

2017-02-28

Application of Composite Ionic Liquid in Electro-oxidation Activation of a C-H Bond

Zi-ying CHEN

Qian-qian WU

Jian-qing ZHANG

Ying-hong ZHU

College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;
science@zjut.edu.cn

Chun-an MA

Recommended Citation

Zi-ying CHEN, Qian-qian WU, Jian-qing ZHANG, Ying-hong ZHU, Chun-an MA. Application of Composite Ionic Liquid in Electro-oxidation Activation of a C-H Bond[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(1): 1-6.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160315

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss1/1>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160315

Artical ID:1006-3471(2017)01-0001-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(1): 1-6

Http://electrochem.xmu.edu.cn

负载型离子液体在 C-H 键电氧化活化中的应用研究

陈姿颖, 武倩倩, 张健青, 朱英红*, 马淳安*

(浙江工业大学化学工程学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032)

摘要: 本文将 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐离子液体修饰在多壁碳纳米管上, 制备出离子液体/碳纳米管复合材料, 并研究了对甲氧基甲苯(*p*-MT)在该复合离子液体水溶液体系中的电氧化性能. 同时, 通过循环伏安法和计时电流法考查了扫描速率、温度、反应底物浓度等因素对电氧化性能的影响, 研究了 *p*-MT 在该体系中的动力学过程. 实验结果表明, *p*-MT 在复合离子液体水溶液体系中发生不可逆的电氧化反应, 且该过程受扩散控制, 扩散系数为 $7.69 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 适当地升高温度和增大反应底物浓度都有利于促进 *p*-MT 中 C-H 键选择性电氧化为相应醛基, 选择性可达到 95%. 通过在不同结构电解槽中进行恒电位电解研究, 发现离子液体/MWCNTs 复合电解质在一室型电解槽中进行 *p*-MT 电氧化的电解效率更高、对目标产物对甲氧基苯甲醛(*p*-MBA)的选择性也更好.

关键词: C-H 键氧化; 离子液体/碳纳米管复合材料; 电氧化活化; 对甲氧基苯甲醛

中图分类号: TM912; O646

文献标识码: A

从离子液体合成之初至今, 离子液体的优良特性引起研究者的广泛关注^[1]. 离子液体已经被应用到催化、萃取、电化学等多个领域^[2-4]. 但由于离子液体成本高、用量大、黏度高以及不易分离等特点^[5], 其广泛应用受限.

近年来, 通过离子液体和纳米材料的复合, 使两者的性能得到优化的研究越来越受到大家的关注. 如离子液体和碳纳米管的复合材料, 已有很多研究者将其应用于电容器^[6]、传感器^[7]、以及润滑剂^[8]等方面. Fukushima 等报道离子液体中的咪唑阳离子和碳纳米管上的 π 电子之间具有阳离子- π 电子的键合作用^[9-10]. 离子液体/纳米复合材料通过二者之间的协同作用不仅可以增强导电性和电催化活性, 而且有利于减少离子液体的用量, 提高电子转移速率, 降低使用成本, 扩大吸附表面积, 从而促进整个反应顺利进行^[11-12].

目前, 有报导将离子液体和碳纳米管复合并将其作为复合电解质应用于氧还原反应中^[13], 但未见有应用于有机电氧化反应的报导. 芳香醛类化合物是一类重要的化工原料, 在食品、香料、医药及电镀等行业中有着广泛的应用^[14-15]. 前期研究发

现, 离子液体对含甲基芳香化合物电氧化合成相应醛类化合物具有很好的选择性, 但醋酸盐离子液体对电氧化反应的选择性不是很好^[16-17]. 本文将 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐离子液体(EmimAc)负载在多壁碳纳米管(MWCNTs)上, 制备出 EmimAc/MWCNTs 复合材料, 将其作为复合电解质应用于含甲基芳香化合物中 C-H 键的电氧化活化反应, 并对其进行了相应的动力学研究. 通过复合, 发现 EmimAc/MWCNTs 对 C-H 键直接转化为醛基表现出良好的电氧化活化性能. 同时复合电解质便于回收利用, 为电氧化合成醛类化合物提供了一定的实际应用前景.

1 实验

1.1 试剂与仪器

1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐离子液体 (纯度 98%, 兰州物化所), 对甲氧基甲苯(99%, 阿拉丁试剂), 多壁碳纳米管 (纯度 >97%, 深圳纳米港有限公司, 直径为 40 ~ 60 nm, 长度为 5 ~ 15 μm), 乙醚、无水硫酸钠、无水乙醇等均为分析纯试剂, 实验过程中使用的都是超纯水.

CHI660D 电化学工作站(上海辰华),气相色谱仪(GC,Agilent 7890A,美国),DSQ II 单四极杆气质联用仪(GC-MS,Thermo Fisher Scientific,美国)。

1.2 复合材料的制备

1)MWCNTs 的预处理方法

将适量的多壁碳纳米管置于质量分数为 65% 浓硝酸中,加热升温至 423 K,搅拌回流 4 h,冷却后,用蒸馏水水洗过滤,直至滤液成中性,在 373 K 下干燥 12 h 备用。

2)EmimAc/MWCNTs 复合材料的制备

取质量比为 4:1 的 EmimAc 和硝化后的碳纳米管,用二氯甲烷做分散剂,密封条件下搅拌 12 h,在 353 K 下烘 12 h。

1.3 电化学测试及表征

循环伏安测试在 CHI660D(上海辰华)电化学测试仪中进行,工作电极是 Pt 片(1 cm × 0.5 cm),辅助电极是大面积 Pt 片(2 cm × 2 cm),准参比电极为直径 0.5 mm 的 Pt 丝。除了在不同温度下的循环伏安测试,其他循环伏安测试均在室温条件下进行。

恒电位电解实验中,除特殊标明外底物浓度均为 0.04 mol·L⁻¹,复合电解质质量均为 0.2 g。根据循环伏安曲线的氧化电位确定电解电位,电解温度为 323 K,电解时间为 6 h。恒电位电解实验分别在 H 型电解池和 10 mL 一室型的电解杯中进行,其中 H 型电解池的阴、阳极用离子膜分隔,阳极为 Pt 片(1 cm × 0.5 cm),阴极为大面积铂片(2 cm × 2 cm),参比电极为直径为 0.5 mm 的 Pt 丝。电解电压为 1.4 V,阳极液为 *p*-MT(0.072 g)+ H₂O(15 mL),阴极液为 LiClO₄(0.315 g)+ H₂O(15 mL),阳极液用磁力搅拌器持续搅拌。通过 GC-MS 和 GC 定性、定量分析确定电解产物及含量。

2 结果与讨论

2.1 *p*-MT 在复合电解质溶液中的电氧化行为

图 1 为 *p*-MT 在复合电解质溶液中的循环伏安图。通过比较曲线 a、b 可知,a 曲线只有析氧峰,加入反应底物 *p*-MT 后,在 1.25 V 左右出现一个明显的氧化峰,说明 *p*-MT 在 EmimAc/MWCNTs 作为复合电解质的水溶液体系中发生了电氧化反应。曲线 b 中并没有出现还原峰,表明 *p*-MT 在该体系中的电氧化反应是不可逆的。

2.2 扫描速率对 *p*-MT 电氧化反应的影响

图 2A 为不同扫描速率下 *p*-MT 电氧化反应

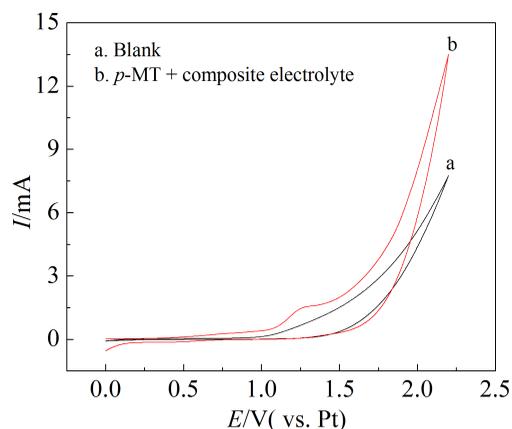


图 1 *p*-MT 在复合电解质水溶液中的循环伏安图($v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 1 The cyclic voltammograms of *p*-MT in composite electrolyte ($v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

的循环伏安图。由图 2A 可知,氧化峰电流随着扫描速度的增加而增大,氧化峰电位逐渐正移。通过 i_p 对 $v^{1/2}$ 、 E_p 对 $\ln v$ 作图,分别得图 2B、2C,由图可知, i_p 与 $v^{1/2}$ 以及 E_p 与 $\ln v$ 都呈良好的线性相关性。根据方程式(1)、(2)^[18],说明 *p*-MT 在复合离子液体电解质水溶液中的电化学反应主要是受扩散控制而不是受电极反应控制的。

$$I_p = 299n(\alpha n_\alpha)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

$$E_p = E^0 + RT/\alpha n_\alpha F \{0.78 - \ln(k^0/D^{1/2}) + \ln(\alpha n_\alpha F v / RT)^{1/2}\} \quad (2)$$

2.3 底物浓度对 *p*-MT 电氧化反应的影响

图 3 为不同底物浓度在复合电解质水溶液中的循环伏安图。由图可知,随着底物浓度的增加,氧化峰电流有所升高,氧化峰电位基本保持不变。这是由于 *p*-MT 在该体系中的电氧化反应是受扩散控制的,随着底物浓度增加,反应底物的扩散速度也相应增加,峰电流增大。但因为有机反应底物在水体系中的溶解能力有限,当反应底物浓度高达 0.2 mol·L⁻¹ 时,由于不能充分溶解致使电解效率变差,这一结果在恒电位电解中可以得到充分地证明。

2.4 温度对 *p*-MT 电氧化反应的影响

图 4 为不同温度下 *p*-MT 在复合电解质水溶液中的循环伏安图。随着温度的升高,氧化峰电流明显增加,氧化峰电位有所负移,当温度为 323 K,氧化峰电流达到最大。这说明适当提高温度能加快体系中反应底物的扩散,有利于 *p*-MT 电氧化向

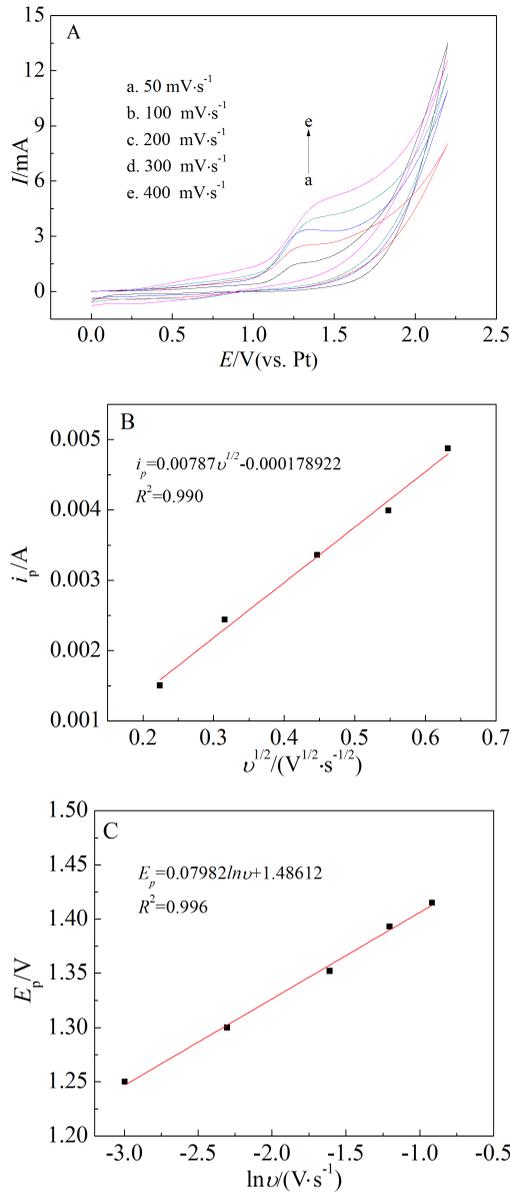


图 2 不同扫描速率下 *p*-MT 在复合电解质水溶液中的循环伏安图(A), $i_p-v^{1/2}$ (B) 和 $E_p-\ln v$ (C)

Fig. 2 The cyclic voltammograms (A), $i_p-v^{1/2}$ (B) and $E_p-\ln v$ (C) plots of *p*-MT in composite electrolyte at different scan rates

主产物对甲氧基苯甲醛(*p*-MBA)的方向进行. 但随着温度继续升高到 333 K, 氧化峰电流明显下降. 这可能是随着温度继续升高, ILs 和 CNTs 之间的相互作用力减弱, 导致相互协同作用下降, 对反应底物的催化氧化能力也下降. 因此后续的恒电位电解实验中我们选择电解温度为 323 K.

2.5 扩散系数 D 的测定

图 5、6 分别为不同浓度的 *p*-MT 电氧化过程

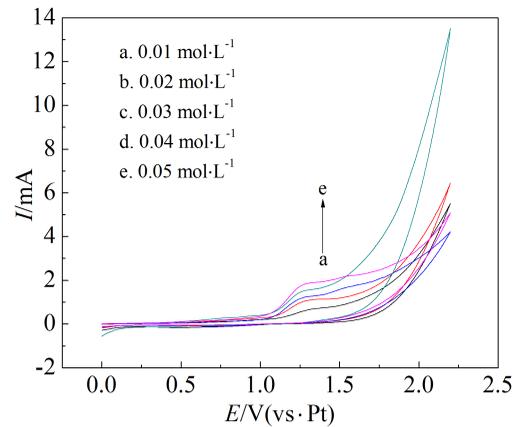


图 3 不同 *p*-MT 浓度在复合电解质水溶液中的循环伏安图($v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 3 The cyclic voltammograms at different concentrations of *p*-MT in composite electrolytes ($v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

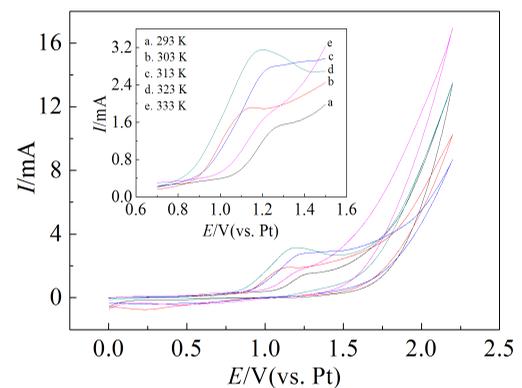


图 4 不同温度下 *p*-MT 在复合电解质水溶液中的循环伏安图($c_{p\text{-MT}} = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), 插图为电位范围为 0.7 V ~ 1.5 V 的部分 CV 曲线

Fig. 4 The cyclic voltammograms of *p*-MT in composite electrolyte solution at different temperatures ($c_{p\text{-MT}} = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$). The insert illustrates part of the CV curves in the potential range between 0.7 V and 1.5 V

中氧化峰电流 i_p 和 $t^{-1/2}$ 的曲线以及 $i_p-t^{-1/2}$ 的斜率与 *p*-MT 浓度的线性关系图. 由图可知, 氧化峰电流 i_p 和 $t^{-1/2}$ 以及 $i_p-t^{-1/2}$ 的斜率与 *p*-MT 浓度都呈良好线性关系. 根据 Cottrell 方程: $i(t) = nFACD^{1/2}/\pi^{1/2}t^{1/2} = kt^{-1/2}$. 其中, i 为极限扩散电流, n 为电子转移数, F 为法拉第常数, A 为工作电极比表面积, C 为底物浓度, D 为扩散系数, 可以计算出扩散系数 $D = 7.69 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 由于复合电解质总体粒子半径较大, 使得扩散系数 D 较小.

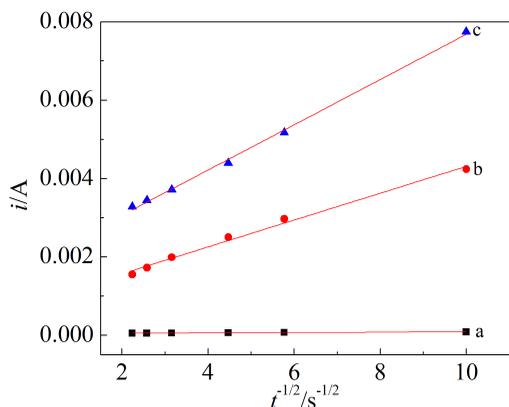


图 5 不同 *p*-MT 浓度在复合电解质水溶液体系中的 $i-t^{1/2}$ 曲线

a. $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; c. $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Fig. 5 The relationship between i and $t^{1/2}$ at various concentrations of *p*-MT in composite electrolytes

a. $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; c. $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

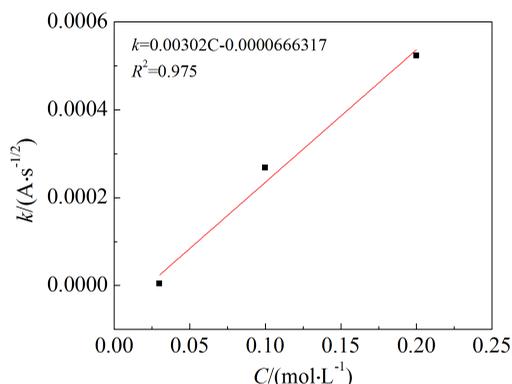


图 6 响应电流 $i-t^{1/2}$ 的斜率与 *p*-MT 浓度的线性关系

Fig. 6 The relationship between slope of $i-t^{1/2}$ and the concentration of *p*-MT

2.6 恒电位电解实验

表 1 为 *p*-MT 在不同电解槽中及在一室型电解槽中反应底物浓度分别为 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和放大 5 倍时的恒电位电解结果,由表 1 可知,除了电解槽结构,其他实验条件都相同的情况下,在不同类型电解槽中的电解结果差异性较大,在用隔膜将阴极室和阳极室隔开的 H 型电解槽(a)中的电解产率比在一室型无隔膜电解槽(b)中的电解产率和选择性明显下降.在 H 型电解槽中电氧化反应很不彻底,剩余原料很多,这可能是因为在电解过程中,支持电解质很容易被吸附到离子膜附近,使得阳极室中有效的支持电解质减少,不能充分地促

表 1 *p*-MT 在不同体系复合电解质水溶液中的恒电位电解

Tab. 1 The electrolysis results of *p*-MT with different systems in comcomposite electrolytes

No.	Electrolysis cup	Potential/V	Y/%	S/%
a	H type	1.4	28	70
b	One-pot type	1.25	87	95
c	One-pot type (magnify five times of substrate concentration)	1.25	66	82

进 *p*-MT 中 C-H 键的电氧化反应.在相同的一室型电解槽中电解时(b、c),反应底物浓度扩大 5 倍后,由于水溶液中有有机反应底物溶解性能较差^[19],使得产率和选择性也有所下降,但与文献中在纯离子液体 BmimAc 中 *p*-MT 的电氧化性能相比($0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ *p*-MT 在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ BmimAc 水体系中电解得到 23.6%的 *p*-MBA)^[16],在该复合电解质中其性能已明显提高.除了电解电位根据循环伏安曲线确定,保持反应底物浓度、温度、电极、电解质的量等不变的情况下,通过对对甲氧基苯甲醇进行恒电位电解发现生成目标产物 *p*-MBA 的收率只有 82%,这可能是咪唑类离子液体和芳香烃间会形成 C-H $\cdots\cdots\pi$ 的笼状络合物^[20],由于离子液体和反应底物之间的这种相互作用力,使得该类离子液体对含甲基类芳香化合物表现出优异的选择性电氧化性能.

3 结 论

p-MT 在复合电解质 EmimAc/MWCNTs 中发生不可逆的电氧化反应.通过对扫描速率、反应底物浓度、反应温度等对 *p*-MT 电氧化反应的影响研究,发现 *p*-MT 电氧化反应是受扩散控制的,适当地增加反应底物浓度、升高反应温度都有利于 C-H 键电氧化转化为相应醛基.不同类型的电解槽对电解产率具有很大的影响,在一室型电解槽中电解不仅装置简单,而且对 *p*-MT 电氧化转化为目标产物 *p*-MBA 的选择性可达到 95%.

参考文献(References):

[1] Welton T. Room-temperature ionic liquids Solvents for synthesis and catalysis[J]. Chemical Reviews, 1999, 99(8): 2071-2084.

- [2] Martins M A P, Guarda E A, Frizzo C P, et al. Synthesis of 1, 1, 1-trichloro [fluoro]-3-alken-2-ones using ionic liquids [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 266(1): 100-103.
- [3] Belkhouche N E, Didi M A, Romero R, et al. Study of new organophosphorus derivatives carriers on the selective recovery of M(II) and M(III) metals, using supported liquid membrane extraction[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 284(1): 398-405.
- [4] Sun Q(孙茜), Liu Y L(刘元兰), Lu J X(陆嘉星). Application of ionic liquids in electrochemistry[J]. *Chemistry (化学通报)*, 2003, 2: 112-114.
- [5] Peng C H(彭长宏), Chen X S(程晓苏), Cao J Y(曹金艳), et al. Removal performance of arsenic by carbon nanotube adsorbents loaded with ionic liquid[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology) (中南大学学报:自然科学版)*, 2010, 41(2): 416-421.
- [6] Lu W, Qu L T, Henry K, et al. High performance electrochemical capacitors from aligned carbon nanotube electrodes and ionic liquid electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(2): 1270-1277.
- [7] Bu C, Liu X, Zhang Y, et al. A sensor based on the carbon nanotubes-ionic liquid composite for simultaneous determination of hydroquinone and catechol[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, 88(1): 292-296.
- [8] Yu B, Liu Z L, Ma C B, et al. Ionic liquid modified multi-walled carbon nanotubes as lubricant additive[J]. *Tribology International*, 2015, 81: 38-42.
- [9] Fukushima T, Kosaka A, Ishimura Y, et al. Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes[J]. *Science*, 2003, 300(5628): 2072-2074.
- [10] Pan W X(潘文筱), Zhang D J(张冬菊), Sun H(孙慧), et al. Theoretical study of the interaction mechanism between single-walled carbon nanotubes and imidazolium-based ionic liquids[J]. *Scientia Sinica Chimica(中国科学:化学)*, 2011, 41(1): 51-56.
- [11] Shi R L(石瑞丽), Tao H(陶菡), Zhang Y M(张义明), et al. Progress on new-type biosensors based on ionic liquid and nanometer materials collaborative electrocatalysis[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2010, 38(9): 19-22.
- [12] Hu L, Hecht D S, Gruner G. Carbon nanotube thin films: Fabrication, properties, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(10): 5790-5844.
- [13] Yu P, Yan J, Zhao H, et al. Rational functionalization of carbon nanotube/ionic liquid bucky gel with dual tailor-made electrocatalysts for four-electron reduction of oxygen[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(6): 2177-2182.
- [14] Kus N, Sharma A, Reva I, et al. Thermal and photoinduced control of relative populations of 4-methoxybenzaldehyde (*p*-anisaldehyde) conformers[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(29): 7716-7724.
- [15] Saha R, Ghosh A, Saha B. Kinetics of micellar catalysis on oxidation of *p*-anisaldehyde to *p*-anisic acid in aqueous medium at room temperature[J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 99: 23-27.
- [16] Chen Q(陈琼), Zhu Y H(朱英红), Zhu Y(朱颖), et al. Effect of imidazole ionic liquids on the electro-oxidation of *p*-methoxy toluene[J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2014, 20(5): 465-469.
- [17] Zhu Y H, Zhu Y, Zeng H Y, et al. A promising electro-oxidation of methyl-substituted aromatic compounds to aldehydes in aqueous imidazole ionic liquid solutions [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 751(1): 105-110.
- [18] Nicholson R S, Shain I. Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems[J]. *Analytical Chemistry*, 1964, 36(4): 706-723.
- [19] Liu T B(刘天宝), Peng Y F(彭艳芬), Yan Y X(严永新), et al. Quantitative relationship between molecular structure and aqueous solubility of substituted benzaldehydes [J]. *Journal of Wuhan University. (Natural Science Edition) (武汉大学学报:理学版)*, 2012, 58(1): 40-44.
- [20] Holbrey J D, Reichert W M, Nieuwenhuyzen M, et al. Liquid clathrate formation in ionic liquid-aromatic mixtures[J]. *Chemical Communications*, 2003, 4(4): 476-477.

Application of Composite Ionic Liquid in Electro-Oxidation Activation of a C-H Bond

CHEN Zi-ying, WU Qian-qian, ZHANG Jian-qing, ZHU Ying-hong*, MA Chun-an*

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, State Key Laboratory Breeding Base of
Green Chemistry Synthesis Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: In this paper, the ionic liquid/carbon nanotube composite material was prepared through modifying the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate to multi-walled carbon nanotubes. The electro-oxidation properties of *p*-methoxy toluene (*p*-MT) were studied using the composite as an electrolyte. The effects of scanning speed, temperature and substrate concentration were studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The electrochemical kinetics of *p*-MT in this system was also studied. The results showed that the electrochemical oxidation of *p*-MT in the composite electrolyte solution was irreversible. The process was mainly controlled by diffusion, and the diffusion coefficient (*D*) was $7.69 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Increasing the reaction temperature and the concentration of substrate could promote the electro-oxidation of the C-H bond to the corresponding aldehyde, and the selectivity of *p*-methoxybenzaldehyde (*p*-MBA) could improve to 95%. The electrolysis in one-pot was more efficiency and achieved better selectivity than that in the H-type.

Key words: C-H bond oxidation; ionic liquid/nano composite material; electro-oxidation activation; *p*-methoxybenzaldehyde