



移动扫码阅读

马飞余, 卢先龙, 赵学洋, 等. 酸性流动电解槽中电催化还原 CO<sub>2</sub> 制 CO 的界面优化及工艺放大研究 [J]. 能源环境保护, 2024, 38(6): 151-159.

MA Feiyu, LU Xianlong, ZHAO Xueyang, et al. Interface optimization and process scale-up study of electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO in acidic flow electrolyzers[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(6): 151-159.

## 酸性流动电解槽中电催化还原 CO<sub>2</sub> 制 CO 的 界面优化及工艺放大研究

马飞余<sup>1,2</sup>, 卢先龙<sup>1,2,3</sup>, 赵学洋<sup>4</sup>, 王丽丽<sup>1,2</sup>, 李振东<sup>2,3</sup>, 邓邦为<sup>1,2,\*</sup>, 董帆<sup>1,2</sup>

(1. 中国气象局气候资源经济转化重点开放实验室, 重庆 401147; 2. 电子科技大学长三角研究院(湖州), 浙江湖州 313001; 3. 浙江工业大学环境学院, 浙江杭州 310014; 4. 西南交通大学环境科学与工程学院, 四川成都 611756)

**摘要:** 基于可再生能源的电催化二氧化碳还原反应(eCO<sub>2</sub>RR)可以将 CO<sub>2</sub> 转化为高附加值的化学品和燃料, 是应对大气 CO<sub>2</sub> 浓度急剧升高和全球变暖的一种可行方案。然而, 在传统的中性或碱性电解液中, eCO<sub>2</sub>RR 存在严重的碳损失问题, 导致 CO<sub>2</sub> 的理论单程碳转化率(SPCE)低于 50%, 同时电解液的再生需要消耗额外能源。相比之下, 酸性电解液可以有效解决碳损失问题, 其理论 SPCE 可达 100%, 备受研究者关注。目前大多数研究仍集中在催化剂的优化上, 而对气体扩散电极(GDE)、电解质和质子膜等固液气界面的优化关注不足, 这些因素均会影响 eCO<sub>2</sub>RR 的选择性、稳定性和能量效率。通过系统优化酸性 eCO<sub>2</sub>RR 三相界面(固相、液相、气相), 在 100 mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度和低于 5 V 的槽压下, 实现了法拉第效率(FE<sub>CO</sub>)超过 90%, 并且稳定运行 110 h。最后, 将电极面积放大至 100 cm<sup>2</sup>, 初步研究了工艺放大的影响机制, 并提出了一种新的间歇运行策略。针对酸性 eCO<sub>2</sub>RR 的界面优化和工艺放大研究有望为其工业化应用提供理论支持。

**关键词:** 酸性电解液; 流动电解槽; CO<sub>2</sub>; CO; 电催化; 界面优化

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2024)06-0151-09

### Interface optimization and process scale-up study of electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO in acidic flow electrolyzers

MA Feiyu<sup>1,2</sup>, LU Xianlong<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Xueyang<sup>4</sup>, WANG Lili<sup>1,2</sup>, LI Zhendong<sup>2,3</sup>,  
DENG Bangwei<sup>1,2,\*</sup>, DONG Fan<sup>1,2</sup>

(1. CMA Key Open Laboratory of Transforming Climate Resources to Economy, Chongqing 401147, China; 2. Yangtze Delta Region Institute (Huzhou), University of Electronic Science and Technology of China, Huzhou 313001, China; 3. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 4. School of Environmental Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China)

**Abstract:** The electrocatalytic carbon dioxide reduction reaction (eCO<sub>2</sub>RR) powered by renewable energy can convert CO<sub>2</sub> into high-value chemicals and fuels. It is a viable solution to address the sharp increase in atmospheric CO<sub>2</sub> concentration and global warming. However, in traditional neutral or

收稿日期: 2024-07-20

修回日期: 2024-08-26

接受日期: 2024-08-30

DOI: 10.20078/j.eep.20240905

基金项目: 中国气象局气候资源经济转化重点开放实验室开放课题(2024004K); 浙江省自然科学基金资助项目(LQ24B070010); 湖州市自然科学项目(2022YZ22)

作者简介: 马飞余(2001—), 男, 浙江杭州人, 硕士研究生, 主要研究方向为酸性体系电催化 CO<sub>2</sub> 还原。E-mail: 2961432442@qq.com

通讯作者: 邓邦为(1991—), 男, 湖北宜昌人, 副研究员, 主要研究方向为环境与能源电催化。E-mail: bwdeng@uestc.edu.cn

alkaline electrolytes, eCO<sub>2</sub>RR suffers from severe carbon loss, resulting in a theoretical single-pass carbon conversion efficiency (*SPCE*) of less than 50%, and the regeneration of the electrolyte requires additional energy. Acidic electrolytes can effectively solve the carbon loss issue, achieving a theoretical *SPCE* of 100%, which has attracted widespread attention worldwide. Nevertheless, most previous studies focused on catalyst optimization, with insufficient emphasis on optimizing solid-liquid-gas interfaces such as gas diffusion electrodes (GDEs), electrolytes, and proton membranes. These factors influence the selectivity, stability, and energy efficiency of eCO<sub>2</sub>RR. In this study, we systematically optimized the three-phase interface (solid, liquid, and gas) of the acidic eCO<sub>2</sub>RR, achieving a faradaic efficiency for CO (*FE<sub>CO</sub>*) of over 90% at a current density of 100 mA·cm<sup>-2</sup> and a cell voltage of less than 5 V, with stable operation for 110 hours. Finally, we scaled up the electrode area to 100 cm<sup>2</sup>, exploring the impact mechanism of process scale-up, and proposing a new intermittent operation strategy. This research on interface optimization and process scale-up of acidic eCO<sub>2</sub>RR is expected to provide a theoretical foundation for its potential industrial applications.

**Keywords:** Acidic electrolyte; Flow electrolyzer; CO<sub>2</sub>; CO; Electrocatalysis; Interface optimization

## 0 引言

eCO<sub>2</sub>RR 可在常温常压下, 依靠太阳能、风能、水能等可再生能源, 将 CO<sub>2</sub> 转化为高附加值燃料或化学品, 实现接近闭合的碳循环, 是一种具有应用前景的新型负碳技术, 对控制大气 CO<sub>2</sub> 浓度急剧升高和缓解全球变暖具有重要意义<sup>[1-6]</sup>。其反应路径主要包含 3 个步骤: (1) CO<sub>2</sub> 在催化剂表面吸附、活化; (2) 质子耦合电子转移, C—O 键断裂, C—H 键生成, 并可能进一步发生 C—C 耦合; (3) 产物从催化剂表面脱附<sup>[7-11]</sup>。在不同的 eCO<sub>2</sub>RR 反应路径中, 仅需要 2 个电子转移的 CO 生成被认为是最有技术和经济应用前景的途径之一<sup>[6, 12-14]</sup>。目前, 只有 CO 和甲酸(HCOOH)的选择性接近 100%<sup>[2, 15-18]</sup>; 相比之下, C<sub>2+</sub>产物如乙烯的最大选择性为 90%<sup>[19-21]</sup>, 乙醇的最大选择性为 62%<sup>[22]</sup>, 丙醇的最大选择性为 45%<sup>[23]</sup>, 而长链烃通常需要多个中间体在催化剂表面吸附并协同转化, 导致选择性急剧下降。尽管 C<sub>2+</sub>产物比 CO 具有更高的附加值和能量密度, 但 eCO<sub>2</sub>RR 的工业化应用还包括产物电子经济性、市场规模、投资成本(CO<sub>2</sub> 电解槽)和运营成本(CO<sub>2</sub> 原料、电力和产物分离)等因素<sup>[24-27]</sup>。总体而言, 现阶段 eCO<sub>2</sub>RR 制 CO 在经济和技术上是最可行的方案之一。

传统中性或碱性电解液存在 CO<sub>2</sub> 损失大、*SPCE* 低和电解液再生能耗高等问题<sup>[27-28]</sup>, 而酸性电解液可以有效解决上述问题, 成为目前研究的热点<sup>[29-32]</sup>。目前关于酸性 eCO<sub>2</sub>RR 的研究主要集

中在催化剂优化<sup>[33-35]</sup>, 对 GDE、电解质和质子膜等反应界面研究重视不足, 而这些因素均会影响 eCO<sub>2</sub>RR 的选择性、稳定性和能量效率等重要指标<sup>[36-37]</sup>。总之, 虽然目前酸性 eCO<sub>2</sub>RR 取得一定的进展, 但离工业化应用还存在较大的差距, 主要问题包括以下几个方面: 选择性低、电流密度小和稳定性差<sup>[38]</sup>。

基于上述问题, 本研究基于酸性流动电解槽电催化还原 CO<sub>2</sub> 制 CO 反应, 针对固相、液相及气相 3 个界面(包括 GDE、电解质、质子膜等多重因素)进行系统性的界面优化。具体来说, 在固相上, 本研究针对催化剂、质子膜、载体及修饰层 4 个方面进行了优化; 在液相上, 针对电解质浓度、pH 和种类 3 个方面进行了优化; 在气相上, 主要针对流速进行了优化。最后, 本研究在保证具有较高 *FE<sub>CO</sub>* (>90%) 和较低槽压 (<5 V) 的同时, 提高了反应 *SPCE* 和稳定性 (>110 h), 最后还初步研究了 100 cm<sup>2</sup> 电极工艺放大的影响机制。本文的研究结果有望为酸性 eCO<sub>2</sub>RR 制 CO 的工业化应用提供重要的理论基础。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 样品的制备

首先, 称取 100 mg Ag 置于密封瓶中。其次, 量取 13.0 mL 异丙醇(IPA)、1.5 mL 超纯水和 0.5 mL Nafion 与 Ag 混合(简称 Ag ink), 盖上瓶盖后置于数控超声清洗器, 超声 2~3 h, 使 Ag 分散均匀。再次, 裁取 3 cm×3 cm 碳纸, 先用超纯水冲

洗, 去除碳纸表面杂质, 晾干后称量备用。Ag ink 超声完成后, 用胶带将碳纸固定于滤纸之上, 滤纸固定于加热台(用于加速 Ag ink 的干燥), 打开加热台, 取适量 Ag ink 倒入喷枪喷涂。采用差量法计算碳纸 Ag 负载量, 喷涂前后质量之差即为碳纸 Ag 总负载量。喷涂完成、烘干后再称重, 以保证负载量准确。最后, 干燥所得样品即为 Ag@GDE, 装入密封袋, 妥善保存。

## 1.2 材料表征与产物分析

采用 Cu K $\alpha$  辐射 ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) 的 MiniFlex600 型 X 射线衍射仪 (XRD) 采集样品的 X 射线衍射图。采用扫描电子显微镜 (SEM, Phenom pharos G2) 和能谱仪 (EDS) 研究催化剂的组成和分布状态; 采用光学接触角测量仪测量 GDE 的接触角以表征疏水性。采用气相色谱 (GC9790Plus)、自动顶空进样器 (KC-12) 和离子色谱 (ECO IC) 分析反应产物。

## 1.3 电催化性能测试

所有电化学测试均在瑞士万通电化学工作站和高仕睿联定制酸性流动电解槽中进行。在酸性电解液中, GDE 为工作电极, 氧化铱/钛网片为对电极, 阴阳两极之间采用 Nafion 阳离子交换膜隔开。

eCO<sub>2</sub>RR 过程中的气态产物浓度采用气相色谱进行在线分析, 高纯度氩气作为载气。气体产物 CO 的法拉第效率使用以下公式计算(产物主要有 H<sub>2</sub> 和 CO, 仅含有极少量甲酸盐):

$$FE_{CO} = \frac{c_{CO}}{c_{CO} + c_{H_2}} \times (1 - 5\%) \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $FE_{CO}$  为 CO 的法拉第效率, %;  $c$  为气相色谱测试的气体浓度,  $10^{-6} \text{ mol/mol}$ 。

SPCE 使用以下公式计算:

$$SPCE = \frac{j \times 24.5 \times s}{N \times F \times v} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $j$  为偏电流密度 ( $FE_{CO} \times$  总电流密度),  $A \cdot cm^{-2}$ ; 24.5 为 25 °C, 101.325 KPa 下的气体摩尔体积,  $L \cdot mol^{-1}$ ;  $s$  为电极面积,  $cm^2$ ;  $N$  为产物转移电子数,  $CO_2 \rightarrow CO$ ,  $N=2$ ;  $F$  为法拉第常数, 取  $96485 C \cdot mol^{-1}$ ;  $v$  为  $CO_2$  进口流速,  $L \cdot min^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ag@GDE 形貌与元素分析

首先, 从 SEM 表征结果中可以看到, 原始 GDE(图 1(a)) 和 Ag@GDE(图 1(b)) 表面结构形貌无明显变化, 但颜色有一定差别。结合

mapping 表征结果, 可以证明 Ag 已均匀地负载至碳纸表面。此外, 图 1(c) 中 Ag@GDE 截面 SEM 和 mapping 结果表明, Ag 主要分布在 GDE 的表面, 厚度大约为 10  $\mu m$ 。

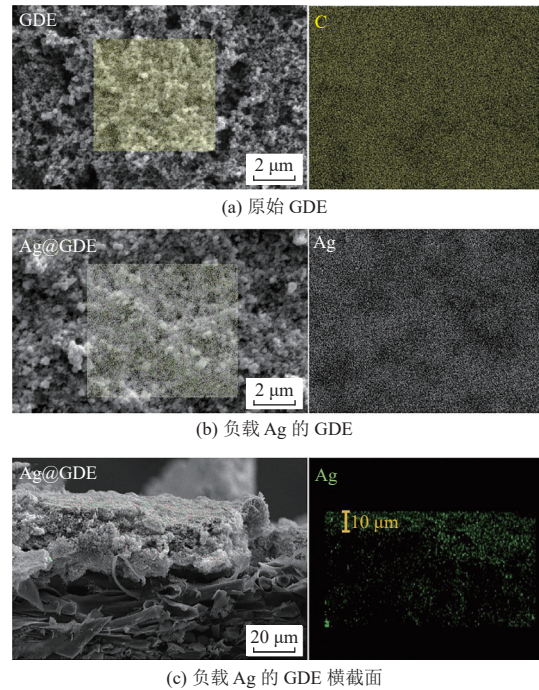


图 1 形貌与元素分析 (EDS-mapping) 结果图

Fig. 1 Morphology and elemental analysis (EDS-mapping) results

### 2.2 固相界面优化

#### 2.2.1 催化剂

催化剂本身性质是影响 eCO<sub>2</sub>RR 最重要的因素之一, 不同催化剂的活性位点可能存在差异, 从而影响产物选择性及催化活性。不同催化剂对  $FE_{CO}$ 、槽压、稳定性及 SPCE 均有一定影响。本研究共对比了 3 种常见的催化剂: (i) 纯度 99.5%、粒径为 60~120 nm Ag; (ii) 单原子 Ni (Ni-SACs, 自制)<sup>[6]</sup>; (iii) 纯度 99.9%、粒径为 50 nm Ag。如图 2(a) 所示, 3 组的  $FE_{CO}$  和槽压差异不大, 60~120 nm Ag 略优于其他 2 组。在短时间反应后, Ni 组的  $FE_{CO}$  极大下降, 这可能与 Ni-SACs 在酸性体系中的结构稳定性有关。因此, 3 种催化剂中综合性能最优的是粒径为 60~120 nm Ag。

#### 2.2.2 质子膜

质子膜性质是影响 eCO<sub>2</sub>RR 的一个重要因素。不同的质子膜离子交换容量不同, 厚度也不同, 这会影响  $FE_{CO}$  和槽压, 进而影响 SPCE。表 1 为本研究 2 款质子膜的参数对比。NC-700 相比于 Nafion 115 更薄, 因此阴阳两极离子扩散距离



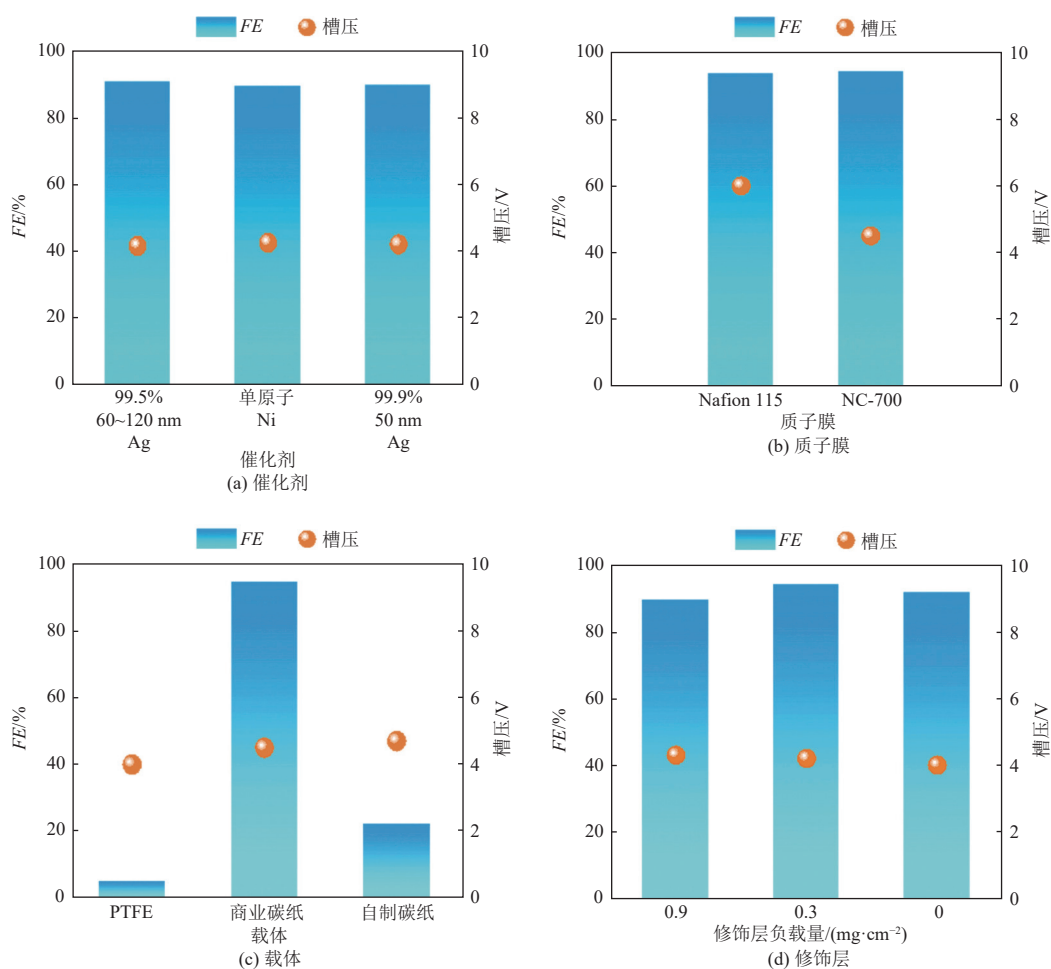


图 2 固相界面影响  $FE_{CO}$  和槽压的因素

Fig. 2 Effects on  $FE_{CO}$  and voltage at the solid-phase interface

会缩短,理论上槽阻更小,槽压也更小。此外,NC-700 的离子交换容量更大,更有利于  $H^+$  的迁移,实验结果也证明了上述理论。如图 2(b)所示,NC-700 组的槽压更小,且  $FE_{CO}$  也略优于 Nafion 115 组。因此,后续实验采用 NC-700 阳离子交换膜。

表 1 质子膜参数对比

Table 1 Comparison of proton membrane parameters

参数	Nafion 115	NC-700
厚度/ $\mu\text{m}$	127	15
密度/ $(\text{g}\cdot\text{m}^{-2})$	250.0	29.5
电导率/ $(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	0.083	0.083
离子交换容量/ $(\text{meq}\cdot\text{g}^{-1})$	0.89	0.95

### 2.2.3 载体

催化剂的载体类型也会影响  $eCO_2RR$  的  $FE_{CO}$ 、槽压、稳定性及  $SPCE$ 。本研究对 3 种载体进行实验:聚四氟乙烯(PTFE)、商业碳纸、自制碳纸。如图 2(c)所示,在槽压差异不大的情况下,商

业碳纸组  $FE_{CO}$  明显优于其他 2 组,且较稳定;PTFE 组虽疏水性极佳,槽压较低,但 Ag 的催化活性大大下降,导致  $FE_{CO}$  较低;而自制碳纸组在实验的酸性条件下,不仅槽压较高,且所制成的 GDE 疏水性较差,短时间内即发生 GDE 渗水。因此,基于商业碳纸制备的 GDE 具有更优的性能,这可能与商业碳纸表面喷涂炭黑颗粒、PTFE 颗粒的负载量、烧结温度有关,从而影响 GDE 表面结构的机械和化学稳定性、孔结构均匀性等。

### 2.2.4 修饰层

本研究初步探索了聚阳离子化合物—聚联苯吡啶(QAPPT)与 PTFE 复合修饰层对 GDE 的影响,如图 2(d)所示。聚阳离子的静电排斥效应以及 PTFE 的化学惰性共同作用导致溶液中的离子迁移受阻,溶液电导率下降,槽压增大。此外,过厚的修饰层会遮蔽催化剂的活性位点,导致  $FE_{CO}$  降低,但适当厚度的修饰层可抑制氢还原反应(HER),从而提高  $FE_{CO}$ ,同时 PTFE 可以增加

GDE 疏水性,可能具有增强反应稳定性的作用。

综上,针对固相界面优化,最佳的实验条件:催化剂为纯度 99.5%,粒径为 60~120 nm Ag、质子膜为 NC-700、载体为商业碳纸。目前修饰层对 GDE 的影响尚未完全厘清,后续还需深入研究。

## 2.3 液相界面优化

### 2.3.1 电解质浓度

在液相界面优化方面,本研究首先对电解质浓度进行了探究及优化,结果如图 3(a)(b)所示。相同实验条件,浓度越高,槽压越低。这是因为电解质浓度越高,溶液中的离子越多,溶液电导率增加,所以槽压下降。 $FE_{CO}$  先上升后下降,但均在 90% 以上。这是因为碱金属阳离子可以与 HER 竞争,抑制 HER 进行,但过高的电解质浓度亦会导致电解质更易沉积于 GDE 表面,从而降低  $FE_{CO}$ 。0.25 mol·L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 组与 0.50 mol·L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 组相比,虽槽压略高,但  $FE_{CO}$  亦略高,且电解质浓

度较低,更容易配制(常温下,0.50 mol·L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 接近饱和,不易配制),从工业化的角度来看,可以大大降低经济成本。

### 2.3.2 电解质 pH

本研究对电解质 pH 进行了探索及优化,结果如图 3(c)所示。当电解质为 0.25 mol·L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 时,pH=1 会导致 HER 处于优势, $FE_{CO}$  较低。随着 pH 的上升,槽压呈现上升趋势,而  $FE_{CO}$  先上升后略有下降,但仍在 90% 以上,远高于 pH=1 组。实验结果显示,目前反应效果最佳为 pH=2 组, $FE_{CO}$  最高,达到了 94.17%。

### 2.3.3 电解质种类

本研究对电解质种类进行了探究及优化,结果如图 3(d)所示。阴极电解液为 3.0 mol·L<sup>-1</sup> KCl 时,虽槽压较低,但  $FE_{CO}$  也较低,经离子色谱分析,液相产物中含有 CH<sub>3</sub>COOH,导致  $FE_{CO}$  较低。目前推测可能是 Cl<sup>-</sup> 的存在影响了 Ag 的催化选择

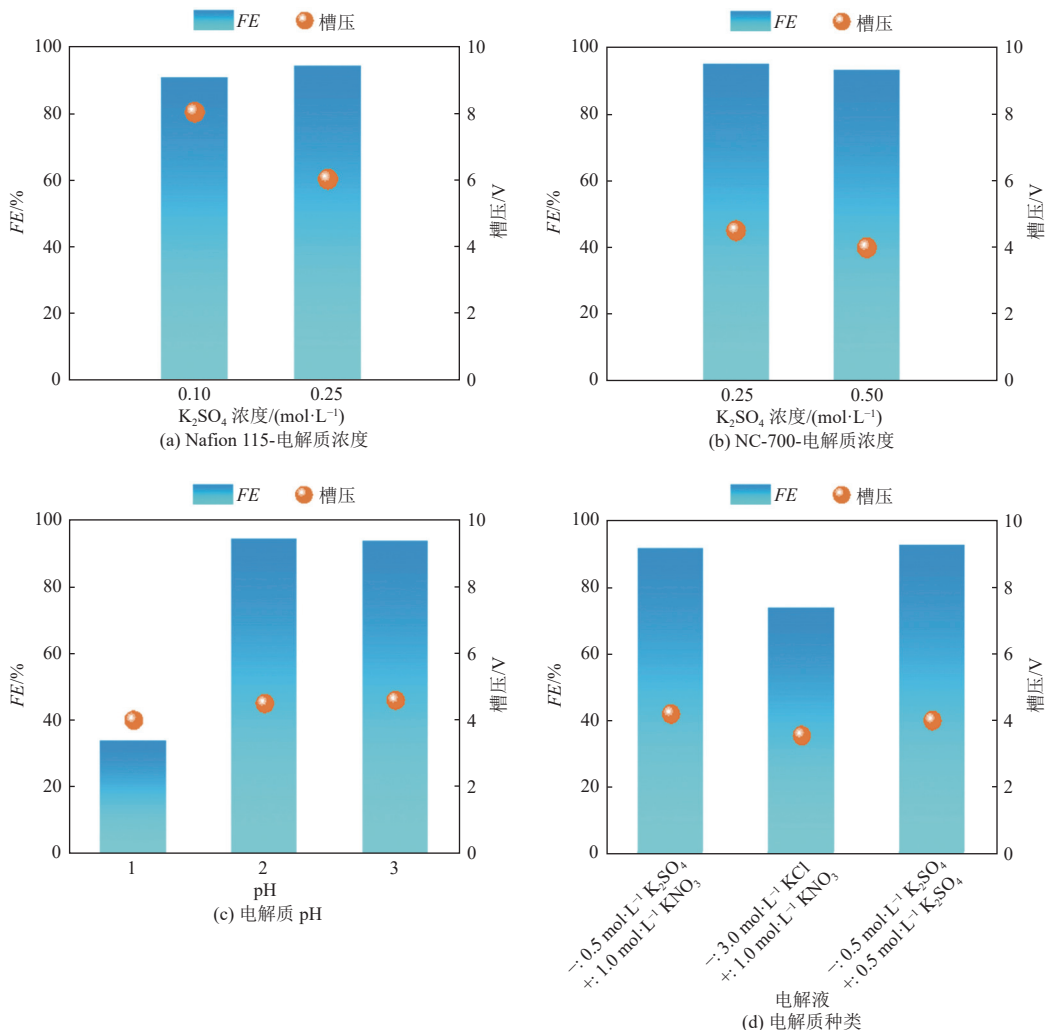


图 3 液相界面影响  $FE_{CO}$  和槽压的因素

Fig. 3 Effects on  $FE_{CO}$  and voltage at the liquid-phase interface

性,从而影响了产物选择性,后续需进行进一步实验以验证上述推测。此外,与  $K_2SO_4$  组相比,阳极电解质为  $KNO_3$  组差异不大,但  $KNO_3$  为易制爆药品,管控严格,无论是从实验室安全还是工业化角度考虑, $K_2SO_4$  都为更优选择。

综上,针对液相界面优化,目前得到的最佳电解质反应条件为  $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} K_2SO_4$ ,  $\text{pH}=2$ 。

## 2.4 气相界面优化

通过式(2)可得出,降低  $CO_2$  进口流速即可提高  $SPCE$ 。实验结果如图 4(a)所示。流速从  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  降低至  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $SPCE$  从 3.0% 增加

到 6.5%,提高了一倍左右,进一步降低流速,可以继续提高  $SPCE$ 。然而,需要注意的是, $CO_2$  进口流速除影响  $SPCE$  外,还会影响整个反应系统的稳定性,所以在实验中还需考虑系统气液压力平衡,同步调整  $CO_2$  进口流速及阴阳两极电解液流速。经多次实验,目前在  $1 \text{ cm}\times 1 \text{ cm}$  电极的反应器中,当  $CO_2$  进口流速为  $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,两极电解液流速均为  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  左右时,系统可以保持长时间稳定运行。除此之外,采用背压阀或缓冲瓶等措施来维持系统的气液压力平衡亦是一种解决思路。

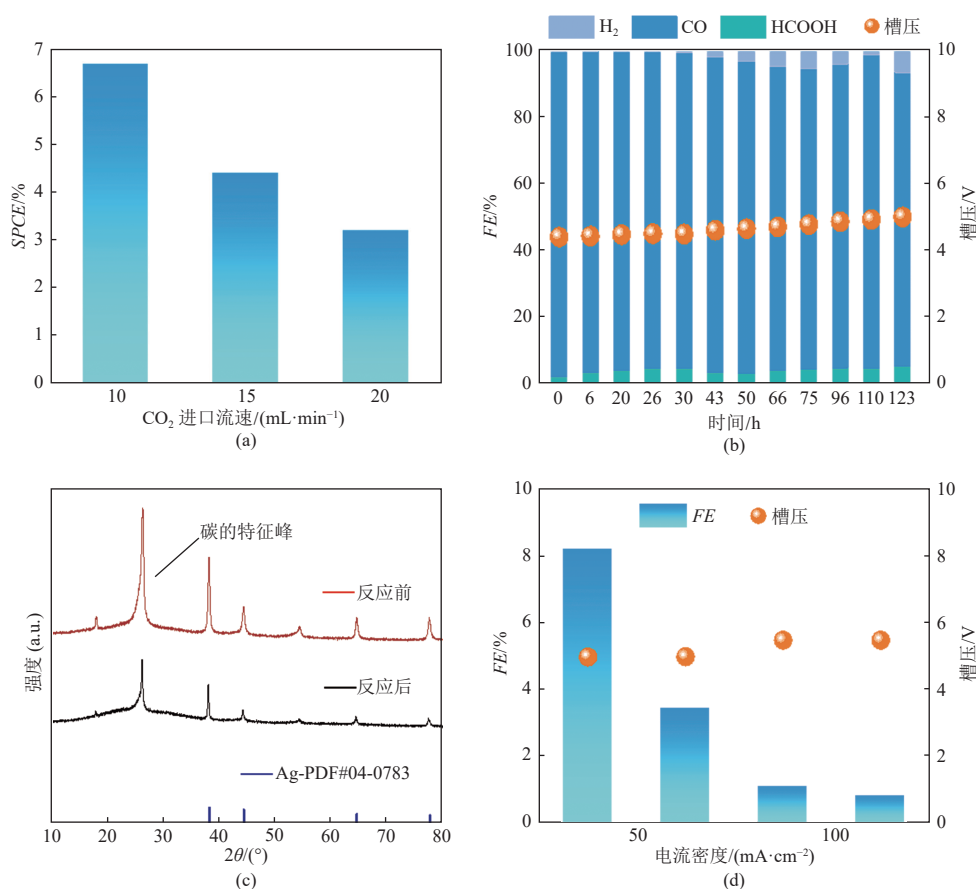


图 4 (a)  $SPCE$  与  $CO_2$  进口流速关系图, (b) GDE 稳定性测试的  $FE_{CO}$  与槽压图, (c) GDE 反应前后 XRD 图, (d) 大反应器  $FE_{CO}$  和槽压图

Fig. 4 (a) Relationship between  $SPCE$  and  $CO_2$  inlet flow rate. (b)  $FE_{CO}$  and voltage diagram for GDE stability testing. (c) XRD before and after GDE reaction. (d)  $FE_{CO}$  and voltage of large reactor

## 2.5 稳定性

经过固、液、气三方面的优化后,在较高  $FE_{CO}$  和较低槽压下,对酸性  $eCO_2RR$  进行了稳定性测试。结果如图 4(b)所示,在最优实验条件下,反应器以约 4.2% 的  $SPCE$ ,超过 90% 的  $FE_{CO}$  稳定运行超过 110 h。同时,在反应前后对 GDE 进行 XRD 表征,结果如图 4(c)所示,Ag 的特征峰

在反应前后并无明显变化,表明其在酸性环境中可以保持较好的稳定性,有利于其进一步工业应用。

## 2.6 工艺放大

为更好地模拟实际工业化应用,本研究对 2.5 节反应体系进行了放大,用  $10 \text{ cm}\times 10 \text{ cm}$  电极反应器分别在  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  进行

2次平行实验,结果如图4(d)所示。随着电流密度增加,  $FE_{CO}$  均较低(<10%),且从实验过程来看,系统并不稳定,气体出口流速波动大且GDE短时间内即渗水严重。因此,后续工艺放大仍有较大优化空间。

## 2.7 系统问题及解决方案

针对上述酸性流动电解槽中 eCO<sub>2</sub>RR 制 CO 面临的问题,接下来本文将从 GDE 的疏水性、碳酸盐沉积、反应器放大 3 个方面进行讨论并提出可行的解决思路或方案。

### 2.7.1 GDE 疏水性下降

系统在长时间连续运行后,GDE 性能出现下

降,推测这可能是 GDE 疏水性下降所致。随后在反应前后(反应在  $FE_{CO}$  大幅下降后终止)对 GDE 的正/背面进行接触角测量,结果如图 5 所示。反应前 GDE 两面(图 5(a)(b))的接触角均较大,说明疏水性较好,而反应后的 GDE(后称失效 GDE)两面(图 5(c)(d))的接触角明显减小,尤其是负载催化剂的正面,减小了约三分之一,证明 GDE 的疏水性确实下降,而这很可能是系统失效的原因。因此,后续可以尝试用修饰层,如导电炭黑和 PTFE 等按一定比例配制,对 GDE 表面进行改性,从而改变其结构孔隙率,提高其疏水性和稳定性。

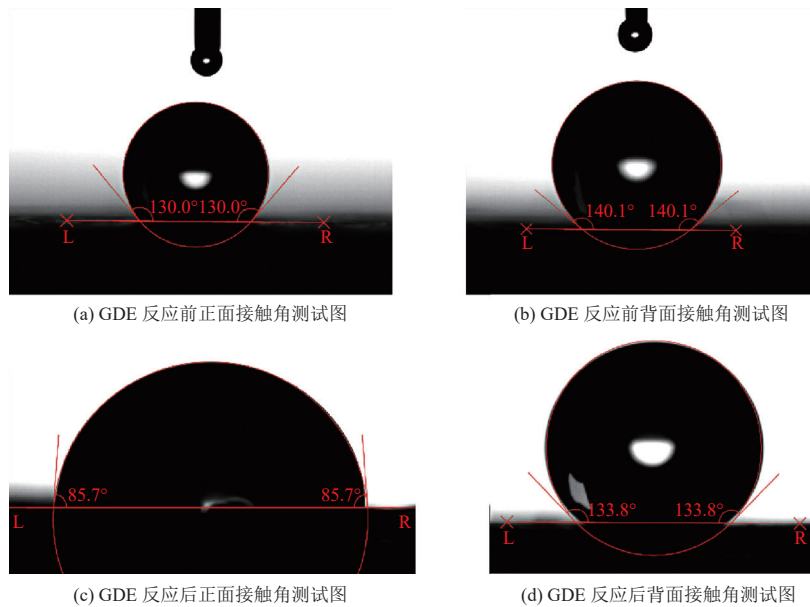


图 5 接触角测试

Fig. 5 Contact angle measurements

### 2.7.2 碳酸盐沉积

系统在长时间连续运行后,推测 GDE 表面可能存在碳酸盐沉积,导致 GDE 性能下降,因此对失效 GDE 进行 SEM 及 Mapping 分析。如图 6(a)所示,GDE 表面确有白色颗粒物沉积,猜测其很有可能是碳酸盐晶体。在随后的稳定性实验中发现,系统连续运行约 48 h 后进气口质量流量计出现示数不稳现象。经过排查,推测可能是进气口流道堵塞,暂停实验,拆开反应器,如图 6(b)所示,观察到进气口已几乎被白色物质堵塞,故出现示数不稳现象。将白色物质去除并收集后,示数即稳定,实验可以继续正常进行。同时,对收集的白色物质进行 XRD 分析,结果如图 6(c)所示,白色物质为 KHCO<sub>3</sub>。这可能是在反应过程中,尽管电解液是酸性,但局部碱性过强,导致碳酸盐不能完

全被质子溶解,于是生成 KHCO<sub>3</sub>,缓慢透过 GDE,最终堵塞进气口流道。

### 2.7.3 反应器放大

反应器放大后,电极面积从 1 cm<sup>2</sup> 增至 100 cm<sup>2</sup>,系统复杂程度急剧增加,目前除面临法拉第效率显著降低之外,还有其他问题亟待解决:(1)系统气液压力不平衡,导致漏液、气流不稳定。对此,可尝试采用前述背压阀或缓冲瓶等措施加以解决;(2)碳纸强度不够,如图 6(d)所示,反应结束后,GDE 四角均出现裂缝,说明压力很可能不均匀。对此,认为有 2 种解决思路:一种是从碳纸入手,通过改进其制作工艺,如煅烧温度、炭黑含量等条件,增强碳纸的强度;另一种则是从反应器入手,通过改进其流道结构、装配方式、垫片厚度等,使其压力分布更为均匀;(3)质子膜 NC-700 过



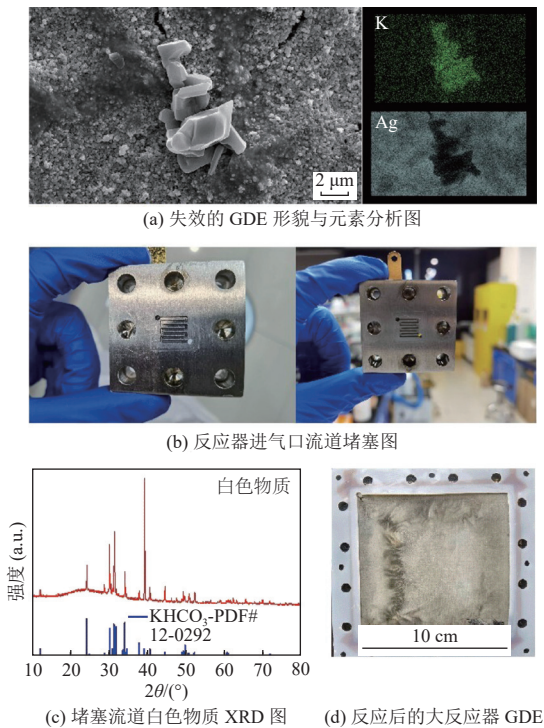


图 6 系统失效问题分析

Fig. 6 System failure analysis

于柔软,与 GDE 贴合度不足,反应器组装难度大,因此大尺寸反应器建议采用 Nafion 115 或者 117 等厚度和强度更高的质子膜。

### 2.7.4 解决方案

针对上述 GDE 疏水性下降、表面碳酸盐沉积等问题,结合之前的研究经验,认为对 GDE 表面进行疏水性修饰,并且增强系统酸性,可以有效提高反应选择性并且避免  $\text{KHCO}_3$  产生。此外,碳酸盐大多易溶于电解液,因此在流动电解槽中,如果采用电流间歇式运行(图 7),即运行一段时间(加反应电流),停止一段时间(不加反应电流),停止时电解液持续流动,带走 GDE 表面沉积的电解质

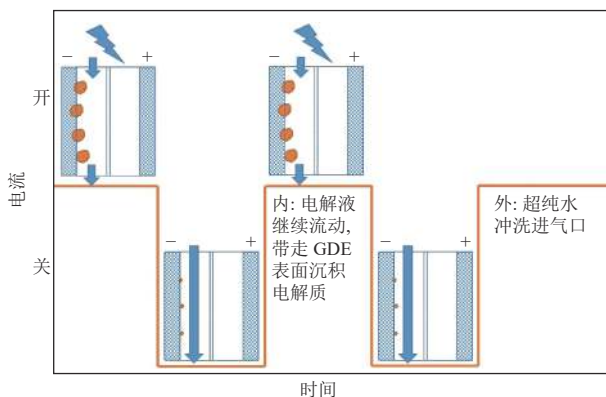


图 7 间歇式运行示意图

Fig. 7 Schematic diagram of intermittent reaction

质,从而避免其大量沉积而堵塞流道;同时,对反应器的进气口进行冲洗,去除已透过 GDE 的电解质。这可能是一种有效的解决方案。

## 3 结 论

本研究基于酸性  $\text{eCO}_2\text{RR}$  制 CO 存在的选择性低、电流密度小、稳定性差等问题,从反应三相界面入手,对固、液、气三方面分别进行系统优化,最终实现了在  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度和低于 5 V 槽压下,  $FE_{\text{CO}}$  超过 90%,且稳定运行 110 h,并初步尝试将电极面积放大至  $100 \text{ cm}^2$ 。最后,深入分析了影响反应活性、选择性和稳定性下降的原因,并提出了一种运行新策略——间歇式运行,结合 GDE 表面修饰,可有效避免 GDE 表面碳酸盐的沉积,从而提高长周期运行的稳定性。本文针对酸性  $\text{eCO}_2\text{RR}$  的界面优化和工艺放大研究可以为其工业化应用提供理论支持。

### 参考文献 (References):

- [1] O'BRIEN C P, MIAO Ruikai, SHAYESTEH ZERAATI A, et al.  $\text{CO}_2$  electrolyzers[J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(7): 3648-3693.
- [2] FANG Wensheng, GUO Wei, LU Ruihu, et al. Durable  $\text{CO}_2$  conversion in the proton-exchange membrane system[J]. *Nature*, 2024, 626(7997): 86-91.
- [3] ZHONG Miao, TRAN K, MIN Yimeng, et al. Accelerated discovery of  $\text{CO}_2$  electrocatalysts using active machine learning[J]. *Nature*, 2020, 581(7807): 178-183.
- [4] SUN Mingxu, CHENG Jiamin, YAMAUCHI M. Gas diffusion enhanced electrode with ultrathin superhydrophobic macropore structure for acidic  $\text{CO}_2$  electroreduction[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 491.
- [5] DENG Bangwei, HUANG Ming, LI Kanglu, et al. The crystal plane is not the key factor for  $\text{CO}_2$ -to-methane electrosynthesis on reconstructed  $\text{Cu}_2\text{O}$  microparticles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(7): e202114080.
- [6] HUANG Ming, DENG Bangwei, ZHAO Xiaoli, et al. Template-sacrificing synthesis of well-defined asymmetrically coordinated single-atom catalysts for highly efficient  $\text{CO}_2$  electrocatalytic reduction[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(2): 2110-2119.
- [7] NITOPI S, BERTHEUSSEN E, SCOTT S B, et al. Progress and perspectives of electrochemical  $\text{CO}_2$  reduction on copper in aqueous electrolyte[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(12): 7610-7672.
- [8] XU Shenzhen, CARTER E A. Theoretical insights into heterogeneous (photo) electrochemical  $\text{CO}_2$  reduction[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(11): 6631-6669.
- [9] WAGNER A, SAHM C D, REISNER E. Towards molecular understanding of local chemical environment effects in electro- and photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3: 775-786.



- [10] DENG Bangwei, HUANG Ming, ZHAO Xiaoli, et al. Interfacial electrolyte effects on electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(1): 331-362.
- [11] DENG Bangwei, ZHAO Xueyang, LI Yizhao, et al. Active site identification and engineering during the dynamic evolution of copper-based catalysts for electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Science China Chemistry*, 2023, 66(1): 78-95.
- [12] ZHAO Xueyang, XIE Hongtao, DENG Bangwei, et al. Enhanced CO<sub>2</sub> reduction with hydrophobic cationic-ionomer layer-modified zero-gap MEA in acidic electrolyte[J]. *Chemical Communications*, 2024, 60(5): 542-545.
- [13] FANG Mingwei, XU Linli, ZHANG Hongyang, et al. Metalloporphyrin-linked mercurated graphynes for ultra-stable CO<sub>2</sub> electroreduction to CO with nearly 100% selectivity at a current density of 1.2 A·cm<sup>-2</sup>[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(33): 15143-15154.
- [14] ZHAO Xueyang, DENG Bangwei, XIE Hongtao, et al. Recent process in developing advanced heterogeneous diatomic-site metal catalysts for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(7): 109139.
- [15] KIM J Y, ZHU Peng, CHEN Fengyang, et al. Recovering carbon losses in CO<sub>2</sub> electrolysis using a solid electrolyte reactor[J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5: 288-299.
- [16] LI Hefei, LI Haobo, WEI Pengfei, et al. Tailoring acidic microenvironments for carbon-efficient CO<sub>2</sub> electrolysis over a Ni-N-C catalyst in a membrane electrode assembly electrolyzer[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(4): 1502-1510.
- [17] ZHAO Xiaoli, HUANG Ming, DENG Bangwei, et al. Interfacial engineering of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/InN heterostructure with promoted charge transfer for highly efficient CO<sub>2</sub> reduction to formate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135114.
- [18] 程芹, 邓邦为, 董帆. 非金属 P 掺杂对 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电催化 CO<sub>2</sub> 还原性能的影响机制 [J]. *能源环境保护*, 2024, 38(3): 83-90.
- CHENG Qin, DENG Bangwei, DONG Fan. Effect of non-metallic P doping on electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction performance of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *Energy Environmental Protection*, 2024, 38(3): 83-90.
- [19] MERINO GARCIA I, ALBO J, IRABIEN A. Tailoring gas-phase CO<sub>2</sub> electroreduction selectivity to hydrocarbons at Cu nanoparticles[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(1): 014001.
- [20] ZHANG Bingxing, ZHANG Jianling, HUA Manli, et al. Highly electrocatalytic ethylene production from CO<sub>2</sub> on nanodeficient Cu nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(31): 13606-13613.
- [21] TAN Dongxing, WULAN Bari, CAO Xueying, et al. Strong interactions of metal-support for efficient reduction of carbon dioxide into ethylene[J]. *Nano Energy*, 2021, 89: 106460.
- [22] XU Aoni, HUNG S F, CAO Ang, et al. Copper/alkaline earth metal oxide interfaces for electrochemical CO<sub>2</sub>-to-alcohol conversion by selective hydrogenation[J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5: 1081-1088.
- [23] PHONG DUONG H, RIVERA DE LA CRUZ J G, TRAN N H, et al. Silver and copper nitride cooperate for CO electroreduction to propanol[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(49): e202310788.
- [24] SHIN H, HANSEN K U, JIAO Feng. Techno-economic assessment of low-temperature carbon dioxide electrolysis[J]. *Nature Sustainability*, 2021, 4: 911-919.
- [25] JOUNY M, LUC W, JIAO Feng. General techno-economic analysis of CO<sub>2</sub> electrolysis systems[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(6): 2165-2177.
- [26] CHEN Chi, KHOSROWABADI KOTYK J F, SHEEHAN S W. Progress toward commercial application of electrochemical carbon dioxide reduction[J]. *Chem*, 2018, 4(11): 2571-2586.
- [27] OZDEN A, GARCÍA DE ARQUER F P, HUANG J E, et al. Carbon-efficient carbon dioxide electrolyzers[J]. *Nature Sustainability*, 2022, 5: 563-573.
- [28] YANG Yu, SHI Yaohui, YU Hai, et al. Mitigating carbonate formation in CO<sub>2</sub> electrolysis[J]. *Next Energy*, 2023, 1(3): 100030.
- [29] HAO Qi, LIU Dongxue, ZHONG Haixia, et al. Electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction in acidic medium[J]. *Chem Catalysis*, 2023, 3(3): 100542.
- [30] YU Jinli, XIAO Juan, MA Yangbo, et al. Acidic conditions for efficient carbon dioxide electroreduction in flow and MEA cells[J]. *Chem Catalysis*, 2023, 3(8): 100670.
- [31] ZHANG Ting, ZHOU Jinlei, LUO Ting, et al. Acidic CO<sub>2</sub> electrolysis addressing the "alkalinity issue" and achieving high CO<sub>2</sub> utilization[J]. *Chemistry – A European Journal*, 2023, 29(46): e202301455.
- [32] WU Weixing, XU Liangpang, LU Qian, et al. Addressing the carbonate issue: Electrocatalysts for acidic CO<sub>2</sub> reduction reaction[J]. *Advanced Materials*, 2024: 2312894.
- [33] LÖFFELHOLZ M, OSIEWACZ J, WESELER L, et al. Enhancing carbon efficiency in electrochemical CO<sub>2</sub> reduction at silver gas diffusion electrodes: The effect of acidic electrolytes explained via TFFA modeling[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2023, 170(12): 123502.
- [34] CHENG Dongfang, ALEXANDROVA A N, SAUTET P. H-induced restructuring on Cu(111) triggers CO electroreduction in an acidic electrolyte[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2024, 15(4): 1056-1061.
- [35] LIU Heming, YAN Tian, TAN Shendong, et al. Observation on microenvironment changes of dynamic catalysts in acidic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(8): 5333-5342.
- [36] SEGETS D, ANDRONESCU C, APFEL U P. Accelerating CO<sub>2</sub> electrochemical conversion towards industrial implementation[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 7950.
- [37] YE Qingqing, ZHAO Xueyang, JIN Ruiben, et al. Advances and challenges in membrane electrode assembly electrolyzers for CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(40): 21498-21515.
- [38] DA CUNHA S C, RESASCO J. Maximizing single-pass conversion does not result in practical readiness for CO<sub>2</sub> reduction electrolyzers[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 5513.