



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116716632 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 08

(21) 申请号 202310929201.9

(22) 申请日 2023.07.27

(71) 申请人 中国科学院上海高等研究院
地址 201210 上海市浦东新区海科路99号

(72) 发明人 陈为 朱畅 董笑 李桂花
李守杰 宋艳芳 吴钢锋 魏伟

(74) 专利代理机构 上海光华专利事务所(普通合伙) 31219
专利代理师 余明伟 高燕

(51) Int. Cl.

C25B 11/091 (2021.01)

C25B 11/02 (2021.01)

C25B 3/26 (2021.01)

C25B 3/07 (2021.01)

C25B 3/03 (2021.01)

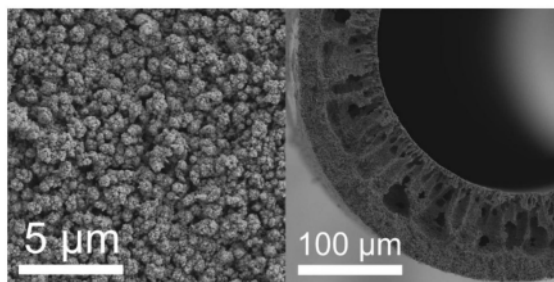
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

一种表面重构铜中空纤维的制备方法及应用

(57) 摘要

本发明提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法及应用,所述制备方法包括以下步骤:一种表面重构铜中空纤维的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:S3、将铜中空纤维初胚在惰性气体氛围中焙烧,得到铜中空纤维生坯;S4、将所述铜中空纤维生坯在氧化性气体氛围中焙烧,得到氧化铜中空纤维前体;S5、将所述氧化铜中空纤维前体浸入还原性溶液中还原;S6、再在还原性气体氛围中焙烧,得到铜中空纤维;S7、将所述铜中空纤维进行电化学氧化、还原,得到表面重构铜中空纤维。本发明所制备的表面重构铜中空纤维作为工作电极用于CO₂电催化还原反应具有高活性,对多碳产物(乙醇、乙烯、正丙醇)的总法拉第电流效率达到很高。



1. 一种表面重构铜中空纤维的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:
将铜中空纤维初胚在惰性气体氛围中焙烧,得到铜中空纤维生坯;
将所述铜中空纤维生坯在氧化性气体氛围中焙烧,得到氧化铜中空纤维前体;
将所述氧化铜中空纤维前体浸入还原性溶液中还原;
再在还原性气体氛围中焙烧,得到铜中空纤维;
将所述铜中空纤维进行电化学氧化、还原,得到表面重构铜中空纤维。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,包括如下一种或多种:
所述铜中空纤维初胚在惰性气体氛围中升温至焙烧温度的升温速率为 $1\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
所述铜中空纤维初胚在惰性气体氛围中焙烧温度为 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$;
所述铜中空纤维初胚在惰性气体氛围中焙烧时间为 $1\sim 3\text{h}$;
所述氧化性气体至少含氧气;
所述铜中空纤维生坯在氧化性气氛中升温至焙烧温度的升温速率为 $1\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
所述铜中空纤维生坯在氧化性气体氛围中焙烧的温度为 $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$;
所述铜中空纤维生坯在氧化性气体氛围中焙烧的时间为 $4\sim 10\text{h}$;
所述还原性溶液选自硼氢化钠溶液或硼氢化钾溶液中的一种或两种;
所述还原性溶液的浓度为 $0.1\sim 2.0\text{mol/L}$;
所述氧化铜中空纤维前体浸入所述还原性溶液中的浸泡时间为 $0.5\sim 5\text{h}$;
所述还原性气体为氢气;
在所述还原性气体氛围中升温至焙烧温度的升温速率为 $1\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
在所述还原性气体氛围中焙烧的温度为 $400\sim 700^{\circ}\text{C}$;
在所述还原性气体氛围中焙烧的时间为 $2\sim 5\text{h}$;
所述电化学氧化、还原为将所述铜中空纤维在电解质溶液中原位阳极氧化,随后阴极还原;
所述电化学氧化、还原采用循环伏安法,其中,速率扫描为 $5\text{mV/s}\sim 50\text{mV/s}$,以 Ag/AgCl 为参比电极,相对电势扫描范围为 $-2.5\sim -0.5\text{V}$ 。
3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,包括如下一种或多种:
所述电解质选自 KOH 、 KHCO_3 、 K_2SO_4 、 KCl 、 NaOH 、 NaHCO_3 、 Na_2SO_4 或 NaCl 中的一种或多种;
所述电解质溶液的浓度为 $0.1\sim 3\text{mol/L}$;
所述阳极氧化的电流密度为 $1\sim 100\text{mA}/\text{cm}^2$,所述阳极氧化的时间为 $1\sim 30\text{min}$;
所述阴极还原的电流密度为 $-500\sim -1\text{mA}/\text{cm}^2$,所述阴极还原的时间为 $1\sim 120\text{min}$;
所述电化学氧化、还原的阳极选自铂丝、泡沫 Ni 、泡沫 NiO 、镀铌钛网、镀钎钛网中的一种或多种。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述铜中空纤维初胚的制备方法包括以下步骤:
将金属粉末和/或金属氧化物粉末、有机溶剂和粘结剂研磨混合,得到铸膜液;
将所述铸膜液和芯液通过纺丝头挤出后,经过空气层进入凝固液中发生相转化,形成铜中空纤维软体,洗涤,定型,得到所述铜中空纤维初胚。
5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,包括如下一种或多种:
在所述铸膜液中,所述金属粉末和/或所述金属氧化物粉末的含量为 $40\sim 70$ 重量份,所

述有机溶剂的含量为20~55重量份,所述粘结剂的含量为5~15重量份;

所述金属粉末为铜粉;

所述金属氧化物粉末为氧化铜粉;

所述有机溶剂选自N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基酰胺、N,N-二乙基甲酰胺或二甲基亚砷中的一种或多种;

所述粘结剂选自聚醚砜、聚乙烯吡咯烷酮、聚醚酰亚胺、聚苯乙烯、聚乙烯亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯或聚酰胺中的一种或多种;

所述金属粉末和金属氧化物粉末的粒径大小均为20nm~20000nm;

所述金属粉末和金属氧化物粉末的形状为球形、类球形、链球形、树枝状或不规则形状中的一种或多种;

所述研磨为球磨;

所述铸膜液还要经过脱气;

所述洗涤为将所述铜中空纤维软体浸入水中浸泡;

所述定型为将所述铜中空纤维软体拉直、固定,然后在空气中自然晾干;

所述纺丝头与所述凝固液的液面之间的空气距离为0.2~20cm;

所述芯液为水;

所述凝固液为水;

所述铸膜液以1~20mL/min的流速经过所述纺丝头挤出;

所述芯液以1~20mL/min的流速经过所述纺丝头挤出。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,包括如下一种或两种:

所述脱气为将所述铸膜液静置于真空干燥箱中进行脱气;

所述脱气的时间为2~12h。

7. 由权利要求1~6任一项所述的制备方法制备的表面重构铜中空纤维。

8. 如权利要求7所述的表面重构铜中空纤维作为工作电极在CO₂电化学还原中的用途。

9. 一种CO₂电化学还原的方法,其特征在于,将CO₂通入如权利要求7所述的表面重构铜中空纤维内,所述表面重构铜中空纤维作为工作电极置于阴极液中。

10. 根据权利要求9所述的CO₂电化学还原的方法,其特征在于,包括如下一种或多种:

所述阴极液的溶质选自KHCO₃、K₂SO₄、KCl、NaHCO₃、Na₂SO₄、NaCl、HCl、H₂SO₄、H₃PO₄、KBr或KI中的一种或多种;

所述阴极液的浓度为0.1~5.0mol/L;

所述CO₂电化学还原还需要阳极液,所述阳极液的溶质选自KHCO₃、K₂SO₄、NaHCO₃、Na₂SO₄、KOH、NaOH、HCl、H₂SO₄或H₃PO₄中的一种或多种;

所述CO₂电化学还原的阳极选自铂丝、泡沫Ni、NiO、镀铌钛网、镀钌钛网中的一种或多种;

以可逆氢电极为参比电极,相对电位为-4.0~-0.25V;

电流密度为-6.0~-0.01A/cm²。

一种表面重构铜中空纤维的制备方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及二氧化碳电化学还原转化领域,特别是涉及一种表面重构铜中空纤维的制备方法及其用途。

背景技术

[0002] 从工业革命时期开始,社会经济就见证了化石燃料能源的大量利用。伴随而来的能源危机和人为气候变化引起的二氧化碳(CO_2)急剧排放对全球生态系统造成了严重威胁。目前已有多个国家和地区提出了“零碳”或“碳中和”的气候目标。与此同时,可再生能源电力日益增长的主导地位和不断下降的价格使得电催化 CO_2 减排成为应对日益严重的 CO_2 危机的一个有希望的选择,这不仅可以通过减少 CO_2 排放来帮助关闭碳循环,而且还可以以化学原料和燃料的形式存储电能。

[0003] 利用太阳能、风能、潮汐能、生物质能、地热能等各种能源形式实现发电过程在近年来发展显著,然而,可再生能源具有随机性、间歇性和波动性等特点,实现可再生能源多途径就近高效利用,是未来清洁能源替代的重要方向之一。在外电场的影响下用水直接电催化还原 CO_2 为高附加值的化学品是一种有吸引力的工艺,可以在环境条件下进行。电催化反应条件温和,甚至在常温常压条件下也能实现能源小分子的电催化转化反应的发生;调控程度高,可以进行模块化操作反应,并且仅需控制关键参数如电压和电流等,就能实现对反应热力学及动力学的调控;并且电能来源充足,利用水中质子氢,是最接近规模化和商业化应用,具有潜在经济效益的手段。

[0004] 目前, CO_2 电催化还原的研究还并不足以达到工业水平,主要原因是催化活性、催化选择性和催化效率等问题,因此,对电极的研究是解决 CO_2 电催化还原的关键,开发新型电极材料对于电催化过程的推广、应用具有极其重要的意义。

发明内容

[0005] 鉴于以上所述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法及其用途,用于解决现有技术中 CO_2 电化学还原过程中电催化活性低、产物选择性不高、电能利用效率低的问题,并解决 CO_2 电化学还原的最大电流密度受到溶解度和物质传递慢的限制的问题。

[0006] 为实现上述目的及其他相关目的,本发明是通过以下技术方案获得的。

[0007] 本发明提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

[0008] 将铜中空纤维初胚在惰性气体氛围中焙烧,得到铜中空纤维生坯;

[0009] 将所述铜中空纤维生坯在氧化性气体氛围中焙烧,得到氧化铜中空纤维前体;

[0010] 将所述氧化铜中空纤维前体浸入还原性溶液中还原;

[0011] 再在还原性气体氛围中焙烧,得到铜中空纤维;

[0012] 将所述铜中空纤维进行电化学氧化、还原,得到表面重构铜中空纤维。

[0013] 优选地,所述惰性气体选自稀有气体或氮气中的一种或多种。

[0014] 优选地,所述铜中空纤维初坯在惰性气体氛围中升温至焙烧温度的升温速率为 $1\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0015] 优选地,所述铜中空纤维生坯在惰性气体氛围中焙烧温度为 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。如可以为 400°C 、 500°C 、 600°C 、 700°C 或 800°C 。

[0016] 优选地,所述铜中空纤维生坯在惰性气体氛围中焙烧时间为 $1\sim 3\text{h}$ 。如可以为 1h 、 2h 或 3h 。

[0017] 优选地,所述氧化性气体至少含氧气。如可以为空气。

[0018] 优选地,所述铜中空纤维生坯在氧化性气氛中升温至焙烧温度的升温速率为 $1\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0019] 优选地,所述铜中空纤维生坯在氧化性气氛中焙烧的温度为 $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。如可以为 500°C 、 600°C 、 700°C 、 800°C 、 900°C 或 1000°C 。

[0020] 优选地,所述铜中空纤维生坯在氧化性气氛中焙烧的时间为 $4\sim 10\text{h}$ 。如可以为 4h 、 6h 、 8h 或 10h 。

[0021] 优选地,所述还原性溶液选自硼氢化钠溶液或硼氢化钾溶液中的一种或两种。

[0022] 本申请中溶液中的溶剂均为水。

[0023] 优选地,所述还原性溶液的浓度为 $0.1\sim 2.0\text{mol/L}$ 。如可以为 0.1mol/L 、 0.5mol/L 、 1.0mol/L 、 1.5mol/L 或 2.0mol/L 。

[0024] 优选地,所述氧化铜中空纤维前体浸入所述还原性溶液中的浸泡时间为 $0.5\sim 5\text{h}$ 。如可以为 0.5h 、 1h 、 2h 、 3h 、 4h 或 5h 。

[0025] 优选地,所述还原性气体为氢气。

[0026] 优选地,所述还原性气体为氢气与惰性气体的混合气。

[0027] 更优选地,所述氢气与惰性气体的混合气中氢气所占浓度不低于 5% 。

[0028] 优选地,在所述还原性气体氛围中升温至焙烧温度的升温速率为 $1\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0029] 优选地,在还原性气体氛围中焙烧的温度为 $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ 。如可以为 400°C 、 500°C 、 600°C 或 700°C 。

[0030] 优选地,在还原性气体氛围中焙烧的时间为 $2\sim 5\text{h}$ 。如可以为 2h 、 3h 、 4h 或 5h 。

[0031] 优选地,所述电化学氧化、还原为将所述铜中空纤维在电解质溶液中原位阳极氧化,随后阴极还原。

[0032] 更优选地,所述电解质选自 KOH 、 KHCO_3 、 K_2SO_4 、 KCl 、 NaOH 、 NaHCO_3 、 Na_2SO_4 或 NaCl 中的一种或多种。

[0033] 更优选地,所述电解质溶液的浓度为 $0.1\sim 3\text{mol/L}$ 。

[0034] 更优选地,所述电化学氧化、还原的阳极选自铂丝、泡沫 Ni 、泡沫 NiO 、镀铌钛网、镀锌钛网中的一种或多种。

[0035] 更优选地,所述阳极氧化的电流密度为 $1\sim 100\text{mA}/\text{cm}^2$,所述阳极氧化的时间为 $1\sim 30\text{min}$ 。阳极氧化的电流密度可以为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $60\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $70\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $90\text{mA}/\text{cm}^2$ 或 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 。阳极氧化的时间可以为 1min 、 10min 、 20min 或 30min 。

[0036] 更优选地,所述阴极还原的电流密度为 $-500\sim -1\text{mA}/\text{cm}^2$,所述阴极还原的时间为 $1\sim 120\text{min}$ 。阴极还原的电流密度可以为 $-1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $-50\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $-100\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $-150\text{mA}/\text{cm}^2$ 、-

200mA/cm²、-250mA/cm²、-300mA/cm²、-350mA/cm²、-400mA/cm²、-450mA/cm²或-500mA/cm²。阴极还原的时间可以为1min、30min、60min、90min或120min。

[0037] 优选地,所述电化学氧化、还原采用循环伏安法,其中,扫描速率为5mV/s~50mV/s,以Ag/AgCl为参比电极,相对电势扫描范围为-2.5~-0.5V。

[0038] 更优选地,所述扫描速率为10mV/s。

[0039] 更优选地,所述电化学氧化、还原的阳极选自铂丝、泡沫Ni、泡沫NiO、镀铌钛网、镀钽钛网中的一种或多种。

[0040] 优选地,所述铜中空纤维初胚的制备方法包括以下步骤:

[0041] 将金属粉末和/或金属氧化物粉末、有机溶剂和粘结剂研磨混合,得到铸膜液;

[0042] 将所述铸膜液和芯液通过纺丝头挤出后,经过空气层进入凝固液中发生相转化,形成铜中空纤维软体,洗涤,定型,得到所述铜中空纤维初胚。

[0043] 优选地,在所述铸膜液中,所述金属粉末和/或所述金属氧化物粉末的含量为40~70重量份,所述有机溶剂的含量为20~55重量份,所述粘结剂的含量为5~15重量份。

[0044] 金属粉末和/或金属氧化物粉末的含量可以为40重量份、43重量份、48重量份、50重量份、52重量份、60重量份、65重量份或70重量份。

[0045] 有机溶剂的含量可以为20重量份、25重量份、30重量份、38重量份、40重量份、44重量份、46重量份、48重量份、50重量份或55重量份。

[0046] 粘结剂的含量可以为5重量份、8重量份、10重量份、11重量份、12重量份、14重量份或15重量份。

[0047] 优选地,所述金属粉末为铜粉。

[0048] 优选地,所述金属氧化物粉末为氧化铜粉。

[0049] 优选地,所述有机溶剂选自N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基酰胺、N,N-二乙基甲酰胺或二甲基亚砷中的一种或多种。

[0050] 优选地,所述粘结剂选自聚醚砜、聚醚酰亚胺、聚乙烯吡咯烷酮、聚苯乙烯、聚乙烯亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯或聚酰胺中的一种或多种。

[0051] 优选地,所述金属粉末和金属氧化物粉末的粒径大小均为20nm~20000nm。如可以为20nm、50nm、100nm、500nm、1000nm、5000nm、10000nm、15000nm或20000nm。

[0052] 优选地,所述金属粉末和金属氧化物粉末的形状为球形、类球形、链球形、树枝状或不规则形状中的一种或多种。

[0053] 优选地,所述研磨为球磨。

[0054] 优选地,所述脱气为将所述铸膜液静置于真空干燥箱中进行脱气。

[0055] 优选地,所述铸膜液还要经过脱气。

[0056] 更优选地,所述脱气的时间为2~12h。

[0057] 更优选地,所述脱气为将所述铸膜液静置于真空干燥箱中进行脱气。

[0058] 优选地,所述洗涤为将所述铜中空纤维软体浸入水中浸泡。目的是除去铜中空纤维初胚中的有机溶剂。

[0059] 优选地,所述定型为将所述铜中空纤维软体拉直、固定,然后在空气中自然晾干。

[0060] 优选地,所述纺丝头与所述凝固液的液面之间的空气距离为0.2~20cm。更优选为1~3cm。

- [0061] 优选地,所述芯液为水。更优选为超纯水。
- [0062] 优选地,所述凝固液为水。更优选为超纯水。
- [0063] 优选地,所述铸膜液以1~20mL/min的流速经过纺丝头挤出。
- [0064] 优选地,所述芯液以1~20mL/min的流速经过纺丝头挤出。
- [0065] 本申请还公开了一种表面重构铜中空纤维。
- [0066] 优选地,表面重构铜中空纤维的管壁厚度为100nm~300000nm。
- [0067] 优选地,表面重构铜中空纤维的孔径大小为10nm~10000nm。
- [0068] 本发明还公开了一种表面重构铜中空纤维作为工作电极在CO₂电化学还原中的用途。
- [0069] 本发明还公开了一种CO₂电化学还原的方法,将CO₂通入所述表面重构铜中空纤维内,所述表面重构铜中空纤维作为工作电极置于阴极液中。
- [0070] 优选地,所述CO₂电化学还原具体包括以下步骤:将CO₂通入所述表面重构铜中空纤维内,所述表面重构铜中空纤维置于阴极液中,施加恒电位或恒电流进行电化学还原CO₂,将CO₂转化为碳一或多碳产物。
- [0071] 优选地,所述阴极液的溶质选自KHCO₃、K₂SO₄、KCl、NaHCO₃、Na₂SO₄、NaCl、NaBr、NaI、HCl、H₂SO₄、H₃PO₄、KBr或KI中的一种或多种。
- [0072] 更优选地,所述阴极液的溶质选自KCl、NaCl、NaBr、NaI、KBr或KI中的一种或多种。
- [0073] 优选地,所述CO₂电化学还原还需要阳极液,所述阳极液的溶质选自KHCO₃、K₂SO₄、NaHCO₃、Na₂SO₄、KOH、NaOH、HCl、H₂SO₄或H₃PO₄中的一种或多种。
- [0074] 更优选地,所述阳极液的溶质选自KOH或NaOH中的一种或两种。
- [0075] 优选地,所述阴极液的浓度为0.1~5.0mol/L。
- [0076] 优选地,所述阳极液的浓度为0.1~5.0mol/L。
- [0077] 优选地,所述CO₂电化学还原的阳极选自铂丝、泡沫Ni、NiO、镀铌钛网、镀钌钛网中的一种或多种。
- [0078] 优选地,以可逆氢电极为参比电极,相对电位为-4.0~-0.25V。
- [0079] 优选地,电流密度为-6.0~-0.01A/cm²。
- [0080] 本发明采用特定的制备工艺制备了表面重构铜中空纤维,先采用相转化法制备铜中空纤维初胚,然后在惰性气体氛围中焙烧,使部分粘结剂炭化,保持金属粉末或金属氧化物粉末的粒度,赋予铜中空纤维初胚一定的机械强度,再在氧化气体氛围中焙烧,除去炭化的粘结剂并将铜氧化,再采用较为温和的两步还原的方法,将氧化铜还原为铜的同时,还能保持部分金属粉末的粒度和晶型,再采用电化学氧化、还原的方法对铜中空纤维的外表面进行重构,铜中空纤维电极的外表面的结构由表面光滑的多孔结构变为紧密分布的微纳结构,由上述制备工艺制备了外表面遍布微纳结构、部分内部保持金属粉末的一定程度粒度和晶型的铜中空纤维电极。
- [0081] 本发明具有如下有益效果:
- [0082] (1) 本发明中所制备的表面重构铜中空纤维用于CO₂电化学还原反应具有高活性,对多碳产物(乙醇、乙烯、正丙醇)的总法拉第电流效率很高,对多碳产物(乙醇、乙烯、正丙醇)具有高选择性;对多碳产物(乙醇、乙烯、正丙醇)的总单程转化率很高;
- [0083] (2) 本发明中所制备的表面重构铜中空纤维用于CO₂电化学还原反应的重现性好,

具有良好的稳定性,在 $-2\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度下持续电解170小时后性能几乎无衰减,使用寿命长;

[0084] (3)本发明中所制备的表面重构铜中空纤维采用的原料为金属粉末或金属氧化物粉末,热处理后呈现部分烧结、熔合状态,具有良好的机械强度和导电性能;在使用过程中表面重构铜中空纤维的内外存在一定压差,良好的机械强度可以防止管壁在高压下破损,可以承载更高的压力;优良的导电性能使表面重构铜中空纤维具有高电流密度;

[0085] (4)铜中空纤维外形为管状中空结构,管内表面和管外表面呈多孔状,具有较大的表面积,丰富的孔结构,整个接触面均能起到催化作用,能充分地电解液和 CO_2 进行接触,有利于 CO_2 和产物的扩散和迁移,可以克服物质传递的限制;

[0086] (5)制备工艺简单,且原料来源丰富,价格低廉成本低。

附图说明

[0087] 图1显示为本发明实施例1中制备的铜中空纤维的外表面及部分横截面的SEM图。

[0088] 图2显示为本发明实施例1中制备的铜中空纤维在电化学氧化之后的外表面和部分横截面的SEM图。

[0089] 图3显示为本发明实施例1中制备的表面重构铜中空纤维的外表面和部分横截面的SEM图。

[0090] 图4显示为本发明实施例25中制备的表面重构铜中空纤维作为工作电极的长期性能测试结果示意图。

[0091] 图5显示为本发明实施例25制备的表面重构铜中空纤维作为工作电极的重复性测试结果示意图。

具体实施方式

[0092] 以下通过特定的具体实例说明本发明的实施方式,本领域技术人员可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点与功效。本发明还可以通过另外不同的具体实施方式加以实施或应用,本说明书中的各项细节也可以基于不同观点与应用,在没有背离本发明的精神下进行各种修饰或改变。

[0093] 须知,下列实施例中未具体注明的工艺设备或装置均采用本领域内的常规设备或装置。

[0094] 此外应理解,本发明中提到的一个或多个方法步骤并不排斥在所述组合步骤前后还可以存在其他方法步骤或在这些明确提到的步骤之间还可以插入其他方法步骤,除非另有说明。而且,除非另有说明,各方法步骤的编号仅为鉴别各方法步骤的便利工具,而非为限制各方法步骤的排列次序或限定本发明可实施的范围,其相对关系的改变或调整,在无实质变更技术内容的前提下,当亦视为本发明可实施的范畴。

[0095] 实施例1

[0096] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维及其应用。

[0097] 其制备方法具体包括以下步骤:

[0098] S1、将粒径为50nm的球形铜粉、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、聚醚酰亚胺(PEI)混合,球磨20h得到均匀的浆料,将浆料于真空干燥箱中脱气12h去除气泡,得到铸膜液;

[0099] 以所述铸膜液的质量为基准计,球形铜粉的用量为60重量份,N-甲基-2-吡咯烷酮的用量为30重量份,聚醚酰亚胺的用量为10重量份;

[0100] S2、铸膜液经注射泵推动以10ml/min的速度从 $\Phi 1.0 \times 0.3\text{mm}$ 的纺丝头挤出,同时芯液以5ml/min的速度挤出,经过2cm高度的空气层后进入水中,发生相转化得到中空纤维软体,之后浸入50L的自来水中浸泡24h,定型后,得到中空纤维初胚;芯液采用超纯水;

[0101] S3、将中空纤维初胚置于氩气气氛中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 500°C 焙烧2h,使中空纤维软体定型烧结,得到中空纤维生坯;

[0102] S4、将所述中空纤维生坯置于空气氛围中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热至 800°C 焙烧6h,得到氧化铜中空纤维前体;

[0103] S5、将氧化铜中空纤维前体在 0.5mol/L NaBH_4 溶液中浸泡2h;

[0104] S6、再置于氢气氛围中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热至 600°C 焙烧3h,得到铜中空纤维;

[0105] S7、将铜中空纤维在 3mol/L KOH 溶液中以 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 阳极氧化10min,之后在 0.5mol/L KHCO_3 溶液中以 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 阴极还原30min,阳极为铂丝,得到表面重构铜中空纤维。

[0106] 采用电导率仪测得表面重构铜中空纤维的电导率为 $32000000\text{S}/\text{m}$ 。

[0107] 采用压缩测试仪测得表面重构铜中空纤维的抗压强度为 1.1Mpa 。

[0108] 本实施例还提供一种表面重构铜中空纤维的应用,表面重构铜中空纤维使用恒电流法电化学还原 CO_2 ,施加电流为 $-3\text{A}/\text{cm}^2$,反应时间0.5h,阴极液为 3.0mol/L KCl 溶液,阳极液为 3.0mol/L KOH 溶液,阳极为铂丝。

[0109] 经对实验结果分析,得到 H_2 、 CO 、甲酸盐、 C_2H_4 、 EtOH 、 $n\text{-PrOH}$ 等产物,多碳产物(C_2H_4 、 EtOH 、 $n\text{-PrOH}$)的总法拉第电流效率达到80.4%,对多碳产物具有良好的选择性。 CO_2 的流速为10ml/min,多碳产物 C_2H_4 、 EtOH 、 $n\text{-PrOH}$ 的总单程转化率为24%。

[0110] 对实施例1制备的表面重构铜中空纤维进行结构表征和长期性能测试,如图1~4所示。

[0111] 图1为本发明实施例1中制备的铜中空纤维的外表面及部分横截面的SEM图。

[0112] 图2为本发明实施例1中制备的铜中空纤维在电化学氧化之后的外表面和部分横截面的SEM图。

[0113] 图3为本发明实施例1中制备的表面重构铜中空纤维的外表面和部分横截面的SEM图。

[0114] 实施例2

[0115] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法及应用。

[0116] 与实施例1中的不同在于:步骤S1中的原料为粒径100nm的球形铜粉末,以所述铸膜液的质量为基准计,球形铜粉的用量为43重量份,N-甲基-2-吡咯烷酮的用量为46重量份,聚醚酰亚胺的用量为11重量份。

[0117] 表面重构铜中空纤维的电导率为 $31000000\text{S}/\text{m}$ 。

[0118] 表面重构铜中空纤维的抗压强度为 1.0Mpa 。

[0119] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,得到 H_2 、 CO 、甲酸盐、 C_2H_4 、 EtOH 、 $n\text{-PrOH}$ 等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到79.7%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物 C_2H_4 、 EtOH 、 $n\text{-PrOH}$ 的总单程转化率为24%。

[0120] 实施例3

[0121] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法及应用。

[0122] 与实施例1中的不同在于:步骤S1中的原料为粒径500nm的球形铜粉末,以所述铸膜液的质量为基准计,球形铜粉的用量为48重量份,N-甲基-2-吡咯烷酮的用量为44重量份,聚醚酰亚胺的用量为8重量份。

[0123] 表面重构铜中空纤维的电导率为31000000S/m。

[0124] 表面重构铜中空纤维的抗压强度为0.8Mpa。

[0125] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原CO₂,得到H₂、CO、甲酸盐、C₂H₄、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到78.8%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物C₂H₄、EtOH、n-PrOH的总单程转化率为23%。

[0126] 实施例4

[0127] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法及应用。

[0128] 与实施例1中的不同在于:步骤S1中的原料为粒径1μm的球形铜粉末,以所述铸膜液的质量为基准计,球形铜粉的用量为52重量份,N-甲基-2-吡咯烷酮的用量为38重量份,聚醚酰亚胺的用量为10重量份。

[0129] 表面重构铜中空纤维的电导率为30000000S/m。

[0130] 表面重构铜中空纤维的抗压强度为0.8Mpa。

[0131] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原CO₂,得到H₂、CO、甲酸盐、C₂H₄、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到78.1%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物C₂H₄、EtOH、n-PrOH的总单程转化率为23%。

[0132] 实施例5

[0133] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法及应用。

[0134] 与实施例1中的不同在于:步骤S1中的原料为粒径100nm的球形铜粉末,以所述铸膜液的质量为基准计,球形铜粉的用量为43重量份,N-甲基-2-吡咯烷酮的用量为46重量份,聚醚酰亚胺的用量为11重量份。

[0135] 表面重构铜中空纤维的电导率为31000000S/m。

[0136] 表面重构铜中空纤维的抗压强度为0.9Mpa。

[0137] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原CO₂,得到H₂、CO、甲酸盐、C₂H₄、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到79.7%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物C₂H₄、EtOH、n-PrOH的总单程转化率为22%。

[0138] 实施例6

[0139] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法及应用。

[0140] 与实施例1中的不同在于:步骤S3中,中空纤维软体在氩气气氛中焙烧的温度为600℃。

[0141] 表面重构铜中空纤维的电导率为33000000S/m。

[0142] 表面重构铜中空纤维的抗压强度为1.1Mpa。

[0143] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原CO₂,得到H₂、CO、甲酸盐、C₂H₄、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到77.1%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物C₂H₄、EtOH、n-PrOH的总单程转化率为21%。

[0144] 实施例7

- [0145] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法及应用。
- [0146] 与实施例1中的不同在于:步骤S3中,中空纤维软体在氩气气氛中焙烧的温度为400℃。
- [0147] 表面重构铜中空纤维的电导率为31000000S/m。
- [0148] 表面重构铜中空纤维的抗压强度为1.0Mpa。
- [0149] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原CO₂,得到H₂、CO、甲酸盐、C₂H₄、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到76.8%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物C₂H₄、EtOH、n-PrOH的总单程转化率为21%。
- [0150] 实施例8
- [0151] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法及应用。
- [0152] 与实施例1中的不同在于:所述中空纤维生坯在空气氛围中焙烧的温度为700℃。
- [0153] 表面重构铜中空纤维的电导率为33000000S/m。
- [0154] 表面重构铜中空纤维的抗压强度为1.1Mpa。
- [0155] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原CO₂,得到H₂、CO、甲酸盐、C₂H₄、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到76.6%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物C₂H₄、EtOH、n-PrOH的总单程转化率为21%。
- [0156] 实施例9
- [0157] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法及应用。
- [0158] 与实施例1中的不同在于:步骤S5中,将氧化铜中空纤维前体在1mol/L NaBH₄溶液中浸泡1h;步骤S6中,于氢气氛围中加热至700℃焙烧2h,得到铜中空纤维。
- [0159] 表面重构铜中空纤维的电导率为32000000S/m。
- [0160] 表面重构铜中空纤维的抗压强度为1.1Mpa。
- [0161] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原CO₂,得到H₂、CO、甲酸盐、C₂H₄、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到76.8%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物C₂H₄、EtOH、n-PrOH的总单程转化率为20%。
- [0162] 实施例10
- [0163] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法及应用。
- [0164] 实施例1中的不同在于:步骤S7中,将铜中空纤维以20mA/cm²阳极氧化20min。
- [0165] 表面重构铜中空纤维的电导率为32000000S/m。
- [0166] 表面重构铜中空纤维的抗压强度为1.0Mpa。
- [0167] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原CO₂,得到H₂、CO、甲酸盐、C₂H₄、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到77.1%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物C₂H₄、EtOH、n-PrOH的总单程转化率为20%。
- [0168] 实施例11
- [0169] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法及应用。
- [0170] 与实施例1中的不同在于:步骤S7中,将铜中空纤维以50mA/cm²阳极氧化。
- [0171] 表面重构铜中空纤维的电导率为32000000S/m。
- [0172] 表面重构铜中空纤维的抗压强度为1.0Mpa。
- [0173] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原CO₂,得到H₂、CO、甲酸

盐、 C_2H_4 、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到77.4%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物 C_2H_4 、EtOH、n-PrOH的总单程转化率为20%。

[0174] 实施例12

[0175] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法及应用。

[0176] 与实施例1中的不同在于:步骤S7中,将铜中空纤维以 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 阴极还原60min。

[0177] 表面重构铜中空纤维的电导率为 $30000000\text{S}/\text{m}$ 。

[0178] 表面重构铜中空纤维的抗压强度为 0.8Mpa 。

[0179] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,得到 H_2 、CO、甲酸盐、 C_2H_4 、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到78.3%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物 C_2H_4 、EtOH、n-PrOH的总单程转化率为21%。

[0180] 实施例13

[0181] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法及应用。

[0182] 与实施例1中的不同在于:步骤S7中,将铜中空纤维以 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 阴极还原。

[0183] 表面重构铜中空纤维的电导率为 $29000000\text{S}/\text{m}$ 。

[0184] 表面重构铜中空纤维的抗压强度为 0.8Mpa 。

[0185] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,得到 H_2 、CO、甲酸盐、 C_2H_4 、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到78.0%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物 C_2H_4 、EtOH、n-PrOH的总单程转化率为21%。

[0186] 实施例14

[0187] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法及应用。

[0188] 与实施例1中的不同在于:步骤S7中,将铜中空纤维以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 阳极氧化10min,之后再以 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 阴极还原60min。

[0189] 表面重构铜中空纤维的电导率为 $30000000\text{S}/\text{m}$ 。

[0190] 表面重构铜中空纤维的抗压强度为 0.9Mpa 。

[0191] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,得到 H_2 、CO、甲酸盐、 C_2H_4 、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到77.7%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物 C_2H_4 、EtOH、n-PrOH的总单程转化率为20%。

[0192] 实施例15

[0193] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的应用。

[0194] 采用实施例1制备的表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,与实施例1的不同之处在于,施加电流密度为 $-2\text{A}/\text{cm}^2$ 。

[0195] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,得到 H_2 、CO、甲酸盐、 C_2H_4 、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到76.3%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物 C_2H_4 、EtOH、n-PrOH的总单程转化率为20%。

[0196] 实施例16

[0197] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的应用。

[0198] 采用实施例1制备的表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,与实施例1的不同之处在于,阴极液为 $0.5\text{mol}/\text{L}$ KHCO_3 ,阳极液为 $0.5\text{mol}/\text{L}$ KHCO_3 。

[0199] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,得到 H_2 、CO、甲酸

盐、 C_2H_4 、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到71.3%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物 C_2H_4 、EtOH、n-PrOH的总单程转化率为20%。

[0200] 实施例17

[0201] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的应用。

[0202] 采用实施例1制备的表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,与实施例1的不同之处在于,阴极液为3mol/L KCl溶液和0.05mol/L H_2SO_4 溶液,阳极液为0.05mol/L H_2SO_4 溶液。

[0203] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,得到 H_2 、CO、甲酸盐、 C_2H_4 、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到80.3%,对多碳产物具有良好的选择性, CO_2 的流速为2ml/min,多碳产物 C_2H_4 、EtOH、n-PrOH的总单程转化率为60%。

[0204] 实施例18

[0205] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法及应用。

[0206] 与实施例1中的不同在于:步骤S7中,铜中空纤维的电化学氧化、还原方法替换为:在1mol/L KOH溶液中,以10mV/s的扫速,在-2.5~-0.5V相对电位范围内(以Ag/AgCl为参比电极),循环伏安扫描100圈。

[0207] 表面重构铜中空纤维的电导率为31000000S/m。

[0208] 表面重构铜中空纤维的抗压强度为1.0Mpa。

[0209] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,得到 H_2 、CO、甲酸盐、 C_2H_4 、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到79.2%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物 C_2H_4 、EtOH、n-PrOH的总单程转化率为23%。

[0210] 实施例19

[0211] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法及应用。

[0212] 与实施例1中的不同在于:步骤S7中,铜中空纤维的电化学氧化、还原方法替换为:在1mol/L KOH溶液中,以20mV/s的扫速,在-2.5~-0.5V相对电位范围内(以Ag/AgCl为参比电极),循环伏安扫描200圈。

[0213] 表面重构铜中空纤维的电导率为30000000S/m。

[0214] 表面重构铜中空纤维的抗压强度为0.8Mpa。

[0215] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,得到 H_2 、CO、甲酸盐、 C_2H_4 、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到78.3%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物 C_2H_4 、EtOH、n-PrOH的总单程转化率为21%。

[0216] 实施例20

[0217] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法及应用。

[0218] 与实施例1中的不同在于:步骤S7中,铜中空纤维的电化学氧化、还原方法替换为:在1mol/L KOH溶液中,以10mV/s的扫速,在-2.5~-0.5V相对电位范围内(以Ag/AgCl为参比电极),循环伏安扫描50圈。

[0219] 表面重构铜中空纤维的电导率为32000000S/m。

[0220] 表面重构铜中空纤维的抗压强度为1.0Mpa。

[0221] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,得到 H_2 、CO、甲酸盐、 C_2H_4 、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到78.3%,对多碳产物具有

良好的选择性,多碳产物 C_2H_4 、 $EtOH$ 、 $n-PrOH$ 的总单程转化率为21%。

[0222] 实施例21

[0223] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的应用。

[0224] 采用实施例18制备的表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,与实施例18的不同之处在于,施加电流为 $-2A/cm^2$ 。

[0225] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,得到 H_2 、 CO 、甲酸盐、 C_2H_4 、 $EtOH$ 、 $n-PrOH$ 等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到78.2%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物 C_2H_4 、 $EtOH$ 、 $n-PrOH$ 的总单程转化率为20%。

[0226] 实施例22

[0227] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的应用。

[0228] 经对实验结果分析,采用实施例18制备的表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,与实施例18的不同之处在于,阴极液为 $1mol/L$ $KHCO_3$ 溶液,阳极液为 $1mol/L$ $KHCO_3$ 溶液。

[0229] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,得到 H_2 、 CO 、甲酸盐、 C_2H_4 、 $EtOH$ 、 $n-PrOH$ 等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到77.1%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物 C_2H_4 、 $EtOH$ 、 $n-PrOH$ 的总单程转化率为17%。

[0230] 实施例23

[0231] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的应用。

[0232] 采用实施例18制备的表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,与实施例18的不同之处在于,阴极液为 $3mol/L$ KCl 溶液和 $0.05mol/L$ H_2SO_4 溶液,阳极液为 $0.05mol/L$ H_2SO_4 溶液。

[0233] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,得到 H_2 、 CO 、甲酸盐、 C_2H_4 、 $EtOH$ 、 $n-PrOH$ 等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到77.1%,对多碳产物具有良好的选择性, CO_2 的流速为 $2ml/min$,多碳产物 C_2H_4 、 $EtOH$ 、 $n-PrOH$ 的总单程转化率为55%。

[0234] 实施例24

[0235] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的应用。

[0236] 采用实施例18制备的表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,与实施例18的不同之处在于,阳极液为 $3mol/L$ $KHCO_3$ 溶液。

[0237] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原 CO_2 ,得到 H_2 、 CO 、甲酸盐、 C_2H_4 、 $EtOH$ 、 $n-PrOH$ 等产物,多碳产物的总法拉第电流效率达到79.3%,对多碳产物具有良好的选择性,多碳产物 C_2H_4 、 $EtOH$ 、 $n-PrOH$ 的总单程转化率为21%。

[0238] 对比例1

[0239] 本对比例为实施例1的对比例,与实施例1的不同之处在于,没有步骤S7。

[0240] 经对实验结果分析,铜中空纤维电极使用恒电流法还原 CO_2 ,得到 H_2 、 CO 、甲酸盐、 C_2H_4 、 $EtOH$ 、 $n-PrOH$ 等产物,对多碳产物(C_2H_4 、 $EtOH$ 、 $n-PrOH$)的总法拉第电流效率为62.8%,对多碳产物(C_2H_4 、 $EtOH$ 、 $n-PrOH$)的总单程转化率为16%。

[0241] 对比例1制备的铜中空纤维电极,表面光滑,铜中空纤维电极的外表面没有进行结构重构,对多碳产物的总法拉第电流效率远低于实施例1。

[0242] 对比例2

[0243] 本对比例为实施例1的对比例,与实施例1的不同之处在于,步骤S4中,所述中空纤维生坯在空气氛围中加热至1100℃焙烧8h,步骤S6中,在氢气氛围中加热至800℃焙烧7h。

[0244] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原CO₂,得到H₂、CO、甲酸盐、C₂H₄、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物(C₂H₄、EtOH、n-PrOH)的总法拉第电流效率为69.2%,对多碳产物(C₂H₄、EtOH、n-PrOH)的总单程转化率为17%。

[0245] 对比例3

[0246] 本对比例为实施例1的对比例,与实施例1的不同之处在于,步骤S3中,加热至900℃焙烧5h;步骤S4中,加热至1100℃焙烧2h;步骤S6中,加热至800℃焙烧6h。

[0247] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原CO₂,得到H₂、CO、甲酸盐、C₂H₄、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物(C₂H₄、EtOH、n-PrOH)的总法拉第电流效率为64.3%,对多碳产物(C₂H₄、EtOH、n-PrOH)的总单程转化率为16%。

[0248] 对比例4

[0249] 本对比例为实施例1的对比例,与实施例1的不同之处在于,步骤S4中,加热至1100℃焙烧2h;步骤S5中,在3mol/L NaBH₄溶液中浸泡8h;步骤S6中,加热至800℃焙烧6h。

[0250] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原CO₂,得到H₂、CO、甲酸盐、C₂H₄、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物(C₂H₄、EtOH、n-PrOH)的总法拉第电流效率为69.9%,对多碳产物(C₂H₄、EtOH、n-PrOH)的总单程转化率为17%。

[0251] 对比例5

[0252] 本对比例为实施例1的对比例,与实施例1的不同之处在于,没有步骤S5。

[0253] 经对实验结果分析,表面重构铜中空纤维使用恒电流法还原CO₂,得到H₂、CO、甲酸盐、C₂H₄、EtOH、n-PrOH等产物,多碳产物(C₂H₄、EtOH、n-PrOH)的总法拉第电流效率为58.4%,对多碳产物(C₂H₄、EtOH、n-PrOH)的总单程转化率为15%。

[0254] 实施例25

[0255] 本实施例提供一种表面重构铜中空纤维的制备方法和长期性能测试。

[0256] 制备方法与实施例1中的不同在于:没有步骤S5。

[0257] 表面重构铜中空纤维的电导率为29000000S/m。

[0258] 表面重构铜中空纤维的抗压强度为0.8Mpa。

[0259] 采用本实施例制备的表面重构铜中空纤维进行CO₂电化学还原的长期性能测试。在表面重构铜中空纤维上施加-2A/cm²的固定电流密度,CO₂流速为20mL/min。阴极液为3.0mol/LKHCO₃溶液,阳极液为3.0mol/L KHCO₃溶液,阴极液和阳极液使用蠕动泵循环流动,流速均为20mL/min,对电极为铂丝。在整个长期性能测试中,用在线气相色谱法(气相色谱仪型号GC-2014,Shimadzu)测量阴极室的排气,定量测定各气体产物,液相产物用核磁(核磁型号为Bruker)定量测定,计算多碳化合物(C₂H₄、EtOH、n-PrOH)的总法拉第效率。测试结果如图4所示。

[0260] 如图4所示,可以看出,持续使用120h后,阴离子特性吸附铜中空纤维电极的性能几乎无衰减,稳定性好,使用寿命可以长达120h,相比于现有技术中的中空纤维电极的使用寿命一般为30h,本申请中阴离子特性吸附铜中空纤维电极大大延长了使用寿命。

[0261] 采用本实施例制备的表面重构铜中空纤维进行CO₂电化学还原的重复性测试,重复测试4次,测试结果见表5。

[0262] 从表5可以看出,本实施例制备的表面重构铜中空纤维进行CO₂电化学还原的重复性测试结果符合规定。

[0263] 上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效,而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下,对上述实施例进行修饰或改变。因此,举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变,仍应由本发明的权利要求所涵盖。

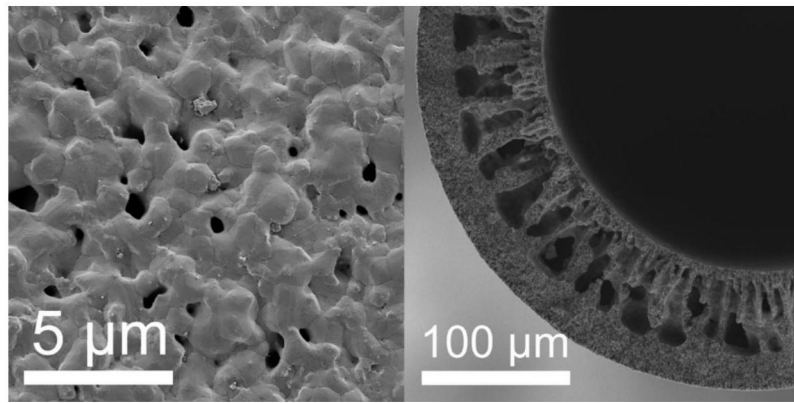


图1

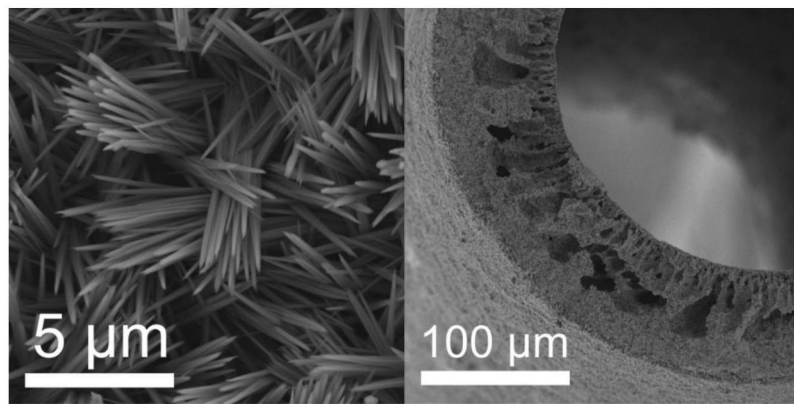


图2

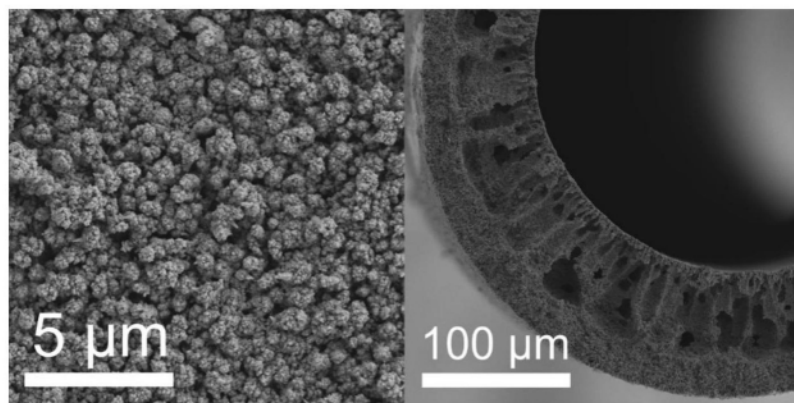


图3

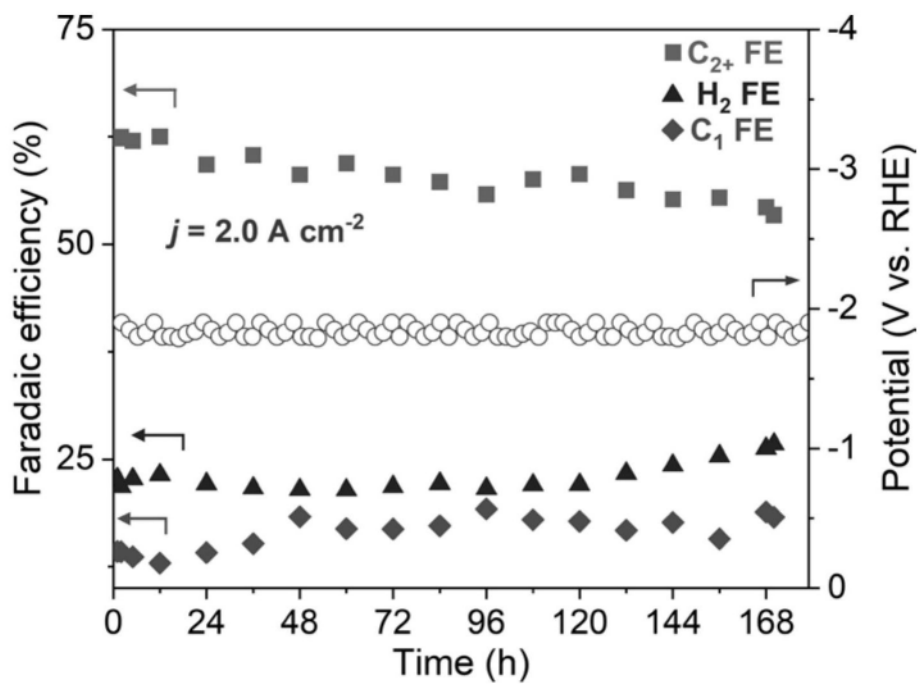


图4

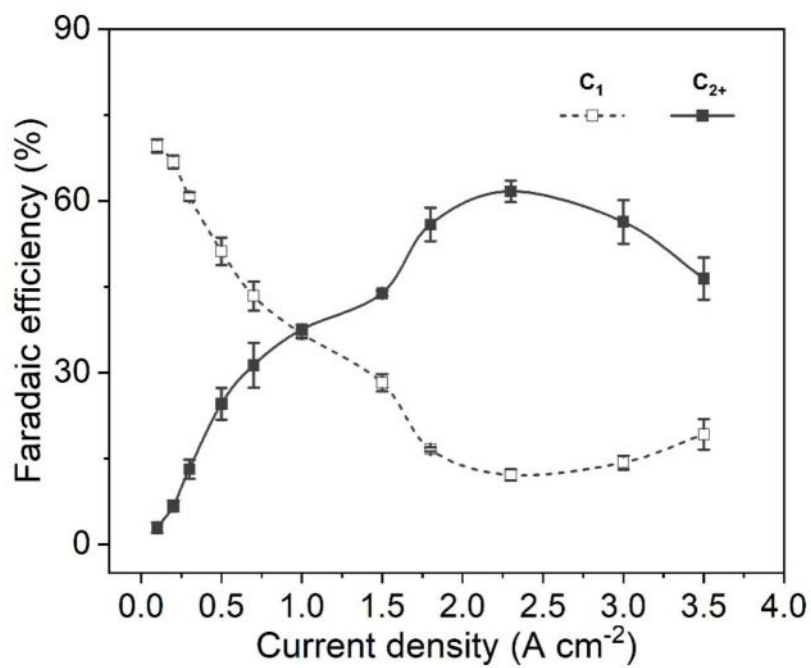


图5