(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103160849 B
(45)授权公告日 2016.06.08

(21)申请号 201110411708.2

(22)申请日 2011.12.12

(73)专利权人 清华大学
地址 100084 北京市海淀区清华大学清华-富士康纳米科技研究中心401室
专利权人 鸿富锦精密工业(深圳)有限公司

(72)发明人 王诚 赵晨辰 刘志祥 郭建伟 何向明

(51)Int.Cl.
C25B 3/04(2006.01)
C25B 9/06(2006.01)
C25B 9/08(2006.01)
C25B 11/06(2006.01)

(56)对比文件
US 2011114502 A1,2011.05.19,
US 2005122653 A1,2005.06.09,
CN 101268217 A,2008.09.17,
WO 2010068994 A1,2010.06.24,

审查员 叶志康

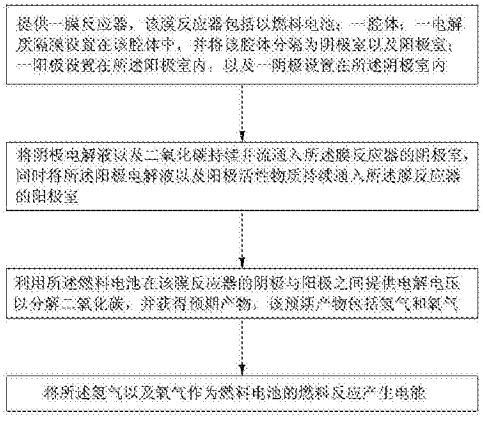
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54)发明名称

二氧化碳电化学还原转化利用的方法

(57)摘要

本发明涉及一种二氧化碳电化学还原转化利用的方法，包括以下步骤：提供一膜反应器，该膜反应器包括一燃料电池；一腔体；一电解质隔膜设置在该腔体中，并将该腔体分隔为阴极室以及阳极室；一阳极设置在所述阳极室内，以及一阴极设置在所述阴极室内；将阴极电解液以及二氧化碳持续并流通入所述膜反应器的阴极室，同时将所述阳极电解液以及阳极活性物质持续通入所述膜反应器的阳极室；利用所述燃料电池在该膜反应器的阴极与阳极之间提供电解电压以分解二氧化碳，并获得预期产物，该预期产物包括氢气及氧气；以及将所述氢气以及氧气作为燃料电池的燃料通入燃料电池反应产生电能。该方法具有较好的二氧化碳转化效率以及能量循环利用率。



CN 103160849 B

1.一种二氧化碳电化学还原转化利用的方法，包括以下步骤：

提供一膜反应器，该膜反应器包括：

一燃料电池；

一腔体；

一电解质隔膜设置在该腔体中，并将该腔体分隔为阴极室以及阳极室；

一阳极设置在所述阳极室内；以及

一阴极设置在所述阴极室内，所述阴极为一滴流床结构，包括一多孔导电支撑层，以及设置在该多孔导电支撑层上的阴极催化剂；

将阴极电解液以及二氧化碳持续并流通入所述膜反应器的阴极室，同时将所述阳极电解液以及阳极活性物质持续通入所述膜反应器的阳极室，其中，所述阴极电解液以滴流的方式流经所述阴极催化剂表面，且所述二氧化碳以连续流动的方式流经所述阴极催化剂表面，所述阴极电解液以及二氧化碳在该阴极催化剂表面发生三相电化学还原反应；

利用所述燃料电池在该膜反应器的阴极与阳极之间提供电解电压以分解二氧化碳，并获得预期产物，该预期产物包括氢气及氧气；以及

将所述氢气以及氧气作为燃料电池的燃料通入燃料电池反应产生电能。

2.如权利要求1所述的二氧化碳电化学还原转化利用的方法，其特征在于，进一步包括将所述二氧化碳增压后通入所述阴极室。

3.如权利要求1所述的二氧化碳电化学还原转化利用的方法，其特征在于，所述电解电压为2伏至5伏。

4.如权利要求1所述的二氧化碳电化学还原转化利用的方法，其特征在于，所述预期产物进一步包括甲酸或甲酸盐。

5.如权利要求1所述的二氧化碳电化学还原转化利用的方法，其特征在于，进一步包括将所述阴极室内反应后剩余的所述阴极电解液回收并通入所述阴极室中循环利用。

6.如权利要求1所述的二氧化碳电化学还原转化利用的方法，其特征在于，进一步包括回收阴极室内反应后剩余的所述阳极电解液并通入所述阳极室中循环利用。

7.如权利要求1所述的二氧化碳电化学还原转化利用的方法，其特征在于，进一步包括将所述氢气以及氧气在所述燃料电池中反应产生的水补给到所述阴极电解液或阳极电解液中。

8.如权利要要求1所述的二氧化碳电化学还原转化利用的方法，其特征在于，所述阴极室内的反应温度为20℃至90℃。

9.如权利要求1所述的二氧化碳电化学还原转化利用的方法，其特征在于，所述阴极电解液的pH值大于等于7。

二氧化碳电化学还原转化利用的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种二氧化碳电化学还原转化利用的方法。

背景技术

[0002] 以化石能源为核心的资源枯竭问题和以气候变化为核心的环境问题是当前人类面临的两大危机。自工业革命以来的上百年里，大量使用化石能源导致其资源短缺，对环境也产生了严重的负面影响，以地球变暖为核心的全球环境问题日益严重，已经成为威胁人类可持续发展的主要因素之一，削减温室气体排放以减缓气候变化成为当今国际社会关注的热点。大量含碳能源的消耗加快了CO_2排放速度，打破了自然界CO_2循环的平衡，造成CO_2在大气中的积累，一方面形成温室效应引起气候变化，另一方面造成了碳源流失。利用可再生能源将CO_2转化成含碳的化工原料或燃料则是实现能源和环境可持续发展亟待解决的关键课题。

[0003] 资源化利用CO_2主要可通过化学转化、光化学还原、电化学或化学还原、生物转化、CO_2与甲烷的重构、CO_2的无机转化方面进行。其中化学转化、CO_2与甲烷的重构均需要在高温(900-1200K)进行，输入输出能量不匹配。而光化学还原的效率小于1%，最大效率仅为4.5%，反应选择性及效率均限制了其应用。CO_2的无机转化易形成$CaCO_3$废弃物。生物转化CO_2反应器仍处于探索阶段。电化学还原易使分子结构稳定的CO_2形成激发态CO_2阴离子，进一步生产甲酸、甲醇、乙醇、甲烷等高附加值的有机产品，其过程的能源利用效率高，目前已成为研究的重点。

[0004] 与其他CO_2转化利用路线相比，电化学转化颇具吸引力。电化学CO_2转化一方面可以通过控制不同的阴极还原电位和催化剂从而得到不同的产物；另外反应无需在高温高压下进行，所以对反应装置要求低，体系简单，造价低廉，操作条件温和。同时，CO_2电化学转化可望有效的利用风能、太阳能等可再生能源作为电解电源，作为新型的储能方式。

[0005] 目前国内外在研究CO_2电化学还原问题主要集中在CO_2电化学基础研究，电化学反应器是CO_2转换的关键技术。反应器和系统研究均处于起步阶段，在反应器方面多采用槽式电解池，传统的槽式电解池效率低下，通量小，不利于产业化。中国发明专利200810058225.7公开了CO_2在离子液体中的电化学还原方法和装置。在该电化学反应装置中的阴极室内注入离子液体，并通入CO_2，在阳极双极板内侧通入氢气，氢气在阳极上被氧化，生成质子穿过质子交换膜到达阴极，电子则通过外电路转移到阴极，CO_2和质子在阴极上发生电化学还原反应，生成甲醇等有机化合物，生成的有机化合物经精馏，得到甲醇、水和其他副反应产物。但该专利使用的离子液体价格高、不稳定并与产物分离困难，另外还需要加入氢气原料，导致电化学还原CO_2的性价比较低，而且阴极为液相环境、阳极为气相环境，两极间存在较大压差，反应装置无法放大生产。中国发明专利201010266161公开了一种能通过电化学还原CO_2制取甲醇的空气扩散电极的制备方法。该方法包括在亲水性导电的碳布上涂覆聚四氟乙烯憎水透气层，然后在该碳布上再沉积一层活性催化剂。活性催化剂层的成分主要包括氧化铜、氧化钌以及氧化铜和其它金属氧化物的复合物或者氧化钌和其

它金属氧化物的复合物。该涂覆了聚四氟乙烯和催化剂活性层的空气扩散电极能够将CO_2通过电化学还原制成甲醇。但该方案的空气扩散电极对催化剂利用率和产率均较低。

发明内容

[0006] 有鉴于此，确有必要提供一种较高转化率以及能量循环利用率的二氧化碳电化学还原转化的方法。

[0007] 一种二氧化碳电化学还原转化利用的方法，包括以下步骤：提供一膜反应器，该膜反应器包括一燃料电池；一腔体；一电解质隔膜设置在该腔体中，并将该腔体分隔为阴极室以及阳极室；一阳极设置在所述阳极室内，以及一阴极设置在所述阴极室内；将阴极电解液以及二氧化碳持续并流通入所述膜反应器的阴极室，同时将所述阳极电解液以及阳极活性物质持续通入所述膜反应器的阳极室；利用所述燃料电池在该膜反应器的阴极与阳极之间提供电解电压以分解二氧化碳，并获得预期产物，该预期产物包括氢气及氧气；以及将所述氢气以及氧气作为燃料电池的燃料通入燃料电池反应产生电能。

[0008] 相较于现有技术，本发明实施例提供的二氧化碳电化学还原转化的方法中，二氧化碳与所述阴极电解液持续且并流通入阴极室内反应，从而可大通量、连续地处理二氧化碳，此外，由于预期产物氢气以及氧气均可循环利用，从而二氧化碳转化过程中可提高能量的循环利用率。

附图说明

[0009] 图1为本发明实施例提供的二氧化碳电化学还原转化的方法中使用的膜反应器的剖面正视结构示意图。

[0010] 图2为本发明实施例提供的二氧化碳电化学还原转化的方法中使用的具有燃料电池的膜反应器的剖面正视结构示意图。

[0011] 图3为本发明实施例提供的二氧化碳电化学还原转化的方法中使用的膜反应器的阴极正视结构示意图。

[0012] 图4为本发明实施例提供的二氧化碳电化学转化利用方法的流程图。

[0013] 主要元件符号说明

[0014]

膜反应器	10
腔体	20
阴极室	22
阳极室	24
电源	30
直流电源	32
电化学电源	34
电能控制器	36
阴极分离装置	42
阳极分离装置	44
氢气输送管道	52

氧气输送管道	54
水输送管道	56
阴极	220
阴极进料口	222
阴极出料口	224
阳极	240
阳极进料口	242
阳极出料口	244
电解质隔膜	260
正极端	302
负极端	304
燃料进料口	342
氧化剂进料口	344
反应物出料口	346
多孔导电支撑层	2202
阴极催化剂	2204
多孔扩散层	2402
阳极催化剂层	2404

[0015] 如下具体实施方式将结合上述附图进一步说明本发明。

具体实施方式

[0016] 以下将结合附图详细说明本发明实施例提供的用于二氧化碳电化学还原转化利用的膜反应器以及二氧化碳电化学还原转化过程。

[0017] 请一并参阅图1以及图2，本发明实施例提供一种膜反应器10，用于将二氧化碳(CO_2)电化学转化利用，包括一腔体20以及一电源30，一电解质隔膜260设置在该腔体20中，并将该腔体20分隔为阴极室22以及阳极室24，所述阴极室22内设置有一阴极220，所述阳极室24内设置有一阳极240，所述隔膜260设置于所述阴极220与所述阳极240之间。所述电源30设置于所述腔体20外，所述电源30具有一正极端302以及一负极端304，所述正极端302与所述阳极240电连接，所述负极端304与所述阴极220电连接。所述CO_2通入所述阴极室22内发生电化学还原反应生成阴离子，同时所述阳极室24内发生电化学氧化反应产生阳离子，所述阳离子穿过所述电解质隔膜260，与所述电化学还原反应产生的阴离子结合形成预期产物。该些预期产物均可回收利用。

[0018] 所述阴极220与所述电解质隔膜260之间的距离可为0厘米至5厘米。该距离范围有利于提高电解效率。本发明实施例中，所述距离为1厘米。所述阴极220为一滴流床结构。请一并参阅图1至图3，具体地，该阴极220包括一多孔导电支撑层2202，以及设置在该多孔导电支撑层上的阴极催化剂2204。所述阴极催化剂2204用于电化学还原CO_2。

[0019] 所述多孔导电支撑层2202具有一支撑骨架，支撑骨架形成多个通孔，使液体或气体可以从该多孔导电支撑层2202内部穿过。所述多孔导电支撑层2202的开孔率可为30%至90%。该开孔率可确保所述阴极220的机械强度以及CO_2电化学还原反应的传质速率。该多孔

导电支撑层2202中孔的直径可为50微米至2000微米。请参阅图1以及图2，该多孔导电支撑层2202具有一定的厚度，从而使该阴极220具有三维立体结构。该多孔导电支撑层2202的厚度可为2毫米至30毫米，优选地，该多孔导电支撑层2202的厚度可为2.1毫米至20毫米。所述厚度可提高所述电化学还原反应的质子传导速率以及电子传导速率。且该厚度可增加CO_2电化学还原的接触面积。所述孔均为通孔，从该多孔导电支撑层2202厚度方向的一端延伸至另一端。该通孔可以直线状延伸或曲线状延伸。所述曲线状延伸的通孔可增大阴极室内反应物与阴极催化剂2204的接触面积，从而提高阴极催化剂2204的催化效率，以及二氧化碳的转化效率。该多孔导电支撑层2202的材料可为耐腐蚀的金属或合金，如，钛，镍或不锈钢等。所述阴极催化剂2204可均匀分布于所述多孔导电支撑层2202。具体地，请参阅图3，所述阴极催化剂2204可均匀地设置于所述多孔导电支撑层2202的孔道内，并沉积在所述孔道的内壁中或直接设置于该多孔导电支撑层2202上。当所述阴极催化剂颗粒直接设置于所述多孔导电支撑层2202上时，所述阴极催化剂2204位于所述电解质隔膜260以及所述多孔导电支撑层2202之间。所述多孔导电支撑层2202的孔面向所述电解质隔膜260设置。所述阴极催化剂优选为球形的颗粒状。该阴极催化剂2204的粒径小于所述多孔导电支撑层2202的孔径，该粒径可为1微米至1000微米。所述阴极催化剂2204可为锌(Zn)、镉(Cd)、铟(In)、钛(Ti)、锡(Sn)、铅(Pb)、铋(Bi)、钯(Pd)、铂(Pt)、铜(Cu)、银(Ag)、金(Au)或该些材料的合金或氧化物，或承载上述材料中至少一种的载体型催化剂。所述载体可为碳纳米管或石墨烯等。在所述载体型催化剂中，。所述阴极催化剂2204的含量可为10%至100%。

[0020] 所述阴极室22进一步包括一阴极进料口222，以及一阴极出料口224。该阴极进料口222设置于所述腔体20的底部。阴极电解液与CO_2从阴极进料口222并流进料，并在该阴极室内发生电化学还原反应。反应生成阴极反应产物随反应剩余的所述阴极电解液从所述阴极出料口224流出。具体地，所述阴极电解液与CO_2在所述阴极室22中从下往上并流通过所述设置有阴极催化剂2204的多孔导电支撑层2202。从所述多孔导电支撑层2202的孔的一端进入，并沿该多孔导电支撑层2204的厚度方向流经整个孔并从所述孔的另一端流出。该阴极电解液与CO_2在流动的过程中经过所述阴极催化剂表面发生反应以分解CO_2。由于该多孔导电支撑层2202具有一定的厚度，从而所述孔在该厚度延伸方向具有一定的长度，因此，当所述阴极催化剂2204设置于所述孔内时，可增大所述阴极电解液、CO_2与所述阴极催化剂的接触面积，从而可高效的分解CO_2。所述阴极反应产物可通过一阴极分离装置42与所述反应剩余的阴极电解液进行分离。

[0021] 所述阳极240优选可为一多孔扩散电极，包括一多孔扩散层2402以及一阳极催化剂层2404设置在该多孔扩散层2402表面。所述多孔扩散层2402、阳极催化层2404以及所述电解质隔膜260构成一多层结构，其中所述阳极催化剂层2404设置于该多孔扩散层2402以及所述电解质隔膜260之间。所述阳极催化剂层2404与所述电解质隔膜260之间的距离可为0微米至10微米。本发明实施例中所述阳极催化剂层2404与所述电解质隔膜260零间距设置，零间距设置可大大地降低电解反应所需的电解电压，从而可提高该膜反应器10的电流效率。

[0022] 所述多孔扩散层2402可由耐腐蚀的多孔材料制备而成。该多孔材料可为多孔碳材料，如碳纸，碳布或碳毡等，或多孔金属材料，如不锈钢网、钛网或镍网等。该多孔扩散层的厚度为0.1毫米至3毫米，该多孔扩散层的开孔率可为50%至90%，所述孔径可为1微米至100

微米。该阳极催化剂层2404的厚度与所述阳极催化剂的担载量有关，如可为10微米至50微米。所述阳极催化剂层2404由多个分散性较好的阳极催化剂或一整层连续的涂层构成。该阳极催化剂可为铂(Pt)、钌(Ru)、铱(Ir)、金(Au)、镍(Ni)、钴(Co)、锌(Zn)、银(Ag)、该些物质的合金或氧化物，该阳极催化剂还可为二氧化锰(MnO_2)、$LaNi_5$或$LaNiO_2$等具有催化活性的化合物。此外，该阳极催化剂也可以为上述物质中的两种或两种以上的复合物。该阳极催化剂可通过喷涂等方式形成于所述多孔扩散层2402的表面。

[0023] 所述阳极室24进一步包括一阳极进料口242以及一阳极出料口244。所述阳极进料口242设置于所述腔体的底部。阳极电解液和阳极活性物质从该阳极进料口242进料，并在阳极室内发生电化学氧化反应，反应生成阳极反应产物随反应剩余的所述阳极电解液经所述阳极出料口244流出。所述阳极反应产物可通过一阳极分离装置44与所述反应剩余的阳极电解液进行分离。

[0024] 所述电解质隔膜260将所述阴极220与所述阳极240隔离，所述阳极240、电解质隔膜260以及所述阴极220依次为一层叠结构。该电解质隔膜260可选择性地允许一定量的阳离子从所述阳极240转移到阴极220，以在电化学反应中，平衡所述阳极240与阴极220中离子的化学计量比。所述电解质隔膜260可隔绝电子通过。

[0025] 该电解质隔膜260可为阳离子交换膜。优选地，可为增强型离子交换膜，如增强型全氟磺酸膜、增强型全氟羧酸膜或增强型全氟磺酸/全氟羧酸复合膜等。所述增强型离子交换膜具有较高的强度以及较低的溶胀率，可防止该电解质隔膜260在工作过程中出现蠕变、皱褶、气泡以及脱层等现象，从而可提高该膜反应器10的结构稳定性。该增强型离子交换膜可将常用的离子交换膜与增强材料如聚四氟乙烯网或其他材料多孔膜复合而成。该电解质隔膜260的厚度可为50微米至500微米。

[0026] 所述电源30用于给该CO_2的电化学还原反应提供电解电压。该电源可为各种形式的能源，如风电、光电以及电化学电池等。

[0027] 请参阅图2，该电源30可进一步包括一直流电源32，以及一充电电源34。所述直流电源32用于直接给该电化学还原反应提供直流电接电压。该直流电源32通过所述正极端302与所述膜反应的阳极240电连接，所述负极端304与所述阴极220电连接。所述充电电源34与该直流电源32并联电连接，用于给该直流电源32充电。所述充电电源34可为各种形式的能源，如风电、光电以及电化学电源等。

[0028] 该电源30可进一步包括一电能控制器36，该电能控制器36与所述电化学电源34以及所述直流电源32并联连接，用于将所述电化学电源34提供的电能转化为所述膜反应器10电解还原CO_2所需的直流电能。

[0029] 本发明实施例中所述充电电源34为电化学电源。该电化学电源优选可为一燃料电池，该燃料电池可为碱性燃料电池、固态氧化物燃料电池以及质子交换膜燃料电池等。所述质子交换膜燃料电池可包括空冷式质子交换膜燃料电池以及自增湿式质子交换膜燃料电池等。本发明实施例中所述燃料电池由多个燃料电池单体串联叠加构成。该燃料电池包括一燃料进料口342，一氧化剂进料口344以及反应物出料口346。通过所述燃料以及氧化剂的反应产生电能提供给所述直流电源32。所述燃料可为氢气以及甲醇等。所述氧化剂可为空气或氧气。所述燃料以及氧化剂反应的产物如水可通过所述反应物出料口346流出。该燃料电池可进一步包括一燃料出料口以及氧化剂出料口(图未示)，用于将未反应的燃料以及氧

化剂从所述燃料电池中排出。当所述膜反应器100的阴极反应产物包括氢气时，所述膜反应器100进一步包括一氢气输送管道52，将所述燃料进料口342与所述阴极分离装置42连接，用于传输氢气到所述燃料进料口342进一步利用。当所述膜反应器100的阳极反应产物包括氧气时，所述膜反应器100进一步包括一氧气输送管道54，将所述氧化剂进料口344与所述阳极分离装置44连接，用于传输氧气至所述氧化剂进料口344进一步利用。此外，所述膜反应器100还可包括一水输送管道56，将所述反应物出料口346与所述阴极进料口222以及阳极进料口242中的至少一个相连接，用于作为溶剂补充到所述阴极电解液或阳极电解液中。

[0030] 请一并参阅图1至图3，本发明实施例进一步提供一种利用所述膜反应器100电化学转化利用CO_2的方法，包括如下步骤：

[0031] S1，提供所述膜反应器10；

[0032] S2，将所述阴极电解液以及CO_2持续并流通入所述膜反应器100的阴极室22，使该阴极电解液以及CO_2流经该滴流床结构，同时将所述阳极电解液以及阳极活性物质持续通入所述膜反应器100的阳极室24；

[0033] S3，在该膜反应器10的阴极220与阳极240之间提供电解电压以分解CO_2，并获得所述预期产物。

[0034] 在上述步骤S2中，所述阴极电解液以滴流(水滴状)的方式流经该设置有阴极催化剂2204的多孔导电支撑层2202内部，CO_2则以连续流动的方式通过该设置有阴极催化剂2204的多孔导电支撑层2202，即所述阴极电解液与CO_2以活塞流的方式通过该设置有阴极催化剂2204的多孔导电支撑层2202。所述CO_2可通过一增压泵增压后通入所述阴极室22内，以使CO_2可以持续流经所述阴极催化剂2204表面。所述阴极电解液以及CO_2的体积比可为1:4至1:8，该阴极室的压强可为0.5个大气压至8个大气压。

[0035] 在上述步骤S3中，所述电解电压可为2V至5V，优选地，该电解电压可为2.8V至3.5V。本发明实施例利用所述燃料电池提供所述膜反应器10电解反应所需的电能。在所述膜反应器10的阴极220与阳极224之间提供电解电压后，所述阳极室240内持续进行电化学氧化反应，所述阴极室220内持续进行电化学还原反应以分解CO_2。

[0036] 具体地，阴极室220内，所述阴极电极液、CO_2与该阴极催化剂2204在多孔导电支撑层2202上发生三相反应，该三相反应具体为所述CO_2以及阴极电解液在所述阴极催化剂2204的作用下发生电化学还原反应。由于阴极220由所述多孔导电支撑层2202构成，所述阴极电极液、CO_2与所述阴极催化剂2204的接触面积较大，所述反应可高效快速地进行。另外，由于所述多孔导电支撑层2202具有一定的厚度，从而所述阴极电解液与CO_2可高通量且连续地通过该阴极催化剂2204表面，从而能提高CO_2的电化学还原转化效率。请参阅图1以及图2，该厚度方向与所述电解电压对应的电流方向一致。所述阴极电解液包括溶剂以及溶于该溶剂的溶质，该溶质可为溶解的碱金属碳酸氢盐，碱金属甲酸盐，碳酸氢铵(NH_4HCO_3)以及甲酸铵($HCOONH_4$)等中的一种或几种。所述碱金属碳酸氢盐可为碳酸氢钠($NaHCO_3$)或碳酸氢钾($KHCO_3$)等。所述碱金属甲酸盐可为甲酸钠(HCOOK)，甲酸钾(HCOOK)或其水合物等。所述溶剂优选为水。所述三相电化学还原反应根据所述阴极电解液的种类而生成阴离子，如甲酸根离子。此外，该三相反应伴随着副反应，生成阴极副产物。本发明实施例中该阴极副产物为氢气。所述阴极副反应过程可表示为：$2H_2O+2e^- \rightarrow H_2+2OH^-$。所述阴极电解液的pH优选为大于等于7，所述阴极室内的反应温度为20℃至90℃，本发明实施例中所述反应温度为50

℃。

[0037] 在所述阳极室240内，所述阳极电解液以及阳极活性物质从所述阳极进料口进入，并在该阳极室24内流动，当均匀分布后，穿过所述多孔扩散层2402到达所述阳极催化剂层2404发生电化学氧化反应。所述阳极电解液包括溶剂和可溶于该溶剂的溶质，该溶剂优选为水，该溶质可为碱金属氢氧化物、碱金属盐、铵盐或酸等。具体地，该溶质可为氢氧化钠(NaOH)、硫酸钠(Na_2SO_4)、硫酸铵($(NH_4)_2SO_4$)或硫酸(H_2SO_4)。所述阳极活性物质可选择与所述阳极电解液的溶质相同的物质，如碱金属氢氧化物等。所述电化学氧化反应后会产生过剩阳离子，该阳离子种类由所述阳极电解液以及阳极活性物质所决定，如钠离子、钾离子或铵离子等。该过剩阳离子会穿过所述电解质隔膜260，与所述阴极室22内电化学还原产生的阴离子结合，生成所述预期产物，如甲酸盐等。所述电化学氧化反应同样伴随着副反应，进而生成阳极副产物。该阳极副产物可根据需要而选择所述阳极电解液以及阳极活性物质。本发明实施例中所需的阳极副产物为氧气(O_2)，所述阳极副反应过程可表示为：$2OH^- \rightarrow 1/2O_2+2H_2O+2e^-$或$2H2O \rightarrow O_2+2H^++2e^-$。所述阳极室内的反应温度可为20℃至90℃，所述阳极电解液的浓度为0至10wt%。

[0038] 所述预期产物与所述阴极副产物随反应剩余的所述阴极电解液从所述阴极出料口224循环流出。所述阳极副产物随反应剩余的所述阳极电解液循环流出。

[0039] 上述方法可进一步包括利用所述阴极分离装置42从所述阴极电解液中分离所述预期产物、阴极副产物以及反应剩余的所述阴极电解液。该分离的方法可为气液分离、蒸馏或干燥等方法。当所述阴极副产物为氢气时，可通过一气液分离器分离出所述氢气并收集。同时，可回收分离后的所述阴极电解液到所述阴极进料口222以循环利用。

[0040] 同样地，在上述膜反应器电化学反应的过程中，可利用所述阳极分离装置44从流出的所述阳极电解液中分离所述阳极副产物。当所述阳极副产物为氧气时，可通过一气液分离器分离出所述氢气，并收集。同时，可回收分离后的所述阳极电解液到所述阳极进料口242以循环利用。

[0041] 当所述阴极副产物氢气，以及所述阳极副产物为氧气时，所述氢气以及氧气可进一步用于所述燃料电池中。具体地，该氢气可作为燃料，通入所述燃料进料口342、氧气作为氧化剂，通入所述氧化剂进料口344，提供给所述燃料电池进一步反应产生电能，所述燃料与氧化剂的反应产物水又可作为溶剂从所述水出料口346输出，并作为溶剂补给到所述膜反应器10阴极电解液或阳极电解液中循环利用。从而可降低该膜反应器10的能量消耗，又可提高能量的循环利用率。

[0042] 下面将通过几个具体的实施例对本发明所述膜反应器10以及CO_2转化利用过程做进一步的说明。

[0043] 实施例1

[0044] CO_2电化学还原转化利用的膜反应器10阴极220采用10毫米厚的多孔钛网作为所述多孔支撑层，该多孔支撑层的开孔率为60%。选取高度分散的Sn/Cu合金颗粒作为所述阴极催化剂，该阴极催化剂颗粒均匀地沉积于该多孔支撑层的孔中。阳极240中，采用石墨碳纸作为所述多孔扩散层2402，选用Ni粉作为阳极催化剂，并将该Ni粉镀于所述石墨碳纸表面形成所述阳极240。所述电解质隔膜260采用聚四氟乙烯网增强的全氟磺酸阳离子交换膜，并将该电解质隔膜260与所述阳极240热压形成复合结构。全氟磺酸阳离子交换膜的厚

度为150微米。采用空冷式质子交换膜燃料电池作为所述电化学电源34。

[0045] 利用火力发电厂产生的CO_2废气净化后经增压泵达到约2个大气压，将其和阴极电解液$NaHCO_3$的水溶液混合并流输送到所述膜反应器10的阴极进料口222。CO_2与$NaHCO_3$的水溶液以活塞流的方式经过该填充有Sn/Cu合金颗粒的多孔钛网。在3V电解电压的作用下，CO_2与水持续且高效快速地进行电还原反应合成甲酸根。阳极活性物质NaOH和阳极电解液NaOH水溶液从所述阳极进料口242通入，NaOH水溶液经阳极室24中的流道均匀分布后，通过石墨碳纸层进入阳极催化层进行电氧化反应，OH^-被氧化消耗，过剩钠离子穿过增强型全氟磺酸膜与阴极220中生成的甲酸根结合为甲酸钠。当阴极中的甲酸钠达到一定浓度后经所述阴极出料口224排出，并进行浓缩分离回收。从所述阴极出料口224收集阴极副产物氢气，并从所述阳极出料口244收集所述阳极副产物氧气。将氢气和氧气分别通入所述燃料电池的阳极和阴极反应产生电能。产生的电能经电能控制器调压后补充给该膜反应器10电解还原CO_2所需的直流电源。此外，收集该燃料电池化学反应产生的水，并补给给所述阴极电解液或阳极电解液中。经检测，该膜反应器10的电流效率达到85%，CO_2转化率达到90%。另外，经实验证明，利用该膜反应器10可每天处理转化100吨以上的CO_2。

[0046] 实施例2

[0047] 该实施例膜反应器10与实施例1中的膜反应器的结构以及CO_2电化学转化过程基本相同，区别在于：

[0048] 膜反应器10的阴极220的多孔支撑层采用2.1毫米厚且开孔率为31%的多孔镍网。所述阴极催化剂采用Cd/In合金，并电镀于该多孔镍网的支撑骨架上。阳极催化剂采用MnO_2和Ag粉的混合物。所述电解质隔膜260采用多孔聚四氟乙烯膜增强的全氟羧酸阳离子交换膜。该增强的全氟羧酸阳离子交换膜的厚度为52微米。采用自增湿式质子交换膜燃料电池作为所述电化学电源34。CO_2由冬天供暖锅炉产生。阴极电解液采用$KHCO_3$的水溶液。所述电解电压为3.5V。所述阴极出料口224经浓缩分离后收集的产物为甲酸钾。经测试，该实施例膜反应器10的电流效率达80%，CO_2的转化率达到82%。

[0049] 实施例3

[0050] 该实施例膜反应器10与实施例1中的膜反应器10的结构以及CO_2电化学转化过程基本相同，区别在于：

[0051] 膜反应器10的阴极220的多孔支撑层采用20毫米厚且开孔率为90%的多孔不锈钢网。所述阴极催化剂采用Bi和Zn混合颗粒，并电镀于该多孔不锈钢网的支撑骨架上。采用多孔镍网作为阳极240的多孔扩散层2402，阳极催化剂采用$LaNi_5$和Co粉的混合物，将$LaNi_5$和Co粉喷涂于该多孔扩散层2402形成所述阳极催化剂层2404。所述电解质隔膜260采用增强型全氟磺酸/羧酸复合阳离子交换膜。该全氟磺酸/羧酸复合阳离子交换膜的厚度为200微米。采用固体氧化物燃料电池作为所述电化学电源34。

[0052] CO_2废气净化后经增压泵达到约5个大气压。所述阴极电解液为NH_4HCO_3的水溶液。所述电解电压为2.8V。所述阳极活性物质为氨水，所述阳极电解液为$(NH_4)_2SO_4$水溶液。所述阴极出料口224经浓缩分离后收集的有机产物为甲酸铵。经测试，该膜反应器10的电流效率为90%，CO_2的转化率达到92%。

[0053] 相较于现有技术，本发明实施例提供的用于CO2电化学还原转化利用的膜反应器以及转化方法具有以下优点：一、由于所述阴极10采用滴流床的结构，所述阴极电解液以滴

流的方式流经所述阴极表面的阴极催化剂层，同时CO_2以连续流动的方式通过该设置有阴极催化剂的多孔支撑层，且所述阴极电解液可在整个阴极催化剂层表面以膜状流动，CO_2、所述阴极电解液与所述阴极催化剂具有较大的接触面积，从而阴极催化剂的利用率高，三相反应可以高效、快速地进行，从而该膜反应器10可以大通量、连续地处理CO_2。此外，CO_2电化学还原转化为有机产物的转化率高，可达到80%以上。二、由于整个膜反应器10阴极表面的液体（包括所述阴极电解液以及反应后的产物溶液）可以呈膜状流动，从而CO_2通过液相至固态的所述阴极催化剂表面的阻力较小，操作压力较为均匀。且该膜反应器10的阴极室中没有搅拌设备，液体的流速较低，对所述阴极催化剂颗粒的损伤较少，能够延长该阴极催化剂的使用寿命，进而提高了该膜反应器10的CO_2电化学转化效率。三、本发明实施例所述膜反应器10进一步可集成所述电化学电源如燃料电池，该燃料电池一方面可给所述直流电源提供CO_2电化学还原转化所需电能，另一方面，所述膜反应器10电化学反应的副产物氢气以及氧气又可作为燃料电池的燃料以及氧化剂反应产生电力，且所述燃料和氧化剂的反应物水还可作为所述膜反应器10阴极电极液或阳极电解液的补给溶剂，从而提高了能源的循环利用率，且降低了能耗。四、本发明实施例提供的膜反应器的结构简单，反应环境要求不高，因此可较大地降低该膜反应器的成本以及CO_2电化学还原转化利用的成本。

[0054] 另外，本领域技术人员还可在本发明精神内做其它变化，当然，这些依据本发明精神所做的变化，都应包含在本发明所要求保护的范围之内。

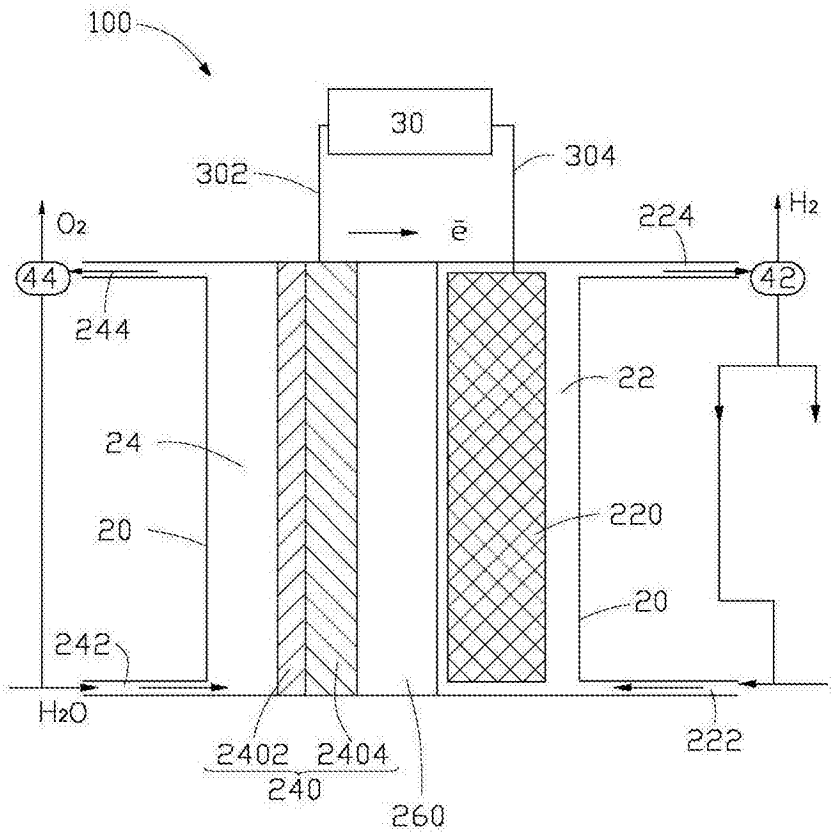

100
30
302
304
O2
e
224
H2
44
42
244
22
24
220
20
20
242
H2O
222
2402
2404
240
260

图1

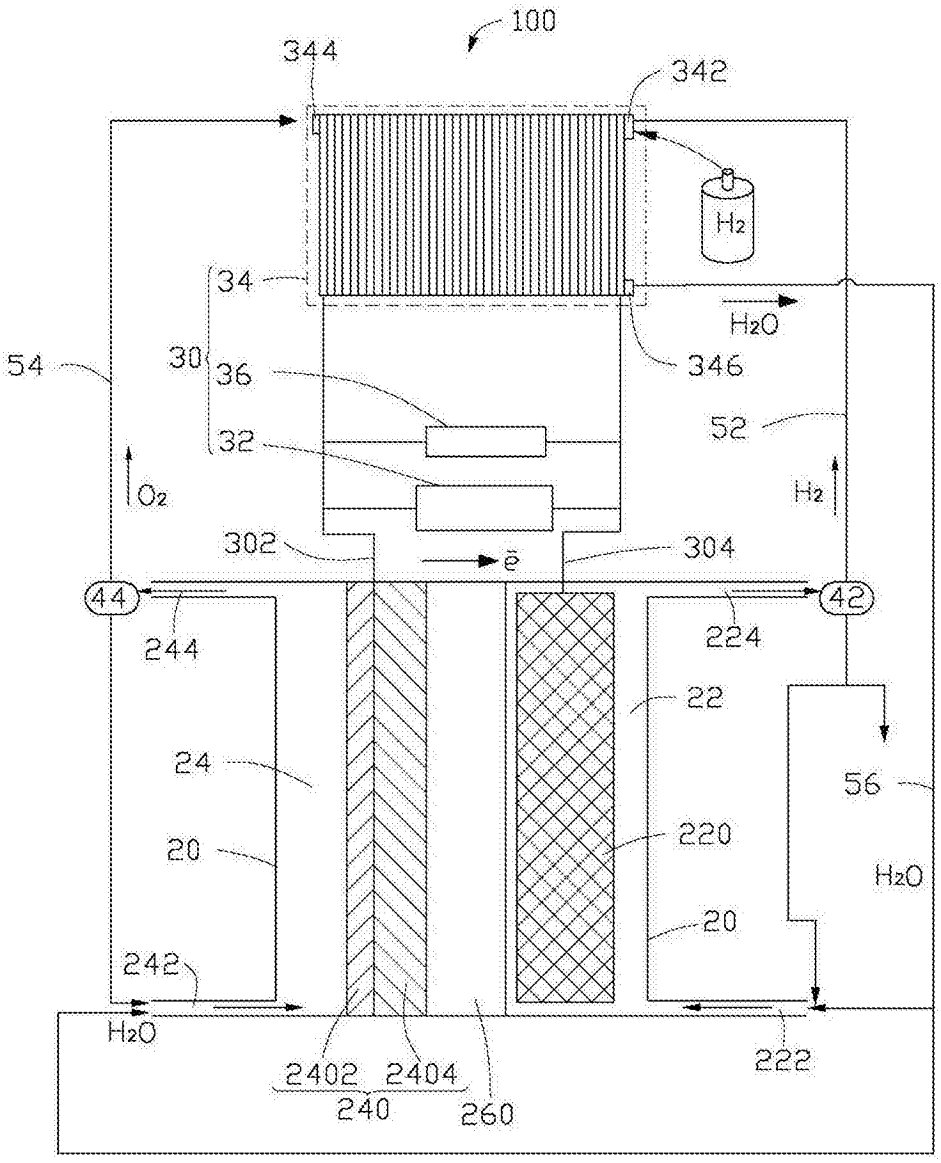

100
344
342
H2
34
H2O
346
54
30
36
52
32
O2
H2
302
e
304
44
42
244
224
22
24
56
220
20
H2O
20
242
H2O
222
2402
2404
240
260

图2

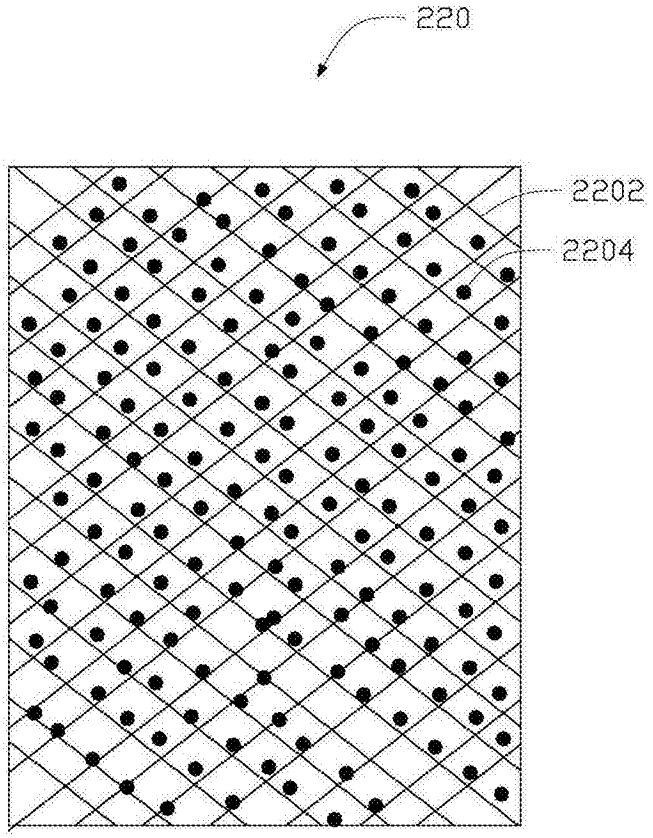

220
2202
2204

图3

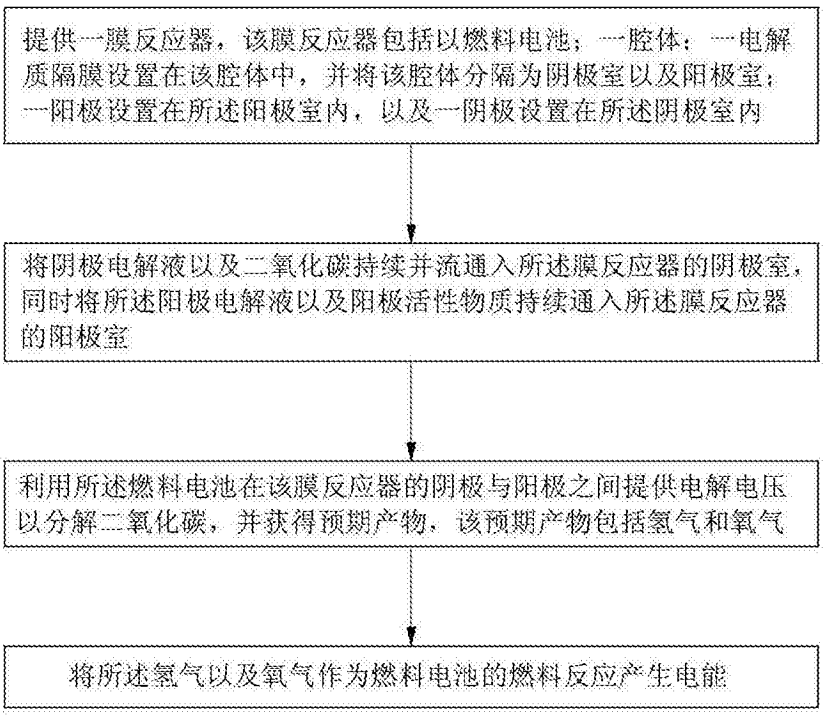

提供一膜反应器，该膜反应器包括以燃料电池；一腔体；一电解质隔膜设置在该腔体中，并将该腔体分隔为阴极室以及阳极室；一阳极设置在所述阳极室内，以及一阴极设置在所述阴极室内
将阴极电解液以及二氧化碳持续并流通入所述膜反应器的阴极室，同时将所述阳极电解液以及阳极活性物质持续通入所述膜反应器的阳极室
利用所述燃料电池在该膜反应器的阴极与阳极之间提供电解电压以分解二氧化碳，并获得预期产物，该预期产物包括氢气和氧气
将所述氢气以及氧气作为燃料电池的燃料反应产生电能

图4