(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102971451 B
(45)授权公告日 2016.09.14

(21)申请号 201180033161.5

(22)申请日 2011.07.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 102971451 A

(43)申请公布日 2013.03.13

(30)优先权数据
12/830,338 2010.07.04 US
PCT/US2011/030098 2011.03.25 US
61/484,072 2011.05.09 US
13/174,365 2011.06.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.01.04

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2011/042809 2011.07.01

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/006240 EN 2012.01.12

(73)专利权人 二氧化碳材料公司
地址 美国伊利诺斯州

(72)发明人 理查德·I·马塞勒

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 王铁军

(51)Int.Cl.
C25B 3/04(2006.01)
B01J 31/02(2006.01)
G01N 33/00(2006.01)
C25B 1/00(2006.01)
C25B 3/00(2006.01)
H01M 4/90(2006.01)
H01M 4/92(2006.01)
H01M 4/86(2006.01)

(56)对比文件
US 4968393 A,1990.11.06,说明书第1栏第5-11行.第3栏第15-58行,第5栏第1-10行.
US 4968393 A,1990.11.06,说明书第1栏第5-11行.第3栏第15-58行,第5栏第1-10行.
WO 2008110830 A1,2008.09.18,说明书第6栏第24行至第7栏第7行,第14栏第6-10行.
CN 1599106 A,2005.03.23,全文.
CN 101682042 A,2010.03.24,全文.

审查员 张芳

权利要求书2页 说明书23页 附图24页

(54)发明名称

催化剂混合物

(57)摘要

可以使用包含至少一种催化活性元素与一种助催化剂的催化剂,来提高化学反应的速率或降低化学反应的超电势。助催化剂可以同时用作导向剂分子,抑制不想要的反应并因此提高向想要的反应的选择性。这些催化剂可以用于多种化学反应,特别包括CO_2或甲酸的电化学转化。催化剂也可以抑制H_2的析出,允许在低于RHE的电势的电化学池操作。还公开了使用该催化剂的化学方法和装置,包括生产CO、OH^-、HCO^-、H_2CO、$(HCO_2)^-$、H_2CO_2、CH_3OH、CH_4、C_2H_4、CH_3CH_2OH、CH_3COO^-、CH_3COOH、C_2H_6、O_2、H_2、$(COOH)_2$或$(COO^-)_2$的方法,以及具体的装置,即CO_2传感器。

CN 102971451 B

1.一种电化学池，所述电化学池具有流体相，所述流体相包含含有阳离子的析氢抑制剂，所述阳离子具有至少一个选自铵和鏻的正性基团，所述阳离子还具有至少一个选自-OR、-COR、-COOR、-NRR、-PRR、-SR和-X的极性基团，其中每个R可以独立地为H，或直链、支链或环状C_1-C_4脂族基团，-COOR不是羧酸，且-X是卤素。

2.根据权利要求1所述的电化学池，其中，所述阳离子包含季铵基和至少一个卤素或羟基基团，并且所述阳离子进一步不包含羧酸或离子化羧酸基团。

3.根据权利要求1所述的电化学池，其中，所述阳离子是胆碱、或$R_1R_2R_3N^+(CH_2)_nY$形式的胆碱衍生物，其中n＝1-4，R_1、R_2和R_3独立地选自脂族C_1-C_4基团、$-CH_2OH$、$-CH_2CH_2OH$、$-CH_2CH_2CH_2OH$和$-CH_2CHOHCH_3$，且Y选自羟基和卤素。

4.根据权利要求1、2和3中任一项所述的电化学池，其中，反应物或反应产物的至少一种包括以下各项中的至少一项：CO_2、CO、CO_3^{2-}、HCO_3^-、HCO^-、H_2CO、$(HCO_2)^-$、H_2CO_2、CH_3OH、CH_4、C_2H_4、CH_3CH_2OH、CH_3COO^-、CH_3COOH、C_2H_6、$(COOH)_2$、$(COO^-)_2$。

5.根据权利要求1、2、和3中任一项所述的电化学池，其中，所述电化学池是燃料电池或传感器或二氧化碳转化用池。

6.根据权利要求1、2和3中任一项所述的电化学池，所述池还包含至少一种催化活性元素，其中所述催化活性元素包括以下化学元素中的至少一种：V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au、Hg、Al、Si、C、In、Tl、Pb、Bi、Sb、Te、U、Sm、Tb、La、Ce和Nd。

7.根据权利要求1、2和3中任一项所述的电化学池，其中，所述流体相在与负电极接触的水溶液中包含所述含有阳离子的析氢抑制剂。

8.一种在相对于可逆氢电极(RHE)为负的电势下操作电化学池的方法，所述方法包括：

提供具有流体相和与所述流体相接触的负电极的电化学池，

在所述流体相中提供含有阳离子的析氢抑制剂，所述阳离子包含至少一个带正电的基团和至少一个用于表面附着的基团，其中，所述至少一个用于表面附着的基团选自-OR、-COR、-COOR、-NRR、-PRR、-SR和-X，其中每个R可以独立地为H，或直链、支链或环状C_1-C_4脂族基团，-COOR不是羧酸，且-X是卤素，以及

在相对于RHE为负的电势下操作带有所述负电极的所述电化学池。

9.根据权利要求8所述的方法，其中，所述至少一个带正电的基团包括铵基或鏻基。

10.根据权利要求9所述的方法，其中，所述铵基是季铵基。

11.根据权利要求8-10中任一项所述的方法，其中，所述包含所述含有阳离子的析氢抑制剂的流体相是与所述负电极接触的水溶液。

12.根据权利要求8所述的方法，所述方法还包括：

提供具有流体相和负电极的电化学池，所述流体相包含水；

在所述流体相中提供含有阳离子的析氢抑制剂，所述阳离子具有选自铵和鏻的正性基团，所述阳离子还具有至少一个选自-OR、-COR、-COOR、-NRR、-PRR、-SR和-X的极性基团，其中每个R可以独立地为H，或直链、支链或环状C_1-C_4脂族基团，-COOR不是羧酸，且-X是卤素；以及

在相对于可逆氢电极(RHE)为负的电势下操作带有所述负电极的所述电化学池，从而

抑制从存在于所述电化学池中的水中析出氢气。

13.根据权利要求12所述的方法，其中，所述电化学池具有流体相，所述流体相包含含有阳离子的析氢抑制剂，所述阳离子具有至少一个季铵基，所述阳离子还具有至少一个卤素或羟基基团，并且不具有羧酸或离子化羧酸基团。

14.根据权利要求12和13中任一项所述的方法，其中，所述包含所述含有阳离子的析氢抑制剂的流体相是与所述负电极接触的水溶液。

15.一种电化学池，所述电化学池包含催化活性元素和助催化剂混合物，其中，添加所述助催化剂提高想要的反应的速率或收率，而同时降低不想要的反应的速率或收率，且其中，所述助催化剂包含阳离子，所述阳离子具有至少一个选自铵和鏻的正性基团，所述阳离子还具有至少一个选自-OR、-COR、-COOR、-NRR、-PRR、-SR和-X的极性基团，其中每个R可以独立地为H，或直链、支链或环状C_1-C_4脂族基团，-COOR不是羧酸，且-X是卤素。

16.根据权利要求15所述的电化学池，其中，所述催化活性元素包括以下化学元素中的至少一种：V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au、Hg、Al、Si、C、In、Tl、Pb、Bi、Sb、Te、U、Sm、Tb、La、Ce和Nd，

和/或其中所述不想要的反应是氢气的析出，

和或其中所述助催化剂包含胆碱阳离子或$R_1R_2R_3N^+(CH_2)_nY$形式的胆碱阳离子衍生物，其中n＝1-4，且R_1、R_2和R_3独立地选自脂族C_1-C_4基团、$-CH_2OH$、$-CH_2CH_2OH$、$-CH_2CH_2CH_2OH$和$-CH_2CHOHCH_3$，且Y选自羟基和卤素。

17.一种催化剂混合物，所述催化剂混合物包含催化活性元素和助催化剂，其中，所述助催化剂还起导向剂分子或导向剂离子的作用，且其中所述助催化剂导向剂分子或导向剂离子包括含有至少一个带正电的基团和至少一个用于表面附着的基团的分子或离子，其中所述至少一个用于表面附着的基团选自-OR、-COR、-COOR、-NRR、-PRR、-SR和-X，其中每个R可以独立地为H，或直链、支链或环状C_1-C_4脂族基团，-COOR不是羧酸，且-X是卤素。

18.根据权利要求17所述的催化剂混合物，其中，所述催化活性元素包括以下化学元素中的至少一种：V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au、Hg、Al、Si、C、In、Tl、Pb、Bi、Sb、Te、U、Sm、Tb、La、Ce和Nd。

19.根据权利要求17所述的催化剂混合物，其中，所述至少一个带正电的基团包括铵基和鏻基中的一种。

20.根据权利要求19所述的催化剂混合物，其中，所述铵基是季铵基。

催化剂混合物

[0001] 政府利益声明

[0002] 本发明是至少部分根据能源部拨款DE-SC0004453在美国政府支持下完成的。美国政府在本发明中具有某些权利。

[0003] 相关申请的交叉引用

[0004] 本申请涉及在2011年6月30日提交的标题为“新型催化剂混合物(Novel Catalyst Mixtures)”的美国非临时专利申请序列号13/174,365并且要求来自其的优先权。本申请也涉及在2011年5月9日提交的标题为“新型催化剂混合物(Novel Catalyst Mixtures)”的美国临时专利申请序列号61/484,072、在2010年7月4日提交的标题为“新型催化剂混合物(Novel Catalyst Mixtures)”的美国非临时专利申请序列号12/830,338、以及在2011年3月25日提交的标题为“新型催化剂混合物(Novel Catalyst Mixtures)”的国际专利申请号PCT/US2011/030098,并且要求来自它们的优先权。′365、′072、′338和′098申请中的每个通过引用以其全部内容结合在此。

发明领域

[0005] 本发明的领域是电化学池和电化学。本发明的电化学池添加剂和方法可应用于,例如,甲酸燃料电池、二氧化碳转化装置或用于监测二氧化碳的传感器。

[0006] 发明背景

[0007] 当前对降低来自工业设施的二氧化碳(CO_2)排放存在需要。这些年来,对于CO_2到有用产物的转化提出了大量的电化学方法。在美国专利号3,959,094;4,240,882;4,523,981;4,545,872;4,595,465;4,608,132;4,608,133;4,609,440;4,609,441;4,609,451;4,620,906;4,668,349;4,673,473;4,711,708;4,756,807;4,818,353;5,064,733;5,284,563;5,382,332;5,457,079;5,709,789; 5,928,806;5,952,540;6,024,855;6,660,680;6,987,134(′134专利);7,157,404;7,378,561;7,479,570;美国专利申请公布号US 2008/0223727A1(′727公布);以及由Hori(电化学现状(Modern Aspects of Electrochemistry),42,89-189,2008)(“Hori综述”)、Gattrell等(电分析化学期刊(Journal of Electroanalytical Chemistry),594,1-19,2006)(“Gattrell综述”)、DuBois(电化学百科全书(Encyclopedia of Electrochemistry),7a,202-225,2006)(“DuBois综述”)综述的论文,以及Li等(应用电化学期刊(Journal of Applied Electrochemistry),36,1105-1115,2006)、Li等(应用电化学期刊,37,1107-1117,2007)、和Oloman等(ChemSusChem,1,385-391,2008)(“Li和Oloman论文”)的论文中,讨论了用于CO_2转化的方法和用于它们的催化剂。

[0008] 一般地,如图1中所示,电化学池10含有阳极50、阴极51和电解液(electrolyte)53。该装置还可以包含膜52。催化剂被放置在阳极、和或阴极上和或在电解液中以促进所需的化学反应。在操作期间,将反应物或含有反应物的溶液经过阳极反应物歧管54和阴极反应物歧管55进料到池中。然后在阳极与阴极之间施加电压,以促进电化学反应。

[0009] 当使用电化学池作为CO_2转化系统时,将包括CO_2、碳酸盐或碳酸氢盐的反应物进料

到池中。将电压施加至池，并且CO_2发生反应而形成新的化合物。Hori综述中的阴极反应的实例包括：

[0010] $CO_2+2e^-\rightarrow CO+O_2$

[0011] $2CO_2+2e^-\rightarrow CO+CO_3^{2-}$

[0012] $CO_2+H_2O+2e^-\rightarrow CO+2OH^-$

[0013] $CO_2+2H_2O+4e^-\rightarrow HCO^-+3OH^-$

[0014] $CO_2+2H_2O+2e^-\rightarrow H_2CO+2OH^-$

[0015] $CO_2+H_2O+2e^-\rightarrow (HCO_2)^-+OH^-$

[0016] $CO_2+2H_2O+2e^-\rightarrow H_2CO_2+2OH^-$

[0017] $CO_2+6H_2O+6e^-\rightarrow CH_3OH+6OH^-$

[0018] $CO_2+6H_2O+8e^-\rightarrow CH_4+8OH^-$

[0019] $2CO_2+8H_2O+12e^-\rightarrow C_2H_4+12OH^-$

[0020] $2CO_2+9H_2O+12e^-\rightarrow CH_3CH_2OH+12OH^-$

[0021] $2CO_2+6H_2O+8e^-\rightarrow CH_3COOH+8OH^-$

[0022] $2CO_2+5H_2O+8e^-\rightarrow CH_3COO^-+7OH^-$

[0023] $CO_2+10H_2O+14e^-\rightarrow C_2H_6+14OH^-$

[0024] $CO_2+2H^++2e^-\rightarrow CO+H_2O$、乙酸、草酸、草酸根(oxylate)

[0025] $CO_2+4H^++4e^-\rightarrow CH_4+O_2$

[0026] 其中e^-是电子。以上给出的实例仅为示例性的并且不意味着是所有可能的阴极反应的穷尽性列举。

[0027] 在Hori综述中提到的阳极上的反应的实例包括：

[0028] $2O^{2-}\rightarrow O_2+4e^-$

[0029] $2CO_3^{2-}\rightarrow O_2+2CO_2+4e^-$

[0030] $4OH^-\rightarrow O_2+2H_2O+4e^-$

[0031] $2H_2O\rightarrow O_2+4H^++4e^-$

[0032] 以上给出的实例仅为示例性的并且不意味着是所有可能的阳极反应的穷尽性列举。

[0033] 在之前的文献中，包含下列各项中的一种或多种的催化剂全部都显示出对于CO_2转化的活性：V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au、Hg、Al、Si、In、Sn、Tl、Pb、Bi、Sb、Te、U、Sm、Tb、La、Ce和Nd。综述包括Ma等(今日催化(Catalysis Today)，148，221-231，2009)、Hori(电化学现状(Modern Aspects of Electrochemistry)，42，89-189，2008)、Gattrell等(电分析化学期刊(Journal of Electroanalytical Chemistry)，594，1-19，2006)、DuBois(电化学百科全书(Encyclopedia of Electrochemistry)，7a，202-225，2006)和其中的参考文献。

[0034] Hori综述中的结果显示CO_2的转化仅轻微地受到溶剂影响，除非该溶剂也充当反应物。水可以如同反应物起作用，所以水中的反应不同于非水溶液中的反应。但反应在大多数非水溶剂中是相同的，并且重要地，超电势(overpotential)在水中和在非水溶剂中几乎相同。

[0035] Zhang等(ChemSusChem，2，234-238，2009)和Chu等(ChemSusChem，1，第205-209页，

2008)报道了由离子液体催化的CO_2转化。Zhao等(超临界流体期刊(The Journal of Supercritical Fluids),32,第287-291页,2004)和Yuan等(电化学学报(Electrochimica Acta)54,第2912-2915页,2009)报道了 使用离子液体作为用于CO_2电转化的溶剂和电解液,但不是共催化剂。这些文章的每一个通过引用并入。2009年11月的今日催化(Catalyst Today)第48卷,第189-410页提供了关于CO_2利用的第10届国际会议会刊。这些刊页通过引用并入。催化剂为块状材料、负载粒子、粒子的集合、小金属离子或者有机金属的形式。仍然,根据Bell(A.Bell编,基础研究需要(Basic Research Needs),用于能量的需要(Catalysis For Energy),美国能源部报告(U.S.Department Of Energy Report) PNNL17712,2008)("Bell报告"),"阻碍二氧化碳有效转化成能量携带产物的主要障碍是缺少催化剂",该催化剂具有在低超电势的足够活性和高电子转化效率。

[0036] 超电势与过程的损耗能量有关,所以需要超电势尽可能低。然而,根据Bell报告"可以获得大于50%的电子转化效率,但是以非常高的超电势为代价"。

[0037] 所述'134专利还考虑使用盐(NaCl)作为辅助"催化剂"用于气相中的CO_2还原,但盐不降低反应的超电势。

[0038] 许多催化剂的第二个缺点在于,它们还具有低的电子转化效率。对于实用的催化剂系统,超过50%的电子转化效率是适宜的。

[0039] 以上实例考虑了用于CO_2转化的应用,但本发明克服了其他系统的局限。例如一些商业CO_2传感器使用电化学反应来检测CO_2的存在。目前,这些传感器需要超过1-5瓦的功率,这对于便携式感测应用来说可能太高。

[0040] 本发明也考虑了,例如,用于制备或电化学反应甲酸的新方法。在美国专利号7,618,725;7,612,233;7,420,088;7,351,860;7,323,593;7,253,316;7,241,365;7,138,545;6,992,212;6,963,909;6,955,743;6,906,222;6,867,329;6,849,764;6,841,700;6,713,649;6,429,333;5,879,915;5,869,739;5,763,662;5,639,910;5,334,759;5,206,433;4,879,070;和4,299,891中讨论了生成甲酸的其它方法。这些方法不使用CO_2作为反应物。

[0041] 可以在例如燃料电池中使用甲酸。已经显示了,在燃料电池中甲酸的氧化反应可以被有机酸如乙酸以及被甲酸甲酯或甲醇毒化。参见,例如,Masel等,美国专利号7,618,725(用于直接液体燃料电池的低污染物甲酸燃料(Low Contaminant Formic Acid Fuel For Direct Liquid Fuel Cell))。

[0042] 本发明的另一个益处是,它可以抑制不想要的副反应,如在电化学池 中来自水的电解的氢气的生成。该析氢反应(HER)可以降低想要的反应的电子转化效率,并且在某些情况下,可能由于潜在爆炸性的氢气的积累而存在安全风险。在Monsanto美国专利号4,207,151(电氢化二聚过程改良和改良的电解液回收方法(Electrohydrodimerization Process Improvement And Improved Electrolyte Recovery Process)中,Franke等描述了通过向水溶液中加入次氮基羧酸抑制阴极表面氢的形成。一种被提到的这样的次氮基羧酸是配位剂乙二胺四乙酸(EDTA)。该专利还公开了"通过在电解介质中包含硼酸、缩合磷酸或它们的碱金属或铵盐(如三磷酸铵),在阴极氢的生成甚至更明显地被抑制"。所述工艺改善方法也公开了,为了改善用于分离想要的产物的相分配萃取效率(phase partition extraction efficiency),而向水性相中至少混合少量的季铵阳离子作为"导向盐"。"通常,仅需要足以

提供想要的加氢二聚物选择性的量(典型地,至少约75%)即可,尽管如果方便或需要,可以存在高得多的比例"。季铵盐也可以在该方法中用作传导盐,以提供池电解液的想要的电导率。这一方法的更详细的发展历史由D.E.Danly,"Monsanto电化学己二腈方法的发展与商品化(Development and Commercialization of the Monsanto Electrochemical Adiponitrile Process)",电化学协会期刊(Journal of the Electrochemical Society),1984年10月,第435C-442C页提供。这篇论文指明了,通过加入次氮基羧酸EDTA对氢的抑制是通过将Fe和Cd阳极腐蚀产物在它们能够到达阴极之前螯合而完成的。该论文陈述了,"在不存在EDTA的情况下,阴极的析氢在日操作过程中增加,达到它表现出大于10%的阴极电流效率损失的点"。

[0043] 最近,Rezaei和Taki显示了,对于在使用Pb-Sb-Sn正电极和负电极栅格的铅酸蓄电池中的析氢反应(HER),季铵硫酸氢四丁铵(TBAHS)能够增加氢超电势。(Behzad Rezaei和Mahmood Taki,"硫酸氢四丁铵作为电解液添加剂对于铅酸蓄电池的电化学行为的影响(Effects of tetrabutylammonium hydrogen sulfate as an electrolyte additive on the electrochemical behavior of lead acid battery),固态电化学期刊(J.Solid State Electrochem.)(2008)12:1663-1671)。在这种电池中,水的损耗高,因为来自正极栅格的锑能够迁移通过硫酸电解液溶液并沉积在负电极板上,在那里它减少了适于从水的电解中析氢的超电势。选择TBAHS,作为可能能 够禁受硫酸电解液的可能的电解液添加剂物质。Rezaei等类似地研究了伯、仲和叔胺的硫酸氢铵盐,以及"芳族季铵"硫酸氢1-丁基-3-甲基咪唑 鎓(BMIM HS)。结果有些矛盾,特别是对于BMIM HS。而且发现,向电池电解液中添加这些物质增加了栅格腐蚀速率。(Behzad Rezaei,Shadpour Mallakpour和Mahmood Taki,"作为电解液添加剂的离子液体在铅酸蓄电池的电化学行为上的应用(Application of ionic liquids as an electrolyte additive on the electrochemical behavior of lead acid battery)",能源期刊(J.of Power Sources),187(2009)605-612)。

[0044] Dietz等("苯甲醛类及其衍生物作为抑制剂对于铅/酸电池中析氢的影响(Influence of benzaldehydes and their derivatives as inhibitors for hydrogen evolution in lead/acid batteries)",能源期刊(Journal of Power Sources),53,第359-365页(1995))研究了取代的苯甲醛类用于抑制析氢以降低循环过程中的水消耗。

[0045] 在Lee等的研究(关于抑制锌/空气燃料电池的析氢反应的研究(Studyon Suppression of Hydrogen Evolution Reaction for Zinc/Air Fuel Cell),材料科学论坛(Materials Science Forum),第539-543卷,第1427-1430页(2007))中,发现向燃料电池的电解液中添加琥珀酸巨大地提高析氢超电势并减少氢的生成。

[0046] 一篇最近的论文提到了,作为从深低共熔溶剂Ethaline 200(氯化胆碱和乙二醇)中电沉积金属期间的副反应的从痕量水中的析氢。参见Haerens等,"氯化胆碱类离子液体类似物的电化学分解(Electrochemical decomposition of choline chloride based ionic liquid analogues)",2009绿色化学(Green Chemistry)11(9),第1357-1365页。

[0047] 最近,研究了季铵盐磷酸二氢胆碱作为可能的固态质子交换膜,用于如燃料电池和传感器的用途。参见,例如,Yoshizawa-Fujita等,"基于有机阳离子和磷酸二氢盐的新种类的质子传导离子塑性晶体(A new class of proton-conducting ionic plastic crystals based on organic cations and dihydrogen phosphate)",2007电化学通迅

(Electrochemistry Communications)9(5),第1202-1205页,以及Cahill等,“使用固体NMR对磷酸二氢胆碱中质子动力学和质子传输路径的研究(Investigation of proton dynamics and the proton transport pathway in choline dihydrogen phosphate using solid-state NMR)”,2010物理化学化学物理(Physical Chemistry Chemical Physics)12(20),第5431-5438页。

[0048] 根据上文,对于符合成本效益的用于在用途如电化学池、燃料电池和传感器中抑制不想要的反应如析氢反应而同时增强一个或多个想要的反应的速率或收率的方法,仍然存在需要。特别是对于使用不含羧酸根基团的添加剂来抑制析氢反应存在需要,因为羧酸和它们的盐阻止了想要的反应如甲酸电氧化或二氧化碳转化。

[0049] 发明概述

[0050] 一种新型催化剂混合物克服了对于催化反应的低速率、高超电势和低电子转化效率(即,选择性)的限制中的一种或多种,如在电化学池、燃料电池和蓄电池中的那些,并且克服了对于操作特定的化学传感器所需高功率的问题。同时该新型催化剂混合物能够抑制不想要的副反应,如来自水的电解的氢气的产生。该抑制是通过提高不想要的反应的超电势而实现的。所述催化剂混合物包含至少一种催化活性元素(Catalytically Active Element),和至少一种助催化剂(Helper Catalyst)。助催化剂可以包括,例如,胆碱或胆碱衍生物的盐。当所述催化活性元素和所述助催化剂组合时,化学反应的速率和/或选择性相对于在不存在所述助催化剂下观察到的速率可以提高。例如,用于二氧化碳的电化学转化的超电势可以被充分减小,并且用于CO_2转化的电流效率(即,选择性)可以被充分增大。类似地,在水中甲酸的电氧化(当在甲酸燃料电池中发生时)可以被增强,同时从水中析氢的副反应被最小化了。

[0051] 一方面,本发明包括具有流体相的电化学池,所述池包括在其结构中包含至少一个带正电的氮或磷原子的析氢抑制剂物质。所述氮可以是,例如,季铵基的一部分。氢抑制剂分子还可以具有至少一个选自以下各项组成的组的极性基团:-OR、-COR、-COOR、-NR_2、-PR_2、-SR和X,其中每个R可以独立地为H或直链、支链或环状C_1-C_4脂族基团,-COOR不是羧酸,且X是卤素(halide),如氯或氟。特别地,所述一个或多个极性基团可以包括至少一个羟基和至少一个卤素原子,但是这些分子应优选不含 有羧酸基或是羧酸的离子盐。这种析氢抑制剂分子的实例将是包含胆碱阳离子的盐,或$R_1R_2R_3N^+(CH_2)_nOH$或$R_1R_2R_3N^+(CH_2)_nCl$形式的胆碱衍生物,其中n=1-4,且R_1、R_2和R_3独立地选自由以下各项组成的组:脂族C_1-C_4基团、-CH_2OH、-CH_2CH_2OH、-$CH_2CH_2CH_2OH$、-$CH_2CHOHCH_3$、-CH_2COH、-CH_2CH_2COH和-CH_2COCH_3以及其中脂族C_1-C_4基团、-CH_2OH、-CH_2CH_2OH、-$CH_2CH_2CH_2OH$、-$CH_2CHOHCH_3$、-CH_2COH、-CH_2CH_2COH和-CH_2COCH_3中的氢被一个以上氯或氟取代的分子。反应物或反应产物可以包括以下各项中的至少一项:CO_2、CO、CO_3^{2-}、HCO_3^-、OH^-、HCO^-、H_2CO、$(HCO_2)^-$、H_2CO_2、CH_3OH、CH_4、C_2H_4、CH_3CH_2OH、CH_3COO^-、CH_3COOH、C_2H_6、O_2、H_2、$(COOH)_2$、$(COO^-)_2$。电化学池可以是,例如,燃料电池、化学传感器或蓄电池。电化学池还可以包括催化活性元素,所述元素可以是以下化学元素中的至少一种:V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au、Hg、Al、Si、C、In、Sn、Tl、Pb、Bi、Sb、Te、U、Sm、Tb、La、Ce、Nd。

[0052] 另一方面,本发明包括抑制从可能在电化学池中存在的水中析出氢气的方法,所述方法包括以下步骤:(i)提供具有流体相和负电极的电化学池,(ii)在流体相中提供如上

所述的析氢抑制剂，其包含含有至少一个带正电的氮或磷基团和至少一个选自由以下各项组成的组中的极性基团的阳离子：-OR、-COR、-COOR、-NR_2、-PR_2、-SR和X，其中每个R可以独立地为H或直链、支链或环状C_1-C_4脂族基团，-COOR不是羧酸，且X是卤素，以及(iii)在如果不存在析氢抑制剂则将会引起从可能在电化学池中存在的水中析出氢气的电势，操作带有负电极的电化学池。电化学池可以如前段所述。

[0053] 在又一个方面，本发明包括包含活性元素、助催化剂混合物的电化学池，其中添加助催化剂改善了想要的反应的速率或收率，而同时降低了不想要的反应的速率或收率。不想要的反应可以是氢气的析出。助催化剂可以包含含有至少一个带正电的氮或磷基团和选自以下各项组成的组中的至少一个极性基团的阳离子：-OR、-COR、-COOR、-NR_2、-PR_2、-SR和X，其中每个R可以独立地为H或直链、支链或环状C_1-C_4脂族基团，-COOR 不是羧酸，且X是卤素。例如，所述阳离子可以包含至少一个季铵基(quaternary amine group)和至少一个卤素或羟基基团，但不包含羧酸基团或羧酸盐。季铵阳离子可以是，例如，胆碱阳离子、或$R_1R_2R_3N^+(CH_2)_nOH$或$R_1R_2R_3N^+(CH_2)_nCl$形式的胆碱阳离子衍生物，其中n＝1-4，且R_1、R_2和R_3独立地选自包括以下各项的组：脂族C_1-C_4基团、-CH_2OH、-CH_2CH_2OH、-$CH_2CH_2CH_2OH$、-$CH_2CHOHCH_3$、-CH_2COH、-CH_2CH_2COH和-CH_2COCH_3以及其中脂族C_1-C_4基团、-CH_2OH、-CH_2CH_2OH、-$CH_2CH_2CH_2OH$、-$CH_2CHOHCH_3$、-CH_2COH、-CH_2CH_2COH和-CH_2COCH_3中的氢被一个以上氯或氟取代的分子。

[0054] 在本发明的再另一方面，本申请公开了具有催化活性元素和助催化剂的催化剂混合物，其中助催化剂还起到导向剂分子的作用。助催化剂/导向剂分子将是含有至少一个带正电基团和至少一个用于表面附着的基团的分子。带正电的基团可以是，例如，鏻基团，或胺基，如季铵。用于表面附着的基团可以是，例如，选自由以下各项组成的组中的极性基团：-OR、-COR、-COOR、-NR_2、-PR_2、-SR和X，其中每个R可以独立地为H或直链、支链或环状C_1-C_4脂族基团，-COOR不是羧酸，且X是卤素。

[0055] 此外，本发明的另一方面是在相对于可逆氢电极(RHE)为负的电势操作电化学池的方法。该方法包括以下步骤：(i)提供具有流体相和负电极的电化学池，(ii)在流体相中提供包含阳离子的析氢抑制剂，(iii)在相对于RHE为负的电势操作带有负电极的电化学池。阳离子应具有至少一个带正电的基团和至少一个用于表面附着的基团。再一次，带正电的基团可以是，例如，鏻基团，或胺基，如季铵。用于表面附着的基团可以是，例如，选自由以下各项组成的组中的极性基团：-OR、-COR、-COOR、-NR_2、-PR_2、-SR和X，其中每个R可以独立地为H或直链、支链或环状C_1-C_4脂族基团，-COOR不是羧酸，且X是卤素。

[0056] 本发明不限于用于CO_2转化或甲酸反应的催化剂。特别是，包括催化活性元素和助催化剂的催化剂可以提高很多种化学反应的速率。反应类型包括：均相催化的反应、非均相催化的反应、在化学工厂中的化学反应、在电厂中的化学反应、在污染控制装置和器件中的化学反应、在燃料电池中的化学反应和在传感器中的化学反应。本发明包括所有这些实例。本发 明也包括使用这些催化剂的方法。

附图说明

[0057] 图1是典型电化学池的图示。

[0058] 图2是如果系统经过$(CO_2)^-$中间体，在没有离子液体存在下，系统的电势如何随着

其沿反应坐标进行而移动的示意图。反应坐标指示已经完成的反应部分。用于$(CO_2)^-$形成的高电势可以对该反应产生高的超电势。

[0059] 图3示出了当使用助催化剂时电势可以如何变化。在这种情况下，反应可以经过CO_2复合物而不是$(CO_2)^-$，充分降低了用于该反应的超电势。

[0060] 图4a、4b和4c示出了可以用来与$(CO_2)^-$形成复合物的一些阳离子。

[0061] 图5a和5b示出了可以有助于稳定$(CO_2)^-$阴离子的一些阴离子。

[0062] 图6示出了可以用来与$(CO_2)^-$形成复合物的一些中性分子。

[0063] 图7显示了用于在测试催化活性元素、助催化剂混合物中和在具体实施例1、2和3中的实验使用的池的示意图。

[0064] 图8表示在催化剂如在所述催化活性元素、助催化剂混合物的测试方法中所合成的情况下，对于其中(i)EMIM-BF4用氩气鼓泡的空白扫描、以及(ii)其中EMIM-BF4用CO_2鼓泡的扫描的循环伏安法的比较。注意到与CO_2复合物形成相关的大负峰。

[0065] 图9表示当池中的电势从相对于标准氢电极(SHE)为+0.0V至-1.2V扫描时相继取得的一系列宽带和频产生(BB-SFG)光谱。

[0066] 图10显示通过将在-0.6V的电势保持10或30分钟，以及随后测量在相对于可逆氢电极(RHE)为1.2和1.5V之间的CO汽提峰的大小而完成的CO汽提实验。

[0067] 图11表示在催化剂为实施例1中所合成的情况下，对于其中(i)水-碘化胆碱混合物用氩气鼓泡的空白扫描以及(ii)其中水-碘化胆碱混合物用CO_2鼓泡的扫描的循环伏安法的比较。

[0068] 图12显示在催化剂为实施例2中所合成的情况下，对于其中(i)水-氯化胆碱混合物用氩气鼓泡的空白扫描以及(ii)其中水-氯化胆碱混合物用CO_2鼓泡的扫描的循环伏安法的比较。

[0069] 图13显示在催化剂为实施例3中所合成的情况下，对于其中(i)水-氯 化胆碱混合物用氩气鼓泡的空白扫描以及(ii)其中水-氯化胆碱混合物用CO_2鼓泡的扫描的循环伏安法的比较。

[0070] 图14显示在不同的含有0.5M氯化胆碱的电解液中的铂的循环伏安图。在各情况中，以相对于测量的RHE值报告电势。

[0071] 图15显示在不同的含有0.5M氯化胆碱的电解液中的钯的循环伏安图。

[0072] 图16显示在不同的含有0.5M氯化胆碱的电解液中的金的循环伏安图。

[0073] 图17显示不同的甲酸浓度的氯化胆碱中的钯的循环伏安图。

[0074] 图18显示不同的甲酸浓度的氯化胆碱中的铂的循环伏安图。

[0075] 图19显示不同的甲酸浓度的氯化胆碱中的金的循环伏安图。

[0076] 图20显示在纯甲酸溶液和含有氯化胆碱的甲酸溶液中，金电极上的铂黑在相对于RHE为0.2V时的计时电流数据。

[0077] 图21显示在加入助催化剂之前的示例性传感器的示意图。

[0078] 图22显示其中EMIM-BF4放置在传感器上的示意图。

[0079] 图23表示当传感器上的电压暴露于不同气体时测得的电流；传感器上施加的电压以0.1V/秒从0至5伏进行扫描。

[0080] 图24表示在氮气和在二氧化碳中传感器的电阻。所述电阻通过测量保持1微安的

电流所需的电压而确定。时间从施加所述电流时起的时间。

[0081] 图25a和25b各显示在不同的氢抑制剂的存在下的钯的循环伏安图。在各情况中，以相对于测量的RHE值报告电势。

[0082] 图26a和26b各显示在不同的氢抑制剂的存在下的铂的循环伏安图。在各情况中，以相对于测量的RHE值报告电势。

[0083] 图27a和27b各显示在不同的氢抑制剂的存在下的铂/钌的循环伏安图。在各情况中，以相对于测量的RHE值报告电势。

[0084] 优选实施方案的详细描述

[0085] 应当理解本发明不限于本文中所描述的特定方法、方案和试剂等，因为本领域技术人员将认识到这些可以变化。还应理解，本文中使用的术语仅用于描述特定实施方案的目的，而不用来限制本发明的范围。还应注意，如本文中和所附权利要求中所使用的，单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数指代，除非上下文另外明确指出。因此，例如，提及“一个连接器”是指一个或多个连接器及熟悉本文包括的技术的那些人员所知的其等价物。

[0086] 除非另有定义，本文中使用的所有技术和科学术语具有如本发明所属领域的普通技术人员通常理解的相同含义。本发明的实施方案及其各种特征和有利细节将参考非限制性实施方案更充分地解释和/或在附图中示例并且在以下描述中详述。应注意，附图中示例的特征不必需是按比例绘制，并且如本领域技术人员将认识的，即使在本文未明确陈述，但一个实施方案的特征也可以被其他实施方案采用。

[0087] 本文中陈述的任何数值范围包括以一个单位增加的从较低值至较高值的所有值，假设在较低值与较高值之间存在至少两个单位的间隔。作为实例，如果陈述了，组分的浓度或过程变量如，例如，大小、角大小、压力、时间等的值为例如1至90，特别是20至80，更特别是30至70，则意图是诸如15至85、22至68、43至51、30至32等的值也在本说明书中明确地列举。对于小于1的值，认为一个单位是0.0001、0.001、0.01或0.1是合适的。这些仅是具体意图的实例，并且最低值与最高值之间的数值的所有可能组合以类似方式处理。

[0088] 此外，以下马上提供的是“定义”部分，其中具体定义了涉及本发明的某些术语。描述了特定方法、装置和材料，尽管在本发明的实施或测试中可以使用与本文中所描述的那些类似或等效的方法和材料。本文中提及的所有参考文献以其全部通过引用并入本文中。

[0089] 定义

[0090] 如这里使用的，术语“CO_2的电化学转化”是指这样的电化学方法，其中在该方法的步骤中将二氧化碳、碳酸盐或碳酸氢盐转化为另一种化学物质。

[0091] 如这里使用的，术语“CV”是指循环伏安图或循环伏安法。

[0092] 如这里使用的，术语“超电势”是指反应的热动力学确定的还原或氧化电势和实验观察的情形的电势之间的电势(电压)差。

[0093] 如这里使用的，术语“阴极超电势”是指在电化学池的阴极上的超电势。

[0094] 如这里使用的，术语“阳极超电势”是指在电化学池的阳极上的超电势。

[0095] 术语“电子转化效率”是指电化学反应的选择性。更确切地，它被定义为供给池的去到产生所需产物的电流的分数。

[0096] 如这里使用的，术语“催化活性元素”是指可以用作用于CO_2的电化学转化的催化剂的化学元素或在想要的反应中感兴趣的其它物种。

[0097] 术语“助催化剂”是指进行下列各项中的至少一种的有机分子或有机分子的混合物：

[0098] (a)加速化学反应，或

[0099] (b)降低反应的超电势，同时在过程中基本上没有被消耗。

[0100] 术语“活性元素、助催化剂混合物”是指包含一种或多种催化活性元素和至少一种助催化剂的混合物。

[0101] 术语“离子液体”是指在低于200℃的温度下形成稳定的液体的盐或离子化合物。

[0102] 术语“深低共熔溶剂”是指这样的离子溶剂，其包含形成熔点比单个组分的熔点低的低共熔混合物的混合物。

[0103] 术语“导向剂分子”(或“导向剂离子”)是指增加反应选择性的分子或离子。如果向反应混合物中加入导向剂分子(或离子)，想要的反应的选择性上升。这一效果可能是抑制不想要的副反应的结果，即使想要的反应也变慢，只要向着想要的反应的选择性升高就可以。

[0104] 术语“氢抑制剂”是指这样的分子，当该分子被加入反应混合物时，其要么(a)降低氢形成的速率，要么(b)提高氢形成的超电势。

[0105] 具体描述

[0106] 较早涉及的由上述Masel等所写的申请描述了活性元素、助催化剂混合物，其中该混合物进行下列各项中的至少一种：(1)加速化学反应，或(2)降低反应的超电势，同时在过程中基本上没有被消耗。

[0107] 例如，这样的混合物可以将用于CO_2转化的超电势降低至低于当在没 有所述助催化剂的情况下使用相同的催化活性元素时观察到的超电势的值。

[0108] 在探索这些活性元素、助催化剂混合物的过程中发现，被作为助催化剂试验的某些物质，如胆碱阳离子(N,N,N-三甲基乙醇铵阳离子)，也可以提高例如在燃料电池、蓄电池、电解池或化学传感器中的某些不想要的副反应，如来自水的电解的氢气的析出的超电势。不希望拘于理论，本公开提供了支持以下假说的数据：当有机化合物单层吸附在金属表面时，有机化合物的存在能够改变发生在金属表面上(或附近)的反应的关键中间体的结合能。这能够导致反应速率的改变。例如，本文的数据暗示了，在电化学池的电极上(典型地，负电极)的阳离子物种如季铵的吸附倾向于在电化学反应中使阴离子中间体稳定和并使阳离子中间体不稳定。如果胺结合得过于牢固，它将简单地毒化表面，但是如果结合强度适度，可以使速率提高。脂族季铵会倾向于仅仅静电地被吸引在金属表面，因为带正电的氮被脂族基团空间屏蔽，并且不能直接与金属表面相互作用。出于同样的原因，在宽的电极电势窗口中，季铵阳离子倾向于是电化学稳定的。特别地，胆碱盐是商业上有吸引力的季铵，因为氯化胆碱是普通的用于家畜的食物添加剂，并且它也作为用于人类的饮食添加剂被出售。它廉价、易得，并且显示出最小化的危险。有理由期待，具有类似于胆碱的结构(例如，其中一个以上在氮上的甲基被其它小脂族基团如乙基或丙基取代的结构)的季铵阳离子会以类似于在本申请中公开的胆碱数据的方式表现。

[0109] 根据Hori综述、Gattrell等(电分析化学期刊(Journal of Electroanalytical Chemistry)，594，1-19，2006)、DuBois(电化学百科全书(Encyclopedia of Electrochemistry)，7a，202-225，2006)及它们中的参考文献，包含下列各项中的一种或多

种的催化剂都显示出对于CO_2转化的活性：V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au、Hg、Al、Si、In、Sn、Tl、Pb、Bi、Sb、Te、U、Sm、Tb、La、Ce和Nd。产物包括下列各项中的一种或多种：CO、CO_3^{2-}、OH^-、HCO^-、H_2CO、$(HCO_2)^-$、H_2O_2、CH_3OH、CH_4、C_2H_4、CH_3CH_2OH、CH_3COO^-、CH_3COOH、C_2H_6、O_2、H_2、$(COOH)_2$和$(COO^-)_2$。因此，V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、 Re、Ir、Pt、Au、Hg、Al、Si、In、Sn、Tl、Pb、Bi、Sb、Te、U、Sm、Tb、La、Ce和Nd各自为催化活性元素的实例，但本发明不限于化学元素的此列举。反应的可能产物包括下列各项中的一种或多种：CO、CO_3^{2-}、OH^-、HCO^-、H_2CO、$(HCO_2)^-$、H_2CO_2、CH_3OH、CH_4、C_2H_4、CH_3CH_2OH、CH_3COO^-、CH_3COOH、C_2H_6、O_2、H_2、$(COOH)_2$和$(COO^-)_2$，但本发明不限于产物的此列举。

[0110] Hori综述还提及Pb、Hg、Tl、In、Cd、Bi、Zr、Cr、Sn和W对于甲酸生产是最好的。Furuya等(Journal of Electroanalytical Chemistry，431，39-41，1997)提及Pd/Ru也是活性的。

[0111] Hori综述提及对于将CO_2电化学转化为可销售的产物已经进行了超过30年的工作，但是仍然，根据Bell报告，“可以获得大于50％的电子转化效率，但是以非常高的超电势为代价”。在可以获得实用的方法之前，需要克服此限制。

[0112] 图2和图3示出了助催化剂通过其可以提高CO_2转化的速率的一种可能机制。根据Chandrasekaran等(表面科学(Surface Science)，185，495-514，1987)，用于CO_2转化的高超电势是因为在CO_2的电解还原中的第一步骤形成$(CO_2)^-$中间体而发生。其消耗能量以形成该中间体，如图2所示。这导致用于该反应的高超电势。

[0113] 图3示出了如果将含有1-乙基-3-甲基咪唑 鎓阳离子类($EMIM^+$)的溶液加入到混合物中可能发生的情况。$EMIM^+$可能能够与$(CO_2)^-$中间体形成复合物。在那种情况下，反应可以经由$EMIM^+$-$(CO_2)^-$复合物代替经过裸露$(CO_2)^-$中间体而进行，如图3中所示。如果用于形成$EMIM^+$-$(CO_2)^-$复合物的能量小于用来形成$(CO_2)^-$中间体的能量，则可以充分地降低用于CO_2转化的超电势。因此，包含$EMIM^+$阳离子的物质可以充当用于CO_2转化的助催化剂。

[0114] 在大多数情况下，溶剂对催化反应的进展仅具有很小的作用。溶剂与被吸附物之间的相互作用通常比与催化活性元素的相互作用弱得多，所以溶剂对于在金属表面上发生的化学事件仅形成小的扰动。然而，图3中的图示显示这种作用可以很大。

[0115] 当然，单独的助催化剂将不足以转化CO_2。而是仍然需要可以催化 $(CO_2)^-$的反应的催化活性元素以获得高的CO_2转化速率。之前已经报道了包含以下催化活性元素中的至少一种的催化剂对于CO_2的电化学转化是活性的：V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au、Hg、Al、Si、In、Sn、Tl、Pb、Bi、Sb、Te、U、Sm、Tb、La、Ce和Nd。

[0116] 这些催化剂中的许多也显示出对于大量其他反应的活性。所有这些元素具体地被包含作为用于本发明的目的的催化活性元素。元素的此列举仅用于示例的目的，并且不意味着限制本发明的范围。

[0117] 此外，本文所包括的技术的技术人员应认识到，图3中的图示可以描绘用于能够与$(CO_2)^-$形成复合物的任何分子。之前的文献指出包含下列各项中的一种或多种的溶液可以与CO_2形成复合物：离子液体、深低共熔溶剂、胺和膦；特别是包含咪唑 鎓类(也称作咪唑 鎓盐类)、吡啶 鎓类、吡咯烷 鎓类、 鏻类、铵类、锍类、脯氨酸盐类和蛋氨酸盐类。因此，它

们可以用作助催化剂。而且,Davis Jr.等(在ACS讨论会系列856中:作为绿色溶剂的离子液体:进展和前景(Ionic Liquids as Green Solvents:Progress and Prospects),100-107,2003)列举了显示离子性质的大量其他盐。具体实例包括包含下列各项中的一种或多种的化合物:乙酰胆碱类、丙氨酸类、氨基乙腈类、甲基铵类、精氨酸类、天冬氨酸类、苏氨酸类、氯甲脒 鎓类、硫脲 鎓类、喹啉 鎓类、吡咯烷醇类、丝氨醇类、苄脒类、氨基磺酸盐类、乙酸盐类、氨基甲酸盐类、三氟甲磺酸盐类和氰化物类。这些盐可以充当助催化剂。这些实例仅用于示例性的目的,并且不意味着限制本发明的范围。

[0118] 当然,不是每一种与$(CO_2)^-$形成复合物的物质将充当助催化剂。Masel(化学动力学和催化(Chemical Kinetics and Catalysis),Wiley 2001,第717-720页)提及,当中间体结合于催化剂时,该中间体的反应性降低。如果中间体过强地结合于催化剂,则该中间体将变为非反应性的,因此该物质将是无效的。这对于充当助催化剂的物质提出了关键的限制。助催化剂不能与$(CO_2)^-$形成过强的结合以至于$(CO_2)^-$对于催化活性元素是非反应性的。

[0119] 更具体地,希望所述物质与$(CO_2)^-$形成复合物,以使该复合物在比相 对于标准氢电极(SHE)的-1V更少负性的电势下是稳定的(即,具有负的形成自由能)。然而,该复合物不应该过于稳定以至于该复合物与催化活性元素之间的反应的自由能比约3kcal/mol更正性。

[0120] 熟悉本文包括的技术的那些人员应当认识到,助催化剂稳定$(CO_2)^-$的能力也随阴离子而变化。例如,Zhao等(超临界流体期刊(The Journal of Supercritical Fluids),32,287-291,2004)考察了在六氟磷酸1-正丁基-3-甲基咪唑 鎓(BMIM-PF6)中的CO_2转化,但是在Zhao等的图3中显示BMIM-PF6没有降低用于反应的超电势(即,BMIM-PF6不充当助催化剂)。这可能是因为BMIM-PF6与$(CO_2)^-$形成如此强的结合以至于CO_2与铜是非反应性的。类似地,Yuan等,电化学学报(Electrochimica Acta)54第2912-2915页(2009)考察了在溴化1-丁基-3-甲基咪唑 鎓(BMIM-Br)中甲醇和CO_2之间的反应。该BMIM-Br不充当助催化剂。这可能是因为所述复合物过弱或者溴使反应中毒。

[0121] 包含图4a、4b和4c中的阳离子、图5a和5b中的阴离子和/或图6中的中性物种中的一种或多种的溶液,其中R_1、R_2和R_3(以及R_4-R_{17})包括H、OH或含有至少一个碳原子的配体,被认为与CO_2或$(CO_2)^-$形成复合物。具体实例包括:咪唑 鎓类(也称作咪唑 鎓盐类)、吡啶 鎓类、吡咯烷 鎓类、 鏻类、铵类、锍类、脯氨酸盐类和蛋氨酸盐类。所有这些实例可以能够被用作用于CO_2转化的助催化剂,并且具体地被包括在本发明中。这些实例仅用于示例的目的,并且不意味着限制本发明的范围。

[0122] 通常可以如下确定给定的物质S是否是用于由活性金属M催化的反应R的助催化剂:

[0123] (a)用通常用于反应R的电解液填充标准的3电极电化学池。也可以使用包含在水中的如0.1M硫酸或0.1M KOH的常用电解液。

[0124] (b)将活性金属放置到该3电极电化学池和合适的对电极中。

[0125] (c)运行多个CV循环以清洁活性金属。

[0126] (d)测量电解液中的可逆氢电极(RHE)电势。

[0127] (e)将用于反应R的反应物装入池中,并且测量反应R的CV,记录与反应R相关的峰的电势。

[0128] (f)计算V1＝与反应相关的峰的起始电势与RHE之间的差。

[0129] (g)计算V1A＝与反应相关的峰的最大电势与RHE之间的差。

[0130] (h)将0.0001至99.9999％的物质S加入到电解液中。

[0131] (i)测量在有助催化剂的情况下反应中的RHE。

[0132] (j)再次测量反应R的CV，记录与反应R相关的峰的电势。

[0133] (k)计算V2＝与反应相关的峰的起始电势与RHE之间的差。

[0134] (l)计算V2A＝与反应相关的峰的最大电势与RHE之间的差。

[0135] 如果在0.0001至99.9999％之间的物质S的任意浓度下，V2＜V1或V2A＜V1A，则物质S是用于该反应的助催化剂。

[0136] 此外，助催化剂可以为以下形式中任一种：(i)用于反应的溶剂；(ii)电解液；(iii)加入到系统的组分中的添加剂；或(iv)结合至系统中的至少一种催化剂的物质。这些实例仅用于示例的目的，并且不意味着限制本发明的范围。

[0137] 熟悉本文包括的技术的那些人员应认识到，可能仅需要很少量的助催化剂而具有显著的效果。催化反应经常在不同活性位点上发生。活性位点浓度可以非常低，所以原则上少量的助催化剂可以对速率具有显著的作用。根据Pease等，JACS 47，1235(1925)的一氧化碳(CO)对在铜上的乙烯氢化速率的作用的研究，可以得到需要多小量的助催化剂来改变反应的估计值。该文章通过引用并入本公开内容中。Pease等发现，0.05cc(62微克)的一氧化碳(CO)足以几乎完全使用于乙烯氢化的100克催化剂中毒。这对应于催化剂中0.0000062重量％的CO的毒物浓度。熟悉本文包括的技术的那些人员知晓，如果催化活性元素-毒物混合物中0.0000062重量％的毒物可以有效地抑制反应，那么，活性元素、助催化剂混合物中小至0.0000062重量％的助催化剂可以增强反应。这提供对活性元素、助催化剂混合物中的助催化剂浓度的下限的估计值。

[0138] 上限在下面的实施例1中举例说明，其中活性元素、助催化剂混合物可以具有大约99.999重量％的助催化剂，并且助催化剂可以至少为更浓的数量级。因此这里用于本发明的助催化剂浓度的范围可以是0.0000062重量％至99.9999重量％。

[0139] 图3仅考虑了CO_2的电化学转化，但是该方法是通用的。存在许多其中需要能量来形成反应序列中的关键中间体的实例。实例包括：均相催化 反应、非均相催化反应、化工厂中的化学反应、发电厂中的化学反应、污染控制设备和装置中的化学反应、安全设备中的化学反应、燃料电池中的化学反应以及传感器中的化学反应。理论上，如果可以发现与关键中间体形成复合物的助催化剂，则反应的速率应增大。所有这些实例在本发明的范围内。

[0140] 可以得益于助催化剂的具体方法的具体实例包括用来生产包括下列各项中的一种或多种的产物的电化学方法：Cl_2、Br_2、I_2、NaOH、KOH、NaClO、$NaClO_3$、$KClO_3$、CF_3COOH。

[0141] 此外，即使助催化剂不与关键中间体形成复合物，它也可以提高反应的速率。可能的作用机制的实例包括这样的助催化剂，其(i)通过任何方式降低用来形成关键中间体的能量，(ii)给予或接受电子或原子或配体，(iii)使键变弱或以其他方式使它们更容易断裂，(iv)使激发态稳定，(v)使过渡态稳定，(vi)将反应物保持为紧密接近或正确的构型以发生反应，或(vii)阻断副反应。这些机制中的每一个被描述在Masel，Chemical Kinetics and Catalysis(化学动力学和催化)，Wiley，NY(2001)的第707-742页上。所有这些作用模式在本发明的范围内。

[0142] 而且，本发明不仅仅局限于该催化剂。相反，它包括使用活性元素、助催化剂混合物作为催化剂的方法或装置。本发明中特别地包括燃料电池、传感器和电解池。

[0143] 在没有进一步详细描述下，认为利用在前的描述，本领域技术人员可以将本发明应用至最充分的程度。以下实施例仅是示例性的，并且绝不以任何方式限制本公开内容。这些仅是示例性的并且不意味着是本发明的所有可能的实施方案、应用或更改的穷尽性列举。

[0144] 活性元素、助催化剂混合物的测试

[0145] 以下部分描述用于活性元素、助催化剂混合物的测试过程，正如先前在上文引用的相关申请中公开的一样。这些特别的试验测量了由铂和四氟硼酸1-乙基-3-甲基咪唑 鎓(EMIM-BF4)组成的活性元素、助催化剂混合物降低CO_2的电化学转化的超电势以及提高反应选择性(电流效率)的能力。因此，本试验能够确定EMIM-BF4和$EMIM^+$离子是否能够分别作为导向 剂分子和导向剂离子，用于想要的反应。在本试验中，所述想要的反应将是二氧化碳的电化学还原(典型地，还原成主要产物如CO或甲酸)。

[0146] 实验使用图7中所示的玻璃三电极池。该池包括三颈烧瓶101，用于容纳阳极108和阴极109。密封件107形成了环绕阳极线108的密封件。配件106将密封件107压缩在阳极线108周围。转动式密封件110促进轴111的转动，从而使金塞子115旋转。密封件119封闭了烧瓶101的不被使用的第三颈。

[0147] 将在乙腈中的银/0.01摩尔银离子参比电极103通过包括密封件117的卢金毛细管(Luggin Capillary)102连接至池。参比电极103配备有 Vycor®玻璃料以防止参比电极溶液污染毛细管中的离子液体。将参比电极相对于二茂铁Fc/Fc+氧化还原电偶进行校准。使用+535的换算因子将我们的电势轴换算为参比标准氢电极(SHE)。将25x25mm铂丝网113(尺寸52)连接至阳极，同时将0.33cm^2多晶金塞子115连接至阴极。

[0148] 在实验之前，使所有的玻璃部件通过1% Nochromix®浴(2小时)，之后通过50/50v/v硝酸/水浴(12小时)，之后用微孔过滤水(Millipore water)漂洗。此外，将金塞子115和铂丝网113使用在本文包括的技术方面受训过的工作人员已知的程序进行机械抛光。然后将玻璃部分在硫酸浴中清洗12小时。

[0149] 在实验期间，首先如下制备包含催化活性元素铂的催化剂墨水：首先将0.056克的购自Alfa-Aesar的Johnson-Matthey Hispec 1000铂黑与1克微孔过滤水混合，并且超声处理10分钟以制备含有在微孔过滤水中的铂黑的5.6mg/ml悬浮液的溶液。将25μl的墨水滴放置在金塞子115上，并使其在加热灯下干燥20分钟，并且随后使其在空气中干燥另外一小时。这在金塞子上产生具有0.00014克催化活性元素铂的催化剂。将该金塞子安装到三颈烧瓶101中。接下来，将助催化剂EMIM-BF4(EMD Chemicals,Inc.,San Diego,CA,USA)在-23in.Hg真空下加热至120℃持续12小时，以除去残留的水和氧。在此步骤之后，离子液体中的水的浓度通过进行卡尔-费休(Karl-Fischer)滴定发现为约90mM。(即，离子液体含有99.9999%的助催化剂)。将13克的EMIM-BF4加入到容器中，形成含有约99.999%的助催化剂的活性元素、助催化剂混合物。几何形状为使得该金塞子与 EMIM-BF4形成弯液面。接下来，将超高纯度的(UHP)氩气以200sccm通过鼓泡管104和玻璃料112进料2小时，以进一步除去通过与空气接触得到的任何湿气。连接器105用于将池与连接至气体来源的管相连接。

[0150] 接下来，将阴极连接至在SI 1287 Solartron电接口中的工作电极接线，将阳极连

接至对电极接线，并且将参比电极连接至在Solartron上的参比电极接线。然后将阴极上的电势以50mV/s的扫描速率从相对于标准氢电极(SHE)为-1.5V至相对于SHE为1V进行扫描，接着返回至相对于SHE为-1.5伏进行扫描，扫描三十次。将最后一次扫描期间产生的电流在图8中标记为“氩气”扫描。

[0151] 接下来，将二氧化碳通过鼓泡管以200sccm鼓泡30分钟，并且使用相同的扫描技术。这产生图8中的CO_2扫描。注意到在相对于SHE为-0.2伏处开始，并且在相对于SHE为-0.4V处达到最大的峰。该峰与CO_2转化有关。

[0152] 申请人还使用宽带和频率产生(BB-SFG)光谱来寻找反应的产物。在所示的电压范围中仅检测到想要的产物一氧化碳(即，选择性为约100％)，在更高的电势处检测到草酸。

[0153] 表1将这些结果与来自之前的文献的结果进行比较。该表显示实际的阴极电势。更负的阴极电势对应于更高的超电势。更准确地，超电势是反应的热动力学电势(相对于SHE为约-0.2V)与实际阴极电势之间的差。阴极超电势的值也在表中给出。注意到助催化剂的加入将铂上的阴极超电势(即，损失功)降低4.5倍并且将选择性提高至接近100％。

[0154] 表1

[0155] (本试验中的数据与先前文献中报道的结果的比较)

[0156]

参考	催化活性元素	相对于 SHE 的阴极电势	阴极超电势	对含碳产物的选择性
来自该试验的数据	铂 (+EMIM-BF_4)	-0.4 V	0.2 V	~100%
Hori 综述表 3	铂(+水)	-1.07 V	0.87 V	0.1%
Li 和 Oloman 文章及‘727 公布	锡	-2.5 至-3.2 V	2.3 至 3 V	40-70%

[0157] 表2

[0158] (如Hori综述报道的，其中CO_2转化在大量催化活性元素上开始的阴极电势)

[0159]

金属	阴极电势(SHE)	金属	阴极电势(SHE)	金属	阴极电势(SHE)
Pb	-1.63	Hg	-1.51	Tl	-1.60
In	-1.55	Sn	-1.48	Cd	-1.63
Bi	-1.56	Au	-1.14	Ag	-1.37
Zn	-1.54	Pd	-1.20	Ga	-1.24
Cu	-1.44	Ni	-1.48	Fe	-0.91
Pt	-1.07	Ti	-1.60		

[0160] 表2指示了转化CO_2所需要的阴极电势。注意到所有的值比-0.9V更负。通过比较，图8显示，当活性元素、助催化剂混合物用作催化剂时，CO_2转化在相对于可逆氢电极(RHE)为-0.2V处开始。更负的阴极电势对应于更高的超电势。这进一步证实活性元素、助催化剂混合物对于CO_2转化是有利的。

[0161] 图9显示在反应期间所取得的一系列宽带和频产生(BB-SFG)光谱。注意到在2350cm^{-1}处的峰。此峰对应于助催化剂与$(CO_2)^-$之间的稳定复合物的形成。重要的是该峰在相对于SHE为-0.1V处开始。根据Hori综述，$(CO_2)^-$是热动力学不稳定的，除非电势比相对于SHE为-1.2V更负(在铂上)。但是，图9显示，EMIM-BF4与$(CO_2)^-$之间的复合物在相对于SHE为-

0.1V处是稳定的。

[0162] 熟悉本文包括的技术的人员应认识到，这个结果是非常有意义的。根据Hori综述、Dubois综述及其中的参考文献，$(CO_2)^-$的形成是在V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au、Hg、Al、Si、In、Sn、Tl、Pb、Bi、Sb、Te、U、Sm、Tb、La、Ce和Nd上的CO_2转化为CO、OH-、HCO-、H_2CO、$(HCO_2)^-$、H_2CO_2、CH_3OH、CH_4、C_2H_4、CH_3CH_2OH、CH_3COO^-、CH_3COOH、C_2H_6、O_2、H_2、$(COOH)_2$和$(COO^-)_2$中的速率决定步骤。$(CO_2)^-$在低电势下是热动力学不稳定的，这导致如图2中所示的反应的高超电势。图9中的数据显示，可以在低电势下形成EMIM-BF4-$(CO_2)^-$复合物。因此，如图3中所示，反应可以依照用于在V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au、Hg、 Al、Si、In、Sn、Tl、Pb、Bi、Sb、Te、U、Sm、Tb、La、Ce和Nd上的CO_2转化为CO、OH^-、HCO^-、H_2CO、$(HCO_2)^-$、H_2CO_2、CH_3OH、CH_4、C_2H_4、CH_3CH_2OH、CH_3COO^-、CH_3COOH、C_2H_6、O_2、H_2、$(COOH)_2$或$(COO^-)_2$的低能量途径。

[0163] 为了理解这个结果的经济影响，我们计算了经由以下两种方法每年制造100,000公吨的甲酸所需的电成本，(i)在Li和Oloman文章及‘727公布中描述的方法，以及(ii)使用本实施例中的催化剂的类似方法。在两种情况下，我们假设阳极将在相对于SHE为+1.2V运行，以及电将花费$0.06/kW-hr，并且将电流调整为合理的。计算的结果在表3中给出。注意到所述计算预期，如果使用所述新型催化剂，则电成本将降低几乎5倍。这些结果证明这里公开的新型催化剂的可能效果。

[0164] 表3

[0165] (使用在Li和Oloman文章及‘727公布中的催化剂，以及使用本实施例中的催化剂的类似方法的预计成本的比较)

[0166]

催化剂	阴极电势，V(SHE)	阳极电势，V(SHE)	净电势V	选择性	每年电费
Li和Oloman文章及‘727公布	-3.2	1.2	4.4	0.6	$65,000,000
活性元素、助催化剂混合物	-0.4	1.2	1.6	1	$14,000,000

[0167] 稀释对CO_2的电化学转化的影响

[0168] 本试验显示，在先前的反应中，水加入加速CO的形成。实验使用上述的池和程序，具有以下例外：用含有98.55％EMIM-BF4和0.45％水的溶液代替上述实验中使用的99.9999％EMIM-BF4，将电势在相对于RHE为-0.6V下保持10或30分钟，接着将电势以50mV/秒正性地升高。图10显示了结果。注意到在1.2与1.5V之间的峰。这是与CO形成相关的峰，并且比上述第一个实验中的大得多。因此，水的加入加速了CO的形成，可能是通过充当反应物。

[0169] 具体实施例1

[0170] (使用包含钯和碘化胆碱的活性元素、助催化剂混合物，以降低在水中CO_2的电化学转化的超电势并且抑制氢的形成)

[0171] 本实施例是为了证实本发明可以使用钯作为活性元素并且使用碘化胆碱作为助催化剂来实施。

[0172] 实验使用上述第一个试验中的池和程序，具有以下例外：i)用在水溶液中的10.3

重量%的助催化剂碘化胆碱替换四氟硼酸1-乙基-3-甲基咪唑 鎓和ii)用购自Alfa Aesar of Ward Hill,MA,USA的0.25cm^{2}Pd箔替换阴极上的金塞子和铂黑,并且使用银/氯化银参比。

[0173] 池含有52mg的钯和103mg的助催化剂,因此整个催化剂混合物含有66%的助催化剂。

[0174] 图11显示了在这些条件下所得到的CV。在相对于SHE为零伏附近存在与碘转化相关的大负峰,并且在约-0.8V处存在与CO_2的转化相关的负向峰(negative going peak)。通过比较表2中的数据表明,在不存在助催化剂的情况下,在钯上需要使用比-1.2V更负的电压来转化CO_2。因此,助催化剂将用于CO_2形成的超电势降低约0.5V。

[0175] 本实施例还证实,活性元素、助催化剂混合物的概念可以用第二活性元素钯和第二助催化剂碘化胆碱来实施。此外,在本文包括的技术方面受训过人员将注意,钯和碘化胆碱这一组合的选择不是关键性的。相反,本实施例显示,结果是一般性的并且不局限于上述测试实验中所述的EMIM-BF4在铂上的特定情况。

[0176] 具体实施例2

[0177] (使用包含钯和氯化胆碱的活性元素、助催化剂混合物来降低用于CO_2至甲酸的电化学转化的超电势并且抑制氢的形成)

[0178] 接下来的实施例是用来证实本发明可以使用第二助催化剂氯化胆碱来实施。

[0179] 实验使用实施例1中的池和步骤,具有以下例外:用在水溶液中的6.5重量%氯化胆碱代替所述碘化胆碱溶液。

[0180] 池含有52mg的钯和65mg的助催化剂,因此整体催化剂混合物含有51%的助催化剂。图12显示对于其中(i)水-氯化胆碱混合物用氩气鼓泡的空白扫描和(ii)其中水-氯化胆碱混合物用CO_2鼓泡的扫描的循环伏安法的比较。注意到负向峰在约-0.6开始。这显示CO_2在-0.6V下被还原。通过 比较,表2中的数据表明,在不存在助催化剂情况下,在钯上需要比-1.2V更负的电压来转化CO_2。因此,用于CO_2转化的超电势通过助催化剂降低了0.6V。

[0181] 另一个重要的点是没有用于氢形成的强峰。裸露的钯催化剂在pH为7在约-0.4V产生大的氢峰,而在助催化剂的存在下氢峰移动至-1.2V。Hori综述报告了,钯不是用于CO_2还原的有效催化剂,因为产生氢的副反应太大量。图12中的数据显示,所述助催化剂在抑制氢形成方面是有效的。对于在实施例1中在铂上的碘化胆碱溶液,可以在图11中观察到相同的效果。

[0182] 还使用循环伏安法来分析反应产物。甲酸是所检测到的唯一产物。通过比较,Hori综述报告该反应在水中对于甲酸仅为2.8%的选择性。因此,助催化剂大大地提高了反应对甲酸的选择性。

[0183] 本实施例还证实,本发明可以用助催化剂氯化胆碱来实施。此外,熟悉本文包括的技术的那些人员将注意,关于钯和氯化胆碱的活性元素、助催化剂对没有任何特殊之处。类似的效果已在乙酸胆碱和四氟硼酸胆碱的情况下被发现。

[0184] 此外,熟悉本文包括的技术的那些人员应认识到,这些结果不应依赖于钯箔的厚度。例如,如果将钯箔的厚度增加10倍,则活性元素-助催化剂混合物将仅含有11%的助催化剂。如果该箔厚度增加至0.5英寸,则混合物将含有约1%的助催化剂。

[0185] 具体实施例3

[0186] (使用包含镍和氯化胆碱的活性元素、助催化剂混合物来降低用于CO_2至CO的电化学转化的超电势并且抑制氢的形成)

[0187] 本实施例用来证实本发明可以使用第二金属即镍来实施。

[0188] 实验使用实施例2中的池和程序,具有以下例外:用来自Alfa Aesar的镍箔代替所述钯箔。

[0189] 图13显示对于其中i)水-氯化胆碱混合物用氩气鼓泡的空白扫描与ii)其中水-氯化胆碱混合物用CO_2鼓泡的扫描的循环伏安法的比较。注意到负向峰在约-0.6开始。这显示CO_2在-0.6V被还原。通过比较,表2中的 数据表明,在不存在助催化剂情况下,在镍上需要比-1.48V更负的电压来转化CO_2。因此,助催化剂降低了用于CO_2转化的超电势。

[0190] 另一个重要的点是没有用于氢形成的强峰。裸露的镍催化剂在pH为7在约-0.4V产生大的氢峰,而在助催化剂存在下氢峰移动至-1.2V。Hori综述报告了钯不是用于CO_2还原的有效催化剂,因为产生氢的副反应太大量。图13中的数据显示,所述助催化剂在抑制氢形成方面是有效的。

[0191] 而且,所述助催化剂在提高反应的选择性方面非常有效。Hori综述报道,氢是在水溶液中在镍上的二氧化碳还原期间的主要产物。水解显示对甲酸的1.4%选择性,并且对一氧化碳无选择性。通过比较,反应产物通过CV的分析表明,一氧化碳是在助催化剂存在下在镍上的CO_2转化期间的主要产物。可能有一些甲酸盐形成。然而,未检测到氢。本实施例显示,所述助催化剂惊人地提高了反应对于CO和甲酸盐的选择性。

[0192] 本实施例还证实,本发明可以用第二金属镍来实施。此外,熟悉本文包括的技术的那些人员将注意,关于镍和氯化胆碱的活性元素、助催化剂对没有任何特殊之处。结果同上文所述的其它胆碱盐与铂的结果类似。

[0193] 熟悉本文包括的技术的那些人员应认识到,因为氯化胆碱和碘化胆碱是活性的,所以其他胆碱盐如溴化胆碱、氟化胆碱和乙酸胆碱也应是活性的。

[0194] 具体实施例4

[0195] (在氯化胆碱的存在下对析氢反应(HER)的抑制和对甲酸电氧化的增强)

[0196] 材料:通过将5.6mg金属黑(Alfa Aesar 99.9%金属计)与1ml去氧Millipore水混合而制备催化剂金属黑墨水。在本实验中,使用两种对电极。对于铂和钯催化剂,对电极是通过将25x25mm铂网(尺寸52)附着在5inch的铂线(99.9%,0.004inch直径)上制成的。对于金电极,对电极是通过将25x25mm金网(尺寸52)附着在5inch金线(99.9%,0.002inch直径)上制成的。参比电极是具有挠性接头的银-氯化银电极(表4)。使用四种电解液:0.5M氯化胆碱、0.5M碳酸氢钠、0.5M硫酸和缓冲剂溶液。用三倍的去离子水制备这些溶液。在于1atm鼓泡的氩气(99.999%纯度)下,在25℃, 进行测量。

[0197] 仪器:用Solartron SI 1287恒电势仪在具有Ag/AgCl参比电极的标准三电极电化学池中进行测量。通过将金属黑墨水涂布在旋转电极的金表面上,制备工作电极。通过向旋转电极的表面添加12.5μL墨水并允许在环境温度下蒸发水60分钟,来将催化剂涂布在该表面上。

[0198] 循环伏安法:首先,将电解液装入玻璃池中,并随后用干燥氩(99.99%)吹扫两小时,以从电解液中除去氧。在每次实验之前,相对于Ag/AgCl在-1.5V和+1V之间以75mV.s^{-1}获取20-40次线性扫描循环伏安图,以调整电极并从表面除去氧化物。随后,在进行最终循环

之前，以10mV.s^{-1}进行数次循环，以确保CV已经稳定(即，“污物”或其它物质从表面被除去)。最后，以10mV.s^{-1}进行清洁和稳定CV循环。随后，向电解液中加入甲酸，并且最终浓度为0.001M、0.01M和0.03M。再次获得CV，以研究甲酸和催化剂表面之间的反应。为了确保测量的质量，特别注意材料的清洁和溶液的纯度(参见，Quaino,P.M.,Gennero De Chialvo,M.R.和Chialvo,A.C.,氢扩散对氢电极反应的动力学的影响部分II.动力学参数的评价(Hydrogen Diffusion Effects on the Kinetics of the Hydrogen Electrode Reaction Part II.Evaluation of Kinetic Parameters),物理化学化学物理(Physical Chemistry Chemical Physics),6(18):第4450-4455页(2004),以及Montero,M.A.,Marozzi,C.A.,Chialvo,M.R.G.D.和Chialvo,A.C.,在管状电极中的抗极化性的评价及其对氢电极反应的应用(The Evaluation of the Polarization Resistance in a Tubular Electrode and Its Application to the Hydrogen Electrode Reaction).电化学学报(Electrochimica Acta),2007.52(5):第2083-2090页)。

[0199] 参比电极的校准：首先，使用通过卢金毛细管连接至池的Ag/AgCl参比电极，希望参比电极是稳定的。然而发现，当参比电极暴露在氯化胆碱混合物中时，它将漂移。因此，在每次实验期间，针对可逆氢电极(RHE)再次校准参比电极。基本上，通过将氢在对电极上鼓泡，设立RHE，并且将该电极的电势与参比电极比较。为了测量RHE电势，缩短工作电极和对电极的引线，随后，在将氢在对电极下鼓泡20分钟之后，测量开路池电势，直至其稳定。开路池电势是RHE(对Ag/AgCl电极)。这允许对于每 次运行确定参比电势。在随后的工作中，将数据对测得的可逆氢电极的电势作图，以避免参比电极漂移的问题。如在表4中所示，使用了四种溶液。将0.5M氯化胆碱溶液与三种标准溶液比较：0.5M碳酸氢钠、0.5M硫酸和硼砂缓冲剂溶液。硫酸是内标。碳酸氢钠和硼砂缓冲剂具有类似于氯化胆碱溶液的pH，所以它们是好的比较例。

[0200] 表4

[0201] (Ag/AgCl电极电势的计算值与测量值)

[0202]

	pH	在暴露于溶液之后 Ag/AgCl 电极的平衡电势，V，相对于 RHE
氯化胆碱	8.6	0.08
1 M 硫酸	1.2	0.27
碳酸氢钠	8.5	0.27
缓冲剂	8.6	0.28

[0203] 计时电流法：一般地，除非另外注明，由开路池电势至感兴趣的电势步进地进行计时电流法。对于计时电流法的数据，所述的电势是从开路池电势步进的电势。制备两种电解液用于测量：0.01M的甲酸溶液和0.01M甲酸在0.5M氯化胆碱中。电势保持在对RHE为0.2V并且用恒电势仪记录电流-时间(I-t)曲线。

[0204] 理论上，甲酸首先吸附在催化剂表面并且随后进入两条反应路线(Batista,B.C.

和Varela,H.,甲酸与氧化的Pt表面的开路交互作用:实验、建模和模拟(Open Circuit Interaction of Formic Acid with Oxidized Pt Surfaces:Experiments,Modeling,and Simulations),物理化学期刊C(Journal of Physical Chemistry C),114(43),第18494-18500页):直接形成二氧化碳和水;或者首先转变为吸附的一氧化碳,随后变成二氧化碳。在本实验中,胆碱电解液的升高的电流密度归因于,胆碱离子对于通过第一条路线而非在表面上形成吸附的CO的反应的优选性。

[0205] 试验结果

[0206] 对析氢反应的抑制:

[0207] 第一种实验是为了确认氯化胆碱是否将抑制HER。在各溶液中进行循环伏安法,以观察析氢反应如何变化。

[0208] 图14表示了在含有硫酸、碳酸氢盐、硼砂缓冲剂和氯化胆碱的0.5M溶液中的铂催化剂上的析氢反应的循环伏安法测量。在各情况中,将电势对RHE的测量值作图,以避免Ag/AgCl参比电极中的漂移的问题。硫酸的数据看来类似于得自先前文献中的那些值,氢吸附峰在0.11V和0.27V,且氢解吸附峰在0.14V、0.21V和0.28V。氢的析出开始于约0V。在碳酸氢钠电解液中,涉及氢反应的峰几乎处于与硫酸中的相同的电势处。在0.16V和0.30V处有氢吸附峰,且在0.20V和0.30V处有氢解吸附峰。析氢反应也开始于零(0)V。相同的情况发生在缓冲剂溶液中,其显示氢吸附峰位于0.17V和0.27V,且氢解吸附峰位于0.14V和0.31V。在这种情况下,析氢反应开始于零(0)V,但进行至大量反应比在硫酸和碳酸氢钠中慢。

[0209] 在氯化胆碱电解液中,一切都改变了。观察不到特征的氢吸附和解吸附峰。在0.33V (RHE)处有一个峰,其归因于胆碱离子和催化剂表面之间的相互作用,并且在对RHE约为0.4V处有氢还原峰。

[0210] 也测试其它催化剂如Pd和Au。对于析氢反应,观察到了相同的抑制现象。

[0211] 使用钯催化剂,在硫酸中,氢的大量析出发生在0.07V(见图15)。氢的吸附发生在0.21V和0.27V,且解吸附在0.19V和0.26V。在碳酸氢钠中,明显的氢吸附和解吸附峰位于0.20V和0.30V。范围从0.30V至0.66V的巨峰与还原产物与催化剂表面的可逆反应相关,这是因为如果电势被推至更负的值则峰增加。在缓冲剂溶液中,位于0.19V的氢吸附峰和位于0.36V的氢解吸附峰仍可被观察到。在碳酸氢钠和缓冲剂溶液两者中,析氢反应在约与硫酸相同的电势处开始,但是大量析氢反应比在硫酸中更慢地发生。

[0212] 在氯化胆碱中,在其它电解液中发生氢吸附的点处有光滑的线,且氢吸附的特征电势变化仍未被观察到。在低于约-0.5V时,析氢开始平稳地 发生。

[0213] 根据图16,金显示出与之前讨论的催化剂相比较低的活性。在四种电解液中,都几乎不能看到氢吸附峰。在硫酸中,析氢开始于约0V,与先前的文献相符合(Daniel,R.M.,Ionel,C.S.,Daniel,A.S.和Mortimer,J.T.,在神经刺激条件下金在硫酸水溶液中的电化学(Electrochemistry of Gold in Aqueous Sulfuric Acid Solutions under Neural Stimulation Conditions),电化学协会期刊(Journal of the Electrochemical Society),152(7),第E212-E221页(2005))。在碳酸氢钠和缓冲剂溶液中,析氢发生在与在硫酸中相同的电势处。然而,在氯化胆碱中,析氢反应开始于-0.3V。因此,使用金催化剂,氯化胆碱仍然在所有四种电解液中显示出最强的对析氢反应的抑制。

[0214] 检查氯化胆碱对甲酸电氧化的影响:

[0215] 在之前段落中的结果指明，在氯化胆碱的存在下，氢形成被强烈地抑制。接下来要考虑的问题是催化剂是否已被完全毒化，或相反是否存在对甲酸电氧化的正面影响。

[0216] 图17显示了一系列在钯催化剂上的甲酸的CV的结果。存在两个甲酸氧化峰，一个位于约零而第二个位于约0.4V。尽管与在文献中的清洁的钯相比，在较低的电势处观察到转化，但这些与之前在钯上观察到的那些是相似的位置。仅有的主要区别是，大的析氢峰被抑制。绘图显示，在相对RHE为0.1至0.4V之间的电压下存在相当可观的电流。这与甲酸燃料电池中的阳极工作的范围相同。这指明，氯化胆碱不抑制钯上的甲酸的电氧化。

[0217] 图18显示了对在氯化胆碱中的甲酸在铂上测量的CV。此处电流较小，但再次在相对于RHE为零附近观察到一些甲酸的电氧化，并且在约0.6V处观察到更多。在铂上，甲酸电氧化可以遵循两条不同的路线：已被理论化为通过甲酸根中间体进行的直接路线，以及通过吸附的CO中间体进行的间接路线。在相对于RHE为零(0)V附近的氧化峰以及相对于RHE为-0.1V附近的还原峰是直接路径的特征，而在约0.6V处的肩状是CO路径的特征。这些位置位于与在铂上大致相同的电势处，这一事实显示，在铂上甲酸的电氧化没有由于氯化胆碱的存在而被强烈地抑制。

[0218] 也在金表面做了相同的实验。图19显示出甲酸在金上的循环伏安法。难以研究在金上甲酸的电氧化，因为在低于RHE处发生许多化学反应，并且它被氢还原反应所淹没。在氯化胆碱的存在下，氢还原反应被抑制，并且取而代之在约-0.3V处观察到相当大的甲酸还原峰。

[0219] 这些结果证实，在氯化胆碱的存在下，即使析氢被抑制，甲酸的氧化和还原也不被抑制。

[0220] 计时电流法：

[0221] 另一个问题是，在氯化胆碱的存在下，甲酸电氧化是否会增强。图20显示了对于Pt，保持在相对于RHE为0.2V处，与纯甲酸电解液相比，在具有0.01M甲酸的氯化胆碱电解液中的计时电流扫描。选择电势为0.2V，因为此电势类似于在甲酸燃料电池中所使用的那个电势。

[0222] 对于两条计时电流曲线，在Pt表面上，以高电流密度开始。随后，当甲酸在电极表面消耗时，电流密度迅速下降，并且随后变得相对稳定，持续5小时。在约6小时之后，纯甲酸电解液的电流密度变成零并且变换至负值。然而，与甲酸和氯化胆碱一起的Pt催化剂的活性即使在6小时操作后仍保持比较高。结果也证实了对此电解液测得的电流密度比纯甲酸溶液的电流密度增加了多于一个数量级。

[0223] 表面增强拉曼光谱(SERS)：

[0224] 在其它工作中，申请人和合作者已经进行了表面增强拉曼光谱(SERS)以检查氯化胆碱在金膜上的吸附。在所有情况中，都如对吸附的胆碱阳离子所期待的一样，在2976cm^{-1}、1453cm^{-1}、967cm^{-1}、717cm^{-1}处观察到强峰。因此，结论是胆碱离子如预期一样以分子方式吸附在金上。

[0225] 上述数据指明，析氢反应被抑制，而甲酸的电氧化被增强。所幸两者都是想要的结果。在CO_2在水性介质中转化时，HER是不想要的，因为HER与主要反应，即CO_2转化，进行竞争。它也是甲酸燃料电池中的副反应。因此对HER的抑制将是想要的。另一方面，甲酸电氧化是甲酸燃料电池中的主要反应。它的增强可以改善燃料电池的稳定性以及降低所需的催化剂

装载量。

[0226] 导向剂分子和导向剂离子的预言性实施例：

[0227] 申请人相信，为了作为用于如抑制在电化学池中的析氢的目的的导向剂分子(或离子)，该化学物种应当具有至少一个带正电的基团和至少一个用于表面附着(例如，用于附着在负电极)的基团。换言之，所需的是，具有某些在表面保持正电荷但不会结合得过强以至于毒化表面的物质的带正电的物种。许多醇、醛、酮和羧酸应当有效，尽管某些羧酸可能过紧地结合在电极表面并可能因此毒化想要的反应。类似地，除了-OR、-COR和-COOR之外的其它极性基团，如-NR_2、-PR_2、-SR和卤素，其中R基团可以独立地为氢或含有碳的配体(可能的例外是羧酸基团和它们的盐)，可以作为令人满意的表面附着基团。对于带正电的基团而言，各种胺和 鏻应当是令人满意的。关键在于，添加附着基团，使它们结合在表面，并且一个或多个正性基团不应大到疏水。甲基、乙基和丙基季铵应当表现的很好。假如咪唑 鎓(有时也称作咪唑 鎓盐)含有附着基团的话，它们应当是令人满意的。本发明的重要方面是确定了既可作为助催化剂(加速想要的反应或降低想要的反应的超电势)又可作为导向剂分子(增加对想要的反应的选择性，例如，通过与想要的反应相比更多地毒化不想要的反应)的分子或离子。

[0228] 具体实施例5

[0229] (证实活性元素(金)、助催化剂混合物可用于CO_2传感器)

[0230] 传感器可以是简单的电化学装置，其中活性元素、助催化剂混合物被放置在电化学装置中的阳极和阴极上，然后测量该传感器的电阻。如果没有CO_2存在，则电阻高，但优选不是无穷大，因为漏电流。当存在CO_2时，所述活性元素、助催化剂混合物可以催化CO_2的转化。这允许更多的电流流过传感器。因此，传感器电阻降低。作为结果，传感器可以用来检测二氧化碳。

[0231] 在购得的具有500nm热氧化物层的由100mm硅晶片(Silicon Quest International，Inc.，Santa Clara，CA，USA，500μm厚，<100>取向，1-5Ω·cm标称电阻率)制成的衬底上制造示例性传感器。在该晶片上，通过DC磁控管溅射(～10^{-2}托的氩气背景压力)沉积 170 Å的铬。接下来，将 1000 Å的催化活性元素金沉积在所述铬上，并且将电极经由标准剥离光刻法图案化 而产生图21中示意性示出的装置。

[0232] 这里，装置由间隔6μm间隙的阳极200和阴极201构成，其中阳极和阴极涂布有催化活性元素金。此时，传感器不能检测CO_2。

[0233] 接下来，如图22所示，将2μl的助催化剂EMIM-BF4202添加到接合处上。将该装置安装到具有从阳极和阴极连接的线的传感器试验池中。(据信，胆碱盐或其它抑制氢析出的助催化剂可以简单地代替助催化剂EMIM-BF4)。

[0234] 接下来，将阳极和阴极连接至SI 1287Solartron电接口，并且使催化剂经历通过以0.1V/秒从0V至5V扫描，然后再返回扫描的条件。该过程重复16次。然后将传感器暴露至氮气、氧气、干燥空气或纯CO_2，并且记录扫描。最后一次扫描在图23中示出。注意到在4伏的施加电压下在纯CO_2中存在相当大的峰。该峰与CO_2的电化学转化相关。

[0235] 注意到当传感器暴露于氧气或氮气时，所述峰不存在，但是当传感器暴露于含有少于400ppm的CO_2的空气时可以清楚地看到该峰。此外，该峰随着CO_2浓度增加而增大。因此，该传感器可用来检测CO_2的存在。

[0236] 还以恒电流(galvanastatic)模式运行传感器，其中申请人测量了将电流保持恒定在1微安所需的电压，并且测量了该装置的电压。图24显示当将CO_2加入到池中时，需要较小的电压来维持该电流。这表明包含活性元素、助催化剂混合物的传感器响应于CO_2的存在。

[0237] 表5将这里的传感器与之前文献中的那些进行比较。注意到该新型传感器使用比商业CO_2传感器小多个数量级的能量。这对于许多应用是关键的优势。

[0238] 本实施例还再次证实，本发明可以用第四活性元素金来实施。

[0239] 表5

[0240] (运行本传感器所需功率与运行可商购的CO_2传感器所需功率的比较)

[0241]

传感器	功率	传感器	功率
具体实施例5	5x10-7瓦	GE Ventostat 8100	1.75瓦
Honeywell C7232	3瓦	Vaisala CARBOCAP GMP343	约1瓦

[0242] 具体实施例6

[0243] (一氧化碳的稳态生产)

[0244] 实验使用在Devin T.Whipple，E.C.Finke和P.J.A.Kenis，电化学和固态快报(Electrochem.& Solid-State Lett.)，2010，13(9)，B109-B111(“Whipple文章”)中描述的流动池。首先催化剂墨水制备如下：

[0245] 对于阴极：将10mg的银纳米粒子(Sigma Aldrich)超声处理到含有100μL的水、100μL的异丙醇和5.6μL的5％ Nafion®(全氟磺酸)溶液(Ion Power(离子力)的溶液中。将所得到的催化剂墨水涂在2x3cm的碳纸片(ion power)的1x1.5cm部分上，并且用热灯干燥。

[0246] 除了用4mg的HiSpec 1000铂黑(Sigma Adrich)代替银之外，对于阳极的制备是相同的。

[0247] 将两种催化剂装在Whipple文章中描述的流动池中。将五sccm的CO_2进料至阳极，并且将含有在水中的18摩尔％的EMIM-BF4的溶液进料到在阳极与阴极之间的间隙中。在任一时刻，该池含有大约10mg的银纳米粒子和大约40mg的EMIM-BF4助催化剂。将电势施加至该池，并且获得表6中的数据。这些结果证实，用催化活性元素-助催化剂混合物可以获得有用产物的稳态生产。据信，胆碱盐或其它抑制氢析出的助催化剂可以简单地代替助催化剂EMIM-BF4。

[0248] 表6

[0249] (在不同条件下制备的产物)

[0250]

相对于RHE的阴极电势(伏)	氢产生速率，μg/min	一氧化碳产生速率，μg/min
-0.358	0	0
-0.862	1.1	2.6
-1.098	1.4	50
-1.434	1.1	250
-1.788	0	560

[0251] 具体实施例7

[0252] （证实氢被其它胆碱衍生物抑制）

[0253] 除了使用(a)乙酸胆碱、(b)胆碱BF4、(c)氯化(3-氯-2-羟基丙基)三甲基铵、(d)氯化丁酰基胆碱和(e)氯化(2-氯乙基)三甲基铵中之一代替氯化胆碱(其也在此示出用于比较)之外，与具体实施例4中相同，进行实验。图25a、25b、26a、26b、27a和27b显示，如在具体实施例2中所述，在铂、钯和铂/钌催化剂上获取的CV。在所有情况中，都观察到氢的抑制。这一结果 显示，(a)乙酸胆碱、(b)胆碱BF4、(c)氯化(3-氯-2-羟基丙基)三甲基铵、(d)氯化丁酰基胆碱和(e)氯化(2-氯乙基)三甲基铵都是氢抑制剂。

[0254] 以上给出的实施例仅仅是示例性的并且不意味着是本发明的所有可能实施方案、应用或更改的穷尽性列举。因此，在不背离本发明的范围和精神的情况下，所描述的本发明的方法和系统的各种更改和变形对于本领域技术人员将是明显的。尽管已经结合具体的实施方案描述了本发明，但是应当理解，所要求保护的本发明不应当过度地局限于这样的具体实施方案。实际上，对于化学领域或相关领域的技术人员显而易见的用于实现本发明的所描述的模式的各种更改预期在所附权利要求的范围内。

[0255] 以上引述的所有参考文献和出版物的公开内容以它们的整体通过引用明确地并入，其程度为如同将每一个通过引用单独地并入的相同程度。

[0256] 尽管已经显示和描述了本发明的特殊的要素、实施方案和用途，应当理解，本发明不限于此，因为特别是依靠前文的教导，本领域技术人员可以在不离开本公开的范围的情况下进行改动。

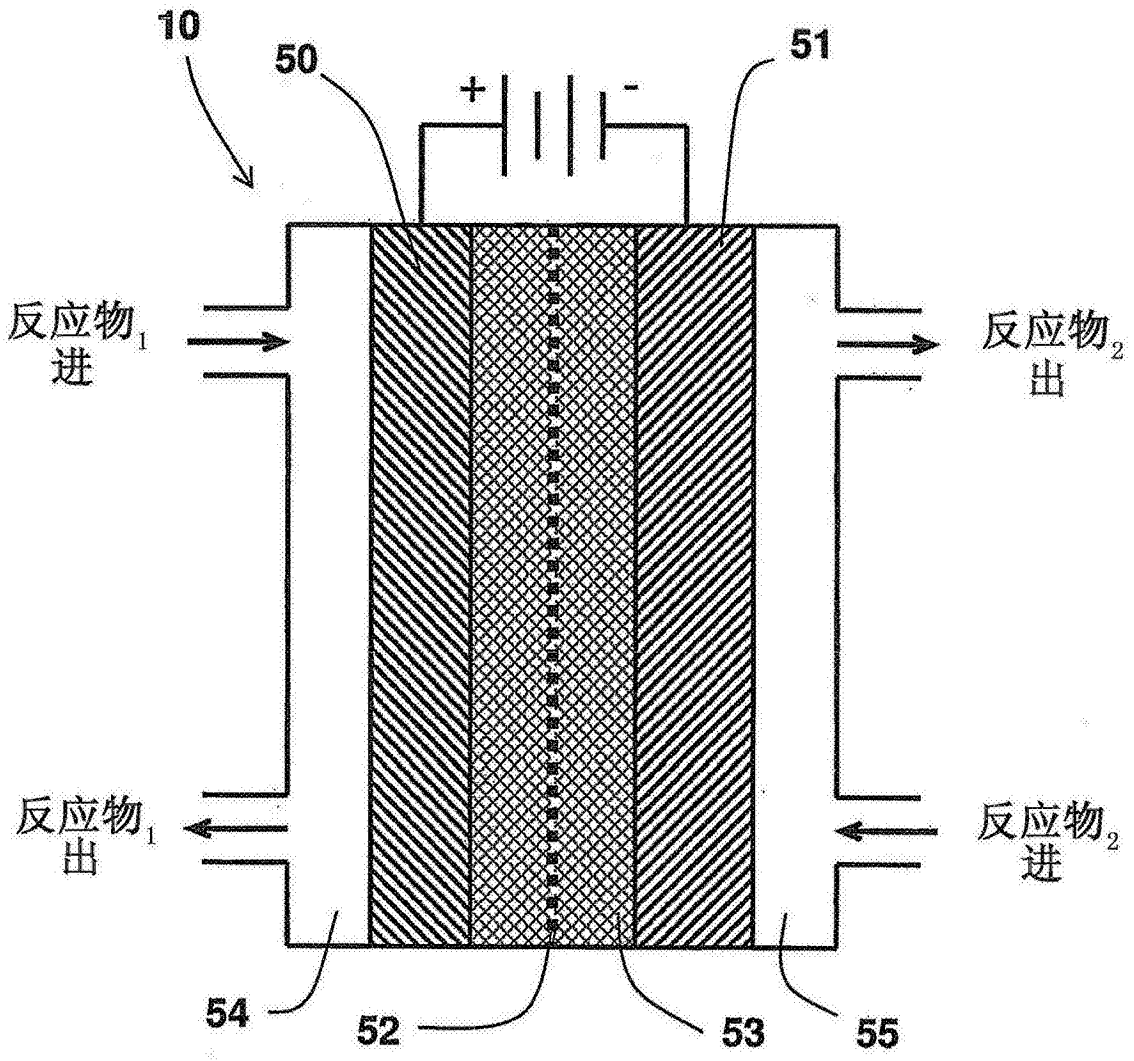


图1

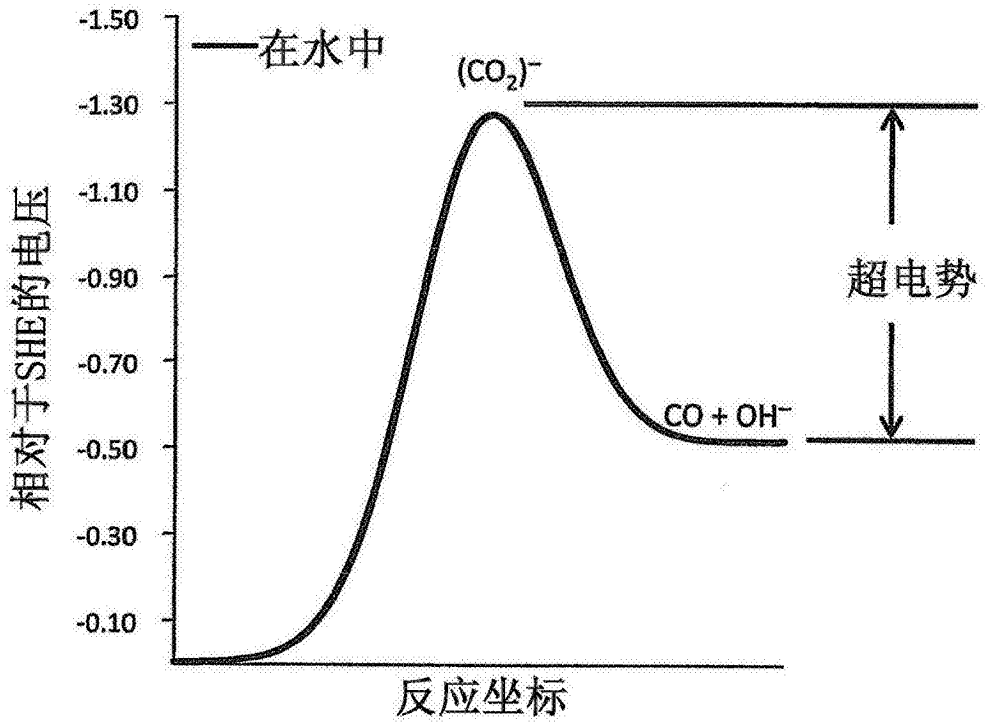

-1.50
-1.30
-1.10
-0.90
-0.70
-0.50
-0.30
-0.10
相对于SHE的电压
在水中
$(CO_2)^-$
超电势
CO + OH^-
反应坐标

图2

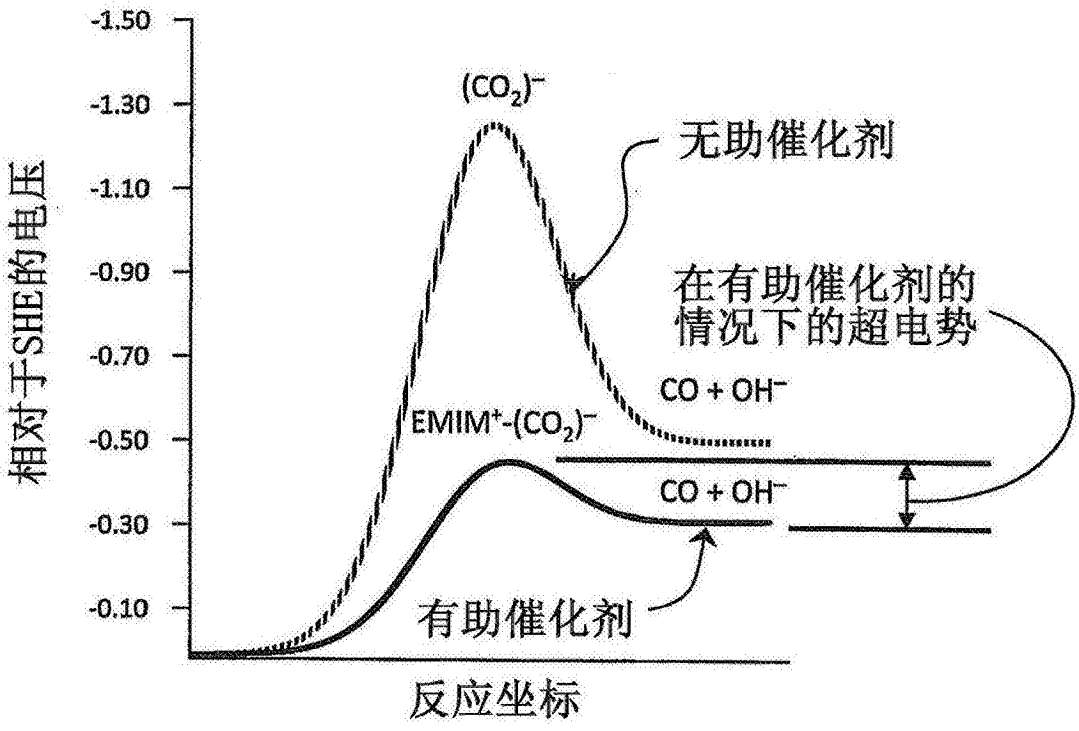

-1.50
-1.30
-1.10
-0.90
-0.70
-0.50
-0.30
-0.10
相对于SHE的电压
$(CO_2)^-$
无助催化剂
在有助催化剂的
情况下的超电势
CO + OH^-
$EMIM^+$-$(CO_2)^-$
CO + OH^-
有助催化剂
反应坐标

图3

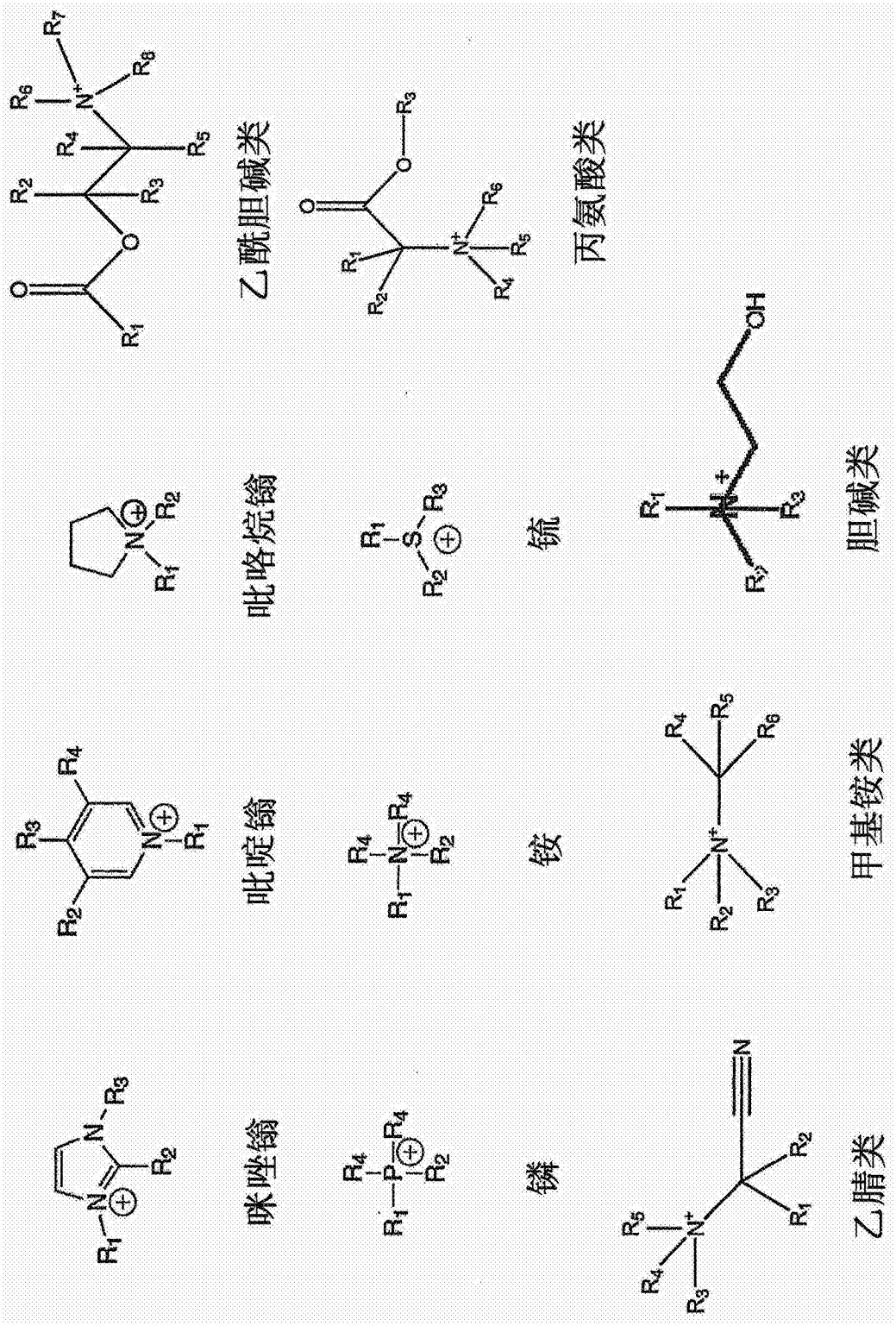


图4a

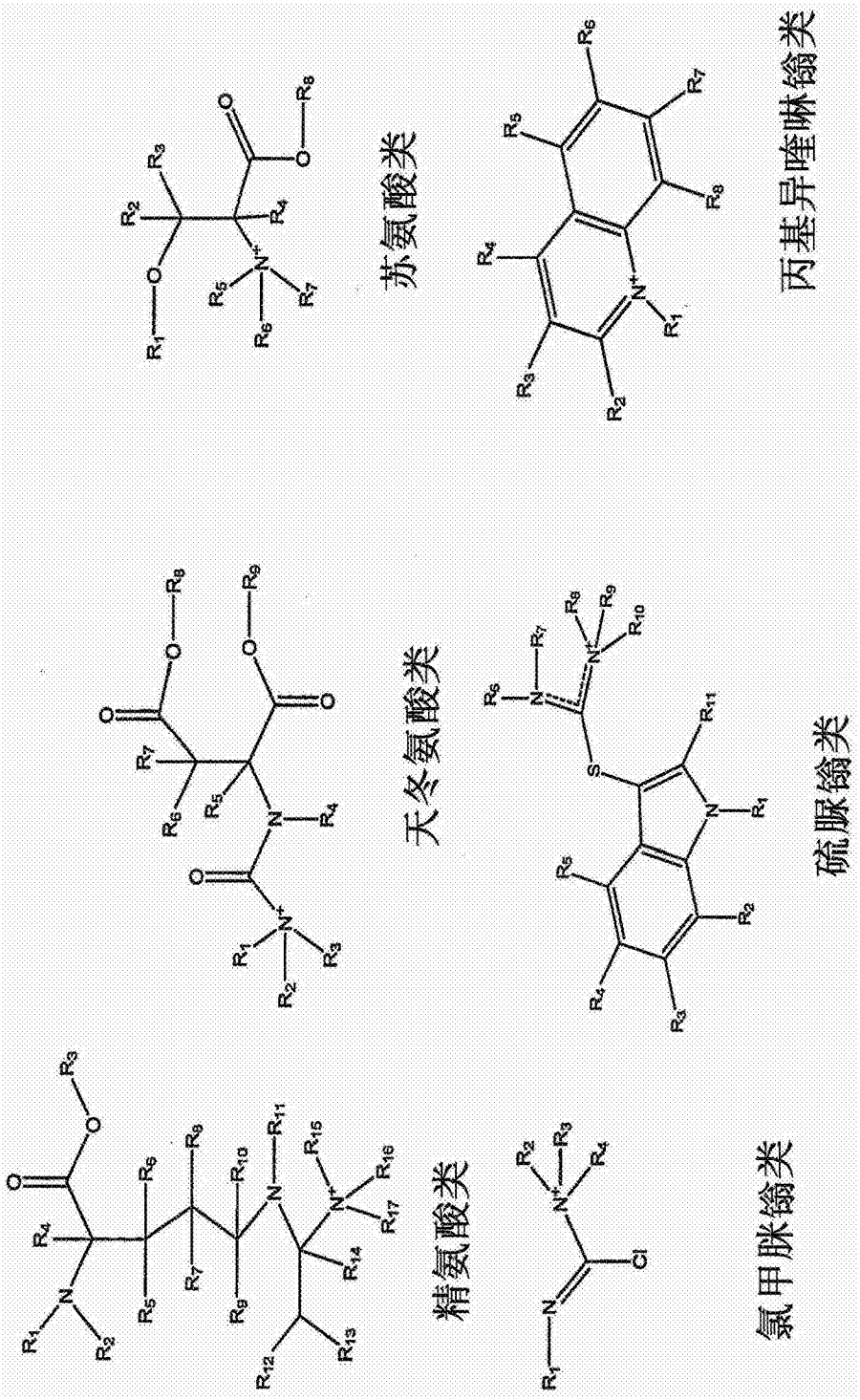


图4b

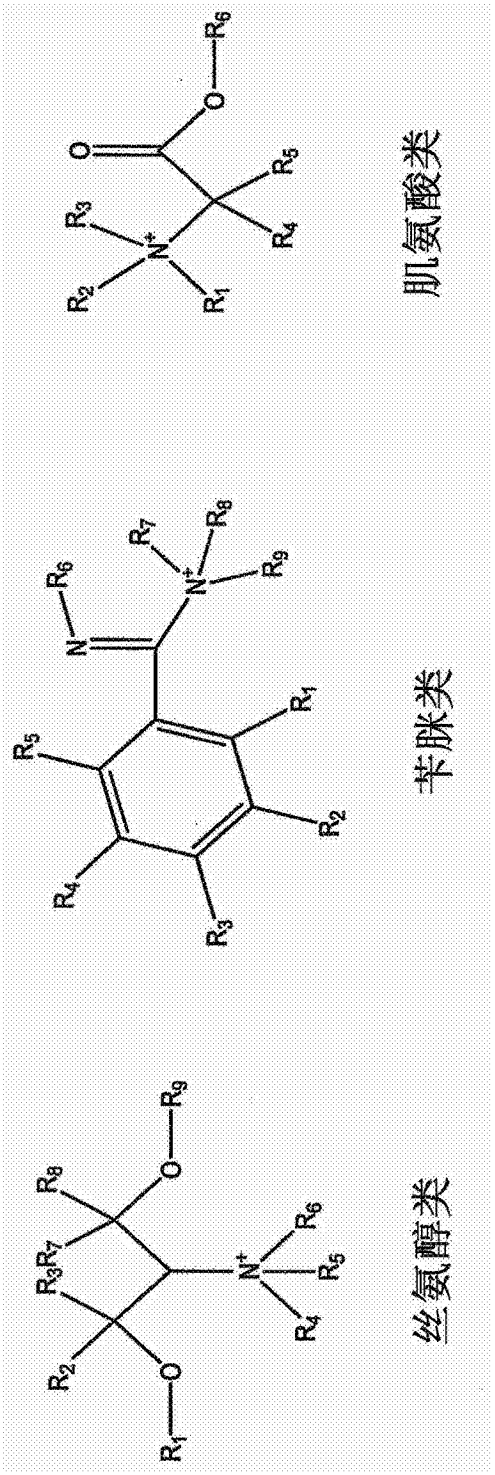


图4c

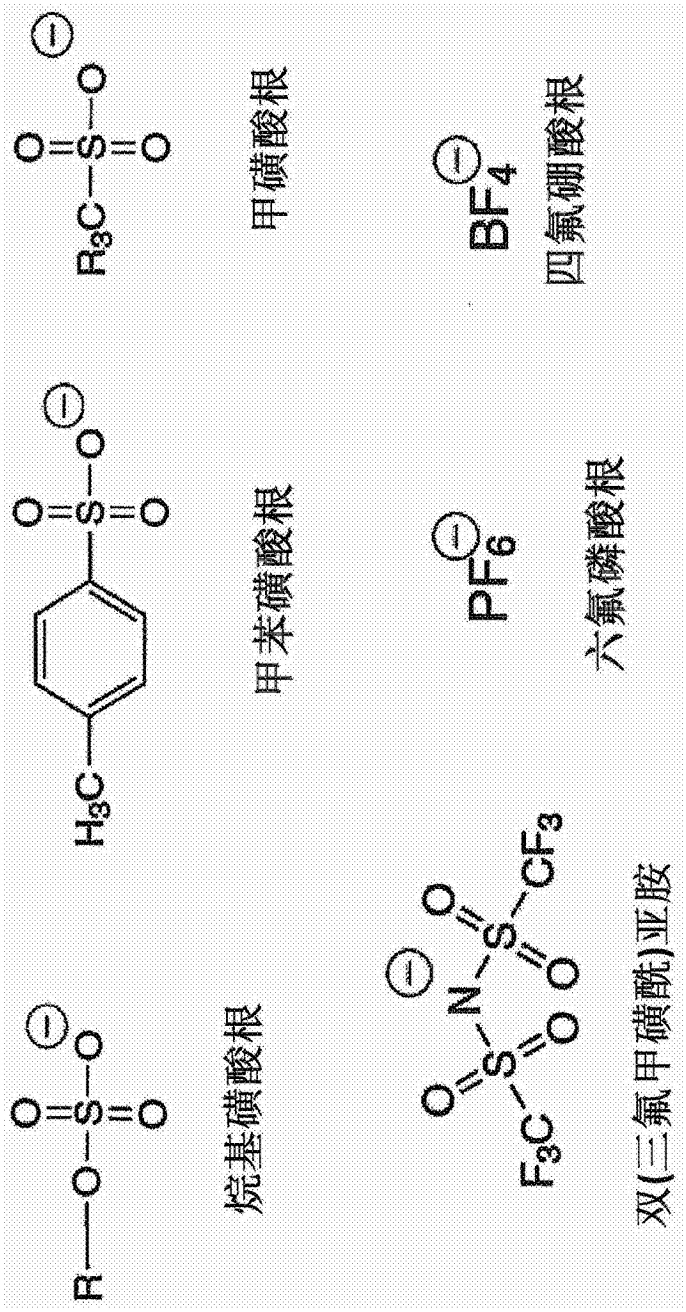


图5a

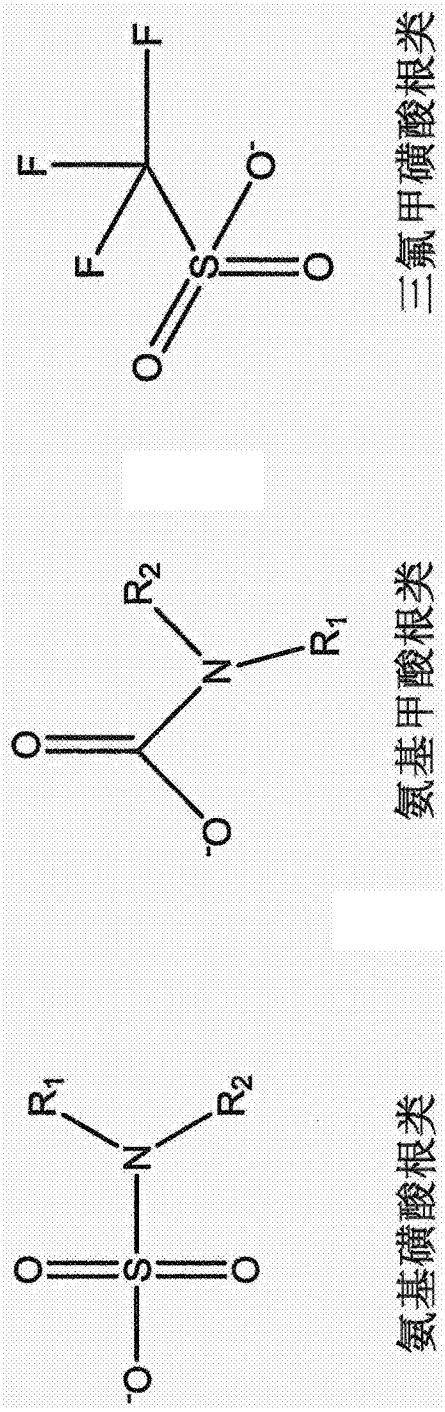


图5b

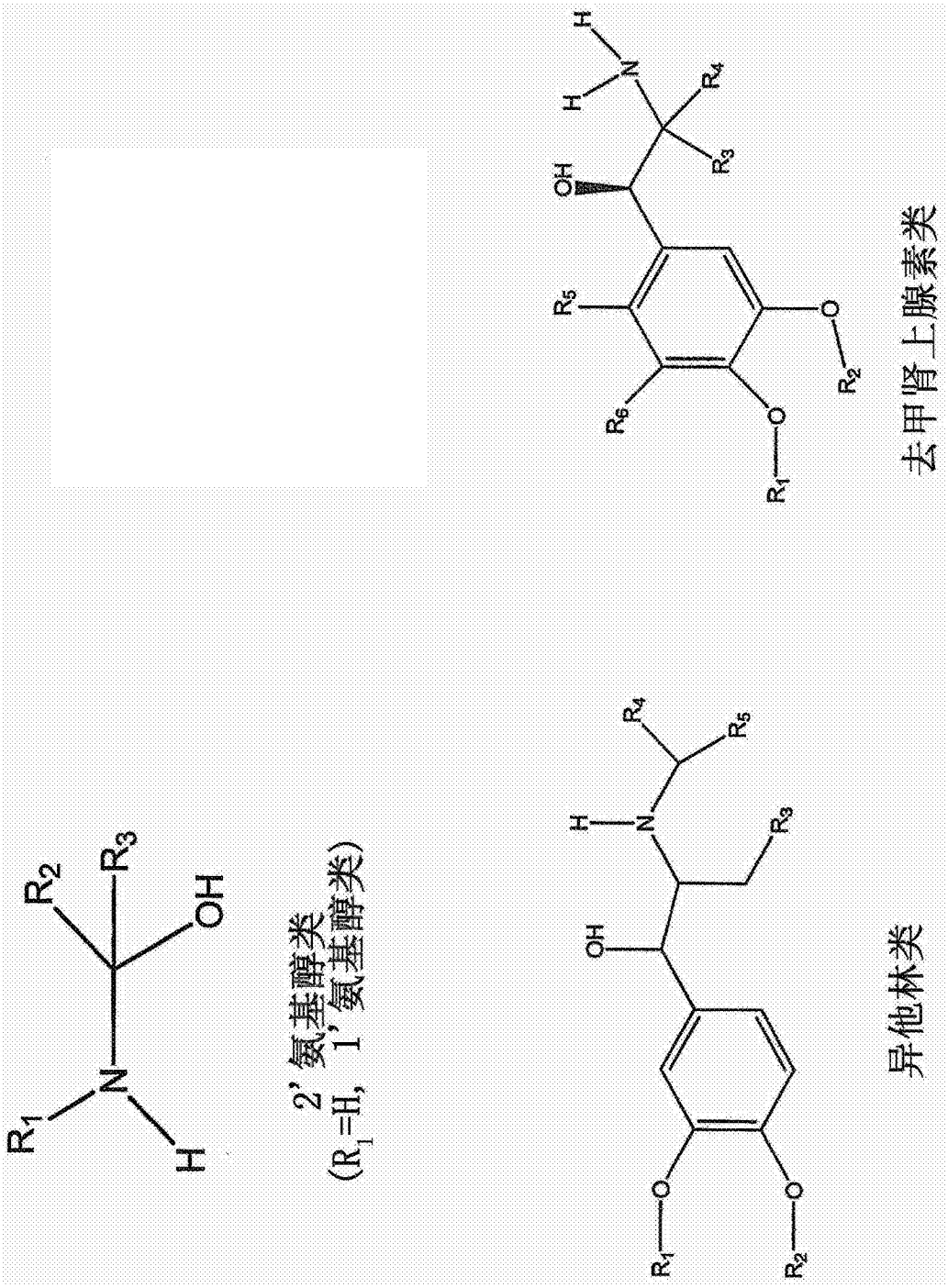


图6

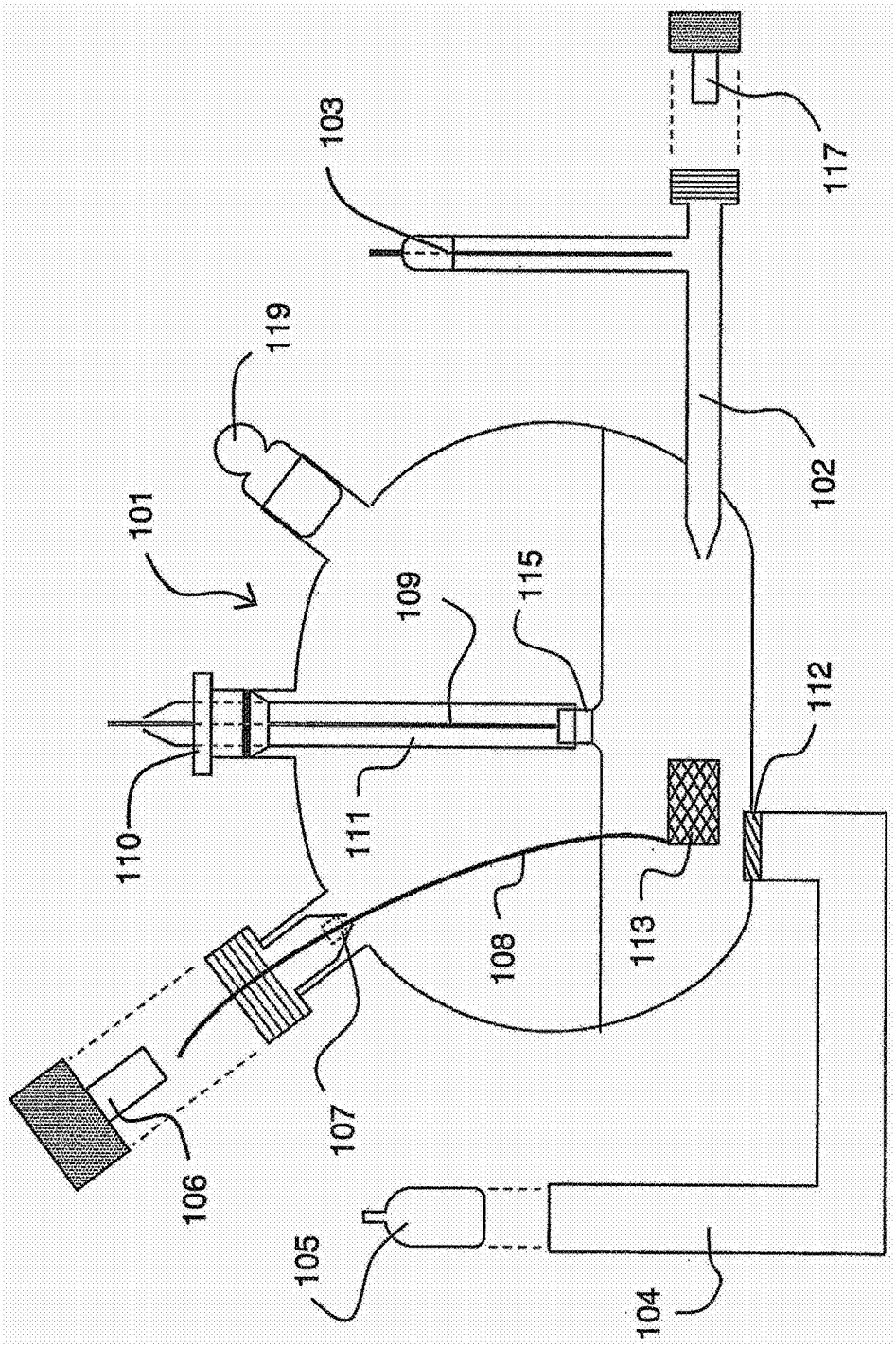


图7

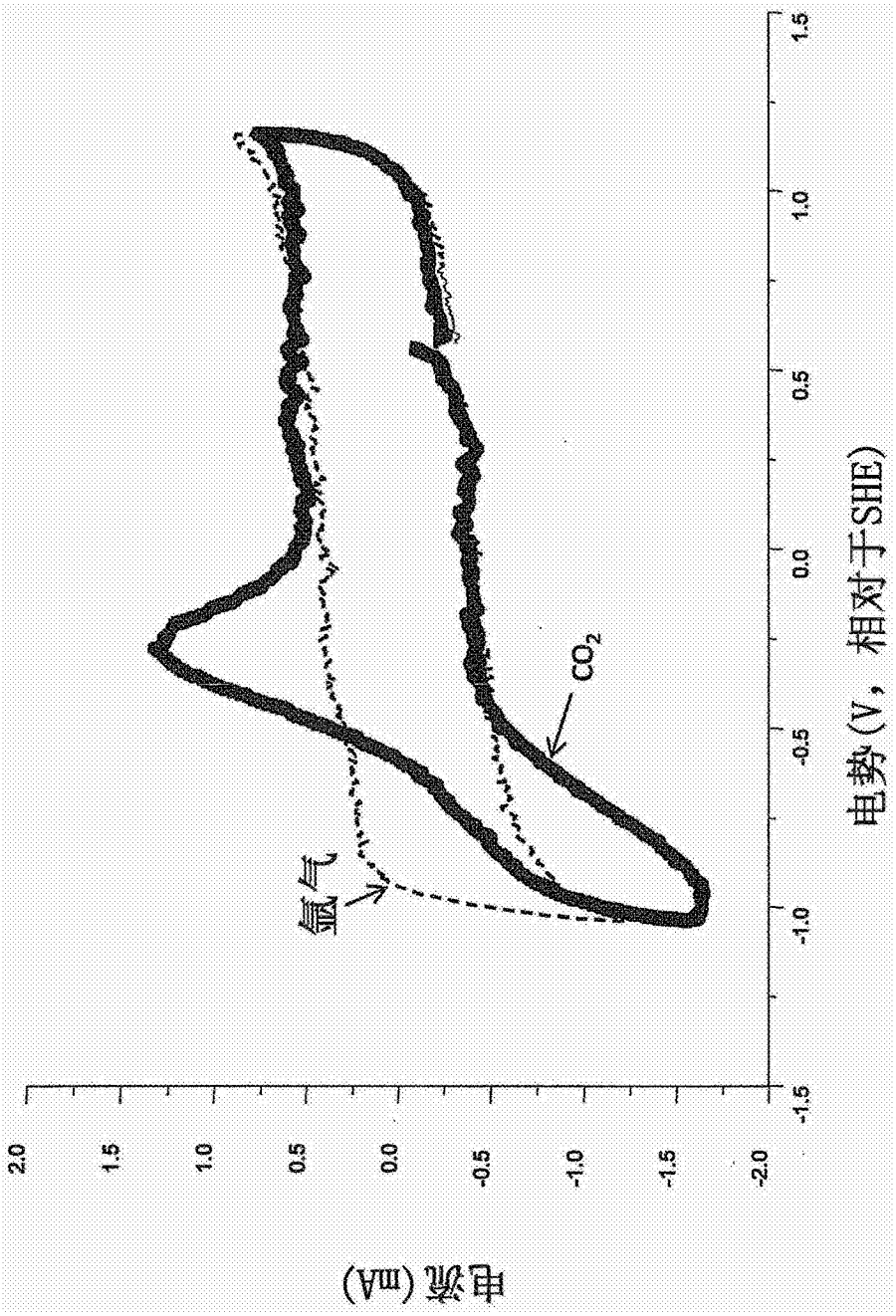

电流 (mA)
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
氩气
CO_2
电势 (V，相对于SHE)
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5

图8

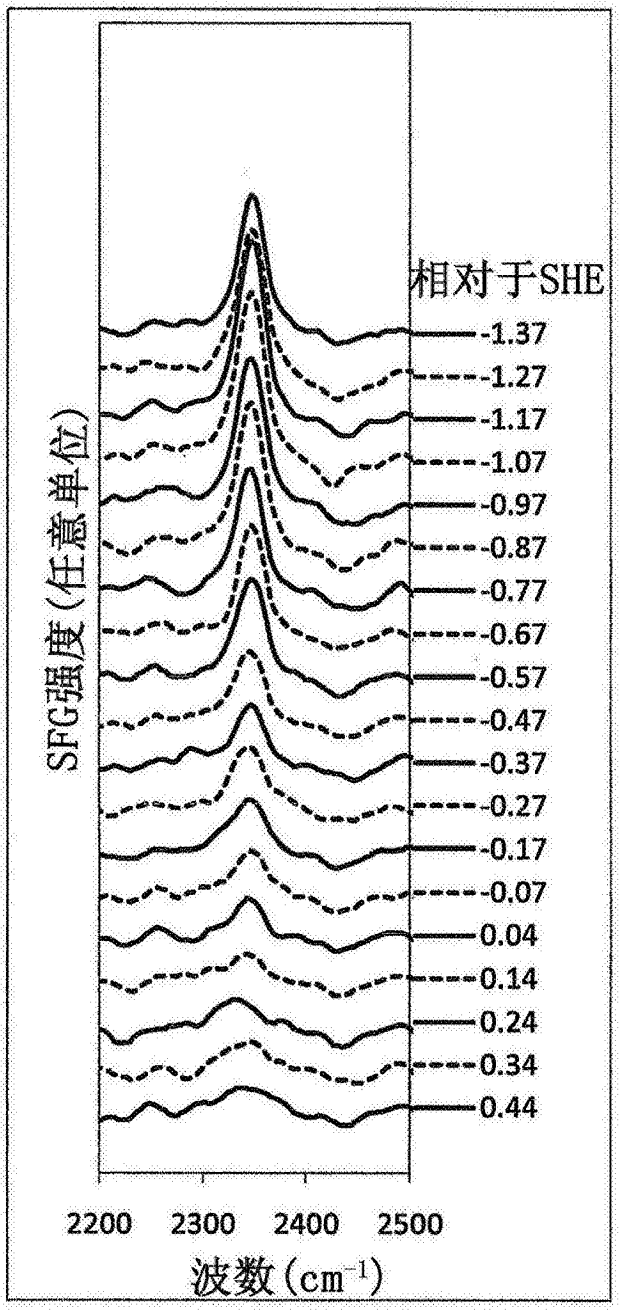

相对于SHE
-1.37
-1.27
-1.17
-1.07
-0.97
-0.87
-0.77
-0.67
-0.57
-0.47
-0.37
-0.27
-0.17
-0.07
0.04
0.14
0.24
0.34
0.44
SFG强度(任意单位)
2200
2300
2400
2500
波数(cm-1)

图9

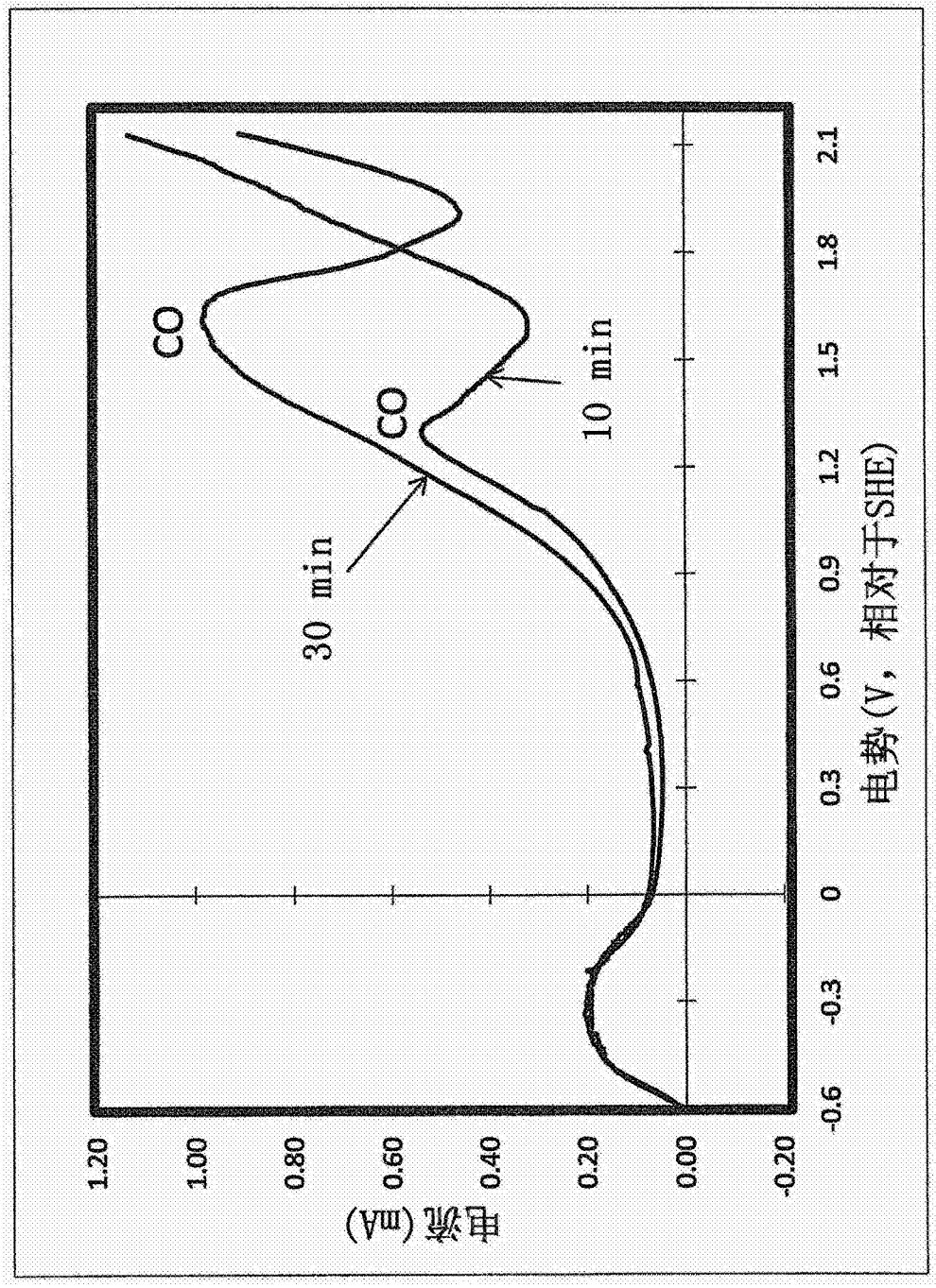

CO
CO
10 min
30 min
电流 (mA)
1.20
1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
-0.20
-0.6
-0.3
0
0.3
0.6
0.9
1.2
1.5
1.8
2.1
电势(V，相对于SHE)

图10

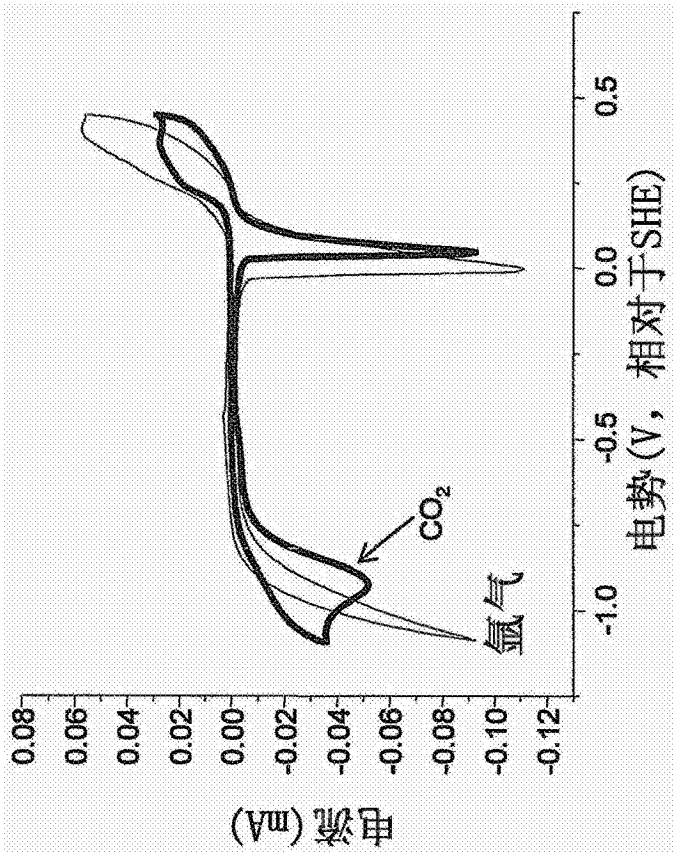

电流(mA)
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
-0.02
-0.04
-0.06
-0.08
-0.10
-0.12
电势(V，相对于SHE)
0.5
0.0
-0.5
-1.0
CO_2
氢气

图11

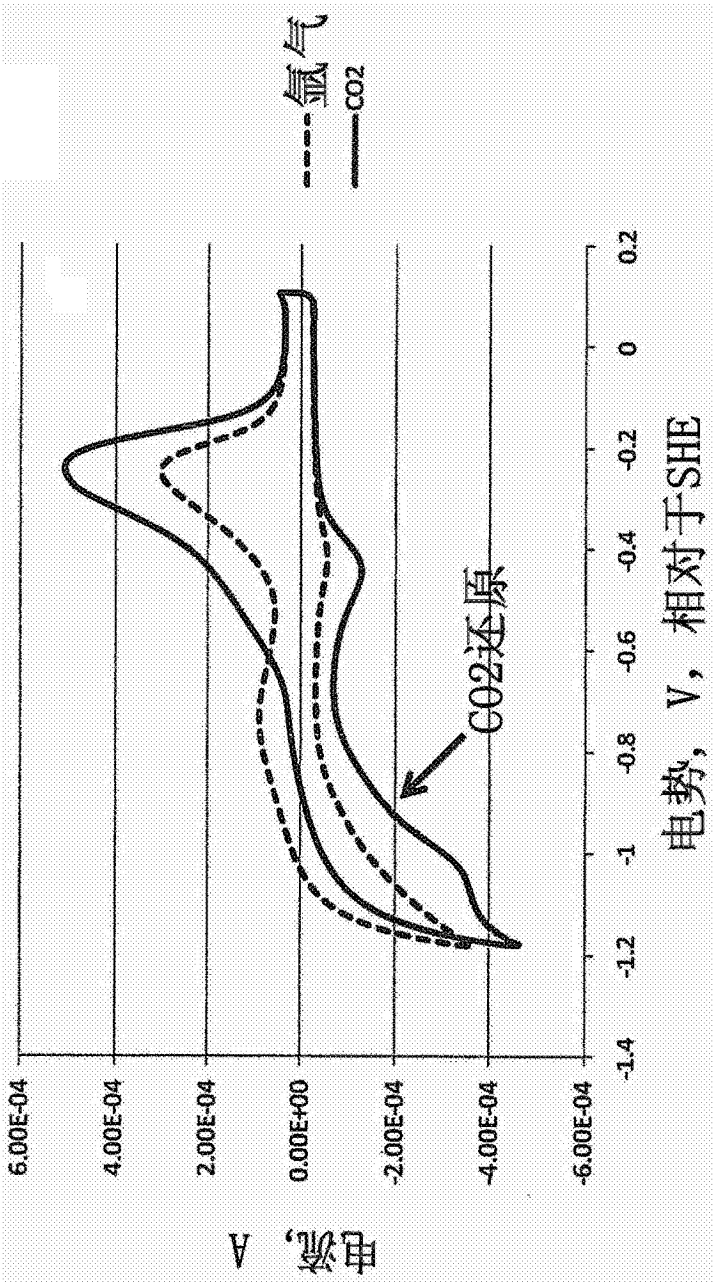

氩气
CO2
CO2还原
电流，A
6.00E-04
4.00E-04
2.00E-04
0.00E+00
-2.00E-04
-4.00E-04
-6.00E-04
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1
-1.2
-1.4
电势，V，相对于SHE

图12

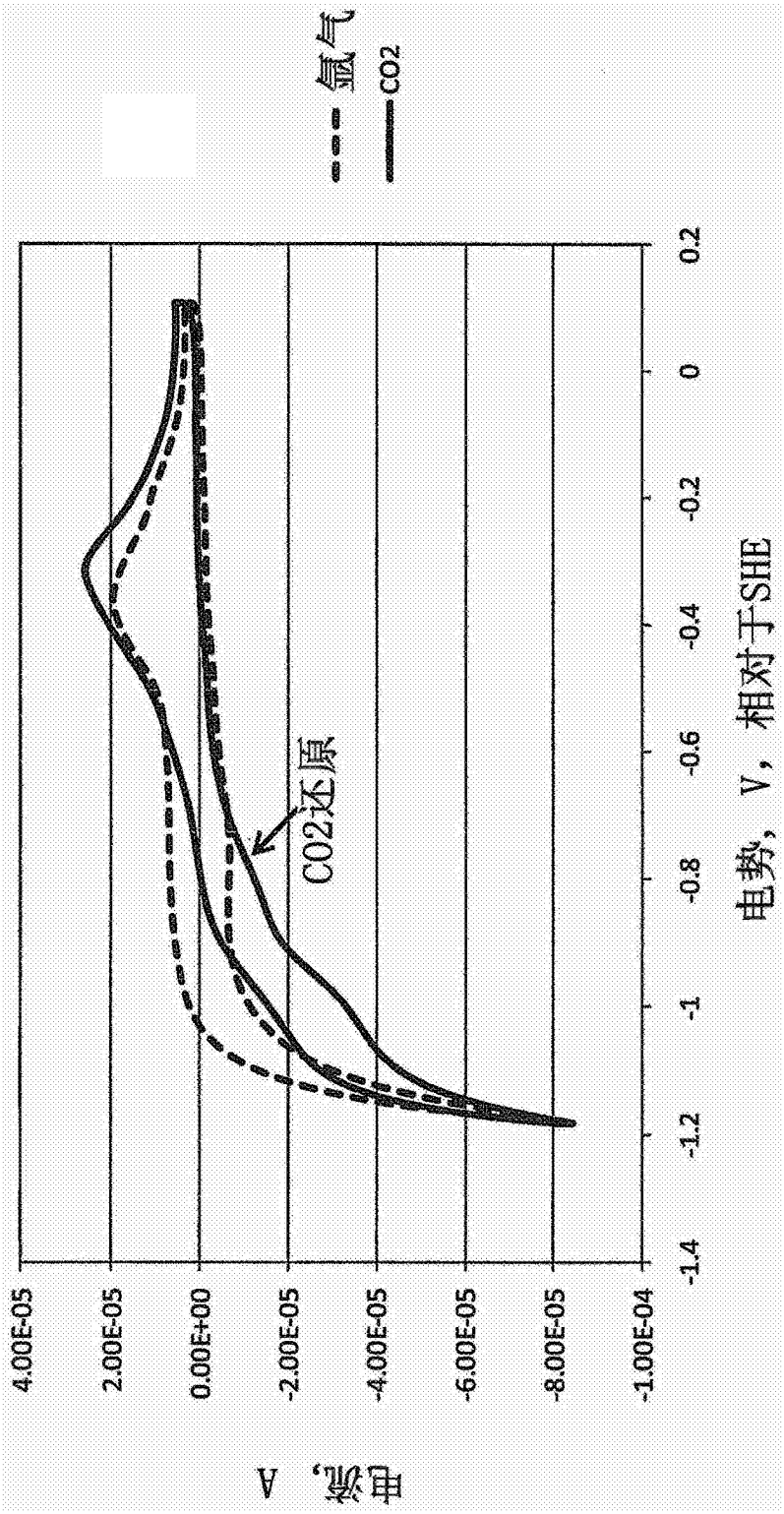

氩气
CO2
CO2还原
电流，A
4.00E-05
2.00E-05
0.00E+00
-2.00E-05
-4.00E-05
-6.00E-05
-8.00E-05
-1.00E-04
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1
-1.2
-1.4
电势，V，相对于SHE

图13

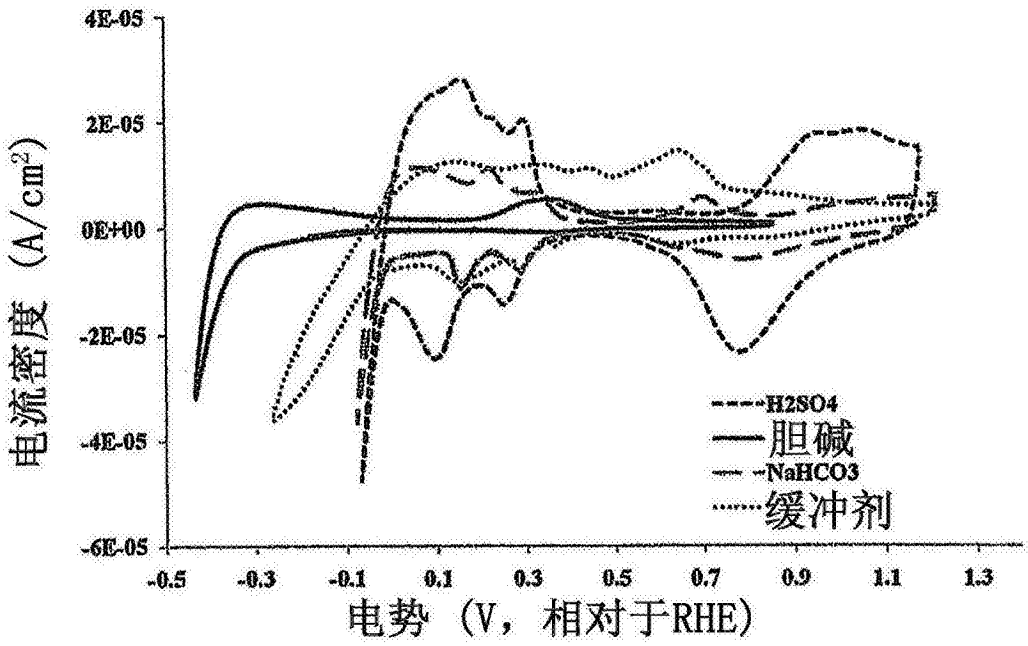

4E-05
2E-05
0E+00
-2E-05
-4E-05
-6E-05
电流密度（A/cm²）
-0.5
-0.3
-0.1
0.1
0.3
0.5
0.7
0.9
1.1
1.3
电势（V，相对于RHE）
H2SO4
胆碱
NaHCO3
缓冲剂

图14

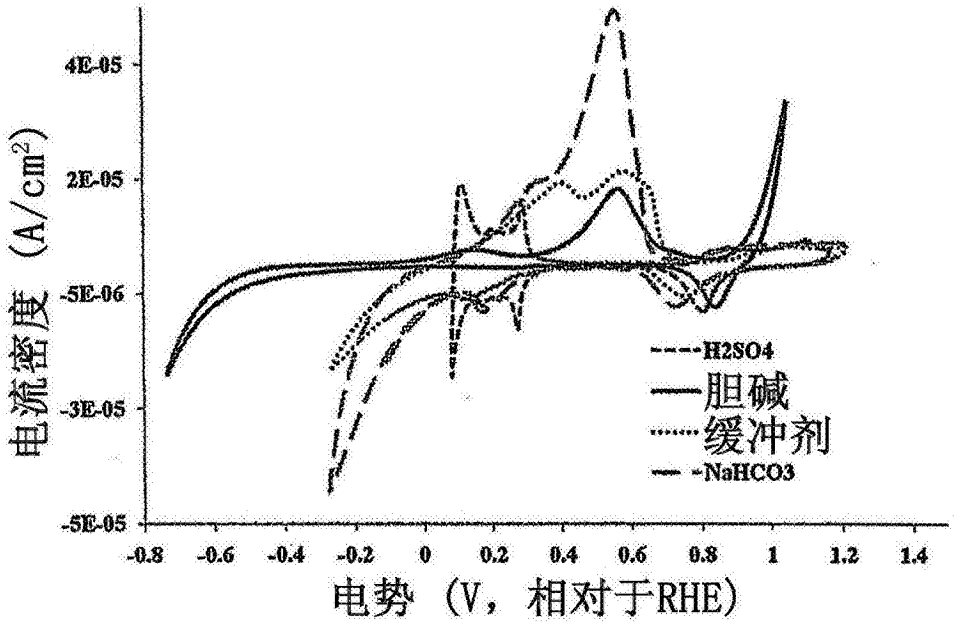

4E-05
2E-05
-5E-06
-3E-05
-5E-05
电流密度（A/cm²）
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
电势（V，相对于RHE）
H2SO4
胆碱
缓冲剂
NaHCO3

图15

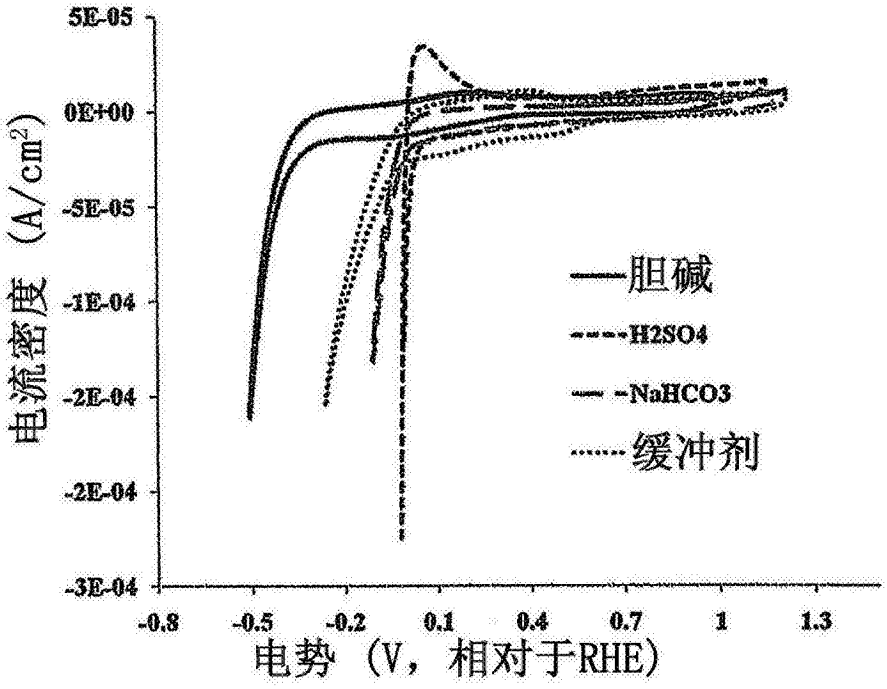

5E-05
0E+00
-5E-05
-1E-04
-2E-04
-2E-04
-3E-04
电流密度（A/cm²）
-0.8
-0.5
-0.2
0.1
0.4
0.7
1
1.3
电势（V，相对于RHE）
胆碱
H2SO4
NaHCO3
缓冲剂

图16

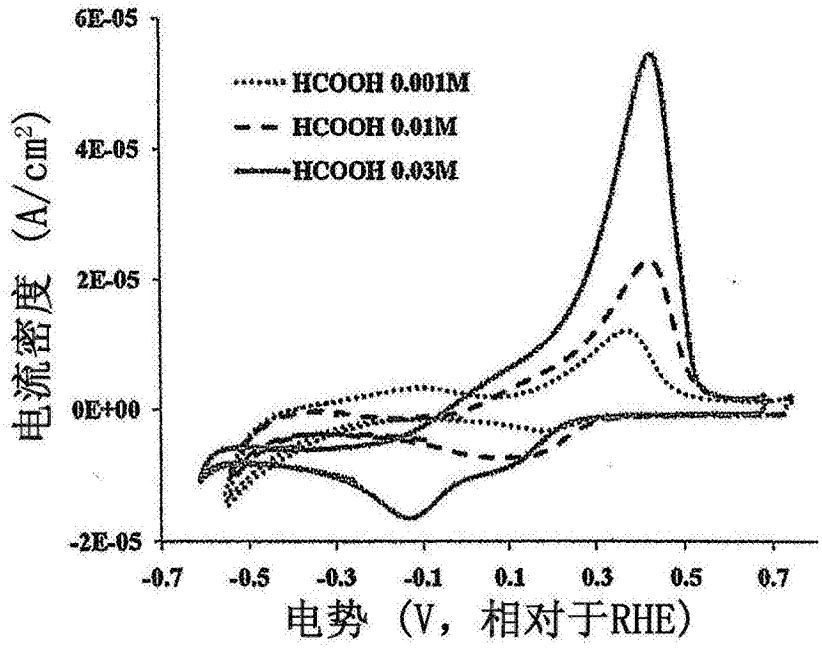

6E-05
4E-05
2E-05
0E+00
-2E-05
电流密度（A/cm²）
-0.7
-0.5
-0.3
-0.1
0.1
0.3
0.5
0.7
电势（V，相对于RHE）
HCOOH 0.001M
HCOOH 0.01M
HCOOH 0.03M

图17

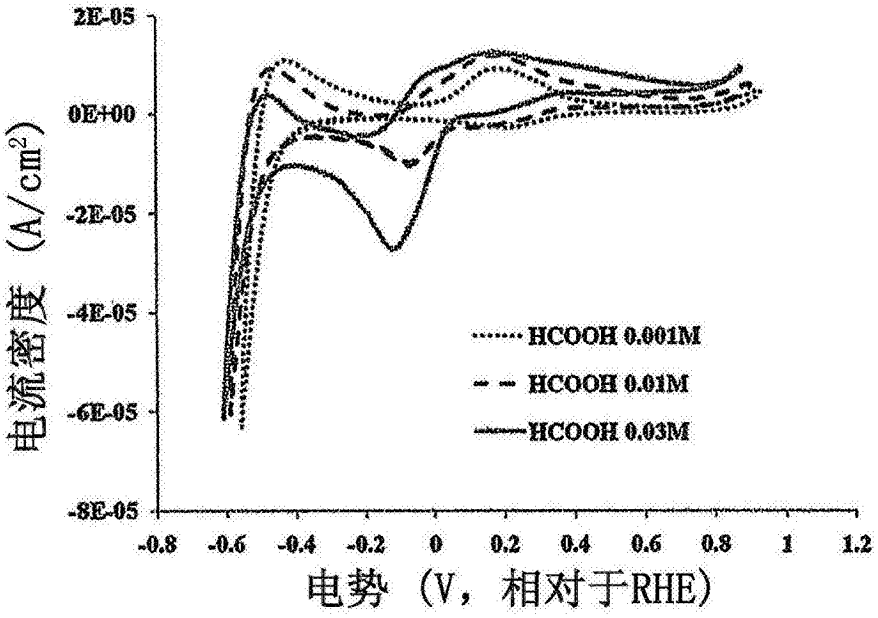

2E-05
0E+00
-2E-05
-4E-05
-6E-05
-8E-05
电流密度 (A/cm²)
HCOOH 0.001M
HCOOH 0.01M
HCOOH 0.03M
-0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0 0.2 0.4 0.6 0.8 1 1.2
电势 (V，相对于RHE)

图18

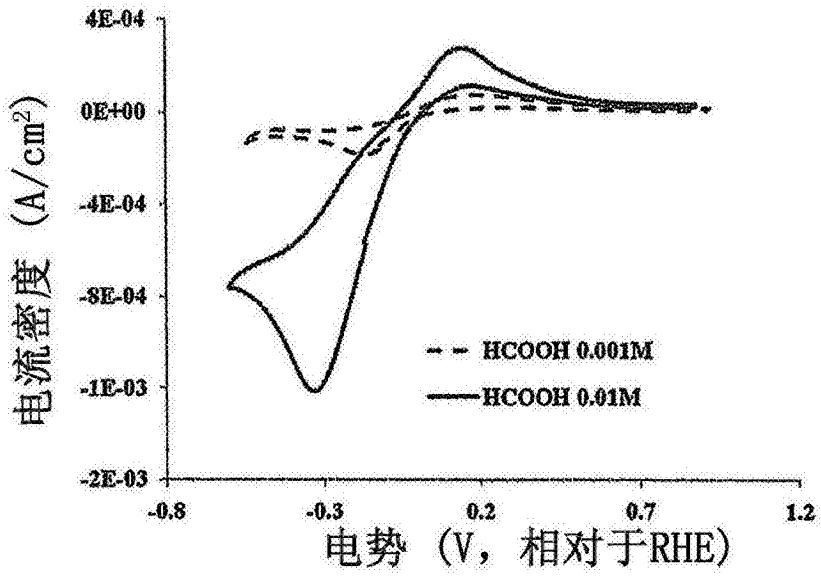

4E-04
0E+00
-4E-04
-8E-04
-1E-03
-2E-03
电流密度 (A/cm²)
HCOOH 0.001M
HCOOH 0.01M
-0.8 -0.3 0.2 0.7 1.2
电势 (V，相对于RHE)

图19

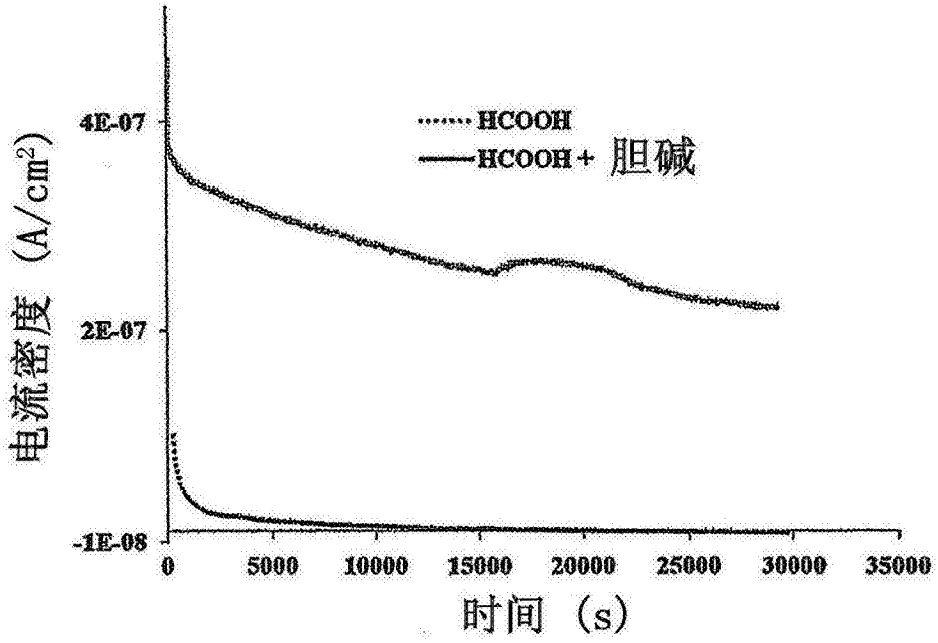

4E-07
2E-07
-1E-08
电流密度 (A/cm²)
HCOOH
HCOOH + 胆碱
0
5000
10000
15000
20000
25000
30000
35000
时间 (s)

图20

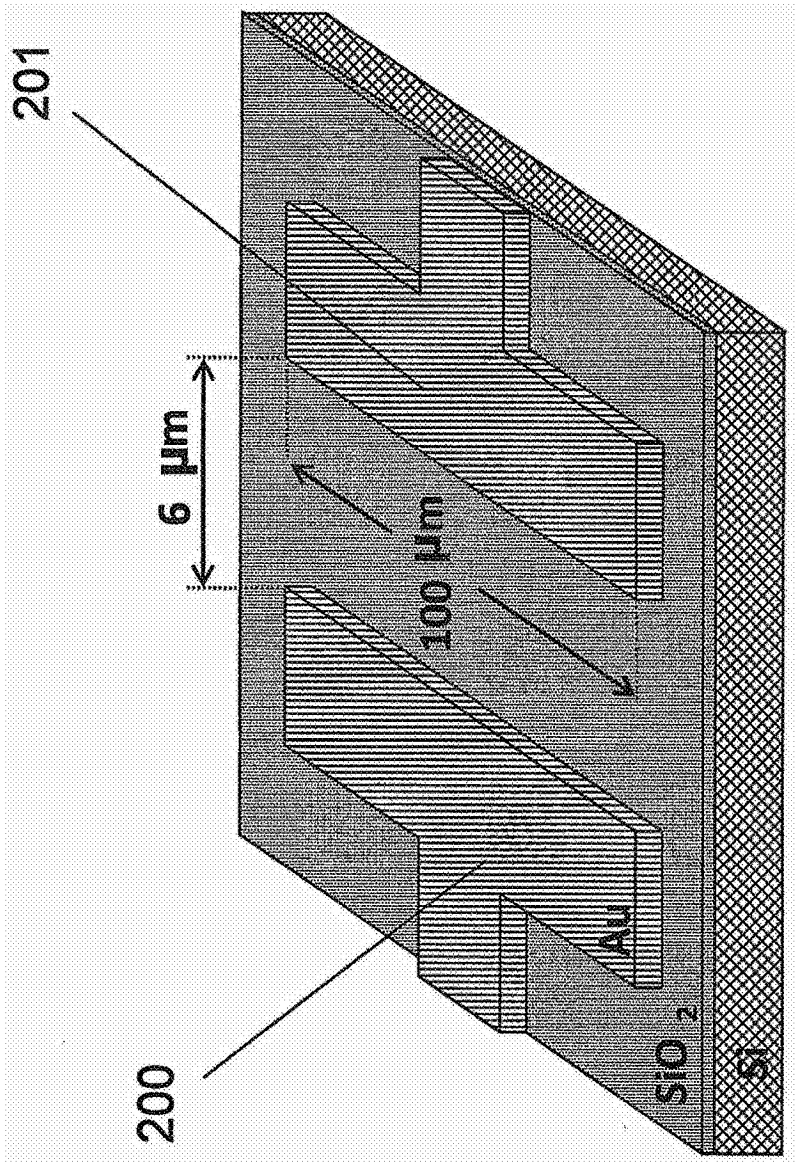


图21

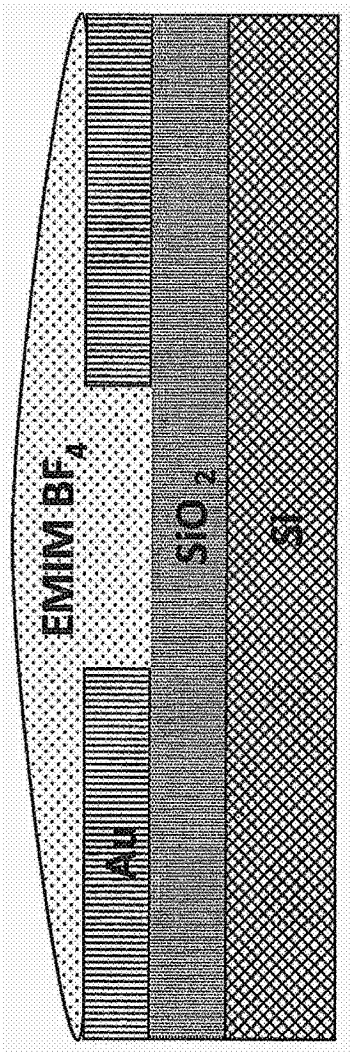


图22

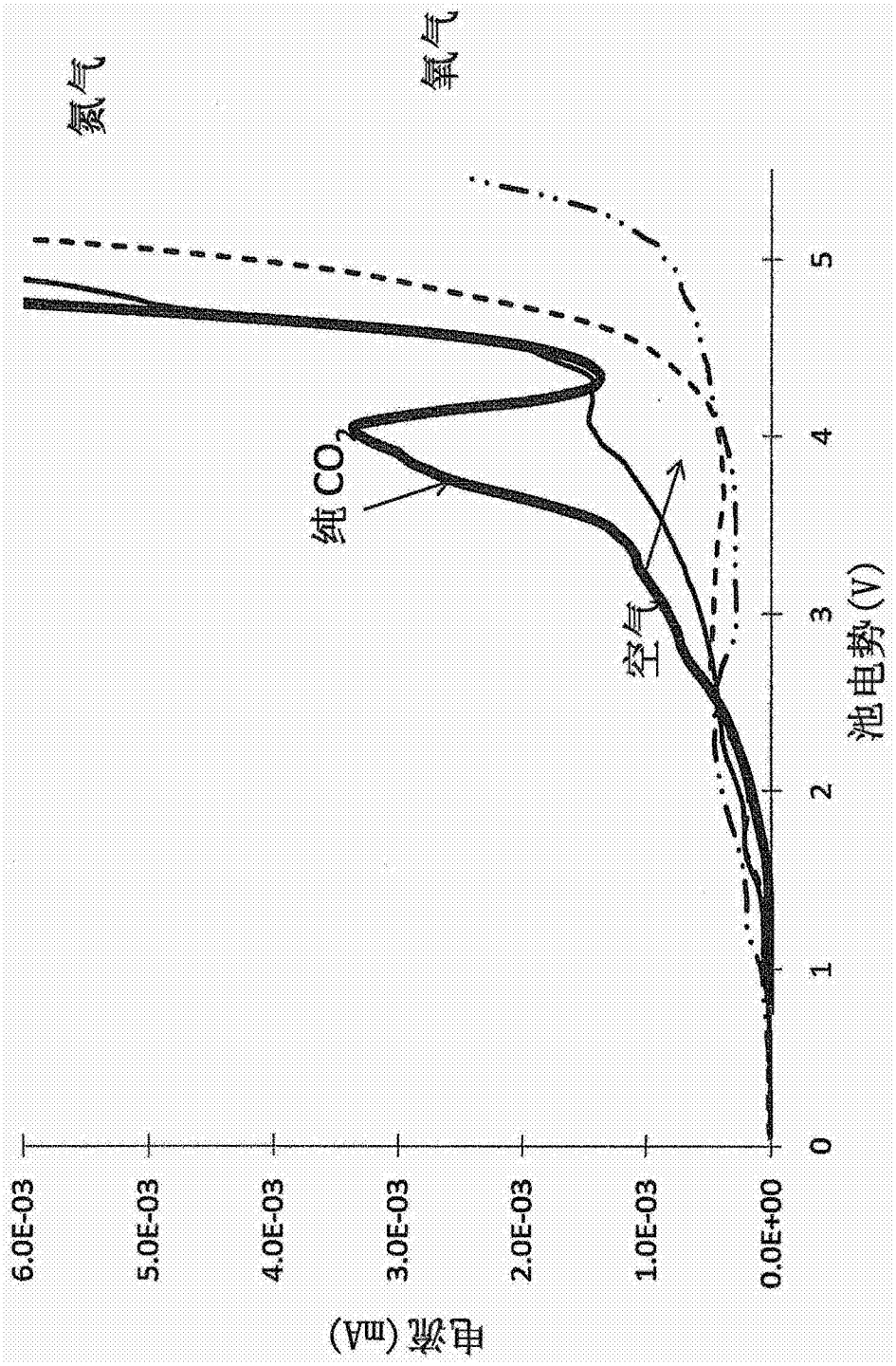

氮气
氧气
纯 CO_2
空气
电流 (mA)
池电势 (V)
6.0E-03
5.0E-03
4.0E-03
3.0E-03
2.0E-03
1.0E-03
0.0E+00
0
1
2
3
4
5

图23

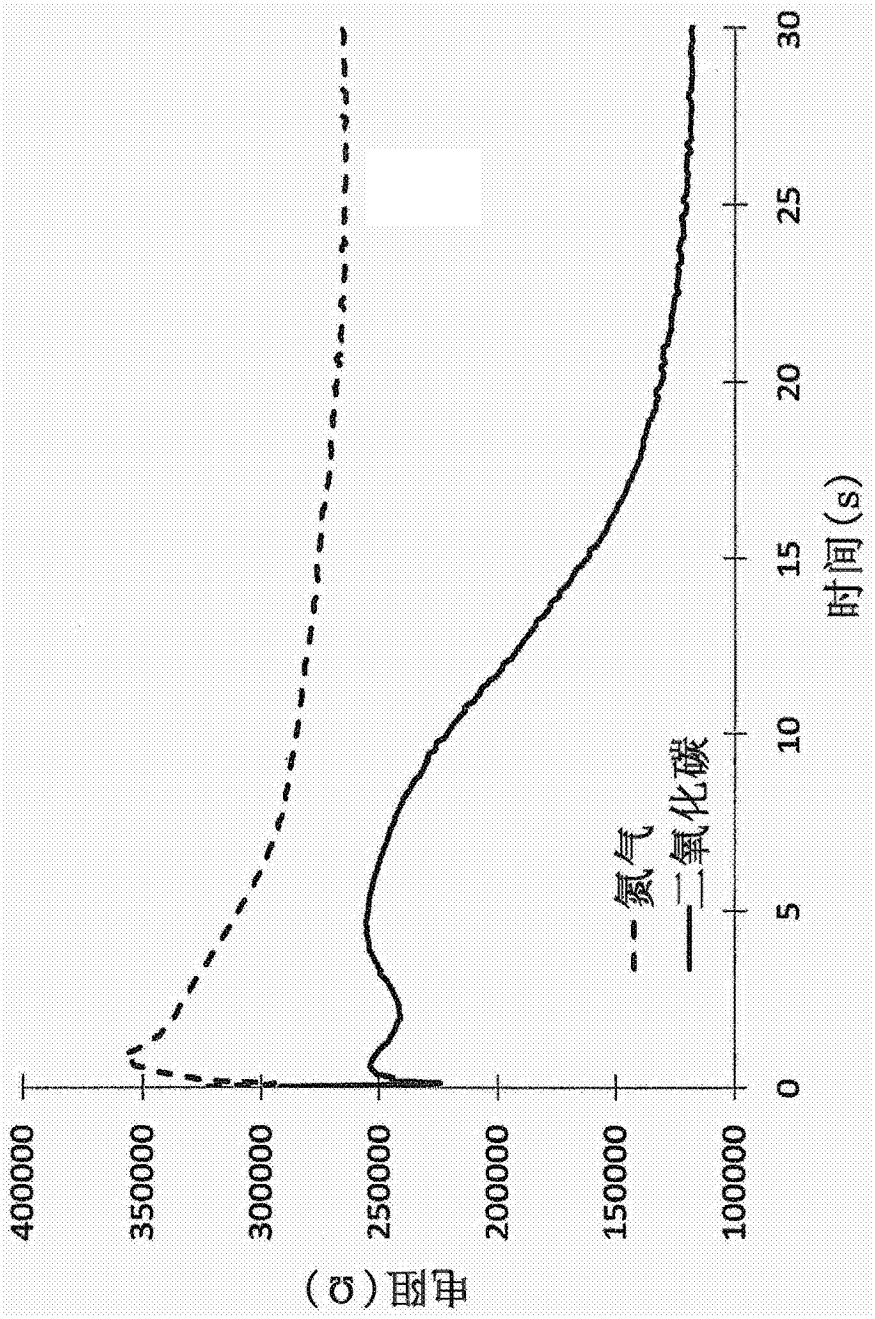

电阻(Ω)
400000
350000
300000
250000
200000
150000
100000
0
5
10
15
20
25
30
时间(s)
氮气
二氧化碳

图24

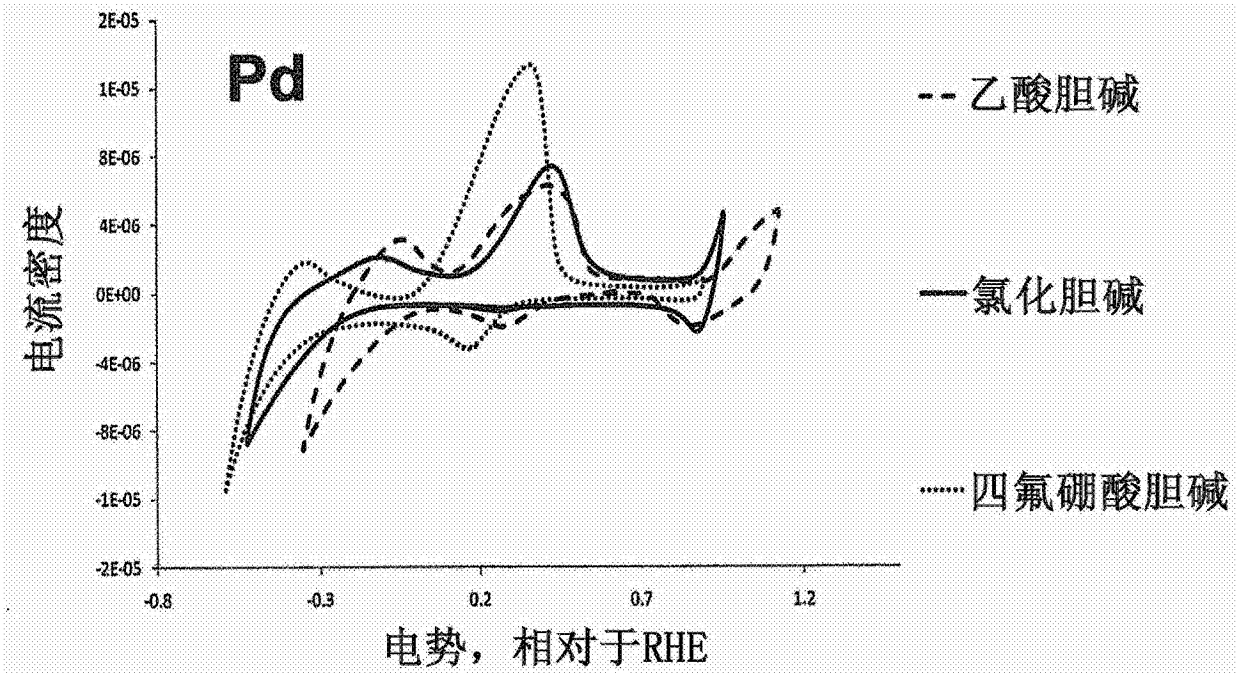

Pd
电流密度
2E-05
1E-05
8E-06
4E-06
0E+00
-4E-06
-8E-06
-1E-05
-2E-05
-0.8
-0.3
0.2
0.7
1.2
电势，相对于RHE
--乙酸胆碱
—氯化胆碱
……四氟硼酸胆碱

图25a

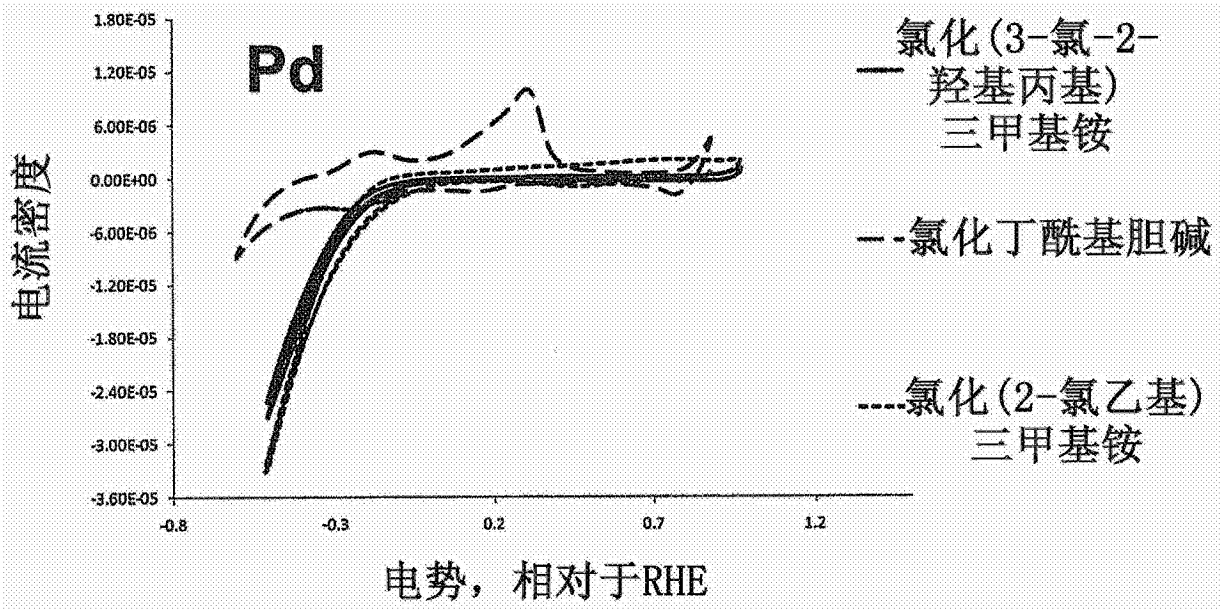

Pd
电流密度
1.80E-05
1.20E-05
6.00E-06
0.00E+00
-6.00E-06
-1.20E-05
-1.80E-05
-2.40E-05
-3.00E-05
-3.60E-05
-0.8
-0.3
0.2
0.7
1.2
电势，相对于RHE
氯化(3-氯-2-羟基丙基)三甲基铵
—-氯化丁酰基胆碱
----氯化(2-氯乙基)三甲基铵

图25b

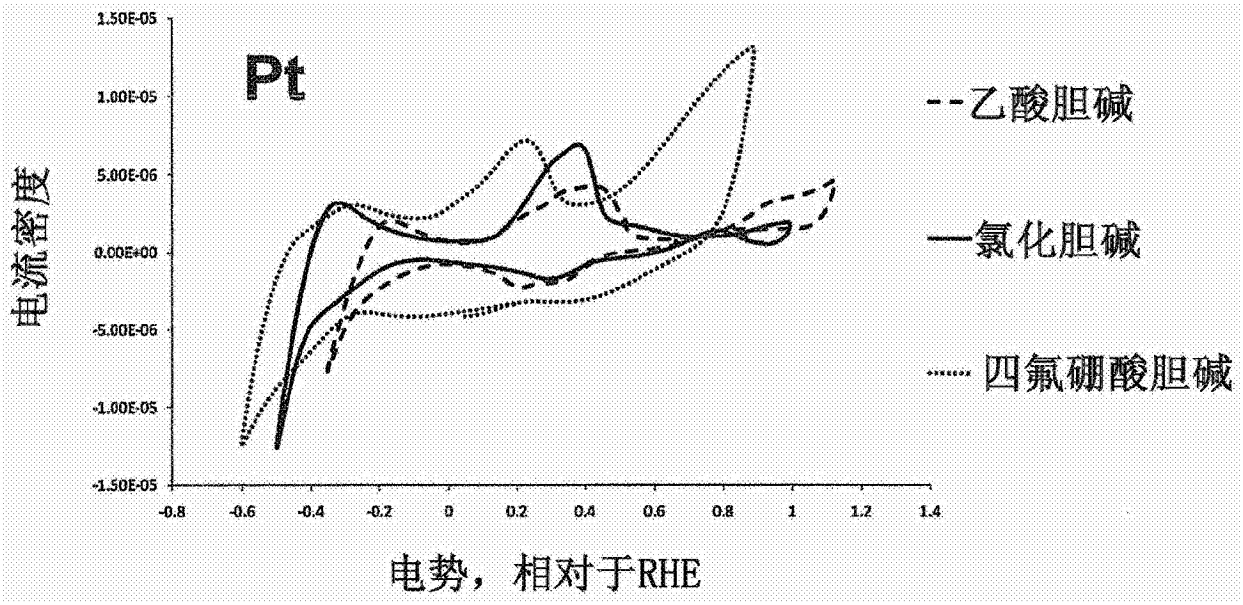

Pt
电流密度
电势，相对于RHE
--乙酸胆碱
—氯化胆碱
..... 四氟硼酸胆碱

图26a

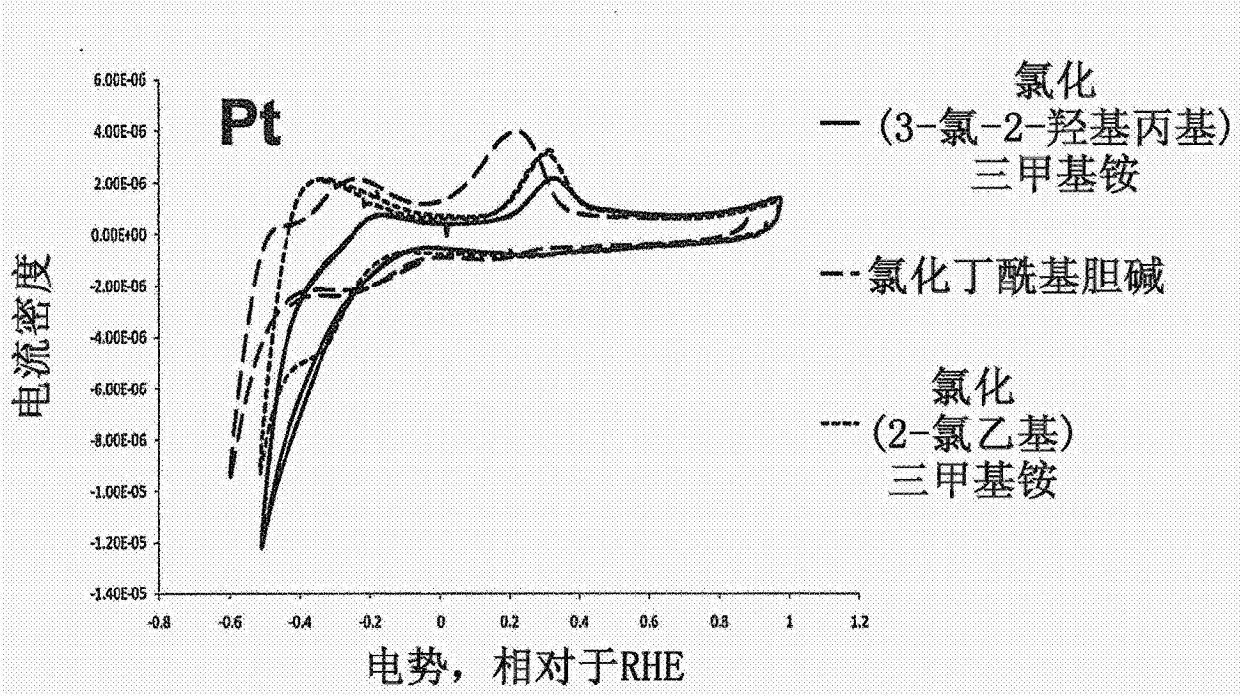

Pt
电流密度
电势，相对于RHE
氯化
— (3-氯-2-羟基丙基)
三甲基铵
--氯化丁酰基胆碱
氯化
---- (2-氯乙基)
三甲基铵

图26b

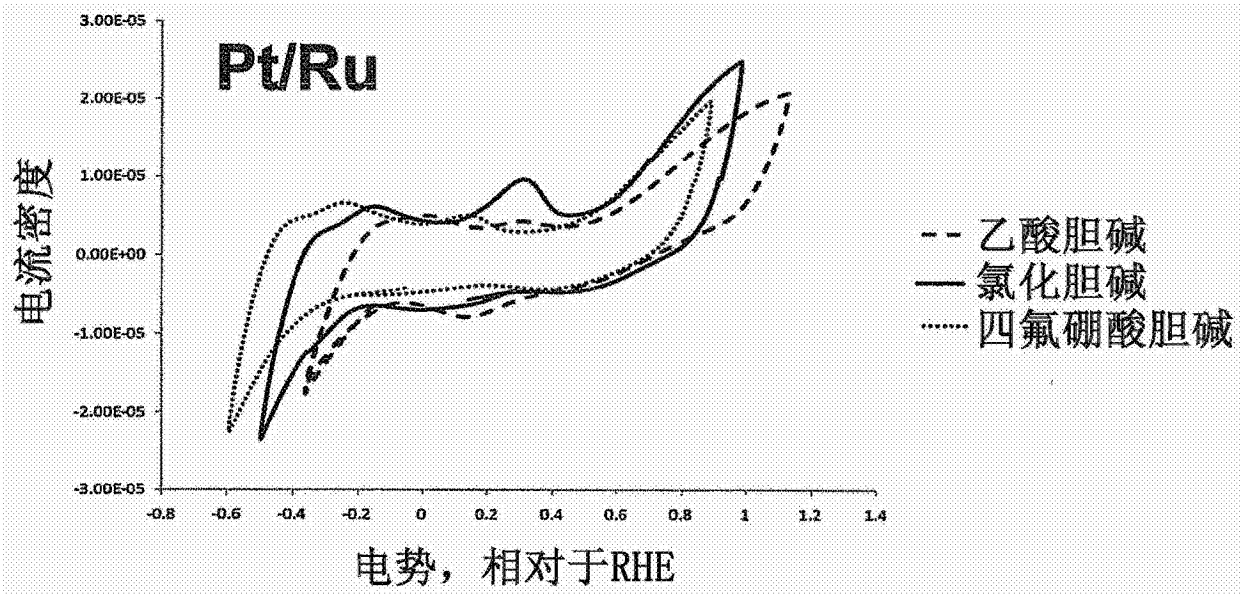

Pt/Ru
电流密度
电势，相对于RHE
-- 乙酸胆碱
— 氯化胆碱
····· 四氟硼酸胆碱

图27a

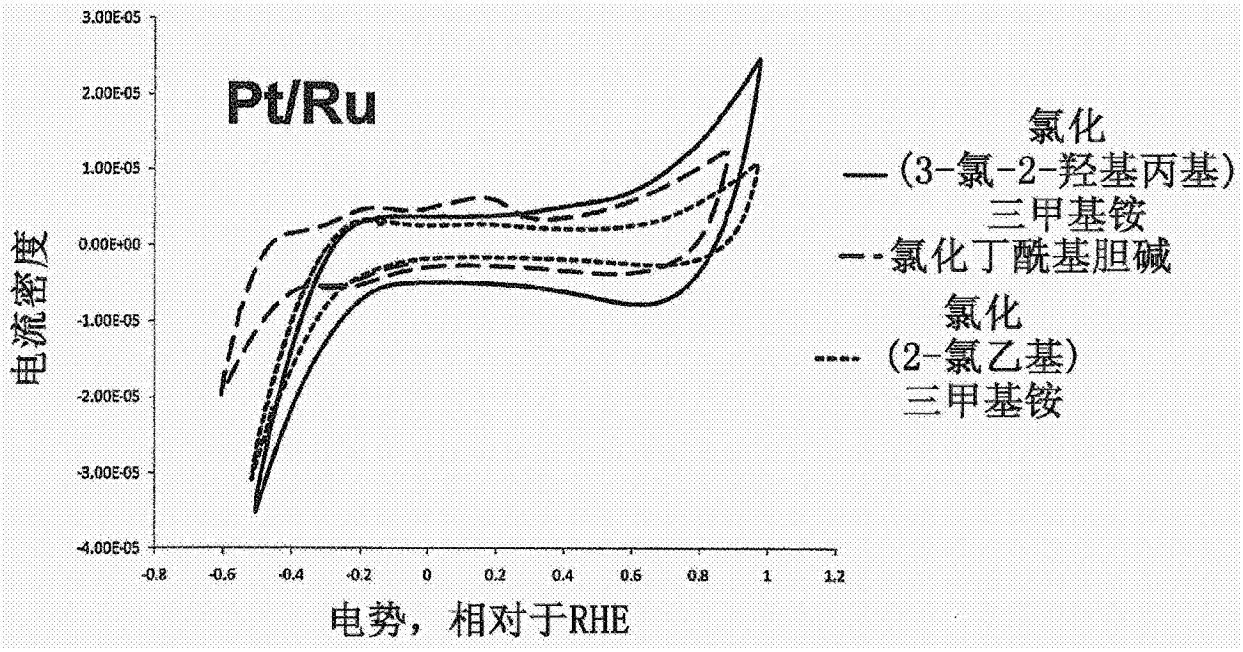

Pt/Ru
电流密度
电势，相对于RHE
氯化
—(3-氯-2-羟基丙基)
三甲基铵
--氯化丁酰基胆碱
氯化
---- (2-氯乙基)
三甲基铵

图27b