

DOI: 10.13208/j.electrochem.170401

Artical ID:1006-3471(2018)02-0103-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(2): 103-110

Http://electrochem.xmu.edu.cn

双二苯基-1-甲基咪唑膦氯化镍的制备及其电催化还原 CO_2 的研究

张历朴, 钮东方, 张新胜*

(华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要: 以二苯基-1-甲基咪唑膦(dpim)为配体制备了一种新型的配合物催化剂 $\text{Ni(dpim)}_2\text{Cl}_2$ 。循环伏安研究表明, $\text{Ni(dpim)}_2\text{Cl}_2$ 配合物在氮气气氛下表现出两步还原的电化学行为, 在 -0.7 V 下为两电子的不可逆还原, 在 -1.3 V 下为单电子准可逆还原。向电解液中通入 CO_2 后, 在 -1.3 V 下的还原峰变得不可逆, 且其峰电流从 $0.48 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增大到 $0.55 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在质子源(CH_3OH)存在的条件下, 该还原峰电流可继续增大到 $0.72 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。该研究结果表明, $\text{Ni(dpim)}_2\text{Cl}_2$ 配合物对 CO_2 还原具有良好的电催化性能, 且其电催化还原过程符合 ECE 机理。在 -1.3 V 下恒电位电解得到的还原产物主要为 CO, 催化转换频率(Turnover of Frenquency, TOF)为 0.17 s^{-1} 。

关键词: 双二苯基-1-甲基咪唑膦氯化镍; 甲醇; 二氧化碳; 电催化

中图分类号: O646

文献标识码: A

CO_2 是造成温室效应的主要气体, 同时也是一种来源丰富、价格低廉的潜在碳资源, 将 CO_2 转化为有用化学品是能源和环境领域备受关注的重大科学问题^[1-3]。目前已发展的 CO_2 转化方法中, 电催化还原法是一种具有很好发展前景的绿色清洁能源途径, 越来越受到人们关注。电催化还原法可以在温和条件下将 CO_2 转化为各类有用化学品^[4-6] (如羧酸化合物、有机碳酸酯等) 以及低碳燃料^[7-9] (如 CO、甲酸以及其他的碳氢化合物), 且电能亦可由可持续性能源如风能、太阳能和波能中获取^[10]。迄今为止, 有机金属配合物是研究较多的一类 CO_2 还原转化的电催化剂材料。研究表明, 其催化性能不仅与配合物中心金属相关, 还受到有机配体的空间效应和电子效应的影响。目前, 文献报道的配体大多为含有较大共轭体系的含氮大环多齿配位体, 如联吡啶^[11-13]、卟啉^[14]、酞菁^[15]等, 制得的有机金属配合物的化学稳定性和催化性能都较高。与之相比, 有机膦配体由于化学结构较简单而共轭效应较差, 与金属配位生成的多为单齿类有机金属配合物, 从而导致其化学稳定性和电催化还原 CO_2 性能较差。

针对上述问题, 本文利用 1-甲基咪唑取代三

苯基膦分子中的一个苯基合成得到二苯基-1-甲基咪唑膦配体(dpim), 并以此为配体与 NiCl_2 络合制备了一种新型的配合物 $\text{Ni(dpim)}_2\text{Cl}_2$ 。采用循环伏安法研究了该配合物电催化还原 CO_2 的行为, 并对其催化机理进行了分析, 发现在甲醇提供氢源的乙腈电解液中进行恒压电解得到的还原产物主要为 CO。由于有机膦配体中引入了咪唑基团, 可以通过进一步连接丰富多样的取代基, 从而衍生出众多基于咪唑鎓基的离子型膦配体^[16], 本文可为发展大共轭体系、多齿有机膦金属配合物用于电催化还原 CO_2 提供理论基础。

1 实验

1.1 仪器与试剂

Autolab 电化学工作站 (PGSTAT 302N, 瑞士万通中国有限公司), 单室电解池 (自制), 玻碳电极 ($\text{GC}, 0.03 \text{ cm}^2, 1 \text{ cm}^2$), 参比电极 ($\text{Ag/AgI}/0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ I}^{-1}$), 铂柱电极 ($\text{Pt}, 0.314 \text{ cm}^2$), 所有电极均购买自天津艾达恒晟科技发展有限公司。真空干燥器 (DZF-600, 上海呈仪制造有限公司), 元素分析仪 (Vario EL III, ELementar 公司), 400 MHz 核磁共振波谱仪 (AVANCE 400, 瑞士 Bruker 公司),

红外光谱仪(Nicolet 6700,赛默飞世尔科技),EI-TOF 质谱仪(GCT Premier™,德谱仪器(中国)有限公司),气相色谱(Agilent 6890 series GC system,安捷伦科技有限公司)。

二氯甲烷(分析纯)、乙醇(分析纯)、乙腈(分析纯,加入 400 °C 下活化的 4Å 分子筛除水)、四丙基四氟硼酸铵(TPABF₄,分析纯)、四乙基氯化铵(TEACl,分析纯)均购自国药集团化学科技有限公司。二苯基氯化磷(DPC,97%,麦克林试剂有限公司)、1-甲基咪唑(99%,阿拉丁试剂(上海)有限公司)、无水氯化镍(98%,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司)均为分析纯。CO₂(99.99%)和 N₂(99.99%)气体购自上海思灵科技有限公司。

1.2 二苯基-1-甲基咪唑膦和双二苯基-1-甲基咪唑膦氯化镍的合成

二苯基-1-甲基咪唑膦的制备参考文献^[17-18],如反应式(1)所示。具体过程如下:将溶有 DPC 的二氯甲烷溶液滴加入含有 1-甲基咪唑与三乙胺的二氯甲烷溶液中(三者摩尔比为 1:1:1),在 7 °C 下反应 24 h。反应结束后向反应液中加入丙酮,有固体(1-甲基-3-二苯基膦咪唑氯盐)结晶析出,过滤除去固体,将滤液减压旋蒸除去丙酮,得到淡黄色粘稠状液体。加入去离子水研磨结晶,得到淡黄色的二苯基-1-甲基咪唑膦固体(dpim)。

将无水氯化镍与二苯基-1-甲基咪唑膦(dpim)加入到乙腈溶液中(两者摩尔比为 1:2),如反应式(2)所示,在 80 °C 下加热回流反应 7 h,得蓝色溶液。将溶液减压旋蒸除去乙腈,得到蓝色粘稠状液体。将该粘稠状液体溶于体积比为 3:1 的二氯甲烷

与石油醚的溶液中,搅拌均匀后过滤,将蓝色滤液减压旋蒸,如此重复 3~4 次最后得到蓝色固体,即双二苯基-1-甲基咪唑膦氯化镍(Ni(dpim)₂Cl₂)。

1.3 电化学测试实验

循环伏安曲线的数据使用 Autolab 电化学工作站采集。工作电极为 GC 电极($S = 0.03 \text{ cm}^2$),对电极为 Pt 电极,参比电极为 Ag/AgI/0.1 mol·L⁻¹ I⁻,实验前先将 GC 工作电极进行抛光处理,并将 Pt 电极和抛光后的 GC 电极依次用去离子水和丙酮清洗干净,吹干待用。电解液为 10 mL 的 0.1 mol·L⁻¹ 四丙基四氟硼酸铵(TPABF₄)的乙腈溶液,电解液中 Ni(dpim)₂Cl₂ 的浓度为 8 mmol·L⁻¹,在此电解液中分别研究 Ni(dpim)₂Cl₂ 在饱和 N₂、CO₂ 氛围中,不同扫速下,以及有无氢源(CH₃OH)条件下的电化学行为。

1.4 恒压电解实验

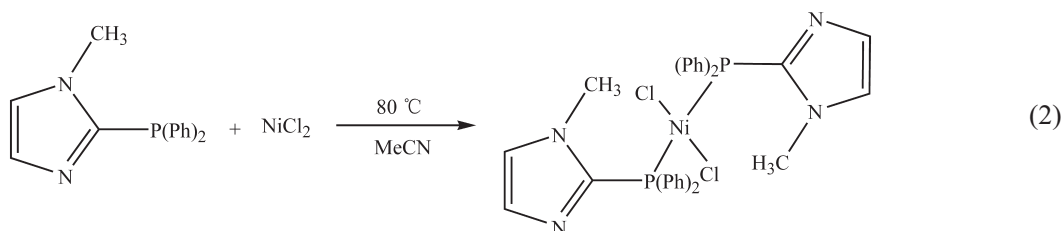
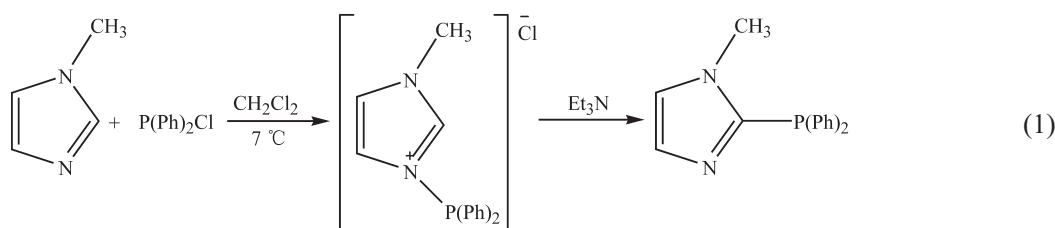
电解装置为 25 mL 三口烧瓶,工作电极为 GC 电极($S = 1 \text{ cm}^2$),参比电极和对电极与循环伏安实验时的相同。电解液为 20 mL 的 0.1 mol·L⁻¹ TPABF₄的乙腈溶液,并加入 8 mmol·L⁻¹ Ni(dpim)₂Cl₂ 和 60 μL 甲醇(7.2 mmol·L⁻¹)。电解电压为 -1.3 V,电解温度为 25 ± 2 °C,电解前向电解液中通半小时 CO₂ 至饱和。恒压电解实验结束后,对电解液上方的气体使用安捷伦气相色谱仪进行分析,对液相产物使用核磁技术进行分析。

2 结果与讨论

2.1 产物分析

1)元素分析:

Dpim: 实验值:N, 10.22; C, 71.80; H, 5.06, %,



理论值: N, 10.48; C, 71.91; H, 5.61, %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.40 (m, 4H), 7.34 (m, 6H), 7.25 (m, 1H), 7.04 (dd, $J = 1.7, 1.1$, 1H), 3.73 (s, 3H) ppm; EI-MS, m/z : 265.08.

$\text{Ni}(\text{dpim})_2\text{Cl}_2$: 实验值: N, 8.30; C, 56.91; H, 4.38, %, 理论值: N, 8.44; C, 57.87; H, 4.5, %.

2) 红外检测

采用 KBr 压片法进行二苯基-1-甲基咪唑膦(dpim)、 $\text{Ni}(\text{dpim})_2\text{Cl}_2$ 与 NiCl_2 物理混合物的红外检测, 实验结果如图 1 所示, 从图中可以看出 NiCl_2 的特征吸收峰为 1605 cm^{-1} . 当 NiCl_2 和二苯基-1-甲基咪唑膦在乙腈溶剂中反应 7 h 后, 由于两者之间的配位作用, 在该配合物分子中的 NiCl_2 的特征吸收峰发生了偏移, 由原来的 1605 cm^{-1} 偏移至 1638 cm^{-1} , 从而表明合成了所需的膦配体镍金属催化剂.

2.2 $\text{Ni}(\text{dpim})_2\text{Cl}_2$ 的电化学行为及其对二氧化碳电催化还原的影响

在浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TPABF_4 乙腈溶液中, 采用循环伏安法研究 $\text{Ni}(\text{dpim})_2\text{Cl}_2$ 的电化学还原行为, 实验过程中除特殊说明外, 扫速均为 $0.02\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. 图 2 中的 CV 曲线 b 是在饱和 CO_2 气氛下测得的, 对比背景曲线 a (N_2 氛围中, 只含有季铵盐的乙腈溶液), 得出在该电势范围内, GC 电极在只有季铵盐存在的条件下不具有电还原 CO_2 的能力. 同时, 由图中 CV 曲线 c 可以看出, $\text{Ni}(\text{dpim})_2\text{Cl}_2$ 在饱和 N_2 氛围中表现出两步电还原行为, 其还原峰电位分别为 -0.7 V (还原峰 1) 和 -1.3 V (还原峰 2). 由图 2 中的 CV 曲线 d、e 可以得出, 在向含有 $\text{Ni}(\text{dpim})_2\text{Cl}_2$

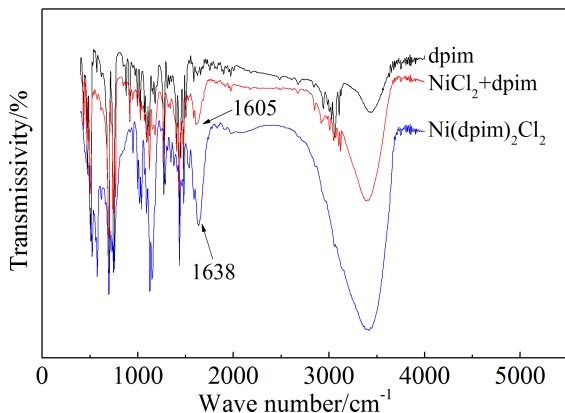


图 1 dpim、 $\text{Ni}(\text{dpim})_2\text{Cl}_2$ 、 $(\text{NiCl}_2 + \text{dpim})$ 的红外光谱分析图

Fig. 1 IR spectra of dpim, $\text{Ni}(\text{dpim})_2\text{Cl}_2$ and $(\text{NiCl}_2 + \text{dpim})$

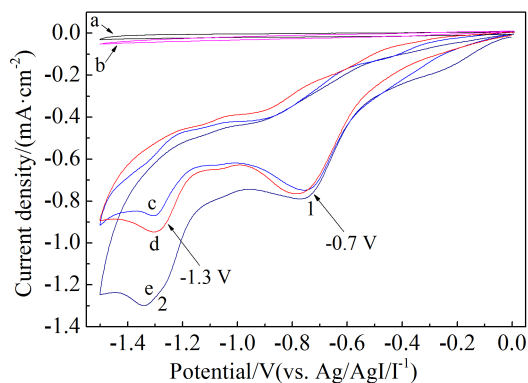


图 2 以 GC 为工作电极测得的循环伏安曲线

- a. N_2 条件下含有 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TPABF_4 的乙腈溶液;
- b. 在(a)溶液中通入 CO_2 至饱和; c. 在(a)溶液中加入 $8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Ni}(\text{dpim})_2\text{Cl}_2$; d. 在(c)溶液中通入 CO_2 至饱和; e. 在(d)溶液中加入 $7.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3OH

Fig. 2 The cyclic voltammograms recorded on GC electrode

- a. CH_3CN solution containing $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TPABF_4 under N_2 atmosphere; b. Solution (a) saturated with CO_2 ; c. Solution (a) after addition of $8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Ni}(\text{dpim})_2\text{Cl}_2$; d. Solution (c) saturated with CO_2 ; e. Solution (d) after addition of $7.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3OH

的乙腈溶液中通入 CO_2 后, -1.3 V 电位下的还原峰电流密度从 $0.48\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增大到 $0.55\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 且在有氢源(CH_3OH)的条件下电流密度继续增加到 $0.72\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 这表明 $\text{Ni}(\text{dpim})_2\text{Cl}_2$ 在 -1.3 V 的电位下可以催化还原 CO_2 .

采用循环伏安法研究 $\text{Ni}(\text{dpim})_2\text{Cl}_2$ 在不同甲醇浓度条件下的电化学还原行为, 图 3、4 分别为 N_2 和 CO_2 两种氛围中的 CV 曲线. 由图 3 中曲线可以看出, 当甲醇浓度为 $24\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{Ni}(\text{dpim})_2\text{Cl}_2$ 在 -0.7 V 电位下的峰电流明显减小, 这是由于 $\text{Ni}(\text{dpim})_2\text{Cl}_2$ 中二苯基-1-甲基咪唑膦配体解离, 导致该配合物的浓度降低. 相反, 当甲醇的浓度较低 (小于 $12\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, $\text{Ni}(\text{dpim})_2\text{Cl}_2$ 在该体系可以稳定存在, 故其电化学还原行为没有明显变化. 从图 4 可以看出, 在甲醇浓度为 $0\sim 12\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内, 随着甲醇浓度的增加, -1.3 V 电位下的峰电流也越来越大, 表明该配合物催化还原 CO_2 的效率也越来越快.

为研究该配合物催化还原二氧化碳的稳定性, 对含有 $\text{Ni}(\text{dpim})_2\text{Cl}_2$ 和甲醇的乙腈溶液进行多次循环伏安扫描, 实验结果如图 5 所示, 从图中 CV 曲线 b、c 可以看出, 在饱和 CO_2 氛围中, -1.3 V

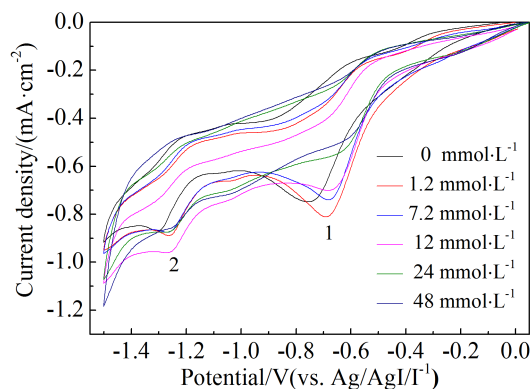


图 3 在含有不同甲醇浓度的乙腈溶液中, N_2 氛围下 $Ni(dpim)_2Cl_2$ ($8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在 GC 电极上的电还原行为
Fig. 3 The electroreduction behaviors of $Ni(dpim)_2Cl_2$ ($8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) on GC electrode in CH_3CN solution containing different concentrations of methanol under N_2 atmosphere

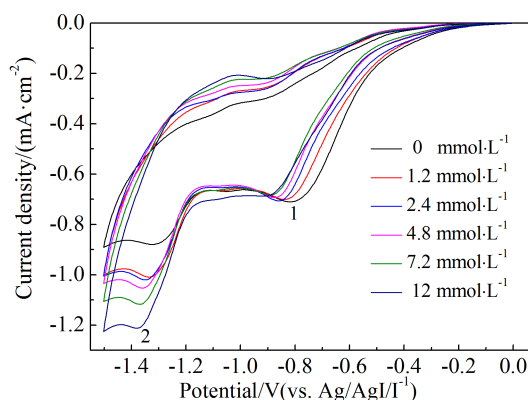


图 4 在含有不同甲醇浓度的乙腈溶液中, CO_2 氛围下 $Ni(dpim)_2Cl_2$ ($8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在 GC 电极上的电还原行为
Fig. 4 The electroreduction behaviors of $Ni(dpim)_2Cl_2$ ($8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) on GC electrode in CH_3CN solution containing different concentrations of methanol under CO_2 atmosphere

电位下还原峰电流值(扣除背景电流后)经过 50 次扫描后基本上没有发生变化, 这说明了在该体系内 $Ni(dpim)_2Cl_2$ 催化剂的稳定性良好. 而经过 50 次扫描后 -0.7 V 下的还原峰发生了些许负移(相差 0.08 V), 这可能是在该电位下发生了 $Ni-Cl$ 键断裂的不可逆反应, 由能斯特方程可知, 其还原态产物 ($Ni^0(dpim)_2$ 和 Cl^-) 浓度的增加会导致该配合物还原电位的负移. 在 -1.3 V 电位下的反应是受二氧化碳扩散控制的反应过程^[9], 故 $Ni^0(dpim)_2$ 的浓度虽然增加, 但峰电位和催化峰电流却没有明显变化.

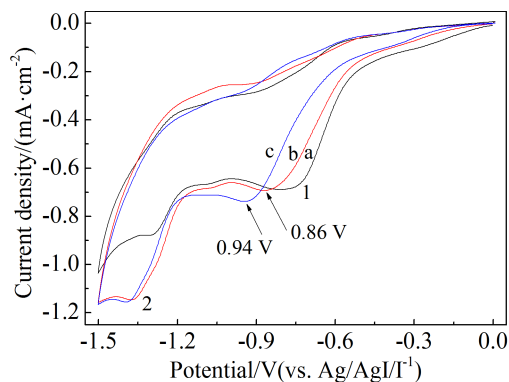


图 5 $Ni(dpim)_2Cl_2$ 的电化学还原行为(工作电极为 GC 电极)

a. N_2 条件下乙腈电解液中加入 $8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $Ni(dpim)_2Cl_2$ 和 $7.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3OH ; b. 在 a 溶液中通入 CO_2 至饱和后第 1 次扫描得到的 CV 曲线; c. 第 50 次扫描得到的 CV 曲线

Fig. 5 The electroreduction behaviors of $Ni(dpim)_2Cl_2$ on GC electrode

a. CH_3CN solution containing $8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $Ni(dpim)_2Cl_2$ and $7.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3OH under N_2 atmosphere; b. The 1st scanning after Solution (a) saturated with CO_2 ; c. The 50th scanning after Solution (a) saturated with CO_2

2.3 恒压电解产物分析

恒压电解实验结束后, 使用安捷伦气相色谱仪对电解液上方的气体分析可知主要成分为 CO 和 CO_2 , 未检测出 H_2 和甲烷等气体. 采用核磁分析液相产物, 以 TMS 作为内标、氘代氯仿作为溶剂, ^1H-NMR 检测出有微量甲酸(电流效率 0.26%)生成. 这说明, 在氢源存在的乙腈溶液中, CO_2 在 $Ni(dpim)_2Cl_2$ 催化作用下, 其主要还原产物为 CO ; 在无氢源条件下, 进行恒压电解(电量相同)后发现其液相产物中没有甲酸和甲醇等物质生成, 气相产物中仅有 CO .

2.4 $Ni(dpim)_2Cl_2$ 电催化还原二氧化碳的机理推测

在乙腈电解液中采用循环伏安法研究了 $Ni(dpim)_2Cl_2$ 在不同扫速下的电化学还原行为, 其实验结果如图 6 所示. 图 6A 中还原峰 1 的电位随扫速增加而发生明显负移, 说明在该电位下 $Ni(dpim)_2Cl_2$ 发生了不可逆的电还原反应. 另一方面, 还原峰 2 的电位随扫速增加而没有发生明显的变化, 说明该电位下的反应为准可逆过程. 通过

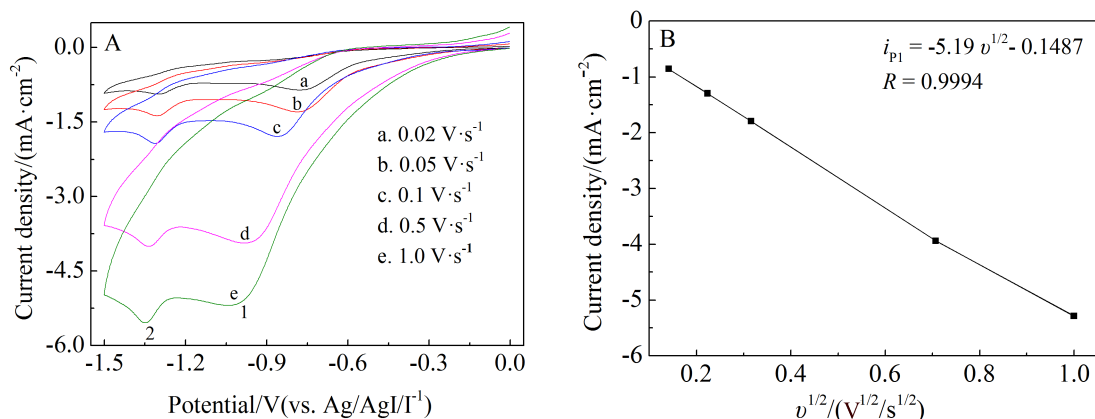


图6 N₂氛围下 Ni(dpim)₂Cl₂ (8 mmol·L⁻¹) 在乙腈电解液中 GC 电极上的电还原行为

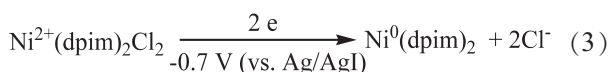
A. 不同扫速下的 Ni(dpim)₂Cl₂ 电还原 CV 曲线; B. CV 曲线中峰电流 i_{p1} 与 $v^{1/2}$ 的线性关系

Fig. 6 The electroreduction behaviors of Ni(dpim)₂Cl₂ (8 mmol·L⁻¹) on GC electrode in CH₃CN solution under N₂ atmosphere

A. The cyclic voltammograms of Ni(dpim)₂Cl₂ electroreduction at different scanning rates; B. linear relationship between i_{p1} and $v^{1/2}$

对比峰 1、峰 2 (其峰电流之比大约为 2:1) 及参考文献^[20-21]得出, 峰 1、峰 2 反应过程中转移的电子数分别为 2 和 1 (扫速为 0.05 V·s⁻¹). 图 6B 为不同扫速下的 Ni(dpim)₂Cl₂ 还原峰 1 的峰电流 (i_{p1}) 与扫描速率的平方根 ($v^{1/2}$) 的线性关系, 可知在乙腈溶液中, 配合物 Ni(dpim)₂Cl₂ 的第一步还原为线性扩散控制的不可逆还原过程.

在相同的电解液中, 采用循环伏安法研究 Ni(dpim)₂Cl₂ 在不同电势范围内的电化学行为, 结果如图 7 所示. 图中的曲线 b 为加入 Ni(dpim)₂Cl₂ 后第一次扫描 (电势扫描范围 1.0 ~ 2.0 V), 在 1.8 V 电位下可观察到一个不可逆氧化峰, 该氧化峰对应于配体的氧化 (见下文). 而当电势扫描范围为 -1.1 ~ 2.0 V 时, CV 曲线 c 在 1.5 V 出现了一个新的不可逆氧化峰, 且该峰的起始氧化电位与 Cl⁻ 的起始氧化电位 (图 7 中的插图) 相同. 这说明电解液中的 Cl⁻ 来自 Ni(dpim)₂Cl₂ 在 -0.7 V 电位下被还原后发生了 Ni-Cl 断裂, 导致该电还原过程不可逆, 如反应式 3 所示.



由于 Ni-Cl 键断裂的速度较慢, 在扫描电势范围内的停留时间较短时, 该配合物在该电位下的电还原可由不可逆还原向可逆还原转变. 研究 Ni(dpim)₂Cl₂ 在 -1.1 ~ 1.0 V 的电势范围内不同扫速下的电化学行为, 实验结果如图 8 所示, 当扫速增加到 0.1 V·s⁻¹, CV 曲线 c 中 0.45 V 左右出现了一

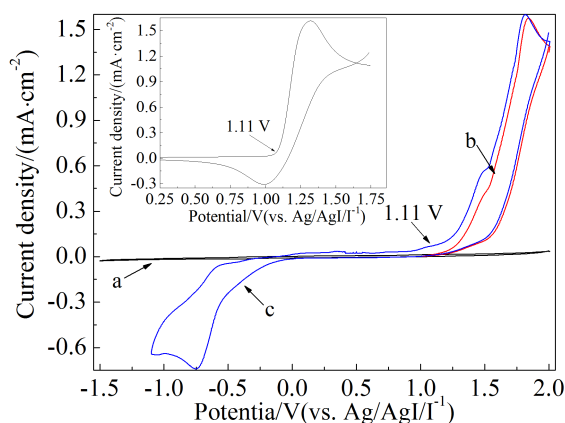


图7 N₂氛围下 Ni(dpim)₂Cl₂ (8 mmol·L⁻¹) 在乙腈电解液中 GC 电极上不同电势范围内的电化学氧化还原行为. a. 背景曲线; b. 扫描电势范围为 1.0 ~ 2.0 V; c. 扫描电势范围为 -1.1 ~ 2.0 V. 内插图 Cl⁻ 的电氧化行为 (乙腈电解液中含有 8 mmol·L⁻¹ TEACl)

Fig. 7 The electrochemical redox behaviors of Ni(dpim)₂Cl₂ (8 mmol·L⁻¹) on GC electrode in CH₃CN solution by altering the scanning potential ranges under N₂ atmosphere. a. the background curve; b. the scanning potential range of 1.0 ~ 2.0 V; c. the scanning potential range of -1.1 ~ 2.0 V. The inset shows the electrochemical oxidation of Cl⁻ in CH₃CN solution containing 8 mmol·L⁻¹ TEACl

个氧化峰, 且随着扫速的增加, 峰电流也随之增加, 这种现象再次证明了 -0.7 V 电位下发生的是 Ni(dpim)₂Cl₂ 配合物中 Ni-Cl 键还原反应.

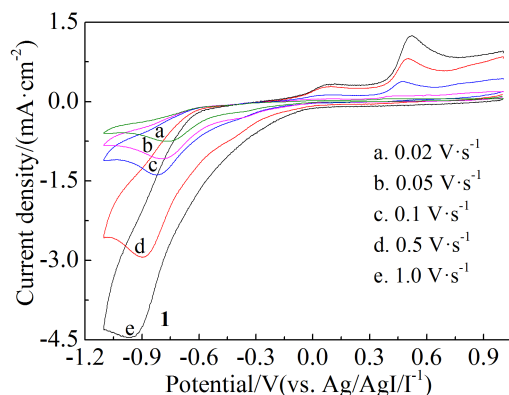


图 8 饱和 N_2 氛围下, 扫速对 $Ni(dpim)_2Cl_2$ ($8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在乙腈电解液中 GC 电极上的电化学行为的影响

Fig. 8 The effect of scanning rate on the electrochemical behaviors of $Ni(dpim)_2Cl_2$ ($8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) on GC electrode in the CH_3CN solution under N_2 atmosphere

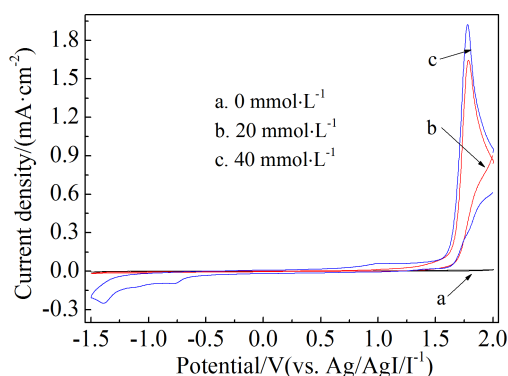
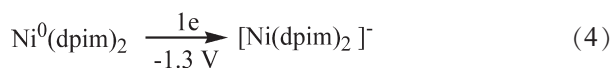


图 9 饱和 N_2 氛围下, 不同浓度的 dpim 在乙腈电解液中 GC 电极上的电化学氧化还原行为

Fig. 9 The electrochemical behaviors of dpim with different concentrations on GC electrode in the CH_3CN solution under N_2 atmosphere

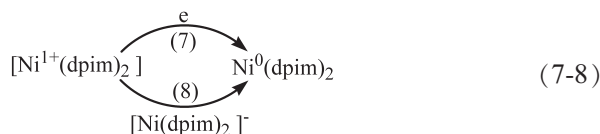
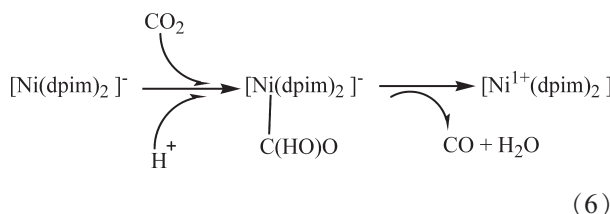
氮气气氛下研究了配体二苯基-1-甲基咪唑膦在乙腈电解液中的电化学行为, 实验结果如图 9 所示. 从图 9 可以看出, 在扫描电势范围内, 当二苯基-1-甲基咪唑膦的浓度为 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 仅在 1.8 V 电位下明显观察到一个不可逆氧化峰, 而没有观察到还原电流的变化. 继续增加二苯基-1-甲基咪唑膦的浓度到 $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 该配体表现出明显的电化学还原行为, 且与 $Ni(dpim)_2Cl_2$ 的电还原行为相近. 但从图 2 中 (CV 曲线 c) 可以看出, $Ni(dpim)_2Cl_2$ 的两个还原峰的起始还原电位均发生正移, 这可能是由于二苯基-1-甲基咪唑膦与 $NiCl_2$ 之间的配位作用导致配体中 π^* 轨道的能量降低^[22],

与 $NiCl_2$ 络合后的二苯基-1-甲基咪唑膦更容易得电子还原. 由此, 作者推断该配合物的电还原过程为二苯基-1-甲基咪唑膦配体得电子后增加了配合物中心 Ni^{2+} 的电子云密度, 导致 $Ni-Cl$ 键断裂后生成 $Ni^0(dpim)_2$, 随后 $Ni^0(dpim)_2$ 在 -1.3 V 电位下发生如反应式 4 的还原反应.



循环伏安图 2 中, 在有氢源的情况下, -1.3 V 电位下 i_{cat}/i_p (即饱和 CO_2 条件下的电流与饱和惰性气体条件下的电流的比^[23]) 为 1.51, 由于 $i_{cat}/i_p < 2$, 参考文献^[24]得出在该电位下配合物在催化还原 CO_2 的过程中仍为单电子电还原, 而在没有氢源条件下的 i_{cat}/i_p 的值为 1.09, 根据方程 $TOF = \frac{Fv n_p^3}{RT} \left(\frac{0.4463}{n_{cat}} \right)^2 \left(\frac{i_{cat}}{i_p} \right)^2$ (5), 可得出有无氢源时的 TOF 值分别为 0.17 s^{-1} 和 0.11 s^{-1} . 该式中, F 为法拉第常数, $96485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$; T 为绝对温度, 298 K ; R 为摩尔气体常数, $8.314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; n_p 为 N_2 气氛中 -1.3 V 下还原过程的得电子数, $n_p = 1$; v 为扫描速率, $0.02\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; n_{cat} 为 CO_2 气氛中 -1.3 V 下还原过程的得电子数, $n_{cat} = 1$; i_{cat}/i_p 为峰电流之比.

参考文献^[21, 25]可知, 在氢源存在的条件下有金属配合物催化还原 CO_2 生成 CO 的过程为两电子的反应, 结合本实验中 CO_2 主要还原产物为 CO . 因此, 作者推测 CO_2 还原的过程为 $[Ni(dpim)_2]^-$ 活性配合物转移给 CO_2 两个电子后被氧化为 $Ni^{1+}(dpim)_2$, 并将 CO_2 催化还原为 CO , 反应过程如反应式 6 所示. 理论上被氧化后的 $Ni^{1+}(dpim)_2$ 可能被电子或电极表面的 $[Ni(dpim)_2]^-$ 还原为 $Ni^0(dpim)_2$ (如反应式 7、8), 由催化峰电流的比 ($i_{cat}/i_p < 2$) 可知, -1.3 V 电位下的电化学还原过程为单电子反应, 故方程 4、7 不可能同时发生, 所以 $Ni^{1+}(dpim)_2$ 可能与电极表面的 $[Ni(dpim)_2]^-$ 发生反应 (反应式 8), 生成 $Ni^0(dpim)_2$.



综上所述,推测 Ni(dpim)₂Cl₂ 催化还原 CO₂ 机理如图 10 所示, Ni(dpim)₂Cl₂ 在 -0.7 V 的电位下通过配体得两个电子还原, 导致 Ni-Cl 键断裂生成 Ni⁰(dpim)₂ 和 Cl⁻, 接着 Ni⁰(dpim)₂ 在 -1.3 V 的电位下得一个电子生成 [Ni(dpim)₂]⁻, [Ni(dpim)₂]⁻ 可将 CO₂ 催化还原为 CO, 并且自身被氧化为 Ni¹⁺(dpim)₂, 最后 Ni¹⁺(dpim)₂ 与电极表面的 [Ni(dpim)₂]⁻ 反应重新生成 Ni⁰(dpim)₂, 完成催化还原过程, 氢源的存在可明显加快催化过程反应的速度。

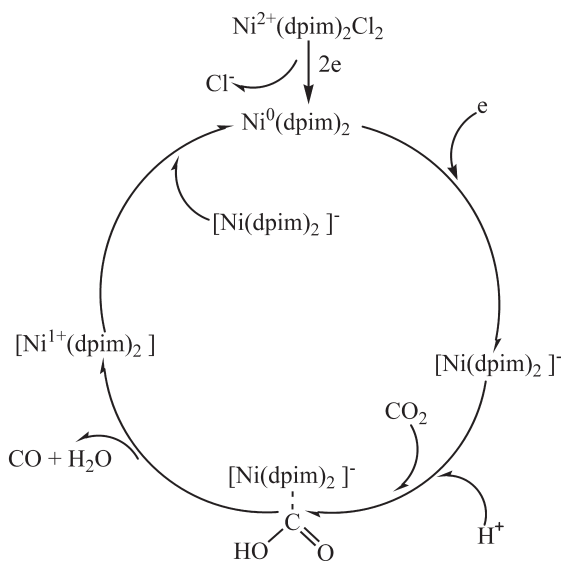


图 10 Ni(dpim)₂Cl₂ 配合物电催化还原 CO₂ 的可能反应路径图

Fig. 10 The possible reaction route for the electrocatalytic reduction of CO₂ with Ni(dpim)₂Cl₂ complex

3 结论

本文首次合成了一种新型的镍金属有机催化剂, 即双二苯基-1-甲基咪唑膦氯化镍 (Ni(dpim)₂Cl₂) 用于电催化还原 CO₂。0.1 mol·L⁻¹ TPABF₄ 的乙腈溶液中, 对 Ni(dpim)₂Cl₂ 分别在 N₂ 和 CO₂ 气氛下的电化学行为的研究结果表明, Ni(dpim)₂Cl₂ 在饱和 N₂ 氛围中经历了两步还原: 1) Ni[(dpim)₂Cl₂] + 2e⁻ → Ni⁰(dpim)₂ + 2Cl⁻; 2) Ni⁰(dpim)₂ + e⁻ → [Ni⁰(dpim)₂]⁻, 第一步是受扩散控制的两电子不可逆反应, 第二步为单电子准可逆还原。在饱和 CO₂ 氛围中的 CV 曲线表明, 该催化剂在 -1.3 V 电位下可以催化还原 CO₂, 同时体系中氢源 (CH₃OH) 的存在可以明显加快催化还原 CO₂ 的速度。在含有氢源的乙腈电解液中进行多次循环伏安测试及恒压 (-1.3 V) 电解

实验表明, 催化剂在该体系内有良好的催化稳定性, 且 CO₂ 在 Ni(dpim)₂Cl₂ 催化作用下主要还原产物为 CO。

参考文献(References):

- [1] Aresta M, Dibenedetto A, Angelini A. The changing paradigm in CO₂ utilization[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2013, s(3/4): 65-73.
- [2] Li L, Zhao N, Wei W, et al. A review of research progress on CO₂ capture, storage, and utilization in Chinese academy of sciences[J]. Fuel, 2013, 108(11): 112-130.
- [3] Zhano C C(赵晨辰), Guo J W(郭建伟), Wang L(王莉), et al. Electrochemical reduction of CO₂ on Sn/Cu Electrode[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2012, 18(2): 169-173.
- [4] Yang H P, Yue Y N, Sun Q L, et al. Entrapment of a chiral cobalt complex within silver: a novel heterogeneous catalyst for asymmetric carboxylation of benzyl bromides with CO₂[J]. Chemical Communications, 2015, 51(61): 12216-12219.
- [5] Wu L X, Wang H, Xiao Y, et al. Synthesis of dialkyl carbonates from CO₂ and alcohols via electrogenerated N-heterocyclic carbenes[J]. Electrochemistry Communications, 2012, 25(1): 116-118.
- [6] Kornienko N, Zhao Y, Kley C S, et al. Metal-organic frameworks for electrocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 137(44): 14129.
- [7] Zhang S, Kang P, Ubnoske S, et al. Polyethylenimine-enhanced electrocatalytic reduction of CO₂ to formate at nitrogen-doped carbon nanomaterials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(22): 7845-7848.
- [8] Kang X C, Zhu Q G, Sun X F, et al. Highly efficient electrochemical reduction of CO₂ to CH₄ in an ionic liquid using a metal-organic framework cathode[J]. Chemical Science, 2015, 7(1): 266-273.
- [9] Weng Z, Jiang J B, Wu Y S, et al. Electrochemical CO₂ reduction to hydrocarbons on a heterogeneous molecular Cu catalyst in aqueous solution[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(26): 8076-8079.
- [10] Costentin C, Drouet S, Robert M, et al. A local proton source enhances CO₂ electroreduction to CO by a molecular Fe catalyst[J]. Science, 2012, 338(6103): 90-94.
- [11] Hawecker J, Lehn J M, Zissel R. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide mediated by Re(bipy)(CO)₃Cl (bipy = 2,2'-bipyridine)[J]. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1984, 6(6): 328-330.
- [12] Johnson B A, Maji S, Agarwala H, et al. Activating a low overpotential CO₂ reduction mechanism by a strategic ligand modification on a ruthenium polypyridyl cata-

- lyst[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(5): 1857-1861.
- [13] Machan C W, Sampson M D, Kubiak C P. A molecular ruthenium electrocatalyst for the reduction of carbon dioxide to CO and formate[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(26): 8564-8571.
- [14] Hammouche M, Lexa D, Momenteau M, et al. Chemical catalysis of electrochemical reactions. homogeneous catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by iron ("0") porphyrins. role of the addition of magnesium cations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1991, 113(22): 8455-8466.
- [15] Khoshro H, Zare H R, Gorji A, et al. A study of the catalytic activity of symmetric and unsymmetric macrocyclic $[N_4^{2+}]$ coordinated nickel complexes for electrochemical reduction of carbon dioxide[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 117(4): 62-67.
- [16] Wang X Z, Tan C, Li Y Q, et al. Synthesis of ionic phosphines and corresponding ionic transition metal complexes and their applications in homogeneous catalysis[J]. *Progress in Chemistry*, 2015, 27(1): 27-37.
- [17] Tolmachev A A, Yurchenko A A, Merculov A S, et al. Phosphorylation of 1-alkylimidazoles and 1-alkylbenzimidazoles with phosphorus(III) halides in the presence of bases[J]. *Heteroatom Chemistry*, 2015, 10(7): 585-597.
- [18] Marchenko A P, Koidan H N, Huryeva A N, et al. N-phosphorylated imidazolium salts as precursors to 2- and 5-phosphorylated imidazoles and new imidazol-2-ylidenes featuring the PNCN unit[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2010, 75(21): 7141-7145.
- [19] Schneider J, Jia H, Kobiro K, et al. Nickel(II) macrocycles: highly efficient electrocatalysts for the selective reduction of CO_2 to CO[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(11): 9502-9510.
- [20] Dunache E, Medeiros M J, Olivero S, et al. Nickel-catalysed electrochemical carboxylation of allylic acetates and carbonates[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(11): 4384-4389.
- [21] Sampson M D, An D N, Grice K A, et al. Manganese catalysts with bulky bipyridine ligands for the electrocatalytic reduction of carbon dioxide: Eliminating dimerization and altering catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(14): 5460-5471.
- [22] Tong Y X(童叶翔), Yang Q Q(杨绮琴), Liu P(刘鹏). *Electrochemistry of coordination compounds*[M]. Guangzhou: Guangdong Science & Technology Press(广东科技出版社), 2006.
- [23] Agarwal J, Shaw T W, Stanton III C J, et al. NHC-containing manganese(I) electrocatalysts for the two-electron reduction of CO_2 [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(20): 5152-5155.
- [24] Chen B L, Zhu H W, Xiao Y, et al. Asymmetric electrocarboxylation of 1-phenylethyl chloride catalyzed by electrogenerated chiral $[Co^I(salen)]^-$ complex[J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 42(5): 55-59.
- [25] Chabolla S A, Yin J, et al. Supramolecular assembly promotes the electrocatalytic reduction of carbon dioxide by Re(I) bipyridine catalysts at a lower overpotential[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(41): 14598-14607.

Preparation of $Ni(dpim)_2Cl_2$ Complex for the Electrocatalytic Reduction of CO_2

ZHANG Li-pu, NIU Dong-fang, ZHANG Xin-sheng*

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A new $Ni(dpim)_2Cl_2$ complex using 2-(diphenylphosphino)-1-methylimidazole (dpim) as a ligand was prepared and served as a catalyst for the electrochemical reduction of CO_2 . The electrochemical redox behavior of $Ni(dpim)_2Cl_2$ in $CH_3CN/TPABF_4$ solution under nitrogen atmosphere showed the two-electron irreversible reduction at -0.7 V and one-electron quasi-reversible reduction at -1.3 V. After bubbling CO_2 into the electrolyte, the reduction peak appeared at -1.3 V became irreversible and the peak current increased from $0.48\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ to $0.55\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Moreover, the peak current at -1.3 V could further increase to $0.72\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ in the presence of proton source (CH_3OH). These observations indicate that the $Ni(dpim)_2Cl_2$ exhibited a good electrocatalytic performance toward CO_2 reduction and the electrocatalytic reduction process followed the ECE mechanism. The reduction products obtained by the potentiostatic electrolysis (at -1.3 V) were identified to be mainly CO with the catalytic conversion frequency of 0.17 s^{-1} .

Key words: $Ni(dpim)_2Cl_2$; methanol; CO_2 ; electrocatalysis