

离子液体调控的 CO₂ 电化学催化转化研究进展

周锋^{①②}, 刘士民^①, A. S. Alshammari^③, 邓友全^{①*}

① 中国科学院兰州化学物理研究所, 固体润滑国家重点实验室, 绿色化学与催化中心, 兰州 730000;

② 中国科学院大学, 北京 100049

③ National Nanotechnology Research Center, King Abdulaziz City for Science and Technology, Riyadh 11442, Saudi Arabia

* 联系人, E-mail: ydeng@licp.cas.cn

2015-04-19 收稿, 2015-05-13 接受, 2015-06-12 网络版发表

国家自然科学基金(21173240)资助

摘要 与常规的分子溶剂相比, 离子液体具有良好的导电性、强的静电场、独特的微环境等特性, 尤其是离子液体内部存在多重弱相互作用, 同时对CO₂有较高的溶解性和活化作用, 使其在CO₂的电化学催化还原研究中受到越来越广泛的关注. 本文介绍了近年来关于离子液体调控CO₂电化学催化转化制备CO、甲烷等化合物的研究进展. 离子液体的介入, 不仅可以明显降低CO₂还原的过电位, 还能提高CO₂还原时的电流密度, 特别是离子液体介质与固体、纳米或分子催化剂之间所产生的协同作用, 提高了CO₂催化转化的选择性. 离子液体中电化学催化转化CO₂是实现CO₂大规模利用的可行路线. 该研究的深入进行, 对于加深对CO₂的活化和离子液体本身以及离子液体+催化剂体系的认识具有重要科学和实际意义.

关键词

绿色溶剂
离子液体
电化学
催化
二氧化碳
转化

室温离子液体不是新东西^[1], 20世纪50年代美国为了开发性能更为优良的导弹、航天飞船电池而开始了离子液体的研究. 随着环境保护和可持续发展的认识和理念的日益增强, 在20世纪80年代中期, 离子液体作为反应介质或催化剂就被应用于催化反应. 离子液体与常规的分子溶剂相比, 具有极低的挥发性和低的燃烧性(即离子液体具有绿色特性), 同时离子液体存在强的静电场、特有的微环境和多重弱相互作用, 使得离子液体能够调控反应的活性和选择性, 即离子液体具有功能特性. 因此, 作为绿色溶剂和功能介质的离子液体被广泛地用于催化反应的研究^[2].

事实上, 通过电化学方法制备化学品早已有工业化的先例. 近年来由于化石燃料的大量使用造成了CO₂大量排放加剧了温室效应, 关于CO₂的活化和转化在内的CO₂处理问题逐渐成为了绿色与催化化学研究发展的主题. CO₂中的C=O键能达803 kJ/mol, 因而其活化转化难度极大. 尽管CO₂直接光催化活化

很理想, 但效率太低; CO₂催化加氢在技术上没有问题, 但无法解决对氢源的大规模需求的问题; CO₂与其他有机物如环氧乙烷等反应制备高附加值的化学品也受到关注, 但与数十乃至百亿吨数量级的CO₂排放相比, 所消耗的量微不足道. 电化学催化转化CO₂可以避免上述路线的不足, 特别是在光伏电池生产制备技术已取得良好进展的情况下, 通过太阳光-光伏电池-电的有机结合, 实现CO₂电催化转化是一条值得探索的路线. 电化学催化转化CO₂不能简单地理解为仅仅是为了合成某种有用的化学品, 从发展清洁能源的角度考虑, 这也可能将是实现太阳能转化和储存的另一种方法.

已有的CO₂电化学活化研究表明^[3,4], CO₂的还原是多步进行的, 首先接受1个电子形成不稳定的CO₂⁻阴离子:

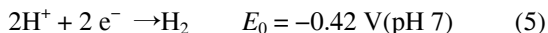
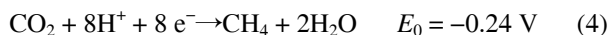
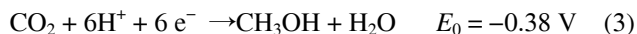
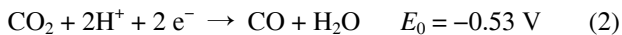


在水或多数常规的分子溶剂中, 由线式CO₂分子

引用格式: 周锋, 刘士民, Alshammari A S, 等. 离子液体调控的 CO₂ 电化学催化转化研究进展. 科学通报, 2015, 60: 2466–2475

Zhou F, Liu S M, Alshammari A S, et al. Progress in electrochemical catalytic conversion of CO₂ modulated by ionic liquids (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2466–2475, doi: 10.1360/N972015-00339

变换为弯曲的 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 阴离子的平衡电位为 -1.90 V (反应(1), 相对于标准氢电极, $\text{pH } 7$), 这是一个高能耗过程. 大多数咪唑基离子液体存在强的静电场、特殊的微环境、多重的弱相互作用外, 对 CO_2 具有良好的溶解性及可调控的相互作用; 同时, 对于 CO_2 还原中间体具有良好的稳定作用, 这些都是离子液体可用于 CO_2 电化学催化转化研究的重要原因. 从反应(2)~(4)可看出, 在有质子存在情况下, CO_2 的电化学还原在理论上会变得相对容易, 但因为该过程需要多电子和多质子的协同作用, 所以即便是有催化剂的存在, 这些反应的实际发生也需要高的过电位. 质子本身的电化学还原(反应(5))通常比 CO_2 的还原更容易, 特别是反应(3)和(4)还要涉及到 C-H 键的形成, 这使得反应(2)~(4)的选择性和效率明显降低.



选择合适离子液体, 搭配固体、纳米或分子催化剂的电催化功能, 通过离子液体与催化剂的协同与匹配, 有望构筑高效的 CO_2 电催化活化还原的反应体系. 这是离子液体用于 CO_2 电化学催化转化研究的另一重要原因.

值得一提的是, 离子液体作为绿色和功能介质调控 CO_2 电化学催化转化研究在2000年初由国内的研究团队率先开始, 实现了 CO_2 室温电化学催化活化制备环状碳酸酯类化合物^[5]. 本文将综述近年来关于离子液体作为绿色和功能介质在调控 CO_2 电化学催化转化方面的研究进展, 指出了其中存在的问题, 并对其发展趋势进行了展望.

1 直接电化学还原 CO_2 制CO

可能是由于 CO_2 转化成CO是最简洁和最容易实现的反应过程, 关于离子液体调控的 CO_2 电化学催化转化制备CO的报道较为广泛.

2004年Han课题组^[6]首次报道了超临界条件下 CO_2 的电化学催化转化. 以1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸离子液体(BMIMPF₆)为电解质和反应溶剂, 水和超临界 CO_2 共同存在的条件下, 在金属铜阴极上生成了CO和 H_2 以及少量的甲酸, 在金属铂阳极发生水的氧化生成氧气. 研究发现当体系压力增大时, 生成CO和 H_2 的法拉第电流效率分别呈增大和减小趋势.

反应结束后, 液体产物甲酸可被超临界 CO_2 萃取出来, 并且离子液体可重复使用. CO_2 在水或有机溶剂中的电化学还原普遍存在一个问题: CO_2 的溶解度太低导致还原电流密度偏低. 高压或超临界条件下 CO_2 的电化学催化转化有望能解决这一问题, 但该研究^[6]在超临界条件下总的还原电流密度约为 20 mA cm^{-2} . 这与常规条件下电流密度相近, 其原因可能是由于所采用的作为电解质的离子液体的电导率偏低; 同时, 在高压下金属铜阴极和铂阳极上分别生成的CO, H_2 和 O_2 气体分子难以及时脱附, 从而形成微泡使得2个电极的导电能力同时下降.

在2011年, Rosen等人^[7]在直接电化学还原 CO_2 制备CO方面取得了突破性进展(表1, 条目1). 他们通过引入离子液体大大降低了 CO_2 还原的超电势, 并高选择性地生成了CO. 该体系以纳米银作为催化电极, 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(EMIMBF₄)作为不可或缺的催化反应介质. 当反应体系中加入EMIMBF₄时, 超电势从1 V左右降低到0.2 V以下. CO_2 还原生成CO反应的平衡电势为1.33 V, 在该体系中, 施加1.5 V的槽电压即可生成CO, 表明CO产生的超电势只有0.17 V. 同时, 获得超过96%的法拉第电流效率, 这远高于没有离子液体时的结果(80%). 相反, 在没有EMIMBF₄存在时, 需要施加超过2.1 V的槽电压才能产生CO. 该体系可以在2.5 V的条件下运行7 h, 转化数达到26000. 其后, Rosen等人^[18]进一步发现以Ag为催化电极时, 将水添加到EMIMBF₄中, 不仅可以促进 CO_2 的转化频率, 而且可以降低 CO_2 还原的超电势. Salehi-Khojin等人^[19]则对纳米银颗粒的大小对催化活性的影响进行了系统的研究. 研究表明, 在EMIMBF₄中, 催化活性具有明显的尺寸效应. 在纳米颗粒尺寸大于5 nm时, 随着纳米颗粒尺寸的减小, 催化活性明显增加; 相反, 当尺寸小于5 nm时, 随着颗粒变小, 催化活性却降低. 这是由于当纳米银颗粒小于5 nm的时候, 反应中间体与Ag之间将形成很强的作用力(Ag颗粒越小作用力越强), 当这种作用力达到一定程度, 将会导致反应无法继续进行.

本课题组^[8]以金属Ag, Au, Cu, Pt为催化电极, 在纯咪唑类、季铵类离子液体或其水溶液介质中进行了 CO_2 电化学还原研究. 首先在1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(BMIMBF₄)离子液体体系中对4种电极进行了 CO_2 还原活性的考察, 发现在纯离子液体中4种电极都没有明显的还原活性, 而在其水溶液中Ag电

表1 离子液体介质中在不同电极材料上电化学还原CO₂生成不同的产物Table 1 Electrochemical reduction of CO₂ to different products on different electrodes in various ILs medium

条目	电极	<i>E</i> (V) ^{a)}	主要产物	FE(%) ^{b)}	电流密度(mA cm ⁻²)	离子液体	参考文献
1	纳米Ag	1.5 ^{c)}	CO	96	—	EMIMBF ₄	[7]
2	Ag	-1.5 ^{d)}	CO	99	2.4	BMIMCl	[8]
3	Ag	-1.7 ^{e)}	CO	90	—	BMIMCF ₃ SO ₃	[9]
4	纳米铋	-2.0 ^{d)}	CO	90	25	BMIMPF ₆	[10]
5	二硫化钼	-0.76 ^{f)}	CO	98	65	EMIMBF ₄	[11]
6	Pt	-3.3 ^{e)}	甲酸	—	—	EMIMNTf ₂	[12]
7	纳米TiO ₂	-1.5 ^{d)}	聚乙烯	14	—	EMIMBF ₄	[13]
8	Cu	-2.4 ^{g)}	环氧丙烷	87	—	BMIMBF ₄	[5]
9	Cu	-2.7 ^{h)}	苯氨基甲酸乙酯	—	—	BMIMBF ₄	[14]
10	Pt	-2.0 ^{d)}	碳酸二甲酯	—	—	BMIMBr	[15]
11	In	-1.8 ^{h)}	碳酸二甲酯	—	—	BMIMBF ₄	[16]
12	Ag	-1.9 ^{h)}	6-氨基烟酸	—	—	BMIMBF ₄	[17]

a) *E*, 电势; b) FE, 法拉第电流效率; c) 槽电压; d) vs. SCE; e) vs. Pt 丝; f) vs. RHE; g) vs. Ag/AgCl; h) Ag

极表现出明显的CO₂还原活性. 接着以Ag为工作电极, 考察了不同离子液体水溶液中的电催化性能, 结果表明, 季铵类的离子液体水溶液对CO₂的电化学还原活化没有效果, 咪唑类离子液体水溶液则对CO₂的活化有促进作用; 同时发现在Ag + 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(BMIMCl)溶液体系中电催化还原CO₂制备CO的选择性最高(表1, 条目2). 接着考察了BMIMCl水溶液中水含量的影响, 发现水含量在20%(重量百分比, 下同)的时候, 电流密度虽然比水含量40%~50%的时候要低, 但是可以获得超过99%的CO选择性. 此外, 还考察了pH的影响, 发现pH>7有利于保持和提高CO选择性; pH过低则析氢反应占主导地位, CO₂还原消失. Shi等人^[9]发现Ag电极在1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲基磺酸盐(BMIMCF₃SO₃)和碳酸丙烯酯混合溶液中电化学还原CO₂, 可以获得约90%的CO法拉第电流效率(表1, 条目3).

另外, 本课题组^[20]以铜片电极为基底, 以原位电沉积技术制备的银修饰的铜电极为工作电极, 在不同离子液体中对CO₂的还原行为进行了研究. 结果表明此方法制备的微量Ag修饰的Cu电极, 在适量氯化钴存在的情况下, EMIMBF₄离子液体中可获得与上述Ag + BMIMCl水溶液体系相比更高的电流密度和相近的CO选择性. 值得一提的是, 该体系的稳定性是目前报道中最高的, 可以长达150 h. 初步认为钴通过形成Co(I)/Co(II)电子对促进了CO₂电催化还原生成CO₂负离子, 接着CO₂负离子在Ag颗粒上被还原为CO. 并且, 该体系大大降低了Ag的使用量, 从

而降低了催化电极的成本.

除了Ag系催化剂以外, Sun课题组^[21]发现单分散的纳米金催化剂, 用离子液体BMIMPF₆包覆后, 与单独纳米金催化体系相比, 可在更低的电位条件下, 获得更好的电催化活性和更高的CO法拉第电流效率.

虽然, 以金和银为活性位点的催化材料, 在电化学还原CO₂的过程中具有很好的活性. 但是由于它们价格较高, 当需要大规模生产催化剂的时候, 成本就成为不得不考虑的因素. 从而研究制备非贵金属基催化剂就成为一个非常有意义的工作. 2014年DiMeglio和Rosenthal^[22]发现在酸性溶液中将金属铋(Bi)电化学沉积到玻璃碳电极的表面, 将其作为工作电极, 在咪唑基离子液体的乙腈溶液中可以获得与金或银相媲美的活性. 以Bi⁰和Bi³⁺两种状态存在的Bi电极, 在BMIMPF₆的乙腈溶液中可以获得95%的CO法拉第电流效率. 同时, 电流密度可达4.82 mA cm⁻². 他们认为电极表面Bi⁰和Bi³⁺催化活性位和咪唑阳离子配体的相互协同作用是高效选择还原CO₂生成CO的重要原因. Rosenthal课题组^[10]进一步研究(表1, 条目4)表明, 无论是在水系还是在非水体系中, 都可以通过原位电化学沉积获得高效的铋催化剂, 特别是在离子液体中以原位电化学沉积制备Bi电极(图1)可以获得极高的电流密度(5~25 mA cm⁻²). 通常催化电极的制备需要先合成金属纳米催化剂, 然后将这些金属催化剂制备成工作电极, 这种制备方式不仅过程比较繁琐, 而且将纳米催化剂制备成电极的过程中存在催化剂活性降低甚至失活的风险. 而原位电化学沉

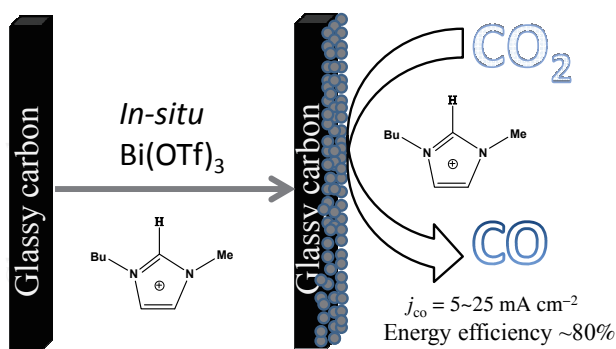


图1 原位电化学还原法制备的铋电极上高效电化学还原 CO_2 生成CO的示意图

Figure 1 Efficient reduction of CO_2 to CO with high current density using *in situ* prepared Bi-based materials

积方法将活性催化剂的制备和电极的制备2个过程合二为一,不仅简化了制备过程而且避免了过程中其他因素的影响,此外,该方法适合将催化剂牢固地沉积到各种材质的基板上(即使是比较脆弱或特别薄的材料)。上述工作首次将原位电沉积技术引入离子液体中电催化还原 CO_2 过程。

Salehi-Khojin课题组^[11]也在非贵金属催化剂应用于 CO_2 电化学还原方面取得了突破性进展。EM-IMBF₄水溶液中,以二硫化钼为催化电极材料,可将 CO_2 转化为CO和 H_2 的混和气体(表1,条目5)。在0.764 V(vs. RHE)条件下,以98%的CO选择性获得约65 mA cm^{-2} 的还原电流密度。在离子液体浓度很低的情况下(4%(摩尔比)EMIMBF₄), CO_2 的溶解度也将较低,在较低的 CO_2 浓度的介质中获得如此高的电流密度是值得让人惊羡的结果。此外,该体系的超电势只有54 mV,也是已知报道中最低的结果。该工作认为,与其他催化剂相比,二硫化钼更容易调控、活性更高,反应中也不必加入其他材料,而且借助这种催化剂能保证数小时持续稳定的催化反应。贵金属催化剂(如金和银)的催化活性是由晶体结构确定的,而二硫化钼的催化活性位点位于其片层结构的边缘,对边缘结构的调整相对比较简单。它们能很容易地生长具有垂直取向边缘的二硫化钼,以实现更好的催化性能。使用该催化剂,也可以很容易地调控CO和 H_2 在合成气中的比例。

此外,Isaacs课题组^[23]研究发现四(4-氨基苯基)卟啉钴(II)修饰的铜锡氧化物电极,可在BMIMBF₄介质中高选择性电化学还原 CO_2 生成CO,研究认为电还原产生的卟啉钴(I)是该体系催化活性的来源,这

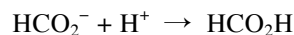
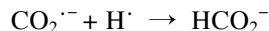
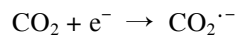
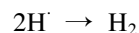
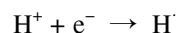
与本课题组^[20]提出的观点类似。Grills等人^[24]发现均相催化剂三羰基-联吡啶氯化铯在纯离子液体1-乙基-3-甲基咪唑四腈基硼酸盐中也可以高选择电化学还原 CO_2 生成CO,获得比乙腈体系高10倍以上的电流密度。

综上所述,离子液体中电化学还原 CO_2 生成CO,无论在电极材料优化和离子液体合成与选择,还是在产物选择性调控、超电势降低和电流密度的提高等方面都取得了一定的进展。

2 直接电化学还原 CO_2 制备甲酸、甲醛、甲烷等其他含氢化合物

Barrosse-Antle和Compton^[25]以Pt为工作电极,对1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐(BMIMAc)中 CO_2 电化学还原行为进行了研究。因为BMIMAc对 CO_2 具有化学吸附作用,区别于其他常规离子液体中 CO_2 的物理吸附,所以他们选择了BMIMAc作为介质。该离子液体中 CO_2 的溶解度高达1.520 mol L^{-1} ,且化学吸附的 CO_2 过程几乎是完全可逆的。BMIMAc中, CO_2 可以在-1.3 V(vs. 二茂钴阳离子/二茂钴电对)或者-1.8 V(vs. Ag丝)发生还原。但是该体系中,反应只能持续15 min,无法测出产物。

接着,Martindale和Compton^[12]研究发现以酸预处理的Pt为工作电极,在1-乙基-3-甲基咪唑(三氟甲烷磺酸)亚胺(EMIMNTf₂)中电化学还原 CO_2 可以生成甲酸(表1,条目6)。其中,添加的HNTf₂酸与离子液体具有相同的阴离子,以其为质子源在没有 CO_2 存在的情况下对Pt电极进行电化学预处理。然后在该离子液体中进行 CO_2 还原测试,发现对应 CO_2 还原峰发生在-3.3 V(vs. Pt丝)。通过电化学方法判定,甲酸是该体系的唯一产物。Pt表面发生的可能反应推测如下:



2008年,Chu等人^[13]在纳米结构的二氧化钛膜电极,EMIMBF₄水溶液中通过电化学还原 CO_2 制备出了低密度聚乙烯(表1,条目7)。在此反应体系中,离子液体与水的体积比为1:1,在1.5 V(vs. SCE),法拉第电流效率最高可达14%。总反应过程为(图2):首先二氧化钛电极上的四价钛被还原为三价钛,接着三价

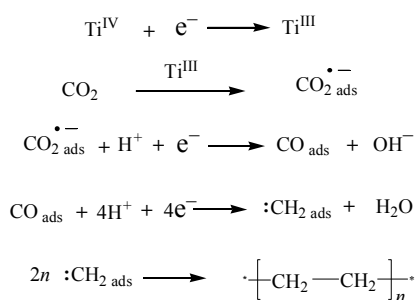


图2 纳米结构二氧化钛膜电极上电化学还原和聚合CO₂的总反应
Figure 2 The overall reaction for electrochemical reduction and polymerization of CO₂ on a nsTiO₂ film

钛还原CO₂生成吸附在电极表面的CO₂^{•-};然后CO₂^{•-}与1个质子和1个电子反应,在电极表面生成吸附态CO,CO又进一步与4个质子和4个电子反应生成了吸附态的CH₂物种,通过CH₂物种的聚合作用,最终生成聚乙烯.不过,文中并没有给出直接的证据证明吸附态物种的存在.

2013年,Yang等人^[26]制备了纳米铜颗粒修饰的金刚石电极,该电极在含有微量水的离子液体中,可以还原CO₂生成甲酸或甲醛.他们认为在催化电极基底材料,反应介质(离子液体结构和组成以及与离子液体混合的其他介质)和催化剂(表面化学、形状、颗粒大小、密度和稳定性)组合达到最优化的时候,转化率预期可达80%.但是,文中并未给出最优化的组合方式.

2014年,Watkins和Bocarsly^[27]研究发现,以非贵金属铜或锡为工作电极,在离子液体1-乙基-3-甲基咪唑三氟醋酸盐水溶液中可以还原CO₂制备甲酸.通过同位素示踪证明了甲酸的生成来自于CO₂的电化学还原.此外,该工作通过与1-乙基-2,3-甲基咪唑三氟醋酸盐水溶液中CO₂还原的伏安循环曲线结果的比较,对离子液体的作用提出了新的观点(见下文机理研究部分).

离子液体中电化学还原CO₂制备其他含氢化合物的工作还比较少,主要是制备甲酸,而对于其他含氢化合物如甲醛、甲烷、聚合物等只有个别报道,且存在产物选择性不高、产率低等问题.这可能是因为离子液体存在的催化体系(特别是高浓度离子液体体系)下不利于C-H键的形成造成的.

3 间接电化学还原CO₂合成其他有机化合物

CO₂的电化学利用,还可以通过在离子液体中电

化学活化CO₂,然后与其他底物反应,从而间接电化学还原CO₂合成其他有机化合物,这方面的工作主要集中在国内几个课题组.研究内容主要有4个方向:(1)合成环状碳酸酯;(2)合成氨基甲酸酯;(3)合成有机碳酸酯;(4)合成有机羧酸.

电化学还原CO₂合成环状碳酸酯的研究,除本课题组^[5]的工作以外,Lu课题组^[28]首次以CO₂和二醇为原料,在离子液体中合成了环状碳酸酯.他们对电极材料、离子液体种类、槽电压、二醇浓度和温度进行了系统考察,发现转化率主要受二醇结构的影响.

离子液体中,以CO₂为原料电化学合成合成氨基甲酸酯是一项重要工作.2007年,Feroci等人^[14]以碘乙烷为烷基化试剂,胺和CO₂为原料,在BMIMBF₄中首次通过电化学方法合成了氨基甲酸酯(表1,条目9).在较温和的条件下,氨基甲酸酯的产率约为80%.Feroci等人^[29]通过进一步研究发现在O₂和CO₂共存的情况下,在离子液体中通过电化学还原O₂产生超氧负离子,该超氧负离子通过与CO₂之间的快速的亲核加成反应,达到了催化活化CO₂的目的.将该过程应用于氨基甲酸酯的合成,可使还原电位大大降低.

相对于其他反应路径,通过电化学方法,以CO₂为原料在离子液体中合成有机碳酸酯,得到了更多的关注.Lu课题组^[30]首次在BMIMBF₄中,以CO₂和乙醇为原料电解反应一段时间后,加入烷基化试剂成功合成了有机碳酸酯.Cai课题组^[15]以Pt为工作电极,在1-丁基-3-甲基咪唑溴盐(BMIMBr)-甲醇钾-甲醇介质中,电催化还原CO₂制备了碳酸二甲酯(表1,条目10).此反应过程以甲醇钾为助催化剂,而且不使用任何烷基化试剂(如碘甲烷等).虽然这简化产物的分离过程,但是该体系只获得了3.9%的收率.Cai课题组^[31]进一步研究发现,以环氧丙烷代替甲醇钾,可以获得75.5%的收率.Liu课题组^[32,33]通过电镀的方式将Pt或者Ag修饰到纳米多孔铜的内表面,以它们为电极,在BMIMBF₄中通过电化学还原CO₂制备了碳酸二甲酯,分别获得81%和80%的收率.Liu课题组^[32]进一步研究发现以In电极代替上述电极,在同样条件下可以获得76%产品收率(表1,条目11).

在离子液体中,以CO₂为原料,通过电化学羧化反应制备有机羧酸,也是电化学固定CO₂的重要手段之一.Lu课题组^[34]和Huang课题组^[17]均以Ag为工作电极,在BMIMBF₄中,各自以CO₂+苄基氯和CO₂+2-氨基-5-溴吡啶为原料,通过电化学羧化反应,分别

获得45%的苯乙酸和75%的6-氨基烟酸(表1, 条目12)的收率. 此外, Huang课题组^[35]进一步在BMIMBF₄中对芳香族酮成功地进行了电化学羧酸化, 接着加入烷基化试剂, 合成了 α -羟基羧酸甲酯. Hiejima等人^[36]以Pt为工作电极, Mg为损耗性阳极, 在离子液体中对 α -氯乙苯进行了电化学羧化反应, 在最优条件下收率可达21%, 指出Mg不仅仅作为损耗性阳极, 同时也参与了羧化反应过程.

4 离子液体中电化学还原CO₂机理研究

虽然离子液体中电化学活化CO₂的研究越来越多, 但是其机理尚不明确. 催化电极材料, 离子液体阴阳离子的组成, 离子液体与其他溶剂(包括水或乙腈等)的混合比例等对CO₂还原的活性和选择性都有很重要的影响. 在此, 专门针对上述文献中提到的离子液体的作用进行总结. 由于季铵盐在电化学当中是作为一种稳定支持电解质加入的, 催化作用鲜少提及, 故在此只总结咪唑基离子液体的作用.

Chu课题组^[13]认为, 离子液体的作用主要是增加电极周围CO₂的浓度. Rosen等人^[7]结果显示EMIMBF₄具有2个作用: 一是抑制氢的形成, 二是离子液体可与CO₂形成1种羧酸盐形式配合物(图3), 该配合物可以较低电压下转化为吸附的CO. 进一步研究发现, 即使是在很高的水含量的情况下, EMIM阳离子的存在也可以明显抑制氢析出反应; 而Watkins和Bocarsly^[27]则认为CO₂是直接电极表面发生了还原, 而在离子液体中, 之所以可以获得高的电流密度和低的超电势, 是因为离子液体对CO₂大的溶解度和对还原中间体的稳定作用. 此外, 本课题组^[8]通过考察BMIMCl, N_{4,4,4,4}Cl, 1-丁基-2,3-甲基咪唑氯盐(BMMIMCl)和BMIMBr水溶液对Ag电极上CO₂还原的影响, 发现咪唑阳离子对CO₂的还原和活化起重要作用, 咪唑环上的二位氢对于CO₂还原过程中氢的传递有明显的影响.

上述观点主要集中在咪唑阳离子对CO₂活化的作用上, 而阴离子的作用也不容忽略. 2011年, Yu课题组^[37]合成了一种新离子液体——1-乙基-3-甲基咪

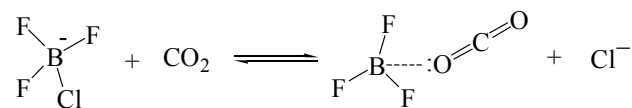


图3 BF₃Cl⁻与CO₂相互作用示意图

Figure 3 Proposed interaction of BF₃Cl⁻ with CO₂

唑氯三氟硼酸盐(EMIMBF₃Cl)作为电解质, 同时作为催化剂用于电化学还原CO₂. 可能是离子液体的阴离子通过与CO₂的相互作用, 从而催化还原了CO₂. 由于阴离子的分解作用产生路易斯酸-BF₃, BF₃通过与CO₂上1个氧原子的相互作用形成BF₃-CO₂加合物; 受BF₃影响, 在此加合物中CO₂的碳氧双键变的更长和更不稳定, 这可能使得CO₂在更低超电势条件下被还原(图4). 本课题组^[8]发现在BMIMCl水溶液 + Ag体系中阴离子(氯离子)可以抑制水的还原(即氢析出反应), 从而对提高CO的选择性起到关键作用. 还有其他研究工作^[10,22]表明, 在反应条件相同的情况下, 阴离子的变化直接会影响CO₂的还原电位和法拉第电流效率.

此外, Sun等人^[38]研究发现离子液体EMIMNTf₂的存在可以改变CO₂电化学还原反应的路径(图5), 随着离子液体浓度的增加, 它在CO₂还原过程中的作用不断发生变化, 从而调控生成不同的产物.

以上研究工作说明, 离子液体对CO₂电化学还原的影响, 不是阳离子或者阴离子单一地起作用, 而是在不同的反应体系中, 各自以一种或几种作用为主, 其他各种作用为辅, 从而产生协同催化效果.

5 前景与展望

在过去的几年中, 离子液体调控的CO₂电化学催化转化研究取得了一定进展. 离子液体的引入, 明显提高体系中CO₂的溶解性, 降低了其还原电位, 使

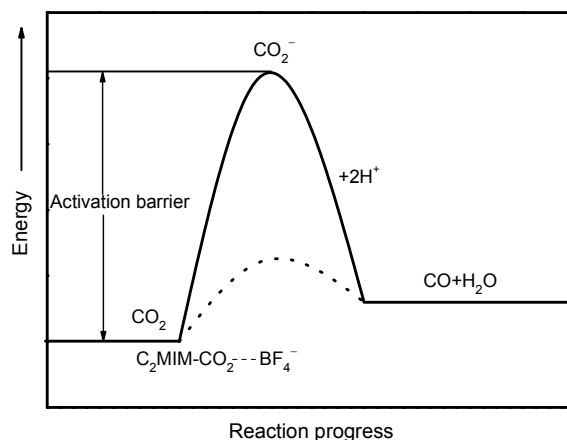


图4 反应CO₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → CO + H₂O的自由能变化示意图. 在水或乙腈中(实线); 在18%(摩尔百分比)EMIMBF₄/水中(虚线)

Figure 4 A schematic diagram of the free energy system for the reaction CO₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → CO + H₂O in water or acetonitrile (solid line) or in 18 mol%EMIMBF₄/water (dashed line)

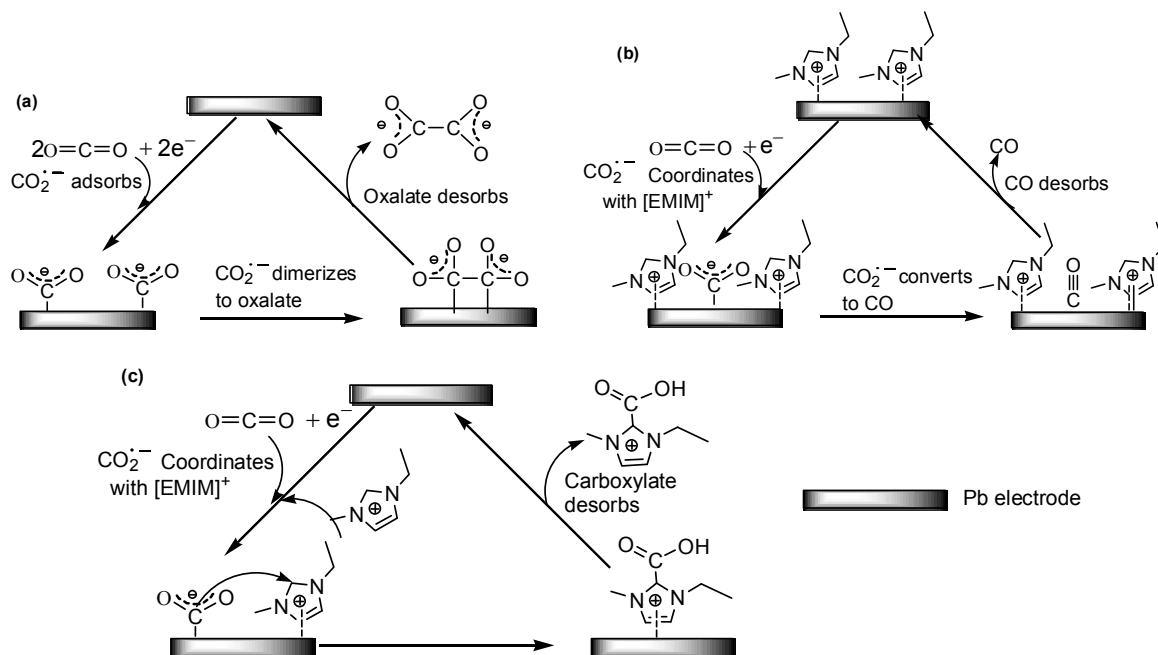


图5 乙腈溶液中Pb电极上电化学还原 CO_2 的反应路径。(a) 无EMIMNTf₂; (b), (c) 有EMIMNTf₂

Figure 5 Reaction pathways for the electrochemical reduction of CO_2 in the absence (a) and presence (b), (c) of EMIMNTf₂ at a Pb electrode in CH_3CN

CO_2 的电催化转化能够在室温下平稳进行。但是也存在不少问题，目前离子液体中 CO_2 电化学还原的电流密度还比较低，最高不超过 65 mA cm^{-2} ，对实际应用来说还相去甚远； CO_2 在电极表面发生电化学催化转化时，在转化成需要的小分子的同时不可避免地生成少量高沸点的多碳副产物，这些副产物尽管数量可能不多，但附着在电极表面会导致催化电极相对快地失活等。所以，离子液体调控的 CO_2 电化学催化转化研究相对来讲还处于起步阶段，还有很大的改进和提升空间。

今后的研究重点将会朝着以下几方面开展：(1) 低黏度、高导电性、高的 CO_2 溶解性和结构适宜 CO_2 转化的离子液体设计与合成；(2) 制备合适的固体、纳米或分子催化剂，以及实现催化剂与离子液体二者间的协同和匹配；(3) 离子液体对 CO_2 的捕获与电化学催化转化一体化发展。依托离子液体对 CO_2 具有很好的溶解性而展开的离子液体对 CO_2 捕获的研究，也是离子液体研究的重要领域之一。若能将离子液体的 CO_2 捕获和转化相结合，将增加基于离子液体 CO_2 相关研究的意义和价值，且电化学催化反应的常温常压特点有利于离子液体 CO_2 捕获和转化模式一体化；(4) 降低 CO_2 电化学催化转化过程的过电位。

降低过电位，不但有利于催化反应的顺利进行，也可以降低能耗，节约成本。 CO_2 电化学催化转化是由2个电化学半反应构成的，这不仅需要在降低阴极 CO_2 还原的过电位，同时也要努力降低阳极氧析出的过电位；(5) 与其他技术相结合，发展和优化 CO_2 电化学催化反应体系。离子液体调控的 CO_2 电化学催化研究的重要目标在于应用，因此合适的 CO_2 电化学催化反应器的优化和发展是必不可少的环节。与太阳能的利用相结合，应该是大规模的 CO_2 电催化转化制备液体燃料技术能够可持续研发的前提之一，尽管目前尚未有明显的进展或突破，但基于太阳能的光催化水分解制氢一直受到极大的关注。如果能将产生电子和质子的光催化阳极与 CO_2 还原的电催化阴极适当的结合，构建集成光电催化 H_2O 和 CO_2 制甲醇等液体燃料应该是未来理想的研究发展思路^[39]；(6) 离子液体调控的 CO_2 电化学催化转化的机理研究。离子液体微观结构与性质方面的研究工作比较少，再加上电化学催化电极表面还涉及多相催化体系，增加了体系的复杂性，给机理的研究增加了难度，所以机理研究将是 CO_2 电化学还原研究的挑战性方向之一。此外，离子液体无论用作质子传导膜还是用于 CO_2 还原的电催化阴极材料的功能调控也是值得尝试的研究

方向.

总之, 离子液体调控的CO₂电化学催化转化过程的研究, 不仅可以发展一条大规模的转化CO₂的利用

路径, 同时还将有机会发现离子液体的新性质、新的催化现象和新的催化功能, 甚至新的催化理论及其应用.

参考文献

- Deng Y Q. Ionic Liquid, Properties, Preparation and Application (in Chinese). Beijing: China Petrochemical Press, 2006 [邓友全. 离子液体——性质, 制备与应用. 北京: 中国石化出版社, 2006]
- Zhang Q H, Zhang S G, Deng Y Q. Recent advances in ionic liquid catalysis. *Green Chem*, 2011, 13: 2619–2637
- Chandrasekaran K, Bockris J O. *In situ* spectroscopic investigation of adsorbed in electrochemical recation CO₂ on platinum. *Surf Sci*, 1987, 185: 495–514
- Bockris J O, Wass J C. The photoelectrocatalytic reduction of carbondioxide. *J Electrochem Soc*, 1989, 136: 2521–2528
- Yang H Z, Gu Y L, Deng Y Q, et al. Electrochemical activation of carbon dioxide in ionic liquid: Synthesis of cyclic carbonates at mild reaction conditions. *Chem Commun*, 2002, (3): 274–275
- Zhao G, Jiang T, Han B X, et al. Electrochemical reduction of supercritical carbon dioxide in ionic liquid 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *J Supercrit Fluid*, 2004, 32: 287–291
- Rosen B A, Salehi-Khojin A, Thorson M R, et al. Ionic liquid-mediated selective conversion of CO₂ to CO at low overpotentials. *Science*, 2011, 334: 643–644
- Zhou F, Liu S M, Deng Y Q, et al. Highly selective electrocatalytic reduction of carbon dioxide to carbon monoxide on silver electrode with aqueous ionic liquids. *Electrochem Commun*, 2014, 46: 103–106
- Shi J, Shi F, Song N, et al. A novel electrolysis cell for CO₂ reduction to CO in ionic liquid/organic solvent electrolyte. *J Power Sources*, 2014, 259: 50–53
- Medina-Ramos J, DiMeglio J L, Rosenthal J. Efficient reduction of CO₂ to CO with high current density using *in situ* or *ex situ* prepared bi-based materials. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8361–8367
- Asadi M, Kumar B, Behranginia A, et al. Robust carbon dioxide reduction on molybdenum disulphide edges. *Nat Commun*, 2014, 5: 4470–4478
- Martindale B C M, Compton R G. Formic acid electro-synthesis from carbon dioxide in a room temperature ionic liquid. *Chem Commun*, 2012, 48: 6487–6489
- Chu D, Qin G, Yuan X, et al. Fixation of CO₂ by electrocatalytic reduction and electropolymerization in ionic liquid-H₂O solution. *ChemSusChem*, 2008, 1: 205–209
- Feroci M, Orsini M, Rossi L, et al. Electrochemically promoted C–N bond formation from amines and CO₂ in ionic liquid BMIm-BF₄: Synthesis of carbamates. *J Org Chem*, 2007, 72: 200–203
- Yuan D D, Yan C H, Cai X H, et al. Electrochemical activation of carbon dioxide for synthesis of dimethyl carbonate in an ionic liquid. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 2912–2915
- Liu F F, Liu S Q, Feng Q J, et al. Electrochemical synthesis of dimethyl carbonate with carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborate on indium electrode. *Int J Electrochem Sci*, 2012, 7: 4381–4387
- Feng Q J, Huang K L, Liu S Q, et al. Electrocatalytic carboxylation of 2-amino-5-bromopyridine with CO₂ in ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborate to 6-aminonicotinic acid. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 5741–5745
- Rosen B A, Zhu W, Kaul G, et al. Water enhancement of CO₂ conversion on silver in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: 138–141
- Salehi-Khojin A, Jhong H R M, Rosen B A, et al. Nanoparticle silver catalysts that show enhanced activity for carbon dioxide electrolysis. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 1627–1632
- Zhou F, Liu S M, Deng Y Q, et al. Highly selective and stable electro-catalytic system with ionic liquids for the reduction of carbon dioxide to carbon monoxide. *Electrochem Commun*, 2015, 55: 43–46
- Zhu W, Michalsky R, Metin O, et al. Monodisperse Au nanoparticles for selective electrocatalytic reduction of CO₂ to CO. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16833–16836
- DiMeglio J L, Rosenthal J. Selective conversion of CO₂ to CO with high efficiency using an inexpensive bismuth-based electrocatalyst. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 8798–8801
- Quezada D, Honores J, Isaacs M, et al. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide on a cobalt tetrakis(4-aminophenyl)porphyrin modified electrode in BMImBF₄. *New J Chem*, 2014, 38: 3606–3612

- 24 Grills D C, Matsubara Y, Kuwahara Y, et al. Electrocatalytic CO₂ reduction with a homogeneous catalyst in ionic liquid: High catalytic activity at low overpotential. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 2033–2038
- 25 Barrosse-Antle L E, Compton R G. Reduction of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. *Chem Commun*, 2009, (25): 3744–3746
- 26 Yang N, Gao F, Nebel C E. Diamond decorated with copper nanoparticles for electrochemical reduction of carbon dioxide. *Anal Chem*, 2013, 85: 5764–5769
- 27 Watkins J D, Bocarsly A B. Direct reduction of carbon dioxide to formate in high-gas-capacity ionic liquids at post-transition-metal electrodes. *ChemSusChem*, 2014, 7: 284–290
- 28 Wang H, Wu L X, Lu J X, et al. Electrosynthesis of cyclic carbonates from CO₂ and diols in ionic liquids under mild conditions. *Int J Electrochem Sci*, 2011, 6: 4218–4227
- 29 Feroci M, Chiarotto I, Orsini M, et al. Carbon dioxide as carbon source: Activation via electrogenerated O₂^{•-} in ionic liquids. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 5823–5827
- 30 Zhang L, Niu D F, Lu J X, et al. Electrochemical activation of CO₂ in ionic liquid (BMIMBF₄): Synthesis of organic carbonates under mild conditions. *Green Chem*, 2008, 10: 202–206
- 31 Yan C, Lu B, Cai X H, et al. Electrochemical synthesis of dimethyl carbonate from methanol, CO₂ and propylene oxide in an ionic liquid. *J Chem Technol Biotechnol*, 2011, 86: 1413–1417
- 32 Feng Q J, Liu S Q, Wang X Y, et al. Nanoporous copper incorporated platinum composites for electrocatalytic reduction of CO₂ in ionic liquid BMIMBF₄. *Appl Surf Sci*, 2012, 258: 5005–5009
- 33 Wang X Y, Liu S Q, Huang K L, et al. Fixation of CO₂ by electrocatalytic reduction to synthesis of dimethyl carbonate in ionic liquid using effective silver-coated nanoporous copper composites. *Chin Chem Lett*, 2010, 21: 987–990
- 34 Niu D F, Zhang J B, Lu J X, et al. Electrocatalytic carboxylation of benzyl chloride at silver cathode in ionic liquid BMIMBF₄. *Chin J Chem*, 2009, 27: 1041–1044
- 35 Feng Q J, Huang K L, Liu S Q, et al. Electrocatalytic carboxylation of aromatic ketones with carbon dioxide in ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborate to alpha-hydroxy-carboxylic acid methyl ester. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 5137–5141
- 36 Hiejima Y, Hayashi M, Uda A, et al. Electrochemical carboxylation of alpha-chloroethylbenzene in ionic liquids compressed with carbon dioxide. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 1953–1957
- 37 Snuffin L L, Whaley L W, Yu L. Catalytic electrochemical reduction of CO₂ in ionic liquid EMIMBF₃Cl. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: 155–158
- 38 Sun L Y, Kamat P V, Brennecke J F, et al. Switching the reaction course of electrochemical CO₂ reduction with ionic liquids. *Langmuir*, 2014, 30: 6302–6308
- 39 Centi G, Perathoner S. Catalysis: Role and challenges for a sustainable energy. *Top Catal*, 2009, 52: 948–961

Progress in electrochemical catalytic conversion of CO₂ modulated by ionic liquids

ZHOU Feng^{1,2}, LIU ShiMin¹, A. S. Alshammari³ & DENG YouQuan¹

¹ Centre for Green Chemistry and Catalysis, State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³ National Nanotechnology Research Center, King Abdulaziz City for Science and Technology, Riyadh 11442, Saudi Arabia

Electro-catalytic reduction of carbon dioxide (CO₂) has attracted significant interests because it involves recycling of carbon dioxide to gaseous and liquid fuels to meet the steadily increasing demand for energy. Direct electrochemical reduction of CO₂ on most electrode surfaces requires large overvoltage which consequently reduces the conversion efficiency. Therefore, to succeed in CO₂ reduction and conversion with remarkable efficiency and selectivity, development of highly efficient catalytic system is desirable to decrease the overpotential required for CO₂ reduction and to control the energy pathways of the reaction. Compare to the common molecular solvents, ionic liquids (ILs) as the green functional media have attracted more attention for the electrochemical catalytic conversion of CO₂ because of their unique physico-chemical properties, such as good conductivity, strong electrostatic field, peculiar micro-environment, multi-weak interaction presence, and high solubility to CO₂. ILs as co-catalyst and reaction medium decrease the potential for the formation of the carbon dioxide radical anions intermediate. The advances of CO₂ electrochemical conversion modulated by ILs to CO, CH₄ and other products were introduced. It was found that the introduction of ILs not only could significantly decrease the overpotential of CO₂ reduction, but also could increase the reductive current density, in particular, the synergistic effect between IL media and solid, nano, molecular catalysts greatly enhanced the selectivity of converted products. It was believed that the electrochemical catalytic process, especially using ILs as reaction medium, was a feasible route to utilize CO₂ in large-scale. Therefore, the study based on IL catalysis and CO₂ conversion was an important research direction with considerably scientific significance and practical applications, which provides new ideas for the activation of CO₂, realization of ILs as well as the catalytic system comprising ILs and catalysts. Some problems presented in the process with ILs were pointed out. Meanwhile, the future development in basic research and applications of the electrochemical reduction of CO₂ with ILs were also prospected.

green solvent, ionic liquids, electrochemistry, catalysis, CO₂, conversion

doi: 10.1360/N972015-00339