中国科大实现在酸性介质中高效电解二氧化碳制甲酸

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/25510.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！

电催化二氧化碳还原（CO2
R）制备高附加值碳基产品，可实现二氧化碳的资源化利用，亦可有效储存间歇性可再生电能。在碱性或中性介质中，CO2
R的法拉第效率和电流密度取得了进步；而在碱性环境和中性环境，二氧化碳会与电解液中的羟基发生反应生成碳酸盐，造成二氧化碳损耗，限制二氧化碳单程转化效率。在酸性介质中，电解二氧化碳可有效解决碳利用率低的难题。然而，在酸性介质中，析氢反应的动力学非常快，导致氢气成为主要产物。

近日，中国科学技术大学高敏锐
课题组和唐凯斌课题组，研制了具有“ 储液池 ”结构的片状铋基催化剂。在酸性环境中，该结构有效抑制钾离子和原位生成的氢氧根向体相电解液扩散，并限制体相质子向催化剂表面的内扩散，从而在酸性环境中营造了局域强碱微环境，抑制了析氢副反应，促使二氧化碳向甲酸高效转化。相关研究成果以*Efficient and stable acidic CO2 electrolysis to formic acid by a reservoir structure design*为题，发表在《美国国家科学院院刊》（*PNAS*）上。

该研究模拟催化剂表面物种分布和pH值情况发现，“ 储液池 ”结构可有效富集羟基和钾离子，使电极表面呈局域碱性。相反，颗粒状催化剂表面的羟基和钾离子浓度偏低，导致局域pH较低，不利于CO2R（图1）。

电催化性能测试表明，在电位相对于标准氢电极为-1.7 V时，“ 储液池 ”催化剂的甲酸法拉第效率达到最大值95.5%，而氢气法拉第效率被抑制在3%以下（图2）；相比之下，颗粒状催化剂表现出较差的甲酸选择性。催化剂稳定性评估表明，在总电流密度为300 mA
cm-2
时，“ 储液池 ”结构催化剂能够稳定法拉第效率不变，而铋纳米颗粒则快速失活。这证明“ 储液池 ”结构能够抑制羟基向外扩散和质子向内扩散，在电极表面形成稳固的局域强碱性环境，从而抑制氢气生成，提高二氧化碳到甲酸的选择性。

研究通过线性扫描伏安曲线测试发现，不同pH电解液中“ 储液池 ”催化剂的质子极限扩散电流密度均小于颗粒催化剂，说明“ 储液池 ”结构可抑制质子扩散至电极表面。原位拉曼光谱和红外吸收光谱测试结果发现，“ 储液池 ”催化剂表面的pH均高于铋纳米颗粒，且可在更低的电位形成ν O-C-O（HCOOH中间体）吸收带（图3）。这进一步说明“ 储液池 ”结构在电极表面营造了局域强碱性微环境，抑制了析氢竞争反应，实现了酸性介质中二氧化碳到甲酸的高效转化。

研究在超薄流动电解槽中测试“ 储液池 ”催化剂的二氧化碳转化性能。在电流为1.25 A时，“ 储液池 ”催化剂的甲酸法拉第效率达到95.8%；在槽压为-2.96 V时，甲酸全电池能量效率达到~40%，单程转化效率可达79%（图4）。通过在0.5 A电流下稳定电解50小时，研究最终电合成了360 mL纯度为4.2重量%（0.91 M）的甲酸水溶液。

研究工作得到国家自然科学基金、国家重点研发计划和安徽省等的支持。

论文链接

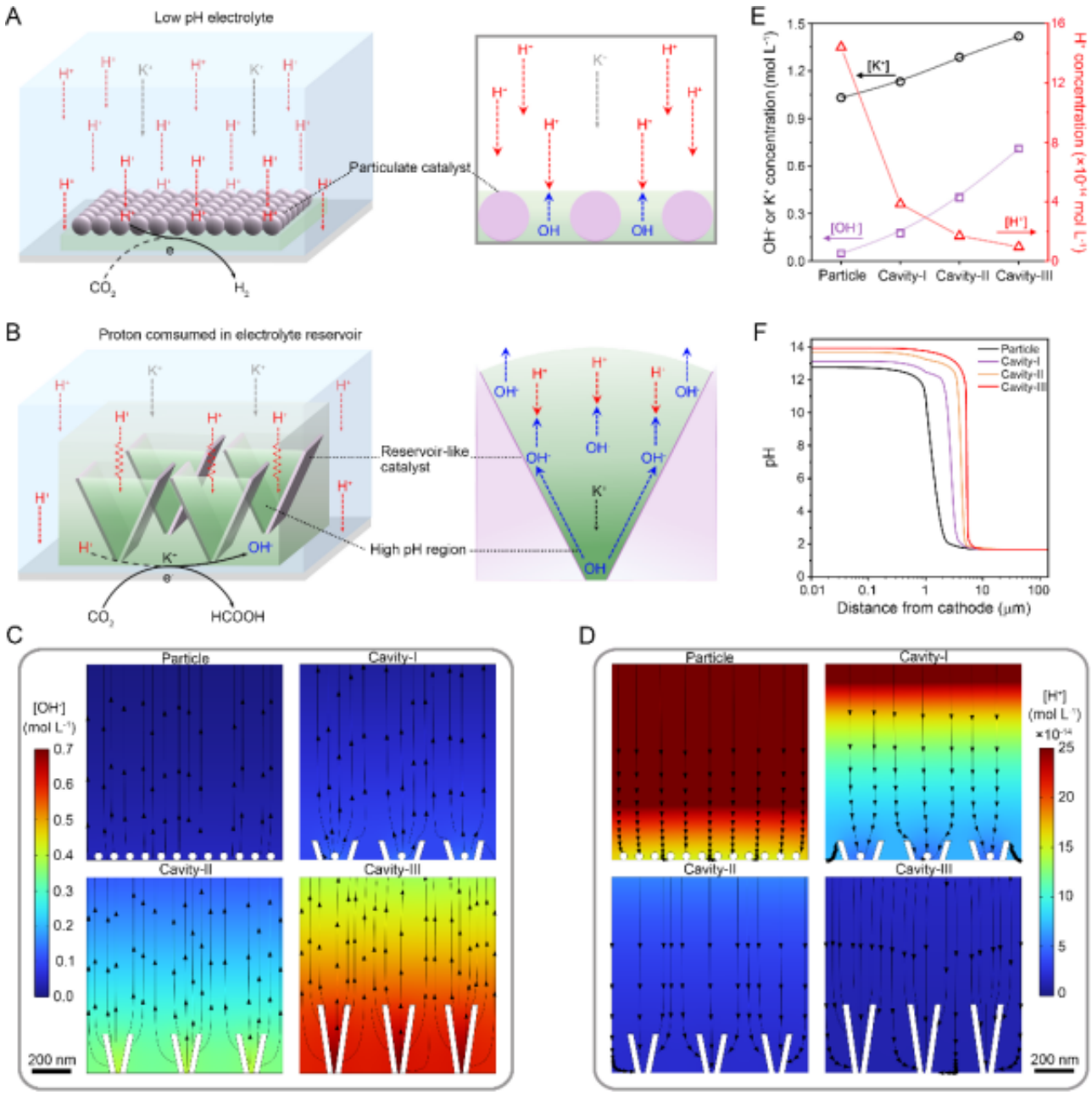


图1. 颗粒状和“储液池”催化剂在酸性介质中的局域pH模拟

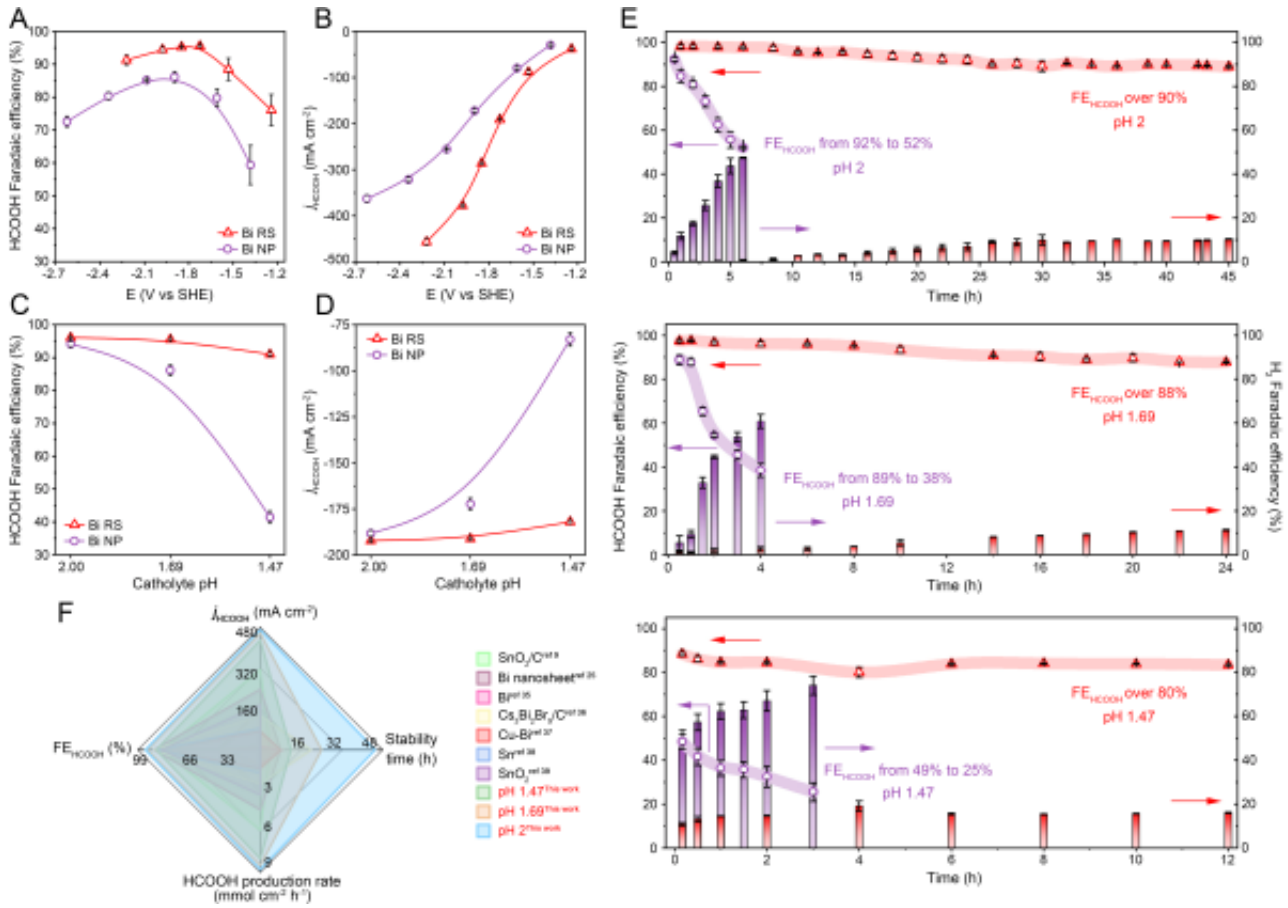


图2.　酸性电解液CO2R性能测试与比较

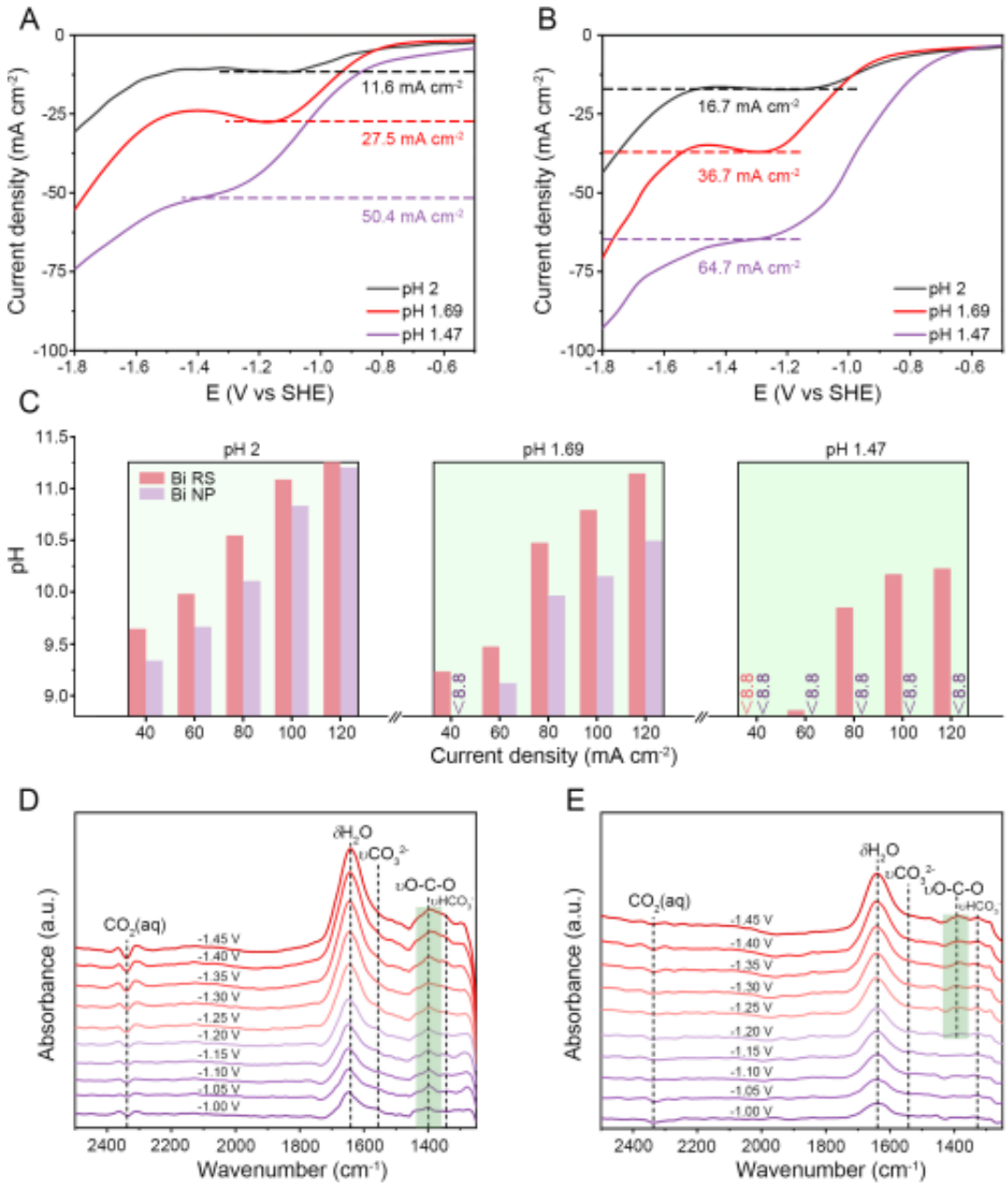

A
Current density (mA cm-2)
E (V vs SHE)
11.6 mA cm-2
27.5 mA cm-2
50.4 mA cm-2
pH 2
pH 1.69
pH 1.47
B
16.7 mA cm-2
36.7 mA cm-2
64.7 mA cm-2
C
pH
Bi RS
Bi NP
pH 2
pH 1.69
pH 1.47
8.8
Current density (mA cm-2)
D
E
Absorbance (a.u.)
Wavenumber (cm-1)
CO2(aq)
δH2O
υCO32-
υO-C-O
υsHCO3-
-1.45 V
-1.40 V
-1.35 V
-1.30 V
-1.25 V
-1.20 V
-1.15 V
-1.10 V
-1.05 V
-1.00 V

图3. 机理研究

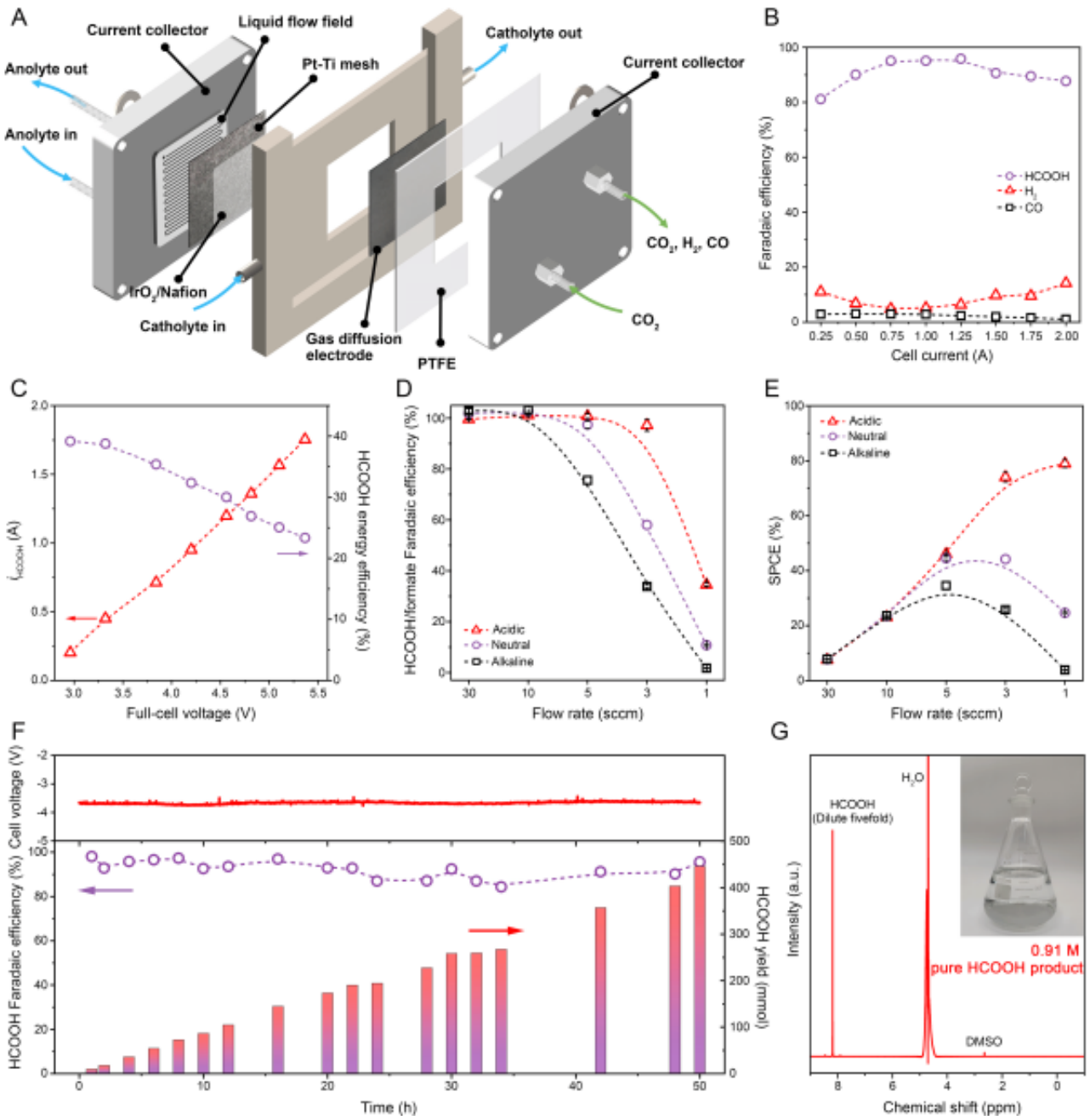


图4. 全电池测试

研究团队单位：中国科学技术大学

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

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发