



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110117794 A

(43)申请公布日 2019.08.13

(21)申请号 201910424175.8

(22)申请日 2019.05.21

(71)申请人 盐城工学院

地址 224051 江苏省盐城市希望大道中路1号

(72)发明人 张瑞 吕伟欣 邵卢钰 王伟

(74)专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 蓝霞

(51) Int. Cl.

C25B 3/04(2006.01)

C25B 3/12(2006.01)

C25B 1/02(2006.01)

C25B 9/18(2006.01)

C25B 9/08(2006.01)

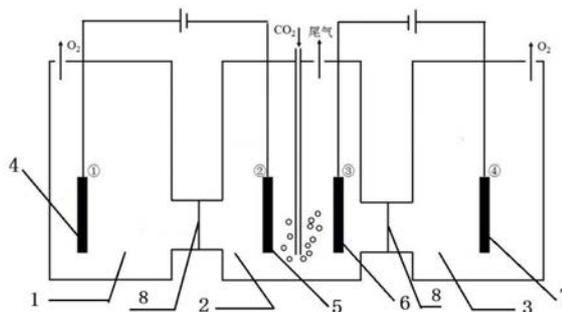
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种电还原CO<sub>2</sub>制甲酸盐的三室型电解池装置及其电解方法

(57)摘要

本发明属于电解技术领域,具体涉及一种电还原CO<sub>2</sub>制甲酸盐的三室型电解池装置及其电解方法。所述电解池装置包括阴极室、第一阳极室和第二阳极室,所述第一阳极室和第二阳极室分别通过阳离子交换膜与阴极室连接。所述第一阳极室内为酸性(或中性)电解液,所述第二阳极室内为碱性电解液,所述第一阳极室内设有第一电极,所述阴极室内设有第二电极和第三电极,所述第二阳极室内设有第四电极;所述第一电极和第二电极电连,所述第三电极和第四电极电连,其中,所述第一电极和第四电极为阳极电极,所述第二电极和第三电极为阴极电极。该装置有利于产物分离,可以解决目前CO<sub>2</sub>电还原制甲酸盐的诸多缺点,且降低了能耗。



1. 一种电还原CO<sub>2</sub>制甲酸盐的三室型电解池装置,其特征在于,所述电解池装置包括阴极室、第一阳极室和第二阳极室,所述第一阳极室和第二阳极室分别通过阳离子交换膜与阴极室连接。

2. 根据权利要求1所述的一种电还原CO<sub>2</sub>制甲酸盐的三室型电解池装置,其特征在于,所述第一阳极室内为酸性或中性电解液,所述第二阳极室内为碱性电解液,所述第一阳极室内设有第一电极,所述阴极室内设有第二电极和第三电极,所述第二阳极室内设有第四电极;所述第一电极和第二电极电连,所述第三电极和第四电极电连,其中,所述第一电极和第四电极为阳极电极,所述第二电极和第三电极为阴极电极。

3. 根据权利要求2所述的一种电还原CO<sub>2</sub>制甲酸盐的三室型电解池装置,其特征在于,所述酸性或中性电解液为K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KHSO<sub>4</sub>、NaHSO<sub>4</sub>或H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中的一种,所述碱性电解液为KOH或NaOH溶液,所述阴极室的电解液为KHCO<sub>3</sub>或NaHCO<sub>3</sub>溶液。

4. 根据权利要求2所述的一种电还原CO<sub>2</sub>制甲酸盐的三室型电解池装置,其特征在于,所述阴极电极为Sn、Bi或Co金属,所述阳极电极为铈钪钛、铈钽钛或过渡金属化合物。

5. 基于权利要求1-4任一权利要求所述的一种电还原CO<sub>2</sub>制甲酸盐的三室型电解池装置的电解方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 制备电极并组装三室型电解池装置,往三室型电解池装置的阴极室、第一阳极室和第二阳极室内加入对应的电解液;

(2) 将电极放入对应的阴极室、第一阳极室和第二阳极室内,并将阳极电极和阴极电极通过电解装置相连;

(3) 往阴极室中持续通入CO<sub>2</sub>气体,然后给电解装置设定槽电压进行电解反应;

(4) 将电解后的阴极室溶液导出,减压蒸馏,将蒸馏后的固体粉末收集,所述固体粉末为甲酸钠;收集第一阳极室和第二阳极室排出的气体得到纯氧气。

6. 根据权利要求5所述的一种电还原CO<sub>2</sub>制甲酸盐的三室型电解池装置的电解方法,其特征在于,所述步骤(3)中第一阳极室内的阳极上通过的电量多于第二阳极室内的阳极上通过的电量。

## 一种电还原CO<sub>2</sub>制甲酸盐的三室型电解池装置及其电解方法

[0001]

### 技术领域

[0002] 本发明属于电解技术领域,具体涉及一种电还原CO<sub>2</sub>制甲酸盐的三室型电解池装置及其电解方法。

### 背景技术

[0003] 电化学还原CO<sub>2</sub>制甲酸的反应目前来说有两种方式,第一是在单室型电解池中进行反应,另外一种就是在H型电解池(中间用阳离子交换膜隔开)中进行反应。

[0004] 在单室型电解池中进行反应时阴极还原CO<sub>2</sub>生成的产物甲酸会被阳极所氧化,尽管有技术采用Nafion膜包裹阳极可以抑制甲酸的氧化,但是这种技术仅在甲酸低浓度时有效,生成的甲酸浓度较高时仍然会有部分甲酸被氧化。另外,更为严重的是在单室型电解池中生成的甲酸不断富集,造成电解液pH值不断下降,而酸性环境不利于CO<sub>2</sub>的溶解而且催化剂催化活性会下降。单室型电解池在短时间(或者是甲酸生成浓度较低时)反应尚可以维持,但是无法适应长时间的电解反应。

[0005] 在H型电解池中进行反应时阴极为CO<sub>2</sub>还原生成甲酸盐的反应,阳极则为析氧反应。文献中常常采用与阴极室一致的碳酸氢盐溶液或者可以降低阳极析氧电位的NaOH(或KOH)溶液作为电解液。采用H型电解池可以有效阻止甲酸根的透过,但是采用这种技术需要持续不断的补充阳极电解质,OH<sup>-</sup>反应生成O<sub>2</sub>和水,而K<sup>+</sup>离子持续不断的透过离子交换膜进入阴极室,最终阴极室的反应如下:



由于阴极室会不断通入CO<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub>与KOH进一步生成KHCO<sub>3</sub>,这样阴极室最终的产物HCOOK和KHCO<sub>3</sub>难以分离,限制了反应的应用性。

### 发明内容

[0006] 为了克服现有技术中的不足,本发明的目的是提供一种电还原CO<sub>2</sub>制甲酸盐的三室型电解池装置及其电解方法;该装置有利于产物分离,可以解决目前CO<sub>2</sub>电还原制甲酸盐的诸多缺点,且降低了能耗。

[0007] 为实现以上目的,本发明通过以下技术方案予以实现:

一种电还原CO<sub>2</sub>制甲酸盐的三室型电解池装置,所述电解池装置包括阴极室、第一阳极室和第二阳极室,所述第一阳极室和第二阳极室分别通过阳离子交换膜与阴极室连接。

[0008] 优选的,所述第一阳极室内为酸性或中性电解液,所述第二阳极室内为碱性电解液,所述第一阳极室内设有第一电极,所述阴极室内设有第二电极和第三电极,所述第二阳极室内设有第四电极;所述第一电极和第二电极电连,所述第三电极和第四电极电连,其中,所述第一电极和第四电极为阳极电极,所述第二电极和第三电极为阴极电极。

[0009] 优选的,所述酸性或中性电解液为K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KHSO<sub>4</sub>、NaHSO<sub>4</sub>或H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中的一

种,所述碱性电解液为KOH或NaOH溶液,所述阴极室的电解液为K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>或NaHCO<sub>3</sub>溶液。

[0010] 优选的,所述阴极电极为Sn、Bi或Co金属,所述阳极电极为铌钽钛、铌钽钛或过渡金属化合物。

[0011] 一种电还原CO<sub>2</sub>制甲酸盐的三室型电解池装置的电解方法,包括以下步骤:

(1) 制备电极并组装三室型电解池装置,往三室型电解池装置的阴极室、第一阳极室和第二阳极室内加入对应的电解液;

(2) 将电极放入对应的阴极室、第一阳极室和第二阳极室内,并将阳极电极和阴极电极通过电解装置相连;

(3) 往阴极室中持续通入CO<sub>2</sub>气体,然后给电解装置设定槽电压进行电解反应;

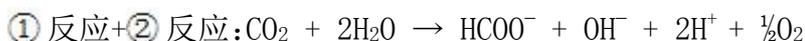
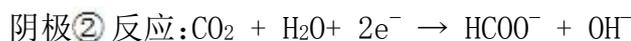
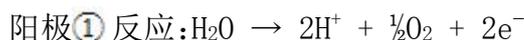
(4) 将电解后的阴极室溶液导出,减压蒸馏,将蒸馏后的固体粉末收集,所述固体粉末为甲酸钠;收集第一阳极室和第二阳极室排出的气体得到纯氧气。

[0012] 优选的,所述步骤(3)中第一阳极室内的阳极上通过的电量要多于第二阳极室内的阳极上通过的电量。

[0013] 所述的三室型电解池中的连接的阴阳两电极间的槽电压根据所用电解液以及所用电极不同可适当调节,最佳电位可取阴极电解CO<sub>2</sub>效率最高的电位。碱性电解液第二阳极室内的阳极对应的槽电压比酸性(或中性)电解液第一阳极室内的阳极对应的槽电压低。

[0014] 具体的反应如下:

第一阳极室与阴极室的反应如下:



第二阳极室与阴极室的反应如下:



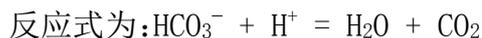
三室型电解池装置的总反应如下:



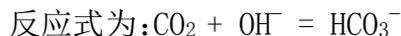
上述反应式是电解反应的主反应,另外,由于阴极电极上的CO<sub>2</sub>还原选择性不足以达到100%,所以有少量的析氢副反应在阴极发生,会产生少量的氢气。

[0015] 反应式为:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

另外,第一阳极室产生的H<sup>+</sup>透过Nafion膜进入阴极室以后会发生与碳酸氢根的反应:



而阴极室中阴极反应产生的OH<sup>-</sup>会与不断通入的CO<sub>2</sub>发生反应:



本专利首次提出上述三室电解池的方案来解决单室或H型电解池在CO<sub>2</sub>还原制甲酸时的缺点,本发明不是简单的一个装置改变,是建立在诸多实验的基础上提出的最优解决方案,目前并未有采用三室型电解池来进行反应的报导。欲保护点就在于这种三室型电解池及其电还原CO<sub>2</sub>制甲酸盐的方法,三室型电解池分为一个阴极室和两个阳极室,各室之间用

阳离子交换膜隔开。在阴极室中放入两个电极与两个阳极室的电极分别连接到两个独立电路上,两个阳极室分别采用酸性(或中性)和碱性电解液,分别通过阳离子交换膜向阴极室提供氢离子和钾(钠)离子。采用三室型电解池进行电解反应时,第一阳极室内的阳极与第二阳极室的阳极上通过的电解电量之比须大于1:1。这样可以保证阳极室A产生的 $H^+$ 透过阳离子交换膜进入阴极室以后会把阴极室内的 $HCO_3^-$ 充分反应。

[0016] 本发明能够同时解决长时间电化学还原 $CO_2$ 制甲酸盐过程中的多个问题:1)产物甲酸根在阴极室用阳离子交换膜与两个阳极室隔离,避免甲酸根扩散到阳极被氧化;2)通过两个阳极室同时电解,可以确保生成产物为纯的甲酸盐,为后续的产物分离扫清障碍;3)通过一侧酸性(或中性)阳极室和另一侧的碱性阳极室可以调节阴极室溶液pH值,避免pH值降低导致催化剂催化效率降低。

[0017] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

1. 三室电解池反应可以使最后的总反应为 $CO_2$ 和碱反应生成甲酸盐和氧气,有利于产物分离。

[0018] 2. 保证甲酸在阴极室中不扩散到阳极室再次被氧化而消耗。

[0019] 3. 其中一侧采用碱作为电解液可以降低阳极氧化反应的电位,从而降低能耗。

## 附图说明

[0020] 图1为本发明一种电还原 $CO_2$ 制甲酸盐的三室型电解池装置的结构示意图;

附图标记说明:第一阳极室1、阴极室2、第二阳极室3、第一电极4、第二电极5、第三电极6、第四电极7、阳离子交换膜8。

## 具体实施方式

[0021] 下面通过具体实施方式对本发明作进一步详细说明。但本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限定本发明的范围。实施例中未注明具体技术或条件者,按照本领域内的文献所描述的技术或条件按照说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

### [0022] 实施例1

一种电还原 $CO_2$ 制甲酸盐的三室型电解池装置,如图1所示:所述电解池装置包括阴极第一阳极室1、阴极室2和第二阳极室3,所述第一阳极室1和第二阳极室3分别通过阳离子交换膜8与阴极室2连接,所述阳离子交换膜8为Nafion膜。其中,所述第一阳极室1内为酸性(或中性)电解液,所述第二阳极室3内为碱性电解液,所述第一阳极室1内设有第一电极4,所述阴极室2内设有第二电极5和第三电极6,所述第二阳极室3内设有第四电极7;所述第一电极4和第二电极5电连,所述第三电极6和第四电极7电连,其中,所述第一电极4和第四电极7为阳极电极,所述第二电极5和第三电极6为阴极电极。

[0023] 一种电还原 $CO_2$ 制甲酸盐的三室型电解池装置的电解方法,包括以下步骤:

#### S1、电极的制备

将摩尔浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铋与摩尔浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨水混合搅拌1小时,并使得混合液的pH值为8,而后混合液在温度为 $120^\circ\text{C}$ 的反应釜中反应2小时。反应结束后反应釜自然冷却至室温,收集制备好的样品,并用蒸馏水和丙酮洗涤2次后室温干燥。最后在

500℃的环境中煅烧1小时得到黄色的纳米三氧化二铋。将制备得到的纳米三氧化二铋涂层分散于乙醇溶液中,而后向的铋纳米材料涂层和乙醇的混合液中加入粘结剂,并超声使得铋纳米材料涂层、粘结剂均匀分散在乙醇中得到悬浮液。其中,铋纳米材料涂层和粘结剂的质量比为6000:1。将制备好的悬浮液滴加至裸玻碳电极表面得到所需的电极。将制备完成的电极进行活化,具体地,将电极在摩尔浓度为1M的碳酸钾溶液中以-1.5 V的电位还原活化30分钟。

#### [0024] S2、三室型电解池的组装

如图1所示,三个电解池中间用阳离子交换膜8隔开,电解池被阳离子交换膜8分隔为一个阴极槽和两个阳极槽,即阴极第一阳极室1、阴极室2和第二阳极室3,阴极室2内为摩尔浓度为0.1M的碳酸氢钾溶液;第一阳极室1电解液为0.1 M的硫酸氢钾溶液,第二阳极室3的电解液为1 M氢氧化钾溶液。

[0025] 由S1得到两个电极作为阴极电极,两个铋钽钛电极作为阳极电极,将电极放入对应的电解池中,将阳极电解液为氢氧化钾中的阳极电极和一个阴极电极连接到A电解装置上。将阳极电解液为硫酸氢钾中的阳极电极和一个阴极电极连接到B电解装置上。

#### [0026] S3、电还原二氧化碳;

在阴极室2中持续通入CO<sub>2</sub>气体,而后给A电解装置设定2.2 V的槽电压进行电解,同时给B电解装置设定3.0 V的槽电压进行电解。电解开始后阳极电解液用蠕动泵持续泵入1 M氢氧化钾溶液。实际运行过程中第二阳极室3中的阳极电解液为氢氧化钾电解装置与第一阳极室1中的阳极电解液为硫酸氢钾电解装置的电解电量之比为1:1.2。

#### [0027] S4、产物分离;

将电解后的阴极室2中的溶液导出,减压蒸馏,将蒸馏后的固体粉末收集。固体粉末为甲酸钾。

#### [0028] 实施例2

一种电还原CO<sub>2</sub>制甲酸盐的三室型电解池装置的电解方法,包括以下步骤:

##### S1、电极的制备

将金属Sn片用硝酸浸泡清洗,取出晾干后待用。

#### [0029] S2、三室型电解池的组装

如图所示,三个电解池中间用Nafion阳离子交换膜隔开。电解池被质子交换膜分隔为一个阴极槽和两个阳极槽,阴极槽内为摩尔浓度为0.1M的碳酸氢钠溶液。一侧的阳极室电解液为0.1 M的硫酸氢钠溶液,另一侧的阳极室电解液为1 M氢氧化钠溶液。

[0030] 由S1得到两个电极作为阴极电极,两个铋钽钛电极作为阳极电极,将电极放入对应的电解池中,将阳极电解液为氢氧化钠中的阳极电极和一个阴极电极连接到A电解装置上。将阳极电解液为硫酸氢钠中的阳极电极和一个阴极电极连接到B电解装置上。

#### [0031] S3、电还原二氧化碳;

在阴极室中持续通入CO<sub>2</sub>气体,而后给A电解装置设定2.6 V的槽电压进行电解,同时给B电解装置设定3.4 V的槽电压进行电解。电解开始后阳极电解液用蠕动泵持续泵入1 M氢氧化钠溶液。实际运行过程中阳极电解液为氢氧化钠电解装置与阳极电解液为硫酸氢钠电解装置的电解电量之比为1:1.3。

#### [0032] S4、产物分离;

将电解后的阴极室溶液导出,减压蒸馏,将蒸馏后的固体粉末收集。固体粉末为甲酸钠。两个阳极室排出的气体为纯的氧气,可收集使用。

#### [0033] 实施例3

一种电还原CO<sub>2</sub>制甲酸盐的三室型电解池装置的电解方法,包括以下步骤:

##### S1、电极的制备

按实施例步骤S1制备纳米Bi电极。

[0034] 将泡沫镍依次浸泡于3M HCl、丙酮、无水乙醇和去离子水中进行超声清洗,每次浸泡10min,超声清洗后的泡沫镍进行干燥。制备所述水热溶液包括将232.84 mg硝酸钴、116.3 mg硝酸镍、72 mg尿素和30mL去离子水混合,搅拌30 min后得到混合溶液。然后将该混合溶液50ml反应釜中,并且在反应釜中放入钴酸镍电极后在120℃下反应5h,保温结束后,取出用去离子水和乙醇分别洗涤,在50℃下干燥2h。最后,将干燥后的样品在300℃下煅烧2 h获得表面负载有钴酸镍的泡沫镍。

##### [0035] S2、三室型电解池的组装

如图所示,三个电解池中间用Nafion阳离子交换膜隔开。电解池被质子交换膜分隔为一个阴极槽和两个阳极槽,阴极槽内为摩尔浓度为0.1M的碳酸氢钠溶液。一侧的阳极室电解液为0.1 M的硫酸氢钠溶液,另一侧的阳极室电解液为1 M氢氧化钠溶液。

[0036] 由S1得到纳米Bi电极作为阴极电极,表面负载有钴酸镍的泡沫镍作为碱性阳极室的阳极电极,铈钽钛电极作为酸性(或中性)阳极室的阳极电极,将电极放入对应的电解池中,将表面负载有钴酸镍的泡沫镍阳极电极和一个阴极电极连接到A电解装置上。将铈钽钛阳极电极和一个阴极电极连接到B电解装置上。

##### [0037] S3、电还原二氧化碳;

在阴极室中持续通入CO<sub>2</sub>气体,而后给B电解装置设定2.2 V的槽电压进行电解,同时给A电解装置设定3.0 V的槽电压进行电解。电解开始后阳极电解液用蠕动泵持续泵入1 M氢氧化钠溶液。实际运行过程中阳极电解液为氢氧化钠电解装置与阳极电解液为硫酸氢钠电解装置的电解电量之比为1:1.2。

##### [0038] S4、产物分离;

将电解后的阴极室溶液导出,减压蒸馏,将蒸馏后的固体粉末收集。固体粉末为甲酸钠。两个阳极室排出的气体为纯的氧气,可收集使用。

[0039] 以上所述,仅是本发明较佳的实施例而已,并非对本发明的技术范围作任何限制,故凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所做的任何细微修改、等同变化和修饰,均属于本发明技术方案的范围。以上所述,仅是本发明较佳的实施例而已,并非对本发明的技术范围作任何限制,故凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所做的任何细微修改、等同变化和修饰,均属于本发明技术方案的范围。

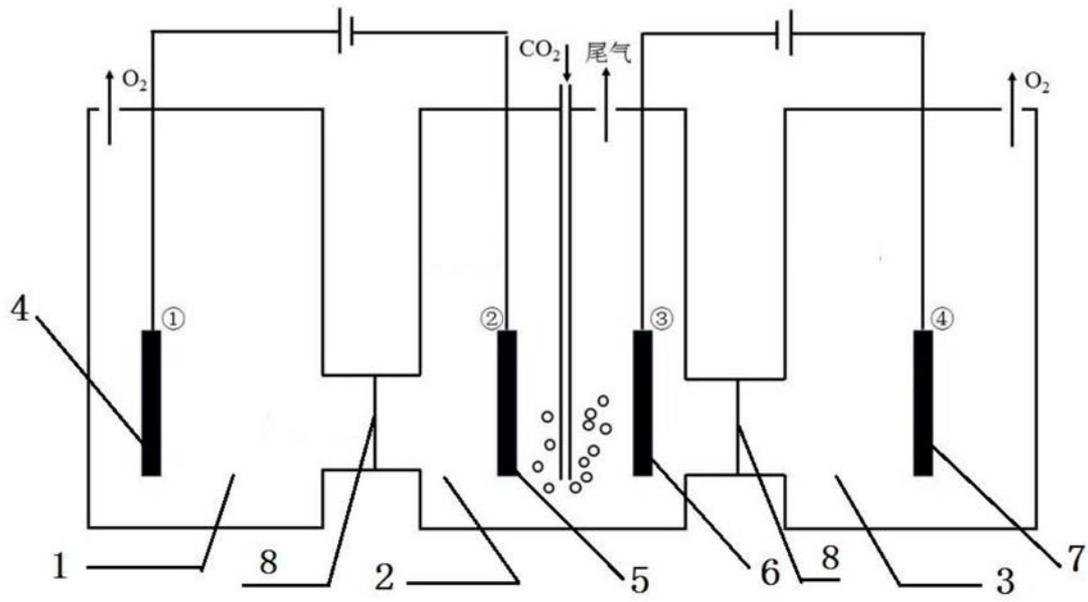


图1