

首例工业级电流密度纯水CO₂共电解制乙烯

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/19689.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

2022年8月18日，武汉大学化学与分子科学学院庄林教授团队在Nature Energy发表了一篇题为Bifunctional ionomers for efficient co-electrolysis of CO₂ and pure water toward ethylene production at industrial-scale current densities的研究成果。

该项研究报道了首例工业级电流密度纯水CO₂共电解制乙烯的碱性膜电解器。通过向阴极引入既能传导离子、又能协同CO₂活化的双功能离聚物（ionomer），促进CO₂还原选择性地制备乙烯。在不额外添加任何液态电解质的纯水体系中，乙烯产生的净电流密度达到420 mA cm⁻²，槽压仅为3.54 V，为目前非消耗性电解质体系中CO₂电解制乙烯的最高性能报道。

本文共同第一作者为李文正、尹征磊；本文通讯作者为王功伟副研究员、庄林教授。武汉大学化学与分子科学学院为通讯单位。

背景介绍

电催化CO₂还原可以利用可再生能源产生的电能，将温室气体CO₂转化为CO、乙烯、乙醇等高附加值燃料或化工产品，实现人工碳循环。为了达到工业级电流密度，需要采用基于气体扩散电极（GDE）的流动电解器（flow Cell）或聚合物膜电解器（MEA）。其中，流动电解器中阴阳极间隔较大、内阻很高，造成很大的电解槽压损失，能量转换效率非常低；膜电解器中阴阳极紧密压合在仅有微米级厚度的聚合物电解质隔膜上，这种零间距（zero gap）结构设计可以大幅降低内阻，提升电解的能量转化效率。同时，膜电解器设计还能够以纯水为工作介质，从而避免使用液态电解质造成的电解质消耗、电极易失活、器件维护困难等不利影响。类似的电化学技术（包括燃料电池、水电解器）经过多年的发展，都已经完成从液态电解质到聚合物电解质/纯水体系的技术革新。但是，基于聚合物电解质/纯水体系的CO₂电解技术仍鲜见报道。

庄林教授研究团队于2019年报道了首例纯水CO₂膜电解器制备CO，达到500 mA cm⁻²的工业级电流密度（Energy Environ. Sci., 2019, 12, 2455），受到广泛关注。基于此进展，研究团队进一步尝试将CO₂深度还原为更具经济价值的乙烯。通过向Cu气体扩散电极中引入双功能的碱性离聚物聚季铵化聚醚醚酮（QAPEEK），实现纯水CO₂膜电解器低槽压、工业级电流密度、高选择性地制备乙烯。1 A cm⁻²电流密度的槽压仅为3.73 V，并且3.54 V槽压下乙烯产生的净电流密度达到420 mA cm⁻²。

图文解析

目前已报道的CO₂膜电解器中，往往需要向阳极侧加入液态电解质。研究发现液态电解质可以透

过聚合物膜到达阴极，随着气体扩散电极中水的蒸发和电化学消耗，会逐渐出现盐析现象，从而阻碍CO₂气体传质，发生严重的析氢副反应。

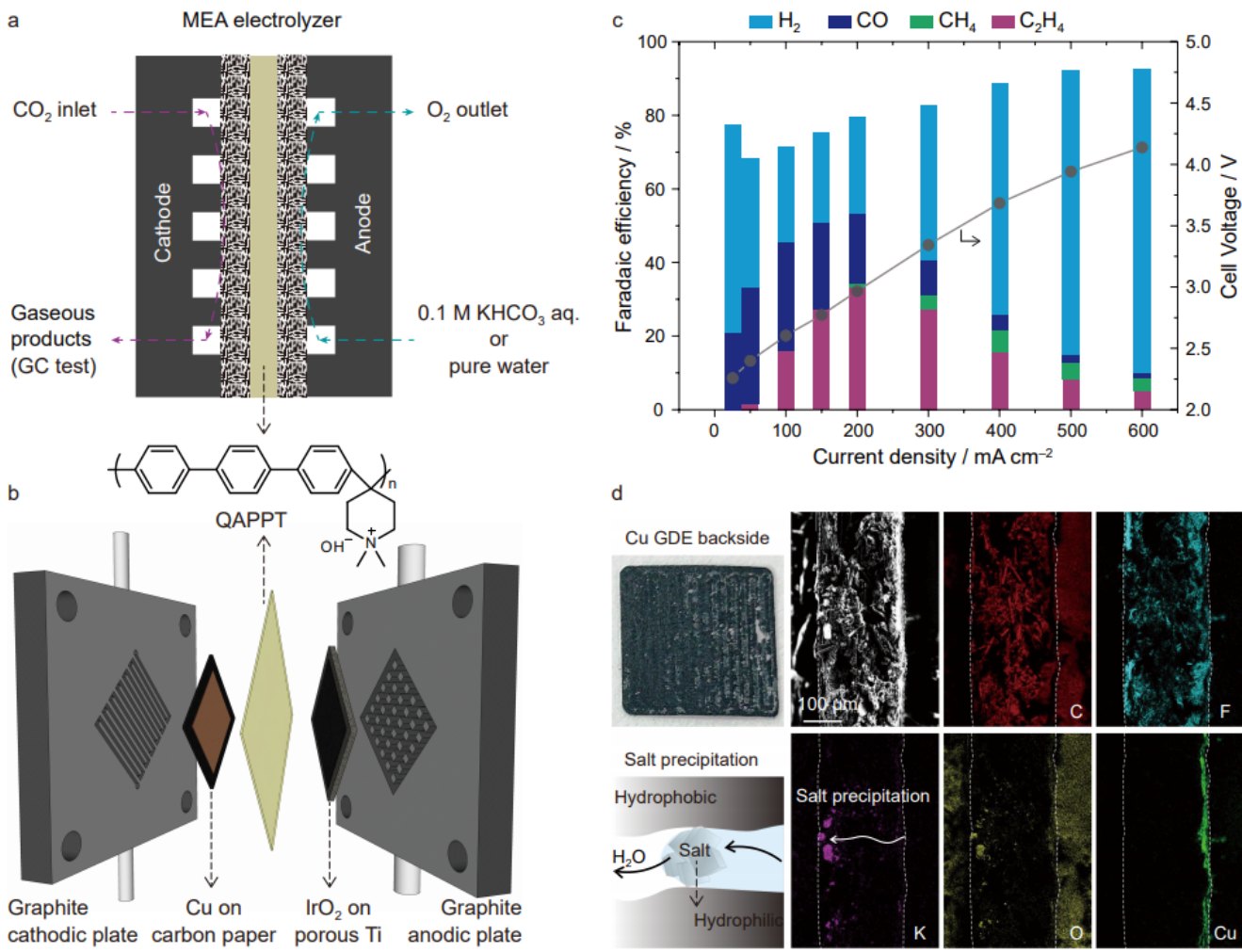


图1：膜电解器的结构示意图（a, b），阳极侧使用液态电解质的电解性能（c）及盐析现象（d）

采用纯水为工作介质则能避免盐析危害，但直接以纯水介质运行，由于阴极催化层利用率低，很难达到高电流密度。需要在阴极催化层中加入离聚物（ionomer）进行离子传导，以确保器件在高电流密度条件下正常运行。

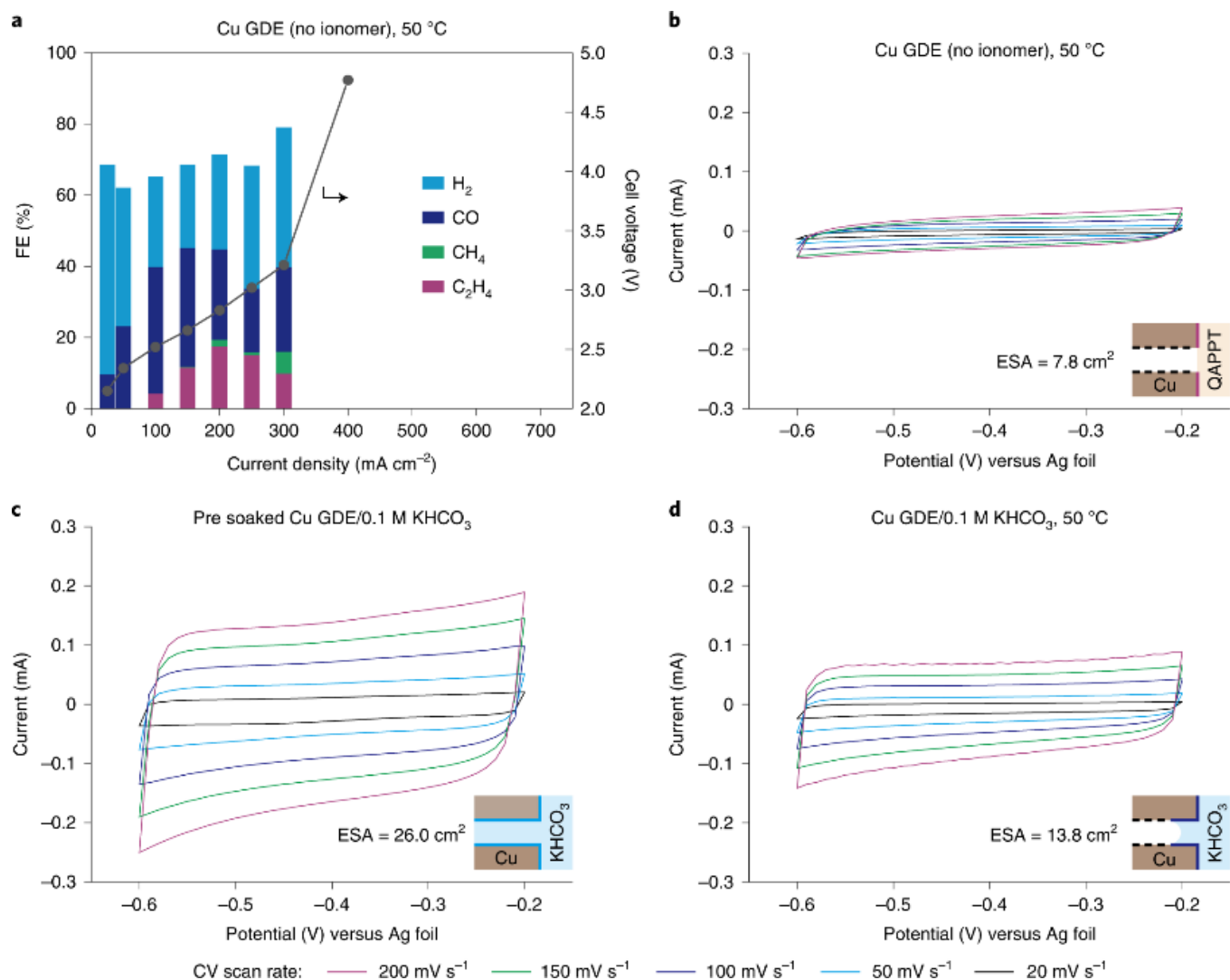


图2：CO₂膜电解器阳极侧使用纯水的电解性能（a），不同电解质条件下阴极催化层的电化学面积（b, c, d）

很多文献研究表明表面修饰能够显著影响电催化CO₂还原的性能，理想的离聚物不仅需要能够传导离子，最好还可以协同催化CO₂还原。在H-型电解池中测试发现，与多种商业化离聚物相比，QAPEEK修饰Cu电极能够有效促进乙烯产生。

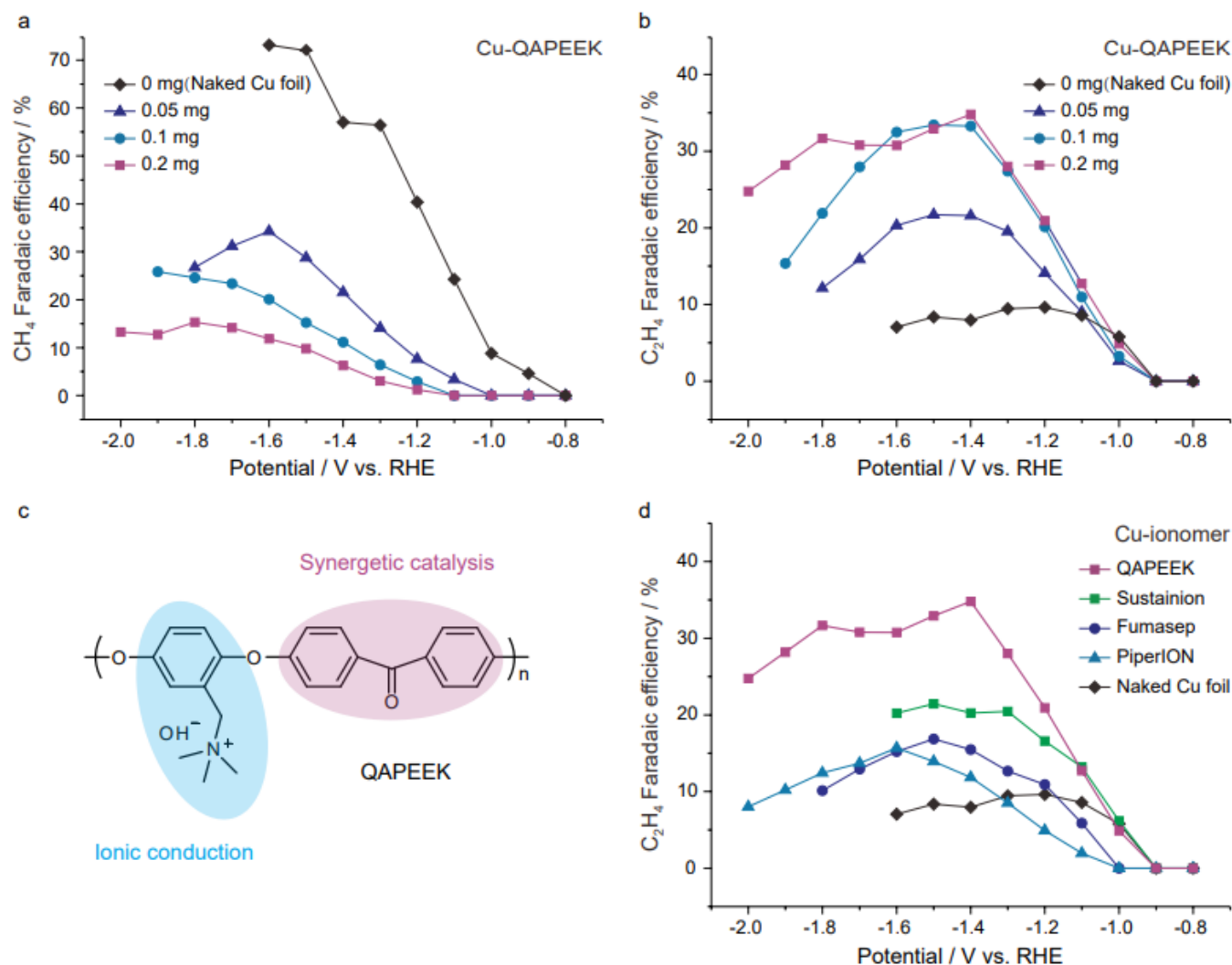


图3：Cu电极表面修饰不同含量的QAPEEK (a, b) 以及修饰不同离聚物 (d) 催化CO₂还原选择性比较，(c) QAPEEK聚合物结构

结合原位衰减全反射表面增强红外光谱 (ATR-SEIRAS) 研究和非水体系循环伏安扫描，发现QAPEEK中羰基在电化学还原后能够促进CO₂活化，从而加速CO₂转化为*CO中间体，高覆盖度的*CO中间体有利于C-C耦合产生乙烯。

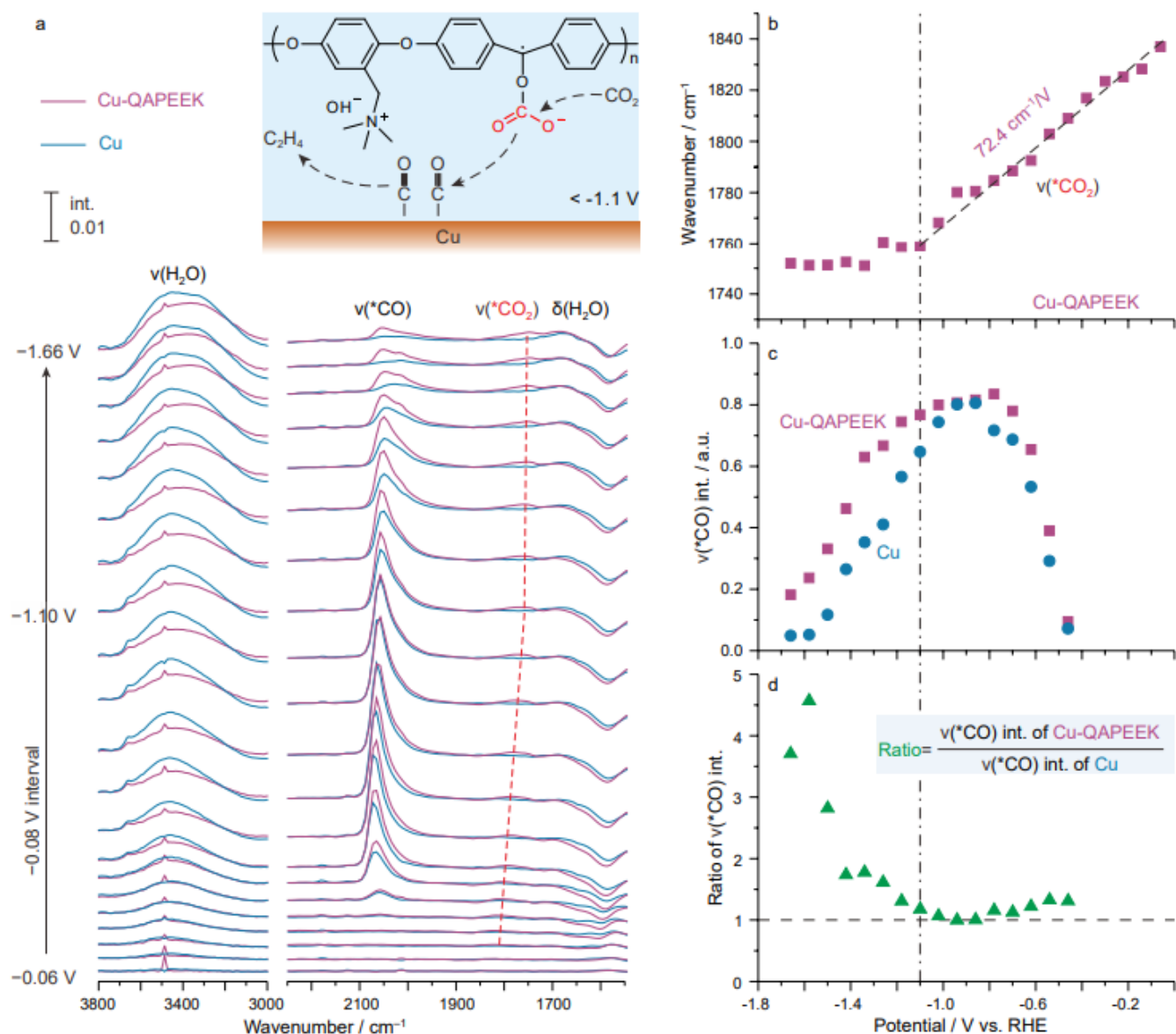


图4：原位衰减全反射表面增强红外光谱（ATR-SEIRAS）研究Cu电极修饰QAPEEK前后表面物种变化

进一步将QAPEEK修饰到Cu气体扩散电极中，并进行纯水CO₂膜电解器的装配测试。通过调控QAPEEK离聚物的用量来优化三相反应界面，有效提升了CO₂电解性能。在50 μg QAPEEK优化用量下，最高乙烯选择性达到50%，能够稳定运行5 h。与多种商品化离聚物相比，QAPEEK修饰Cu气体扩散电极得到更高的乙烯净电流密度。

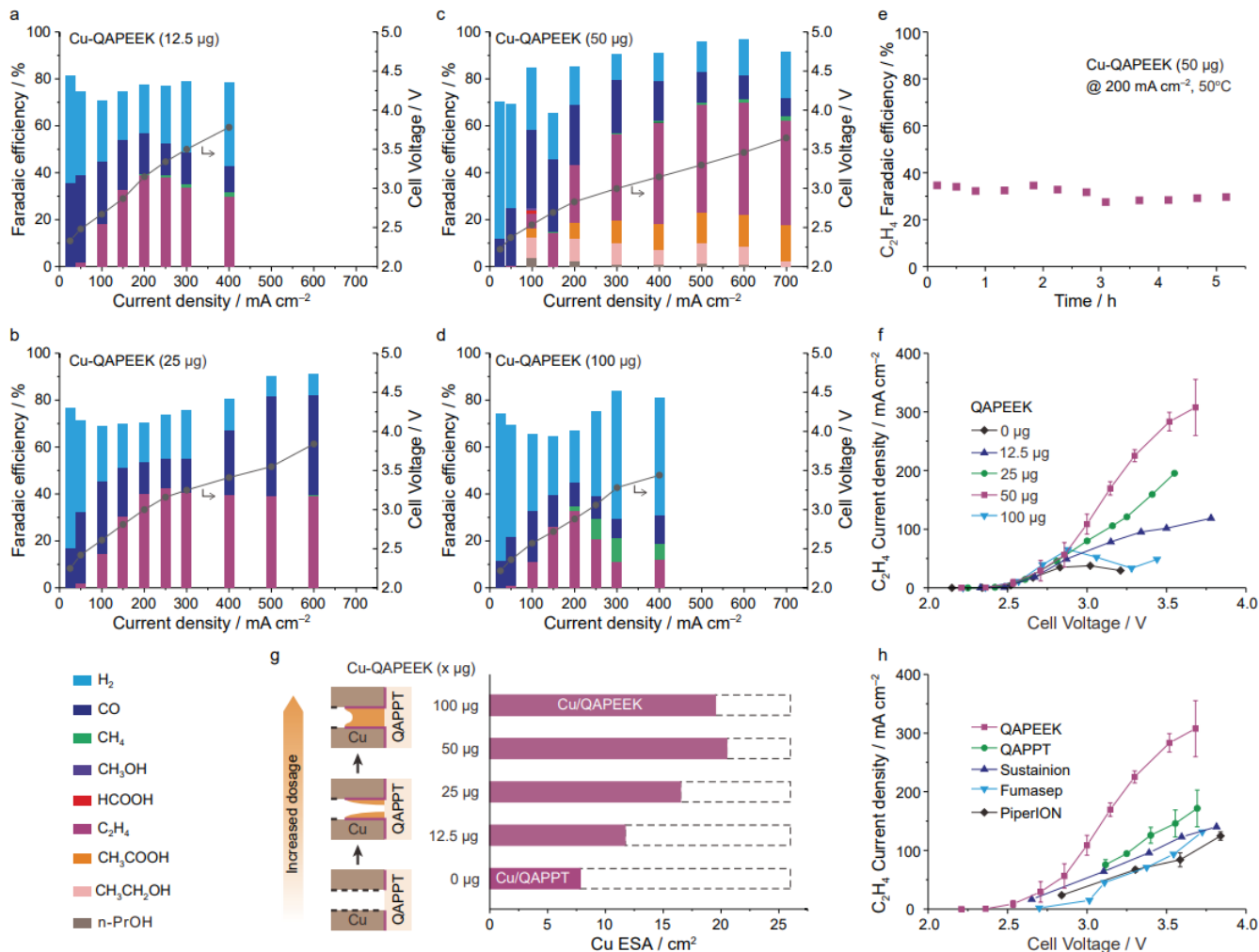


图5：纯水CO₂膜电解器性能比较：（a-d）采用不同用量QAPEEK修饰Cu气体扩散电极的性能，（e）稳定性测试结果，不同用量QAPEEK修饰电极的乙烯净电流密度（f）及电化学面积（g）比较，（h）优化用量的不同离聚物修饰Cu气体扩散电极乙烯净电流密度比较

为了进一步提高电流密度，采用了磁控共溅射制备铜铝合金、原位溶出铝的策略，提高阴极催化层的粗糙度。最终实现3.73 V电解槽压下电流密度达到1 A cm⁻²，并且3.54 V槽压下乙烯产生的净电流密度达到420 mA cm⁻²，为目前非消耗性电解质体系中CO₂电解制乙烯的最高性能报道。

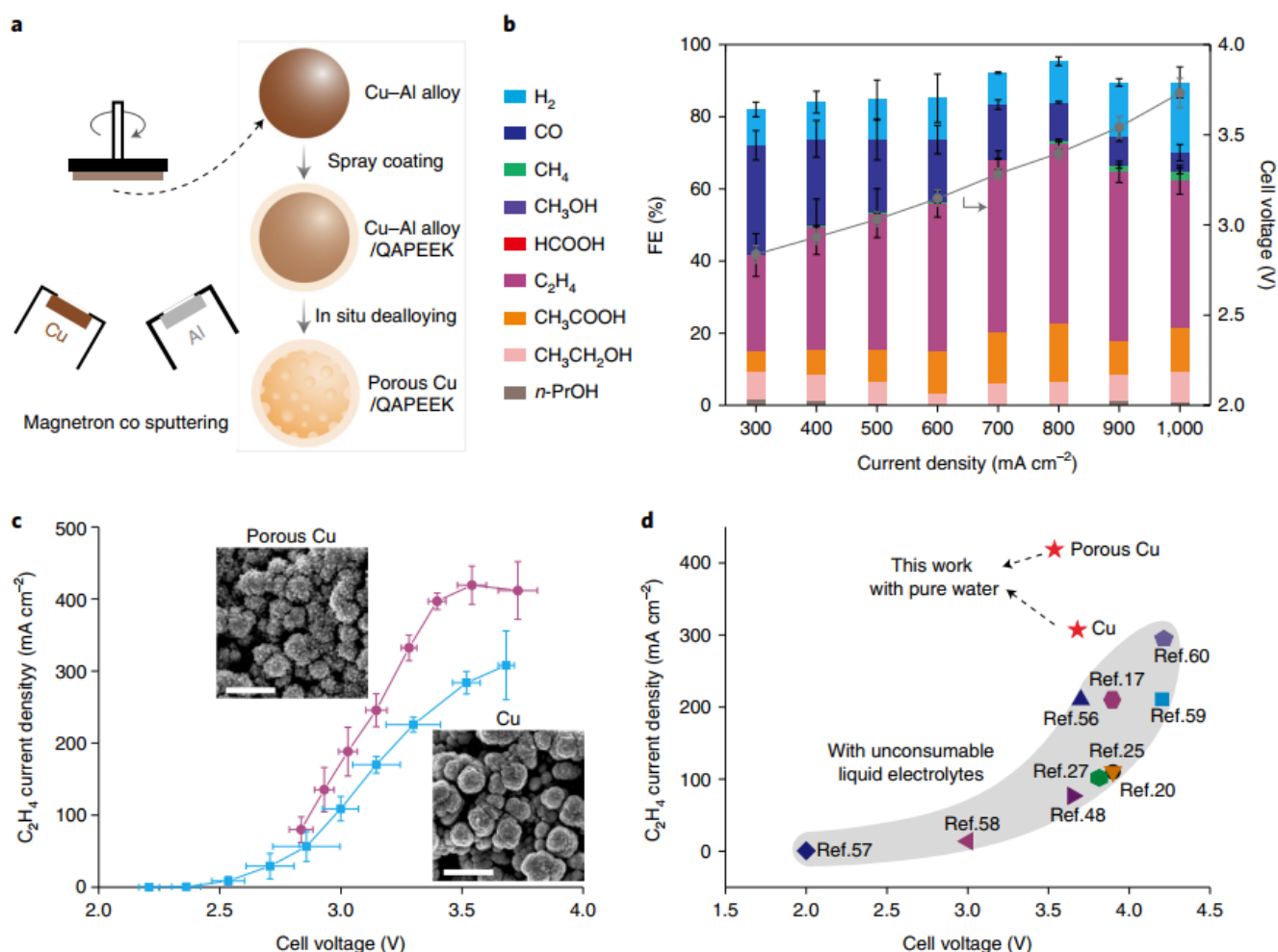


图6：采用多孔Cu气体扩散电极的纯水CO₂膜电解器性能（a-c），及与文献中的乙烯净电流密度/电解槽压比较（d）

总结与展望

该项研究首次报道了工业级电流密度纯水CO₂共电解制备乙烯，乙烯产生净电流密度达到420 mA cm⁻²，槽压仅为3.54 V。为了促进CO₂到乙烯的转化，突破传统调控催化剂的设计思路，通过引入双功能离聚物进行催化表面修饰。在传导离子的同时，能够协同催化CO₂还原转化，从而高选择性地制备乙烯。该研究不仅为功能化聚合物电解质设计提供了新思路，同时有力推动了CO₂电解转化技术走向实际应用。

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41560-022-01092-9>

作者：庄林等 来源：《自然-能源》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://iikx.com)转发