



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107849714 A

(43)申请公布日 2018.03.27

(21)申请号 201680042291.8

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(22)申请日 2016.05.19

11105

代理人 任丽荣 侯宇

(30)优先权数据

102015209509.6 2015.05.22 DE

(51)Int.Cl.

G25B 15/08(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

G25B 9/08(2006.01)

2018.01.18

G25B 1/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

G25B 3/04(2006.01)

PCT/EP2016/061177 2016.05.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/188829 DE 2016.12.01

(71)申请人 西门子公司

地址 德国慕尼黑

(72)发明人 R.克劳斯 S.纽鲍尔 C.雷勒

G.施密德 E.沃尔科瓦

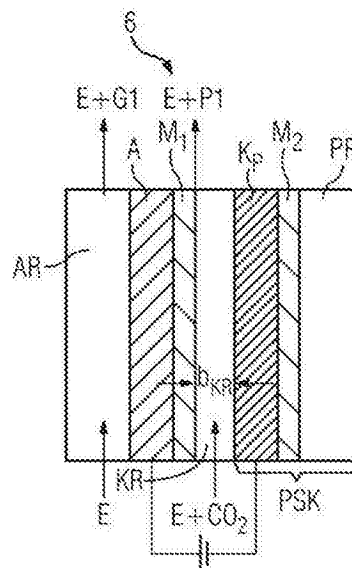
权利要求书2页 说明书10页 附图8页

(54)发明名称

具有质子供体单元的用于电化学利用二氧化碳的电解系统和还原方法

(57)摘要

描述了一种电解系统(6...9),例如电解池,其具有阳极(A)、阴极(K)和用于分离阳极电解质侧和阴极电解质侧的膜(M1)、以及例如具有酸储库的质子供体单元。通过所述质子供体单元可在所述系统(6...9)中实现局部pH值降低,这种局部pH值降低促进了物理溶解的二氧化碳(CO2)在反应界面处的形成,从而明显提高了物质转化。



1. 用于二氧化碳利用的电解系统,其包括电解池(6...9),所述电解池具有在阳极室(AR)中的阳极(A)、在阴极室(KR)中的阴极(K)和至少一个膜(M₁),其中阴极室(KR)具有用于二氧化碳(CO₂)的第一入口并且被设计成使进入的二氧化碳(CO₂)与阴极(K)接触,其特征在于,所述电解系统包括质子供体单元,并且阴极室(KR)通过用于质子(H⁺)的第二入口与所述质子供体单元连接,所述用于质子(H⁺)的第二入口被设计成使进入阴极室(KR)中的质子(H⁺)与阴极(K)接触。

2. 根据权利要求1所述的电解系统,其中所述质子供体单元包括质子储库(PR)和质子可渗透膜(M₂),所述质子可渗透膜(M₂)作为用于质子(H⁺)到阴极室(KR)的第二入口起作用。

3. 根据前述权利要求之一所述的电解系统,其中质子储库(PR)为酸储库,其特别地具有布朗斯台德酸(HX)。

4. 根据权利要求2或3之一所述的电解系统,其中质子可渗透膜(M₂)具有磺化聚四氟乙烯。

5. 根据前述权利要求之一所述的电解系统,其中阴极室(KR)具有阴极电解质-二氧化碳混合物,其中所述阴极电解质包括碳酸根阴离子(CO₃²⁻)和/或碳酸氢根阴离子(HCO₃⁻)和/或碳酸二氢根(H₂CO₃)。

6. 根据前述权利要求之一所述的电解系统,其中阳极室(AR)作为质子储库(PR)起作用。

7. 根据前述权利要求之一所述的电解系统,其具有第一和第二膜(M₁,M₂),其中第一膜(M₁)布置在阳极(A)和阴极(K)之间,第二膜(M₂)布置在阴极(K)和质子储库(P)之间并且至少第二膜(M₂)是质子可渗透的。

8. 根据前述权利要求之一所述的电解系统,其中阴极室(KR)被设计为阴极电解质间隙(KS),所述阴极电解质间隙(KS)沿阴极(K)延伸并且其垂直于阴极表面伸展部的尺寸为最大5mm。

9. 根据前述权利要求之一所述的电解系统,其中阴极室(KR)被设计为分隔阴极(K)和膜(M₁,M₂)的阴极电解质间隙(KS),其中阴极(K)和膜(M₁)以相对于彼此最大5mm的距离布置。

10. 根据前述权利要求之一所述的电解系统,其中阴极室(KR)包括两个阴极电解质间隙(KS),这两个阴极电解质间隙(KS)布置在阴极(K)的两侧上,并且分别由膜(M₁,M₂)限定边界,其中阴极(K)和膜(M₁,M₂)各自独立地以相对于彼此最大5mm的距离布置。

11. 根据前述权利要求1至8之一所述的电解系统,其具有质子供体阴极(PSK),该质子供体阴极(PSK)包括质子供体单元和集成在所述质子供体单元中的质子可渗透的阴极(KP)。

12. 借助根据前述权利要求之一所述的电解系统进行二氧化碳利用的还原方法,其中将阴极电解质-二氧化碳混合物引入阴极室(KR)并与阴极(K)接触,以及其中在阴极室(KR)中通过提供额外的质子(H⁺)来进行阴极电解质-二氧化碳混合物的局部pH值降低。

13. 根据权利要求12的还原方法,其中所述阴极电解质-二氧化碳混合物的局部pH值降低在阴极电解质-二氧化碳混合物与阴极(K)的液-固相界面处通过如下方式进行:在阴极电解质-二氧化碳混合物与阴极(K)的液-固相界面处通过质子可渗透膜(M)或通过质子可

渗透阴极 (K) 提供额外的质子。

14. 根据权利要求12或13的还原方法,其中质子(H^+)取自质子储库(PR)、特别地酸储库,所述质子储库特别地具有布朗斯台德酸(HX),例如硫酸(H_2SO_4)、磷酸(H_3PO_4)或硝酸(HNO_3)、盐酸(HCl)或有机酸如乙酸和甲酸。

15. 根据前述权利要求12至14之一所述还原方法,其中所述阴极电解质具有碳酸根阴离子(CO_3^{2-})和/或碳酸氢根阴离子(HCO_3^-)。

具有质子供体单元的用于电化学利用二氧化碳的电解系统和还原方法

[0001] 本发明涉及用于电化学利用二氧化碳的还原方法和电解系统。二氧化碳被引入电解池并在阴极处还原。

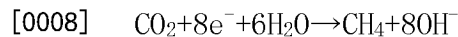
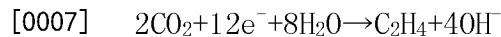
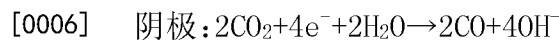
现有技术

[0002] 目前世界能源需求的约80%通过化石燃料的燃烧来满足,其燃烧过程导致全球每年向大气中排放约340亿吨的二氧化碳。大部分二氧化碳通过这种向大气中的排放来处置,这例如在褐煤发电厂的情况下每天可达5万吨。二氧化碳属于所谓的温室气体,其对大气和气候的负面影响是被讨论的问题。由于二氧化碳在热力学上处于非常低的位置,因此其难以被还原成可再利用率的产品,这使得二氧化碳的实际再利用迄今仍停留在理论上或学术界中。

[0003] 天然的二氧化碳降解例如通过光合作用进行。在此,二氧化碳在随时间变化地且在分子水平上随空间变化地被分为很多子步骤的过程中转化成碳水化合物。因此,该过程是不易大规模(工业规模)适用的。用大规模的光催化对天然光合作用过程的复制迄今为止不够有效。

[0004] 另一个选择是二氧化碳的电化学还原。二氧化碳的电化学还原的系统研究仍然是一个相对较新的发展领域。只是在几年前才开始努力开发能够还原可接受的二氧化碳量的电化学系统。实验室规模的研究表明,优选使用金属作为用于电解二氧化碳的催化剂。由Y.Hori的文献“Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes”,发表于:C.Vayenas等人(编辑),Modern Aspects of Electrochemistry,Springer,New York,2008,第89-189页,可得知不同金属阴极上的法拉第效率,参见表1。如果二氧化碳例如在银、金、锌、钨和镓阴极上几乎全部还原成一氧化碳,则在铜阴极上形成大量的烃作为反应产物。

[0005] 因此,例如在银阴极上主要产生一氧化碳和少量的氢。阳极和阴极上的反应可以用以下反应式表示:



[0010] 或者,备选地,如果存在含氯电解质,则:



[0012] 在经济上特别令人感兴趣的例如是电化学制备一氧化碳、甲烷或乙烯。在此,它们比二氧化碳在能量上价值更高的产品。

[0013]

电极	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	CO	HCOO ⁻	H ₂	总共
Cu	33.3	25.5	5.7	3.0	1.3	9.4	20.5	103.5
Au	0.0	0.0	0.0	0.0	97.1	0.7	10.2	98.0
Ag	0.0	0.0	0.0	0.0	81.5	0.8	12.4	94.5
Zn	0.0	0.0	0.0	0.0	79.4	5.1	9.9	95.4
Pd	2.9	0.0	0.0	0.0	28.3	2.8	26.2	60.2
Ga	0.0	0.0	0.0	0.0	23.2	0.0	79.0	102.0
Pb	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	97.4	5.0	102.4
Hg	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.5	0.0	99.5
In	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	94.9	3.3	100.3
Sn	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	88.4	4.6	100.1
Cd	1.3	0.0	0.0	0.0	13.9	78.4	9.4	103.0
Tl	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	95.1	6.2	101.3
Ni	1.0	0.1	0.0	0.0	0.0	1.4	88.9	92.4
Fe	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	94.8	94.8
Pt	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	95.7	95.8
Ti	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.7	99.7

[0014] 表1:

[0015] 该表中给出了在二氧化碳还原时在各种金属电极上生成的产物的法拉第效率 [%]。所给出的值适用的情形是0.1M碳酸氢钾溶液作为电解质并且电流密度低于10mA/cm²。

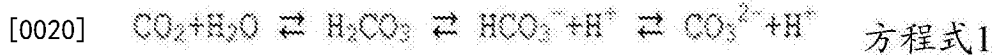
[0016] 在将二氧化碳以电化学的方式物质转化为更高能量的产物时,电流密度的增加以及因此物质转化(物质转化率)的增加是令人感兴趣的。确保高电流密度或者甚至进一步提高电流密度并不容易,因为在迄今已知的方法和所使用的电解系统中,必须考虑宏观动力学效应,例如在紧邻电解质与电极的固液界面处的物质传输限制。二氧化碳在催化活性的阴极表面处被还原。

[0017] 迄今为止,物质传输限制的问题已通过使用气体扩散电极来解决,其可起到工艺强化作用并且实际上使现有的电化学方法完全已经在经济上可行且具有竞争力。除此之外,至今没有另外的物质转化增加。

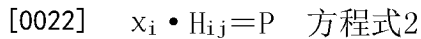
[0018] 适用于二氧化碳电化学还原的电解池通常由阳极室和阴极室组成。图2到4中,以示意性图示示出了电池布置(Zellanordnungen)的实施例。例如在图3中示出了具有气体扩散电极的结构。在电解池的这种实施方式中,二氧化碳穿过多孔阴极直接从阴极表面被引入阴极室中。

[0019] 现有的二氧化碳还原方法仅考虑物理溶解或气态形式的二氧化碳在反应室中的转化。已知的用于二氧化碳还原的解决方案中没有一种考虑电解系统中化学结合(键合)的二氧化碳含量:存在于电解系统中的二氧化碳的总摩尔量由化学组分和物理组分组成。二

氧化碳在电解质中是以化学结合还是物理溶解的形式存在取决于各种因素,例如pH值、温度、电解质浓度或二氧化碳的分压。两种二氧化碳组分都参与平衡关系。在碳酸盐或碳酸氢盐水溶液中的二氧化碳体系中,这种平衡关系可通过以下的化学方程来描述:



[0021] 作为碳酸(H_2CO_3)或作为碳酸根(CO_3^{2-}),例如作为碳酸钾或碳酸氢钾,如在用于钾肥洗涤的系统中发生的那样,二氧化碳以化学结合的形式存在。但二氧化碳也可以气态或物理溶解的形式存在。物理溶解过程也会进行,直到建立溶解平衡,这在亨利定律的假设下同样地取决于温度、浓度和压力:



[0023] 在此, x_i 代表摩尔量且小于0.01。 P 代表压力且小于2巴。 H_{ij} 代表亨利常数。

[0024] 例如在Y.Hori的出版物“CO₂-reduction, catalyzed by metal electrodes”,发表于Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications, W.Vielstich等人(编辑), John Wiley&Sons, Ltd., 2010, 第2页和图1中,已经表明,完全地以物理方式溶解的二氧化碳适合于电化学转化。如果希望根据亨利定律增加这种以物理方式溶解的二氧化碳,例如通过提高的二氧化碳分压 P ,则这根据化学平衡反应方程式1会导致这样的结果:大比例地反应生成碳酸根或碳酸氢根并因此溶液中实际的二氧化碳浓度再次降低。

[0025] 尽管溶解的二氧化碳含量增加,但随着不断增加的物质转化,直接在电极表面处存在由阴极室到阴极界面的物质传输引起的限制。在这种情况下,作为二氧化碳还原的竞争过程,不期望的氢气产生也会在反应表面处增加。在阴极表面形成氢气又不可避免地导致非常不利的产物选择性的下降。

[0026] 在图1中,为了明晰对浓度和pH值参数的依赖性,示出了0.05摩尔二氧化碳溶液的海格图(Hägg-Diagramm)的实施例。在中等pH值范围内,二氧化碳及其盐同时存在。虽然二氧化碳(CO_2)在强碱性的范围内优先以碳酸根(CO_3^{2-})的形式存在,在中等pH值范围内优先以碳酸氢根(HCO_3^-)的形式存在,但在低pH值下、在酸性介质中碳酸氢根离子以二氧化碳的形式从溶液中排出。根据海格图或方程式1和2,尽管在0.1mol/l至远高于1mol/l直至相应的盐的溶解度极限的范围内的碳酸氢根浓度,含碳酸氢根的电解质中的二氧化碳浓度可为非常低的。

[0027] 依据该图示也可再次明晰,取决于pH值和浓度,高比例的二氧化碳以化学结合的形式存在并因此不能用于电化学利用。

[0028] 因此,在技术上有必要提出一种改进的电化学利用二氧化碳的解决方案,其避免由现有技术已知的缺点。更具体地,所提出的解决方案是能够特别有效地转化二氧化碳。本发明的目的是提供一种用于二氧化碳利用的改进的还原方法和电解系统。

[0029] 本发明基于的这些目的通过根据权利要求1的电解系统和根据权利要求12的还原方法得以实现。本发明的有利设计是从属权利要求的主题。

发明内容

[0030] 本发明的用于二氧化碳利用的电解系统包括电解池,其具有在阳极室中的阳极、

在阴极室中的阴极和至少一个膜,其中阴极室具有用于二氧化碳的第一入口(进料口,Zugang)并且被设计成使进入的二氧化碳与阴极接触。膜在此处被理解为意指机械分离层,例如隔膜,其至少使在阳极室和阴极室中形成的电解产物彼此分离。这也可被称为分离膜或分离层。由于电解产物也可作为气态物质,因而优选地使用具有10毫巴或更高的高起泡点(Bubble-Point)的膜。所谓的起泡点在此为所使用的膜的限定变量,其描述了自怎样的在膜的两侧之间的压力差 ΔP 起气体流开始穿过该膜。

[0031] 可通过用于二氧化碳的第一入口将化学结合形式的二氧化碳,例如电解质中的碳酸根或碳酸氢根引入阴极室中,或者可通过所述第一入口将与电解质分离的二氧化碳气体或物理溶解于电解质中的二氧化碳引入阴极室中。更具体地,入口是电解质和反应物入口。即使二氧化碳以气态或溶解形式进入阴极室,其一部分也根据上述平衡反应与电解质中包含的物质形成化合物,特别地当pH值为碱性时。

[0032] 电解系统另外具有质子供体单元,并且阴极室通过用于质子的第二入口与质子供体单元连接。用于质子的第二入口被设计成使得质子在阴极室中与阴极表面接触。质子供体单元在此定义为提供实际上游离的质子,即氢阳离子。对于本发明的质子供体单元而言,氢(H_2)或其它氢化合物不是质子。

[0033] 借助于质子供体单元,在电解系统中可实现局部pH值降低,这促进了在阴极的反应界面处的物理溶解的二氧化碳的形成,并由此明显地提高了物质转化。

[0034] 通常,电解系统包括具有质子储库和质子可渗透膜的质子供体单元。质子可渗透膜在此作为用于质子到阴极室的第二入口起作用。质子储库提供连续补充质子的优点,而质子可渗透膜用于确保向阴极室中的纯离子流或质子流并同时保留(截留)其它分子、液体或气体。质子可渗透膜优选地具有磺化聚四氟乙烯。备选地,可使用阳离子交换膜作为质子可渗透膜。

[0035] 在本发明的一个实施方案中,电解系统具有酸储库作为质子储库,其特别地包含布朗斯台德酸。布朗斯台德酸例如硫酸、磷酸、硝酸、盐酸或各种有机酸例如乙酸或甲酸。根据布朗斯台德的酸的定义将酸描述为所谓的质子供体,即可释放质子(也就是说,带正电荷的氢离子)的粒子。根据pKs的定义或按照方程式1,优选地使用如下的布朗斯台德酸,其pKs值相应地小于碳酸根、碳酸氢根或碳酸二氢根的水溶液的pKs值。在这种情况下,小于(更小)意味着酸更强。

[0036] 酸储库的优点在于,它提供了不依赖额外外部能量输入的、相对连续的质子源。

[0037] 在本发明的另一个实施方案中,电解系统具有含磺化聚四氟乙烯的第二质子可渗透膜。优选地使用Nafion膜作为质子可渗透膜。

[0038] 该膜可例如以多层或多孔的形式实施。作为第一膜,即分隔膜,同样可使用质子可渗透膜,如质子供体单元中的那些。

[0039] 典型地,电解系统的阴极室包括阴极电解质-二氧化碳混合物,其中阴极电解质具有碳酸根和/或碳酸氢根阴离子。另外,电解系统的阴极室中的阴极电解质特别地具有碱金属离子和/或铵离子(NH_4^+)。碱金属是指元素周期表中第一主族中的化学元素:锂、钠、钾、铷、铯和钫。含碳酸根和/或碳酸氢根的电解质具有如下的优点,即具有化学结合的二氧化碳。备选地或另外地,二氧化碳可以溶解或气体形式引入阴极室中。阴极室中的阴极电解质的pH值优选地为在4至14之间的值。

[0040] 在本发明的另一个有利的实施方案中,电解系统包括用作质子储库的阳极室。在此,例如,可使用这样的电解系统,在该电解系统中单个的质子可渗透膜同时实现了阴极室和阳极室的分离功能以及使质子进入阴极室的功能。备选地,作为质子储库发挥功能的阳极室通过膜和多孔阳极与阴极室连接。另外的备选方案将从以下的具有两个、例如还相连的质子储库的实施方案中获得。质子储库的连接在此不是绝对必要的,因为质子也可在阳极再次产生,这取决于电解质浓度。对于二氧化碳的释放,浓度必须相应地高。

[0041] 在本发明的优选的实施方案中,电解系统具有第一膜和第二膜,其中第一膜布置在阳极和阴极之间作为分隔膜,第二膜布置在阴极和质子储库之间,并且至少该第二膜是质子可渗透的。电解系统的这种布置是有利的,因为质子储库通过质子可渗透膜与阴极的连接确保了质子被直接供应到阴极的反应表面上。为此,阴极优选地为多孔形式,并与连接在质子储库上的质子可渗透膜直接地面状接触。在这种设置中,例如,阳极电解质、阴极电解质、和质子源如酸或酸混合物可以彼此分开选择并且优选地相互匹配。

[0042] 在本发明的另一个有利的实施方案中,电解系统的阴极室设计为阴极电解质间隙(Katholytspalt),其沿着阴极延伸并且在其宽度方面,即其与阴极表面伸展部垂直的尺寸为最大5毫米。因此,阴极电解质间隙理解为意指在阴极和膜之间薄的、面状延伸的空腔。膜在此限定阴极电解质间隙边界,例如相对于质子储库或相对于阳极室或阳极。在间隙宽度大于5mm的情况下,所描述的pH值梯度在阴极室中再次起到不可忽略的作用。

[0043] 优选地,电解系统中的阴极室作为将阴极和质子可渗透膜或阴极和第一膜分隔开的阴极电解质间隙来实施,并且它们各自以彼此不超过5mm的距离布置。

[0044] 在所描述的电解系统的进一步发展的实施方案中,阴极室还可包括两个阴极电解质间隙,其布置在阴极的两侧上并且各自都由膜限定边界,其中阴极和膜各自以彼此不超过5毫米的距离布置。如此可在阴极的两侧产生电解产物。这些实施方案的优点是可使用实心阴极,即例如阴极片,因而阴极不是多孔形式的。这种实心阴极优选地具有纳米结构化的表面。在具有实心阴极的实施方案的情况下,两个膜都是质子可渗透的形式,以相应地确保质子进入。

[0045] 因此,本发明的特别合适的实施方案的特征在于,质子传导膜与阴极之间的小的距离,或者在集成式质子供体阴极的情况下在分隔膜与阴极之间的小的距离:该距离通常在0和5mm之间、优选地在0.1和2mm之间。0mm的距离对应于聚合物电解质膜-(半)电池。

[0046] 在本发明的一个备选的实施方案中,电解系统包括质子供体阴极,其包括质子供体单元和集成在其中的质子可渗透阴极。在这种情况下,阴极是多孔的,即例如以穿孔片状电极、筛电极、栅格状电极、网状电极或织物电极的形式,或者如气体扩散电极,由压制的纳米至微米颗粒组成,任选地具有另外的膜层。在此,质子可渗透阴极优选地直接与质子可渗透膜连接(结合),例如施加在质子可渗透膜上,反之亦然,并由此形成用于质子到阴极室中的第二入口的一部分。在这种配置中,质子从质子储库经由(遍及)整个阴极区域进入阴极室,即正好在阴极室中在它们将二氧化碳从阴极电解质中释放出来的位置处、在阴极表面和阴极电解质之间的相界面处进入阴极室。根据其功能和布置,该变型被称为质子供体阴极。

[0047] 一方面,质子供体单元的质子供给膜因此可紧邻阴极布置;另一方面,阴极可与质子供给膜一起集成到质子供体单元中。

[0048] 在本发明的借助根据所述实施方案之一所述的电解系统进行二氧化碳利用的还原方法中,将阴极电解质-二氧化碳混合物引入阴极室中并与阴极接触,在阴极室中通过提供额外的质子来实现阴极电解质-二氧化碳混合物的局部pH值降低。在这种情况下,额外的质子用于产生可还原的、物理溶解或气体形式的、但不再是化学结合的二氧化碳,其中该二氧化碳的产生或释放直接在阴极反应界面处实现。这种局部二氧化碳浓度增加明显地提高了其转化率。

[0049] 在本发明的优选的实施方案中,在还原方法中,阴极电解质-二氧化碳混合物的局部pH值降低在阴极电解质-二氧化碳混合物与阴极的液-固相界面处通过如下方式进行:将额外的质子经由质子可渗透膜或经由质子可渗透阴极提供在阴极电解质-二氧化碳混合物与阴极的液-固相界面处。由此导致在相界面区域中由存在于电解质中的碳酸氢根或碳酸根阴离子原位产生二氧化碳。

[0050] 在本发明的另一个优选的实施方案中,在还原方法中,从质子储库、特别地酸储库提取质子,所述储库特别地具有布朗斯台德酸,例如硫酸,磷酸或硝酸、盐酸或有机酸如乙酸和甲酸。

[0051] 在还原方法的另一个有利的变型中,阴极电解质具有碳酸根和/或碳酸氢根阴离子和/或碳酸二氢根。另外,阴极电解质优选地具有碱金属离子和/或铵离子。备选地或另外地,阴极电解质具有硫酸根和/或硫酸氢根离子、磷酸根、磷酸氢根和/或磷酸二氢根离子。

[0052] 优选地,阴极电解质的pH值在4至14的范围内。

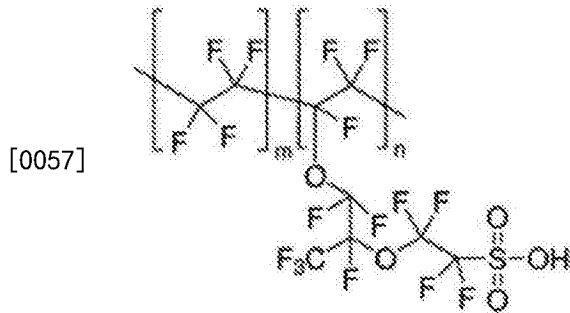
[0053] 在该实施例中,将导电多孔催化剂阴极集成到质子供体单元中,使得质子通过质子传导膜并且之后直接穿过阴极本身被引入到阴极室中,质子传导膜可例如被酸反向冲洗。在此,酸强度优选地调整为使得从阴极电解质排出的二氧化碳正好如在给定的电流密度下可在阴极处被还原的一样多。这具有特别的优点,由此可确保所形成的产物或产物混合物的二氧化碳非常低。

[0054] 阴极本身优选地具有高的表面积。在聚合物电解质膜(PEM)构造的情况下,阴极本身为多孔形式的,这同样意味着反应性表面积的增加或最大化。优选地使用RVC电极(网状玻璃碳电极)作为阴极。这具有如下的优点,即对于电解质本身也是可渗透的并且与气体扩散电极相反不具有疏水性成分。这也是如图4中所示的使用电解池的本发明优选实施方案的实例。在另一个优选的实施方案中,使用银气体扩散电极作为阴极。在此重要的是,这也可在碳含量为零的情况下实施。所使用的银气体扩散电极包括例如银(Ag)、氧化银(Ag₂O)和聚四氟乙烯(PTFE,例如特富龙)。

[0055] 所描述的本发明因此能够将化学结合在碳酸根和碳酸氢根中的二氧化碳成分转变成物理溶解的二氧化碳或二氧化碳气体,其构成电化学二氧化碳还原所需的起始组分。由此,描述了如下方法和系统,其能以 $\gg 100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度实现高的二氧化碳转化率,而不需要具有单独的气体供应的电极作为阴极。在本发明的一个实施方案中,可引入迄今为止使用的气体扩散电极作为附加组件。质子供体单元的质子传导膜和阴极电解质之间的相界面层或阴极表面和阴极电解质之间的相界面层本身就充当二氧化碳源。在该相界面层中,由于迁移的质子而出现局部pH值变化。然后以这样的方式影响平衡反应1,使得通过酸性介质中的碳酸根分解而在膜表面或阴极表面产生精细分布(细碎)的二氧化碳气泡。根据该实施方案,局部酸性pH值也通过质子传导膜的布朗斯台德酸性表面或通过存在于阴极表

面处的酸性磺酸基团来确定。磺酸基团来自膜中的磺化聚四氟乙烯。所述膜包含例如 Nafion, 即另外含有直接键合的磺酸基的特富龙。在水中, 这种聚合物溶胀成为一种“固体”硫酸。然后从磺酸基到磺酸基以一种跳跃式传输的方式进行阳离子传导(引导)。质子可特别有效地被引导、贯通(tunneln)或跳跃穿过 Nafion。二价阳离子更容易牢固地保持(被截留), 不会再传输。因此, 也被称为聚合物离子交换剂。

[0056] 磺化聚四氟乙烯的结构式的实例为:



[0058] 气态二氧化碳形成的原因归因于借助存在的碳酸根或碳酸氢根离子来实现的穿过(durchtretend)的水合氢离子的中和。强酸性电解质如强酸性阳极电解质可另外地增强这种作用: 在阳极室作为质子储库的实例中, 从阳极侧产生对膜的升高的质子压力(Protonendruck)并且增大阴极室中的浓度梯度。在该实例中, 阳极电解质可如所述的那样包括布朗斯台德酸例如硫酸、磷酸或硝酸。

[0059] 在阴极电解质中, 优选地使用碱金属离子或铵离子或碳酸氢根或碳酸根。在二氧化碳还原的过程中, 阴极电解质的起始组成, 特别地其碳酸氢根或碳酸根浓度可通过二氧化碳的引入或溶解来重新形成。这种操作例如可如所描述的那样通过另外使用气体扩散电极来实现。

[0060] 因此, 已经提出了用于二氧化碳还原的装置中的质子供体阴极, 其使得存在于电解质中的碳酸氢根和碳酸根离子能够转化成二氧化碳。使用所提出的方法可绕开紧邻反应中心的气态二氧化碳的溶解度的限制。由于只有中性的二氧化碳是电化学可还原的而其化学上的碳酸根和碳酸氢根平衡物质不是电化学可还原的, 因而这是一种非常有利的用于提高物质转化的方法并因此也是用于实现高的电流密度的方法。此外, 由此可避免或额外地辅助对设备的加压, 正如所述设备迄今为了增加二氧化碳饱和度所要进行的那样。

[0061] 提出的用于二氧化碳电化学还原的过程增强方法改进了每单位电极面积和每单位电流密度的物质转化。同时, 避免了电解质中、特别地阴极电解质中的不希望的高碳酸根和碳酸氢根浓度, 其对二氧化碳的物理溶解度具有不利影响。技术上建立的气体扩散电极的原理可用所描述的方法来代替。然而, 气体扩散电极还可用作所述新原理的补充, 例如用于补充电解质回路中的二氧化碳。该方法特别适用于具有外部二氧化碳饱和的电解池。

[0062] 所述方法的特别合适的应用在于, 在碱性二氧化碳钾碱洗涤中得到的碳酸氢钾溶液在负载吸收剂的原位电化学再生范围内的处理。与传统的热再生相比, 该方法提供了巨大的节能潜力。

[0063] 本发明的实施例和实施方案仍参考附图中的图1至9以示例的方式进行描述:

[0064] 图1示出了0.05摩尔的二氧化碳溶液的海格图,

[0065] 图2在示意图中示出了电解池的双室构造,

- [0066] 图3在示意图中示出了电解池的三室构造，
- [0067] 图4在示意图中示出了电解池的PEM构造，
- [0068] 图5示出了双室构造中的电解池以及朝向阴极的特征性pH值升高，
- [0069] 图6在示意图中示出了具有额外的酸储库和多孔阴极的电解池布置，
- [0070] 图7示出了具有额外的酸储库和两个阴极电解质间隙的电解池布置，
- [0071] 图8在示意图中示出了具有额外的酸储库和多孔阴极的电解池布置的另一个实施例，和
- [0072] 图9在示意图中示出了具有额外的酸储库和电解质间隙的电解池布置的另一实施方式。

[0073] 图1中所示的海格图包含针对0.05摩尔的二氧化碳在水中的溶液的值：以单位 mol/l 计的浓度 C 相对于pH值作图。从pH值 >0 开始，质子浓度(H^+)从1下降至在pH 10下的 10^{-10}mol/l ，而 OH^- 离子浓度与pH值的定义对应地上升。因此，虽然在酸性介质中，即在高达约4的pH下，仍然存在0.05 mol/l 的基本不依赖于pH值的二氧化碳浓度(CO_2)，但是该浓度从pH 5开始明显下降，有利于碳酸氢根离子(HCO_3^-)的上升，其在8-9的pH值范围内具有最高浓度。在pH值 >12 的非常高的碱性介质中，溶液中的二氧化碳主要以碳酸根离子(CO_3^{2-})的形式存在。

[0074] 在图2至4中以示意图的形式示出的电解池2,3,4的标准构造包括阳极室AR中的至少一个阳极A和阴极室KR中的阴极K。在各自的情况下，阳极室AR和阴极室KR至少通过膜 M_1 彼此分开。该膜 M_1 优选地确保气态产物G1和产物P1的分离或防止混合。膜 M_1 的定义参数在此是所谓的起泡点。这描述了自怎样的在膜 M_1 两侧之间的压力差 ΔP 起发生气流穿过膜 M_1 。因此，优选地使用具有10毫巴或更高的高起泡点的膜 M_1 。在此，膜 M_1 可为离子传导膜，例如阴离子传导膜或阳离子传导膜。所述膜可为多孔层或隔膜。最后，膜 M_1 还可被理解为将阳极室AR和阴极室KR中的电解质分离(分隔)的离子传导型空间分离器。根据使用的电解质溶液E，也可设想没有膜 M_1 的构造。阳极A和阴极K各自与电压源电连接。所示的各个电解池2,3,4的阳极室AR分别配备有电解质入口21,31,41。同样，所示的各个阳极室AR分别包括电解质出口23,33,43，通过所述电解质出口，电解质E以及在阳极A处形成的电解产物G1例如氧气 O_2 可流出阳极室AR。各个阴极室KR分别具有至少一个电解质出口和产物出口24,34,44。在此，总电解产物P1可由多种电解产物组成。

[0075] 在双室构造2中阳极A和阴极K通过阳极室AR和阴极室KR与膜 M_1 分离布置，而在具有多孔电极的所谓的聚合物电解质膜构造(PEM)4中电极直接贴靠在膜 M_1 上。如图4中所示，阳极为多孔阳极A以及阴极为多孔阴极K。在双室构造2以及在PEM构造4中，电解质和二氧化碳 CO_2 优选地经由共同的反应物入口22,42引入到阴极室KR中。

[0076] 以与此不同的方式，如图3中所示，在所谓的三室构造3中阴极室KR具有电解质入口32，二氧化碳 CO_2 通过在这种情况下必要的被设计成多孔形式的阴极K与其分开地流入阴极室KR中。优选地，多孔阴极K被设计成气体扩散电极GDE。气体扩散电极GDE的特征在于，液体组分例如电解质和气体组分例如电解反应物可在电极例如阴极K的孔体系中彼此接触。电极的孔体系在此实施为如下的形式，即液相和气相都可渗入孔体系中并同时存在于该孔体系中。通常，反应催化剂为此被设计成多孔的并承担电极功能，或者多孔电极具有催化活性组分。为了将二氧化碳 CO_2 引入阴极电解质回路，气体扩散电极GDE包括二氧化碳入口

320。

[0077] 当如图2和3中所示的迄今已知的电解池构造提供合适的质子供体单元时,本发明例如可在迄今已知的电解池构造中实施。图4中所示的构造需要针对本发明的实施方式进行更具体的修改,例如电解质通过阴极的传输通道,以便产生膜-电解质接触。优选地,在这些传输通道中,会发生二氧化碳的产生(Entwicklung)或释放。类似地,在阳极侧,需要用于阳极电解质到膜的传输通道,以便由此提供质子。借助于这种具有带传输通道的多孔电极的聚合物电解质构造,可实现非常有利的情况,其中生成几乎与之后在阴极处被还原的那些正好一样多的二氧化碳。由此,与迄今为止在现有技术中所述的气体扩散电极相比,可得到特别高度富集的产品。也可如此对由现有技术中已知的电解池进行改进以根据本发明来使用,使得它们被组合成混合变型。例如,阳极室可作为聚合物电解质膜-半电池来实施,而阴极室由半电池组成,其中阴极室在膜和阴极之间,如图2和3中所示。

[0078] 图5以示意图的形式示出了具有在阳极A和膜 M_1 之间的阳极室AR和在膜 M_1 和阴极K之间的阴极室KR的电解池5的构造。阳极A和阴极K通过电压源相互连接。从阳极室AR穿过膜 M_1 进入阴极室KR的箭头指示其至少对一种类型的电荷载体(载流子),优选地至少对阳离子 X^+ 以及对质子 H^+ 是离子传导的,其中所述阳离子 X^+ 根据所使用的阳极电解质可为不同的金属阳离子 X^+ 。阴极室KR具有宽度 d_{mk} ,即膜 M_1 与阴极K之间的距离。在此,膜 M_1 和阴极K如此布置在电解池5中,使得它们的在阴极室KR中相对的表面相互平行。斜三角形表示阴极室KR中的pH值梯度:pH值从靠近膜 M_1 的局部酸性的环境到靠近阴极表面K的局部碱性的环境上升。局部酸性的区域用I标记并由平行于 M_1 的虚线表示;相应地,用II和阴极K前面的虚线表示阴极室KR中的局部碱性的区域。在相同的程度上,阳极室AR变成酸性,阴极室KR变成碱性。

[0079] 对平衡反应1的重新考察如下解释了pH值梯度:在膜 M_1 的不同侧上存在和形成的阴离子和阳离子可在电解质E中并穿过膜 M_1 迁移。通过在阳极A处提供的电子,例如在含水电解质E中将水转化为 H^+ 离子和氧气 O_2 。如果二氧化碳 CO_2 例如以化学结合的形式作为碳酸氢根 HCO_3^- 存在于阳极电解质和/或阴极电解质中,则其可与质子 H^+ 进一步反应生成二氧化碳气体 CO_2 和水 H_2O 。阴极电解质优选地包括碱金属离子和/或铵离子或其碳酸氢盐或碳酸盐。碳酸氢根 HCO_3^- 生成二氧化碳 CO_2 的反应被称为碳酸氢根 HCO_3^- 的酸性分解。在碱性介质中,即在6-9的pH值下,形成碳酸氢根 HCO_3^- ,即平衡反应方程式1然后朝向另一侧进行。因此,如果此时在电解池5中使用例如碳酸氢钾溶液作为阳极电解质以及作为阴极电解质,则在 M_1 和阴极之间的相界面层中形成了图5中所示的局部酸性环境I的pH值梯度,其中二氧化碳优先释放。然而,在阴极表面或在阴极表面和阴极电解质之间的相界面层II中,由于离子迁移而使pH值已经再次这样高,例如在6和9之间的范围内,使得形成碳酸氢钾的反应占主导地位,从而在电解质溶液E中只有很少的物理结合的二氧化碳 CO_2 用于在阴极K处的还原。

[0080] 因此,距离 d_{mk} 必须选择得如此之小,使得用作二氧化碳源的在膜 M_1 和阴极电解质之间的相界面层I与阴极表面K和阴极电解质之间的相界面层II邻接或重叠或重合,从而在阴极K的反应界面处提供或补充足够的释放的二氧化碳 CO_2 。

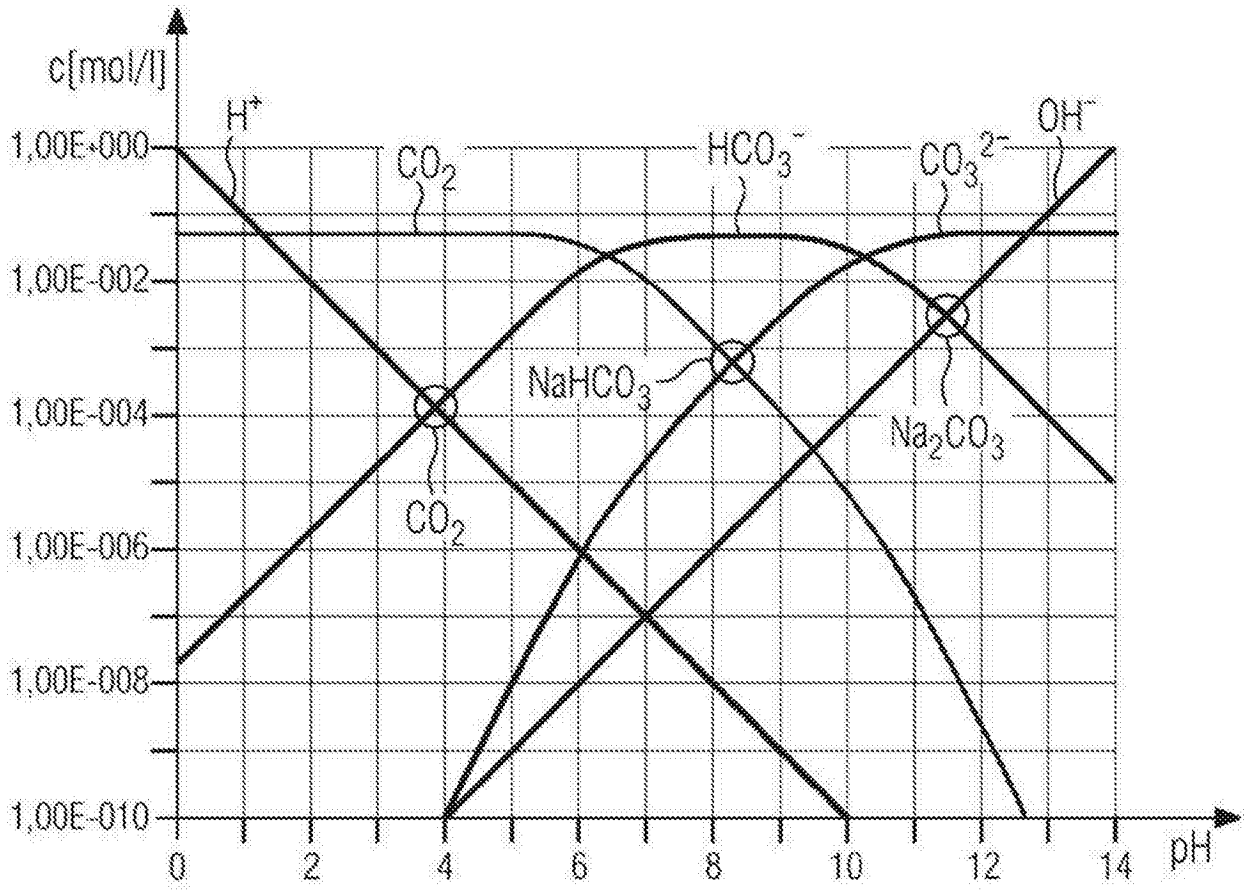
[0081] 图6至9中示出了根据本发明的电解池的优选的实施方式。这些原则上根据聚合物-电解质-膜构造(PEM)或聚合物-电解质-膜-半电池构造来设计。一方面,质子供体单元的质子供给膜可布置在阴极附近,如图7和9中所示;另一方面,阴极可与质子供给膜一起被集成到质子供体单元中,如图6和8中所示。

[0082] 聚合物-电解质-膜 (PEM) 通常也被称为质子交换膜 (Proton Exchange Membrane) 并且是半透膜。这些膜优选地对于阳离子如质子 H^+ 、锂离子 Li^+ 、钠离子 Na^+ 或钾离子 K^+ 是可透过的,同时阻止气体例如氧气 O_2 或氢气 H_2 的传输。该目的通过膜 M_1 来实现,例如在阳极和阴极反应的产物 P_1, G_1 的分离中。在大多数情况下,含水液体可穿过PEM,即使毛细作用力抑制了这种传输。聚合物-电解质膜可例如由离聚物、纯聚合物膜或由其中将其它材料嵌入聚合物基质中的复合膜制造。市售可获得的聚合物电解质膜的一个实例是DuPont的Nafion。

[0083] 所有的构造都是相同顺序的,即阳极室AR在左侧,其通过阳极A和放置在阳极A的背离阳极室AR的那一侧上的膜 M_1 与阴极室KR隔开。在阴极K上连接有阴极室KR并且连接有不同设计形式的质子供体单元。用箭头表示进入阳极室AR和阴极室KR中的反应物和电解质入口E,以及用于电解质混合物E和产物混合物 P_1, G_1 的出口。膜 M_1 主要用作隔离膜,但也可作为质子可渗透的,例如对于在阳极侧具有额外的酸储库PR1的实施方案所要求的那样。在阴极侧的酸或质子储库PR在所有情况下均通过质子传导膜 M_2 与阴极K分隔开。在图7和9中,阴极K位于两个阴极电解质间隙KS之间,或者作为质子供体阴极PSK集成到质子供体单元中。在如图6和8中所示的电解池布置的情况下,多孔阴极K被设计成不仅是质子可渗透的,而且优选地还是电解质可渗透的,使得二氧化碳释放可在非常大的阴极表面上发生,例如在电解质通道内、在阴极K中。在具有实心阴极K和非常窄的阴极室(其应被称为阴极电解质间隙KS)的实施例,由于其在反应区域和膜表面 M_2 (优选通过其提供质子 H^+)之间的小的尺寸(或伸展部),阴极K可由实心金属片形成,但是也可具有有利的纳米结构以增加表面积。在将阴极室KR分成两个阴极电解质间隙KS的情况下,如图7和9中所示,流过阴极K的酸可形成阳极电解质,因为随后在阳极侧例如由于水的氧化而生成质子 H^+ 。在图8和图9中,阳极室AR被明确设计成额外的质子储库PR1,并且使用酸作为阳极电解质。在这些情况下,两个质子储库或酸储库PR,PR1可通过回路系统相互连接。图7和9中所示的阴极电解质间隙KS的宽度例如为0至5mm、有利地0.1至1mm、优选地0.1至0.5mm。在图8和9中所示的情况下,分隔膜 M_1 可设计为质子传导的,至少使用确保电荷平衡的膜 M_1 。

[0084] 然而,对于图6和图9中所示的具有质子供体阴极PSK和阴极室KR的情况,重要的是,不要任意地收缩阴极室KR并将其减小成阴极间隙KS:在这些情况下,在分隔膜 M_1 和质子供体阴极PSK之间甚至需要最小距离 b_{KR} ,因为否则在分隔膜 M_1 和阴极K之间的电解质体积太小的情况下穿过的水合氢离子在催化剂界面处会首先转化成 H_2 并因此不会发生二氧化碳还原。进入阴极室KR的质子 H^+ 必须首先确保二氧化碳的形成,而不容许直接转化成 H_2 。在具有质子供体阴极PSK的电解池布置6,8的情况下,阴极室KR的最小距离 b_{KR} 为1mm。优选地,分隔膜表面 M_1 和催化剂表面K之间的距离 b_{KR} 为1至10mm、优选地不大于5mm、有利地不大于2mm。

[0085] 借助于本发明,相应地可调节液相的绝对二氧化碳浓度,特别地调节紧邻电极表面的物理溶解的二氧化碳的局部可获得性。宏观动力学的物质传输过程在本发明的布置中仅起很小的作用,因为电化学还原所需的二氧化碳通过在反应表面处的原位质子化由电解质的阴离子来有效地提供。



现有技术

图1

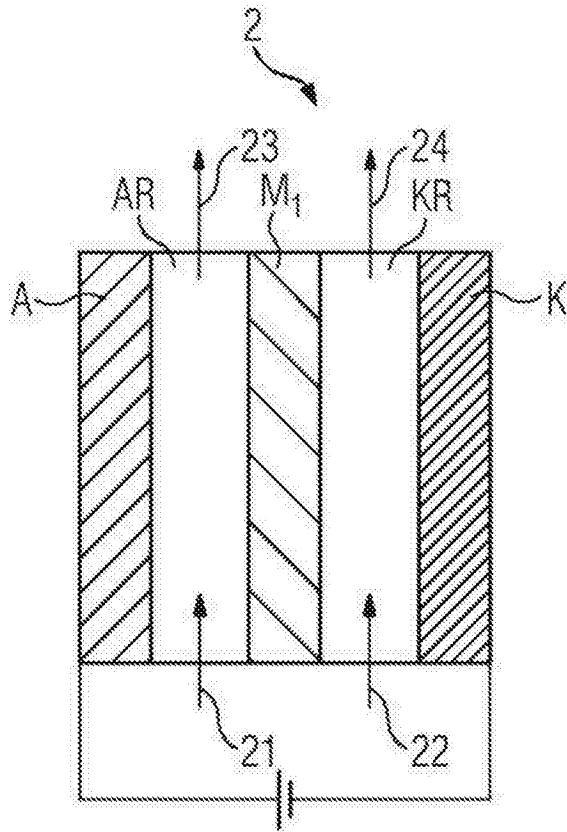


图2

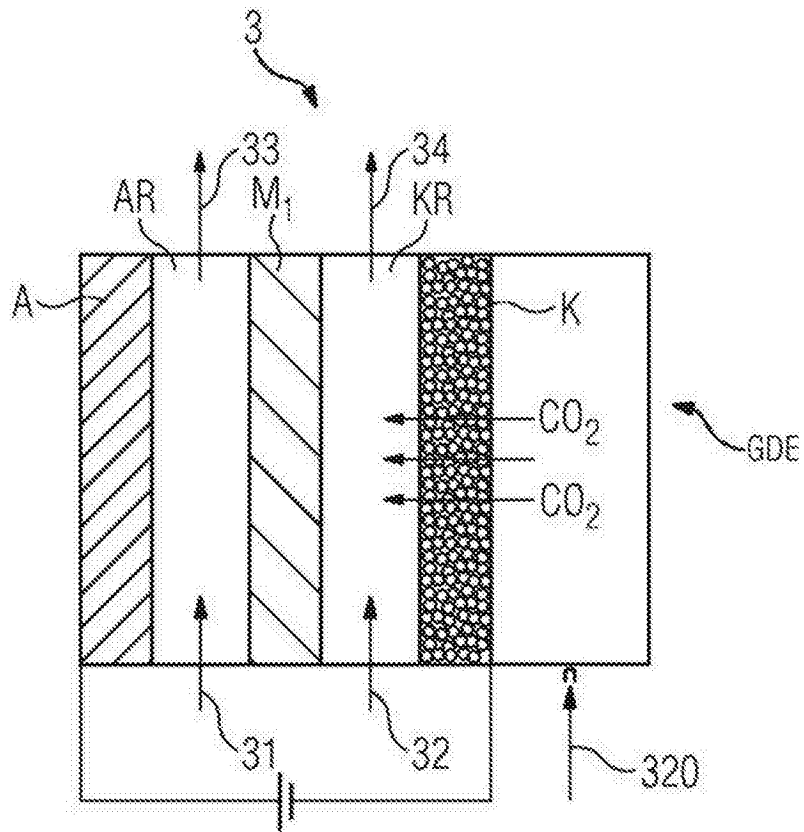


图3

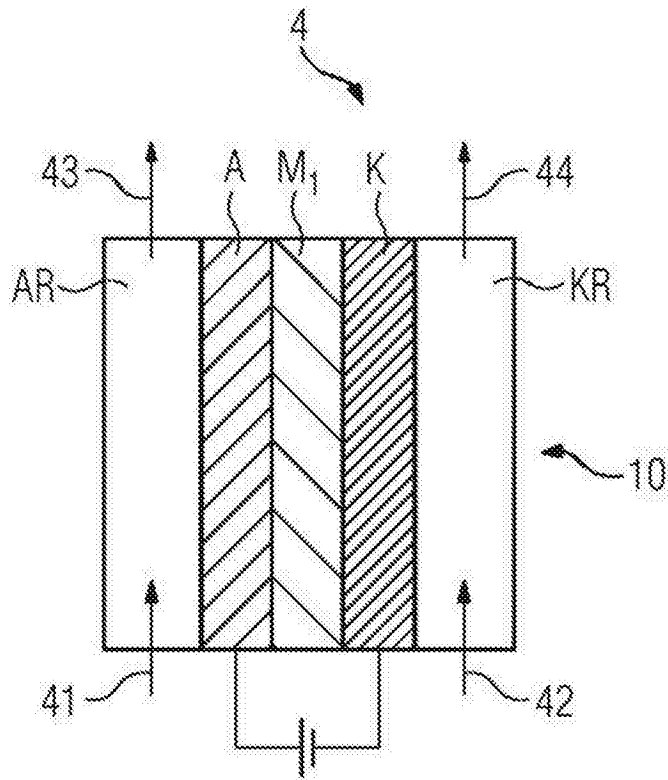


图4

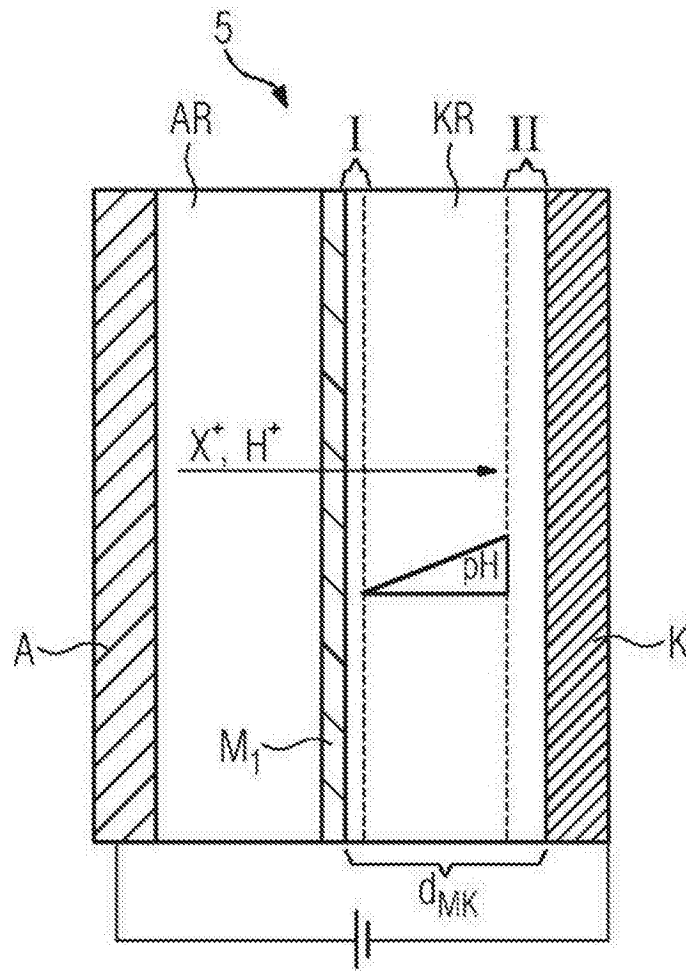


图5

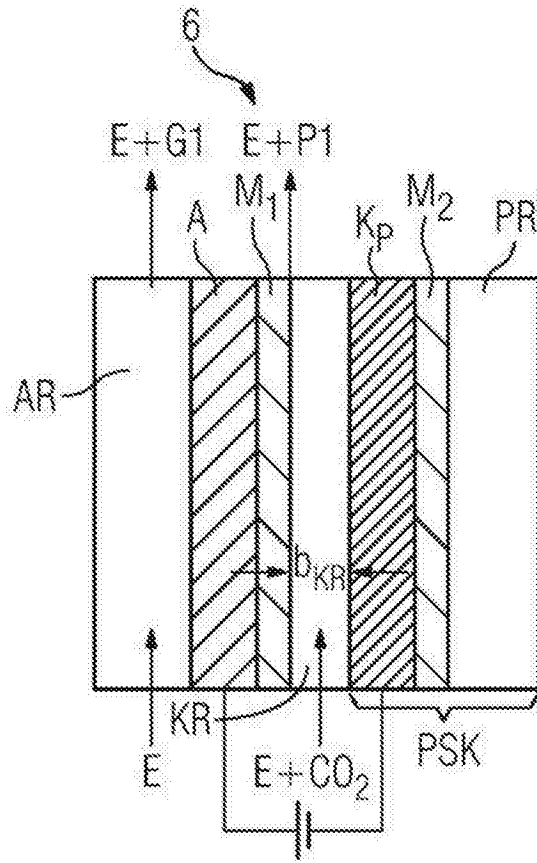


图6

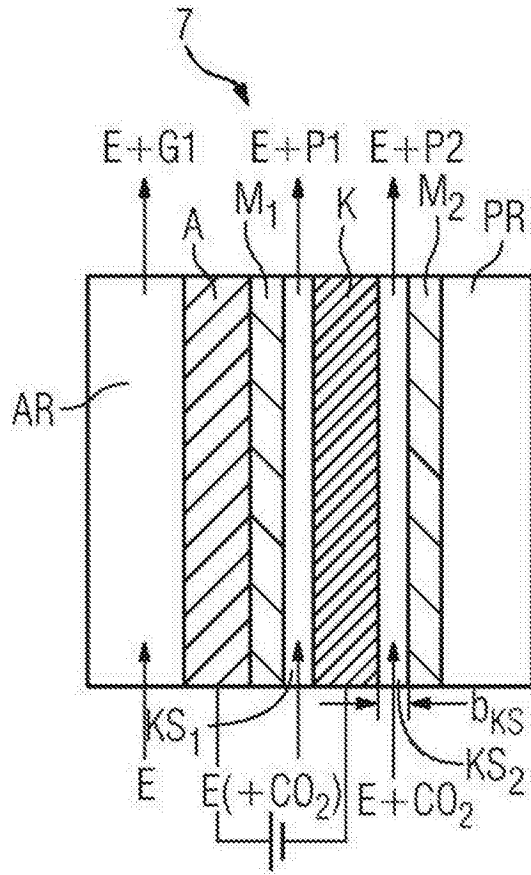


图7

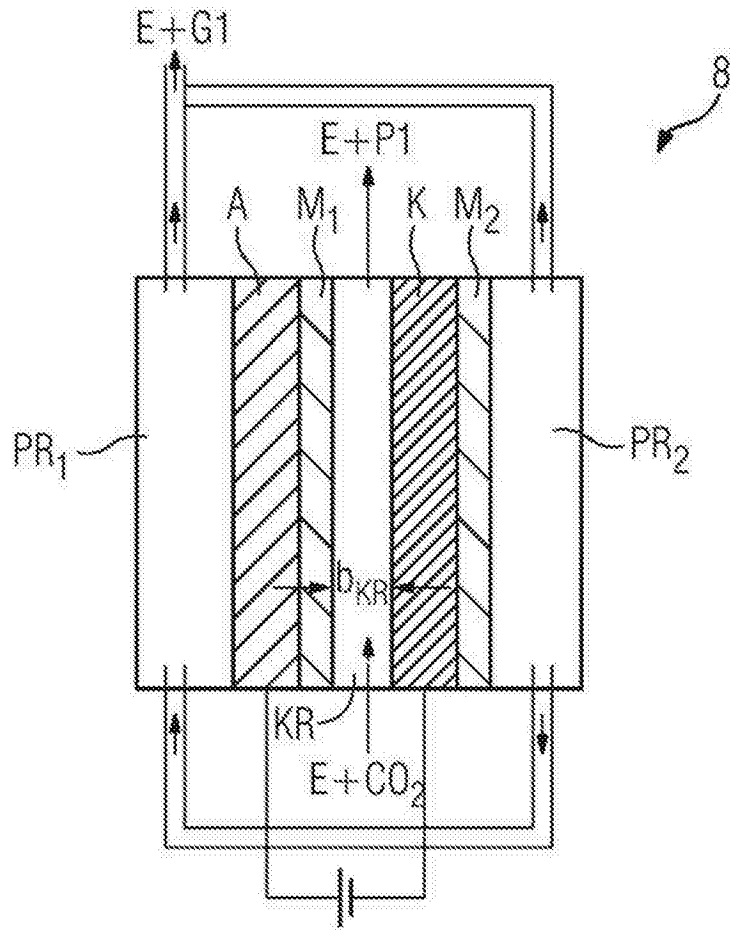


图8

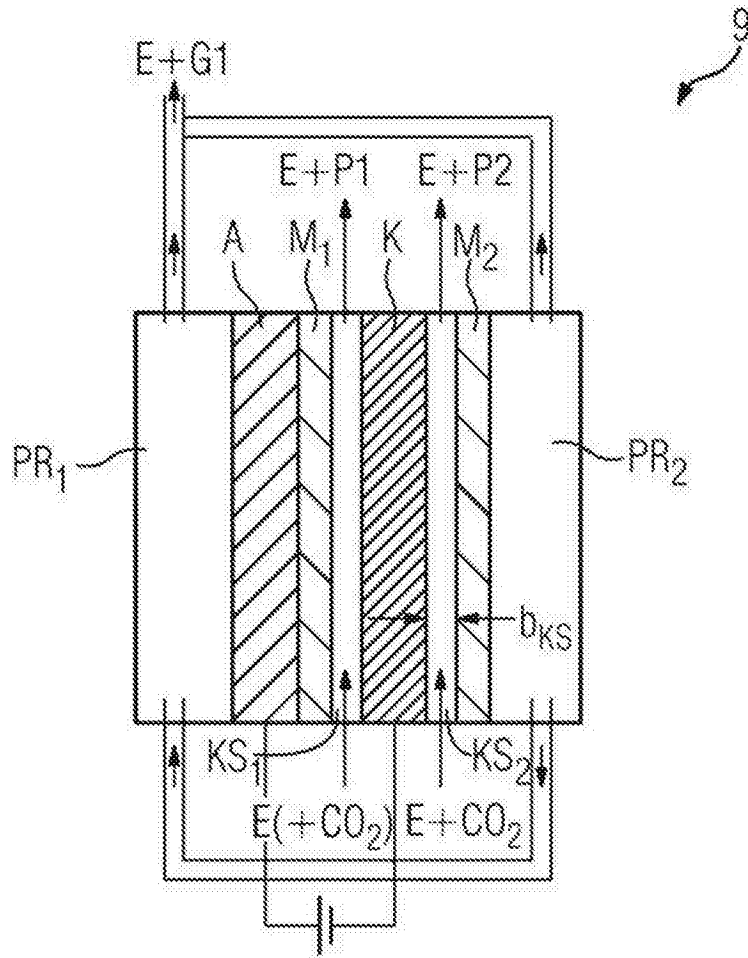


图9