



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106715760 B

(45)授权公告日 2018.08.10

(21)申请号 201580047748.X

(22)申请日 2015.08.27

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106715760 A

(43)申请公布日 2017.05.24

(30)优先权数据

62/047,108 2014.09.08 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.03.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/047198 2015.08.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/039999 EN 2016.03.17

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 泰勒·S·马修斯

史蒂文·J·哈姆罗克

玛丽娜·M·卡普伦

克日什托夫·A·莱温斯基

肖恩·M·卢奥帕

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 牛海军

(51)Int.Cl.

C25B 13/00(2006.01)

C25B 13/04(2006.01)

C25B 13/08(2006.01)

C25B 1/00(2006.01)

C25B 11/04(2006.01)

(56)对比文件

US 2013/0008800 A1,2013.01.10,

US 2013/0118911 A1,2013.05.16,

US 2010/0330435 A1,2010.12.30,

CN 102912374 A,2013.02.06,

CN 1667407 A,2005.09.14,

CN 101649464 A,2010.02.17,

CN 101935398 A,2011.01.05,

CN 2229460 Y,1996.06.19,

L.M.Aeshala et al., "Effect of cationic and anionic solid polymer electrolyte on direct electrochemical reduction of gaseous CO₂ to fuel".《Journal of CO₂ Utilization》.2013,(第3-4期),第49-55页.

审查员 黄小兰

权利要求书1页 说明书11页 附图6页

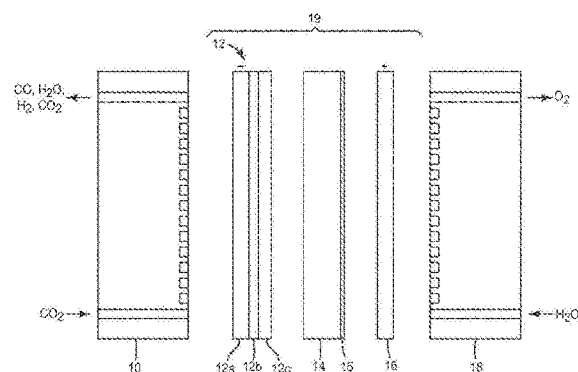
(54)发明名称

用于二氧化碳电解槽的离子聚合物膜

(57)摘要

本发明描述了一种用于还原二氧化碳的方法,所述方法包括:提供电化学装置,所述电化学装置包括阳极、阴极以及位于所述阳极与所述阴极之间的聚合物阴离子交换膜,其中所述聚合物阴离子交换膜包含阴离子交换聚合物,其中所述阴离子交换聚合物包含选自胍鎓、胍鎓衍生物、N-烷基共轭杂环阳离子或它们的组合的至少一个带正电的基团;将包含二氧化碳的组合物引入所述阴极;以及向所述电化学装置施加电能以实

现所述二氧化碳的电化学还原。



1. 一种用于电化学还原二氧化碳的方法,包括:

提供电化学装置,所述电化学装置包括阳极、阴极以及位于所述阳极与所述阴极之间的聚合物阴离子交换膜,其中所述聚合物阴离子交换膜包含阴离子交换聚合物,其中所述阴离子交换聚合物包含选自胍鎓、胍鎓衍生物、N-烷基共轭杂环阳离子或它们的组合的至少一个带正电的基团;

将包含二氧化碳的组合物引入所述阴极;以及

向所述电化学装置施加电能以实现所述二氧化碳的电化学还原。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述胍鎓衍生物选自硫脲鎓、脲鎓或它们的组合。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述N-烷基共轭杂环阳离子选自N,N'-二取代的咪唑鎓、1,2,3-三取代的咪唑鎓、N-取代的吡啶鎓、N-取代的异喹啉鎓、N,N'-二取代的吡咯烷鎓、或它们的组合。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述电化学电池包含少于所述聚合物阴离子交换膜的1重量%的液体电解质。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合物阴离子交换膜包含所述阴离子交换聚合物和阳离子交换聚合物的共混物。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合物阴离子交换膜为双极性膜,包括邻近阴离子交换聚合物层的阳离子交换聚合物层。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述阴极在相对于标准氢电极等于-0.2V或更负的电势下工作。

8. 一种用于还原二氧化碳的系统,包括:

(a) 电化学装置,所述电化学装置包括(i) 阳极电极、(ii) 阴极电极以及(iii) 位于所述阳极电极与所述阴极电极之间的聚合物阴离子交换膜,其中所述聚合物阴离子交换膜包含阴离子交换聚合物,其中所述阴离子交换聚合物包含选自胍鎓、胍鎓衍生物、N-烷基共轭杂环阳离子或它们的组合的至少一个带正电的基团,以及(iv) 阴极流场,所述阴极流场邻近所述阴极电极与所述聚合物阴离子交换树脂相对;以及

(b) 二氧化碳投入物,其中所述二氧化碳投入物被构造成用于将包含二氧化碳的组合物提供到所述阴极流场,以用于在所述阴极电极处还原所述二氧化碳。

9. 一种用于电化学还原二氧化碳的制品,包括:

阴极;

双极性膜,所述双极性膜包含(i) 聚合物阴离子交换膜层,所述聚合物阴离子交换膜层包含聚合物阴离子交换树脂和聚合物阳离子交换树脂,以及(ii) 聚合物阳离子交换膜层;以及

阳极。

10. 一种用于还原二氧化碳的制品,包括:

阴极;

双极性膜,所述双极性膜包含(i) 聚合物阳离子交换膜层,所述聚合物阳离子交换膜层包含聚合物阴离子交换树脂和聚合物阳离子交换树脂,以及(ii) 聚合物阴离子交换膜层;以及

阳极。

用于二氧化碳电解槽的离子聚合物膜

技术领域

[0001] 本发明公开了用于二氧化碳电化学装置的聚合物离子交换膜。

背景技术

[0002] 二氧化碳(CO₂)是一种温室气体,在全球变暖和气候变化中扮演主要角色。过去数十年来进行了大量研究工作,旨在找到降低大气中CO₂排放量的方法,包括碳汇。

[0003] 其中一个提议的解决方案是,在高排放点源(诸如基于化石燃料的发电站、炼钢厂、水泥厂等)处捕集CO₂,并将CO₂存储或“隔绝”在地下采尽的油气田、不能开采的煤层以及深层盐水层中。然而,有许多地方要么缺乏适当的地理储存场所,要么公众反对在当地地下存储高度压缩气体,阻止了此种隔绝方法。

[0004] 一个另选的方案是,将捕集的CO₂作为低成本碳原料,用于生产高价值化学品。通过将CO₂转换成液体或固体碳基化合物,可防止或至少显著地延缓更多CO₂温室气体释放到环境中。

附图说明

[0005] 在附图中:

[0006] 图1为实施例1的电化学电池的剖视示意图;

[0007] 图2为实施例1的二氧化碳电解槽的电流密度相对于时间的曲线图;

[0008] 图3为实施例1的二氧化碳电解槽的输出气体流的气相色谱法测量的曲线图;

[0009] 图4为实施例2的电化学电池的剖视示意图;

[0010] 图5为实施例2的二氧化碳电解槽的电压相对于时间的曲线图;并且

[0011] 图6为实施例2的二氧化碳电解槽的气相色谱法数据的曲线图。

发明内容

[0012] 需要识别用于电化学还原二氧化碳的更便宜、更紧凑并且/或者更具用户友好性的电化学装置,即通过采用为固体的电解质材料(具体地讲,聚合物离子交换膜)来识别所述电化学装置。有利的是,聚合物离子交换膜为将CO₂电化学还原为CO提供了减小的超电势和提高的选择率。

[0013] 在一个方面,描述了用于电化学还原二氧化碳的方法,该方法包括:(a)提供电化学装置,该电化学装置包括阳极、阴极以及位于阳极与阴极之间的聚合物阴离子交换膜,其中聚合物阴离子交换膜包含阴离子交换聚合物,其中阴离子交换聚合物包含选自胍鎓、胍鎓衍生物、N-烷基共轭杂环阳离子或它们的组合的至少一个带正电的基团;(b)将包含二氧化碳的组合物引入到阴极;以及(c)向电化学装置施加电能以实现二氧化碳的电化学还原。

[0014] 在另一个方面,描述了一种用于对二氧化碳进行电化学还原的系统,该系统包括:(a)电化学装置,该电化学装置包括(i)阳极电极,(ii)阴极电极,以及(iii)位于阳极电极与阴极电极之间的聚合物阴离子交换膜,其中聚合物阴离子交换膜包含阴离子交换聚合

物,其中阴离子交换聚合物包含选自胍鎓、胍鎓衍生物、N-烷基共轭杂环阳离子或它们的组合的至少一个带正电的基团,以及(iv)阴极流场,该阴极流场邻近阴极电极与聚合物阴离子交换树脂相对;以及(b)二氧化碳投入物,其中该二氧化碳投入物被构造成用于将包含二氧化碳的组合物提供到阴极流场,以用于在阴极电极处还原二氧化碳。

[0015] 在另一个方面,描述了用于电化学还原二氧化碳的制品,该制品包括:(a)阴极;(b)双极性膜,该双极性膜包含(i)聚合物阴离子交换膜层,该聚合物阴离子交换膜层包含聚合物阴离子交换树脂和聚合物阳离子交换树脂,以及(ii)聚合物阳离子交换膜层;以及(c)阳极。

[0016] 在另一个方面,一种用于电化学还原二氧化碳的制品包括:(a)阴极;(b)双极性膜,该双极性膜包含(i)聚合物阳离子交换膜层,该聚合物阳离子交换膜层包含聚合物阴离子交换树脂和聚合物阳离子交换树脂,以及(ii)聚合物阴离子交换膜层;以及(c)阳极。

[0017] 以上发明内容并非旨在描述每个实施方案。本发明的一个或多个实施方案的细节还在下面的说明书中给出。根据本说明书和权利要求书,其它特征、目标和优点将显而易见。

具体实施方式

[0018] 如本文所用,术语

[0019] “一个”,“一种”和“所述”可交换使用并指一个或多个;

[0020] “和/或”用于表示一种或两种所说明的情况可能发生,例如,A和/或B包括(A和B)和(A或B);

[0021] “离子交换膜”是包含含聚合物的离子的膜(又称为离子交换树脂),其中含聚合物的离子通常几乎仅为聚合阳离子或聚合阴离子。聚合物的带电官能团的抗衡离子通常是小的水溶性离子,这些离子可以,通常在电场或浓度梯度的影响下,迁移穿过膜聚合物基体;

[0022] “聚合物”是指数均分子量(M_n)为至少10,000道尔顿、至少25,000道尔顿、至少50,000道尔顿、至少100,000道尔顿、至少300,000道尔顿、至少500,000道尔顿、至少750,000道尔顿、至少1,000,000道尔顿或甚至至少1,500,000道尔顿并且分子量不能高到引起聚合物过早胶凝的宏观结构;并且

[0023] “聚合物主链”是指聚合物的主要连续链。

[0024] 亦如文中所述,由端点表述的范围包括该范围内所包含的所有数值(例如,1至10包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。

[0025] 亦如文中所述,表述“至少一个”包括一及大于一的所有数字(例如,至少2、至少4、至少6、至少8、至少10、至少25、至少50、至少100等)。

[0026] 用于电化学还原二氧化碳的电化学装置包括膜电极组件,该膜电极组件包括阴极、阳极以及位于阴极与阳极之间的电解质材料。在二氧化碳电解槽中,阴极是负电势较大的电极。电解质材料充当电绝缘体,将阳极与阴极隔离,并且它还充当离子导体,允许离子在电极之间转移以维持电化学反应。流场层通常放置在膜电极组件的每侧。流场层用于将反应物递送至装置并且/或者从装置移除产物。还原通常通过以下方式来发生:将二氧化碳引入到阴极流场(即,定位在电化学装置阴极侧的流场)并且将反应物(例如,水或氢气)引入到阳极流场中。对于水的情况,借助于电能,阳极处的水被氧化,从而生成离子(例如, H^+)

或OH⁻),所述离子然后穿过电解质材料并且然后参与阴极处的二氧化碳的还原,进而形成(例如)一氧化碳(CO)、氢气(H₂)和水。

[0027] 传统上,在用于还原二氧化碳的电化学装置中使用的电解质材料涉及液体电解质材料,诸如包含电解质盐(例如,2摩尔氯化钾)、酸或碱的电解质水溶液。有时,除液体电解质材料之外,还使用隔板膜来将电化学电池分隔成阴极部分和阳极部分,以便减少反应产物跨越到相对的电极,从而提升电池的电转换效率。典型的隔板膜可包含经磺化的基于四氟乙烯的含氟聚合物,诸如由特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE)以商品名“NAFION”出售的那种隔板膜。

[0028] 本公开涉及用于使用聚合物阴离子交换膜还原二氧化碳的电化学装置。聚合物离子交换树脂(与液体电解质相反)的使用最大程度减少了液体处理、泵以及管件,通常减小了装置的尺寸、并降低了装置的资本成本。此外,可使用本公开的离子交换膜来制造较紧凑的电化学装置,因为在传统的基于液体电解质的电化学电池中,在阳极与阴极之间需要保持足够的空间以供产物气体的气泡逸出,并且防止产物气体跨越到相对的电极,这将导致产物返回到反应材料,进而将能量以热量方式释放并降低装置的转换效率。

[0029] 在其中氢和氧被转换成水从而产生电和热量的燃料电池领域中,已使用聚合物阳离子交换膜来隔离阳极和阴极并同时允许离子输送。此类膜包含全氟磺酸(PFSA)的聚合物或共聚物。例如,由特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE)以商品名“NAFION”出售的PFSA材料。然而,已知的是,其它阳离子可与膜表面内和/或上的PFSA的磺酸基团(-SO₃H⁺)的质子交换,从而降低膜的离子导电率并且增大膜的电阻。

[0030] 美国专利公布2014/0093799(Masel等人)公开了一种催化剂混合物,该催化剂混合物包含至少一种催化活性元素和至少一种Helper催化剂。相比不存在Helper催化剂时所见到的速率,当将催化活性元素和Helper催化剂一起使用时,二氧化碳电化学转换的化学反应的速率和/或选择率可得到提高。然而,用于CO₂还原的Helper催化剂包含阳离子基团。将阳离子(诸如Masel等人的Helper催化剂中的一种)施加到具有聚合物阳离子交换膜的电化学装置可有望随着时间的推移增大电池膜电阻并且降低电池效率。例如,Helper催化剂阳离子可与以交换膜中的质子,从而阻挡质子转移,降低质子导电率,并且增大电阻,如上所述。因此,将有利的是,提供一种用于在电化学装置中使用的聚合物离子交换膜,该聚合物离子交换膜可允许大量非质子阳离子的存在。

[0031] 在本公开中,已经发现,通过在电化学电池中采用包含特定阳离子基团的聚合物阴离子交换膜,可实现二氧化碳到一氧化碳的充分还原。本公开涉及经由氧化-还原(氧化还原)对二氧化碳(或其水合形式)进行电化学转换以形成还原形式(或较低氧化态形式)。

[0032] 本公开的聚合物离子交换膜是固体,这就意味着,在倾倒时,它不易流动,例如,它在环境条件下的粘度大于10¹⁰、10¹¹、10¹²或甚至10¹³帕秒。在一个实施方案中,本公开的电化学电池在两个电极之间基本上不含(即,少于1重量%、0.5重量%或甚至0.1重量%的离子交换膜)液体电解质,其中液体电解质的粘度小于10¹⁰、10¹¹、或甚至10¹²帕秒。

[0033] 在一个实施方案中,聚合物离子交换膜是致密的,这就意味着,它形成连续的无孔膜或层。

[0034] 在另一个实施方案中,聚合物离子交换树脂是多孔的,这就意味着,膜包含从膜的

一个主表面延伸到相对的主表面的开放式通道,并且这些通道至少足够大以允许部分溶剂化离子通过。示例包括被归类为超滤膜、纳滤膜、微滤膜等的膜。这些膜的标称孔径通常为至少0.02微米。

[0035] 本公开的聚合物阴离子交换膜包含离子交换聚合物,该离子交换聚合物包含选自胍鎓、胍鎓衍生物、N-烷基共轭杂环阳离子或它们的组合的带正电的基团。

[0036] 这些带正电的基团可作为聚合物主链之外的侧基存在,或者可为聚合物主链的一部分。阴离子交换聚合物包含至少一个带正电的基团,但更通常地包含1500或更小、1200或更小、1100或更小、1050或更小、1000或更小、或甚至800或更小的当量(每摩尔离子基团的聚合物克数)。聚合物不受具体限制。合适的聚合物主链可包括乙烯基基团、苯乙烯基团、全氟乙烯基团、丙烯酸酯基团、乙烯基团、丙烯基团、环氧基团、氨基甲酸酯基团、酯基团以及本领域的技术人员已知的其它基团的聚合物或共聚物。

[0037] 带正电的基团可为胍鎓或胍鎓衍生物诸如硫脲鎓或脲鎓。示例性基团包括:硫脲鎓基- $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2^+$ 、或取代硫脲鎓基诸如- $\text{S}=\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+$ 。

[0038] 带正电的基团可为N-烷基共轭杂环阳离子。此类基团包括N,N'-二取代的咪唑鎓、1,2,3-三取代的咪唑鎓、N-取代的吡啶鎓、N-取代的异喹啉鎓、以及N-二取代的吡咯烷鎓。示例性基团包括:1-R1-3-R2-咪唑鎓,其中R1可包括 $-(\text{CH}_2)_m-$ 形式的烷二基,其中 $m=0-8$,并且R2为 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 形式的烷基,其中 $n=0-8$ 。烷基基团可为直链、支链或环状的,并且可任选地包含杂原子和/或芳族结构。

[0039] 阴离子交换膜可使用本领域已知的技术,例如,通过浇铸包含阴离子交换聚合物的液体组合物并且干燥且任选地退火以形成膜;或者通过挤出熔融聚合物来制成。在一个实施方案中,阴离子交换膜可包含多孔支承体,该多孔支承体吸入有包含阴离子交换聚合物的液体组合物,然后移除溶剂以将聚合物嵌入到机械支承体的孔中。任选地,聚合物可在机械支承体的孔中交联。任选地,多孔支承体可吸入有单体,该单体然后被聚合和/或交联以将聚合物嵌入到机械支承体的孔中。通常,多孔支承体是非导电的。通常,多孔支承体包含更典型地经全氟化的含氟聚合物,诸如膨胀聚四氟乙烯(PTFE)。其它的示例性多孔支承体包括玻璃纤维、聚合物纤维、纤维垫、穿孔膜和多孔陶瓷。

[0040] 在一个实施方案中,除包含至少一个带正电的基团的阴离子交换聚合物之外,离子交换膜还包含阳离子交换聚合物,该阳离子交换聚合物包含至少一个带负电的基团。该阳离子交换聚合物可与阴离子交换聚合物共混以形成离子交换膜,或者可为与包含阴离子交换聚合物的层相邻的层以形成双极性膜。

[0041] 在一个实施方案中,双极性膜包括两个不同的层,即,包含阴离子交换聚合物的第一层和包含阳离子交换聚合物的第二层。在另一个实施方案中,双极性膜具有厚度方向,并且双极性膜的成分沿其厚度方向以一定梯度从以阳离子交换聚合物为主变化为以阴离子交换聚合物为主。借助于双极性膜,包含阴离子交换聚合物,或者主要的阴离子交换聚合物的层,面朝电化学电池中的阴极。

[0042] 阳离子交换聚合物是选自以下的聚合物:包含磺酸的聚合物、包含磺酰亚胺的聚合物、包含羧酸的聚合物、包含膦酸的聚合物、包含三磺酰甲基化物酸的聚合物、或它们的组合。在一个实施方案中,阳离子交换聚合物为部分氟化或完全氟化的。

[0043] 本公开的聚合物阴离子交换膜的厚度小于90微米、60微米或甚至30微米,并且大

于100纳米。在一个实施方案中,阳极与阴极之间的距离小于90微米、60微米或甚至30微米,并且大于100纳米。

[0044] 本公开的聚合物阴离子交换膜放置在两个电极(阳极和阴极)之间,所述两个电极包含金属。在一些实施方案中,电极为包括涂覆有催化剂的气体扩散层的气体扩散电极。气体扩散层在本领域中是已知的并且包括例如碳纸或布或金属网。

[0045] 电极材料可包括例如石墨碳、玻璃碳、钛、或以下“催化活性元素”中的任一者:V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au、Hg、Al、Si、In、Tl、Pb、Bi、Sb、Te、U、Sm、Tb、La、Ce、Nd、以及它们的合金或组合。

[0046] 在一个实施方案中,电化学装置包括催化活性纳米粒子。纳米粒子可承载在碳粒上,或者为经纳米结构化的支承体,诸如碳纳米管或纳米结构化薄膜(NSTF),如美国专利8,748,330(Dede等人)中所公开。

[0047] 在一个实施方案中,电化学装置包括基于扩展表面积催化剂的电极,诸如纳米结构化薄膜电极、纳米管电极、多孔海绵电极或二维多晶膜电极。

[0048] 在一个实施方案中,电化学装置的阴极包含选自银、金、铜或它们的组合的金属。

[0049] 在一个实施方案中,电化学装置的阳极包含选自钨、铌、铂、钛或它们的组合的金属。在一个实施方案中,电化学装置基本上不含铂,意即电极包含少于0.1重量%、0.01重量%或甚至0.001重量%的铂。

[0050] 阴极、阳极和/或聚合物阴离子交换膜可各自组合为独立部件,或者可被制造,其中聚合物阴离子交换膜(或其一部分)与一个或两个电极或者其一部分一起制造。例如,为了最大程度地实现成本节约并且在一些情况下最大程度提高性能,各部件或它们的层可足够薄,使得其中一些部件可在薄层制造期间充当支承体。各种部件或它们的部分可层压在一起,在部件的表面上原地形成,并且/或者包覆到部件上。

[0051] 包括阳极、阴极和聚合物离子交换树脂的膜电极组件夹在两个流场板之间,并且然后保持在一起使得每个层与相邻层接触,优选地紧密接触。

[0052] 如本文所用,二氧化碳投入物是一种组合物,在一个实施方案中,该组合物包含其纯形式的二氧化碳。在另一个实施方案中,包含二氧化碳的组合物包含二氧化碳、以及 HCO_3^- 和/或 CO_3^{2-} 。在一个实施方案中,可对包含二氧化碳的组合物加湿,包括最多100%的相对湿度以及至少1%的相对湿度。一般来讲,二氧化碳投入物中存在水,这将产生水合形式的二氧化碳,包括碳酸盐和碳酸氢盐。作为另外一种选择,在一个实施方案中,可不对包含二氧化碳的组合物加湿。

[0053] 跨电化学电池施加电势以对包含二氧化碳的组合物进行电化学还原。对于二氧化碳的还原,阴极在相对于标准氢电极等于-0.2V或更负的电势下工作,例如负性大于-0.2V、-0.5V、-1.0V、-1.5V、-2.0V、-2.5V或甚至-3.0V。

[0054] 理想的是,跨电化学电池施加的电势从碳中性能量源生成,该碳中性能量源是一种能量来源,具体为电能,由于能量收集装置或方法的正常操作,基本上没有 CO_2 或其它温室气体从该能量来源净释放到环境中。示例包括太阳能、风能、潮汐能、波能、地热能或核能。

[0055] 二氧化碳的电化学还原生成的反应产物,除CO、氢气(H_2)和水之外,还可包括其它还原产物,诸如 HCO^- 、 H_2CO 、 $(\text{HCO}_2)^-$ 、 H_2CO_2 、 CH_3OH 、 CH_4 、 C_2H_4 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CH_3COO^- 、 CH_3COOH 、 C_2H_6 、

(COOH)₂或(COO⁻)₂。通过改变反应物和/或反应参数,诸如催化剂材料、阴离子膜材料、溶剂(如果有的话)和还原电势,可调节所观察到的反应产物以及它们的比率。例如,在一个实施方案中,可基于来自碳中性能量源的电能的可利用性调节生成反应产物的速率。在一个实施方案中,可生成合成气。合成气是一种混合物,其包含一氧化碳(CO)和氢气(H₂),并且有时还包含二氧化碳,它可用作合成更复杂的碳基材料的原料。可通过相对于反应产物(例如,氢气和一氧化碳)总量测量反应产物中存在的一氧化碳的量来量化反应的一氧化碳选择率。在一个实施方案中,本公开的电化学装置的一氧化碳选择率大于1%、2%、3%、4%、5%、10%、25%、30%、40%或甚至50%并且不超过100%。

[0056] 在一个实施方案中,本公开的方法还可包括以下步骤:根据来自碳中性能量源的电能的可利用性调节生成反应产物的速率。通过将低成本“废CO₂”转换成能量更高、价值更高的化学品和燃料,该方法可用于长期存储碳中性可再生能量,尤其是间歇性可再生能量,诸如风能和太阳能。通过启动和停止一组电池中的独立电解槽电池,或者以其它方式调节反应产物的总产出速率,随着可用碳中性可再生能量波动,连接至电网的电解槽组可有助于平衡电负荷并稳定电网,从而允许更大程度地将间歇性可再生能量源整合到电网中。一组电解槽电池的这种“需求控制”操作方法可为电网提供各种“辅助服务”,诸如频率控制、峰值负载抑制等。这种方法的其它好处在于,它不仅降低了因CO₂温室气体排放导致的全球变暖和海洋酸化,而且还减少了必须提取、运输、精炼和进口的新化石燃料量。燃料的当地生产(例如,基于来自生物质气化或发酵工艺的CO₂)可为化石燃料资源有限的区域诸如岛屿提供增强的能源独立性。

[0057] 在一个实施方案中,用于还原二氧化碳的电化学装置包括膜电极组件,该膜电极组件包括:(a)阴极;(b)双极性膜,该双极性膜包含(i)聚合物阴离子交换膜层,该聚合物阴离子交换膜层包含聚合物阴离子交换树脂和聚合物阳离子交换树脂,以及(ii)聚合物阳离子交换膜层;以及(c)阳极,其中双极性膜不限于本文所公开的聚合物离子膜。聚合物阴离子交换膜具有总体阴离子交换特性,换句话说讲,膜还可具有阳离子交换位点以及阴离子交换位点,但膜具有较多的阴离子交换位点。

[0058] 在一个实施方案中,用于还原二氧化碳的电化学装置包括膜电极组件,该膜电极组件包括:(a)阴极;(b)双极性膜,该双极性膜包含(i)聚合物阳离子交换膜层,该聚合物阳离子交换膜层包含聚合物阴离子交换树脂和聚合物阳离子交换树脂,以及(ii)聚合物阴离子交换膜层;以及(c)阳极,其中双极性膜不限于本文所公开的聚合物离子膜。聚合物阳离子交换膜具有总体阳离子交换特性,换句话说讲,膜还可具有阴离子交换位点以及阳离子交换位点,但膜具有较多的阳离子交换位点。

[0059] 本公开的例示性实施方案如下:

[0060] 实施方案1.一种用于电化学还原二氧化碳的方法,包括:

[0061] 提供电化学装置,该电化学装置包括阳极、阴极以及位于阳极与阴极之间的聚合物阴离子交换膜,其中聚合物阴离子交换膜包含阴离子交换聚合物,其中阴离子交换聚合物包含选自胍鎓、胍鎓衍生物、N-烷基共轭杂环阳离子或它们的组合的至少一个带正电的基团;

[0062] 将包含二氧化碳的组合物引入到阴极;以及

[0063] 向电化学装置施加电能以实现二氧化碳的电化学还原。

[0064] 实施方案2.根据实施方案1所述的方法,其中胍鎧衍生物选自硫脲鎧、脲鎧或它们的组合。

[0065] 实施方案3.根据实施方案1所述的方法,其中N-烷基共轭杂环阳离子选自N,N'-二取代的咪唑鎧、1,2,3-三取代的咪唑鎧、N-取代的吡啶鎧、N-取代的异喹啉鎧、N-二取代的吡咯烷鎧、或它们的组合。

[0066] 实施方案4.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中电化学电池基本上不含液体电解质。

[0067] 实施方案5.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述至少一个带正电的基团是阴离子交换聚合物的侧基部分。

[0068] 实施方案6.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述至少一个带正电的基团是阴离子交换聚合物的主链的一部分。

[0069] 实施方案7.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中聚合物阴离子交换膜包含阴离子交换聚合物和阳离子交换聚合物的共混物。

[0070] 实施方案8.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中聚合物阴离子交换膜为双极性膜,包括邻近阴离子交换聚合物层的阳离子交换聚合物层。

[0071] 实施方案9.根据实施方案8所述的方法,其中阳离子交换聚合物层和阴离子交换聚合物层是两个不同的层。

[0072] 实施方案10.根据实施方案8所述的方法,其中双极性膜具有厚度方向,并且双极性膜的成分沿其厚度方向以一定梯度从以阳离子交换聚合物为主变化为以阴离子交换聚合物为主。

[0073] 实施方案11.根据实施方案7至实施方案10中任一项所述的方法,其中阳离子交换聚合物选自包含磺酸的聚合物、包含磺酰亚胺的聚合物、包含羧酸的聚合、包含膦酸的聚合物、包含三磺酰甲基化物酸的聚合物、或它们的组合。

[0074] 实施方案12.根据实施方案11所述的方法,其中阳离子交换聚合物是经过氟化的。

[0075] 实施方案13.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中阴极包含选自银、金、铜或它们的组合的金属。

[0076] 实施方案14.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中阴极在相对于标准氢电极等于-0.2V或更负的电势下工作。

[0077] 实施方案15.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中阳极包含选自钨、铌、铂、钛或它们的组合的金属。

[0078] 实施方案16.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中电化学装置还包括流场。

[0079] 实施方案17.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中聚合物阴离子交换膜包含吸入有阴离子交换聚合物的多孔支承体。

[0080] 实施方案18.根据实施方案17所述的方法,其中多孔支承体包括玻璃纤维、聚合物纤维、纤维垫、穿孔膜、多孔陶瓷和膨胀PTFE中的至少一种。

[0081] 实施方案19.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中聚合物阴离子交换膜是致密的。

[0082] 实施方案20.根据实施方案1至实施方案18中任一项所述的方法,其中聚合物阴离

子交换膜是多孔的。

[0083] 实施方案21.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中该方法的一氧化碳选择率大于2%。

[0084] 实施方案22.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中电化学装置包括催化活性纳米粒子。

[0085] 实施方案23.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中电化学装置包括催化活性的基于扩展表面积催化剂的电极诸如纳米结构化薄膜电极、涂层纳米管电极、多孔海绵电极或二维多晶膜电极。

[0086] 实施方案24.一种用于还原二氧化碳的系统,包括:

[0087] (a) 电化学装置,该电化学装置包括(i)阳极电极、(ii)阴极电极以及(iii)位于阳极电极与阴极电极之间的聚合物阴离子交换膜,其中聚合物阴离子交换膜包含阴离子交换聚合物,其中阴离子交换聚合物包含选自胍鎓、胍鎓衍生物、N-烷基共轭杂环阳离子或它们的组合的至少一个带正电的基团,以及(iv)阴极流场,该阴极流场邻近阴极电极与聚合物阴离子交换树脂相对;以及

[0088] (b) 二氧化碳投入物,其中该二氧化碳投入物被构造成用于将包含二氧化碳的组合物提供到阴极流场以用于在阴极电极处还原二氧化碳。

[0089] 实施方案25.根据实施方案24所述的系统,还包括阳极气体扩散层。

[0090] 实施方案26.根据实施方案24至实施方案25中任一项所述的系统,还包括阴极气体扩散层。

[0091] 实施方案27.根据实施方案24至实施方案26中任一项所述的系统,还包括阳极流场。

[0092] 实施方案28.根据实施方案24至实施方案27中任一项所述的系统,还包括阴极流场。

[0093] 实施方案29.根据实施方案24至实施方案28中任一项所述的系统,还包括联接到阳极电极的去极剂源,其中去极剂源被构造成用于向阳极电极提供去极剂。

[0094] 实施方案30.一种用于电化学还原二氧化碳的制品,包括:

[0095] 阴极;

[0096] 双极性膜,该双极性膜包含(i)聚合物阴离子交换膜层,该聚合物阴离子交换膜层包含聚合物阴离子交换树脂和聚合物阳离子交换树脂,以及(ii)聚合物阳离子交换膜层;以及

[0097] 阳极。

[0098] 实施方案31.一种用于还原二氧化碳的制品,包括:

[0099] 阴极;

[0100] 双极性膜,该双极性膜包含(i)聚合物阳离子交换膜层,该聚合物阳离子交换膜层包含聚合物阴离子交换树脂和聚合物阳离子交换树脂,以及(ii)聚合物阴离子交换膜层;以及

[0101] 阳极。

[0102] 实施例

[0103] 通过下列实施例另外示出了本公开的优点和实施方案,但是这些实施例中所列举

的具体材料及其量以及其它条件和细节不应被解释为对本发明的不当限制。除非另外指明,否则在这些实施例中,所有百分比、比例和比率均按重量计。

[0104] 除非另外说明或是显而易见的,否则所有材料可例如从威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company;Milwaukee,WI)或马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar;Ward Hill,MA)商购获得或是本领域的技术人员已知的。

[0105] 后面的实施例中使用了以下这些缩写:cm=厘米、min=分钟、hr=小时、mA=毫安、mol=摩尔、mg=毫克、mm=毫米、 μm =微米、 μM =微摩尔、V=伏特、wt=重量。

[0106] 制备1,3-乙基乙烯基咪唑鎓溴化物单体(EVIM-Br)

[0107] 将化学计算量的1-乙基咪唑和乙基溴化物在圆底烧瓶中以10:1的溶剂:试剂体积比与乙腈(溶剂)混合。使用油浴在35°C下加热烧瓶。将溶液保持在氮气层中,并且在整个反应期间不断搅拌。在24hr的反应时间之后,使用乙醚析出产物。将固体析出物与溶剂分离,并在真空烘箱中干燥24hr以得到浅褐色晶体。

[0108] 制备1,3-二乙基咪唑鎓溴化物

[0109] 将化学计算量的1-乙基咪唑和3-溴丙烯在圆底烧瓶中以10:1的溶剂:试剂体积比与乙腈(溶剂)混合。将烧瓶连接到回流冷凝器,并且使用热油浴将混合物加热到70°C,持续24hr。将溶液保持在氮气层中,并且在整个反应期间不断搅拌。将得到的产物在乙醚中析出,并且在溶剂进行离心分离和滗析之后,得到暗红橙色粘滞液体。

[0110] 阴极膜组件A

[0111] 阴极膜组件的制造始于碳纸气体扩散层(产品名称MB-30,来自加拿大不列颠哥伦比亚省本拿比的巴拉德动力系统公司(Ballard Power Systems Inc.of Burnaby,BC, Canada))。使用电子束蒸镀将1.75 μm 厚的银层沉积到碳纸表面以形成带Ag涂层的碳纸。

[0112] 使用80:20的甲醇:水溶液作为溶剂,将0.03摩尔的EVIM-Br与5mol%(1.5 μM)的全氟代磺酸(PFSA)(PFSA离聚物分散体,825当量,可从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Co., St.Paul,MN)获得)以及10mol%(3 μM)的二乙烯基苯(交联剂)混合。添加光引发剂(可以商品名“IRGACUR 2959”从德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF,Ludwigshafen,Germany)获得),即,2质量%的EVIM-Br,并将所得的浆液转移到玻璃瓶,使用氮气流脱气10分钟,然后密封以防止氧气溶解。使用波长为2537Å的紫外灯(型号RPR-100,来自康涅狄格州布兰福德的Rayonet光化学反应器公司(Rayonet Photochemical Reactors,Branford,CT))将透明的玻璃瓶照射30分钟。然后将如合成的聚合物电解质浆液(从上方)浇铸到带Ag涂层的碳纸的表面上,达到30密耳(0.76mm)的厚度。然后将经浇铸的纸在烘箱(额定与溶剂一起使用)中于60°C下干燥24hr,从而形成阴极膜组件A,该阴极膜组件包括以下层:碳纸/银/包含聚合的EVIM-Br和PFSA的膜。

[0113] 阴极膜组件B

[0114] 阴极膜组件的制造始于碳纸气体扩散层(产品名称H2315,来自德国韦因海姆的科德宝燃料电池部件技术公司(Freudenberg FCCT SE&Co.KG,Weinheim,Germany))。使用电子束蒸镀将银沉积到碳纸表面上,达到14mg/cm²的单位负载。阴极膜组件B包括以下层:碳纸/银。

[0115] 阴极膜组件C

[0116] 阴极膜组件的制造始于碳纸气体扩散层(产品名称MB-30,来自加拿大不列颠哥伦比亚省本拿比的巴拉德动力系统公司(Ballard Power Systems Inc.of Burnaby,BC, Canada))。使用电子束蒸镀将 $1.75\mu\text{m}$ 厚的银层沉积到碳纸表面上。阴极膜组件C包括以下层:碳纸/银。

[0117] 实施例1

[0118] 电化学电池中使用了参考图1的以下部件:

[0119] 流场:石墨块(德克萨斯州迪凯特市的步高石墨公司(Poco Graphite, Inc., Decatur, TX)),该石墨块具有机加工而成的螺线形流型以输送流体/气体,以及必需的管件硬件以用于连接到外部管道,其中10为阴极流场。

[0120] 阴极:阴极膜组件A 12包括碳纸12a、银层12b、以及包含聚合的EVIM-Br和PFSA 12c的膜。

[0121] 阳极:阳极膜组件的制备如下:在背衬上形成微结构化的催化剂转移基底。对微结构化的催化剂转移基底涂覆花红,然后在真空烘箱中以 270°C 退火从而形成纳米结构化薄膜(NSTF)。通过对铱靶的DC磁控管溅射,在所得的NSTF的表面上沉积铱金属。总的铱负载为 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 。然后使用辊式层压机(俄亥俄州费尔菲尔德的化学仪器公司(ChemInstruments International Co., Fairfield, OH)),在 350°F 的温度、150磅每平方英寸的压力下,并以1.2英尺每分钟的速度,将带铱涂层的NSTF层直接层压到 $24\mu\text{m}$ 厚的PFSA膜(825当量,可从3M公司(3M Co.)获得)上,并移除背衬。所述组件包括以下层:PFSA层14/铱层15。

[0122] 电化学电池的制备如下:阴极流场10接触碳纸12a,并且包含聚合的EVIM-Br和PFSA 12c的膜接触PFSA层14。铱层15接触多孔钛气体扩散层16,该多孔钛气体扩散层接触阳极流场18。

[0123] 使用经回火的螺栓压缩组装好的电化学电池以形成最终的组装装置。单池 25cm^2 测试电池(新墨西哥州阿尔伯克基的燃料电池技术公司(Fuel Cell Technologies Inc., Albuquerque, NM),其中阳极侧的石墨流场被移除并替换为钛流场)提供了组合集流体以及流体/气体输送室。将未加湿的二氧化碳投入到电化学电池的阴极流场中。通过以下方式测试组件:连接适当的液体和气体通道,然后使用稳压器(PAR 263a稳压器,田纳西州橡树岭的高级测量技术公司(Advanced Measurement Technology Inc., Oak Ridge, TN))执行一系列电化学实验。在恒定的电势模式下以3.1V的满电池电压(被测量为阴极电极与阳极电极之间的电势差)操作稳压器,持续120分钟。图2中示出了相对于时间的电流密度。

[0124] 分析输出气体流中的一氧化碳(CO)、氢气(H_2)和二氧化碳(CO_2)。在引入到Agilent 7890B气相色谱仪(加利福尼亚州圣克拉拉的安捷伦科技公司(Agilent Technologies, Santa Clara, CA))之前,先使来自电解槽阴极流场的输出气体流通过集液器,以收集气体流中的水。将CO的选择性%计算为

[0125] $\text{CO的摩尔}\% / (\text{摩尔}\% \text{CO} + \text{摩尔}\% \text{H}_2)$

[0126] 结果示于图3中。主要产物是由水电解产生的 H_2 气体,但高达20%的产物是一氧化碳。其余输出物为未反应的 CO_2 。在40分钟的标记之后,在约18%-20%的选择率下,组件显示出稳定的CO产出。

[0127] 比较例1

[0128] 电化学电池中使用了以下部件：

[0129] 阴极：阴极膜组件B

[0130] 阳极：通过以下方式制造阳极膜组件：经由溅射沉积将钌沉积到碳纸气体扩散层（H2315，来自德国韦因海姆的科德宝燃料电池部件技术公司（Freudenberg FCCT SE & Co. KG, Weinheim, Germany））上，达到 $3.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的单位负载。

[0131] 离子交换膜：离子交换膜的制备如下：在玻璃瓶中混合由40%固体的PFSA聚合物分散体（825当量，可从3M公司（3M Co.）获得）组成的溶液与化学计算量（1:1摩尔比）的1,3-乙基甲基咪唑氯（德国路德维希港的巴斯夫公司（BASF, Ludwigshafen, Germany））。对混合物进行超声波处理以去除气泡，将其浇铸到隔离衬件上至 $25\mu\text{m}$ （7密耳）的厚度，然后在额定用于溶剂的烘箱中干燥。一经干燥，便从隔离衬件上移除所得的膜。

[0132] 按照实施例1所述组装并测试膜电机组件。简而言之，阴极膜组件的银层与离子交换膜接触，离子交换膜与阳极膜组件的钌层接触。在恒定的电势模式下以3.1V的满电池电压（被测量为阴极电极与阳极电极之间的电势差）操作稳压器，持续24小时。唯一可检测到的产物是由水电解产生的 H_2 气体，因为没有检测到一氧化碳的信号。其余输出物为未反应的 CO_2 。据观察，共混在膜内的离子液体在操作期间渗出装置并被收集在经设计来捕集任何液体产物以防其进入GC的集液器中。

[0133] 实施例2

[0134] 膜电机组件的构造如实施例1中所述，不同之处如下：

[0135] 使用阴极膜组件C来替代阴极膜组件A。包括PFSA层和银层的阳极膜组件被下文所述的膜Z替代。

[0136] 膜Z是孔尺寸（标称孔径）为0.8微米的非织造7密耳（0.178mm）尼龙-6,6基底，该基底与胍丁胺（AGM，1-（4-氨基丁基）胍）单体的硫酸盐的胍鎓季胺阳离子官能团共价连接。经由如美国专利公布2012-0252091（Rasmussen等人）专利申请的实施例100中所述的紫外线引发式聚合来制备膜，不同的是，用于制备接枝位点的引物单体是如相同专利申请的实施例74中所述的乙烯基二甲基吡内酯（VDM）。将原先包含硫酸盐抗衡离子的膜在1M KOH中浸泡24hr，以将硫酸盐与氢氧化物进行交换，然后用去离子水冲洗以形成膜Z。

[0137] 参考图4以如下方式制备膜电机组件：阴极流场20接触碳纸22a，并且阴极膜组件C的银层22b接触膜Z 23，该膜Z接触钌层，该钌层接触多孔钛气体扩散层26，该多孔钛气体扩散层接触阳极流场28。

[0138] 按照实施例1所述组装和测试膜电机组件，其中电池在恒定的电流模式下以 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度工作240分钟。图5中示出了时间相对于满电池电压的曲线图。在前20分钟内达到3.4V的初始电压之后，电压开始单调地增加，直至在240分钟标记附近其超过5V，此时，实验由于软件内设置的操作窗口而终止。

[0139] 图6中示出了来自输出气体流的结果。主要产物是 H_2 气体，但高达30%的产物是一氧化碳。直到240分钟标记处，在约30%的选择率下，装置显示出极稳定的CO产出。

[0140] 在不脱离本发明的范围和实质的前提下，本发明的可预知修改和更改对于本领域技术人员来说将显而易见。本发明不应受限于本申请中为了示例性目的所示出的实施方案。

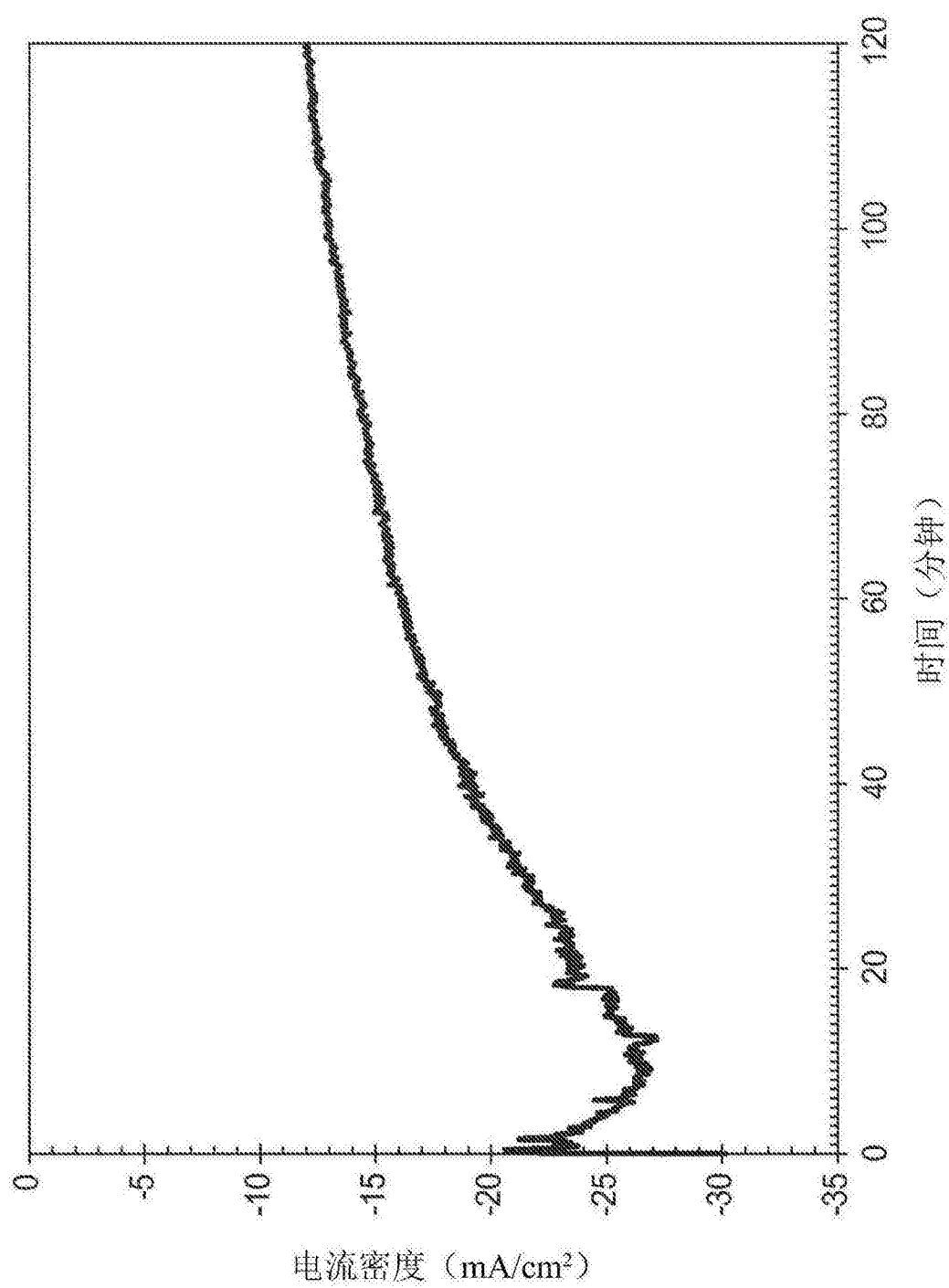


图2

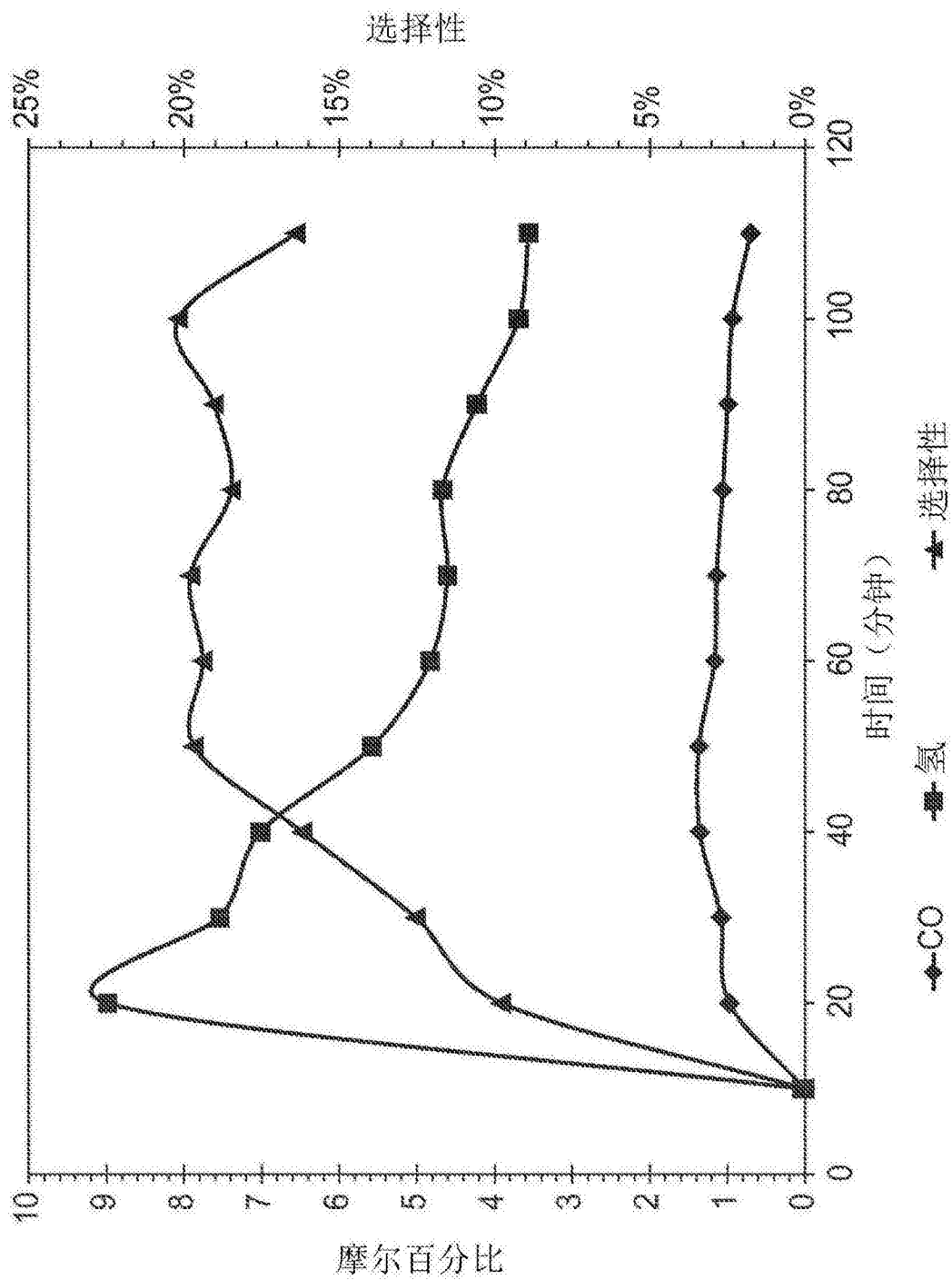


图3

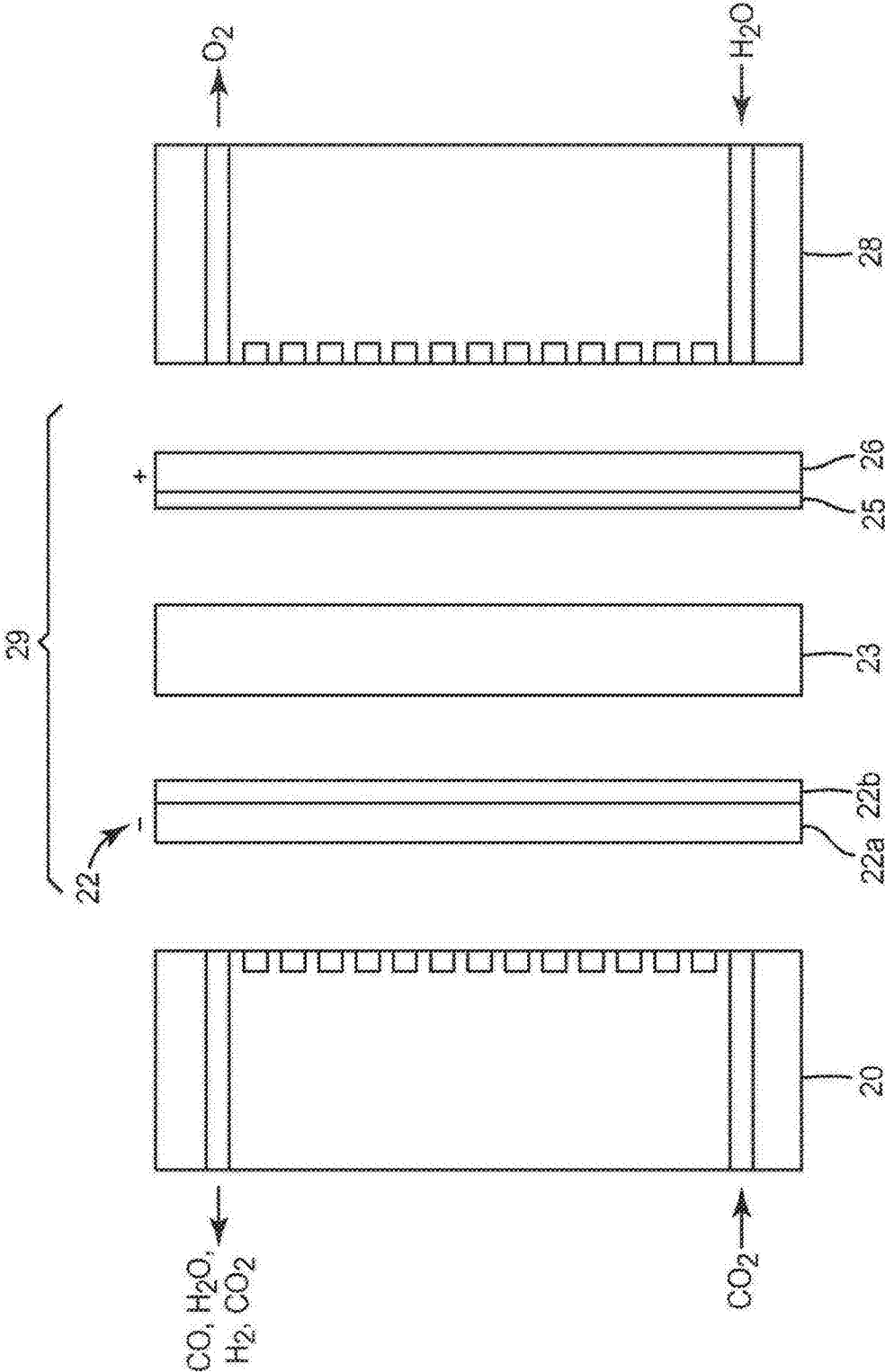


图4

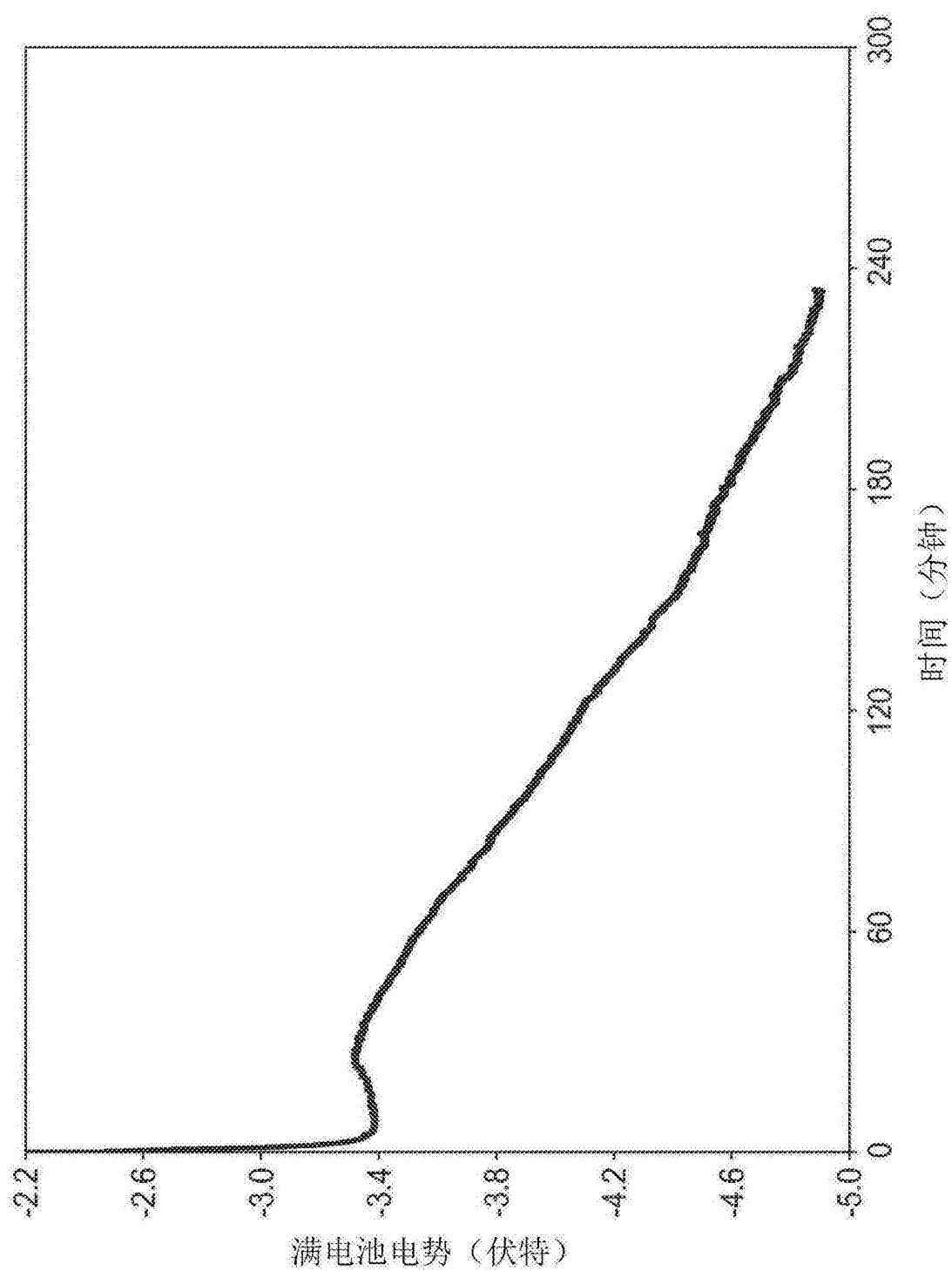


图5

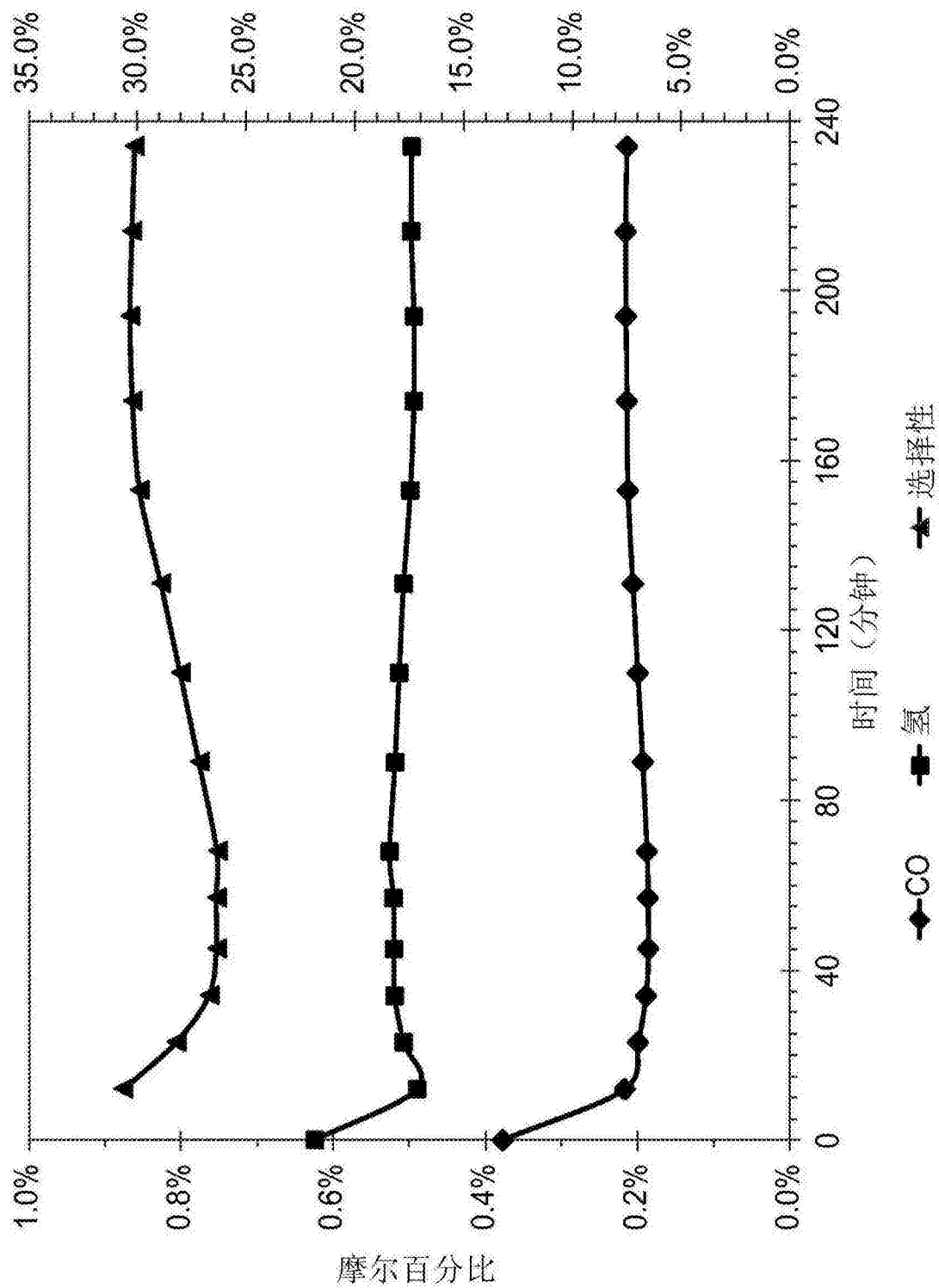


图6