

[研究简报]

CO₂在铜电极上的电还原行为

张丽, 罗仪文, 钮东方, 肖丽平, 陆嘉星

(华东师范大学化学系, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062)

关键词 CO₂; 铜电极; 循环伏安法; 计时电量法

中图分类号 O657.1

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)09-1660-03

从1896年阿列纽斯提出温室效应以来, 如何处理并利用CO₂已成为一个重要的研究课题. 电化学还原CO₂是利用CO₂的多种途径之一. 目前, 研究主要集中于CO₂在水溶液体系中的电化学还原, 产物主要是CO和甲酸等^[1~3]. 由于采用有机溶剂不仅拓宽了阴极材料的电化学窗口, 而且CO₂在其中的溶解度相对较高. 研究CO₂在有机溶剂中的电化学行为, 能为CO₂在有机溶剂中进行的电化学反应提供理论依据和基础. 但关于CO₂在有机溶剂中特别是涉及电化学行为基础的研究很少见报道. Brian等^[4]研究了CO₂在Hg, Pb, Au和Pt等电极上的电化学行为, 但未涉及其动力学方面的研究. 因此, 本文对常温常压下的MeCN, DMF和DMSO等3种有机溶剂中的CO₂的电还原反应行为进行了研究, 求得了传递系数和扩散系数, 并证明了在MeCN, DMF和DMSO中, CO₂的还原反应是受扩散控制的不可逆过程.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂 CHI650电化学工作站(上海辰华仪器公司); PT-101超声清洗仪(Branson公司, 德国). 所用试剂均为分析纯, 使用前均经过进一步纯化处理.

1.2 实验过程 在一室型玻璃电解池中(配有气体进出口), 采用铜电极(工作电极, $\Phi = 2$ mm)、螺旋铂丝电极(辅助电极)和Ag/AgI电极(参比电极)的三电极体系进行电化学行为研究. 恒温(298 ± 1) K, 通入氮气20 min, 去除溶解在溶液中的氧气, 然后在常压下通入CO₂ 30 min以使溶液达到饱和, 运用循环伏安法和计时电量法进行电化学行为研究.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安特性 首先利用循环伏安法研究了在乙腈(MeCN)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)为溶剂, 以四乙基溴化铵(TEABr)为支持电解质的三种溶液中CO₂的电化学行为(图1). 将常压下CO₂在铜电极上、3种溶剂中的还原峰电位和峰电流值列于表1. 图1曲线a是纯溶剂(以MeCN溶剂为代表)的循环伏安曲线, 图1曲线b, c和d是饱和了CO₂后的循环伏安曲线. 比较图1曲线a与曲线b, c和d可以看出, 在MeCN, DMF和DMSO等3种溶剂中, 饱和了CO₂后都出现了明显的还原峰, 峰电位分别为-2.195, -2.299和-2.276 V. 但在逆方向扫描时没有出现氧化峰, 而且此还原峰的峰形不对称, 说明这是一个不可逆的还原反应^[5], 此还原峰对应着CO₂得到电子生成

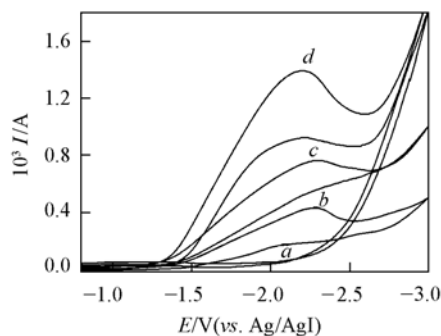


Fig. 1 Cyclic voltammograms of CO₂ in different solvents containing TEABr on Cu at $v = 0.2$ V/s
a. 0.1 mol/L TEABr-MeCN; b—d. saturated with CO₂ in DMSO, DMF and MeCN, respectively. $T = 298$ K.

收稿日期: 2006-12-27.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20573037)和上海市自然科学基金(批准号: 05JC14070)资助.

联系人简介: 陆嘉星, 男, 教授, 主要从事有机电化学合成研究. E-mail: jxlu@chem.ecnu.edu.cn

了 CO₂⁻^[6,7]. 从图 1 还可看出, 峰电流的变化趋势为 $i_p(\text{MeCN}) > i_p(\text{DMF}) > i_p(\text{DMSO})$. 此顺序与 CO₂ 在其中的溶解度大小顺序一致^[8]. CO₂ 在 MeCN 中溶解度最大, 浓度最大, 产生的还原峰电流最高.

Table 1 Peak potential, peak current, transfer coefficient and diffusion coefficient of CO₂ in MeCN, DMF and DMSO

Solvent	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	E_p/V	$10^3 i_p/\text{A}$	α	$10^6 D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
MeCN	0.282 ^[8]	-2.195	1.355	0.064	8.981
DMF	0.196 ^[8]	-2.299	0.745	0.042	1.019
DMSO	0.134 ^[8]	-2.276	0.424	0.059	1.032

2.2 扫描速度的影响 研究了 3 种溶剂中扫描速度对峰电流和峰电位的影响(见图 2). 在线性扩散和起始只有氧化物的前提下, 用 Laplace 变化方法可推导出不可逆条件下的峰电流和峰电位方程^[9]:

$$i_p = 0.4958 \times nF^{3/2}A(RT)^{-1/2}D^{1/2}c_0^\infty v^{1/2}(\alpha n)^{1/2} \quad (1)$$

$$E_p = E_{1/2} - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \left[0.780 + \ln\left(\frac{D^{1/2}}{k_s}\right) + \ln\left(\frac{\alpha n_\alpha F v}{RT}\right)^{1/2} \right] \quad (2)$$

式中, i_p 是反应的峰电流(A), A 是电极表面积(cm^2), D 是扩散系数(cm^2/s), c_0^∞ 是本体中电活性物质的浓度(mol/L), v 是扫描速度(V/s), α 是传递系数, n 是总反应电子数, n_α 是控制步骤的反应电子数, E_p 是峰电位, R 是摩尔气体常数, T 是绝对温度, F 是法拉第常数. 从式(1)和式(2)可以得到 i_p 与 $v^{1/2}$ 成线性关系, E_p 与 $\ln v$ 成直线关系.

在 3 种溶剂中, 随着扫描速度的增加, 峰电流和峰电位的变化趋势相同, 以在 DMSO 溶剂中的变化趋势图为例, 从图 2 可以看出, 当扫描速度从 0.05 V/s 增加到 1.2 V/s 时, 峰电流逐渐增大, 峰电位逐步负移, 峰电流 i_p 与 $v^{1/2}$ 成正比例关系(图 2 的插图), 这与式(1)相符合, 说明 CO₂ 在电极界面的传质是线性扩散, 电极动力学过程由 CO₂ 向电极/溶液界面的扩散所控制. 相同电位下, 电流随扫描速度加快而增大, 是因为电极过程为扩散控制, 扫描速度加快达到同样的电位所需要的时间越短, 扩散层越薄, 扩散流量越大, 所以电流越大. 根据 E_p 和 $\ln v$ 成直线关系, 斜率为负值, 因而随着扫描速度的加快峰电位负移.

2.3 传递系数和扩散系数 对于完全不可逆反应, 峰电位随着扫描速度的变化而变化, 其变化关系如下^[10]:

$$\partial E_p / \partial \ln v = -RT/2\alpha n_\alpha F \quad (3)$$

将根据式(3)分别求得的 CO₂ 在 3 种溶剂中的 αn_α 值列于表 1. CO₂ 还原是单电子还原过程, 所以总反应的转移电子数 $n = 1$, $n_\alpha = n = 1$. 根据求得的 αn_α 值, 计算出在 MeCN, DMF 和 DMSO 等 3 种溶剂中的传递系数分别为 0.064, 0.042 和 0.059. CO₂ 在 3 种溶剂中的传递系数都比较小. 这说明活化能曲线极不对称, 电极电位的增大对还原反应活化能的降低影响不大, 而对氧化反应活化能的升高影响则很大^[11].

计时电量法是一种对电极电位实施瞬时扰动, 测定体系向新的稳态弛豫过程中电量变化的一种暂态技术. 当工作电极上的电极电位从一个不发生反应的电位 E_1 跃迁到一个发生反应的足够负的电位 E_2 后, 电量和时间的平方根曲线的渐近线满足 Anson 方程^[12]:

$$Q = 2nFAc_0^\infty D^{1/2}/\pi^{1/2} + Q_{dl} \quad (4)$$

采用计时电量法, 记录了 CO₂ 在 MeCN, DMF 和 DMSO 3 种溶剂中的 $Q \sim t$ 曲线并拟合了 $Q \sim t^{1/2}$ 直线[式(5)~式(7)]:

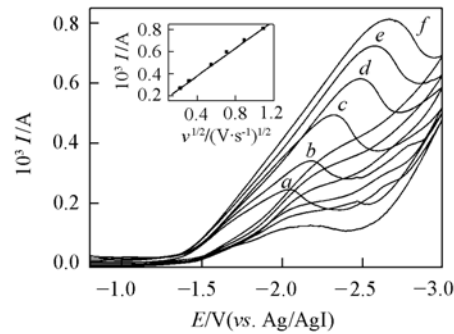


Fig. 2 Cyclic voltammograms of CO₂ in 0.1 mol/L TEABr-DMSO on Cu at various scan rates

Scan rate/ $(\text{V} \cdot \text{s}^{-1})$: a. 0.05; b. 0.1; c. 0.3; d. 0.5; e. 0.8; f. 1.2. Inset: variation of peak current of CO₂, vs. square root of scan rate in DMSO. $T = 298 \text{ K}$.

$$Q_{\text{MeCN}} = 2.891 \times 10^{-3} t^{1/2} - 4.816 \times 10^{-4}, \quad R = 0.9998 \quad (5)$$

$$Q_{\text{DMF}} = 6.769 \times 10^{-4} t^{1/2} - 1.078 \times 10^{-4}, \quad R = 0.9997 \quad (6)$$

$$Q_{\text{DMSO}} = 4.658 \times 10^{-4} t^{1/2} - 5.491 \times 10^{-5}, \quad R = 0.9957 \quad (7)$$

由其斜率求得的扩散系数列于表1. 求得 CO₂ 在 MeCN, DMF 和 DMSO 等3种溶剂中扩散系数分别为 8.981×10^{-6} , 1.019×10^{-6} 和 1.032×10^{-6} cm²/s. 此数值比文献[4]报道的在 MeCN 和 DMSO 溶剂中 Hg 电极上采用计时电流法测得的 *D* 值小. 这主要是由于 CO₂ 浓度差别引起的. 气体在液相中的扩散, 气体组分的浓度对扩散系数有显著的影响^[13]. 文献[4]中 CO₂ 的浓度比较稀 ($c = 4 \times 10^{-2}$ mol/L), 实验中 CO₂ 在溶液中达到饱和, 浓度较大, 所以测得的扩散系数较小. 此现象与文献[14]报道在溶液中随 CO₂ 浓度的增大其扩散系数逐渐降低的结论吻合.

参 考 文 献

- [1] Russel P. G., Kovac N., Srinivasan S., *et al.*. J. Electrochem. Soc. [J], 1977, **124**(9): 1329—1338
- [2] Marc B., Jean-Paul C., Romain R., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 1986, **108**(24): 7461—7467
- [3] Kohjiro H., Akihiko K., Tadayoshi S.. J. Electroanal. Chem. [J], 1995, **391**(1/2): 141—147
- [4] Brian R. E., Joanne M.. J. Electroanal. Chem. [J], 1983, **148**(1): 17—24
- [5] WANG Huan(王欢), YE Xiao-He(叶小鹤), CHEN Li-Ming(陈黎明), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2005, **26**(2): 326—329
- [6] Hisato K., Hisanori S., Masao T.. Tetrahedron Lett. [J], 1998, **39**(12): 1591—1594
- [7] Christian A., Jean-Michel S.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1981, **103**(17): 5021—5023
- [8] Armando G., Abdirisak A. I., Elio V.. J. Electroanal. Chem. [J], 1990, **289**(1/2): 203—215
- [9] Nicholson R. S., Shain I.. Analytical Chemistry [J], 1964, **36**(4): 706—723
- [10] WANG Huan(王欢), XUE Teng(薛腾), ZHANG Ai-Jian(张爱健), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(6): 1135—1137
- [11] YANG Yi-Qin(杨绮琴), FANG Bei-Long(方北龙), TONG Ye-Xiang(童叶翔). Applied Electrochemistry(应用电化学) [M], Guangzhou: Zhongshan University Press, 2001: 54
- [12] Anson F. C.. Analytical Chemistry [J], 1966, **38**(1): 54—57
- [13] Shiflett M. B., Yokozeki A.. Ind. Eng. Chem. Res. [J], 2005, **44**(12): 4453—4464
- [14] SUN Chang-Yu(孙长宇), WANG Li-Sheng(王利生). Chemical Engineering(化学工程) [J], 2003, **31**(2): 61—66

Electrochemical Behavior of CO₂ on Copper Electrode

ZHANG Li, LUO Yi-Wen, NIU Dong-Fang, XIAO Li-Ping, LU Jia-Xing*

(Department of Chemistry, Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes,
East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract The electrochemical reduction of CO₂ on copper electrode was investigated in acetonitrile (MeCN), dimethyl formamide (DMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO) containing 0.1 mol/L tetraethylammonium bromide (TEABr) by cyclic voltammetry and chronocoulometry at 298 K and under atmospheric pressure. There were obviously irreversible one-electron reduction peaks after saturated with CO₂ on copper electrode in three solvents, which generated anion radical of CO₂. The influence of scan rate was also studied by cyclic voltammetry. The diffusion coefficients of CO₂ in MeCN, DMF and DMSO were 8.981×10^{-6} , 1.019×10^{-6} and 1.032×10^{-6} cm²/s and the transfer coefficients were 0.064, 0.042 and 0.059, respectively. These results show that the electroreduction of CO₂ was an irreversible diffusion controlled process.

Keywords Carbon dioxide; Copper electrode; Cyclic voltammetry; Chronocoulometry

(Ed.: S, I)