

红外光谱电化学研究金电极表面上 CO_2 的还原

陈 晨 金葆康*

(安徽大学化学化工学院, 合肥 230039)

摘要: 以碳酸丙烯酯(PrC)为溶剂, 高氯酸四丁基胺(TBAP)为电解质, 利用电化学及红外光谱电化学开展了金电极上二氧化碳的还原研究。运用现场红外光谱跟踪电化学还原过程反应物及产物的生成和消失。红外光谱电化学循环伏吸法表明, 在消耗 CO_2 的同时, 金电极上有 CO 的产生, 且伴随有碳酸根的形成。结合电化学和光谱电化学结果, 提出了一种电还原机理: 在非水介质中, CO_2 电还原过程中生成了中间体 $\text{CO}_2^{\cdot-}$, 随后 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 分别以两个途径进行还原, 其一是直接被还原成 CO, 其二是与 CO_2 结合生成 $\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$ 而后歧化成 CO 以及 CO_3^{2-} 。两个反应同时进行, 且第一个反应是可逆过程。

关键词: CO_2 ; 电化学还原; 红外光谱电化学

中图分类号: O657.33; O657.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)03-0541-05

FTIR Spectroelectrochemistry Study on the Reduction of CO_2 at a Gold Electrode Interface

CHEN Chen JIN Bao-Kang*

(Department of Chemistry, Anhui University, Hefei 230039, China)

Abstract: Electrochemistry and FTIR spectroelectrochemistry methods were used for investigating the reduction of CO_2 on gold surface in propylene carbonate (PrC) including tetrabutyl ammonium perchlorate (TBAP) as electrolyte. By using the infrared spectroelectrochemistry cyclic voltabsorptometry (CVA), it is found that with the decrease of CO_2 , the CO and CO_3^{2-} were produced. Combined with the results obtained from electrochemistry and FTIR spectroelectrochemistry, the electrochemical reduction mechanism of CO_2 in the non-aqueous media is proposed: $\text{CO}_2^{\cdot-}$ was generated firstly, and then $\text{CO}_2^{\cdot-}$ reduced to CO by two pathways. One is electrochemically reduced to CO directly, the other is $\text{CO}_2^{\cdot-}$ radicals reaction with CO_2 to generate $\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$, then leading to formation of CO and CO_3^{2-} . Both of them carried out at the same time the former is reversible process.

Key words: CO_2 ; electrochemical reduction; FTIR spectroelectrochemistry

0 引 言

随着人类社会的发展, 一系列的能源活动愈演愈烈, 工业过程和废气燃烧所产生的二氧化碳被视为是导致温室效应的主要因素。 CO_2 的回收转化是减少 CO_2 含量的重要途径之一。减少 CO_2 的各种方法都在进行, 如化学, 热化学, 光化学, 生物化学和电化学过程^[1]。大量的文献表明, 电化学还原 CO_2 , 使

其转化成为合成中产物具有很高的应用价值^[1-8]。电化学还原 CO_2 的影响因素有很多, 如温度和压强对 CO_2 溶解度、扩散传质速度、反应速率以及电流效率都会产生一定的影响^[9-13], 然而常温常压实验条件下, 主要有以下两个方面的影响因素需要考虑:

(1) 电催化剂的性质: 不同材质的电极在二氧化碳电化学还原过程中的反应途径以及终产物具有一定区别^[4,14]。*sp* 区的金属(Pb, Tl, In, Zn, Sn, Hg,

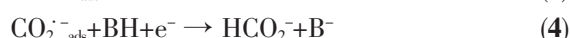
收稿日期: 2011-10-14。收修改稿日期: 2011-12-02。

国家自然科学基金(No.21175001, 20875001); 教育部博士点专项基金; 安徽大学“211 计划”资助项目。

*通讯联系人。E-mail: bkjinhf@yahoo.com.cn; 会员登记号: S060017539M。

Cd)往往形成甲酸,而其它金属(Pt,Ni,Fe,Al,Ag,Au)往往形成CO。对于研究较多的Cu电极,根据实验条件的改变,电化学还原CO₂会形成甲烷,乙烯,醇类或者甲酸,CO等有机小分子^[4,7-8,14-15]。

(2) 溶剂的性质:在水中,金属活泼性越强,水还原成氢的倾向性越大。水溶性介质中主要还原产物取决于金属活泼性。普遍认为水溶液中,CO₂的还原机理为:



BH 为质子提供体^[16-17]。

较之水溶液,有机溶剂对于CO₂有较大的溶解度,并且对于CO₂的还原过程中伴随的析氢反应有抑制作用。在非水介质中,一般认为存在两种竞争途径,其一,是CO₂^{·-}发生聚合作用形成草酸阴离子;其二,是CO₂^{·-}和CO₂发生亲核耦合反应生成C₂O₄^{·-}阴离子自由基,然后发生歧化作用生成CO和CO₃²⁻^[4,18-23]。

Perez 等^[18]运用 FTIR 及循环伏安法证实在 DMF+TBAF 溶液中,金电极表面发生的CO₂的电化学过程是电极电子快速转移给CO₂分子的过程。其主要产物是CO和碳酸盐。

Eneau-Innocent 等^[24]研究了Pb电极表面上,碳酸丙烯酯为溶剂,TEAP为电解质的二氧化碳还原。运用红外光谱及电化学发现在消耗CO₂的还原过程中,铅电极上没有CO的产生,但是有甲酸的生成。结合分析结果和光谱,提出了一种反应机理,在非水介质中,CO₂还原成了草酸离子。

在对不同非水溶剂(如N,N-二甲基甲酰胺,乙腈,二甲亚砜等)中的研究结果表明,在碳酸丙烯酯溶液中,CO₂电化学还原变化最为显著,且它对二氧化碳具有高溶解性(0.14 mol·L⁻¹, 25℃)^[25]、大的电化学窗,以及低毒性^[21,23,26-27]。本文研究了碳酸丙烯酯中金电极表面上CO₂的电化学还原,采用红外差谱法和快速扫描红外光谱法跟踪金电极表面的CO₂电化学还原过程,观察反应物、中间体及产物的变化,结果表明在非水介质中CO₂电还原过程首先生成中间体CO₂^{·-},随后CO₂^{·-}分别以两个途径进行还原,其一是直接被还原成CO,其二是与CO₂结合生成C₂O₄^{·-}而后歧化成CO以及CO₃²⁻。两个反应同时进行,且第一个反应是可逆的。

1 实验部分

1.1 药品与试剂

用分子筛干燥后的碳酸丙烯酯(PrC, 优级纯)作为溶剂。高氯酸四丁基胺(TBAP, 分子量为341.27 g·mol⁻¹)在每次实验前需高温烘干。在PrC中配置浓度为0.15 mol·L⁻¹的TBAP支持电解质。N₂和CO₂均由钢瓶提供,纯度不低于99.99%。其它所用试剂均为分析纯。

1.2 电化学实验

电化学测试仪器为CHI 630C 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。电化学实验采用三电极体系,自制薄层光谱电化学池,Au盘电极(直径为4 mm)为工作电极,Ag/AgCl为参比电极,铂丝为对电极。在实验前分别用砂纸和三氧化二铝将工作电极抛光成镜面,超声清洗干净后用电风吹干后进行实验。文中所有电位均相对于参比电极。

每次实验前向容量瓶中通入N₂ 30 min(速度为30 mL·min⁻¹),此为空白溶液;然后通入CO₂ 30 min(速度为30 mL·min⁻¹),得CO₂溶液;分别在0 V~ -3.0 V 电位下进行电位扫描,采集循环伏安图。

1.3 现场红外实验

现场红外在 Nicolet Nexus 870 红外光谱仪上进行,配以液氮冷却的MCT-A型检测器。

实验采用三电极体系,二氟化钙作为红外光窗。电化学与光谱实验同时进行,实验时将工作电极推压在光窗上形成薄层。电位调制是采用循环伏安,40张谱图累加平均,分辨率为16 cm⁻¹。

差谱法是以在参比电位下采集的红外光谱为背景,随后电压阶跃至电解电位,电流回到基线后记录红外谱图,红外信号表示如下:

$$\Delta R/R = (R_{E_2} - R_{E_1})/R_{E_1}$$

其中R_{E₂}和R_{E₁}分别是在研究电位E₂和参比电位E₁下采集的光谱。

快速扫描时间分辨红外光谱由Omnics E.S.P.5.2 Series 程序采集,三维图用Grams/3D software 软件处理。

2 结果与讨论

2.1 电化学循环伏安

图1为Au电极上,0.15 mol·L⁻¹ TBAP-PrC溶液中无CO₂(a)和CO₂溶液(b)的循环伏安曲线。初始电位从0.0 V开始,随着扫描的进行(a)、(b)两个循环伏

安曲线分别在还原电位-1.75 V和-1.25 V时,电流开始增大,(b)曲线在-1.9 V左右达到最大值,随即减小,而后和(a)重合一直呈增大趋势,在回扫至-1.9 V时,又有微小的氧化峰出现,结果表明在CO₂溶液中,CO₂发生了电化学还原,并且回扫时可能有少量还原产物又被氧化生成CO₂(-1.9 V左右氧化峰)。

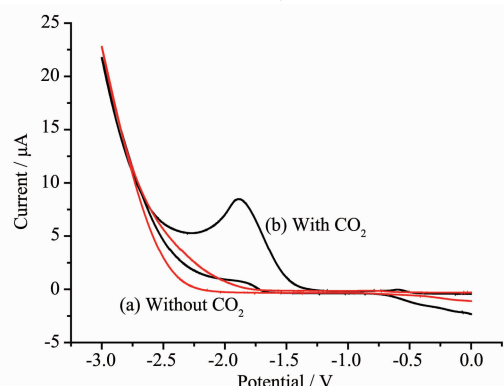


图1 0.15 mol·L⁻¹ TBAP-PrC 中金电极上的CO₂还原伏安曲线:(a)无CO₂情况下;(b)有CO₂情况下电位相对于参比电位;扫速:2 mV·s⁻¹;温度25℃

Fig.1 Cyclic voltammograms of PrC+TBAP (TBAP: 0.15 mol·L⁻¹) solution without CO₂ (a) and solution with CO₂ (b) on Au electrode; Potentials vs the reference electrode; Scan rate: 2 mV·s⁻¹; Temperature: 25℃

2.2 现场红外差谱

图2为0.15 mol·L⁻¹ TBAP-PrC中通入CO₂情况下的差谱图。以-1.0 V为参比电势,电势间隔为0.2 V。

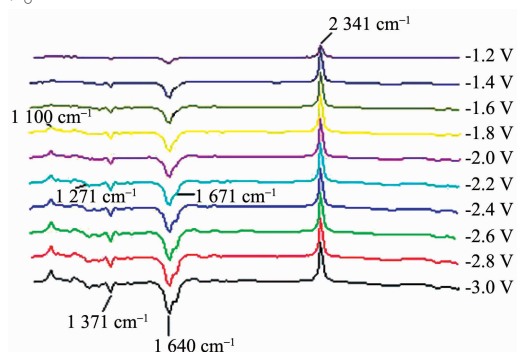


图2 金电极在PrC+TBAP(0.15 mol·L⁻¹) CO₂溶液中的现场红外差谱图

Fig.2 FTIR spectroelectrochemistry difference spectra of the PrC+TBAP (0.15 mol·L⁻¹) solution with CO₂ on Au electrode

从图2中可以看出,通有CO₂情况下,当电势阶跃到-1.2 V时,2341 cm⁻¹正向红外吸收峰(归属于CO₂^[18,28])已经形成,随着电位向更负的电位阶跃,

2341 cm⁻¹峰越来越大,直至-2.0 V左右保持不变。表明在-1.2 V时,CO₂开始发生电化学还原,直至-2.0 V时,CO₂完全还原。与2341 cm⁻¹变化一致的是1640 cm⁻¹(归属于CO₂^{2- [5]},详见表1)和1371 cm⁻¹(归属于CO₃^{2- [18,29]})。当电势阶跃到-2.2 V时,1271 cm⁻¹和1671 cm⁻¹峰开始出现,从电化学图上可以看出,CO₂峰在-2.2 V左右已经消失,所以,我们推断1271 cm⁻¹和1671 cm⁻¹峰与CO₂的电化学还原并无关系。

表1 PrC+TBAP (TBAP:0.15 mol·L⁻¹) CO₂溶液现场红外实验中,各特征峰的归属

Table 1 Assignment of IR absorption peaks of the PrC+TBAP (TBAP: 0.15 mol·L⁻¹) solution with CO₂

Wavenumber / cm ⁻¹	Assignment	Potential / V
1 271	PrC $\nu_{C=O}$	-2.2
1 371	CO ₃ ^{2- [18,29]}	-1.2
1 640	CO ₂ ^{2- [5]}	-1.2
1 671	PrC $\nu_{C=O}$	-2.2
2 341	CO ₂ ^[18,28]	-1.2

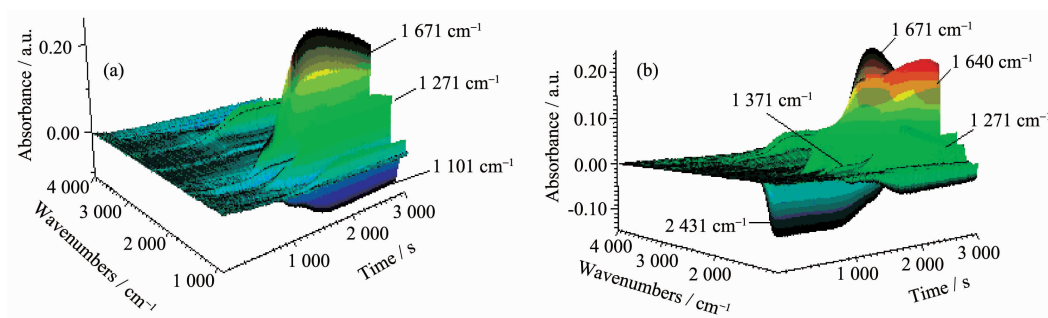
2.3 快速扫描红外光谱电化学

为了进一步确定各红外吸收峰对应的物质以及CO₂的电化学还原机理,我们开展了快速扫描红外光谱电化学研究^[30-31]。图3为电位扫描时(图1)同时记录的快速扫描红外光谱图3(a)为0.15 mol·L⁻¹ TBAP-PrC中未通入CO₂时的红外光谱图,图3(b)为0.15 mol·L⁻¹ TBAP-PrC CO₂溶液的红外光谱图。由图3(a)可知,未通CO₂溶液中,出现正吸收峰(生成峰)1671 cm⁻¹,1271 cm⁻¹和负吸收峰(消失峰)1101 cm⁻¹,其对应的振动归属于:碳酸丙烯酯特征峰(1671 cm⁻¹,1271 cm⁻¹)和TBAP红外吸收峰。

通入CO₂后,红外图3(b)上除了出现空白溶液中的吸收峰外,还出现了1640 cm⁻¹,1371 cm⁻¹以及2341 cm⁻¹吸收峰。分别对应CO₂²⁻振动峰,碳酸根特征峰,二氧化碳的振动峰。

为了更好的分析红外吸收峰的变化趋势,我们研究了图3(b)中不同红外吸收峰的吸光度-时间(A-t)的关系,结果见图4。

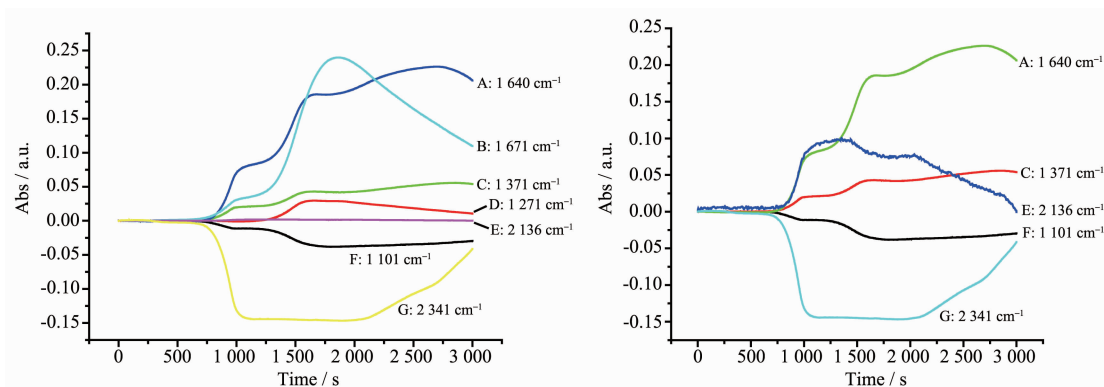
由于2136 cm⁻¹(CO^[18,20])的吸收强度相对较小,故将2136 cm⁻¹(E)增大50倍,得图4(b)。图4(b)中,2341 cm⁻¹(CO₂)扫描一开始并无变化,还原至630 s (-1.25 V)左右开始消失,直至950 s左右(-1.9 V)达到最小值,即CO₂消失完全,而与此同时2136 cm⁻¹



Potentials vs the reference electrode; Potential scan rate: $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; Temperature: 25°C

图 3 金电极在 PrC+TBAP (TBAP: $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 无 CO_2 溶液(a)和 CO_2 溶液(b)中的现场红外 3D 图

Fig.3 *In situ* rapid-scan FTIR 3D plot absorbance/time/wavenumber for the PrC+TBAP (TBAP: $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) solution without CO_2 (a) and with CO_2 (b) on Au electrode;



Potential scan rate: $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 4 图 3(b)中红外吸收峰对应的 A-t 变化曲线(a); 2136 cm^{-1} 峰吸光度放大 50 倍后的 A-t 曲线(b)

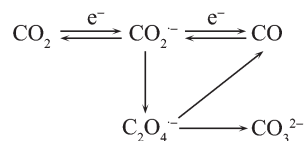
Fig.4 A-t relationship obtained from Fig.3b (a); Absorbance for 2136 cm^{-1} was magnified by fifty times (b)

(CO), $1640 \text{ cm}^{-1}(\text{CO}_2^-)$, $1371 \text{ cm}^{-1}(\text{CO}_3^{2-})$ 有不同程度的增大, 均在 -1.9 V (950 s) 左右达到最大, 这说明 CO_2 的消失与 CO 、 CO_2^- 以及 CO_3^{2-} 的生成有关。即还原过程中, CO_2 逐渐转变为 CO 、 CO_2^- 以及 CO_3^{2-} 。 $2341 \text{ cm}^{-1}(\text{CO}_2)$ 保持至 2050 s 左右又开始上升, 对应电化学图上回扫至 -1.9 V 左右。这一结果表明, 电化学图上电位回扫至 -1.9 V 左右出现的小的氧化峰对应 CO_2 的生成。 $2136 \text{ cm}^{-1}(\text{CO})$ 与 $2341 \text{ cm}^{-1}(\text{CO}_2)$ 完全消失的时间相同, 但不同的是 CO 峰保持至还原过程结束后即 -3.0 V (1500 s) 随即便开始阶段式下降, 在回扫至 -1.9 V (2000 s) 左右开始第二次下降直至实验结束。而相对应的 $1640 \text{ cm}^{-1}(\text{CO}_2^-)$ 和 $1371 \text{ cm}^{-1}(\text{CO}_3^{2-})$ 达到最大的时间与 2136 cm^{-1} 一致, 但随后随着 CO 的阶段式减少, CO_2^- 开始阶段式上升, 上升至 -3.0 V (1500 s) 时保持, 而后在回扫至 -1.9 V (2000 s) 左右开始第三次上升。而 $1371 \text{ cm}^{-1}(\text{CO}_3^{2-})$ 与 $1640 \text{ cm}^{-1}(\text{CO}_2^-)$ 变化基本一致, 只是回扫至 -1.9 V (2000 s) 左右保持微小上升。

由此可以看出, 随着 2341 cm^{-1} 的消失, 2136 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} 和 1371 cm^{-1} 逐渐生成, 而当电位回扫(氧化)时, 2136 cm^{-1} 逐渐消失, 同时 1640 cm^{-1} 和 2341 cm^{-1} 以及 1371 cm^{-1} 增大。所以 CO_2 在还原过程中生成了中间体 CO_2^- , 随后 CO_2^- 分别以两个途径进行还原, 其一是直接被还原成 CO , 其二是与 CO_2 结合生成 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 而后歧化成 CO 以及 CO_3^{2-} 。两个反应同时进行, 且第一个反应是可逆过程。

3 反应机理

通过以上的实验结果以及讨论, 在实验条件下, 二氧化碳的还原机理可能为:



4 结 论

本文运用电化学及红外光谱电化学, 开展了二

氧化碳在PrC+TBAP溶液中Au电极上的电化学还原。结果表明,CO₂电化学还原主要产物是碳酸盐和CO。可能的反应机理是:CO₂电还原过程首先生成中间体CO₂⁻,随后CO₂⁻分别以两个途径进行还原,其一是直接被还原成CO,其二是与CO₂结合生成C₂O₄⁻而后歧化成CO以及CO₃²⁻。两个反应同时进行,且第一个反应是可逆的。

参考文献:

- [1] Mikkelsen M, Jrgensen M, Frederik C K. *Energy Environ. Sci.*, **2010**(3):43-81
- [2] Azuma M, Hashimoto K, Watanabe M, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **1990**,**294**:299-303
- [3] Gattrell M, Gupta N, Co A. *J. Electroanal. Chem.*, **2006**,**594**:1-19
- [4] Ress N V, Compter R G. *Energy Environ. Sci.*, **2011**(4):403-408
- [5] Aylmer-Kelly A W B, Bewick A, Cantrill P R, et al. *Chem. Soc.*, **1973**,**56**:96-107
- [6] SONG Shuang(宋爽), HE Zhi-Qiao(何志桥), YE Jie-Xu(叶杰旭), et al. *J. Chem. Eng. Chin. Universities (Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao)*, **2006**,**20**(6):957-962
- [7] ZHANG Li(张丽), LUO Yi-Wen(罗仪文), NIU Dong-Fang(钮东方), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2007**,**28**(9):1660-1662
- [8] XU Guan-Hua(徐冠华), WU Xin-Ping(吴新平), LIU Hong-Tang(刘洪涛), et al. *Chin. J. Appl. Chem.(Yingyong Huaxue)*, **2009**,**26**(4):475-478
- [9] Koleli F, Balun D. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2004**,**274**:237-242
- [10] Mizuno T, Ohta K, Sasaki A. *Energ. Source*, **1995**,**17**:503-508
- [11] Naitoh A, Ohta K, Mizuno T, et al. *Electrochim. Acta*, **1993**, **38**:2177-2178
- [12] Mizuno T, Naitoh A, Ohta K. *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, **391**:199-201
- [13] Hara K, Kudo A, Sakata T. *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, **391**:141-147
- [14] Hara K, Tsuneto A, Kudo A, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **1997**,**434**:239-243
- [15] Kaneco S, Katsumata H, Suzuki T, et al. *Electrochim. Acta*, **2006**,**51**:3316-3321
- [16] TAO Ying-Chu(陶映初), WU Shao-Hui(吴少晖), ZHANG Xi(张曦). *Chem. Online(Huaxue Tongbao)*, **2001**(5):272-277
- [17] Gattrell M, Gupta N, Co A. *J. Electroanal. Chem.*, **2006**, **594**:1-19
- [18] Pe'rez E R, Garcia J R, Cardoso D R, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2005**,**578**:87-94
- [19] Bockris J, Wass J C. *Mater. Chem. Phys.*, **1989**,**22**:249-280
- [20] Ortiz R, Marquez O P, Marquez J, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **1995**,**390**:99-107
- [21] Lamy E, Nadjo L, Saveant J M. *J. Electroanal. Chem.*, **1977**,**78**:403-407
- [22] Gennaro A, Isse A.A, Severin M G, et al. *J. Chem. Soc.*, **1996**,**92**:3963-3968
- [23] Amatore C, Saveant J M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**,**103**:5021-5023
- [24] Eneau-Innocent B, Pasquier D, Ropital F, et al. *Appl. Catal. B: Envir.*, **2010**,**98**:65-71
- [25] Frese K W, Leach S. *J. Electrochem. Soc.*, **1985**,**132**:259-260
- [26] Ikeda S, Takagi T, Ito K. *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **1987**,**60**:2517-2522
- [27] Ito K, Ikeda S, Yamauchi N, et al. *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **1985**,**58**:3027-3028
- [28] Love J G, Brooksby P, McQuillan A. *J. Electroanal. Chem.*, **1999**,**464**:93-100
- [29] Zhou Z Y, Tan N, Chen Y J, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2004**,**573**:111-119
- [30] Jin B, Liu P, Wang Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2007**,**111**:1517-1522
- [31] Jin B, Li L, Huang J, et al. *Anal. Chem.*, **2009**,**81**:4476-4481