



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108796548 A

(43)申请公布日 2018.11.13

(21)申请号 201810732645.2

(22)申请日 2018.07.05

(71)申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西  
大直街92号

(72)发明人 李春香 查冰杰

(74)专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事  
务所 23109

代理人 贾泽纯

(51) Int. Cl.

C25B 3/04(2006.01)

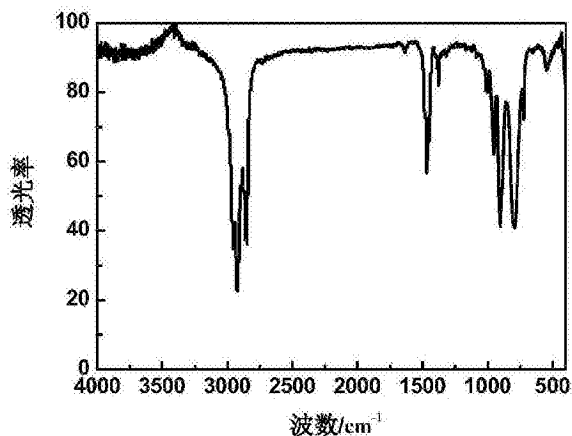
权利要求书4页 说明书8页 附图4页

(54)发明名称

在杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解液体系  
中电催化还原二氧化碳制备甲酸和乙酸的方法

(57)摘要

在杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解液体系  
中电催化还原二氧化碳制备甲酸和乙酸的方法,  
它涉及一种电催化还原二氧化碳制备甲酸和乙  
酸的方法。本发明的目的是要解决现有二氧化  
碳还原方法耗能大的问题。方法:一、制备三  
元电解液;二、制备乙腈-缓冲水溶液;三、  
电催化还原:①、装配;②、预电解;③、  
电解得到电解后阴极电解液;四、分离,得  
到甲酸和乙酸。优点:制备得到的甲酸法拉  
第效率为20%~90%,乙酸法拉第效率为  
5%~70%。本发明主要用于电催化还原  
二氧化碳制备甲酸和乙酸。



1. 在杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解液体系中电催化还原二氧化碳制备甲酸和乙酸的方法,其特征在于它是按以下步骤完成的:

一、制备三元电解质溶液:将乙腈加入缓冲水溶液中,混匀得到乙腈-缓冲水溶液,然后向乙腈-缓冲水溶液中加入杂多酸阴离子的室温离子液体,混匀后得到杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解质溶液;所述缓冲水溶液的pH为3.3~4.3;所述乙腈与缓冲水溶液的体积比为3:2;所述杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解质溶液中杂多酸阴离子的浓度为1.517mmol/L~2.275mmol/L;

二、制备乙腈-缓冲水溶液:将乙腈加入缓冲水溶液中,混匀得到乙腈-缓冲水溶液,所述缓冲水溶液的pH为3.3~4.3;所述乙腈与缓冲水溶液的体积比为3:2;

三、电催化还原:

①、装配:利用Nafion117阳离子交换膜将H型双室电化学电解池分离成阴极室和阳极室,以杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解质溶液作为阴极电解液,以乙腈-缓冲水溶液作为阳极电解液,将阳极电解液和阴极电解液分别加入H型双室电化学电解池的阳极室和阴极室中,以铂片作为工作电极,参比电极为Ag/AgCl电极,对电极为Pt片(阳极);②、预电解:在-0.5V~-2V的恒定电压下对阴极电解液进行预电解,预电解0.5h~1h;③、电解:先向阴极电解液中通入CO<sub>2</sub>,至阴极电解液中CO<sub>2</sub>饱和为止,然后在-0.5V~-2V的恒定电压下电解100~140h,得到电解后阴极电解液;

四、分离:

利用硅胶柱对电解后阴极电解液进行层析分离,得到液相产物,然后采用间歇精馏对液相产物进行分离,得到甲酸和乙酸。

2. 根据权利要求1所述的在杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解液体系中电催化还原二氧化碳制备甲酸和乙酸的方法,其特征在于步骤一中所述的杂多酸阴离子的室温离子液体由四正辛基溴化铵阳离子和杂多酸阴离子组成,且杂多酸阴离子的室温离子液体中四正辛基溴化铵阳离子与杂多酸阴离子的摩尔比为7:1,所述的四正辛基溴化铵阳离子化学式为[C<sub>32</sub>H<sub>68</sub>N]<sup>+</sup>,所述的杂多酸阴离子化学式为[SiW<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>]<sup>7-</sup>;

或杂多酸阴离子的室温离子液体由十二烷基1-甲基咪唑阳离子和杂多酸阴离子组成,且杂多酸阴离子的室温离子液体中十二烷基1-甲基咪唑阳离子和杂多酸阴离子的摩尔比为4:1,所述的十二烷基1-甲基咪唑阳离子化学式为[C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>,所述的杂多酸阴离子化学式为[α-S<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]<sup>4-</sup>;

或杂多酸阴离子的室温离子液体由十二烷基1-甲基咪唑阳离子和杂多酸阴离子组成,且杂多酸阴离子的室温离子液体中十二烷基1-甲基咪唑阳离子和杂多酸阴离子的摩尔比为4:1,所述的十二烷基1-甲基咪唑阳离子化学式为[C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>,所述的杂多酸阴离子化学式为[α-S<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]<sup>4-</sup>;

或杂多酸阴离子的室温离子液体由四正辛基溴化铵阳离子和杂多酸阴离子组成,且基于杂多酸阴离子的室温离子液体中四正辛基溴化铵阳离子和杂多酸阴离子的摩尔比为5:1,所述的四正辛基溴化铵阳离子化学式为[C<sub>32</sub>H<sub>68</sub>N]<sup>+</sup>,所述的杂多酸阴离子化学式为[α-SiMn<sup>III</sup>W<sub>11</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>39</sub>]<sup>5-</sup>。

3. 根据权利要求2所述的在杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解液体系中电催化还原二氧化碳制备甲酸和乙酸的方法,其特征在于当步骤一中所述的杂多酸阴离子的室温离子液体

由四正辛基溴化铵阳离子和杂多酸阴离子组成时,具体是按以下步骤制备的:

一、制备多金属氧酸盐:

①、将 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中,在搅拌条件下加入 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,然后加入浓度为 $6\text{mol/L}$ 的 $\text{HCl}$ 溶液,再继续搅拌反应 $10\text{min}$ ,玻璃砂过滤,将滤液在温度为 $4^\circ\text{C}$ 下静置 $2\text{d} \sim 3\text{d}$ ,析出白色晶体,玻璃砂过滤,常温下干燥 $1\text{d} \sim 2\text{d}$ ,得到中间产物;所述 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的质量与去离子水的体积比为 $60\text{g}:500\text{mL}$ ;所述 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 $60:362$ ;所述浓度为 $6\text{mol/L}$ 的 $\text{HCl}$ 溶液与去离子水的体积比为 $200:500$ ;

②、将 $\text{NaVO}_3$ 溶解于温度为 $85^\circ\text{C}$ 的热水中,随后冷却至 $20^\circ\text{C}$ ,在冷却过程中加入浓度为 $6\text{mol/L}$ 的 $\text{HCl}$ 溶液,将 $\text{pH}$ 调至 $<1.5$ ,搅拌 $15\text{min}$ ,再加入中间产物,搅拌 $15\text{min}$ ,加入 $\text{KCl}$ ,搅拌后,加入甲醇,析出橘红色晶体,玻璃砂过滤,室温下干燥 $12 \sim 24\text{h}$ ,得粗产物;所述 $\text{NaVO}_3$ 的质量与温度为 $85^\circ\text{C}$ 的热水的体积比为 $6.4\text{g}:900\text{mL}$ ;所述 $\text{NaVO}_3$ 与中间产物的质量比 $6.4:48$ ;所述 $\text{NaVO}_3$ 与 $\text{KCl}$ 的质量比 $6.4:60$ ;所述 $\text{NaVO}_3$ 的质量与甲醇的体积比为 $6.4\text{g}:900\text{mL}$ ;

③、将浓度为 $0.03\text{mol/L}$ 的盐酸与甲醇混合,得到混合溶液,然后升温至 $55^\circ\text{C}$ ,加入粗产物,粗产物完全溶解后以降温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min} \sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷却至 $4^\circ\text{C}$ ,在温度为 $4^\circ\text{C}$ 下静置重结晶 $6\text{h}$ ,得到多金属氧酸盐,所述多金属氧酸盐为含有 $[\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]^{7-}$ 阴离子的多金属氧酸盐 $\text{K}_6\text{H}[\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;所述浓度为 $0.03\text{mol/L}$ 的盐酸与甲醇的体积比为 $100:50$ ;所述粗产物的质量与混合溶液的体积比为 $30\text{g}:150$ ;

二、制备四正辛基溴化铵溶液:将四正辛基溴化铵溶于乙醇中,得到四正辛基溴化铵溶液,所述的四正辛基溴化铵溶液中四正辛基溴化铵的质量与乙醇的体积比为 $3.85\text{g}:4\text{mL}$ ;

三、混合:将多金属氧酸盐溶解于去离子水中,然后将四正辛基溴化铵溶液逐滴加入,静置 $1\text{d} \sim 2\text{d}$ ,得到樱桃红熔融状态的离子液体,即为基于杂多酸阴离子的室温离子液体,所述多金属氧酸盐的质量与去离子水的体积比为 $2.781\text{g}:20\text{mL}$ ;所述的基于杂多酸阴离子的室温离子液体中 $[\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{N}]^+$ 与 $[\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]^{7-}$ 的摩尔比为 $7:1$ 。

4. 根据权利要求3所述的在杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解液体系中电催化还原二氧化碳制备甲酸和乙酸的方法,其特征在于步骤一①中所述浓度为 $6\text{mol/L}$ 的 $\text{HCl}$ 溶液的加入速度为 $100\text{mL}/\text{min} \sim 200\text{mL}/\text{min}$ 。

5. 根据权利要求2所述的在杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解液体系中电催化还原二氧化碳制备甲酸和乙酸的方法,其特征在于当步骤一中所述的杂多酸阴离子的室温离子液体由十二烷基1-甲基咪唑阳离子和杂多酸阴离子组成时,具体是按以下步骤制备的:

一、制备含 $[\alpha\text{-S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ 阴离子的混合有机溶液:将钼酸钠溶解于去离子水中,在搅拌条件下逐滴加入浓度为 $18\text{mol/L}$ 的浓硫酸,冷却至室温后加入乙腈,然后冷凝回流反应 $1\text{h} \sim 2\text{h}$ ,转移至分液漏斗静置分层,收集上层溶液,即含 $[\alpha\text{-S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ 阴离子的混合有机溶液;所述钼酸钠的质量与去离子水的体积比为 $6.23\text{g}:20\text{mL}$ ;所述钼酸钠的质量与浓度为 $18\text{mol/L}$ 的浓硫酸的体积比为 $6.23\text{g}:4.96\text{mL}$ ;所述钼酸钠的质量与乙腈的体积比为 $6.23\text{g}:100\text{mL}$ ;

二、制备十二烷基1-甲基咪唑碘溶液:将1-甲基咪唑和1-碘十二烷加入溶剂中,然后在水热合成反应釜中温度为 $100^\circ\text{C}$ 下恒温水浴 $12\text{h}$ ,得到淡黄色的溶液,蒸馏浓缩除去淡黄色的溶液中溶剂,即得到十二烷基1-甲基咪唑碘溶液,所述的十二烷基1-甲基咪唑碘化学式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{IN}_2$ ;所述的十二烷基1-甲基咪唑碘溶液中的十二烷基1-甲基咪唑阳离子的浓度为 $0.75\text{mol/L} \sim 1.5\text{mol/L}$ ,其中所述的十二烷基1-甲基咪唑阳离子化学式为 $[\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_2]^+$ ,所述

1-甲基咪唑与1-碘十二烷的质量比为1.23165:4.44345;所述1-甲基咪唑的质量与溶剂的体积比为1.23165g:30mL;

三、混合:室温下向含 $[\alpha-S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$ 阴离子的混合有机溶液中逐滴加入十二烷基1-甲基咪唑碘溶液,静置1~2天,得到蓝黑色的固溶体状的离子液体,即为基于杂多酸阴离子的室温离子液体,所述的基于杂多酸阴离子的室温离子液体中 $[C_{16}H_{31}N_2]^+$ 和 $[\alpha-S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$ 的摩尔比为4:1。

6.根据权利要求5所述的在杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解液体系中电催化还原二氧化碳制备甲酸和乙酸的方法,其特征在于步骤二中所述溶剂为丙酮。

7.根据权利要求2所述的在杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解液体系中电催化还原二氧化碳制备甲酸和乙酸的方法,其特征在于当步骤一中所述的杂多酸阴离子的室温离子液体由十二烷基1-甲基咪唑阳离子和杂多酸阴离子组成时,具体是按以下步骤制备的:

一、制备含 $[\alpha-S_2W_{18}O_{62}]^{4-}$ 阴离子的混合有机溶液:将钨酸钠溶解于去离子水中,然后加入 $CH_3CN$ ,再在搅拌条件下逐滴加入浓度为18mol/L的浓硫酸,搅拌混匀后置于温度为70℃水浴中恒温搅拌13d~15d,然后冷却至室温,再加入乙腈,转移至分液漏斗,静置分层,下层除去,收集上层石灰绿溶液,即含 $[\alpha-S_2W_{18}O_{62}]^{4-}$ 阴离子的混合有机溶液;所述钨酸钠的质量与去离子水的体积比为11.25g:335mL;所述钨酸钠的质量与 $CH_3CN$ 的体积比为11.25g:275mL;所述钨酸钠的质量与浓度为18mol/L的浓硫酸的体积比为11.25g:75mL;

二、制备十二烷基1-甲基咪唑碘溶液:将1-甲基咪唑和1-碘十二烷加入溶剂中,然后在水热合成反应釜中温度为100℃下恒温水浴12h,得到淡黄色的溶液,蒸馏浓缩除去淡黄色的溶液中溶剂,即得到十二烷基1-甲基咪唑碘溶液,所述的十二烷基1-甲基咪唑碘化学式为 $C_{16}H_{31}IN_2$ ;所述的十二烷基1-甲基咪唑碘溶液中的十二烷基1-甲基咪唑阳离子的浓度为0.75mol/L~1.5mol/L,其中所述的十二烷基1-甲基咪唑阳离子化学式为 $[C_{16}H_{31}N_2]^+$ ,所述1-甲基咪唑与1-碘十二烷的质量比为1.23165:4.44345;所述1-甲基咪唑的质量与溶剂的体积比为1.23165g:30mL;

三、混合:室温下向含 $[\alpha-S_2W_{18}O_{62}]^{4-}$ 阴离子的混合有机溶液中逐滴加入十二烷基1-甲基咪唑碘溶液,静置1d~2d,得到蓝黑色的固溶体状的离子液体,即为基于杂多酸阴离子的室温离子液体,所述的基于杂多酸阴离子的室温离子液体中 $[C_{16}H_{31}N_2]^+$ 和 $[\alpha-S_2W_{18}O_{62}]^{4-}$ 的摩尔比为4:1。

8.根据权利要求7所述的在杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解液体系中电催化还原二氧化碳制备甲酸和乙酸的方法,其特征在于步骤二中所述溶剂为丙酮。

9.根据权利要求2所述的在杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解液体系中电催化还原二氧化碳制备甲酸和乙酸的方法,其特征在于当步骤一中所述的杂多酸阴离子的室温离子液体由四正辛基溴化铵阳离子和杂多酸阴离子组成时,具体是按以下步骤制备的:

一、制备多金属氧酸盐:

(1)、制备中间产物:①、将硅酸钠溶解于去离子水中,震荡混匀得到硅酸钠溶液;所述硅酸钠的质量与去离子水的体积比为1.1g:10mL;②、将钨酸钠溶解于沸水中,然后加入浓度为4mol/L的盐酸溶液,震荡混匀,得到含钨酸钠的溶液;所述钨酸钠的质量与沸水的体积比为18.2g:30mL;所述钨酸钠的质量与浓度为4mol/L的盐酸溶液的体积比为18.2g:16.5mL;所述浓度为4mol/L的盐酸溶液的加入速率为0.5mL/min~0.6mL/min;③、向含钨酸

钠的溶液中加入硅酸钠溶液,然后加入浓度为4mol/L的盐酸溶液,将pH值调至5~6,沸腾1h,再冷却至室温,过滤得到滤液,向滤液中加入固体KCl,震荡混匀,用玻璃砂漏过滤,得白色固体,用浓度为1mol/L的KCl溶液清洗两次,再用去离子水清洗,烘干,得到中间产物;所述含钨酸钠的溶液与硅酸钠溶液的体积比为30:10;

(2) 制备 $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ 溶液:将 $K_8[SiW_{11}O_{39}] \cdot 13H_2O$ 溶解于去离子水中,在溶解过程搅拌并加热至90~95℃,得到 $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ 溶液;所述 $K_8[SiW_{11}O_{39}] \cdot 13H_2O$ 的质量与去离子水的体积比为20:40;

(3) 制备 $KMnO_4$ 溶液:将浓度为6.0mol/L的盐酸与去离子水混合,得到稀盐酸溶液,然后将 $KMnO_4$ 溶解于稀盐酸溶液中,得到 $KMnO_4$ 溶液;所述浓度为6.0mol/L的盐酸与去离子水的体积比为1.8:20;所述 $KMnO_4$ 的质量与稀盐酸溶液的体积比为0.196g:21.8mL;

(4) 将 $Mn(CH_3COO)_2$ 溶液:将 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 溶解于去离子水中,得到 $Mn(CH_3COO)_2$ 溶液;所述 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 的质量与去离子水的体积比为1.22g:20mL;

(5) 将步骤一(4)得到的 $Mn(CH_3COO)_2$ 溶液和步骤一(3)得到的 $KMnO_4$ 溶液逐滴加入步骤一(2)得到的 $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ 溶液中,混匀后在温度为90~95℃下保温30min,冷却至室温后,过滤分离棕色固体,将滤液浓缩至原体积的1/8~1/7,置于冰浴中3h~4h,得到粉红色固体;所述 $Mn(CH_3COO)_2$ 溶液与 $KMnO_4$ 溶液的体积比为20:21.8;所述 $Mn(CH_3COO)_2$ 溶液与 $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ 溶液的体积比为20:40;

(6) 重结晶:将粉红色固体溶解于温度为70℃的去离子水中进行该固体的重结晶,过滤除去不溶性棕色固体,将紫色滤液置于冰浴中2h~3h,过滤分离固体,并在真空下干燥得到多金属氧酸盐,所述多金属氧酸盐为 $K_5[SiW_{11}Mn^{III}(H_2O)O_{39}] \cdot 9H_2O$ ;所述粉红色固体的质量与温度为70℃的去离子水的体积比为17g:10mL;

二、制备四正辛基溴化铵溶液:将四正辛基溴化铵溶于乙醇中,得到四正辛基溴化铵溶液,所述的四正辛基溴化铵溶液中四正辛基溴化铵的质量与乙醇的体积比为2.625g:4mL;

三、混合:将 $K_5[SiW_{11}Mn^{III}(H_2O)O_{39}] \cdot 9H_2O$ 溶解于去离子水中,逐滴滴加四正辛基溴化铵溶液,静置1d~2d,得到杂多酸阴离子的室温离子液体,所述的四正辛基溴化铵溶液中阳离子 $[C_{32}H_{68}N]^+$ 与 $[\alpha-SiMn^{III}W_{11}(H_2O)O_{39}]^{5-}$ 阴离子摩尔比为5:1;所述 $K_5[SiW_{11}Mn^{III}(H_2O)O_{39}] \cdot 9H_2O$ 的质量与去离子水的体积比为3g:20mL。

## 在杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解液体系中电催化还原二氧化碳制备甲酸和乙酸的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种电催化还原二氧化碳制备甲酸和乙酸的方法。

### 背景技术

[0002] 二氧化碳(CO<sub>2</sub>)作为一种无毒和丰富的碳资源,可以转化为各种有价值的化学品和燃料,这已经引起了全世界的关注。但是二氧化碳作为碳的一种最高价存在形式具有非常高的化学热力学和动力性稳定性,目前,解决这一问题主要依靠在高温、高压及加催化剂等条件下还原二氧化碳,主要有放射还原、化学还原、光催化还原、电催化还原以及CO<sub>2</sub>催化加氢等;其中,电催化还原法优势在于常温常压下即可实现反应,反应条件温和、操作简单,且在电还原过程中可通过控制电极及反应条件实现对产物选择性合成。

[0003] 由于甲酸、乙酸是化学工业中有用的原料,可用作燃料电池中的燃料,同时也是一种很好的储氢材料,因此在过去几年中,将二氧化碳电化学还原成甲酸、乙酸已成为一种非常有前途的研究方向。例如,与化学工业多步骤工艺相比,在将二氧化碳直接电催化还原成乙酸的过程中,该能效提高了四到五倍。由于工艺步骤的减少和高附加值化学品的形成,将二氧化碳直接电催化还原成乙酸在经济上优于简单的2e<sup>-</sup>转移反应,如CO或甲酸的生成过程。

[0004] 目前,在众多的二氧化碳还原方法中,虽能一定程度的达到碳资源再利用化,但是耗能大;而对二氧化碳电催化还原的研究又常常集中在简单的2e<sup>-</sup>转移反应上,在电催化还原二氧化碳过程中生产较长链的化学品或燃料(即>C<sub>1</sub>的产物)仍是一个具有挑战性的难题。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是要解决现有二氧化碳还原方法耗能大的问题,而提供在杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解液体系中电催化还原二氧化碳制备甲酸和乙酸的方法。

[0006] 在杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解液体系中电催化还原二氧化碳制备甲酸和乙酸的方法,具体是按以下步骤完成的:

[0007] 一、制备三元电解质溶液:将乙腈加入缓冲水溶液中,混匀得到乙腈-缓冲水溶液,然后向乙腈-缓冲水溶液中加入杂多酸阴离子的室温离子液体,混匀后得到杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解质溶液;所述缓冲水溶液的pH为3.3~4.3;所述乙腈与缓冲水溶液的体积比为3:2;所述杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解质溶液中杂多酸阴离子的浓度为1.517mmol/L~2.275mmol/L;

[0008] 二、制备乙腈-缓冲水溶液:将乙腈加入缓冲水溶液中,混匀得到乙腈-缓冲水溶液,所述缓冲水溶液的pH为3.3~4.3;所述乙腈与缓冲水溶液的体积比为3:2;

[0009] 三、电催化还原:

[0010] ①、装配:利用Nafion117阳离子交换膜将H型双室电化学电解池分离成阴极室和

阳极室,以杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解质溶液作为阴极电解液,以乙腈-缓冲水溶液作为阳极电解液,将阳极电解液和阴极电解液分别加入H型双室电化学电解池的阳极室和阴极室中,以铂片作为工作电极,参比电极为Ag/AgCl电极,对电极为Pt片(阳极);②、预电解:在-0.5V~-2V的恒定电压下对阴极电解液进行预电解,预电解0.5h~1h;③、电解:先向阴极电解液中通入CO<sub>2</sub>,至阴极电解液中CO<sub>2</sub>饱和为止,然后在-0.5V~-2V的恒定电压下电解100~140h,得到电解后阴极电解液;

[0011] 四、分离:

[0012] 利用硅胶柱对电解后阴极电解液进行层析分离,得到液相产物,然后采用间歇精馏对液相产物进行分离,得到甲酸和乙酸。

[0013] 本发明优点:

[0014] 一、本发明提供的四种杂多酸阴离子的室温离子液体,解决现有杂多酸阴离子的室温离子液体种类和数量少难题,且所用设备少,步骤简单。反应条件温和,成本较低。

[0015] 二、本发明提供的杂多酸阴离子的室温离子液体为室温离子液体,熔点 $\leq 10^{\circ}\text{C}$ 。

[0016] 三、本发明提供的杂多酸阴离子的室温离子液体表现出良好的多金属氧酸盐电化学氧化还原活性。

[0017] 四、本发明提供的杂多酸阴离子的室温离子液体用于配制电催化还原二氧化碳的阴极电解液,实现电催化还原二氧化碳生成甲酸的乙酸,且甲酸法拉第效率为20%~90%,乙酸法拉第效率为5%~70%。

## 附图说明

[0018] 图1是实施例1步骤一中杂多酸阴离子的室温离子液体的红外光谱图;

[0019] 图中2表示实施例1步骤一中杂多酸阴离子的室温离子液体在水中(pH=3.82的缓冲溶液)的循环伏安曲线;

[0020] 图中3是图2的局部放大图;

[0021] 图中4表示实施例1步骤一中杂多酸阴离子的室温离子液体在乙腈-水溶液(pH=3.82的缓冲溶液)体系中的循环伏安曲线;

[0022] 图5是图4的局部放大图;

[0023] 图6是I-V曲线,图中A表示步骤三③电解时的I-V曲线,图中B表示步骤三②预电解时的I-V曲线;

[0024] 图7是实施例1步骤三电解时阴极电解液中电催化还原CO<sub>2</sub>反应时的I-t曲线;

图8是实施例1步骤三得到的电解后阴极电解液的离子色谱图。

## 具体实施方式

[0025] 具体实施方式一:本实施方式是在杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解质体系中电催化还原二氧化碳制备甲酸和乙酸的方法,具体是按以下步骤完成的:

[0026] 一、制备三元电解质溶液:将乙腈加入缓冲水溶液中,混匀得到乙腈-缓冲水溶液,然后向乙腈-缓冲水溶液中加入杂多酸阴离子的室温离子液体,混匀后得到杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解质溶液;所述缓冲水溶液的pH为3.3~4.3;所述乙腈与缓冲水溶液的体积比为3:2;所述杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解质溶液中杂多酸阴离子的浓度为

1.517mmol/L~2.275mmol/L;

[0027] 二、制备乙腈-缓冲水溶液:将乙腈加入缓冲水溶液中,混匀得到乙腈-缓冲水溶液,所述缓冲水溶液的pH为3.3~4.3;所述乙腈与缓冲水溶液的体积比为3:2;

[0028] 三、电催化还原:

[0029] ①、装配:利用Nafion117阳离子交换膜将H型双室电化学电解池分离成阴极室和阳极室,以杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解质溶液作为阴极电解液,以乙腈-缓冲水溶液作为阳极电解液,将阳极电解液和阴极电解液分别加入H型双室电化学电解池的阳极室和阴极室中,以铜片作为工作电极,参比电极为Ag/AgCl电极,对电极为Pt片(阳极);②、预电解:在-0.5V~-2V的恒定电压下对阴极电解液进行预电解,预电解0.5h~1h;③、电解:先向阴极电解液中通入CO<sub>2</sub>,至阴极电解液中CO<sub>2</sub>饱和为止,然后在-0.5V~-2V的恒定电压下电解100~140h,得到电解后阴极电解液;

[0030] 四、分离:

[0031] 利用硅胶柱对电解后阴极电解液进行层析分离,得到液相产物,然后采用间歇蒸馏对液相产物进行分离,得到甲酸和乙酸。

[0032] 杂多酸阴离子的室温离子液体(POM-IL)是由杂多酸阴离子和有机阳离子组成的一类新型催化功能离子液体,杂多酸阴离子的室温离子液体作为一种理想的捕集封存材料,对CO<sub>2</sub>的吸收与解吸可在常压下操作,且杂多酸阴离子的室温离子液体极低的挥发性可以消除捕集封存过程中对环境的污染。同时杂多酸阴离子的室温离子液体具有较高的电导率、良好的电活性和极好的热稳定性等优点,特别是在催化反应中,杂多酸阴离子的室温离子液体表现出的催化活性高、可循环等特点。

[0033] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一的不同点是:步骤一中所述的杂多酸阴离子的室温离子液体由四正辛基溴化铵阳离子和杂多酸阴离子组成,且杂多酸阴离子的室温离子液体中四正辛基溴化铵阳离子与杂多酸阴离子的摩尔比为7:1,所述的四正辛基溴化铵阳离子化学式为[C<sub>32</sub>H<sub>68</sub>N]<sup>+</sup>,所述的杂多酸阴离子化学式为[SiW<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>]<sup>7-</sup>;

[0034] 或杂多酸阴离子的室温离子液体由十二烷基1-甲基咪唑阳离子和杂多酸阴离子组成,且杂多酸阴离子的室温离子液体中十二烷基1-甲基咪唑阳离子和杂多酸阴离子的摩尔比为4:1,所述的十二烷基1-甲基咪唑阳离子化学式为[C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>,所述的杂多酸阴离子化学式为[α-S<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]<sup>4-</sup>;

[0035] 或杂多酸阴离子的室温离子液体由十二烷基1-甲基咪唑阳离子和杂多酸阴离子组成,且杂多酸阴离子的室温离子液体中十二烷基1-甲基咪唑阳离子和杂多酸阴离子的摩尔比为4:1,所述的十二烷基1-甲基咪唑阳离子化学式为[C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>,所述的杂多酸阴离子化学式为[α-S<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]<sup>4-</sup>;

[0036] 或杂多酸阴离子的室温离子液体由四正辛基溴化铵阳离子和杂多酸阴离子组成,且基于杂多酸阴离子的室温离子液体中四正辛基溴化铵阳离子和杂多酸阴离子的摩尔比为5:1,所述的四正辛基溴化铵阳离子化学式为[C<sub>32</sub>H<sub>68</sub>N]<sup>+</sup>,所述的杂多酸阴离子化学式为[α-SiMn<sup>III</sup>W<sub>11</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>39</sub>]<sup>5-</sup>。

[0037] 其他与具体实施方式一相同。

[0038] 现有杂多酸阴离子的室温离子液体的种类和数量少,本实施方式在现有杂多酸阴离子的室温离子液体的基础上,制备出四种基于杂多酸阴离子的室温离子液体,并将杂多



酸阴离子的室温离子液体步应用于电催化还原二氧化碳制备 $\geq C1$ 的液相产物。在杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解质溶液组成的三元电解质中,将商业铂片作为工作电极,对 $CO_2$ 进行电催化还原,反应获得甲酸和乙酸,以此达到二氧化碳的资源化利用的目的,有效缓解二氧化碳带来的环境压力。

[0039] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一或二之一不同点是:当步骤一中所述的杂多酸阴离子的室温离子液体由四正辛基溴化铵阳离子和杂多酸阴离子组成时,具体是按以下步骤制备的:

[0040] 一、制备多金属氧酸盐:

[0041] ①、将 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 溶解于去离子水中,在搅拌条件下加入 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ,然后加入浓度为 $6mol/L$ 的 $HCl$ 溶液,再继续搅拌反应 $10min$ ,玻璃砂过滤,将滤液在温度为 $4^\circ C$ 下静置 $2d \sim 3d$ ,析出白色晶体,玻璃砂过滤,常温下干燥 $1d \sim 2d$ ,得到中间产物;所述 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 的质量与去离子水的体积比为 $60g:500mL$ ;所述 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 与 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 的质量比为 $60:362$ ;所述浓度为 $6mol/L$ 的 $HCl$ 溶液与去离子水的体积比为 $200:500$ ;

[0042] ②、将 $NaVO_3$ 溶解于温度为 $85^\circ C$ 的热水中,随后冷却至 $20^\circ C$ ,在冷却过程中加入浓度为 $6mol/L$ 的 $HCl$ 溶液,将 $pH$ 调至 $<1.5$ ,搅拌 $15min$ ,再加入中间产物,搅拌 $15min$ ,加入 $KCl$ ,搅拌后,加入甲醇,析出橘红色晶体,玻璃砂过滤,室温下干燥 $12 \sim 24h$ ,得粗产物;所述 $NaVO_3$ 的质量与温度为 $85^\circ C$ 的热水的体积比为 $6.4g:900mL$ ;所述 $NaVO_3$ 与中间产物的质量比 $6.4:48$ ;所述 $NaVO_3$ 与 $KCl$ 的质量比 $6.4:60$ ;所述 $NaVO_3$ 的质量与甲醇的体积比为 $6.4g:900mL$ ;

[0043] ③、将浓度为 $0.03mol/L$ 的盐酸与甲醇混合,得到混合溶液,然后升温至 $55^\circ C$ ,加入粗产物,粗产物完全溶解后以降温速率为 $2^\circ C/min \sim 3^\circ C/min$ 冷却至 $4^\circ C$ ,在温度为 $4^\circ C$ 下静置重结晶 $6h$ ,得到多金属氧酸盐,所述多金属氧酸盐为含有 $[SiW_9V_3O_{40}]^{7-}$ 阴离子的多金属氧酸盐 $K_6H[SiW_9V_3O_{40}] \cdot 3H_2O$ ;所述浓度为 $0.03mol/L$ 的盐酸与甲醇的体积比为 $100:50$ ;所述粗产物的质量与混合溶液的体积比为 $30g:150$ ;

[0044] 二、制备四正辛基溴化铵溶液:将四正辛基溴化铵溶于乙醇中,得到四正辛基溴化铵溶液,所述的四正辛基溴化铵溶液中四正辛基溴化铵的质量与乙醇的体积比为 $3.85g:4mL$ ;

[0045] 三、混合:将多金属氧酸盐溶解于去离子水中,然后将四正辛基溴化铵溶液逐滴加入,静置 $1d \sim 2d$ ,得到樱桃红熔融状态的离子液体,即为基于杂多酸阴离子的室温离子液体,所述多金属氧酸盐的质量与去离子水的体积比为 $2.781g:20mL$ ;所述的基于杂多酸阴离子的室温离子液体中 $[C_{32}H_{68}N]^+$ 与 $[SiW_9V_3O_{40}]^{7-}$ 的摩尔比为 $7:1$ 。

[0046] 其他与具体实施方式一或二相同。

[0047] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式三的不同点是:步骤一①中所述浓度为 $6mol/L$ 的 $HCl$ 溶液的加入速度为 $100mL/min \sim 200mL/min$ 。其他与具体实施方式三相同。

[0048] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一或二之一不同点是:当步骤一中所述的杂多酸阴离子的室温离子液体由十二烷基-1-甲基咪唑阳离子和杂多酸阴离子组成时,具体是按以下步骤制备的:

[0049] 一、制备含 $[\alpha-S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$ 阴离子的混合有机溶液:将钼酸钠溶解于去离子水中,在搅拌条件下逐滴加入浓度为 $18mol/L$ 的浓硫酸,冷却至室温后加入乙腈,然后冷凝回流反

应1h~2h,转移至分液漏斗静置分层,收集上层溶液,即含 $[\alpha-S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$ 阴离子的混合有机溶液;所述钼酸钠的质量与去离子水的体积比为6.23g:20mL;所述钼酸钠的质量与浓度为18mol/L的浓硫酸的体积比为6.23g:4.96mL;所述钼酸钠的质量与乙腈的体积比为6.23g:100mL;

[0050] 二、制备十二烷基1-甲基咪唑碘溶液:将1-甲基咪唑和1-碘十二烷加入溶剂中,然后在水热合成反应釜中温度为100℃下恒温水浴12h,得到淡黄色的溶液,蒸馏浓缩除去淡黄色的溶液中溶剂,即得到十二烷基1-甲基咪唑碘溶液,所述的十二烷基1-甲基咪唑碘化学式为 $C_{16}H_{31}IN_2$ ;所述的十二烷基1-甲基咪唑碘溶液中的十二烷基1-甲基咪唑阳离子的浓度为0.75mol/L~1.5mol/L,其中所述的十二烷基1-甲基咪唑阳离子化学式为 $[C_{16}H_{31}N_2]^+$ ,所述1-甲基咪唑与1-碘十二烷的质量比为1.23165:4.44345;所述1-甲基咪唑的质量与溶剂的体积比为1.23165g:30mL;

[0051] 三、混合:室温下向含 $[\alpha-S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$ 阴离子的混合有机溶液中逐滴加入十二烷基1-甲基咪唑碘溶液,静置1~2天,得到蓝黑色的固溶体状的离子液体,即为基于杂多酸阴离子的室温离子液体,所述的基于杂多酸阴离子的室温离子液体中 $[C_{16}H_{31}N_2]^+$ 和 $[\alpha-S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$ 的摩尔比为4:1。

[0052] 其他与具体实施方式一或二相同。

[0053] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式五的不同点是:步骤二中所述溶剂为丙酮。其他与具体实施方式五相同。

[0054] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式一或二之一不同点是:当步骤一中所述的杂多酸阴离子的室温离子液体由十二烷基1-甲基咪唑阳离子和杂多酸阴离子组成时,具体是按以下步骤制备的:

[0055] 一、制备含 $[\alpha-S_2W_{18}O_{62}]^{4-}$ 阴离子的混合有机溶液:将钨酸钠溶解于去离子水中,然后加入 $CH_3CN$ ,再在搅拌条件下逐滴加入浓度为18mol/L的浓硫酸,搅拌混匀后置于温度为70℃水浴中恒温搅拌13d~15d,然后冷却至室温,再加入乙腈,转移至分液漏斗,静置分层,下层除去,收集上层石灰绿溶液,即含 $[\alpha-S_2W_{18}O_{62}]^{4-}$ 阴离子的混合有机溶液;所述钨酸钠的质量与去离子水的体积比为11.25g:335mL;所述钨酸钠的质量与 $CH_3CN$ 的体积比为11.25g:275mL;所述钨酸钠的质量与浓度为18mol/L的浓硫酸的体积比为11.25g:75mL;

[0056] 二、制备十二烷基1-甲基咪唑碘溶液:将1-甲基咪唑和1-碘十二烷加入溶剂中,然后在水热合成反应釜中温度为100℃下恒温水浴12h,得到淡黄色的溶液,蒸馏浓缩除去淡黄色的溶液中溶剂,即得到十二烷基1-甲基咪唑碘溶液,所述的十二烷基1-甲基咪唑碘化学式为 $C_{16}H_{31}IN_2$ ;所述的十二烷基1-甲基咪唑碘溶液中的十二烷基1-甲基咪唑阳离子的浓度为0.75mol/L~1.5mol/L,其中所述的十二烷基1-甲基咪唑阳离子化学式为 $[C_{16}H_{31}N_2]^+$ ,所述1-甲基咪唑与1-碘十二烷的质量比为1.23165:4.44345;所述1-甲基咪唑的质量与溶剂的体积比为1.23165g:30mL;

[0057] 三、混合:室温下向含 $[\alpha-S_2W_{18}O_{62}]^{4-}$ 阴离子的混合有机溶液中逐滴加入十二烷基1-甲基咪唑碘溶液,静置1d~2d,得到蓝黑色的固溶体状的离子液体,即为基于杂多酸阴离子的室温离子液体,所述的基于杂多酸阴离子的室温离子液体中 $[C_{16}H_{31}N_2]^+$ 和 $[\alpha-S_2W_{18}O_{62}]^{4-}$ 的摩尔比为4:1。

[0058] 其他与具体实施方式一或二相同。

[0059] 具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式七的不同点是：步骤二中所述溶剂为丙酮。其他与具体实施方式七相同。

[0060] 具体实施方式九：本实施方式与具体实施方式一或二之一不同点是：当步骤一中所述的杂多酸阴离子的室温离子液体由四正辛基溴化铵阳离子和杂多酸阴离子组成时，具体是按以下步骤制备的：

[0061] 一、制备多金属氧酸盐：

[0062] (1)、制备中间产物：①、将硅酸钠溶解于去离子水中，震荡混匀得到硅酸钠溶液；所述硅酸钠的质量与去离子水的体积比为1.1g:10mL；②、将钨酸钠溶解于沸水中，然后加入浓度为4mol/L的盐酸溶液，震荡混匀，得到含钨酸钠的溶液；所述钨酸钠的质量与沸水的体积比为18.2g:30mL；所述钨酸钠的质量与浓度为4mol/L的盐酸溶液的体积比为 18.2g:16.5mL；所述浓度为4mol/L的盐酸溶液的加入速率为0.5mL/min~0.6mL/min；③、向含钨酸钠的溶液中加入硅酸钠溶液，然后加入浓度为4mol/L的盐酸溶液，将pH值调至5~6，沸腾1h，再冷却至室温，过滤得到滤液，向滤液中加入固体KCl，震荡混匀，用玻璃砂漏过滤，得白色固体，用浓度为1mol/L的KCl溶液清洗两次，再用去离子水清洗，烘干，得到中间产物；所述含钨酸钠的溶液与硅酸钠溶液的体积比为30:10；

[0063] (2) 制备 $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ 溶液：将 $K_8[SiW_{11}O_{39}] \cdot 13H_2O$ 溶解于去离子水中，在溶解过程搅拌并加热至90~95℃，得到 $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ 溶液；所述 $K_8[SiW_{11}O_{39}] \cdot 13H_2O$ 的质量与去离子水的体积比为20:40；

[0064] (3) 制备 $KMnO_4$ 溶液：将浓度为6.0mol/L的盐酸与去离子水混合，得到稀盐酸溶液，然后将 $KMnO_4$ 溶解于稀盐酸溶液中，得到 $KMnO_4$ 溶液；所述浓度为6.0mol/L的盐酸与去离子水的体积比为1.8:20；所述 $KMnO_4$ 的质量与稀盐酸溶液的体积比为 0.196g:21.8mL；

[0065] (4) 将 $Mn(CH_3COO)_2$ 溶液：将 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 溶解于去离子水中，得到  $Mn(CH_3COO)_2$ 溶液；所述 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 的质量与去离子水的体积比为 1.22g:20mL；

[0066] (5) 将步骤一(4)得到的 $Mn(CH_3COO)_2$ 溶液和步骤一(3)得到的 $KMnO_4$ 溶液逐滴加入步骤一(2)得到的 $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ 溶液中，混匀后在温度为90~95℃下保温30min，冷却至室温后，过滤分离棕色固体，将滤液浓缩至原体积的1/8~1/7，置于冰浴中3h~4h，得到粉红色固体；所述 $Mn(CH_3COO)_2$ 溶液与 $KMnO_4$ 溶液的体积比为20:21.8；所述  $Mn(CH_3COO)_2$ 溶液与 $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ 溶液的体积比为20:40；

[0067] (6) 重结晶：将粉红色固体溶解于温度为70℃的去离子水中进行该固体的重结晶，过滤除去不溶性棕色固体，将紫色滤液置于冰浴中2h~3h，过滤分离固体，并在真空下干燥得到多金属氧酸盐，所述多金属氧酸盐为 $K_5[SiW_{11}Mn^{III}(H_2O)O_{39}] \cdot 9H_2O$ ；所述粉红色固体的质量与温度为70℃的去离子水的体积比为17g:10mL；

[0068] 二、制备四正辛基溴化铵溶液：将四正辛基溴化铵溶于乙醇中，得到四正辛基溴化铵溶液，所述的四正辛基溴化铵溶液中四正辛基溴化铵的质量与乙醇的体积比为 2.625g:4mL；

[0069] 三、混合：将 $K_5[SiW_{11}Mn^{III}(H_2O)O_{39}] \cdot 9H_2O$ 溶解于去离子水中，逐滴滴加四正辛基溴化铵溶液，静置1d~2d，得到杂多酸阴离子的室温离子液体，所述的四正辛基溴化铵溶液中阳离子 $[C_{32}H_{68}N]^+$ 与 $[\alpha-SiMn^{III}W_{11}(H_2O)O_{39}]^{5-}$ 阴离子摩尔比为5:1；所述  $K_5[SiW_{11}Mn^{III}(H_2O)O_{39}] \cdot 9H_2O$ 的质量与去离子水的体积比为3g:20mL。

[0070] 其他与具体实施方式一或二相同。

[0071] 本发明内容不仅限于上述各实施方式的内容,其中一个或几个具体实施方式的组合同样也可以实现发明的目的。

[0072] 采用下述试验验证本发明效果

[0073] 实施例1:在杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解液体系中电催化还原二氧化碳制备甲酸和乙酸的方法,具体是按以下步骤完成的:

[0074] 一、制备三元电解质溶液:将乙腈加入缓冲水溶液中,混匀得到乙腈-缓冲水溶液,然后向乙腈-缓冲水溶液中加入杂多酸阴离子的室温离子液体,混匀后得到杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解质溶液;所述缓冲水溶液的pH为3.82;所述乙腈与缓冲水溶液的体积比为3:2;所述杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解质溶液中杂多酸阴离子的浓度为 2.124mmol/L;

[0075] 二、制备乙腈-缓冲水溶液:将乙腈加入缓冲水溶液中,混匀得到乙腈-缓冲水溶液,所述缓冲水溶液的pH为3.82;所述乙腈与缓冲水溶液的体积比为3:2;

[0076] 三、电催化还原:

[0077] ①、装配:利用Nafion117阳离子交换膜将H型双室电化学电解池分离成阴极室和阳极室,以杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解质溶液作为阴极电解液,以乙腈-缓冲水溶液作为阳极电解液,将阳极电解液和阴极电解液分别加入H型双室电化学电解池的阳极室和阴极室中,以铂片作为工作电极,参比电极为Ag/AgCl电极,对电极为Pt片(阳极);②、预电解:在-1.8V的恒定电压下对阴极电解液进行预电解,预电解30min;③、电解:先向阴极电解液中通入CO<sub>2</sub>,至阴极电解液中CO<sub>2</sub>饱和为止,然后在-1.8V的恒定电压下电解120h,得到电解后阴极电解液;

[0078] 四、分离:

[0079] 利用硅胶柱对电解后阴极电解液进行层析分离,得到液相产物,然后采用间歇精馏对液相产物进行分离,得到甲酸和乙酸。

[0080] 步骤一中所述的杂多酸阴离子的室温离子液体由四正辛基溴化铵阳离子和杂多酸阴离子组成时,具体是按以下步骤制备的:

[0081] (1)、制备多金属氧酸盐:

[0082] ①、将Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O溶解于去离子水中,在搅拌条件下加入Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O,然后加入浓度为6mol/L的HCl溶液,再继续搅拌反应10min,玻璃砂过滤,将滤液在温度为4℃下静置2d~3d,析出白色晶体,玻璃砂过滤,常温下干燥1d~2d,得到中间产物;所述Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O的质量与去离子水的体积比为60g:500mL;所述Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O与Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O的质量比为60:362;所述浓度为6mol/L的HCl溶液与去离子水的体积比为200:500;所述浓度为6mol/L的HCl溶液的加入速度为150mL/min;

[0083] ②、将NaVO<sub>3</sub>溶解于温度为85℃的热水中,随后冷却至20℃,在冷却过程中加入浓度为6mol/L的HCl溶液,将pH调至<1.5,搅拌15min,再加入中间产物,搅拌15min,加入KCl,搅拌后,加入甲醇,析出橘红色晶体,玻璃砂过滤,室温下干燥12~24h,得粗产物;所述NaVO<sub>3</sub>的质量与温度为85℃的热水的体积比为6.4g:900mL;所述NaVO<sub>3</sub>与中间产物的质量比6.4:48;所述NaVO<sub>3</sub>与KCl的质量比6.4:60;所述NaVO<sub>3</sub>的质量与甲醇的体积比为6.4g:900mL;

[0084] ③、将浓度为0.03mol/L的盐酸与甲醇混合,得到混合溶液,然后升温至55℃,加入粗产物,粗产物完全溶解后以降温速率为2℃/min~3℃/min冷却至4℃,在温度为4℃下静

置重结晶6h,得到多金属氧酸盐,所述多金属氧酸盐为含有 $[\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]^{7-}$ 阴离子的多金属氧酸盐 $\text{K}_6\text{H}[\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;所述浓度为 $0.03\text{mol/L}$ 的盐酸与甲醇的体积比为100:50;所述粗产物的质量与混合溶液的体积比为30g:150;

[0085] (2)、制备四正辛基溴化铵溶液:将四正辛基溴化铵溶于乙醇中,得到四正辛基溴化铵溶液,所述的四正辛基溴化铵溶液中四正辛基溴化铵的质量与乙醇的体积比为3.85g:4mL;

[0086] (3)、混合:将多金属氧酸盐溶解于去离子水中,然后将四正辛基溴化铵溶液逐滴加入,静置1d~2d,得到樱桃红熔融状态的离子液体,即为基于杂多酸阴离子的室温离子液体,所述多金属氧酸盐的质量与去离子水的体积比为2.781g:20mL;所述的基于杂多酸阴离子的室温离子液体中 $[\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{N}]^+$ 与 $[\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]^{7-}$ 的摩尔比为7:1。

[0087] 采用红外光谱仪对实施例1步骤一中杂多酸阴离子的室温离子液体进行检测,检测结果如图1所示,图1是实施例1步骤一中杂多酸阴离子的室温离子液体的红外光谱图,通过图1可以看出实施例1步骤一中杂多酸阴离子的室温离子液体由杂多酸阴离子和四正辛基溴化铵阳离子组成,纯度高,不含任何杂质。

[0088] 分别以水、乙腈-水作为介质,检测实施例1步骤一中杂多酸阴离子的室温离子液体在水中和乙腈-水溶液体系中的循环伏安曲线,如图2至5所示,图中2表示实施例1步骤一中杂多酸阴离子的室温离子液体在水中( $\text{pH}=3.82$ 的缓冲溶液)的循环伏安曲线,图中3是图2的局部放大图;图中4表示实施例1步骤一中杂多酸阴离子的室温离子液体在乙腈-水溶液( $\text{pH}=3.82$ 的缓冲溶液)体系中的循环伏安曲线,图5是图4的局部放大图;通过图2和3可以看出实施例1步骤一中杂多酸阴离子的室温离子液体在水中和乙腈-水溶液体系中能够溶解电离,并保持良好的阴离子电化学活性。

[0089] 在杂多酸阴离子-乙腈-水三元电解质溶液中电催化还原 $\text{CO}_2$ 反应时的I-V曲线,如图6,图6是I-V曲线,图中A表示步骤三③电解时的I-V曲线,图中B表示步骤三②预电解时的I-V曲线;由图6可以看出与预电解相比,通入 $\text{CO}_2$ 至饱后电解时还原电位和电流的变化,确证了二氧化碳在铜片电极上发生作用。

[0090] 图7是步骤三电解时阴极电解液中电催化还原 $\text{CO}_2$ 反应时的I-t曲线,由图7可知,反应电催化还原过程中电流随时间的变化。

[0091] 图8是步骤三得到的电解后阴极电解液的离子色谱图;对电解后阴极电解液进行定量分析,可知电解后阴极电解液中甲酸的浓度为 $1.0828\text{mg/L}$ ,乙酸的浓度为 $0.3172\text{mg/L}$ ;通过计算甲酸的法拉第效率为22.12%,乙酸的法拉第效率为9.93%;所以杂多酸阴离子的室温离子液体在电催化还原二氧化碳起到催化作用,可用于工业催化还原二氧化碳制备化学品和燃料。

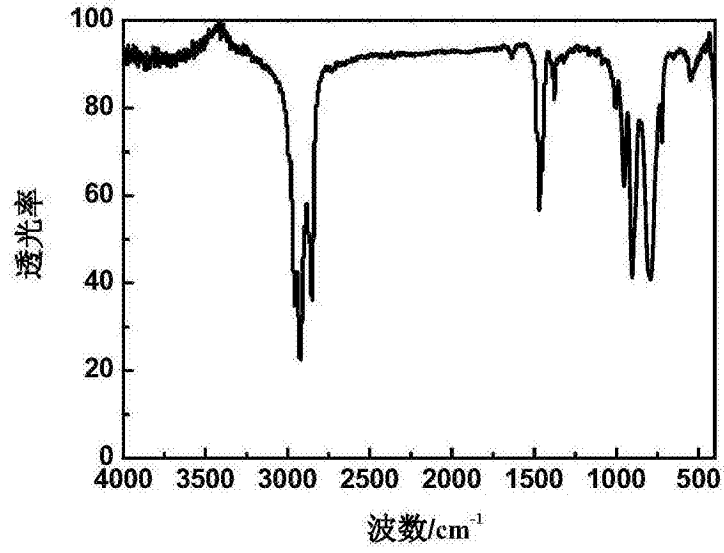


图1

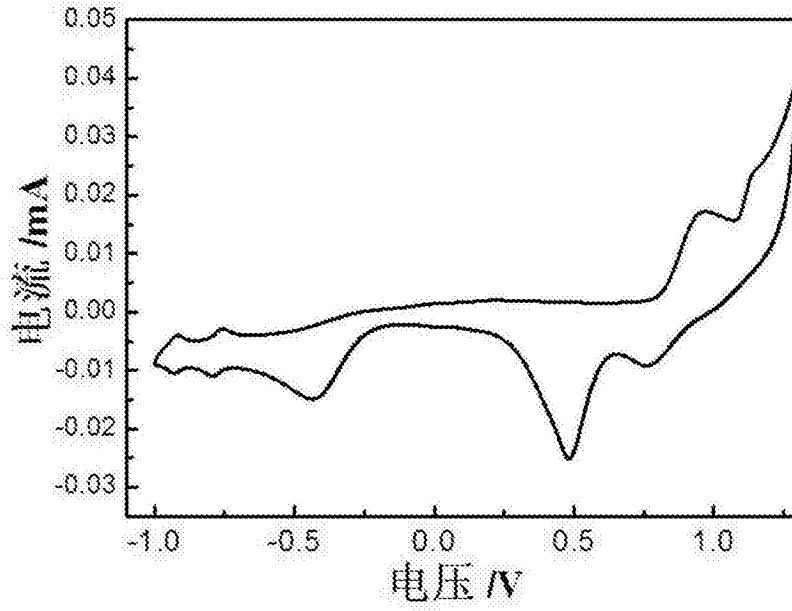


图2

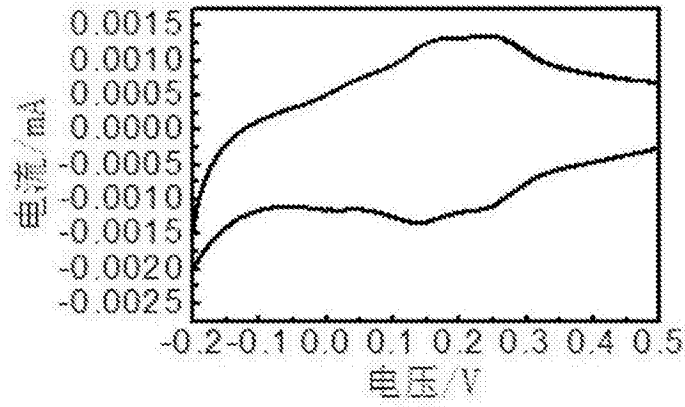


图3

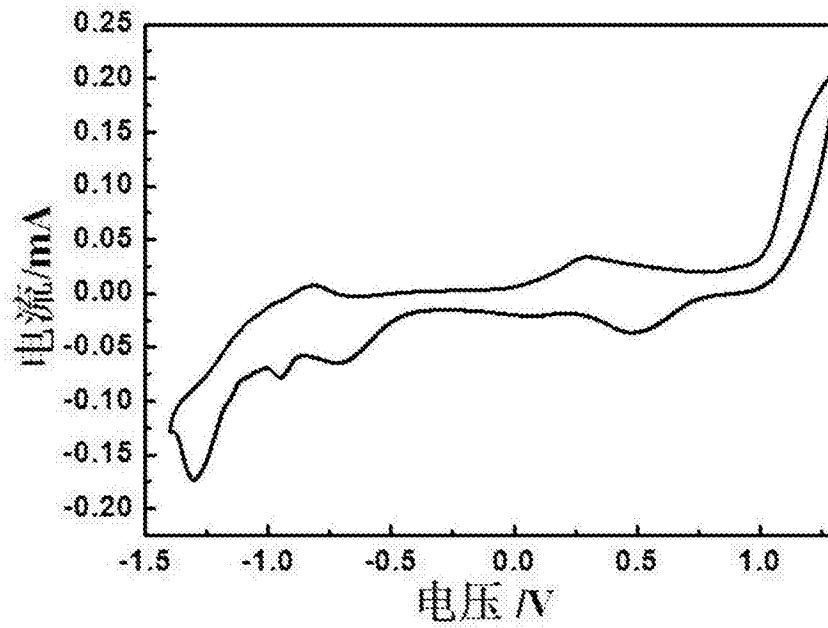


图4

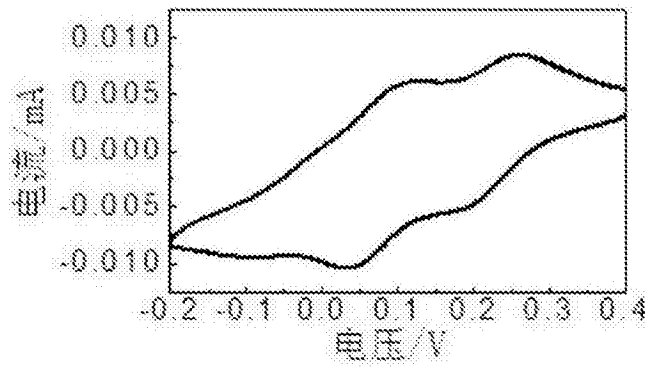


图5

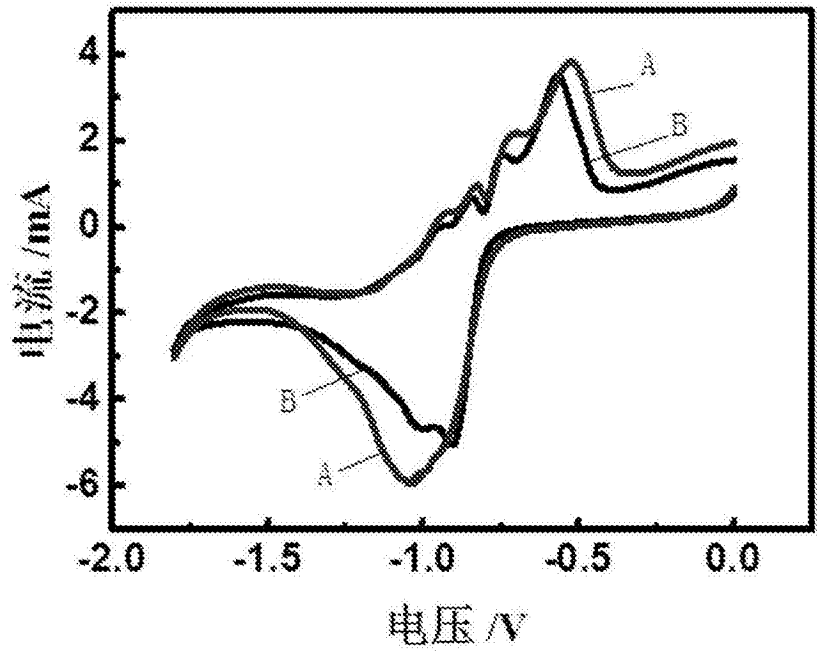


图6

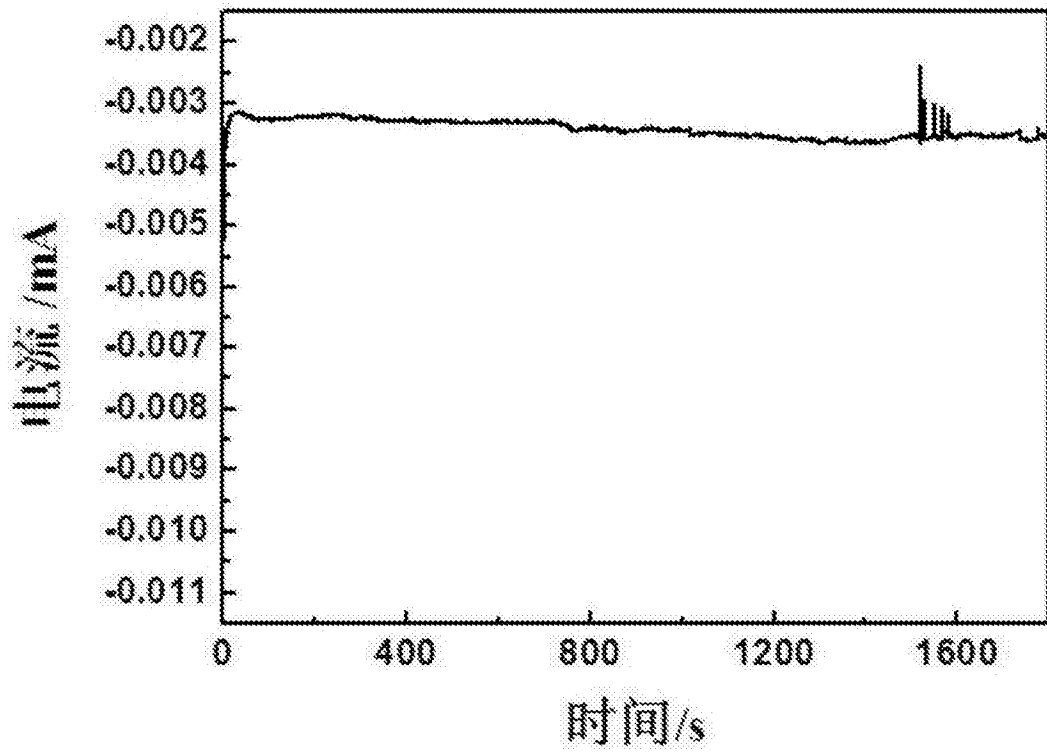


图7



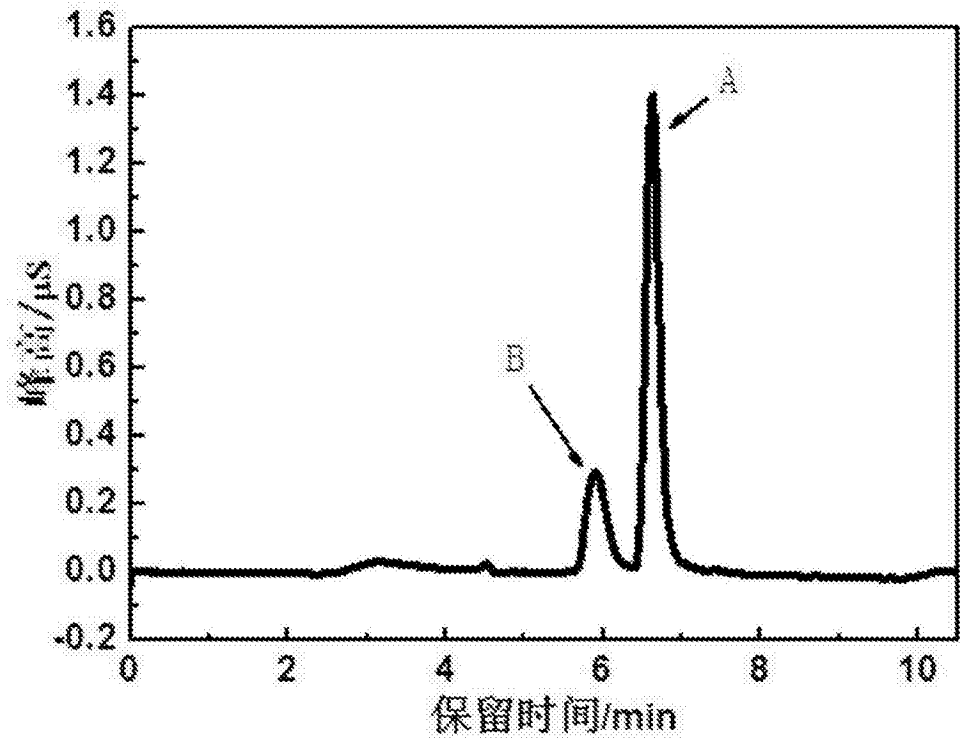


图8