(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 108603298 B
(45)授权公告日 2020.07.17

(21)申请号 201580053002.X
(22)申请日 2015.09.30
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108603298 A
(43)申请公布日 2018.09.28
(30)优先权数据
10-2014-0131254 2014.09.30 KR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.03.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2015/010299 2015.09.30
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/052985 KO 2016.04.07
(73)专利权人 西江大学校产学协力团
地址 韩国首尔市
(72)发明人 申运燮 朴美贞
(74)专利代理机构 北京市中伦律师事务所 11410
代理人 唐雯
(51)Int.Cl.
C25B 3/04(2006.01)
C25B 9/08(2006.01)
(56)对比文件
KR 101372532 B1,2014.03.17,
JP 2013129883 A,2013.07.04,
KR 101324742 B1,2013.11.05,
KR 20140003233 A,2014.01.09,
CN 101657568 A,2010.02.24,
审查员 雷学军

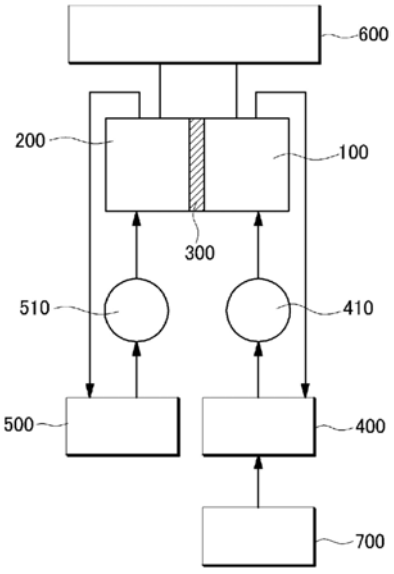
权利要求书1页 说明书9页 附图18页

(54)发明名称

电化学还原二氧化碳的方法及装置

(57)摘要

本发明涉及一种用于电化学还原二氧化碳以制备高浓度甲酸盐的方法及用于电化学还原二氧化碳以制备上述高浓度甲酸盐的装置。



CN 108603298 B

1.一种电化学还原二氧化碳的方法,包括以下步骤:

在包括氧化电极部和还原电极部的二氧化碳电化学还原反应器中,向所述还原电极部供应二氧化碳,并且向所述氧化电极部持续供应金属氢氧化物;以及

通过对所述还原电极部和所述氧化电极部施加电压或电流以使所述二氧化碳还原而获取甲酸盐,

其中所述还原电极部包括形成在泡沫型衬底电极的表面上的Hg和金属两者,且所述金属包括选自Ag、In、Sn、Pb、Cu及其组合所构成的组中的一者,

其中所述金属氢氧化物是包括选自由KOH、NaOH、LiOH及其组合所构成的组中的一者的碱金属氢氧化物,

其中通过向所述还原电极部和所述氧化电极部施加电压而产生的电流密度在100mA/cm^2至350mA/cm^2之间,且

其中通过向所述氧化电极部持续供应所述金属氢氧化物来使二氧化碳还原,从而持续获取具有1.0M以上的浓度的甲酸盐。

2.根据权利要求1所述的电化学还原二氧化碳的方法,其中,

所述还原电极部包括牙科用汞齐。

3.一种用于电化学还原二氧化碳的装置,包括:

氧化电极部,所述氧化电极部通过隔膜而与还原电极部隔离;

第一腔室,所述第一腔室包含待供应到所述还原电极部中的还原电极部溶液;

第二腔室,所述第一腔室包含待供应到所述氧化电极部中的含有金属氢氧化物的氧化电极部溶液;以及

供应部,所述供应部用于对所述还原电极部和所述氧化电极部施加电压或电流,

其中所述还原电极部包括形成在泡沫型衬底电极的表面上的Hg和金属两者,且所述金属包括选自Ag、In、Sn、Pb、Cu及其组合所构成的组中的一者,

其中所述用于电化学还原二氧化碳的装置通过向所述氧化电极部持续供应所述金属氢氧化物,向所述还原电极部溶液内连续供应二氧化碳气体,并且对所述还原电极部和所述氧化电极部施加电压或电流,来使所述二氧化碳还原而获取具有1.0M以上的浓度的甲酸盐,且

其中所述金属氢氧化物是包括选自由KOH、NaOH、LiOH及其组合所构成的组中的一者的碱金属氢氧化物,且

其中通过向所述还原电极部和所述氧化电极部施加电压而产生的电流密度在100mA/cm^2至350mA/cm^2之间。

4.根据权利要求3所述的用于电化学还原二氧化碳的装置,其中,

所述还原电极部包括牙科用汞齐。

电化学还原二氧化碳的方法及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电化学还原二氧化碳以制备高浓度甲酸盐的方法及用于电化学还原二氧化碳以制备上述高浓度甲酸盐的装置。

背景技术

[0002] 以地球上的碳为基础的物质以多种形式形成碳循环，并维持一定的量而构成均衡。但是，由于形成碳循环的物质中的一个即大气中二氧化碳(CO_2)的增加，这种均衡逐渐被打破。根据由美国国家海洋和大气管理局(National Oceanic and Atmospheric Administration,NOAA)提供的大气中二氧化碳浓度变化趋势的报告，在产业化之前大气中二氧化碳浓度维持在约280ppm(parts per million,百万分率)的水平，但在产业化之后以几何级数的速度增加，1989年大气中二氧化碳浓度超过了约350PPM，其后也不断增长，到了2012年5月大气中二氧化碳浓度不仅超过了最大上限即约400PPM，而且以2014年4月为基准，一个月内平均维持在约400PPM。

[0003] 大气中二氧化碳浓度的增加原因在于产业化之后增加的二氧化碳排放量，在1965年(约120亿吨)首次进行二氧化碳排放量的观测之后其排放量持续增加，以2012年为基准每年约340亿吨以上的二氧化碳被排放到大气中，在目前大部分能量依赖于化石燃料的结构下被预测为二氧化碳排放量将会持续增加。

[0004] 这种二氧化碳排放问题不仅仅是其它国家的问题。韩国对二氧化碳排放量的影响也不小，根据对欧洲委员会的联合研究中心(Joint Research Centre,JRC)和荷兰环境评价局(Netherlands Environment Assessment Agency,PBL)共同创刊的报告书《LONG-TERM TREND IN GLOBAL CO2EMISSIONS》进行分析的结果，显示过去20年间韩国二氧化碳排放量也增加到约136％，增加速度继中国(约256％)和印度(约179％)在世界排名第三。并且，从2008年的世界第9位上升为2009年的第8位的韩国二氧化碳排放量自2010年起进一步上升一个台阶而位居世界第7位，并且目前为止仍维持着该世界第7位的位置。

[0005] 因大气中二氧化碳的增加而引起的最大问题是全球变暖。据联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)预测，由于世界各国对气候变化的对策过于安逸，因此若在今后15年间不抑制二氧化碳排放量，则以现有技术水平事实上无法解决气候变化问题。如上述，认识大气中二氧化碳急速增加的危险性的同时，全球正积极开展抑制大气中二氧化碳的研究。

[0006] 至今为止，作为用于抑制大气中二氧化碳的技术，积极研究CCS(Carbon Capture and Storage,碳捕获和储存)技术。但是，在CCS技术的情况下，不仅需要能够储存捕集到的二氧化碳的很大空间，而且还存在将大量二氧化碳储存于一处时的危险性。由于这种问题，目前备受注目的是将捕集到的CO2直接转换为有用物质而不储存的CCU(Carbon Capture and Utilization,碳捕获和利用)技术。如果CCS是将捕集到的二氧化碳作为废弃资源掩埋的技术，则CCU便是应用该捕集到的二氧化碳以作为高附加价值产品再利用的技术。由于二氧化碳是地球上存在的碳源中最多的物质，因此正进行关于应用该捕集到的二氧化碳以转换为有用物质的技术的多种研究。

[0007] 在通过催化化学方法将二氧化碳转换为草酸、聚碳酸酯等有用化学产品(韩国公开专利第10-2008-0016198号)、或者利用微藻等生物来生产生物燃料、或者通过人工光合作用且利用水和二氧化碳来生产甲醇等再生燃料的方法、以及仿照从蛤蜊或牡蛎等中出现的自然界岩石生成过程使二氧化碳与钙盐、镁盐等进行反应而转换为矿物形式以生产水泥等建筑材料等的多种领域中,正在研究能够再利用目前研究中的二氧化碳的主要领域。

[0008] 作为将二氧化碳转换为有用物质的技术,还在研究电化学转换方法。上述电化学二氧化碳转换为一种催化化学方法,其为如下的方法:使用电能并通过电极反应来转换二氧化碳,具有能够在相对常温常压条件下进行转换、设备简单、以及可根据系统中所使用的工作电极的种类来选择性地生产生成物的优点,从而能够有效地转换二氧化碳。

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 本发明的目的在于提供一种电化学还原二氧化碳以制备高浓度甲酸盐的方法及用于电化学还原二氧化碳以制备上述高浓度甲酸盐的装置。

[0011] 但是,本发明所要解决的技术问题并不限定于以上所提及的技术问题,本领域技术人员能够从下面的记载中明确理解没有提及的其它技术问题。

[0012] 技术方案

[0013] 本发明的第一方面提供一种电化学还原二氧化碳的方法,其包括以下步骤:在包括氧化电极部和还原电极部的二氧化碳的电化学还原反应器中,向所述还原电极部供应二氧化碳,并且向所述氧化电极部持续供应金属氢氧化物;以及通过对所述还原电极部和所述氧化电极部施加电压或电流以使上述二氧化碳还原而获取甲酸盐。

[0014] 本发明的第二方面提供一种用于电化学还原二氧化碳的装置,其包括:氧化电极部,其通过隔膜来与还原电极部隔离;第一腔室,其包含待供应到上述还原电极部中的还原电极部溶液;第二腔室,其包含待供应到上述氧化电极部中的含有金属氢氧化物的氧化电极部溶液;以及供应部,其用于对上述还原电极部和上述氧化电极部施加电压或电流,上述用于电化学还原二氧化碳的装置通过向上述氧化电极部持续供应上述金属氢氧化物,向上述还原电极部溶液内连续供应二氧化碳气体,并且对上述还原电极部和上述氧化电极部施加电压或电流,来使上述二氧化碳还原而获取甲酸盐。

[0015] 有益效果

[0016] 根据本发明的一实现例,由于在通过二氧化碳的电化学方法生成甲酸(HCOOH)的情况下为二电子反应,因此与通过二氧化碳的电化学方法生成的其它生成物相比不仅消耗的能量较少,而且上述甲酸的价格较高,从而利润大于所使用的能量。此外,由于甲酸为液体生成物,因此有利于储存及运输。

[0017] 此外,在电化学还原二氧化碳时,通过向氧化电极部持续添加金属氢氧化物,使包含在氧化电极部中的电解质的pH及电压维持在一定水平而维持氧化电极部及还原电极部的平衡,并且持续供应K^+,Na^+或Li^+等阳离子,由此能够长时间持续获取约0.5M以上的高浓度甲酸盐。

附图说明

[0018] 图1是表示本发明的一实现例所涉及的用于电化学还原二氧化碳的装置的示意图。

[0019] 图2是表示本发明的一实现例所涉及的用于电化学还原二氧化碳的装置的示意图。

[0020] 图3是本发明的一实施例所涉及的杆状电极。

[0021] 图4是本发明的一实施例所涉及的泡沫(foam)状电极。

[0022] 图5是本发明的一实施例所涉及的板状电极。

[0023] 图6是本发明的一实施例所涉及的用于电化学转换CO_2(二氧化碳)的流动槽系统。

[0024] 图7表示在本发明的一实施例所涉及的CO_2转换中K_2SO_4(硫酸钾)系统的物质平衡。

[0025] 图8表示在本发明的一实施例所涉及的具有0.5M的K_2SO_4的流动槽中通过涂布有汞齐的泡沫型铜电极来进行CO_2的电解。

[0026] 图9是表示本发明的一实施例所涉及的具有0.1M、0.25M及0.5M的K_2SO_4的流动槽的电解质浓度效果的图表。

[0027] 图10表示本发明的一实施例所涉及的具有0.5M的$KHCO_3$(碳酸氢钾)及2M的KCl(氯化钾)的H-型槽中通过涂布有汞齐的杆状电极来进行CO_2的电解。

[0028] 图11表示本发明的一实施例所涉及的具有0.5M的$KHCO_3$及2M的KCl的H-型槽中通过涂布有汞齐的泡沫状电极来进行CO_2的电解。

[0029] 图12是表示在本发明的一实施例所涉及的CO_2转换中厚度为5mm的泡沫型汞齐电极的电流密度对比法拉第效率的图表。

[0030] 图13是表示在本发明的一实施例所涉及的CO_2转换中厚度为10mm的泡沫型汞齐电极的电流密度对比法拉第效率的图表。

[0031] 图14是表示在本发明的一实施例所涉及的CO_2转换中厚度为20mm的泡沫型汞齐电极的电流密度对比法拉第效率的图表。

[0032] 图15表示在本发明的一实施例所涉及的CO_2转换中厚度对泡沫型汞齐电极的电流密度的效果。

[0033] 图16是表示本发明的一实施例所涉及的涂布有汞齐的20ppi泡沫型铜电极[图16的(a)]及涂布有汞齐的30ppi泡沫型铜电极[图16的(a)]的图。

[0034] 图17表示在本发明的一实施例所涉及的CO_2转换中由泡沫型汞齐电极的电流密度而产生的多孔度。

[0035] 图18a及图18b表示本发明的一实施例所涉及的具有pH反馈系统(图18a)或不具有pH反馈系统(图18b)的二氧化碳电化学还原装置利用经涂布后的汞齐来进行CO_2的电解。

[0036] 图19表示本发明的一实施例所涉及的CO_2的长时间电解。

具体实施方式

[0037] 下面,参照附图对本发明的实施例进行详细说明,使得本发明所属技术领域的普通技术人员能够易于实施。但是,本发明可以以多种不同的形式实现,并不限定于在此说明的实施例。并且,在附图中为了清楚地说明本发明,省略了与说明无关的部分,在整个说明书中,对相似的部分使用了相似的附图标记。

[0038] 在整个说明书中，当某部分与其它部分“连接”时，不仅包括“直接连接”的情况，还包括在中间设有其它元件的情况下“电连接”的情况。

[0039] 在整个说明书中，当某部件位于其它部件“之上”时，不仅包括某部件与其他部件接触的情况，还包括在两个部件之间存在又一部件的情况。

[0040] 在整个说明书中，当某部分“包括”某结构要素时，除非有相反的记载，这表示并不排除其它结构要素，而是可进一步包括其它结构要素。在对所提及的含义提出固有制备及物质允许误差时，在整个说明书中所使用的程度用语“约”、“实质上”等被作为其数值或接近其数值的含义使用，并且为了防止昧良心的侵权者不正当地使用为了帮助理解本发明而公开的精确数值或绝对数值，使用该程度用语。在整个说明书中所使用的程度用语“(进行)～的步骤”或“～的步骤”并不是指“用于～的步骤”。

[0041] 在整个说明书中，马库什形式表现中所包含的“它们的组合”这一用语是指选自由马库什形式表现中所记载的结构要素组成的组中的一个以上的混合或组合，并且表示包含选自由上述结构要素组成的组中的一个以上的结构要素。

[0042] 在整个说明书中，“A和/或B”的记载表示“A或B、或者A和B”。

[0043] 以下，参照附图对本发明的实现例及实施例进行详细说明。但是，本发明可并不限于这种实现例、实施例及附图。

[0044] 本发明的第一方面提供一种电化学还原二氧化碳的方法，其包括以下步骤：在包括氧化电极部和还原电极部的二氧化碳的电化学还原反应器中，向上述还原电极部供应二氧化碳，并且向上述氧化电极部持续供应金属氢氧化物；以及通过对上述还原电极部和上述氧化电极部施加电压或电流以使上述二氧化碳还原而获取甲酸盐。

[0045] 在本发明的一实现例中，包含在上述还原电极部溶液和上述氧化电极部溶液中的电解质可包含选自由K_2SO_4(硫酸钾)、$KHCO_3$(碳酸氢钾)、KCl(氯化钾)、KOH(氢氧化钾)和它们的组合组成的组中的电解质，但可不限于此。在本发明的一实现例中使用$KHCO_3$以作为上述电解质时，为了提高导电率而可一同使用作为辅助电解质的KCl，但可不限于此。例如，在使用$KHCO_3$及KCl作为上述电解质的情况下，可具有稳定的电流效率并长时间转换二氧化碳，但在长时间进行电解时，因Cl离子移动到氧化电极部而有可能产生氯气(Cl_2)。由于上述氯气的产生而有可能发生金属腐蚀或管熔化的问题等。在本发明的一实现例中仅使用$KHCO_3$作为上述电解质的情况下，由于导电率降低而电流效率可能会减少约10％。在本发明的一实现例中使用K_2SO_4作为上述电解质的情况下，与使用$KHCO_3$及KCl作为电解质的情况相比电流效率增加约5％至约10％，并且由于不产生氯气而能解决腐蚀等问题。但是，在通过使用K_2SO_4作为上述还原电极部溶液中所包含的电解质来获取约0.5M以上的甲酸盐的情况下，有可能会析出上述K_2SO_4。由此，有可能因K_2SO_4被析出到供应CO_2气体的玻璃料内部而无法正常供应CO_2或者因结晶而使溶液无法循环。由于在本发明的一实现例中使用0.5M以下的K_2SO_4，因此能够消除上述K_2SO_4的析出问题，但可不限于此。

[0046] 根据本发明的一实现例，上述金属氢氧化物可包括碱金属氢氧化物，但可不限于此。

[0047] 根据本发明的一实现例，上述金属氢氧化物可包括选自由KOH(氢氧化钾)、NaOH(氢氧化钠)、LiOH(氢氧化锂)和它们的组合组成的组中的氢氧化物，但可不限于此。

[0048] 根据本发明的一实现例，可通过向上述氧化电极部持续供应上述金属氢氧化物，

来通过使二氧化碳还原而持续获取约0.5M以上的高浓度甲酸盐，但可不限于此。例如，根据本发明的一实现例获取到的甲酸盐的浓度可以是约0.5M以上、约0.8M以上、约1M以上、约1.3M以上、约1.5M以上、约1.8M以上、约2M以上、约2.3M以上、约2.5M以上、约2.8M以上或约3M以上的高浓度，但可不限于此。

[0049] 在本发明的一实现例中，在长时间进行电解以生成一定浓度以上的甲酸盐时电压急剧变化，这有可能引起上述氧化电极部溶液的pH发生急剧变化。上述pH急剧变化起因于如下的情况：由于在上述氧化电极部溶液中生成的氢离子穿过分离膜向还原电极部溶液过度供应而导致还原电极部溶液的缓冲系统被破坏。因此，在向上述氧化电极部溶液中持续添加上述金属氢氧化物的情况下，通过中和已生成的氢离子而使上述氧化电极部溶液的pH及电压维持在一定水平，从而可调节过度供应的氢离子量，进而能长时间进行电解。此外，通过持续供应上述金属氢氧化物，从而还持续供应上述金属氢氧化物的金属阳离子。由此，可长时间持续获取约0.5M以上的高浓度甲酸盐。

[0050] 根据本发明的一实现例，由施加到上述还原电极部和上述氧化电极部的电压而产生的电流密度可以是约350mA/cm^2以下，但可不限于此。例如，上述电流密度可以是约2mA/cm^2至约350mA/cm^2、约2mA/cm^2至约300mA/cm^2、约2mA/cm^2至约250mA/cm^2、约2mA/cm^2至约200mA/cm^2、约2mA/cm^2至约150mA/cm^2、约2mA/cm^2至约100mA/cm^2、约2mA/cm^2至约50mA/cm^2、约2mA/cm^2至约10mA/cm^2、约10mA/cm^2至约350mA/cm^2、约50mA/cm^2至约350mA/cm^2、约100mA/cm^2至约350mA/cm^2、约150mA/cm^2至约350mA/cm^2、约200mA/cm^2至约350mA/cm^2、约250mA/cm^2至约350mA/cm^2或约300mA/cm^2至约350mA/cm^2，但可不限于此。

[0051] 根据本发明的一实现例，上述还原电极部可包括锡电极、汞电极、铅电极、铟电极或汞齐电极，但可不限于此。

[0052] 根据本发明的一实现例，上述汞齐电极可包括如下电极：在衬底电极的表面上形成有选自Hg(汞)、Ag(银)、In(铟)、Sn(锡)、Pb(铅)、Cu(铜)和它们的组合组成的组中的金属，但可不限于此。

[0053] 根据本发明的一实现例，上述汞齐电极可以包含牙科用汞齐，但可不限于此。上述牙科用汞齐可提供能够忽略汞毒性的安全汞齐电极。

[0054] 在本发明的一实现例中，上述汞齐电极可包含约35至约55重量份的Hg、约14至约34重量份的Ag、约7至约17重量份的Sn和约4至约24重量份的Cu，但可不限于此。

[0055] 根据本发明的一实现例，上述衬底电极可包括多孔衬底、板状衬底、杆状衬底或泡沫(foam)状衬底，但可不限于此。例如，具有多孔性的衬底电极可包含粒状(granular)集合体、经表面处理的多孔电极、或网孔(mesh)状金属电极，但可不限于此。

[0056] 在本发明的一实现例中，上述衬底电极可包含选自由铜、锡、镍、碳、玻璃碳、银、金和它们的组合组成的组中的材料，但可不限于此。

[0057] 在本发明的一实现例中，上述汞齐电极可利用汞齐搅拌机来形成或者可通过电镀(electroplating)来形成，但不仅限于此。

[0058] 本发明的第二方面提供一种用于电化学还原二氧化碳的装置，其包括：氧化电极部，其通过隔膜来与还原电极部隔离；第一腔室，其包含待供应到上述还原电极部中的还原电极部溶液；第二腔室，其包含待供应到上述氧化电极部中的含有金属氢氧化物的氧化电极部溶液；以及供应部，其用于对上述还原电极部和上述氧化电极部施加电压或电流，上述

用于电化学还原二氧化碳的装置通过向上述氧化电极部持续供应上述金属氢氧化物，向上述还原电极部溶液内连续供应二氧化碳气体，并且对上述还原电极部和上述氧化电极部施加电压或电流，来使上述二氧化碳还原而获取甲酸盐。

[0059] 本发明的第二方面涉及一种用于进行本发明的第一方面所涉及的二氧化碳电化学还原的装置，虽然对与本发明的第一方面重复的部分省略详细说明，但即使在本发明的第二方面中省略对本发明的第一方面进行说明的内容，该说明也同样适用于本发明的第二方面。

[0060] 与此相关联地，图1是表示本发明的一实现例所涉及的用于电化学还原二氧化碳的装置的示意图。本发明的一实现例所涉及的用于电化学还原二氧化碳的装置包括：还原电极部100；氧化电极部200；隔膜300，其用于隔离上述还原电极部100和上述氧化电极部200；第一腔室400，其连接到上述还原电极部100以向上述还原电极部100供应还原电极部溶液；第二腔室500，其连接到上述氧化电极部200以向上述氧化电极部100供应氧化电极部溶液；二氧化碳供应部700，其连接到上述第一腔室400以向上述还原电极部100供应二氧化碳；以及供应部600，其连接到上述还原电极部100及上述氧化电极部200中的每一者上以用于对上述还原电极部100及上述氧化电极部200施加电压或电流。

[0061] 在本发明的一实现例中，上述供应部600可包括稳压器或稳流器，但可不限于此。

[0062] 在本发明的一实现例中，用于电化学还原二氧化碳的装置还可包括连接到上述第一腔室400的第一泵410和连接到上述第二腔室500的第二泵510，但可不限于此。可通过上述第一泵410及上述第二泵510来使上述还原电极部溶液及上述氧化电极部溶液循环，但可不仅限于此。

[0063] 在本发明的一实现例中，更优选地，根据上述图1的用于电化学还原二氧化碳的装置使用与图2所示的装置相同的形式，但可不限于此。

[0064] 在本发明的一实现例中，用于电化学还原二氧化碳的装置还可包括连接到上述第二腔室的金属氢氧化物供应系统，但可不限于此。例如如图2所示，将上述金属氢氧化物供应到上述第二腔室是通过泵使上述金属氢氧化物与水的混合溶液循环，来向上述第二腔室(阳极液罐)供应上述金属氢氧化物，但可不限于此。

[0065] 根据本发明的一实现例，上述金属氢氧化物可包括碱金属氢氧化物，但可不限于此。

[0066] 根据本发明的一实现例，上述金属氢氧化物可包括选自由KOH、NaOH、LiOH和它们的组合组成的组中的氢氧化物，但可不限于此。

[0067] 根据本发明的一实现例，由施加到上述还原电极部和上述氧化电极部的电压而产生的电流密度可以是约350mA/cm^2以下，但可不限于此。

[0068] 根据本发明的一实现例，可通过向上述氧化电极部持续供应上述金属氢氧化物，而通过使二氧化碳还原来持续获取约0.5M以上的高浓度甲酸盐，但可不限于此。

[0069] 根据本发明的一实现例，上述还原电极部可包括锡电极、汞电极、铅电极、铟电极或汞齐电极，但可不限于此。

[0070] 根据本发明的一实现例，上述汞齐电极可包括如下电极：在衬底电极的表面上形成有选自由Hg、Ag、In、Sn、Pb、Cu和它们的组合组成的组中的金属，但可不限于此。

[0071] 在本发明的一实现例中，上述汞齐电极可以包含牙科用汞齐，但可不限于此。上述

牙科用汞齐可提供能够忽略汞毒性的安全汞齐电极。

[0072] 在本发明的一实现例中，上述汞齐电极可包含约35至约55重量份的Hg、约14至约34重量份的Ag、约7至约17重量份的Sn和约4至约24重量份的Cu，但可不限于此。

[0073] 根据本发明的一实现例，上述衬底电极可包括多孔衬底、板状衬底、杆状衬底或泡沫(foam)状衬底，但可不限于此。

[0074] 实施例

[0075] 以下，对本发明的实施例进行详细说明。但是，本发明可不限于此。

[0076] 实施例：利用二氧化碳电化学还原方法及装置来生成高浓度甲酸盐

[0077] 为了生成高浓度甲酸盐，执行了应用流动槽(flow cell)来电化学转换二氧化碳的实验。作为工作电极分别使用了涂布有汞齐的杆状电极(图3)、涂布有汞齐的泡沫(foam)状(图4)电极或涂布有汞齐的板状(图5)电极，作为相对电极使用了涂布有IrOx的钛网孔形稳型阳极(DSA)电极，并且施加恒定电流后测定了两端电压。向还原电极部供应还原电极部溶液，向氧化电极部供应氧化电极部溶液，所使用的二氧化碳转换系统的形式如图6所示。

[0078] 通常，在长时间进行电解时，存在因氧化电极部和还原电极部的pH持续变化而效率降低的问题。为了解决上述问题，在本实施例中向氧化电极部持续添加5M氢氧化钾(KOH)溶液，以使氧化电极部电解质的pH维持在一定水平，从而可确认还原电极部的pH同样也维持在一定水平。此时，在将硫酸钾作为电解质使用的情况下，二氧化碳转换系统内的电解质离子均衡形态如图7所示。使用上述硫酸钾电解质进行实验的结果，显示出80％至90％的电流效率(图8)。在使用过低浓度的K_2SO_4的情况下，不仅出现因离子浓度降低而导电率相对下降以使槽电压增加并电流效率降低的现象，而且可确认由于溶液的K^+离子浓度降低而离子被全部消耗时pH和电压发生急剧变化的现象(图9)。

[0079] 为了进行电解，使用了恒电位仪(EG&G，273A)和稳流器(KS RnD，CO2_10A)。在该情况下，作为工作电极使用了泡沫状电极(3cm×3cm，厚度0.5cm)，电解质容量使用了100mL至1,000mL的多种范围，但主要使用了100mL至200mL范围。通过Nafion®117隔膜进行隔离来使用氧化电极部的电解质和还原电极部的电解质。在使用玻璃料(glass-frit)向还原电极部的电解质中持续供应超高纯度二氧化碳(纯度99.99％)，并且向氧化电极部的电解质中持续供应超高纯度氩(纯度99.99％)或不注入气体的情况下执行电解。作为用于使溶液循环的泵使用了隔膜泵和蠕动泵(peristaltic pump)。利用液相色谱法对作为生成物的甲酸盐进行了定量分析。

[0080] 实验例1：利用电极增加电流密度

[0081] 使用包含汞45％、锡24％、银17％和铜14％的杆状汞齐电极，以10mA·cm^{-2}的电流密度进行电解，其结果确认将电压维持在约-1.9V(相对于Ag/AgCl)并显示10小时以上且70％以上的电流效率。由此，可确认还能够利用汞齐电极来稳定地进行电解(图10)，并且可确认应用涂布有汞齐的泡沫状电极以约-1.9V的稳压进行电解的结果显示10小时以上且约80％的电流效率(图11)，可确认在涂布有上述汞齐的泡沫状电极的情况下以30mA·cm^{-2}的电流密度进行电解，从而能够以高于杆状电极的电流密度进行电解。

[0082] 确认作为增加电流密度的方法，能否通过增加涂布有具有相同的表面面积的汞齐的泡沫状电极的厚度来增加电流密度。实验结果，可确认在厚度为5mm的泡沫状衬底电极上涂布有汞齐的汞齐电极的情况下，电流密度为100mA·cm^{-2}以上时(图12)电流效率减少，在

厚度为10mm的泡沫状衬底电极上涂布有汞齐的汞齐电极的情况下,电流密度为150mA·cm^{-2}以上时(图13)电流效率减少,并且在厚度为20mm的泡沫状衬底电极上涂布有汞齐的汞齐电极的情况下,电流密度为200mA·cm^{-2}以上时(图14)电流效率减少。将如此电流效率急剧减少之前为止的电流密度定义为"极限电流密度"。上述实验结果,可确认能够通过增加电极厚度来增加电流密度,但观察到与厚度相比电流密度不会线性增加而是增加量逐渐减少的倾向。由此,可确认仅通过单纯地增加厚度来增加电流密度是有限的(图15)。

[0083] 确认作为增加电流密度的其它方法,能否通过提高涂布有具有相同的厚度和表面面积的汞齐的泡沫状电极的气孔度来增加实际表面积以增加电流密度。实验结果,可确认在以往所使用的20ppi(pores per inch,每英寸的孔数)电极[图16的(a)]的情况下,电流密度增加至100mA·cm-2以上时出现电流效率减少的现象,与此相反地在30ppi电极[图16的(b)]的情况下,电流密度增加至350mA·cm-2以上时电流效率减少(图17)。由此,可确认随着多孔度的增加而表面变得稠密,从而在表面面积相同的情况下增加实际表面积时能增加电极的极限电流密度。

[0084] 实验例2:获取高浓度甲酸盐

[0085] 应用本实施例中提出的实验方法及装置来进行二氧化碳的电化学还原反应。此外,确认在向氧化电极部持续添加氢氧化钾(KOH)时带来的氧化电极部的pH维持效果以及在还原电极部中生成高浓度甲酸盐等。

[0086] 实验结果,在相同条件下未向氧化电极部持续添加KOH的情况下,5小时之后电压和pH急剧变化,并且还原电极部中的甲酸盐转换效率降低,8小时后该转换效率减少至40%的水平(图18a),与此相反地在向氧化电极部持续添加KOH的情况下,即使进行10小时以上的电解,电压和pH也维持在一定水平,还原电极部中的甲酸盐转换效率也不会下降,而是维持稳定的水平(图18b)。

[0087] 图19是在本实施例中向氧化电极部持续添加KOH以长时间进行电解而获取的图表。在向氧化电极部持续供应KOH以进行60小时以上电解的情况下,可确认pH及电位维持在稳定的水平,并在还原电极部以80%以上的电流效率生成2M以上的甲酸盐。在进行更长时间电解的情况下,可确认直至上述甲酸盐为2.5M左右为止电流效率被维持在80%以上。

[0088] 前述的本发明的说明为举例说明,本发明所属技术领域的普通技术人员应能理解,在不变更本发明的技术思想或必要特征的情况下可容易变形为其它具体形式。因此,应理解为以上所述的实施例在所有方面均是示意性的,而不是限定性的。例如,也可以分散实施以单一类型说明的各结构要素,同样还可以以结合形式实施分散说明的结构要素。

[0089] 本发明的范围呈现于后述的权利要求书而不是前述的详细说明,应解释为从权利要求书的含义和范围以及与权利要求书同等的概念导出的所有变更或变形后的形式均包含在本发明的范围中。

[0090] [附图标记的说明]

[0091] 100:还原电极部

[0092] 200:氧化电极部

[0093] 300:隔膜

[0094] 400:第一腔室

[0095] 410:第一泵

[0096] 500:第二腔室

[0097] 510:第二泵

[0098] 600:供应部

[0099] 700:二氧化碳供应部

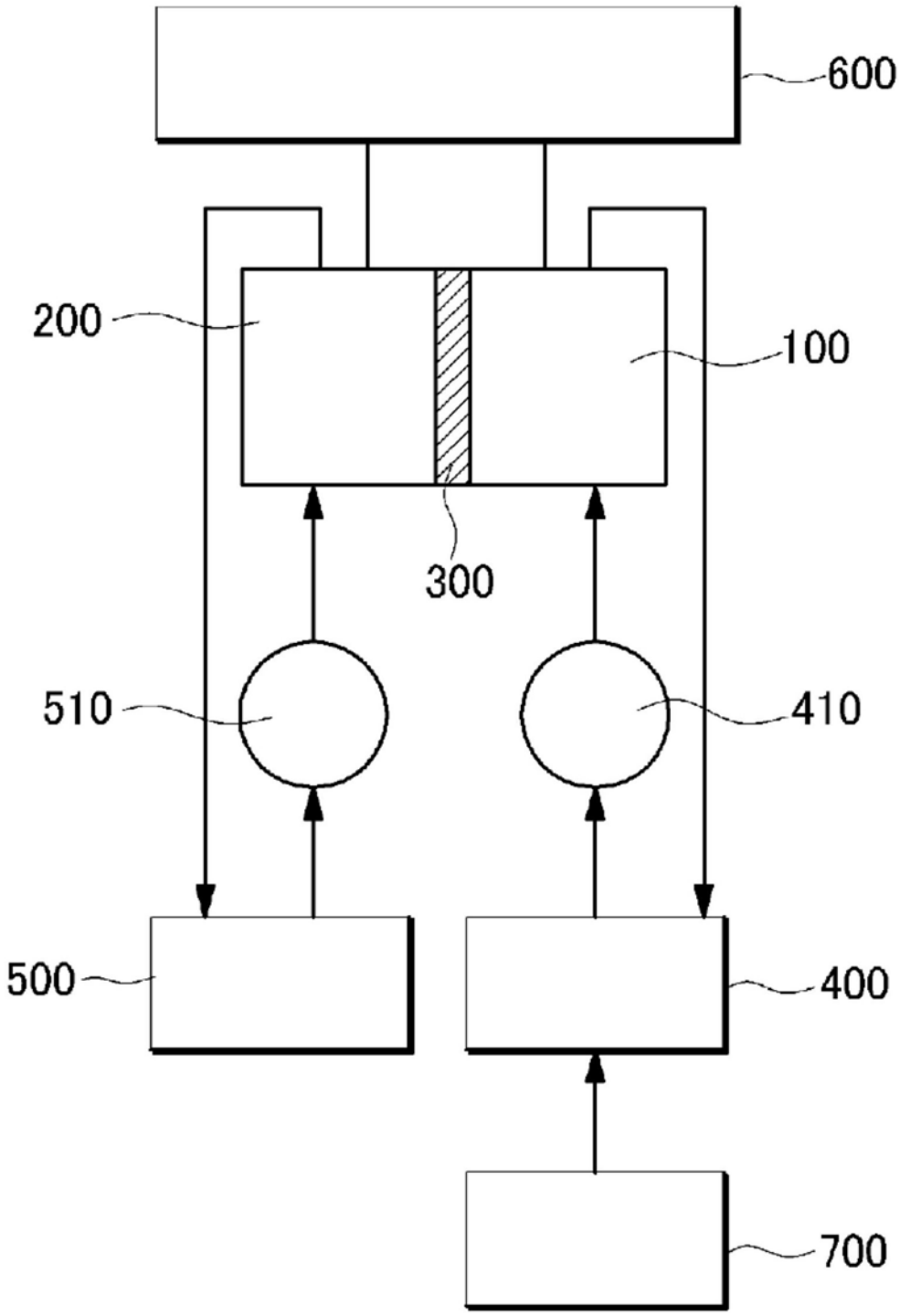


图1

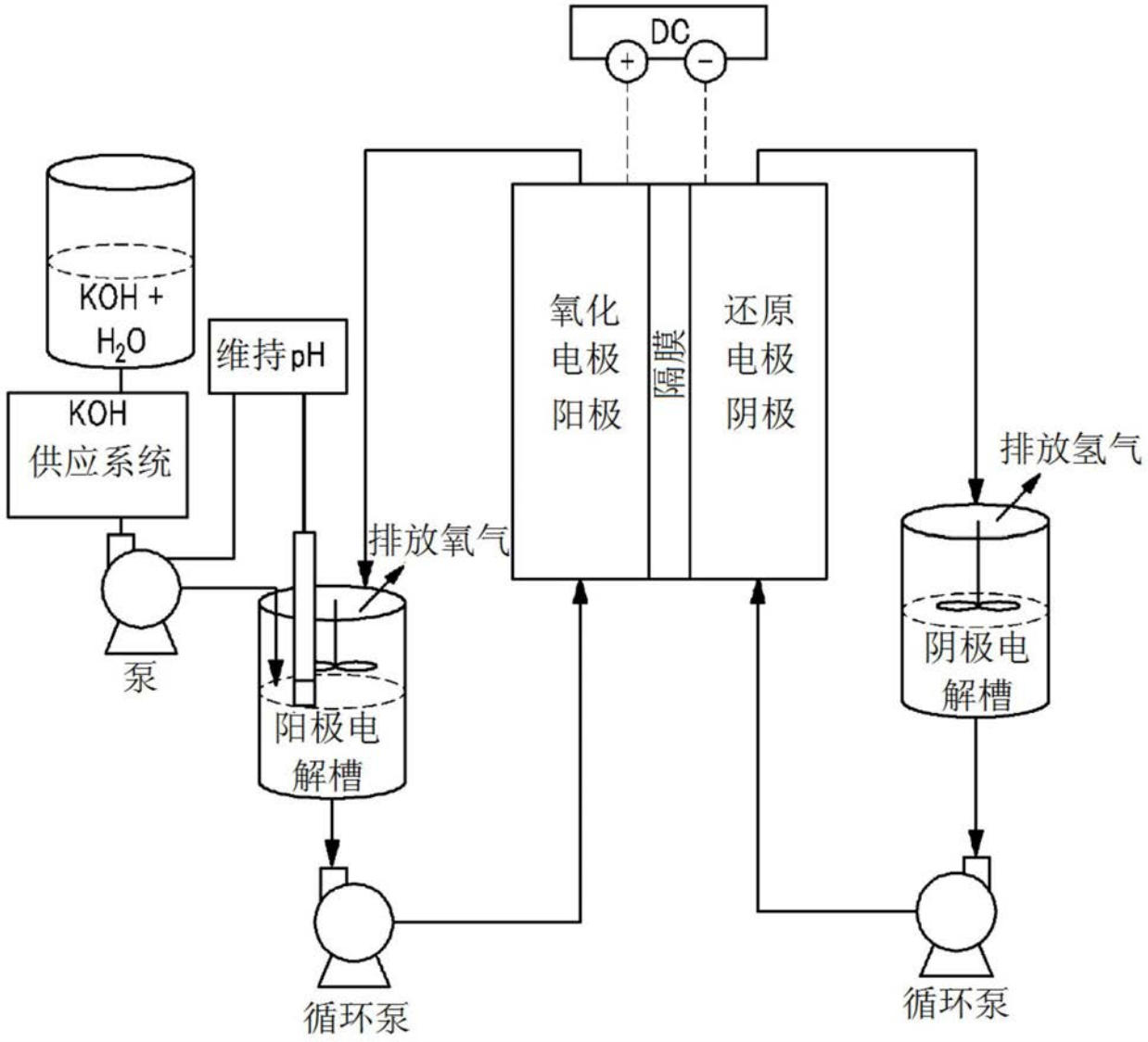

DC
+
−
KOH + H_2O
KOH
供应系统
维持pH
泵
排放氧气
氧化
电极
阳极
隔膜
还原
电极
阴极
排放氢气
阳极电
解槽
阴极电
解槽
循环泵
循环泵

图2

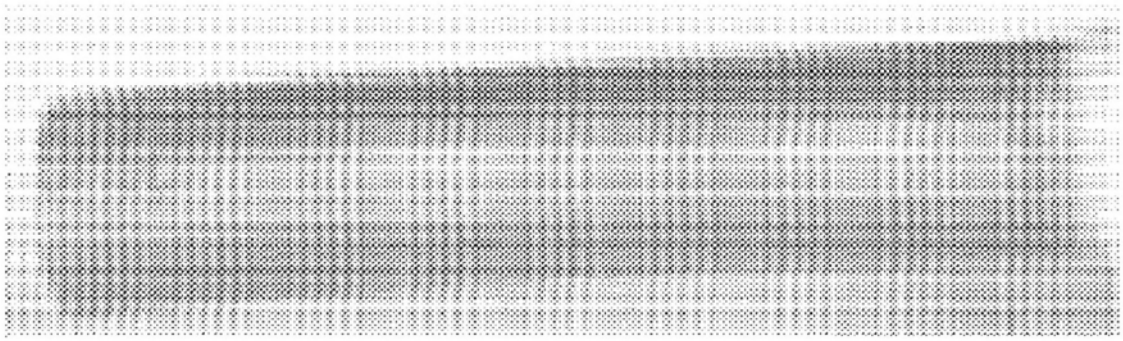


图3

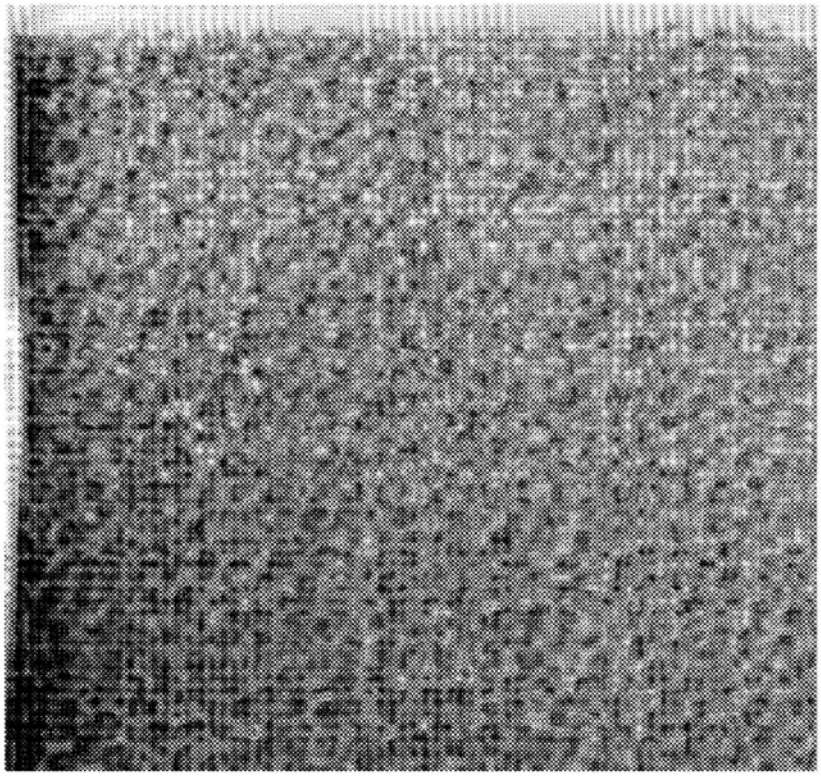


图4

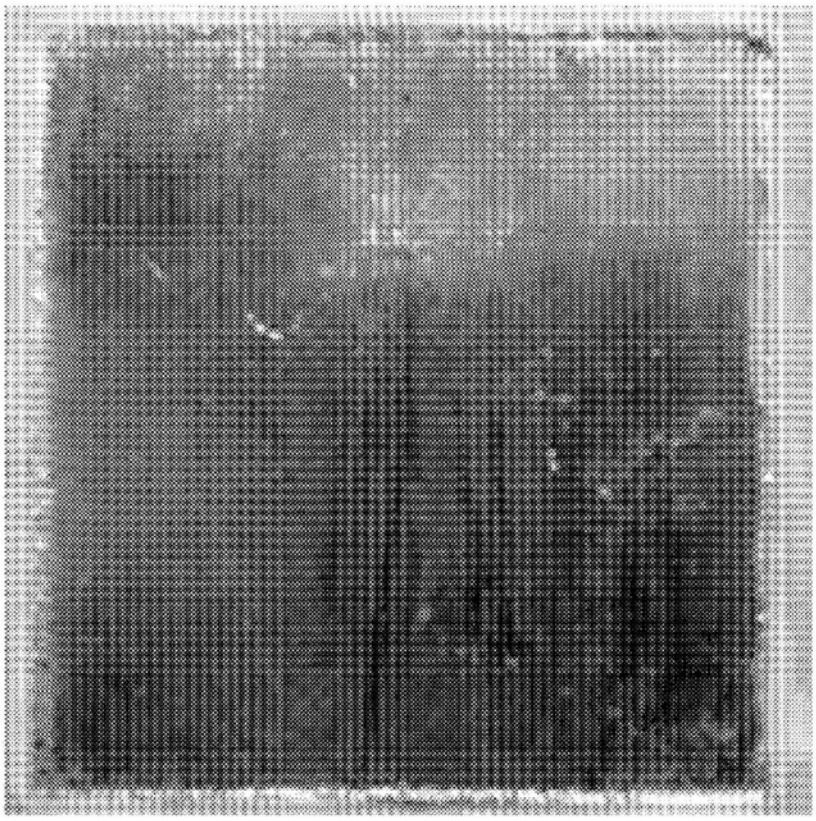


图5

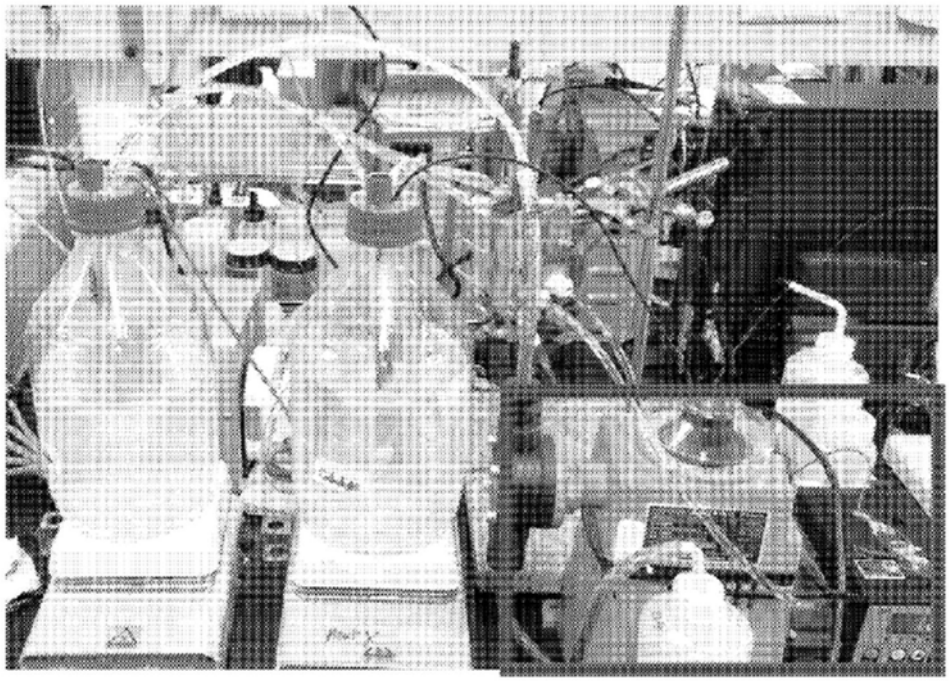


图6

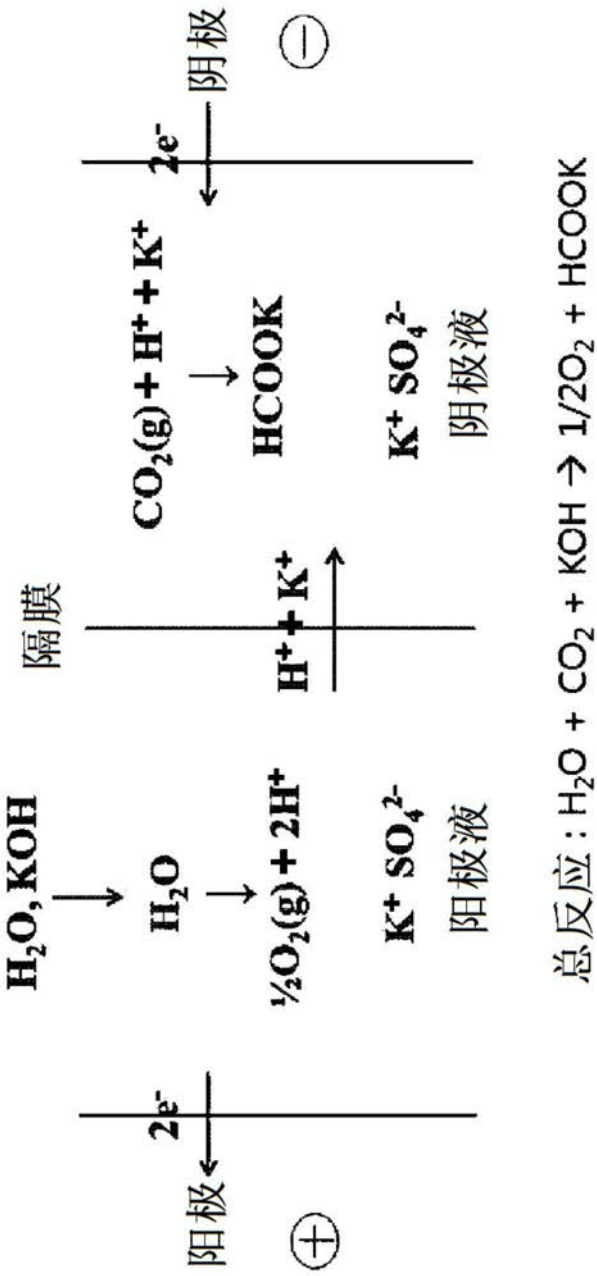

阴极
2e-
CO2(g) + H+ + K+
HCOOK
K+ SO4 2-
阴极液
隔膜
H+ + K+
H2O, KOH
H2O
½O2(g) + 2H+
K+ SO4 2-
阳极液
2e-
阳极
总反应：H2O + CO2 + KOH → 1/2O2 + HCOOK

图7

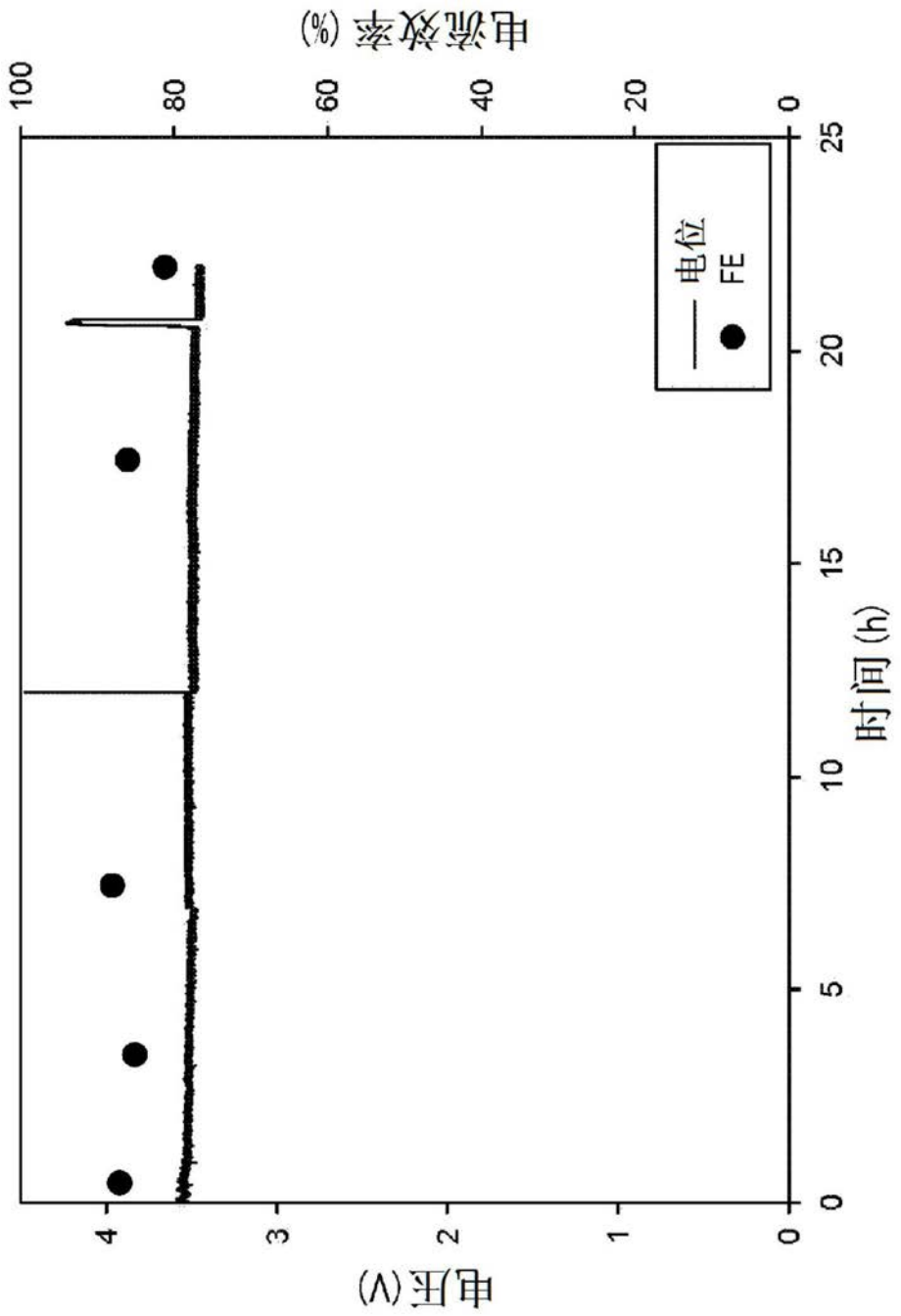


图8

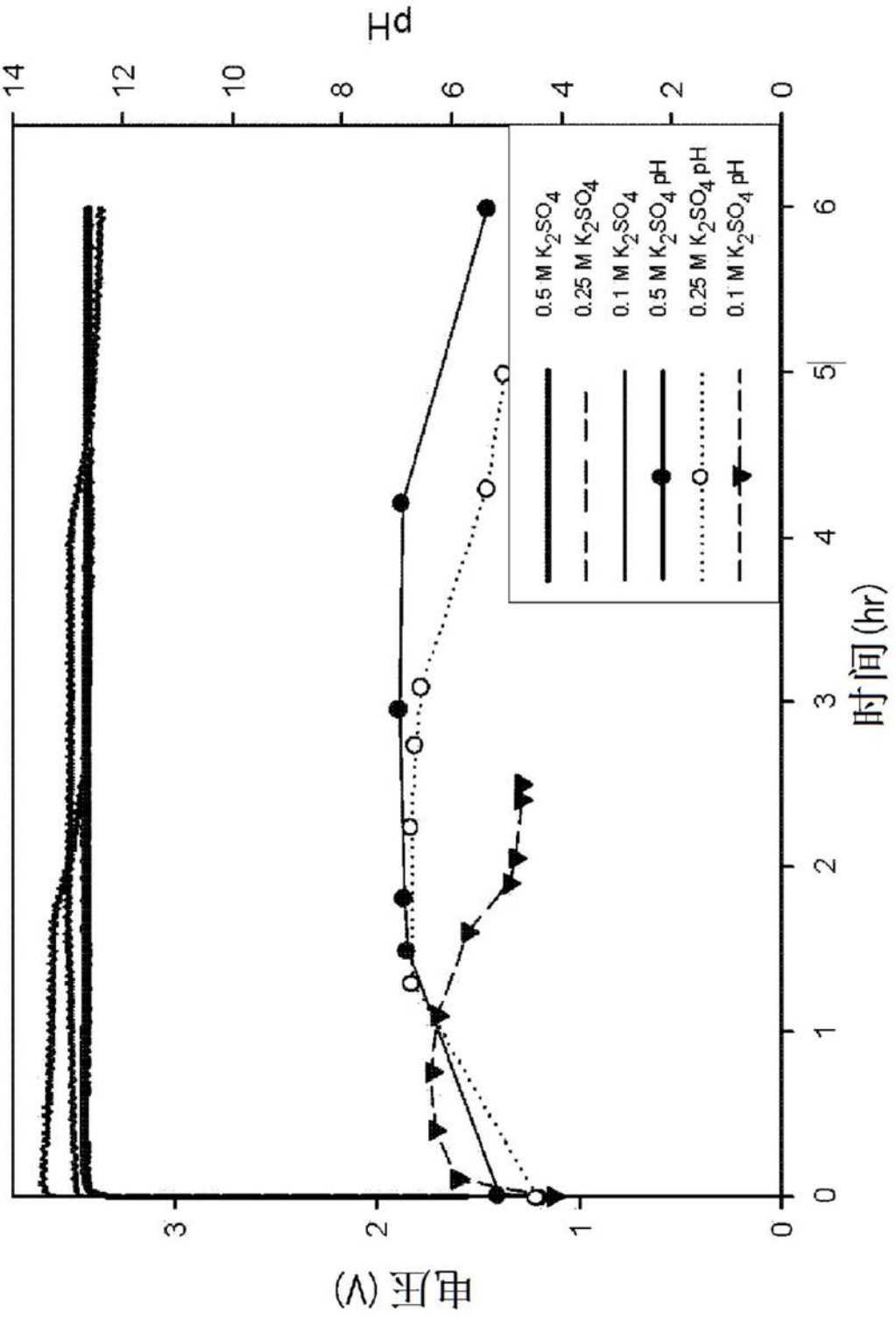

pH
14
12
10
8
6
4
2
0
电压 (V)
3
2
1
0
时间 (hr)
0
1
2
3
4
5
6
0.5 M K_2SO_4
0.25 M K_2SO_4
0.1 M K_2SO_4
0.5 M K_2SO_4 pH
0.25 M K_2SO_4 pH
0.1 M K_2SO_4 pH

图9

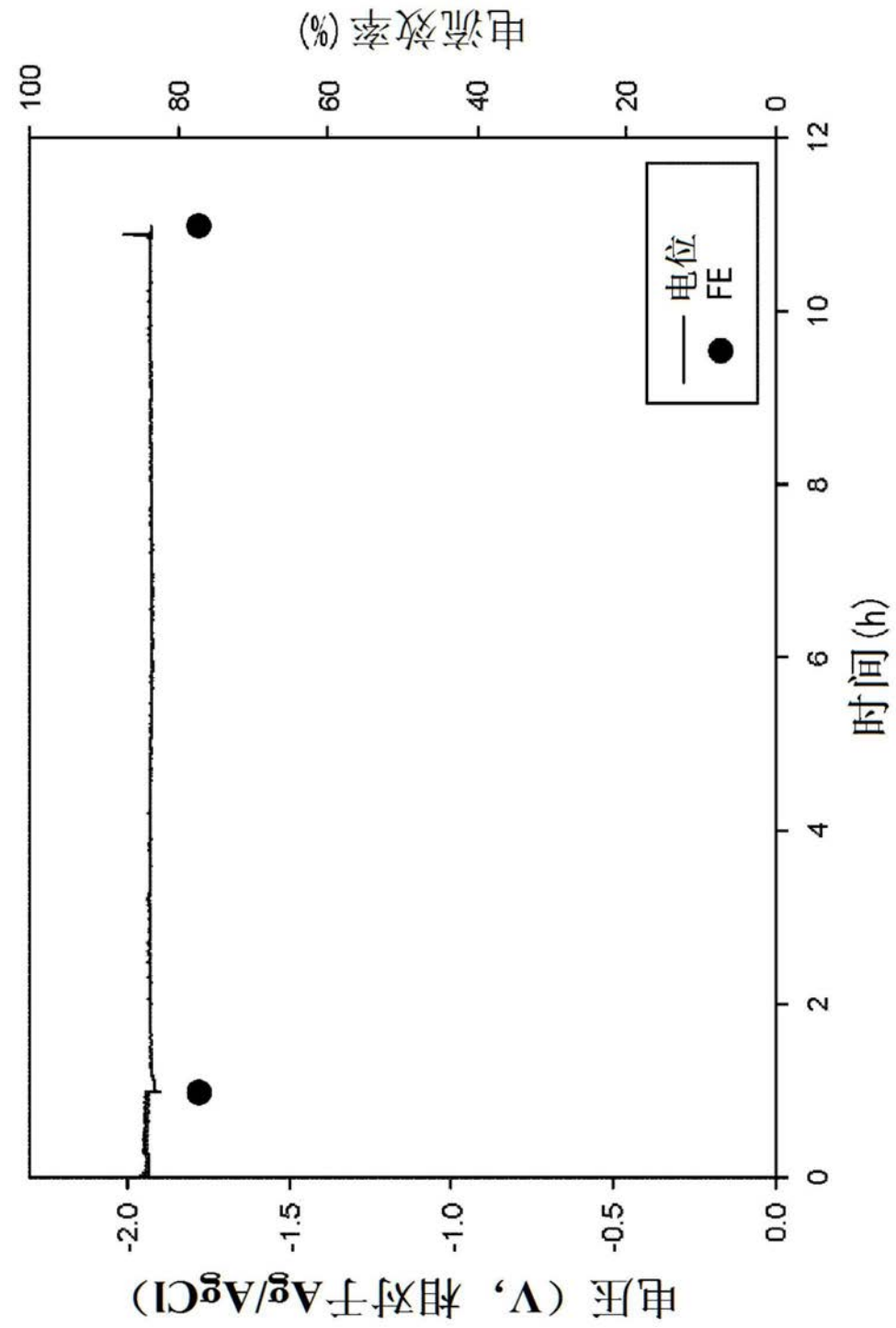

电流效率(%)
100
80
60
40
20
0
电位
FE
电压（V，相对于Ag/AgCl）
-2.0
-1.5
-1.0
-0.5
0.0
0
2
4
6
8
10
12
时间(h)

图10

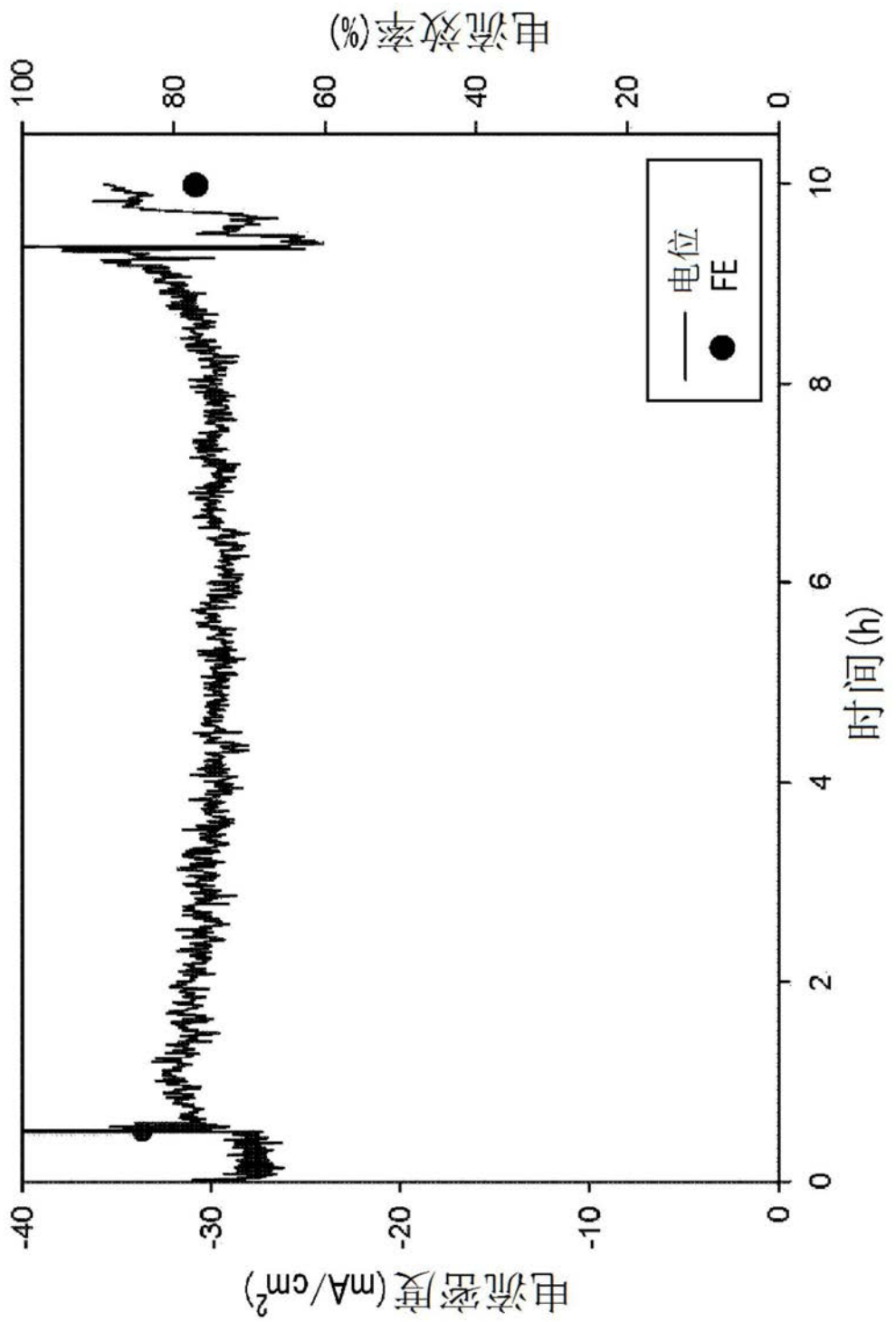


图11

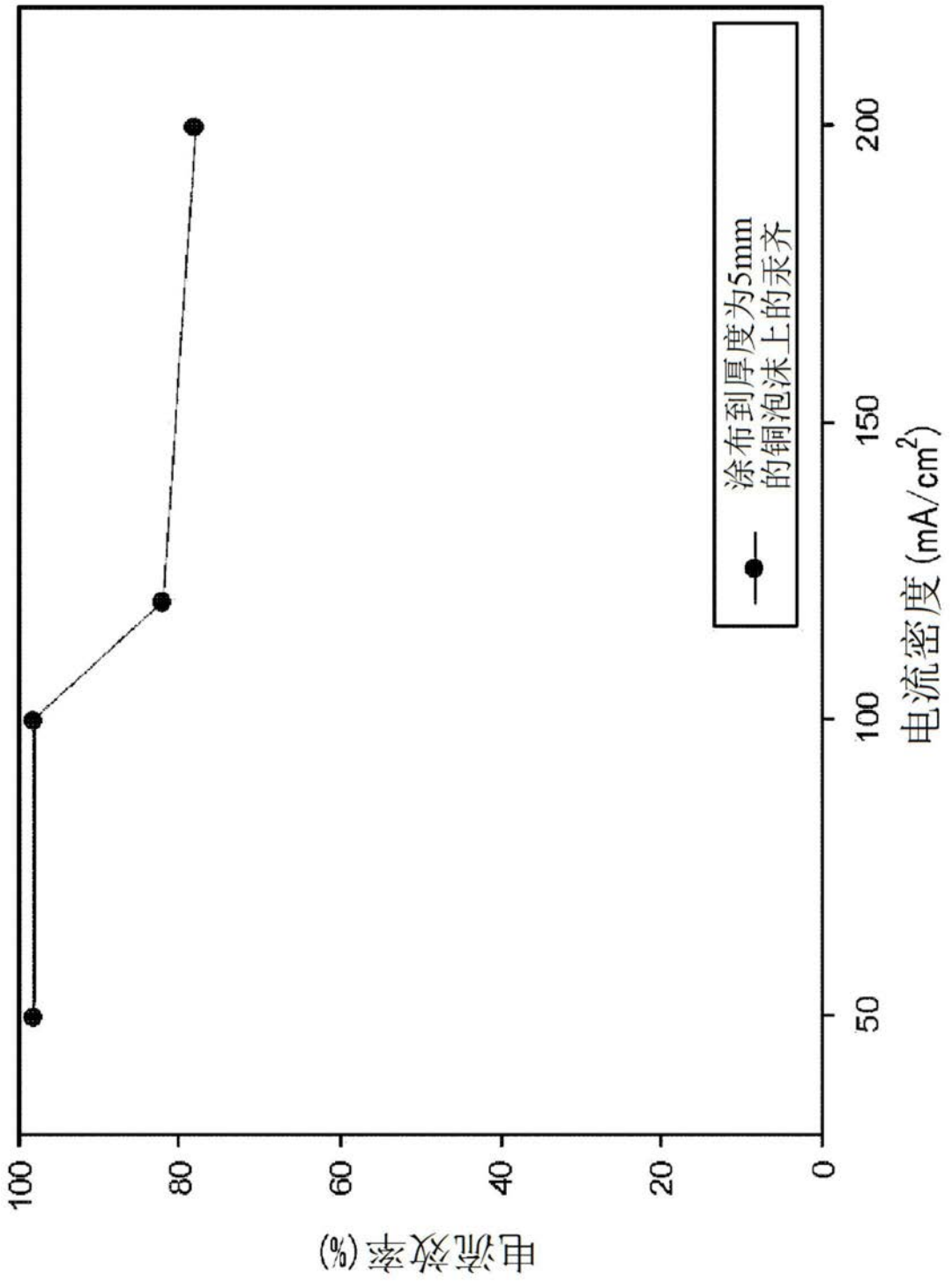

涂布到厚度为5mm
的铜泡沫上的汞齐
电流密度 (mA/cm²)
电流效率 (%)
0
20
40
60
80
100
50
100
150
200

图12

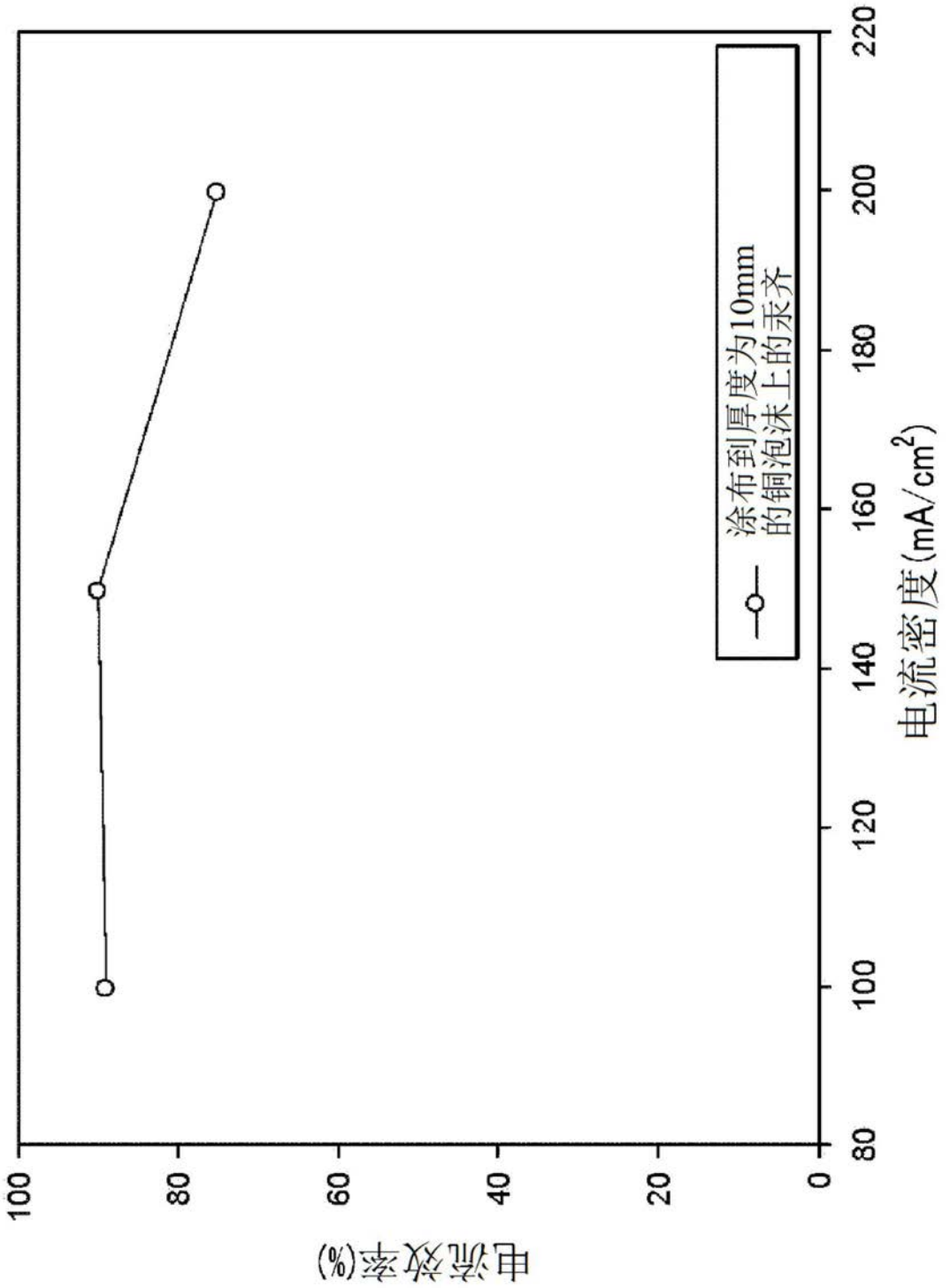

涂布到厚度为10mm
的铜泡沫上的汞齐
电流密度(mA/cm²)
电流效率(%)
80
100
120
140
160
180
200
220
0
20
40
60
80
100

图13

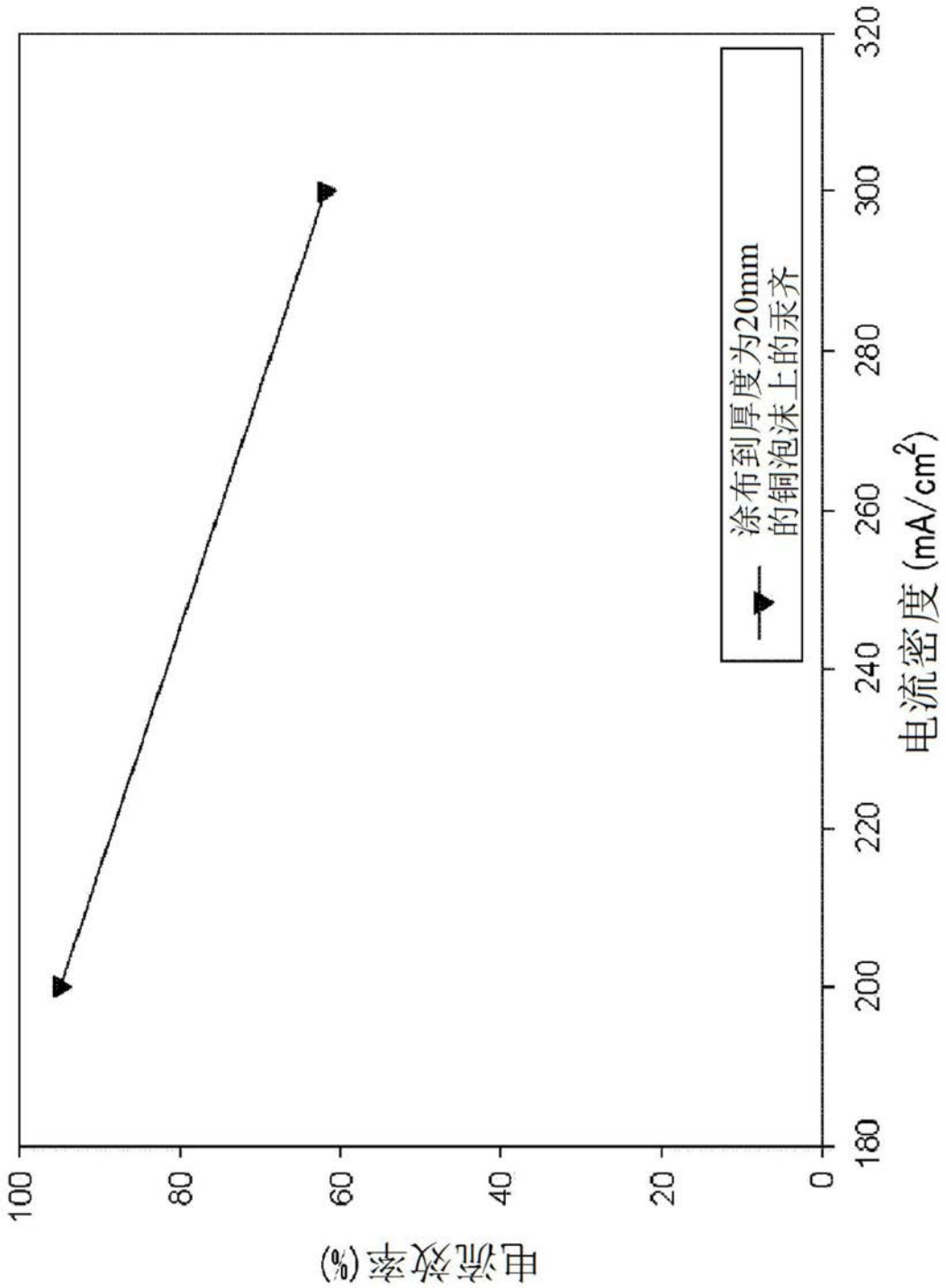

电流效率(%)
100
80
60
40
20
0
180
200
220
240
260
280
300
320
电流密度(mA/cm²)
涂布到厚度为20mm
的铜泡沫上的汞齐

图14

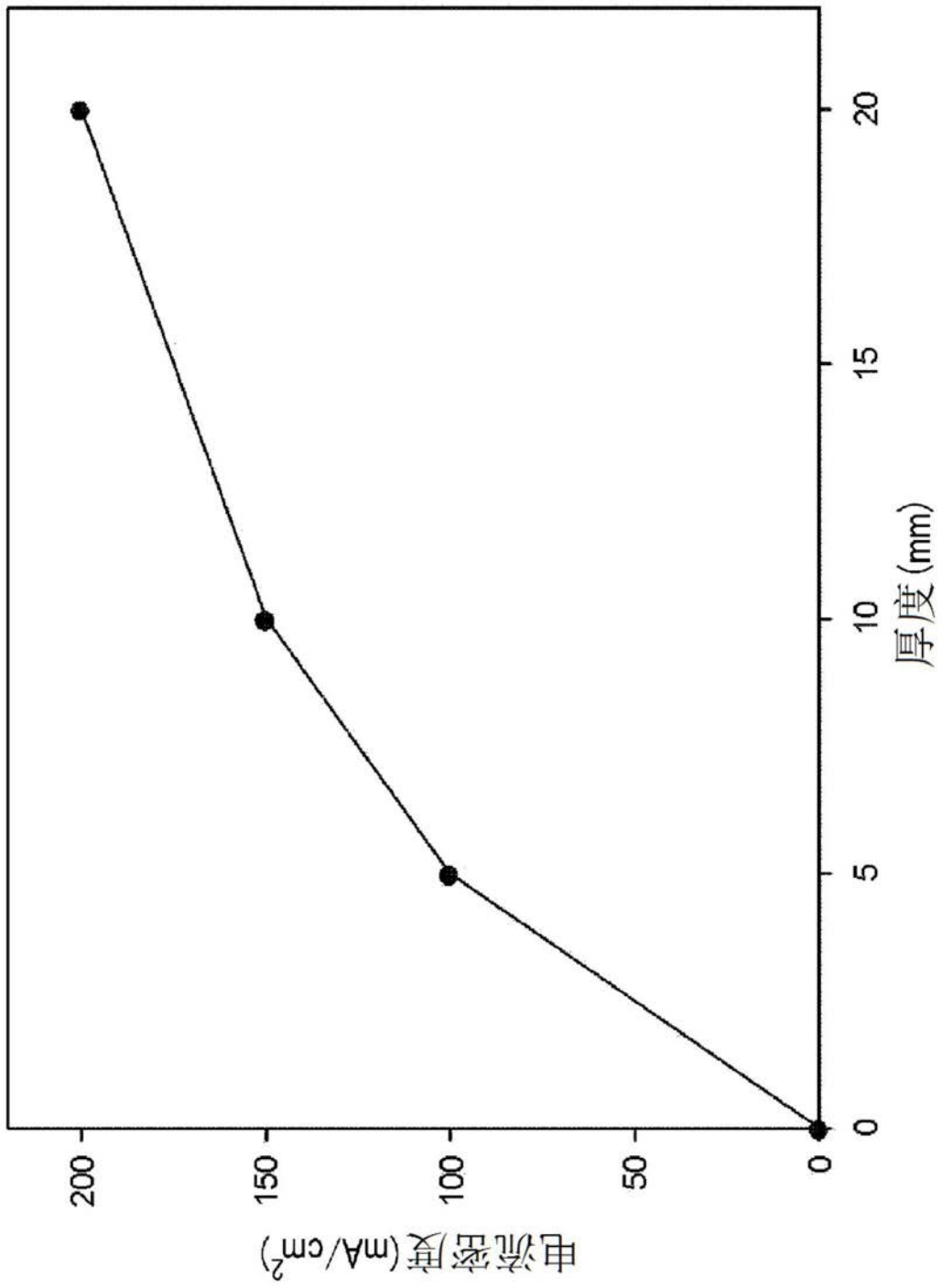


图15

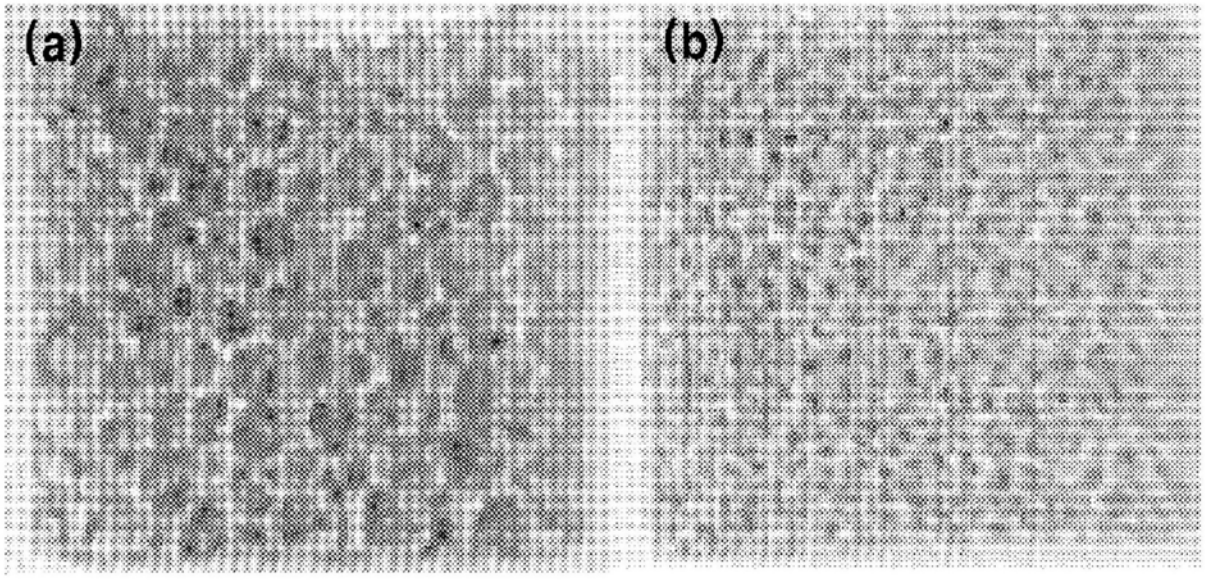


图16

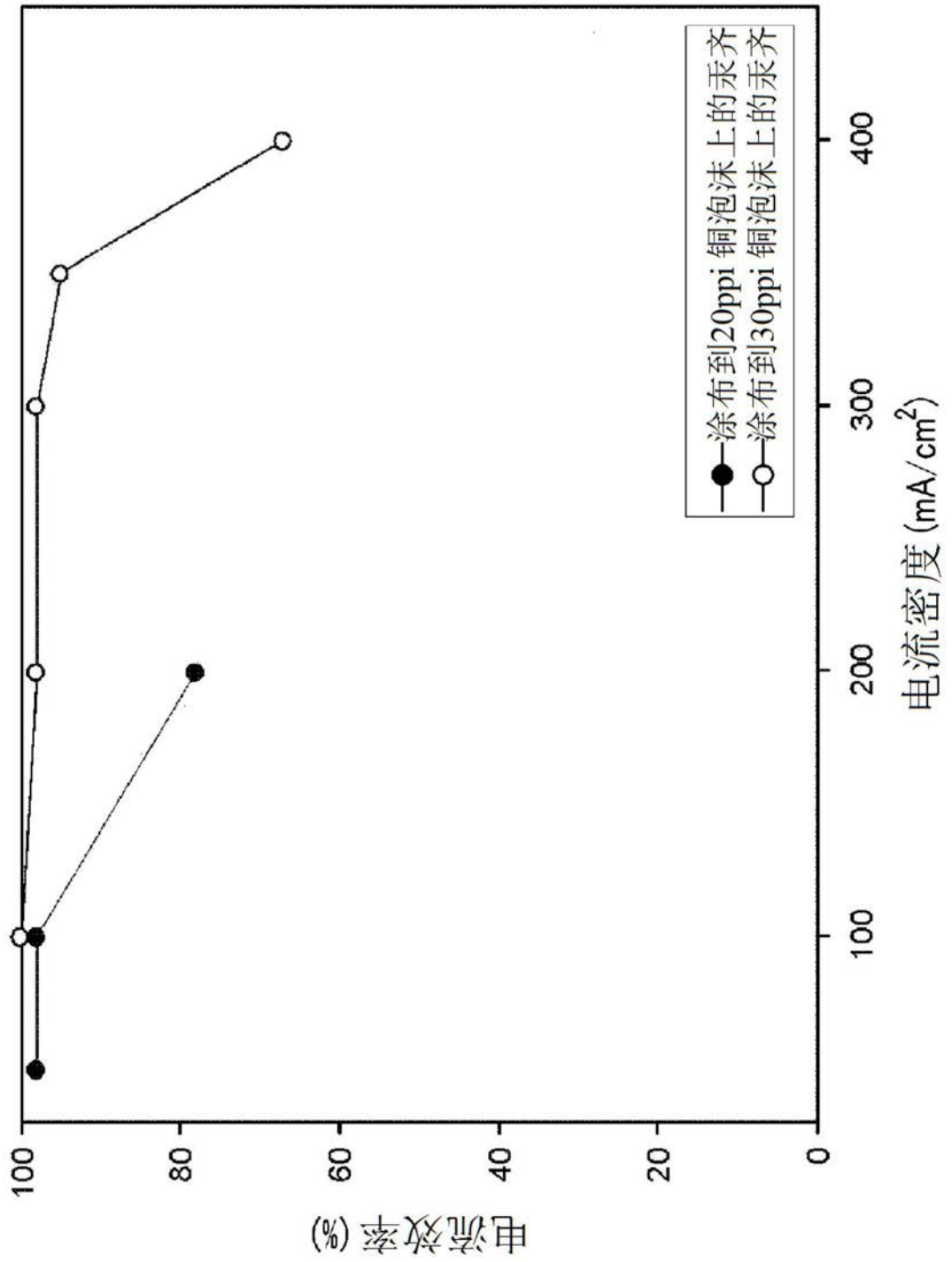

涂布到20ppi铜泡沫上的汞齐
涂布到30ppi铜泡沫上的汞齐
电流密度 (mA/cm²)
电流效率 (%)
0
20
40
60
80
100
100
200
300
400

图17

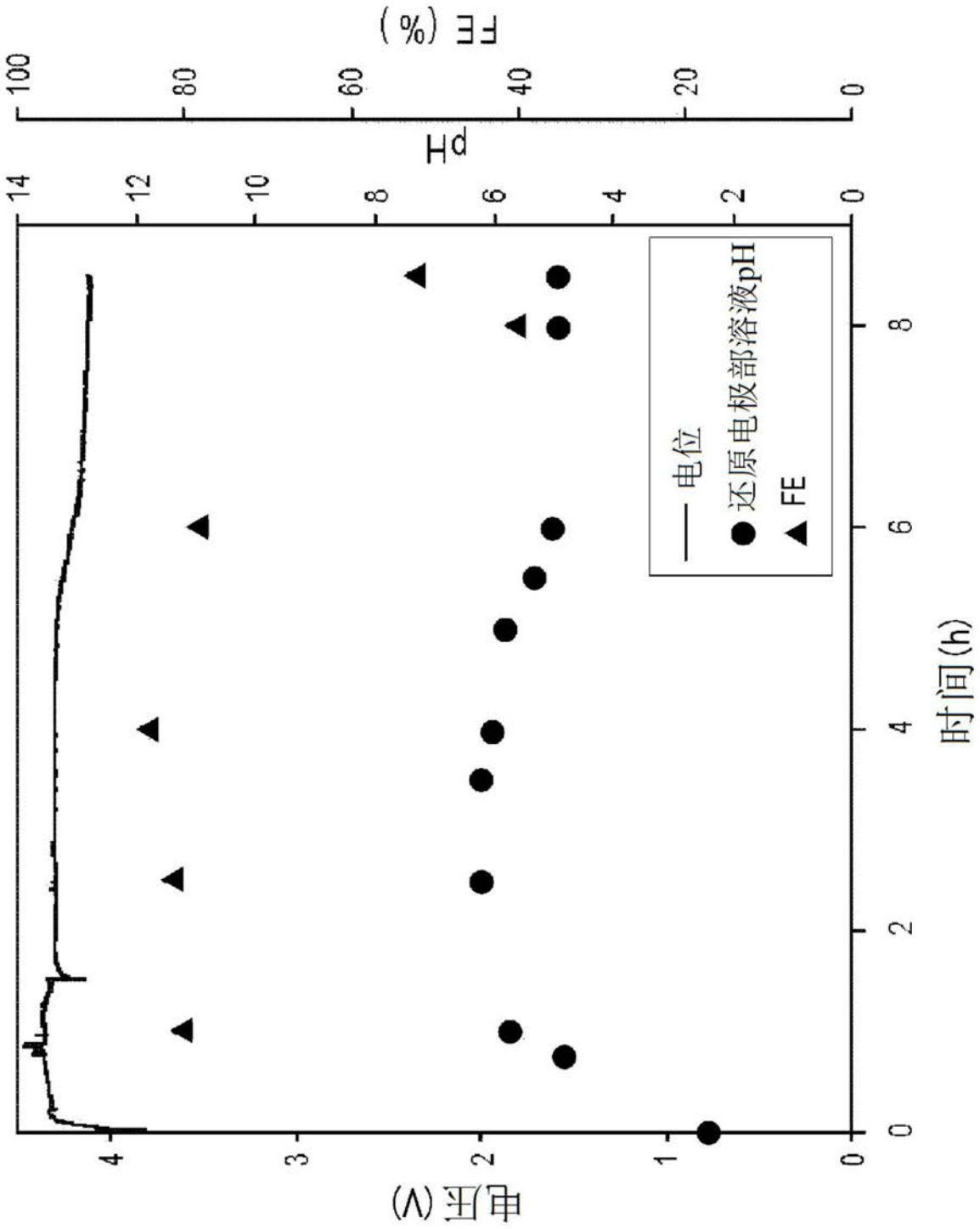


图18a

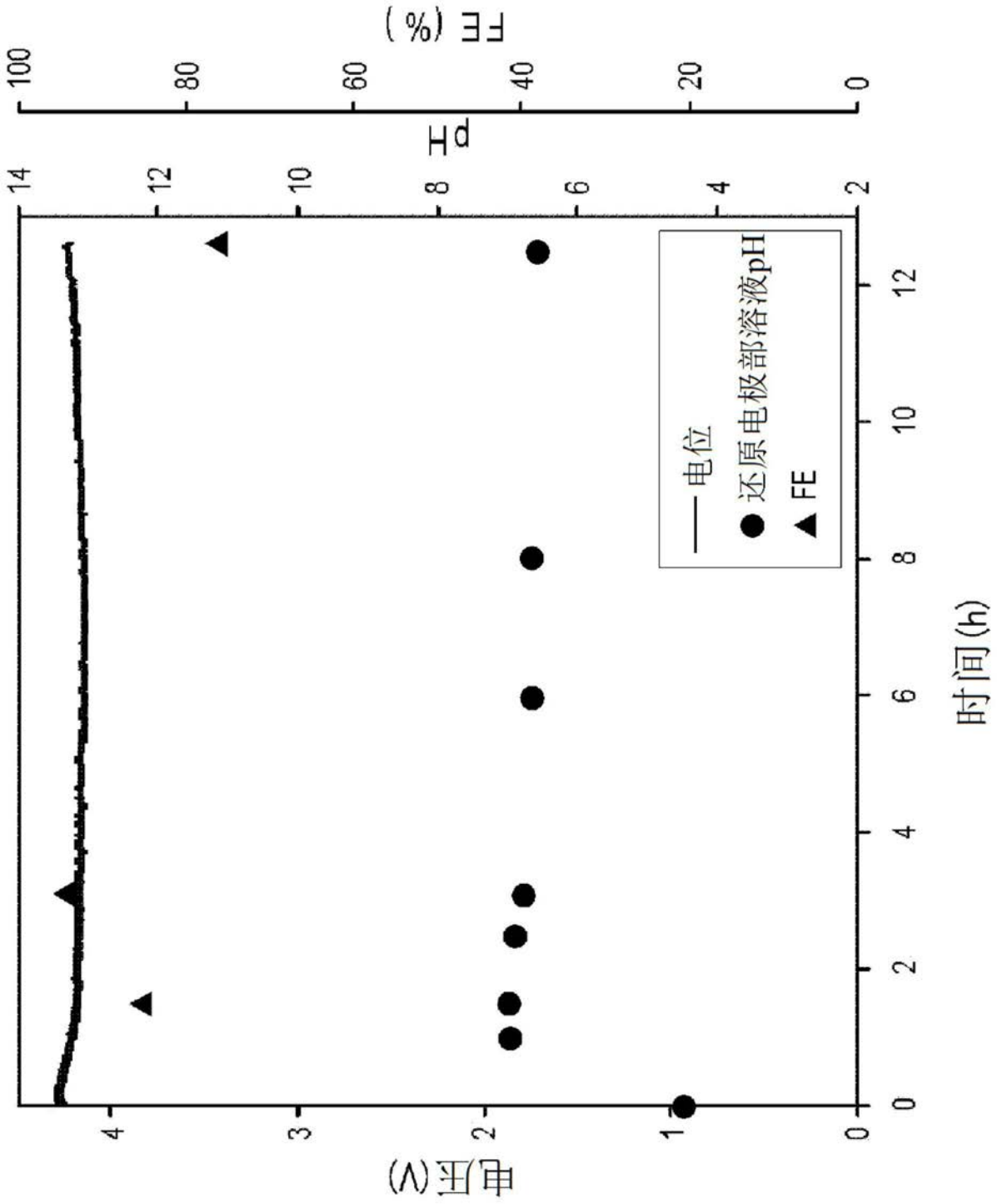


图18b

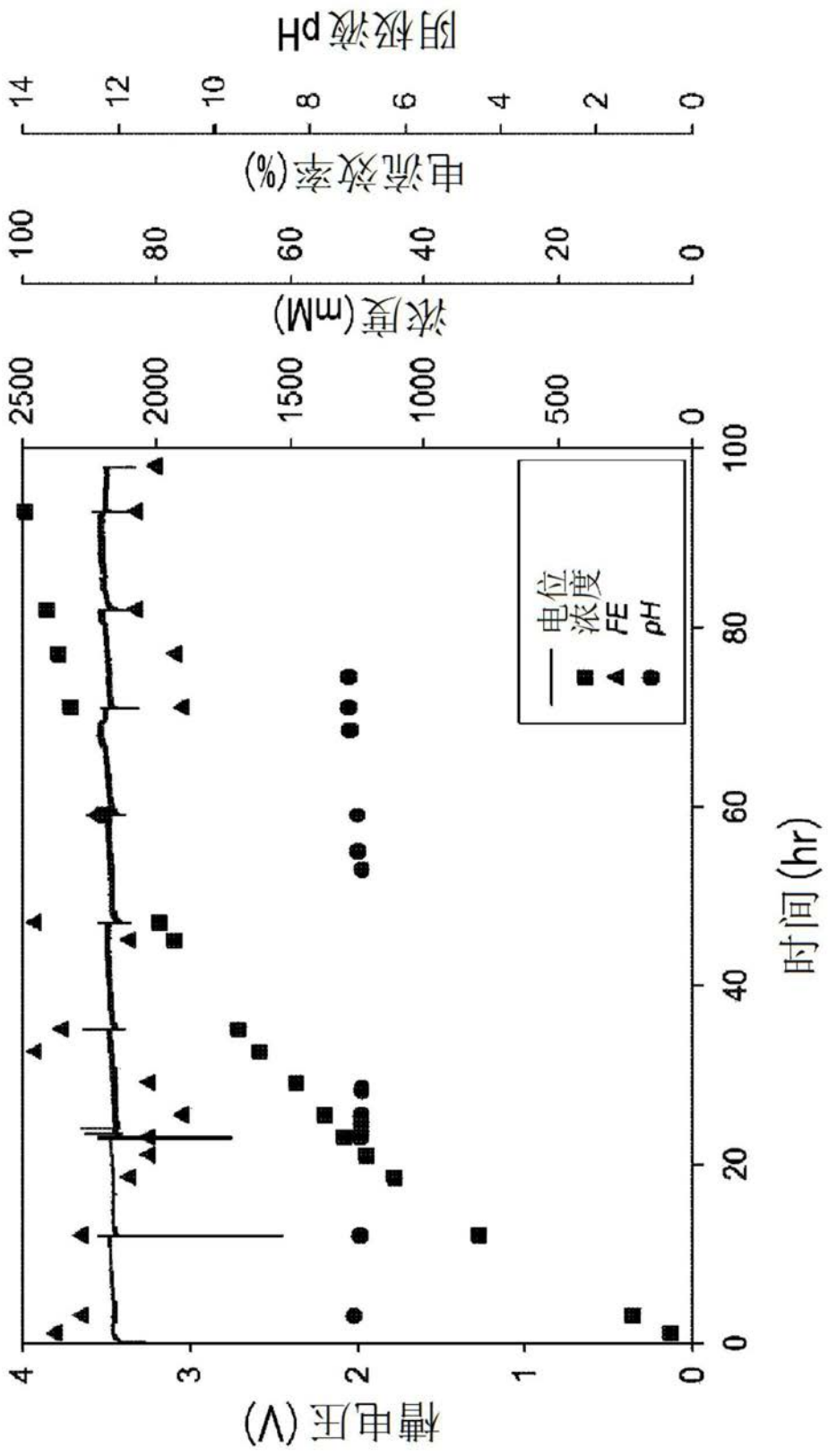


图19