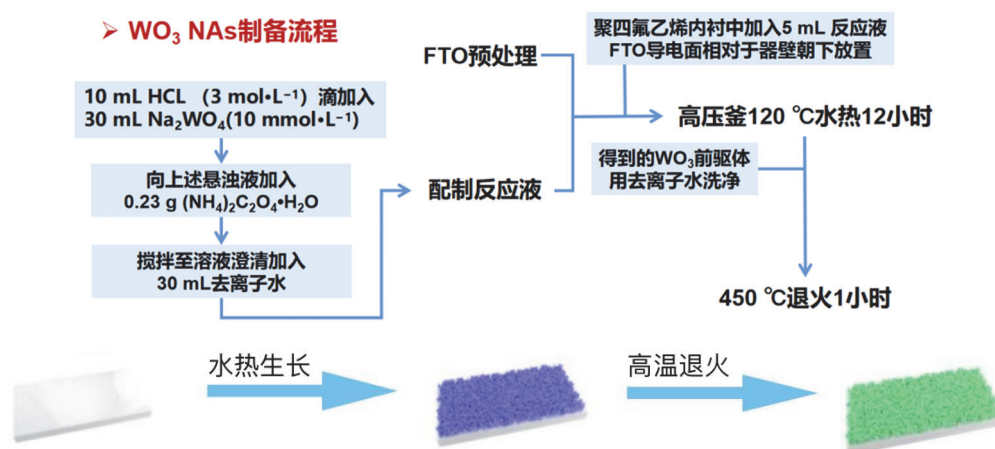


图3 在FTO导电玻璃上原位生长 WO_3 实验流程和示意图^[4]

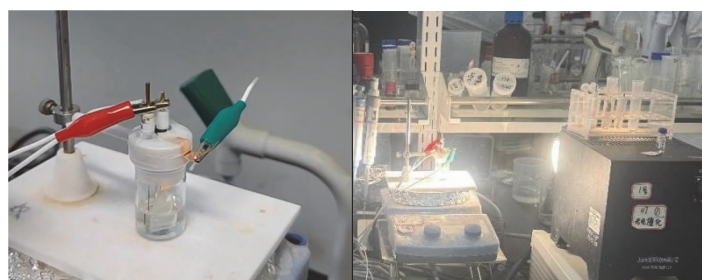


图4 PEC反应装置照片(绿色、红色、白色电极夹分别对应工作电极、对电极和参比电极)

电子版为彩图，下同

2.4.2 电解液配制

向电解池中直接加入10 mL模拟海水作为电解液，再加入25 μL 苯甲醚作为反应底物。

2.4.3 电解装置的搭建

电解装置如图4所示，其组装过程如下：

(1) WO_3/FTO 光阳极作为工作电极，利用铜导电胶带贴在FTO导电面，将FTO电极垂直放置电解池中浸入电解液面积为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ，延伸出的导电胶带可与工作站的电极夹相连； Ag/AgCl 电极为参比电极，Pt片为对电极。

(2) 用塑封胶带对三电极体系装置塑封，避免反应底物苯甲醚的挥发。

(3) 将反应装置置于氙灯模拟的太阳光下进行实验。

2.4.4 光阳极材料光电催化效率测试

线性扫描伏安(LSV)曲线和计时电流($I-t$)曲线能够直接反映出光阳极的光电催化性能，我们对所制备 WO_3/FTO 光阳极进行线性扫描LSV测试，并在不同电压下进行计时电流法 $I-t$ 测试来测量阳极的光电催化能力。

在开始实验前，先打开氙灯进行预热。

(1) LSV测试光阳极催化性能。

在LSV测试过程中，我们是以 WO_3/FTO 光阳极作为工作电极(面积 $1 \times 1 \text{ cm}^2$)， Ag/AgCl 电极为参比电极，Pt片为对电极组成电解池开展相关实验。本实验通过LSV测试可得到在光照和黑暗条件下电流密度随电压的变化规律，由此来判断光阳极材料的光电化学性能。具体操作为：在电脑上打开电化学工作站软件，选择LSV测试模式。首先在蔽光条件下进行暗扫描，完成后撤去挡光板，在氙

灯光照下进行光扫描, 观察材料光响应, 以确定其最佳工作电位, 实验操作参数如表1所示。

表1 线性伏安法测试光阳极催化性能的实验参数

实验参数	线性伏安测试
工作电极	WO ₃ /FTO光阳极
对电极	Pt片
参比电极	Ag/AgCl电极
电压范围	-0.2 – 1.2 V vs. RHE (可逆氢电极)
扫描速度	0.05 V·s ⁻¹
测试灵敏度	10 ⁻³ mA
温度	室温
电解液	10 mL模拟海水(40 g·L ⁻¹ 氯化钠 + 0.1 g·L ⁻¹ 溴化钠水溶液) + 25 μL苯甲醚

(2) 计时电流法*I-t*恒电位测试。

计时电流法*I-t*恒电位测试中, 工作电极与参比电极之间被施加阶跃电势作为激励, 由氧化还原反应产生的随时间变化的响应电流流过工作电极和对电极, 电流初始值较大, 并随时间逐渐减小。在本实验中我们可以通过计时电流法*I-t*测试得到不同工作电压下电流密度随时间变化的曲线, 由此判断光阳极在不同工作电压下的光电催化效率。具体操作为: 在电脑上打开电化学工作站软件, 选择*I-t*测试模式; 施加电位分别设置为0.6, 0.8, 1.0 V vs. RHE, 反应时间设置为7200 s。实验操作参数见表2。

表2 计时电流法*I-t*恒电位测试测试参数

实验参数	计时电流法 <i>I-t</i> 恒电位测试
工作电极	WO ₃ /FTO光阳极
对电极	Pt片
参比电极	Ag/AgCl电极
电解液	10 mL模拟海水(40 g·L ⁻¹ 氯化钠 + 0.1 g·L ⁻¹ 溴化钠水溶液) + 25 μL苯甲醚
温度	室温
氙灯	AM 1.5 G 100 mW
照射时间	7200 s
工作电位	0.6, 0.8, 1.0 V vs. RHE

Ag/AgCl电极电势为1.6 V (PH = 8), E vs. RHE = E vs. Ag/AgCl + 1.6 V

2.4.5 产物分析

(1) 反应结束后, 使用移液枪移取1.5 mL乙酸乙酯加入反应后溶液中, 持续搅拌5 min, 冲刷电极表面附着的反应物及产物。

(2) 将反应液全部倒入15 mL离心管中(离心管中液体体积10–15 mL), 充分振荡离心管后待静置分层。

(3) 用注射器吸取2 μL上层溶液, 注入气质色谱进样瓶, 于瓶身贴上标签, 进行气质色谱检测。

3 结果与讨论

3.1 WO₃/FTO光阳极材料表征

对WO₃/FTO光阳极材料进行肉眼观察与SEM表征。水热后以及退火后的WO₃/FTO光阳极在肉眼下如图5(A)、图5(B)所示, 可以观察到WO₃成功生长在了FTO导电面上, 呈黄色薄膜状。扫描电子显

显微镜(SEM)图谱可以看到 WO_3 纳米片均匀紧密地生长在FTO上(图5(C))。(注: SEM是基于电子束与样品表面的相互作用, 通过收集从样品表面反射、散射或次级发射的电子来获取图像信息。通过SEM我们可以观察和研究样品表面的晶体形貌、微观结构结构。)

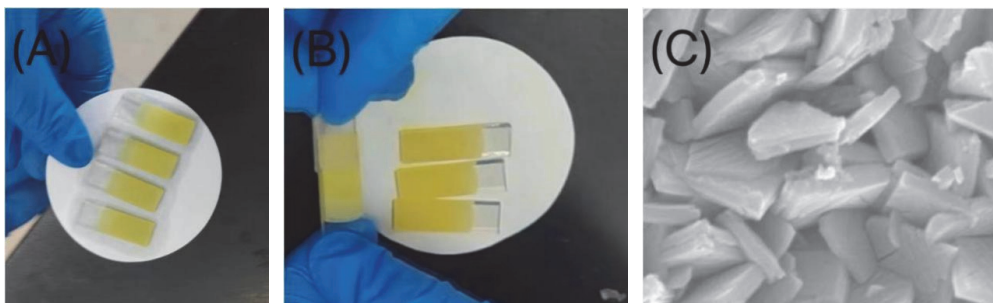


图5 (A) 水热后和(B) 退火后的 WO_3/FTO 光阳极照片; (C) WO_3 光阳极的SEM照片

3.2 WO_3/FTO 光阳极材料测试

图6(A)、图6(B)分别为给予光照前后的LSV曲线、施加不同外加电位下反应的 $I-t$ 曲线。由图6(A)暗扫描和光扫描对比下的LSV曲线可见, 不施加光照时, 光阳极电流密度几乎为零, 几乎不随电压增大而明显改变; 而在光照条件下, 外加电位仅为0.4 V vs. RHE时即产生光电流, 且随外加电位增加后迅速增大, 在1.0 V vs. RHE的外加电位下, 光电流密度可达 $2.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。证明了所合成的 WO_3/FTO 光阳极材料具有较好的光催化氧化苯甲醚反应性能。为探究最优的反应条件, 我们施加了不同的外加电压, 分别为0.6, 0.8, 1.0 V vs. RHE, 在相同光照条件下反应2 h。由图6(B)可见, 外加电压为0.6 V vs. RHE和0.8 V vs. RHE时, 反应初始电流密度大约为 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $1.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 且随着时间增加而逐渐减小; 而外加电位为1.0 V vs. RHE时, 反应初始电流密度约为 $2.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 明显高于前二者, 在该反应条件下诱发的光电催化效率相对最高。因此, 本实验最终确定的外加电压为1.0 V vs. RHE。

对于光电催化相比电催化的优势, 从图6(A)的LSV曲线可以看出, 在黑暗条件(电催化)下的反应起始电位明显大于1.0 V vs. RHE(氯离子氧化的理论起始电位是1.36 V vs. RHE)。而在光电催化(PEC)体系中, 氯离子的氧化过程由光生空穴驱动(受半导体价带位置的影响), 加电压的目的是为了促进光生电子/空穴的分离, 提高光电转换效率, 因此只需要施加很低电压($< 0.5 \text{ V vs. RHE}$)即可发生反应。PEC体系施加低电压相比电催化体系的高电压, 也可以抑制在高电压下可能发生的副反应, 提高产物选择性。

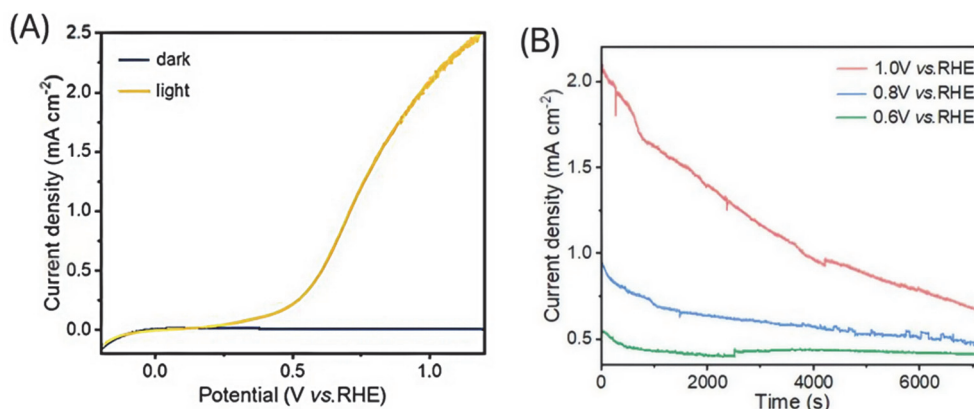


图6 (A) WO_3/FTO 光阳极在模拟海水电解液中给予光照前后的LSV曲线;
(B) WO_3/FTO 光阳极在模拟海水电解液中施加不同外加电位下反应2 h的 $I-t$ 曲线

3.3 反应产物定性测试

通过气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对反应后产物进行分析,将所得质谱图与标准谱图对比分析后得出,检测出的产物全为卤代苯甲醚,分别为对氯苯甲醚、邻氯苯甲醚、对溴苯甲醚、邻溴苯甲醚(如图7所示)。结果表明,反应体系中,卤代苯甲醚均为唯一氧化产物,实现了苯甲醚向卤代苯甲醚的高效转化;产物全为氯代与溴代苯甲醚,在外加电位1.0 V vs. RHE下实现了苯甲醚的高选择性卤代。

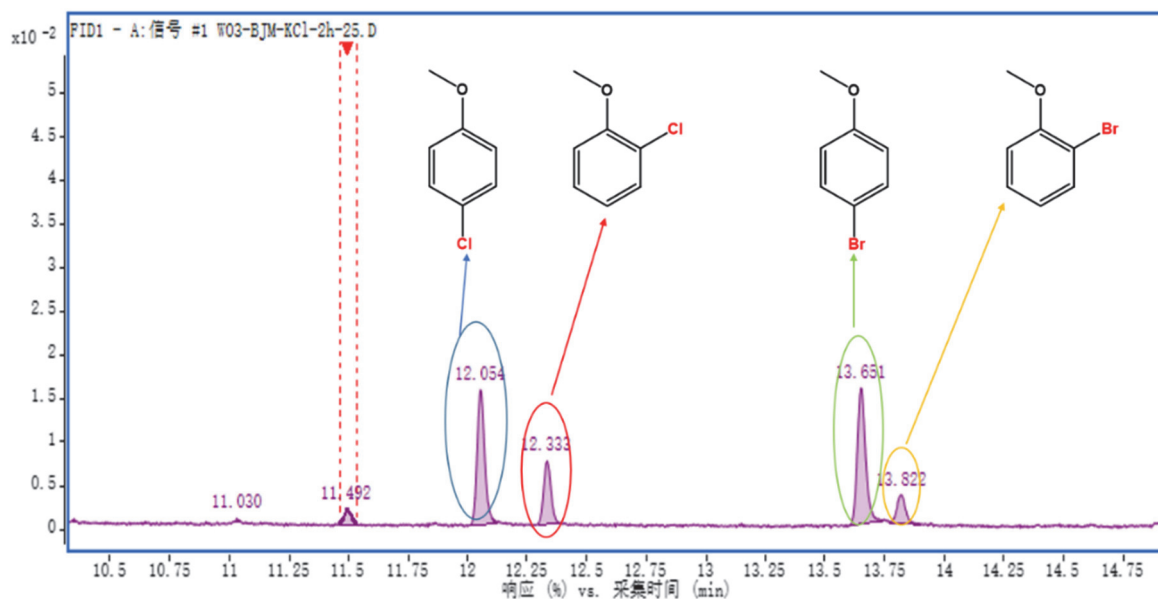


图7 模拟海水电解液在外加电压为1.0 V vs. RHE时反应2 h的产物质谱图

需要说明的是在我们的PEC氯化反应体系中可能同时存在氯自由基链式取代(图8)和氯气主导的亲电取代两种机理。苯甲醚分子含有 sp^2 碳氢键(苯环)和 sp^3 碳氢键(烷氧基),上述两种机理均倾向于活化苯甲醚分子中的 sp^2 碳氢键(苯环),所以该反应体系中两种机理并存,与前人报道一致^[3]。另外苯甲醚分子中,甲氧基是邻对位定位基,邻位取代空间位阻大,所以优先产生对位取代产物(符合实验结果)。

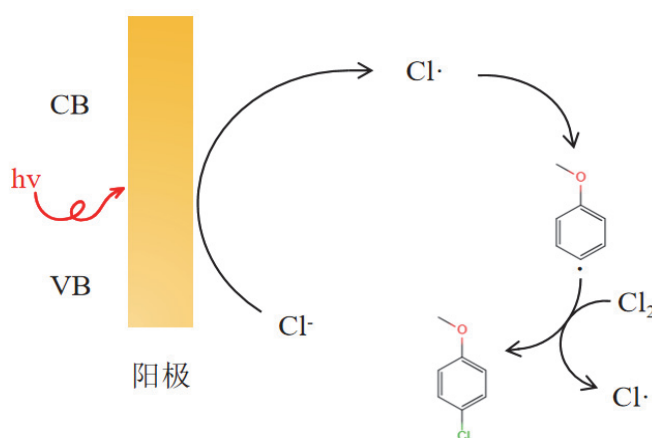


图8 自由基链式取代机理

4 教学实验安排建议

鉴于本科生亲自实验所积累的大量经验,我们建议对于实验的教学安排如下:总体建议设计成8学时(日间本科生亲自操作)的综合性实验。教师也可以根据学校实验条件、课时数及不同年级学生水平灵活安排实验教学进度^[5]。同时该实验设计还具有研究性拓展的可能,可以根据实际情况进行拓展。具体实验方案如表3所示。

表3 建议实验设计

实验环节	教学内容
课前	在实验前一周布置实验内容,引导学生查阅文献,进行实验原理和方法讨论,解析影响实验结果的相关因素,设计可行的实验方案
课上(8学时)	(1) 指导教师向学生介绍电化学工作站的使用,讲解LSV扫描和 <i>I-t</i> 扫描等方法的原理和操作,让学生了解实验的测试技术(1学时) (2) 光阳极的制备(2学时)* 注:由于高压釜水热处理材料用时较长、退火过程温度较高,该部分操作由教师完成 (3) 学生自主选择不同外加电压进行实验探索,并进行小组交叉比较,由指导教师和学生讨论、点评测试结果(3学时) (4) 完成实验,鼓励和启发学生,通过实验推测反应过程的机理,并查阅文献进行验证,加深对光电反应的理解,进一步揭示其微观过程(1学时) (5) 产物测定及仪器整理(1学时)
课后	整理汇总实验数据、图表并进行分析,以小论文形式写出实验报告。课后开展研讨,教师总结点评

*由于WO₃/FTO光阳极的水热生长时间较长(耗时12 h),建议设置该步骤隔夜进行,并由实验中心老师代取样品

5 结语

本实验通过简单的方法制备出一种WO₃纳米阵列薄膜光阳极材料,并进行光电解模拟海水反应,制备氢气和高附加值的卤化物。一方面获得了卤代苯甲醚,另一方面降低了制氢的成本。有利于学生理解光电催化制氢过程,同时拓宽学生的知识面和培养学生积极思考的能力,激发学生开展科学研究的兴趣^[6]。

本实验包括光阳极的制备、光电化学测试和产物分析三部分,涵盖知识点丰富,综合性强,可以作为电化学实验开设,亦可以作为高年级的综合化学实验开设,有利于培养学生的科学思维能力。

6 创新性/特点声明

创新性:将科研领域的新型光阳极材料电解模拟海水与课堂教学和实验教学结合,可以激发学生的科研创新热情。

特点:

- (1) 电解海水和卤化底物的原理简单,有助于学生对电解过程和应用的理。
- (2) 本实验中选用的试剂温和,不涉及剧毒、易燃、易爆和腐蚀性,选用的仪器操作简单,具有简单、易行的特点。
- (3) 将光电解反应引入化学教学实验,既与化学教学建议相契合,又对学生的学习具有很好的启发性。
- (4) 在测定光阳极材料性能部分,设计了不同光照环境和不同外加电压对光电催化效率的影响,有助于学生深入认识光电催化的影响因素。

特色声明:本实验的设计与本科生的知识储备和实验操作水平相适应,以拓展知识和锻炼操作为主要目标,在时间安排和实验安全性方面都做了相应改进以适应本科课程。

参 考 文 献

- [1] 迟军, 俞红梅. 催化学报, **2018**, *39* (3), 390.
- [2] 王培灿, 万磊, 徐子昂, 许琴, 王保国. 化工学报, **2021**, *72* (12), 6161.
- [3] Li, Z. H.; Luo, L.; Li, M.; Chen, W. S.; Liu, Y. G.; Yang, J. G.; Xu, S. M.; Zhou, H.; Ma, L. N.; Xu, M.; *et al.* *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 6698.
- [4] 刘加丽. 三氧化钨光阳极的制备及其光电化学性能的研究[硕士学位论文]. 湘潭: 湘潭大学, 2021.
- [5] 王小燕, 戴冬梅, 刘润泽, 卜弘凯, 王彦杰, 李会平, 李明华, 高洪涛. 大学化学, **2022**, *37* (5), 2111041.
- [6] 吴志铭, 张佳宁, 李仕菊, 许新华, 刘梅川. 大学化学, **2020**, *35* (4), 132.