[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201709191

www.whxb.pku.edu.cn

功能化离子液体吸收活化二氧化碳制取甲酸

韩布兴

中国科学院化学研究所, 胶体、界面与化学热力学实验室, 北京 100190

Absorption and Activation of Carbon Dioxide by Functionalized Ionic Liquid for the Preparation of Formic Acid

HAN Buxing

CAS Key Laboratory of Colloid and Interface and Thermodynamics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China.

Email: hanbx@iccas.ac.cn

二氧化碳是主要的温室气体, 同时又是重要的碳资源。因此, 二氧化碳的捕集和利用(CO₂ capture and utilization, CCU)在解决由于化石燃料的大量使用所导致的环境和能源问题等方面具有重要的意义¹⁻³。与传统的二氧化碳捕获和存储(CO₂ capture and storage, CCS)技术相比⁴, CCU强调将捕获的CO₂作为一种碳资源转化为化学品和化学燃料, 最终达到碳循环的目的。然而, CCU技术面临的主要挑战在于: 在CO₂捕集方面, 需要寻求环境友好、捕集容量高、选择性好, 且易于脱附再生的捕获剂^{5,6}; 而在CO₂的利用方面, 开发CO₂高效转化的催化方法则是需要解决的另一个关键问题⁷⁻⁹。

最近, 河南师范大学化学化工学院绿色化学介质与反应教育部重点实验室王键吉教授课题组以功能化离子液体作为吸收剂和电解质, 通过光电化学还原方法成功地将CO₂高效转化为甲酸。研究表明, 在以功能化离子液体溴化1-胺丙基-3-甲基咪唑([NH₂C₃MIIm][Br])水溶液(0.454 mol·L⁻¹)为CO₂的吸收剂和电解质, WO₃/BiVO₄复合薄膜为光阳极, 银片为电阴极的光电反应体系中, CO₂的溶解度达到0.211 mol·L⁻¹, 且在外加电压为1.7 V时产物甲酸的法拉第效率达到94.1%, 电能到化学能的转化效率达到86.2%。电化学循环伏安实验结果表明, 与传统的KHCO₃和非功能化的溴化1-丁基-3-甲

基咪唑 (1-butyl-3-methylimidazolium bromide, [C₄MIm][Br]) 离子液体电解质相比, CO₂ 在 [NH₂C₃MIm][Br] 水溶液中的起始还原电位明显正移, 说明了功能化离子液体 [NH₂C₃MIm][Br] 具有较强的活化 CO₂ 的能力。密度泛函理论计算结果进一步表明, 电极表面吸附的离子液体阳离子 [NH₂C₃MIm]⁺(ad) 的 2 位 C 原子和 CO₂ 之间较强的相互作用对活化 CO₂ 起到了重要的作用。不同外加电压条件下的电能-化学能、光能-化学能转化效率的计算结果表明, 在 1.1 V 的外加电压条件下, 光能-化学能的转化效率可以达到 0.11%。此结果也进一步说明, 将太阳能引入到 CO₂ 光电转化体系中, 可以有效地补偿 CO₂ 还原反应的过电位和体系阻抗造成的电能消耗。

该研究工作近期已在 *Angewandte Chemie International Edition* 上在线发表¹⁰。该研究集绿色溶剂离子液体对 CO₂ 的捕集和转化于一体, 利用温室气体 CO₂ 的光电化学还原制取高附加值的化学品, 为实现 CO₂ 的有效转化和利用提供了一种新的思路。

References

- (1) Wang, W.; Himeda, Y.; Muckerman, J. T.; Manbeck, G. F.; Fujita, E. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12936. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00197
- (2) Markewitz, P.; Kuckshinrichs, W.; Leitner, W.; Linssen, J.; Zapp, P.; Bongartz, R.; Schreiber, A.; Muller, T. E. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7281. doi: 10.1039/C2EE03403D
- (3) Sakakura, T.; Choi, J. C.; Yasuda, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365. doi: 10.1021/cr068357u
- (4) Boot-Handford, M. E.; Abanades, J. C.; Anthony, E. J.; Blunt, M. J.; Brandani, S.; Mac Dowell, N.; Fernandez, J. R.; Ferrari, M. C.; Gross, R.; Hallett, J. P.; *et al.* *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 130. doi: 10.1039/c3ee42350f
- (5) Zeng, S.; Zhang, X.; Bai, L.; Zhang, X.; Wang, H.; Wang, J.; Bao, D.; Li, M.; Liu, X.; Zhang, S. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9625. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00072
- (6) Koronaki, I. P.; Prentza, L.; Papaefthimiou, V. *Renew. Sustainable Energy Rev.* **2015**, *50*, 547. doi: 10.1016/j.rser.2015.04.124
- (7) Chu, S.; Cui, Y.; Liu, N. *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 16. doi: 10.1038/nmat4834
- (8) Lewis, N. S. *Science* **2016**, *351*, 353. doi: 10.1126/science.aad5117
- (9) Hernandez, S.; Farkhondeh, M. A.; Sastre, F.; Makkee, M.; Saracco, G.; Russo, N. *Green Chem.* **2017**, *19*, 2326. doi: 10.1039/c7gc00398f
- (10) Lu, W.; Jia, B.; Cui, B.; Zhang, Y.; Yao, K.; Zhao, Y.; Wang, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, doi: 10.1002/anie.201703977