

以水为氧、氢源电催化氧化与还原有机物的研究

张浩然, 张培立*

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:利用煅烧法合成了 Cu_3P , 以水为氧源探究其在碱性条件下对 4-甲氧基苄胺脱氢氧化反应的催化性能。结果表明, 在 0.1 mol/L KOH 中, 4-甲氧基苄胺被氧化为 4-甲氧基苯甲腈, 选择性达到 98.9%, 法拉第效率为 99.1%。4-硝基苯酚被还原为 4-氨基苯酚, 选择性为 100%, 法拉第效率为 96%。同时, 对乙腈进行还原, 基本没有副产物, 全部转化为乙胺, 最后进行耦合全反应体系。

关键词:电催化氧化; 磷化铜; 氢储存; 脱氢加氢

中图分类号: TQ151.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)02-0137-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.02.027

Electrocatalytic oxidation and reduction of organic compounds with water as oxygen and hydrogen source

ZHANG Hao-ran, ZHANG Pei-li*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Cu_3P is synthesized via calcination method, and its catalytic performance for the dehydrogenation and oxidation of 4-methoxybenzylamine under alkaline condition is investigated with water as oxygen source. It is shown that 4-methoxybenzylamine is oxidized to 4-methoxybenzylamine in 0.1 mol·L⁻¹ KOH solution, with a selectivity of 98.9% and a Faraday efficiency of 99.1%. 4-Nitrophenol is reduced to 4-aminophenol with a selectivity of 100% and a Faraday efficiency of 96%. In addition, there is hardly by-product when acetonitrile is reduced over Cu_3P , all acetonitrile is converted into ethylamine, and finally coupled the whole reaction system.

Key words: electrocatalytic oxidation; copper phosphide; hydrogen storage; dehydrogenation

水是地球上丰富的资源,在大自然生物的氧化和还原反应中被广泛用作氧源和氢源^[1-3]。受自然系统的启发,水是理想的氧和氢的来源,可以在绿色化工生产中用来代替高成本的氧化剂和还原剂,从而实现有机物的氧化与还原。因此,除了高效催化剂的研究,过去 10 年内,用电催化方法合成有机化合物的研究得到广泛地关注^[4-8]。以水为氢、氧源,利用非贵金属催化剂实现有机化合物的电催化氧化,为了在温和条件及人工过程中利用水,目前通过电催化方法^[9-10]和光催化方法^[11]2 种方法来达到激活水分子并转移氧和氢原子的目的。受光合作用的启发, Fukuzumi 等实现了以水为氧源的高效光催化氧化反应。报道了用锰卟啉为催化剂、 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2-联吡啶)为光敏剂、 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 为一种低成本的弱单电子氧化剂,并且用水作氧源^[11]。作者的课题组用 NiBx 作为两侧的工作电极,报道了一种配对电解槽,该电解槽用水作氢、氧源在同一个电化学电池中进行氧化和还原反应^[10]。

另外,该实验还为氢的储存提供了借鉴,阳极进行胺的氧化,阴极进行腈的还原,脱氢与加氢相结合,阴极还能得到乙胺(工业上制备乙胺经常产生副产物二乙胺和三乙胺)^[12]。

笔者以煅烧法合成 Cu_3P ^[13],探究其在碱性条件下对 4-甲氧基苄胺脱氢氧化反应的催化性能,并且用其进行乙胺和对硝基苯酚的还原。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:氢氧化钠(NaOH)、次亚磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 、乙醇、氢氧化钾(KOH)、盐酸(HCl)。

仪器:CHI 660E 型电化学工作站,上海辰华生产;高效液相色谱仪,日本岛津生产;电热恒温鼓风干燥机,上海东麓设备仪器公司生产;智能 X 射线衍射仪,日本理学公司生产;Hitachi SU8220 型冷场扫描电镜,日立高新技术公司生产;Optima2000DV

收稿日期:2022-02-28;修回日期:2022-12-02

基金项目:国家自然科学基金(21978040)

作者简介:张浩然(1997-),男,硕士研究生,研究方向为电催化有机底物合成,z13373141803@163.com;张培立(1982-),男,博士后,副教授,研究方向为电催化与电合成,通讯联系人,peilizhang@dlut.edu.cn。

型电感耦合等离子发射光谱仪。

1.2 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{CF}$ 电极的制备

首先准备 $1\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 的泡沫铜,将其依次浸入 1 mol/L HCl 、乙醇和去离子水中超声清洗 15 min ,之后将泡沫铜放入含有 2 mmol/L 过硫酸铵和 40 mmol/L 氢氧化钠的 15 mL 水溶液中, 30 min 后取出材料,用乙醇和去离子水冲洗 5 次,洗掉残留的药品,制备出蓝色的氢氧化铜 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线^[14]。

磷化:将次亚磷酸钠(0.02 g)置于管式炉的中心,并将 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线置于下游。通入氩气保护,将管式炉升温至 300°C ,升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 保持 60 min 。在氩气下冷却至室温,将其从管式炉取出,用乙醇和去离子水洗涤多次可以直接使用。

1.3 材料表征

利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)等对材料元素组成及表面形貌结构进行分析。

1.4 电化学测试方法

本实验中与电化学相关的测试均利用上海辰华有限公司生产的 CHI 660E 电化学工作站进行电化学分析。在室温三电极体系下进行电化学测试, Hg/HgO 为参比电极($E_{\text{Hg}/\text{HgO}} = 0.098\text{ V vs. SHE}$)、Pt 片为对电极、 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{CF}$ 为工作电极。测试前,工作电极经过多次 CV 扫描直至得到稳定的电化学信号。用 CHI 660E 的 iR 补偿功能测试参比电极和工作电极之间存在的内阻为 $6\ \Omega$,所有的 LSV 极化曲线经过 75% 的 iR 自动补偿进行校正,公式为 $E = E_{\text{测试}} - 75\% iR$ 。实验在 0.1 mol/L KOH 内进行,扫描速率为 5 mV/s 。

1.5 液相色谱检测条件

为了定量分析反应前后反应物和产物的变化,计算反应的转化率和法拉第效率,利用岛津 LC-16 液相色谱搭配 C18 反相色谱柱对反应过程进行实时监测,底物 p -MOBA 的氧化反应过程中,紫外检测波长为 235 nm ,液相流动相为溶剂 A 和 B 的混合相,A 为色谱级乙腈,B 为 $0.1\% \text{ H}_3\text{PO}_4$,流动相体积比为 $50\%:50\%$,流速为 $1\text{ mL}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 SEM 分析

利用日立高新技术公司生产的 Hitachi SU8220 冷场扫描电镜(SEM)观察磷化铜样品的形貌以及表面结构,结果如图 1 所示。测试前在材料表面进行喷金处理,提高导电性,从而得到更加清晰的

SEM 图像。从图 1(a)~图 1(d)中可以看出,泡沫铜的整个表面被密集堆积的氢氧化铜纳米线均匀覆盖。这种纳米线的近距离视图显示其从 CF 垂直延伸,直径约为 300 nm 左右,长度可达 $4\ \mu\text{m}$ 。从图 1(e)~图 1(h)中可以看出,在 CF 上形成了氢氧化铜纳米线阵列。氢氧化铜纳米线磷化后观察其扫描电镜图发现,其一维形态仍然保留,在高倍扫描之下发现与氢氧化铜纳米线相比表面变得粗糙了^[16]。

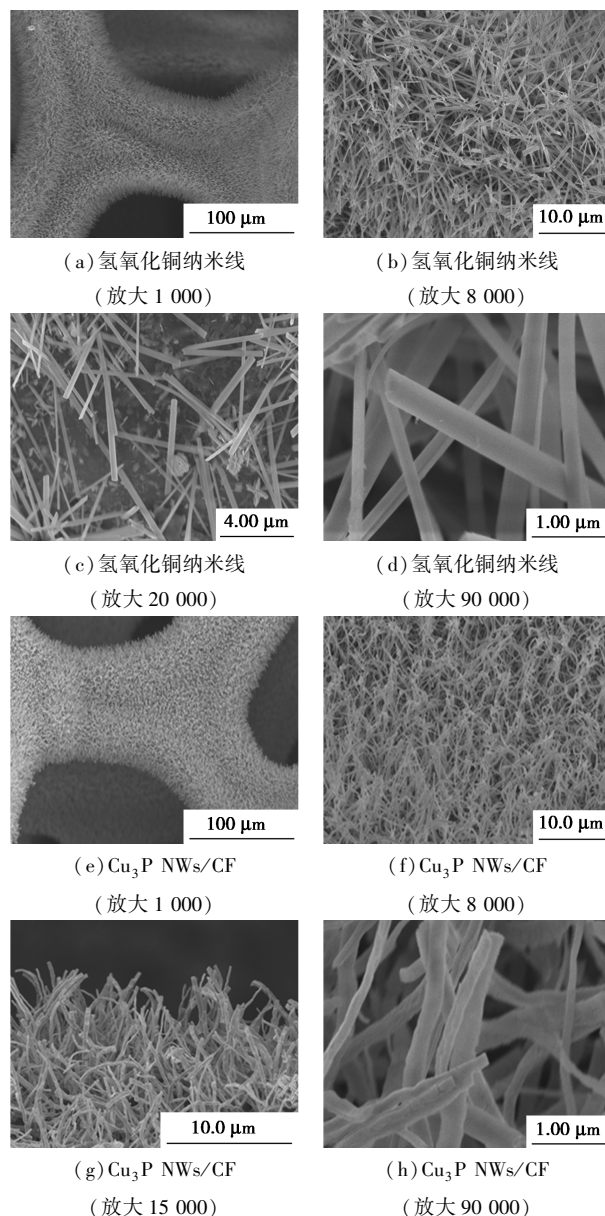
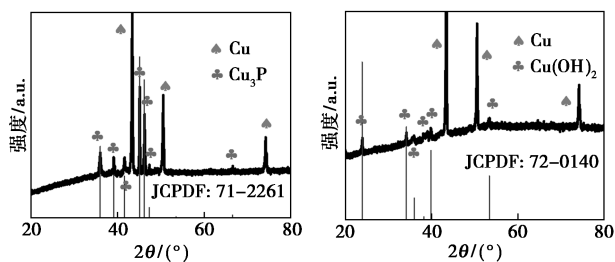


图 1 氢氧化铜纳米线和 $\text{Cu}_3\text{P NWs}/\text{CF}$ 的 SEM 图

2.1.2 XRD 分析

利用 X 射线衍射仪对电极材料进行表征,结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出,前体显示出 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 衍射特征峰(JCPDS: 72-0140)^[14],相比之下,对于生成的磷化铜只能观察到磷化铜的峰(JCPDS: 71-2261)^[15]。 2θ 为 43.4° 、 50.6° 、 74.6° 是

泡沫铜基底的峰。

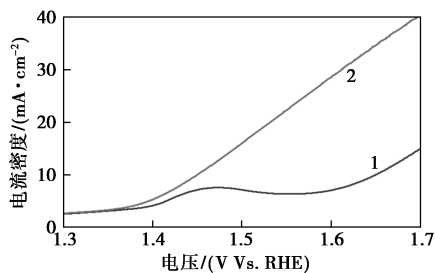


(a) Cu_3P NWs/CF 的 XRD 图 (b) 氢氧化铜纳米线的 XRD 图

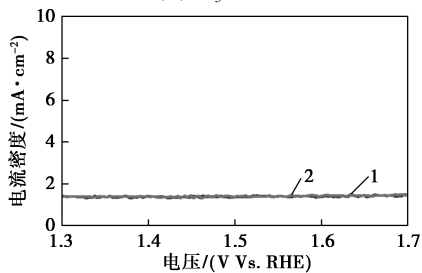
图 2 Cu_3P NWs/CF 及氢氧化铜纳米线的 XRD 图

2.2 电催化性能分析

利用线性伏安扫描测试 (LSV) 评价 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{CF}$ 、GC 在碱性条件下对有机底物 4-甲氧基苯胺 (p -MOBA) 的反应活性, 结果如图 3 所示。由图 3(a) 中可以看出, $\text{Cu}_3\text{P}/\text{CF}$ 纳米材料对 p -MOBA 的氧化有明显的催化活性。未加入 p -MOBA 时, 在 1.39 V vs. RHE 电位下出现 1 个 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ 的氧化峰, OER 发生在 1.63 V vs. RHE 之后。加入 10 mmol/L 的 p -MOBA 后, 阳极氧化电流密度迅速增加, 在 $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的电位为 1.52 V vs. RHE。表明在电解池阳极侧, 有机物 p -MOBA 的氧化优于 OER 发生。由图 3(b) 中可以看出, 不论是否加入 p -MOBA, 在 1.3~1.7 V vs. RHE 电位窗口下均为非法拉第区, 不能催化 p -MOBA 氧化。表明 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{CF}$ 能在 0.1 mol/L KOH 水溶液中促使 p -MOBA 发生电催化脱氢氧化。



(a) $\text{Cu}_3\text{P}/\text{CF}$



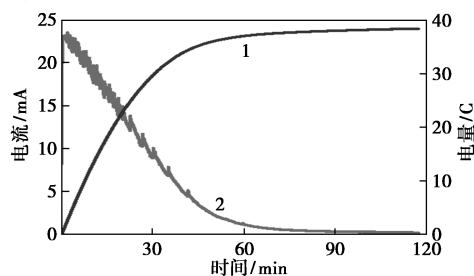
(b) GC

1—空白; 2—10 mmol/L p -MOBA

图 3 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{CF}$ 、GC 在 0.1 mol/L KOH 中加入 p -MOBA (10 mmol/L) 前后的 LSV 曲线 (扫速为 $5 \text{ mV}/\text{s}$)

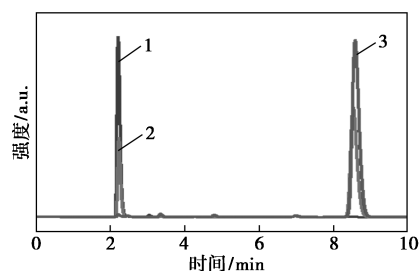
2.3 稳态电解分析

对甲氧基苯甲腈 (p -MOBN) 在室温下为无色液体, 是重要的有机合成中间体, 被广泛用于农用化学品、药品和精细化学品的合成。研究表明, 苯胺可以通过电催化氧化法转化为苯腈^[17-19]。用恒电位计时电流法探究 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{CF}$ 材料对 p -MOBA 的催化活性, 并用高效液相色谱监测反应过程中电解池内的物质变化, 结果如图 4 所示。从图 4(a)、图 4(b) 中可以看出, 100 min 内, 有机底物 p -MOBA 基本被完全转化为 p -MOBN, 同时, 产生极少量副产物对甲氧基苯甲酸、对甲氧基苯甲酰胺和对甲氧基苯甲醛。液相色谱以 p -MOBA 和 p -MOBN 的标准样为外标, 用面积归一法计算反应物的转化率、产率。从图 4(c) 中可以看出, 恒电势电解过程中电流-时间和电荷-时间图计算反应的法拉第效率的结果表明, p -MOBA 的转化率为 100%, 生成 p -MOBN 的产率为 98.9%, 法拉第效率为 99.1%。



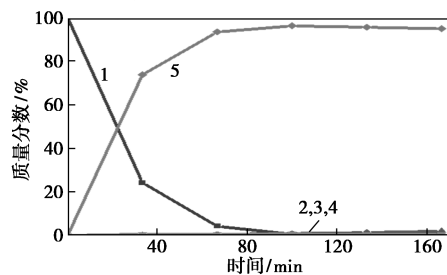
1—电量-时间曲线; 2—电流-时间曲线

(a) 电流和电量随时间的变化曲线



1—0 min; 2—30 min; 3—100 min

(b) 恒电势电解的 HPLC 图



1— p -CN; 2— p -COH; 3— p -COOH; 4— p -CONH₂; 5— p -CH₂NH₂

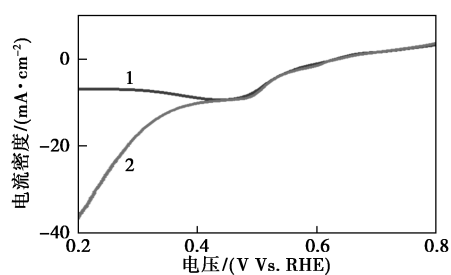
(c) 反应过程中各物质质量分数随时间的变化曲线

图 4 稳态电极分析

2.4 还原反应分析

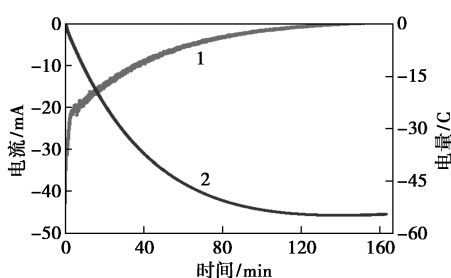
使用磷化铜电极作阴极材料进行还原反应, 底

物为对硝基苯酚,还原产物为对氨基苯酚,探究其在 1 mol/L KOH 水溶液中催化 *p*-NP 发生还原反应的活性、选择性和法拉第效率。磷化铜在 1 mol/L KOH 中对 *p*-NP 的电催化性能如图 5 所示。从图 5 (a) 可以看出,在 1 mol/L KOH 溶液中加入浓度为 10 mmol/L 的 *p*-NP 后,还原 LSV 曲线的起峰电势减小至 0.4 V vs. RHE。结果表明,目标反应即 *p*-NP 加氢还原反应在 HER 之前发生,通过控制施加的电势大小,可以提高反应的选择性和法拉第效率,



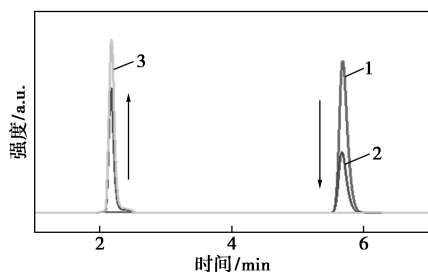
1—空白;2—10 mmol *p*-NP

(a) $\text{Cu}_3\text{P}/\text{C}$ 及 10 mmol *p*-NP 的 LSV 曲线



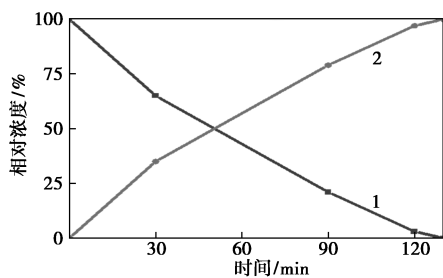
1—电流-时间曲线;2—电量-时间曲线

(b) 电流及电荷随时间的变化曲线



1—0 min;2—80 min;3—130 min

(c) HPLC 图



1—*p*-AP;2—*p*-NP

(d) 反应物与生成物的百分浓度图

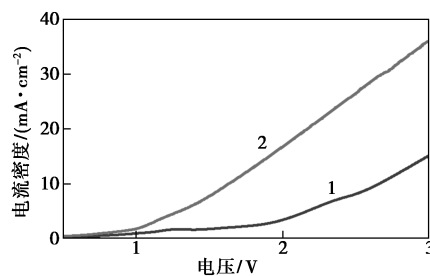
图 5 还原反应图

使电解过程中只发生底物的还原而不产生 H_2 。通过恒电势电解实验对磷化铜电极催化 *p*-NP 发生还原反应的电催化性能进行进一步的探究。为了定量计算底物 *p*-NP 发生加氢还原反应的转化率和 *p*-AP 的产率,在 -0.8 V vs. Hg/HgO 的恒定电势下进行电解,并通过 HPLC 对反应过程进行实时监测。结果表明,*p*-NP 在 2 000 s 内完全转化为目标产物 *p*-AP,转化率和选择性都能达到 100%。HPLC 图中没有观察到任何中间体和副产物的生成。图 5 (b) 中是恒电势电解过程中,电流及电荷随时间的变化曲线。*p*-NP 还原生成 *p*-AP 是一个六电子转移过程,在 10 mL 电解池内,浓度为 10 mmol/L 的 *p*-NP 完全反应需要的理论电荷量为 57.5 C。由图 5(b) 中可以看出,反应 60 min 通过电路的实际电荷量为 60 C,经计算,*p*-NP 加氢还原过程的法拉第效率为 96%。从图 5(c)~图 5(d) 中可以看到生成物与产物随时间的变化情况。

将还原反应物换成乙腈,理想情况下将乙腈还原为乙胺,伯胺是重要的有机结构单元;然而,由于仲胺和叔胺副产物的形成,合成常常受到选择性差的阻碍。这个反应既能得到纯净的乙胺,又可以和阳极胺氧化配合,对于氢的储存提供了借鉴。

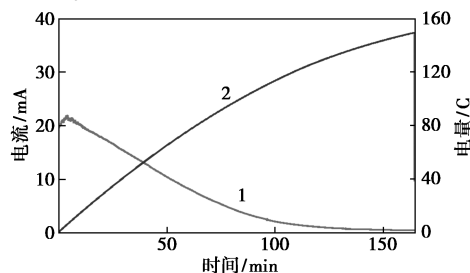
2.5 耦合全反应体系

将上述氧化和还原 2 个半反应用 H 型电解池耦合成全反应,中间使用 Nafion 117 膜隔开并用本材料作为阳极和阴极^[20-21],用水作为氢、氧源对有机物进行氧化和还原提升有机物的附加值,耦合全反应的 LSV 图以及恒电势电解图如图 6(a)、图 6(b)



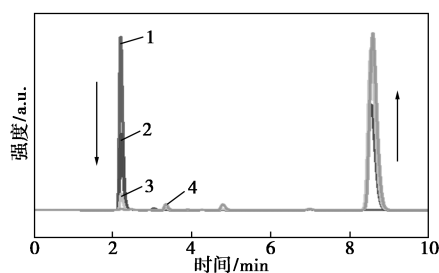
1—空白;2—加入反应底物

(a) $\text{Cu}_3\text{P}/\text{C}$ 空白及两侧加入反应底物的 LSV 曲线



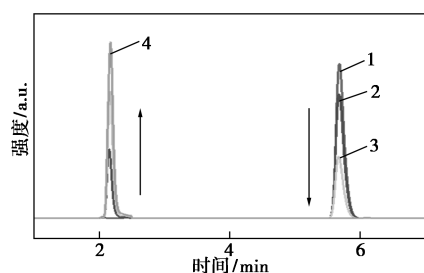
1—电流-时间曲线;2—电量-时间曲线

(b) 电流及电荷随时间变化的曲线



1—0 min; 2—50 min; 3—100 min; 4—150 min

(c) HPLC 图



1—0 min; 2—50 min; 3—100 min; 4—150 min

(d) HPLC 图

图 6 耦合全电池分析图

所示。说明加入反应底物后全电池发生反应。再对两侧产物进行液相色谱分析,结果如图 6(c)、图 6(d)所示,发现得到相应的生成物,两侧产物的选择性均在 99% 以上,法拉第效率在 97%。

3 结论

通过煅烧的方法在泡沫铜上制备了均匀的磷化铜纳米线催化剂,构建了一种以水为氧、氢源电催化氧化与还原有机物的体系。磷化铜能够在碱性介质中电催化 *p*-MOBA 脱氢氧化生成 *p*-MOBN, 阴极可以将 *p*-NP 还原以及将乙腈还原为乙胺(不含二乙胺和三乙胺),为氢的储存提供借鉴。以绿色、温和的电催化合成法在阳极生成有工业价值的有机产品,该脱氢氧化反应的转化率为 100%, *p*-MOBN 的产率为 98.9%, 法拉第效率达到 99% 以上。还原的转化率和选择性都为 100%, 法拉第效率为 96%。并且将氧化与还原反应耦合成全反应。

参考文献

- [1] Esswein A J, Nocera D G. Hydrogen production by molecular photocatalysis [J]. *Chem Rev*, 2007, 107: 4022–4047.
- [2] Cook T R, Dogutan D K, Reece S Y, *et al.* Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds [J]. *Chem Rev*, 2010, 110: 6474–6502.
- [3] Xia B Y, Zhang J Y, Wang H, *et al.* Substituted anodic hydrazine oxidation assisting energy-efficient hydrogen production based on bifunctional cobalt perselenide nanosheet electrode [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 130(26): 7775–7779.
- [4] You B, Jiang N, Liu X, *et al.* Simultaneous H₂ generation and biomass upgrading in water by an efficient noble-metal-free bifunctional electrocatalyst [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(34): 9913–9917.
- [5] Jiang N, You B, Boonstra R, *et al.* Integrating electrocatalytic 5-hydroxymethylfurfural oxidation and hydrogen production via Co-P-derived electrocatalysts [J]. *ACS Energy Lett*, 2016, 1: 386–390.
- [6] Sheng, Meili, Bhushan, *et al.* Hierarchically porous urchin-like Ni₂P superstructures supported on nickel foam as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6: 714–721.
- [7] Stefan B, Jonas W, Steffen C, *et al.* Electrocatalytic 5-(hydroxymethyl)furfural oxidation using high surface area nickel boride [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 11460–11464.
- [8] Chadderdon D J, Xin L, Qi J, *et al.* Electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid on supported Au and Pd bimetallic nanoparticles [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(8): 3778–3786.
- [9] Li K, Sun Y. Electrocatalytic upgrading of biomass-derived intermediate compounds to value-added products [J]. *Chem Eur J*, 2018, 24: 18258–18270.
- [10] Zhang P, Sheng X, Chen X, *et al.* Paired electrocatalytic oxygenation and hydrogenation of organic sub-strates with water as the oxygen and hydrogen source [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 9155–9159.
- [11] Fukuzumi S, Kishi T, Kotani H, *et al.* Highly efficient photocatalytic oxygenation reactions using water as an oxygen source [J]. *Nat Chem*, 2011, 3: 38–41.
- [12] Rong X, Dong T, Kattel S, *et al.* Electrochemical reduction of acetonitrile to ethylamine [J]. *Nature Communications*, 2021, (12): 1–7.
- [13] Tian J, Liu Q, Cheng N, *et al.* Self-supported Cu₃P nanowire arrays as an integrated high-performance three-dimensional cathode for generating hydrogen from water [J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 126(36): 9731–9735.
- [14] Shuang Y, Huang X, *et al.* Engraving copper foil to give large-scale binder-free porous CuO arrays for a high-performance sodium-ion battery anode [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(14): 2273–2279.
- [15] Trizio L D, Figuerola A, Manna L, *et al.* Size-tunable, hexagonal plate-like Cu₃P and Janus-like Cu-Cu₃P nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(1): 32.
- [16] Hou H, Xie Y, Li Q. Large-scale synthesis of single-crystalline quasi-aligned submicrometer CuO ribbons [J]. *Crystal Growth & Design*, 2005, 5(1): 201–205.
- [17] Ding Y, Miao B Q, Li S N, *et al.* Benzylamine oxidation boosted electrochemical water-splitting: Hydrogen and benzonitrile co-production at ultra-thin Ni₂P nanomeshes grown on nickel foam [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118393.
- [18] Huang W, Zheng J, Li Z. New oscillatory electrocatalytic oxidation of amino compounds on a nanoporous film electrode of electrodeposited nickel hydroxide nanoflakes [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(45): 16902–16908.
- [19] Huang Y, Chong X, Liu C, *et al.* Boosting hydrogen production by anodic oxidation of primary amines over a NiSe nanorod electrode [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2018, 57(40): 13163–13166.
- [20] Alexander A M, Hargreaves J S J. Alternative catalytic materials: Carbides, nitrides, phosphides and amorphous boron alloys [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(11): 4388–4401.
- [21] Dou J, Sun Z, Opalade A A, *et al.* Operando chemistry of catalytic surfaces during catalysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(7): 2001–2027. ■