



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111304672 A

(43)申请公布日 2020.06.19

(21)申请号 202010189480.6

C25B 11/06(2006.01)

(22)申请日 2020.03.18

C25B 11/02(2006.01)

(71)申请人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市甘井子区凌工
路2号

(72)发明人 毛庆 曹自强 郭唱 刘松
徐可一 毛媛欣 李冰玉 赵健
黄延强

(74)专利代理机构 大连理工大学专利中心
21200

代理人 陈玲玉

(51)Int.Cl.

C25B 1/00(2006.01)

C25B 3/04(2006.01)

C25B 9/08(2006.01)

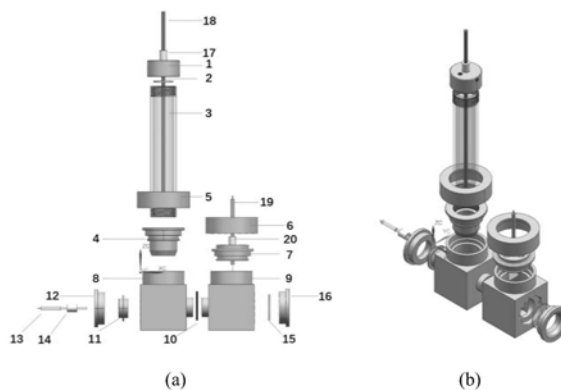
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54)发明名称

一种H型固定床二氧化碳还原电解池及应用

(57)摘要

本发明公开了一种H型固定床二氧化碳还原电解池及应用。该电解池包括阳极组件、阴极组件以及分割两者的电解质膜三部分,适用于颗粒状CO₂RR催化剂的电化学活性测试、气相产物分析与液相产物分析。其阳极组件由阳极腔室、析氧阳极以及用于阳极固定与阳极室密封的连接件构成;阴极组件由阴极腔室、参比电极、固定床盖、流体分布器、颗粒状电催化剂、固定床腔体、固定床底座、集流体以及实现阴极室密封与电极固定的连接件构成。其中,固定床阴极主体单元包括。该电解池的结构优势不仅在于其丰富的三维阴极网络,而且还可而是借助富CO₂电解质的高速流动实现反应物CO₂的及时供给以及电极溶液界面离子浓度的稳定,在CO₂RR领域具有广阔的应用前景。



1. 一种H型固定床二氧化碳还原电解池,其特征在于,该电解池包括阳极组件、阴极组件以及分割两者的电解质膜三部分;阳极组件包括阳极腔体(9)、析氧阳极(19)以及用于阳极固定和阳极室密封的连接件;阴极组件包括阴极腔体(8)、参比电极(13)、固定床盖(1)、流体分布器(2)、阴极颗粒状CO₂RR催化剂、固定床腔体(3)和固定床底座(4)、集流杆(18)、以及实现阴极室密封与电极固定的连接件;其中,固定床盖(1)的侧方设置两个螺纹孔接管板接头,分别用于电解质溶液的更新和CO₂气体的输入;固定床盖(1)的上方中间设置螺纹孔用于放置集流杆(18);固定床盖(1)的上方设另一螺纹孔用于产物气体排出;

固定床腔体(3)上、下端分别与固定床盖(1)、固定床底座(4)经螺纹连接,阴极颗粒状CO₂RR催化剂填充在固定床腔体(3)内,催化剂填料上方设置流体分布器(2),流体分布器(2)固定于固定床腔体(3)内部且位于CO₂气体输入口的下方;固定床底座(4)固定于阴极腔体(8)上方,参比电极(13)设置于阴极腔体(8)侧方。

2. 根据权利要求1所述的一种H型固定床二氧化碳还原电解池,其特征在于,所述阴极颗粒状CO₂RR催化剂形状为球状催化剂或圆柱状催化剂;种类为金属颗粒催化剂、碳颗粒催化剂或碳载CO₂RR活性物质催化剂中的一种。

3. 根据权利要求1所述的一种H型固定床二氧化碳还原电解池,其特征在于,所述的电解质膜为阳离子交换膜、多孔膜或阴离子交换膜中的一种。

4. 根据权利要求1所述的一种H型固定床二氧化碳还原电解池,其特征在于,固定床腔体(3)为上、下端具有外螺纹的管;固定床底座(4)上端内侧设有内螺纹用于与固定床腔体(3)的紧配合;固定床底座(4)底部设有倒角结构,其与阴极腔体(8)形成的沟槽用于收集电解质溶液内形成的气体;固定床底座(4)侧边方槽放置O圈,用于与阴极腔体(8)之间的密封;固定床底座(4)底部设有均匀分布的通孔,用于支撑阴极颗粒状CO₂RR催化剂。

5. 根据权利要求1所述的一种H型固定床二氧化碳还原电解池,其特征在于,阳极腔体(9)侧方设有石英玻璃片(15)作为观察窗口;析氧阳极(19)为Pt箔或Ir箔电极。

6. 根据权利要求1所述的一种H型固定床二氧化碳还原电解池,其特征在于,流体分布器(2)通过压簧固定于固定床盖(1)上。

7. 权利要求1-6任一所述H型固定床二氧化碳还原电解池的应用,其特征在于,阴极侧电解质经参比电极固定件位置流出,经蠕动泵驱动,再经固定床盖(1)侧方螺纹孔返回阴极腔体(8);CO₂气体经固定床盖(1)另一侧方螺纹孔进入固定床腔体(3)中流体分布器(2)上部空间,饱和阴极侧电解质溶液,再流经阴极颗粒状CO₂RR催化剂,生成的产物气经固定床盖(1)顶端螺纹孔流出,进入色谱仪;应用电化学工作站,控制H型固定床CO₂RR电解池运行,以固定床阴极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,Pt片为对电极,驱动H型固定床CO₂RR电解池的CO₂电还原反应。

一种H型固定床二氧化碳还原电解池及应用

技术领域

[0001] 本发明属于二氧化碳电化学还原技术领域,涉及一种H型固定床二氧化碳还原电解池及应用。

背景技术

[0002] CO₂电还原反应(CO₂RR)可在常压、近常温环境下将CO₂直接转化为燃料与有用化学品,是实现自然界“碳循环”、缓解诸多环境问题的关键技术。然而,CO₂RR技术的现实应用不仅需要活性好、选择性高的电催化剂、高效稳定的反应界面,更需具有一定处理规模、高时空转化效率的电化学反应器——电解池。

[0003] Whipple等(Electrochemical and Solid-State Letters,2010,13(9),B109-B111)设计了仅以KHCO₃液层为电解质的CO₂RR电解池,其结构优势在于在电极间距仅为1mm的空间内,应用微通道技术为液态电解质构建了流动通道。然而,Whipple等同样指出:存在于电解质液层中的还原产物(甲酸、乙醇等)在反应中会通过扩散、对流等方式不可避免的迁移至阳极而被重新氧化,进而导致CO₂还原单池总效率的下降。Yongmin等(Journal of the Electrochemical Society,2015,162(4),F397-F402.)以YSZ为电解质、锶掺杂镧系元素(LSM)为阳极、Ag-GDC(钆掺杂二氧化铈)金属陶瓷为阴极,制备了管状CO₂RR高温电解池。聚合物电解质膜(PEM)可选择性地传输阴离子或阳离子,相对致密的PEM结构能有效降低了反应物与产物在阴、阳极间的迁移。当前,用于MEA构型CO₂RR反应器的PEM有三种:阳离子交换膜(CEM)、阴离子交换膜(AEM)与双极膜(BPM)。Delacourt等(Journal of the Electrochemical Society,2008,155(1),B42-B49.)最先尝试应用由Nafion[®]117膜、Pt/Ir合金阳极和碳载银阴极构建燃料电池构型(fuel-cell-type)MEA。其在25℃、电流密度为20mA·cm⁻²,CO₂RR无产物转化,副产H₂的法拉第效率近100%。为此,该研究团队在阴极气体扩散层(GDL)和CEM之间引入了浸渍有KHCO₃溶液的玻璃纤维薄层,构建具有缓冲层结构(buffer-layer-type)的MEA。其在电流密度为20mA·cm⁻²时,CO₂RR制备CO的法拉第效率可达82%。我们的研究团队(电化学,2019,DOI:10.13208/j.electrochem.190305.)深入分析了Buffer-layer-type型MEA在运行中存在的“可逆”和“不可逆”衰减,提出保持KHCO₃电解质流动的连续性是降低CO₂RR电解池“可逆衰减”的有效方法。

[0004] 为进一步提升CO₂还原阴极的活性位点,Kölelif等(Journal of Applied Electrochemistry,2003,33(5),447-450)设计了固定床CO₂RR电解池;并以Pb颗粒CO₂RR阴极,0.2mol·L⁻¹K₂CO₃溶液和Nafion[®]117膜为复合电解质,铂为对电极,研究了固定床层的CO₂RR活性。其在49.34atm、80℃和-1.8V(vs.SCE)的反应条件下,CO₂RR制甲酸的法拉第效率可达94%。然而,Kölelif等同样指出反应器在长时间运行后,不断累积的甲酸会降低电解体系的pH,进而改变CO₂RR的选择性。

[0005] 在专利方面,CN107406993A公开了一种具有缓冲层结构MEA构型CO₂RR电解池,具体而言是一种在电解质膜与阴极之间设置电解液腔体的电解池结构设计方案。近期,

ZL201810016116.1公开了另一种具有缓冲层结构MEA构型CO₂RR电解池的结构设计,其电解液循环腔的设计、电解质液层中的支撑结构、独立的集流体、以阳极腔体与析氧阳极设计与CN107406993A专利存在差异。CN201711372282.8公开了一种可更换阴极的MEA构型CO₂RR电解池的结构设计方案。其优势在于:该电解系统能够有效减少电解质溶液的体积,有益于CO₂RR液相产物的检测;具有可拆卸CO₂RR电极结构,即在更换阴极电催化材料时,无需对MEA构型电解池的整体进行拆解。

[0006] 综上所述,如今CO₂RR电解池的研发与设计多借鉴燃料电池与水处理技术的研究成果。然而,CO₂RR与燃料电池的电极过程存在很大差异,面向应用CO₂RR应有与其反应环境相匹配的反应器设计。

发明内容

[0007] 为了克服现有技术的不足,本发明提出了一种H型固定床二氧化碳还原电解池,其液体电解质为CO₂饱和的电解质溶液,且可循环、可更新。

[0008] 具体技术方案为:

[0009] 该电解池包括阳极组件、阴极组件以及分割两者的电解质膜三部分;阳极组件包括阳极腔体、析氧阳极以及用于阳极固定和阳极室密封的连接件;阴极组件包括阴极腔体、参比电极、固定床盖、流体分布器、阴极颗粒状CO₂RR催化剂、固定床腔体和固定床底座、集流杆、以及实现阴极室密封与电极固定的连接件;其中,固定床盖的侧方设置两个螺纹孔连接管板接头,分别用于电解质溶液的更新和CO₂气体的输入;固定床盖的上方中间设置螺纹孔用于放置集流杆;固定床盖的上方设另一螺纹孔用于产物气体排出;

[0010] 固定床腔体上、下端分别与固定床盖、固定床底座经螺纹连接,阴极颗粒状CO₂RR催化剂填充在固定床腔体内,催化剂填料上方设置流体分布器,流体分布器固定于固定床腔体内部且位于CO₂气体输入口的下方;固定床底座固定于阴极腔体上方,参比电极设置于阴极腔体侧方。

[0011] 进一步地,上述阴极颗粒状CO₂RR催化剂形状为球状催化剂或圆柱状催化剂;种类为金属颗粒催化剂、碳颗粒催化剂或碳载CO₂RR活性物质催化剂中的一种。

[0012] 进一步地,上述的电解质膜为阳离子交换膜、多孔膜或阴离子交换膜中的一种。

[0013] 进一步地,上述的固定床腔体为上、下端具有外螺纹的管;固定床底座上端内侧设有内螺纹用于与固定床腔体的紧配合;固定床底座底部设有倒角结构,其与阴极腔体形成的沟槽用于收集电解质溶液内形成的气体;固定床底座侧边方槽放置O圈,用于与阴极腔体之间的密封;固定床底座底部设有均匀分布的通孔,用于支撑阴极颗粒状CO₂RR催化剂。

[0014] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:可拆卸式的固定床阴极主体单元,有助于颗粒状CO₂RR电催化剂的活性表征与快速筛选;阴极腔体内参比电极的引入,有助于单独考察CO₂RR阴极的电催化活性;三维阴极网络可提升电催化剂的比表面积与CO₂RR的时空转化率;固体电解质膜的采用,有助于降低产物在阴极腔体与阳极腔体之间的扩散;电解质溶液在CO₂RR中的实时循环与更新,有助于维持电极表面恒定的反应物浓度与电解质浓度。CO₂RR反应器中的传质强化并非形成气液固“三相界面”,而是借助富CO₂电解质的高速流动实现反应物CO₂的及时供给以及电极溶液界面离子浓度的稳定。

附图说明

- [0015] 图1 H型固定床CO₂RR电解池的装配结构示意图；(a) 主视图、(b) 正等测图。
- [0016] 图中：1固定床盖；2流体分布器；3固定床腔体；4固定床底座；5中空螺纹盖A；6中空螺纹盖B；7阳极腔盖；8阴极腔体；9阳极腔体；10聚合物电解质膜；11参比电极固定件；12阴极腔侧方盖连接件；13参比电极；14聚四氟乙烯管板接头A；15石英玻璃片；16阳极腔侧方石英玻璃密封件；17聚四氟乙烯管板接头B；18集流杆；19析氧阳极；20聚四氟乙烯管板接头C。
- [0017] 图2固定床盖的结构示意图；(a) 仰视图，(b) 俯视图，(c) 正等测图。
- [0018] 图中：2-1固定床盖侧方孔A，2-2固定床盖侧方孔B，2-3中心螺纹孔C，2-4侧方螺纹孔D。
- [0019] 图3流体分布器的结构示意图；(a) 主视图，(b) 俯视图，(c) 正等测图。
- [0020] 图4固定床腔体的结构示意图；(a) 主视图，(b) 俯视图 (c) 正等测图。
- [0021] 图5固定床阴极主体底座的结构示意图；(a) 主视图，(b) 俯视图，(c) 正等测图。图中：5-1固定床底座倒角结构，5-2固定床底座侧方槽，5-3固定床底座内螺纹。
- [0022] 图6阴极腔侧方盖的结构示意图；(a) 主视图，(b) 俯视图，(c) 正等测图。图中：6-1阴极腔侧方盖螺纹孔A，6-2阴极腔侧方盖螺纹孔B。
- [0023] 图7 H型固定床CO₂RR电解池测试平台结构示意图。
- [0024] 图8以Sn颗粒为电催化材料，H型固定床CO₂RR电解池恒电位下的电流密度-时间曲线。
- [0025] 图9以活性炭颗粒为电催化材料，H型固定床CO₂RR电解池恒电位下的电流密度-时间曲线。
- [0026] 图10以负载钛氰镍碳颗粒为电催化材料，H型固定床CO₂RR电解池恒电位下的电流密度-时间曲线。

具体实施方式

- [0027] 下面将结合附图对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。
- [0028] 一种H型固定床CO₂RR电解池，其结构如图1所示。电解池由阴极组件、阳极组件以及分离两者的聚合物电解质膜10构成。
- [0029] 所述阳极组件由阳极腔体9、析氧阳极19以及用于阳极固定与阳极室密封的连接件，包括中空螺纹盖B 6、阳极腔盖7、石英玻璃片15、阳极腔侧方石英玻璃密封件16和聚四氟乙烯管板接头C 20；所述阴极组件包括阴极腔体8、参比电极13、固定床阴极主体单元（包括固定床盖1、流体分布器2、固定床腔体3、固定床底座4）、集流体18以及阴极室密封与电极固定的连接件（包括中空螺纹盖A5、参比电极固定件11、阴极腔侧方盖连接件12、聚四氟乙烯管板接头A14和聚四氟乙烯管板接头B17）。
- [0030] 固定床阴极主体单元由固定床盖1、流体分布器2、阴极催化剂填料、圆柱形固定床腔体3、固定床底座4构成。其中，固定床盖1的上方与侧方共开4个螺纹孔，如图2所示。两个侧方螺纹孔A和B（见图2，2-1和2-2）连接管板接头分别用于电解质溶液的循环更新以及CO₂气体的输入；固定床盖1的中心螺纹孔C2-3用于放置集流杆18，中间通孔侧方螺纹孔D2-4用

于产物气体排出。

[0031] 流体分布器2结构如图3所示,在实现床层液体流动均匀分配的同时将颗粒催化剂填充的床层固定。

[0032] 圆柱形固定床腔体3结构如图4所示,其为两端具有外螺纹的管,其材质可为甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯等电绝缘材料,也可为不锈钢、碳等导电材料。

[0033] 固定床底座4结构如图5所示,底部设计为倒角5-1,其与阴极腔室形成的环形槽,可用于收集电解质溶液内形成的气体;侧边方槽5-2用于放置O型圈,用于固定床阴极主体与阴极腔室8之间的密封;其底部设计有均匀分布的通孔;内侧设计有内螺纹5-3用于与固定床腔体3的紧配合。

[0034] 参比电极固定件11结构如图6所示,表面有两个螺纹通孔A和B。螺纹孔A6-1用于放置参比电极(比如:饱和甘汞电极、银氯化银电极等),其内螺纹孔配合O型圈实现参比电极的密封;螺纹孔B6-2用于安装管板接头,用于阴极腔室内电解液的更新与循环。

[0035] 阳极组件中,阳极腔室9与连接件6、7、16和20材质均为聚四氟乙烯,同时阳极腔室侧方设计有石英片观察窗口15;析氧阳极19为析氧惰性材料(比如Pt箔和Ir箔电极)。

[0036] 阴极组件中,阴极腔室8、固定床阴极主体底座4、流体分配器2,以及用于分别固定阴极与参比电极,实现阴极室密封的连接件(包括1、5、11、12、14和17)材质均为聚四氟乙烯。阴极催化剂可为球状或圆柱状的颗粒电催化剂;其可为金属颗粒反应微元,也可为碳载催化剂颗粒反应微元。

[0037] H型固定床CO₂RR电解池的运行平台与运行方法

[0038] 图7给出了H型固定床CO₂RR电解池运行平台的结构示意图。其包括用于CO₂RR电化学测试的电化学工作站,用于气相产物在线分析的气相色谱仪,用于反应物CO₂气体输送的气瓶、减压器、质量流量控制器以及用于阴极侧电解质循环的蠕动泵。

[0039] 测试前,H型固定床CO₂RR电解池首先通过蠕动泵注入KHCO₃电解质溶液,后将蠕动泵电解液出口连接在固定床盖侧方孔A2-1的管板接头上,入口连接在参比电极固定件11螺纹孔B6-2的管板接头上。实现在固定床内液体从上到下的循环流动。

[0040] 气瓶中CO₂气体经减压器、质量流量控制器与进入固定床盖侧方孔B2-2,再通过气体管路通入圆柱形固定床腔体3内,KHCO₃电解质溶液的液面之下。固定床盖上方气体出口D2-4与气相色谱仪相连。

[0041] 将电化学工作站的工作电极测试线、参比电极测试线与辅助电极测试线分别连接在阴极集流杆18,参比电极13和对电极19上,施加恒定电位或电流,可获取CO₂RR极化曲线。反应一定时间后,气相产物浓度直接通过气相色谱(GC)进行在线检测;在确定电解液体积与反应时间后,取少量反应后的循环电解液,进行核磁共振(NMR)测试,可获得液相产物的浓度。

[0042] 实施例1:H型固定床CO₂RR电解池的结构与选材

[0043] H型固定床CO₂RR电解池的结构设计,其结构如图1所示。电解池由阴极组件、阳极组件以及分离两者的Nafion[®]115膜10构成。

[0044] 所述阳极组件由容积为100mL的阳极腔室9、1cm² Pt片析氧阳极19以及用于阳极固定与阳极室密封的连接件(包括6、7、9、15、16和20)构成;所述阴极组件由容积为100mL阴极腔室8、饱和甘汞电极13、固定床阴极主体单元(1、2、3和4)、6mm直径碳棒集流体18和实现

阴极室密封与电极固定的连接件(包括5、11、12、14和17)构成。

[0045] 固定床阴极主体单元由固定床盖1、流体分布器2、阴极颗粒状电催化剂、圆柱形固定床腔体3、固定床底座4构成。其中,固定床盖1的上方与侧方共开4个螺纹孔,如图2所示。两个侧方通过1/4-28UNF螺纹孔A和B2-1和2-2连接3mm管板接头用于电解质溶液的更新以及CO₂气体的输入;固定床盖1中心螺纹孔C2-3,(G1/8"内螺纹)用于放置集流杆18,中间通孔侧方孔连接螺纹孔D2-4(1/4-28UNF)连接3mm管板接头用于产物气体排出。

[0046] 流体分布器2结构如图3所示,其外径为40mm,厚度2mm,内部均匀分布着直径为2mm的通孔。其在实现床层液体流动均匀分配的同时,将颗粒电催化剂床层的固定。

[0047] 圆柱形固定床腔体3结构如图4所示,其为两端具有外螺纹的管。

[0048] 固定床底座4结构如图5所示,底部设计为4mm×45°倒角5-1,其与阴极腔室形成的形槽可用于收集并排除电解质溶液内形成的气体;宽度为5mm的侧边方槽5-2用于放置52mm×4mm O型圈,用于固定床阴极主体与阴极腔室8之间的密封;其底部设计有均匀分布的直径为2mm的通孔;内侧有内螺纹固定床腔体3的紧配合。

[0049] 参比电极固定件11结构如图6所示,表面有两个螺纹通孔。螺纹孔A6-1用于放置直径6mm的饱和甘汞电极,其内螺纹配合O型圈实现参比电极的密封;螺纹孔B6-2内置1/4-28UNF螺纹孔,用于安装管板接头。

[0050] 阳极组件中,阳极腔室9与连接件6、7、16和20材质均为聚四氟乙烯,同时阳极腔室侧方设计有石英片观察窗口15。

[0051] 阴极组件中,阴极腔室8、固定床阴极主体底座4、流体分配器2、分别固定阴极与参比电极,实现阴极室密封的连接件(包括1、5、11、12、14和17)材质均为聚四氟乙烯。

[0052] 实施例2:H型固定床CO₂RR电解池的系统集成

[0053] H型固定床CO₂RR电解池的系统集成分为阳极组件装配、阴极组件装配与CO₂RR反应系统组装三步进行。

[0054] (1) 阳极组件的装配

[0055] 固定床盖1的中心螺纹孔C2-3(G1/8"内螺纹)与聚四氟乙烯管板接头通过螺纹连接,两者之间通过O型圈密封,阴极碳棒集流杆(6mm直径)18插入管板接头内,经6mm卡套密封;固定床盖1剩余三个螺纹孔(1/4-28UNF内螺纹)与管板接头连接,外接3mm直径软管实现反应器内气体与液体的流动通路。

[0056] 圆柱形固定床腔体3(直径为50mm)与固定床盖1及固定床底座4通过螺纹连接,阴极颗粒催化剂填充于圆柱形固定床腔体3内,填料上方放置流体分配板2,流体分离板上方放置直径12mm,长度50mm的压簧用于阴极催化床层的固定。

[0057] 固定床阴极主体通过中空螺纹盖A5固定在阴极腔室8上方,两者之间通过固定床底座4侧边方槽5-2内的O型圈实现密封。

[0058] 饱和甘汞电极13通过聚四氟乙烯管板接头A14装配到参比电极固定件11上的螺纹孔A6-1位置。电极固定件11表面螺纹孔B6-2与管板接头螺纹连接,外接软管实现阴极侧电解质液体的循环与更新。

[0059] (2) 阳极组件装配

[0060] 阳极腔盖7通过中空螺纹盖B 6固定在阳极腔室9上,阳极腔盖7与阳极腔室9之间通过O型圈密封。电极杆直径为6mm的Pt片阳极19通过聚四氟乙烯管板接头C(G1/8"-6mm)20

与O型圈密封固定在阳极腔室上方,观察口15覆盖石英玻璃,通过PTFE螺纹连接件连接16固定在阴极腔室侧方。

[0061] (3) CO₂RR反应系统组装

[0062] 阴极腔室与阳极腔室均留用于反应器固定的直径为6.2mm螺栓孔,将固体电解质膜(Nafion[®]115)置于上述阴极组件与阳极组件中间,通过直径6mm螺栓将阴极部分与阳极部分固定在一起,压紧实现腔体与电解质膜之间的密封,组成形成H型固定床CO₂RR电解池。

[0063] 将蠕动泵电解液出口连接在固定床盖侧方孔B2-1的管板接头上,入口连接在参比电极固定件11螺纹孔B6-2的管板接头上。实现在固定床内液体从上到下的循环流动。

[0064] 气瓶中CO₂气体经减压器、质量流量控制器与进入固定床盖侧方孔B 2-2,再通过气体管路通入圆柱形固定床腔体3内,KHCO₃电解质溶液的液面之下。固定床盖上方气体出口D2-4与气相色谱仪相连。

[0065] 将电化学工作站的工作电极测试线、参比电极测试线与辅助电极测试线分别连接在阴极集流杆18,参比电极13和对电极19上。组装形成CO₂RR测试系统。

[0066] 实施例3:H型固定床CO₂RR电解池的应用

[0067] 以直径为2mm球状金属Sn颗粒为催化剂,填充入H型固定床CO₂RR电解池阴极的圆柱形固定床腔体3形成三维阴极网络。其中,圆柱形固定床腔体3材质为甲基丙烯酸甲酯,阴、阳极通过阳离子交换膜(Nafion[®]115膜)分隔。其与饱和甘汞电极(SCE)、Pt片阳极构成三电极体系。将阴、阳极腔室内分别通入电解质0.5mol·L⁻¹KHCO₃水溶液。阴极侧电解质参比电极固定件11的螺纹孔B6-2位置流出,经蠕动泵驱动,经固定床盖1螺纹孔B2-2返回阴极腔室。阴极侧经固定床盖1螺纹孔A2-1向固定床腔体3通入5mL·min⁻¹CO₂气体,产物气经固定床盖1螺纹孔D2-4流出进入气相色谱仪。应用电化学工作站,以固定床阴极为工作电极,SCE为参比电极,Pt片为对电极,对H型固定床CO₂RR电解池施加-2.2V(vs.SCE)恒电位,12小时阴极电流曲线如图8所示,该电解池具有良好的稳定性,平均电流为-26.16mA。12小时后取样,通过核磁共振测得甲酸的法拉第效率达为27.8%。

[0068] 实施例4:H型固定床CO₂RR电解池的应用

[0069] 以酞菁镍负载的柱状碳颗粒为电催化剂,柱状碳颗粒的尺寸为直径2mm,平均长度为4mm。将其填充入H型固定床CO₂RR电解池圆柱形固定床腔体3中形成三维阴极网络。其中,圆柱形固定床腔体3材质为PTFE,阴、阳极通过多孔PTFE膜分隔。将其与饱和甘汞电极(SCE)、IrO₂为阳极构成三电极体系。将阴、阳极腔室内分别通入电解质0.5mol·L⁻¹KHCO₃水溶液。阴极侧电解质参比电极固定件11螺纹孔B6-2位置流出,经蠕动泵驱动,经固定床盖1螺纹孔B2-2返回阴极腔室。阴极侧经固定床盖1螺纹孔A2-1向固定床腔体3通入5mL·min⁻¹CO₂气体,产物气经固定床盖1螺纹孔D2-4进入气相色谱仪。应用电化学工作站,以固定床阴极为工作电极,SCE为参比电极,Pt片为对电极,对H型固定床CO₂RR电解池施加-2.2V(vs.SCE)恒电位,12小时阴极电流曲线如图9所示,该电解池具有良好的稳定性,平均电流为-37.24mA。12小时后取样,通过核磁共振测得甲酸的法拉第效率达为23.63%。

[0070] 实施例5:H型固定床CO₂RR电解池的应用

[0071] 以柱状碳颗粒为电催化剂,柱状碳颗粒的尺寸为直径2mm,平均长度为4mm。将其填充入H型固定床CO₂RR电解池阴极圆柱形固定床腔体3中形成三维阴极网络。其中,圆柱形固

定床腔体3为导电碳管材料,阴、阳极通过阴离子交换膜分隔。将其与饱和甘汞电极(SCE)、Pt片阳极构成三电极体系。将阴、阳极腔室内分别通入电解质 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KHCO}_3$ 水溶液。阴极侧电解质参比电极固定件11螺纹孔B6-2位置流出,经蠕动泵驱动,经固定床盖1螺纹孔B2-2返回阴极腔室。阴极侧经固定床盖1螺纹孔A2-1向固定床腔体3通入 $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\text{CO}_2$ 气体,产物气经固定床盖1螺纹孔D2-4通入色谱仪。应用电化学工作站,以固定床阴极为工作电极,SCE为参比电极,Pt片为对电极,对H型固定床 CO_2 RR电解池施加 -2.2V (vs.SCE)恒电位,12小时阴极电流曲线如图10所示,平均电流为 -36.10mA 。12小时后取样,气相色谱分析 H_2 法拉第效率达为90.21%。

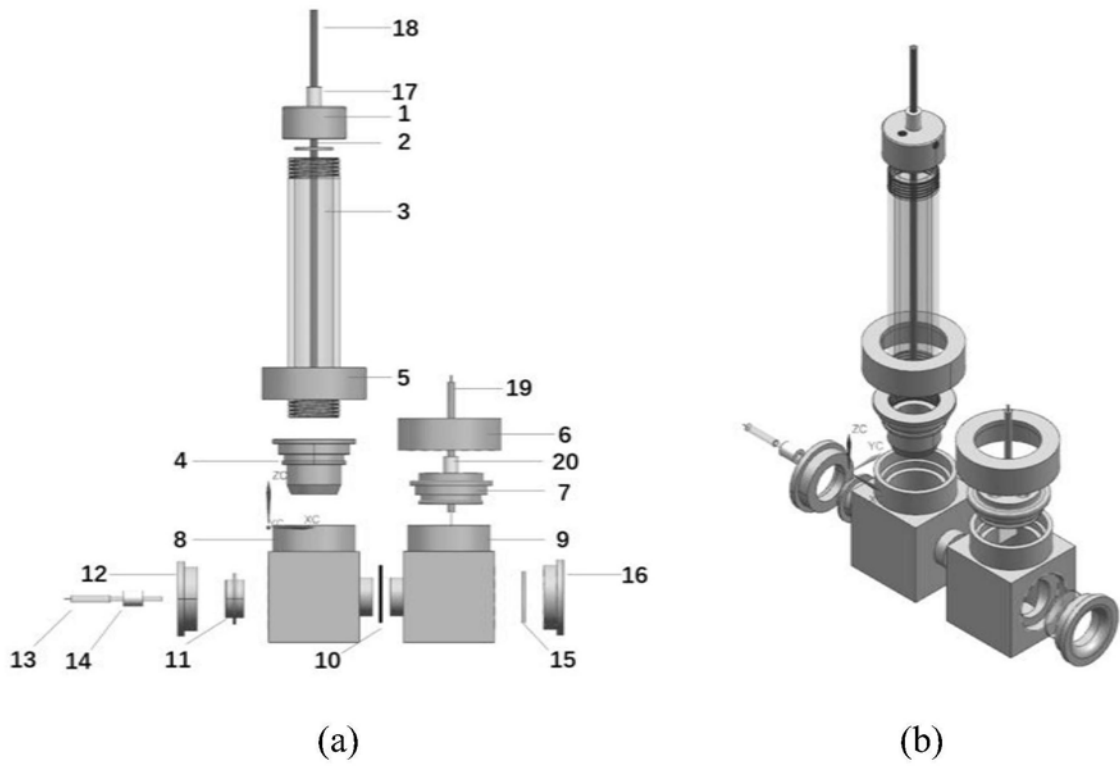


图1

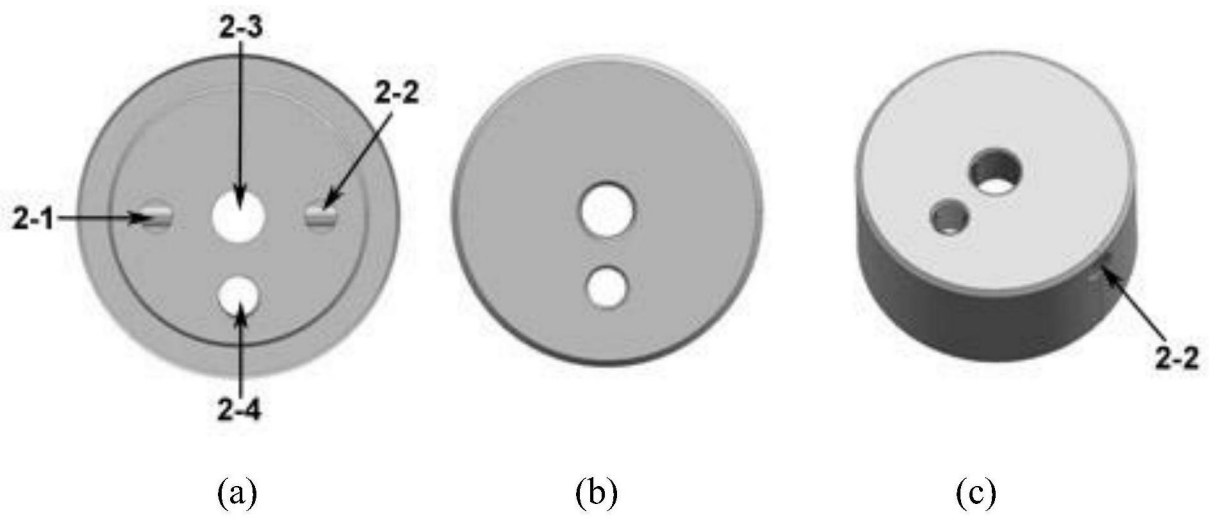


图2

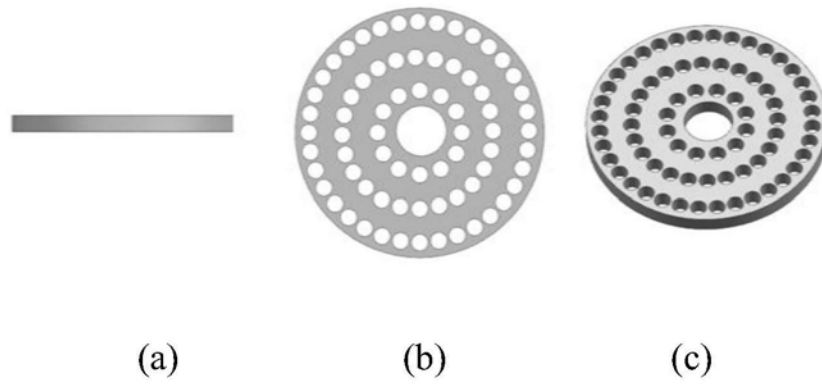


图3

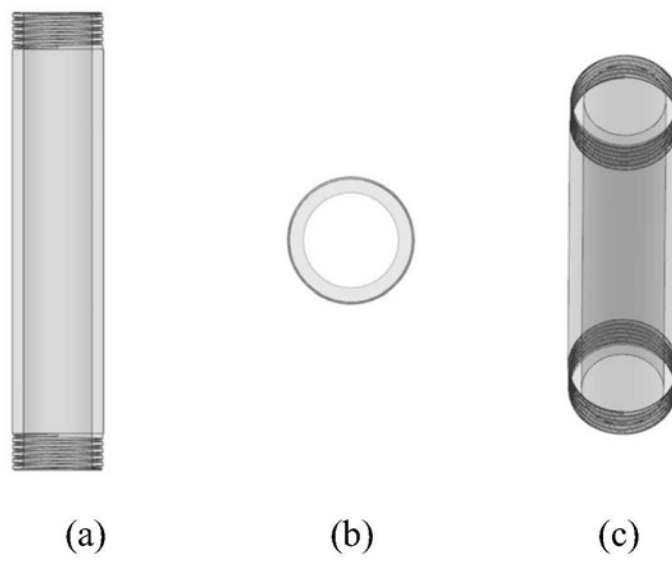


图4

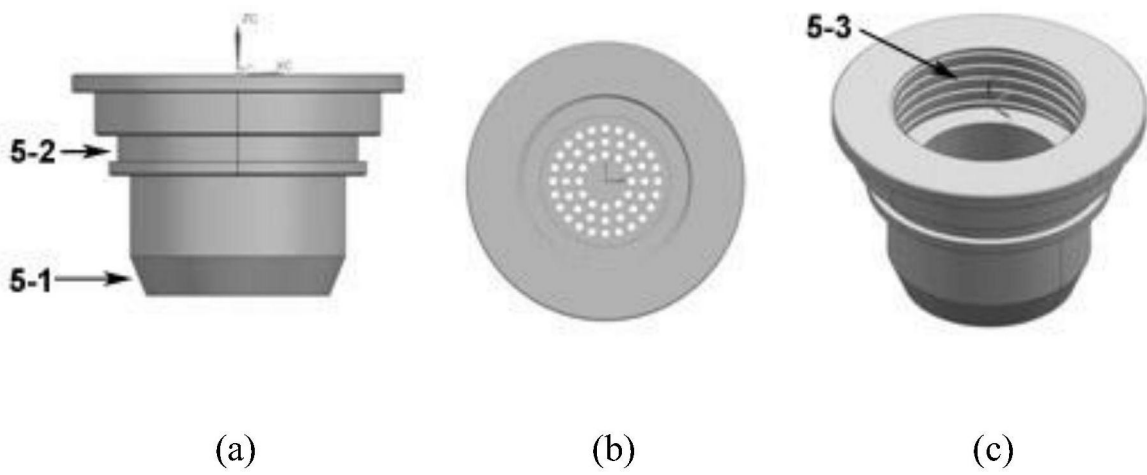


图5

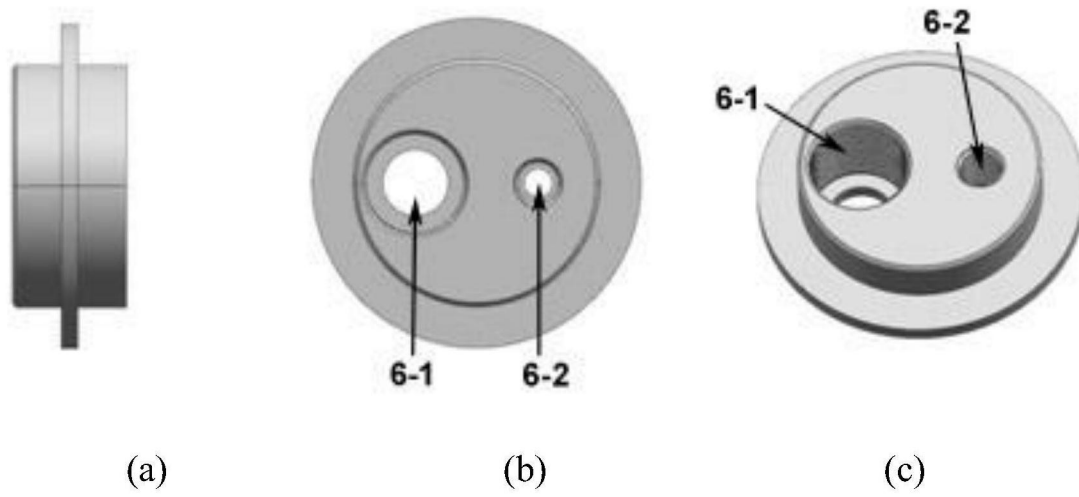


图6

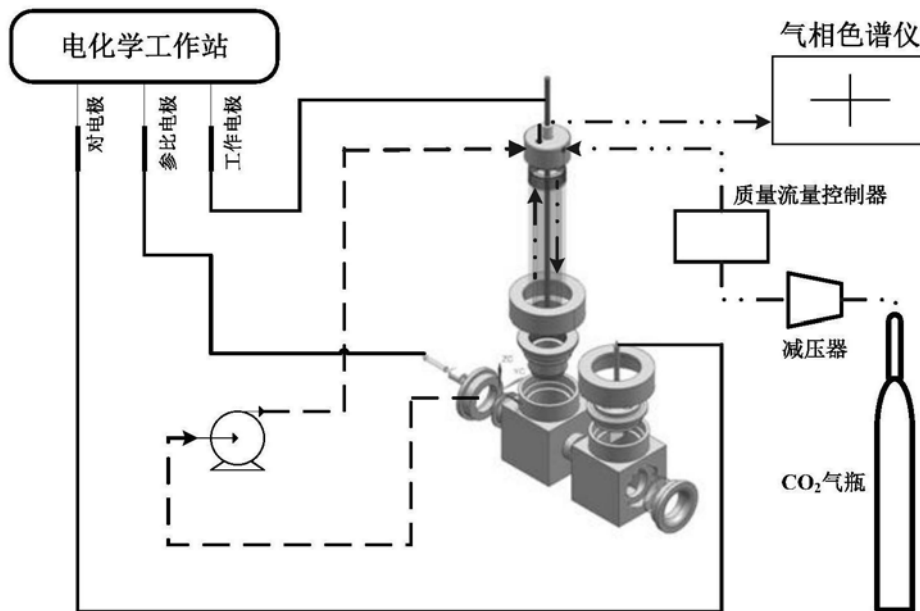


图7

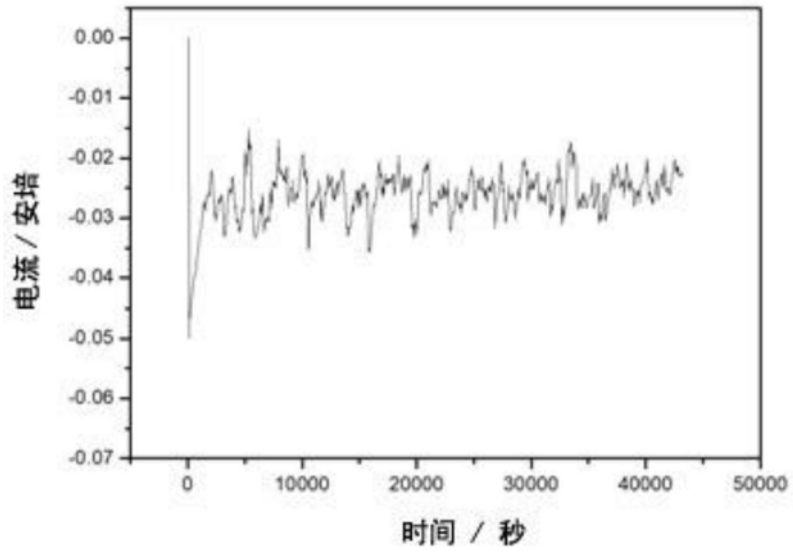


图8

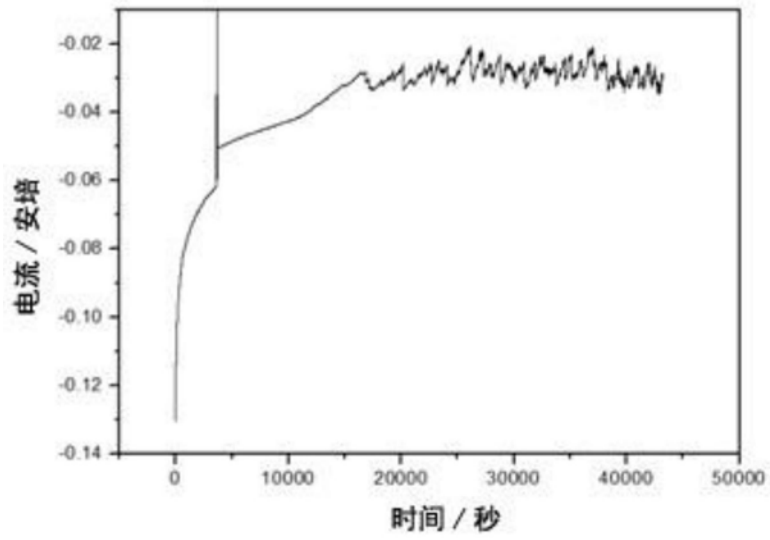


图9

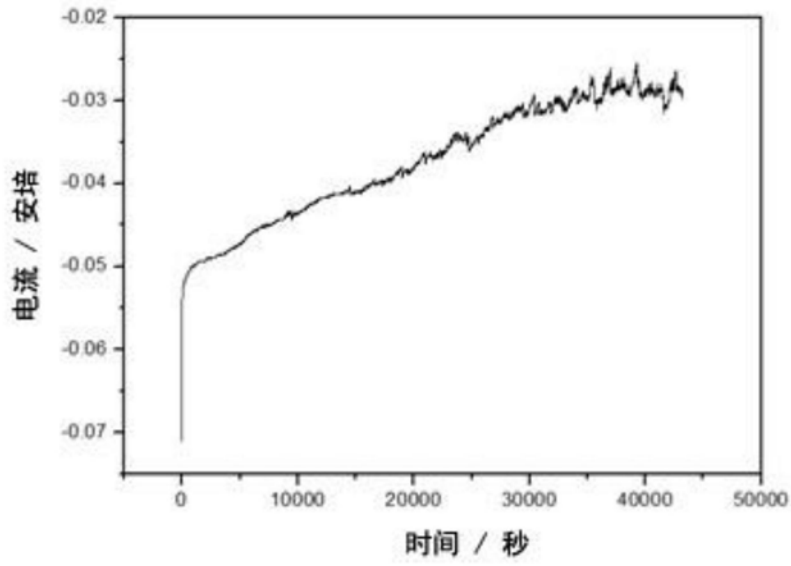


图10