

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046093**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.02.06

(51) Int. Cl. **H01M 8/18** (2006.01)
H01M 8/20 (2006.01)
H01M 8/0273 (2016.01)

(21) Номер заявки
202293015

(22) Дата подачи заявки
2021.05.19

**(54) БИНАРНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ (СОКАТАЛИЗАТОРЫ) НА ОСНОВЕ
КИСЛОТЫ/ОСНОВАНИЯ ЛЬЮИСА/БРЕНСТЕДА И ФОСФИДА НИКЕЛЯ
ДЛЯ ПРЯМОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ CO₂ ДО
УГЛЕВОДОРОДОВ**

(31) **16/878,165**

(32) **2020.05.19**

(33) **US**

(43) **2023.05.17**

(86) **PCT/US2021/033119**

(87) **WO 2021/236746 2021.11.25**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**РУТГЕРС, ЗЕ СТЕЙТ
ЮНИВЕРСИТИ ОФ НЬЮ-ДЖЕРСИ
(US)**

(72) Изобретатель:

**Дисмьюкс Чарльз Г., Лаурсен Андерс
Бо, Кальвиньо Карин Уте Дёль (US)**

(74) Представитель:

Нилова М.И. (RU)

(56) **WO-A1-2017062788**

Yu et al. 'Mesoscopic Structure Facilitates Rapid CO₂ Transport and Reactivity in CO₂ Capture Solvent' Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, Volume 9, pp. 5765-5771, entirety of document especially Scheme 1

Zhanaidarova et al. 'Chelated [Zn(cyclam)]²⁺ Lewis acid improves the reactivity of the electrochemical reduction of CO₂ by Mn catalysts with bulky bipyridine ligands' Dalton Transactions 2017, Volume 46, entirety of document especially Abstract

Wikipedia 'Ethylene Glycol' 31 December 2019 (31.12.2019), retrieved from <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Ethylene_glycol&oldid=933356547> entirety of document especially pg. 3, Table 1

(57) Описаны катоды, содержащие проводящую несущую подложку, имеющую электрокаталитическое покрытие, содержащее наночастицы фосфида никеля и сокатализатор. Проводящая несущая подложка может включать в себя материал, подлежащий восстановлению, такой как CO₂ или СО. Сокатализатор, включенный в раствор электролита или в проводящую подложку, или адсорбированный на катодном материале, осажденный на катодном материале или внедренный в объем катодного материала, изменяет свойства электрокаталитизатора, увеличивая селективность по углеродсодержащему продукту посредством взаимодействий с промежуточными продуктами реакции. Также описаны электрохимические способы селективного получения углеводородных и/или углеводных продуктов из CO₂ или СО с использованием воды в качестве источника водорода.

B1**046093****046093****B1**

Перекрестная ссылка на родственные заявки

В настоящей заявке заявлен приоритет обычной заявки на патент США с серийным № 16/878165, поданной 19 мая 2020 года, которая является частичным продолжением (CIP) заявки на патент США № 15/765896, поданной 4 апреля 2018 года, которая представляет собой перевод на национальную фазу США международной заявки № PCT/US16/56026, поданной 7 октября 2016 года, в которой в соответствии с Кодексом законов США, раздел 35, §119(e), заявлено преимущественное право приоритета предварительной заявки на патент США № 62/239389, поданной 9 октября 2015 года. Полное содержание всех вышеуказанных документов включено в настоящее описание посредством ссылки.

Область техники

Изобретение относится к новой бинарной каталитической системе, объединяющей кислотный/основной сокатализатор и электрокатализатор на основе фосфида никеля, для прямого электрохимического восстановления диоксида углерода и/или монооксида углерода, и/или альдегидов и кетонов с реакционноспособным альфа-атомом водорода до углеводородов, углеводов и других ценных продуктов, в совокупности упоминаемых ниже как окисленные углеводороды (или оксиуглеводороды).

Уровень техники

Обычные ископаемые ресурсы истощаются вследствие деятельности человека, в результате которой происходит постоянное увеличение выбросов углекислого газа в атмосферу. Главнейшая задача нынешнего поколения - прекратить создавать непригодную для жизни планету. Важнейшей частью этой задачи является обеспечение осуществимых в промышленности примеров химического производства, отвечающего принципам устойчивого развития, в котором отходы полностью перерабатываются, а ископаемая энергия заменяется возобновляемой энергией. Настоящая заявка направлена на решение указанных задач. Поскольку большинство возобновляемых источников энергии (например, энергии солнца и ветра) имеют периодический характер, то необходимо хранение энергии.

Безопасным способом хранения огромного количества энергии является ее накопление в химических связях. Химические связи также необходимы для получения крупнотоннажных химических продуктов (сырья), которые используют для производства более сложных материалов. В настоящее время в основе химической промышленности лежат химические превращения для получения указанных материалов из нефти, природного газа и угля (ископаемых ресурсов). Ископаемые ресурсы представляют собой сложные и разнообразные смеси химических соединений. Будущей экономике на основе возобновляемых источников еще предстоит научиться воспроизводить такие продукты. Производство сложных химических соединений, получаемых непосредственно из CO_2 и воды, является одним из возможных решений как для хранения энергии, так и для химической промышленности, отвечающей принципам устойчивого развития, которое может замкнуть углеродный цикл. После недавнего открытия доступа к большому ресурсам природного газа в США начались крупные инвестиции в отрасли, ориентированные на дешевый природный газ. Относительно чистый поток отходов CO_2 , образующийся в результате сжигания природного газа в этих отраслях, доступен в качестве сырья для переработки как для хранения энергии, так и для производства химического сырья. В настоящей заявке предложен прямой способ осуществления такой переработки.

При электрохимическом восстановлении CO_2 (реакция прямого восстановления CO_2 , DCRR) в качестве источника водорода (H^+/e^-) используют воду для осуществления гидрирования с образованием алканов на Cu и спиртов на благородных металлах и оксидах меди. Такие технологии не могут оказывать существенного влияния вследствие описанных ниже и других ограничений: в воде имеет место высокая конкуренция с образованием H_2 (побочный продукт), высокая стоимость электрокатализаторов на основе благородных металлов и неудовлетворительная селективность в отношении продукта, приводящая к невозможности получения одного алканового или алкенового продукта при использовании широко распространенной Cu в качестве электрокатализатора.

Таким образом, продолжается активный поиск селективных, более дешевых и более энергоэффективных катализаторов DCRR для получения множества ценных продуктов на основе углерода, таких как топливо, химические вещества и пластики из диоксида углерода.

Сущность изобретения

В настоящем изобретении предложена более эффективная и усовершенствованная двухкомпонентная каталитическая система и способы применения для DCRR.

В настоящем описании все промежуточные соединения, связанные с поверхностью, обозначены звездочкой (*). На основании вышеописанной проблемы конкуренции между выделением водорода и DCRR, может интуитивно показаться разумным предложение использовать для DCRR электрокатализаторы с наименее активным выделением H_2 (например, SnO_2). Однако для восстановления CO_2 и CO до гидрированных продуктов необходим электрокатализатор, образующий частицы водорода, связанные с поверхностью (*H). Такие частицы водорода могут отличаться парциальным зарядом и включают гидриды (* H^δ), атомарный водород (*H) и/или частично восстановленные протоны (* $\text{H}^{\delta+}$), где δ составляет от 0 до 1. Указанные частицы в совокупности называются в настоящем документе гидридами. Это те же предшественники, которые необходимы для образования H_2 в воде. Таким образом, понимание и регулирование типов поверхностных гидридов и их относительной реакционной способности с водой по срав-

нению с CO_2/CO и промежуточными продуктами реакции DCRR являются важными факторами для достижения селективного электрокатализа DCRR. Описанные ранее электрокатализаторы на основе фосфидов переходных металлов для электровосстановления CO_2 до углеводородов (заявка на патент США с серийным № 15/765896) демонстрируют возможность регулирования селективности между H_2 и CO_2/CO с использованием таких бинарных соединений в качестве единственного электрокатализатора.

Было обнаружено, что добавление другого класса катализаторов (в настоящем документе названных сокатализаторами) к описанным ранее электрокатализаторам (на основе фосфидов переходных металлов для электровосстановления CO_2 до углеводородов; заявка на патент США с серийным № 15/765896) обеспечивает улучшенную селективность в отношении продукта, в частности, для получения углеродсодержащих продуктов, которые содержат один или более атомов углерода. Такое объединение электрокатализатора и сокатализатора при совместном использовании называют каталитической системой. Помимо диоксида углерода и/или монооксида углерода, они воздействуют на следующие добавки и промежуточные соединения: углеводороды, альдегиды или кетоны. Описанные в настоящем документе сокатализаторы включают все возможные добавки к бинарным соединениям никеля и фосфора, которые изменяют характеристики каталитического процесса, но при этом не расходуются в нем. Добавки могут включать любой элемент или соединение, которое не является бинарным соединением никеля и фосфора (т.е. фосфидом никеля), в количестве до 50% по массе композиции.

Такой сокатализатор связывается с промежуточным продуктом реакции либо в растворе, либо на поверхности: 1) влияя на ориентацию связывания и прочность связывания промежуточного продукта, 2) обеспечивая активацию промежуточного продукта для дальнейшего взаимодействия с гидридами, связанными с поверхностью, или с другими промежуточными продуктами реакции CO_2/CO или с другими Сп, что 3) способствует образованию новых промежуточных продуктов реакции на поверхности или 4) приводит к десорбции промежуточных продуктов реакции, увеличивая селективность по данному продукту.

Комбинация сокатализатора с катализатором на основе фосфида переходного металла изменяет селективность по углеродсодержащему продукту, оказывая лишь небольшое влияние на селективность в отношении H_2 по сравнению с DCRR. Например, такая каталитическая система изменяет распределение между следующими химическими классами углеродсодержащих продуктов: углеводороды, карбоновые кислоты, альдегиды, кетоны, простые эфиры и спирты (ароматические или алифатические). Сокатализатор может воздействовать на промежуточный продукт реакции, как описано выше, или на электрокатализатор (каталитическую систему) для обеспечения описанного общего результата без необходимости использования отдельной стадии или реактора. Сокатализатор может действовать напрямую посредством связывания с электрокатализатором (так называемый "пуш-эффект") или с промежуточными продуктами, связанными с поверхностью (так называемый "пулл-эффект"). Альтернативно, сокатализатор может действовать косвенно в растворе, изменяя концентрации реагентов или продуктов таким образом, который влияет на доступность каждого из них для активации электрокатализатором (фосфидом переходного металла). В последнем случае промежуточные соединения могут образовываться или не образовываться только на электрокатализаторе. Сокатализатор может быть иммобилизован на электрокатализаторе на следующей стадии синтеза, введен непосредственно во время синтеза электрокатализатора, включен в подложку или растворен в растворе электролита вместе с реагентами.

Улучшенная селективность в отношении продукта, обеспечиваемая такой каталитической системой, позволяет использовать электрохимический метод для получения более чистых соединений, требующих меньшей обработки. Например, этиленгликоль может быть получен из CO_2 , воды и возобновляемой электроэнергии, что обеспечит возможность получения экологичных и отвечающих принципам устойчивого развития полимеров для различных рыночных ниш. Этиленгликоль и родственные диолы используют в промышленности в качестве мономеров для производства полимеров. Таким же образом из CO_2 могут быть получены многие другие сырьевые материалы и мономеры, такие как, среди прочих, соединения C_3 , метилглиоксаль (1,2-пропандион; МЭГ) и смесь соединений C_5 3-гидрокси-2-фуранкарбоксальдегида и 2-гидрокси-3-фуранкарбоксальдегида, которую потенциально можно использовать в качестве присадки, повышающей октановое число топлива.

Один аспект настоящего изобретения относится к комбинации 1) катода для прямого электрохимического восстановления диоксида углерода и/или монооксида углерода с углеводами/без углеводов, содержащих альдегидные или кетоновые функциональные группы с активными альфа-атомами водорода (в совокупности называемых сырьем), с получением окисленных углеводородных продуктов, причем указанный катод содержит проводящую несущую подложку, сокатализатор, отличный от фосфида никеля, и электрокаталитическое покрытие, при этом электрокаталитическое покрытие содержит наночастицы Ni_xP_y , (также называемые в данном контексте как "Ni-P"), где x и y представляют собой целые числа, так что указанные соединения выбраны из группы, состоящей из Ni_3P , Ni_5P_2 , Ni_{12}P_5 , Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP_2 и NiP_3 ; или электрокаталитическое покрытие содержит наночастицы Ni_xP_y , выбранные из группы, состоящей из Ni_3P , Ni_5P_2 , Ni_{12}P_5 , Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP_2 и NiP_3 , и дополнительно сплавлено с Fe_2P , причем указанный сплав имеет соотношение Ni-P: Fe_2P от примерно 99:1 до 1:99 мас.%; при этом проводящая несущая подложка содержит гидрофобные области и гидрофильные области для облегчения адсорбции сырья из газовой

или водной фазы для обеспечения отделения от молекул воды, причем по меньшей мере некоторые наночастицы электрокатализатора расположены в гидрофобных областях проводящей несущей подложки и каталитически взаимодействуют с сырьем посредством электрического восстановления с образованием окисленных углеводородных продуктов; и 2) указанный сокатализатор расположен так, чтобы действовать совместно с электрокатализатором посредством внедрения в гидрофильные или гидрофобные области или посредством растворения в электролите, или при непосредственном прикреплении/внедрении в поверхность катализатора.

Сокатализатор может содержать любую кислоту; кислота может быть выбрана из кислоты Льюиса или кислоты Бренстеда-Лоури. Например, кислота может быть выбрана из ионов d-блока или p-блока, таких как: Zn^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{+3} , AlO^+ , Si^{4+} , SiO^{2+} , H_3BO_3 , $H_xBO_yR_z$ (где x, y и z, каждый независимо, равны 0 или представляют собой целое число, выбранное от 1 до 3, причем $-(x+(-2y)+(z \cdot n)) = -5$ или -1 или 0, или 1 или 2, или 3, где n равен -1 , -2 или -3 для различных заместителей у R), таким образом, сложные эфиры борной кислоты включают, например, $B(OH)_2(OR)$ и $B(OH)(OR)_2$, где R = алкил, арил, арилалкил, гетероарил, гетероарилалкил, причем гетероатомы в гетероариле и гетероарилалкиле выбраны из азота, кислорода и серы), а также из смесей двух или более из них.

Сокатализатор может содержать любое основание; основание может быть выбрано из основания Льюиса или основания Бренстеда-Лоури. Основание может быть выбрано из группы, состоящей из сопряженного основания каждой из вышеперечисленных кислот Льюиса или каждой из вышеперечисленных кислот Бренстеда-Лоури. Например, бораты, карбоксилаты, NH_3 , карбамид, мочевины, гидразин, первичные амины, вторичные амины, третичные амины, пиридины и смеси двух или более из них.

Катод может быть приведен в контакт с раствором электролита, содержащим сокатализатор, или сокатализатор может представлять собой ионный жидкий электролит, имеющий функциональную группу для переноса HCO_3^- или CO_3^{2-} , или H^+ , и приведен в контакт с катодом. Альтернативно, сокатализатор может содержать иономер или проводящий полимер, или модификацию или легирующий агент подложки электрода.

Кроме того, сокатализатор может содержать соль Cu, Ag, Au, Zn, смеси двух или более из них, или их соли или оксиды. Такие соли или оксиды также могут становиться растворимыми при определенном pH. Альтернативно, сокатализатор может содержать простой металл или сплав, выбранный из группы, состоящей из Cu, Ag, Au, Zn и их интерметаллических соединений. Металл или интерметаллические соединения для сокатализатора могут быть в форме молекулярных ионов, наночастиц или более крупных частиц.

Не ограничиваясь какой-либо конкретной теорией, полагают, что сокатализатор в вышеописанной комбинации связывается с промежуточным продуктом реакции, таким как, но не ограничиваясь ими, формиат, формил/формальдегид, гликольальдегид, метилглиоксаль или фурановые производные, на поверхности электрокатализатора и 1) влияет на ориентацию связывания промежуточного продукта и/или 2) активирует промежуточный продукт для следующей реакции с гидридами, связанными с поверхностью, или другими промежуточными продуктами реакции CO_2/CO , и/или 3) влияет на прочность связывания промежуточного продукта, усиливая или ослабляя ее, и/или 4) способствует образованию новых промежуточных продуктов реакции на поверхности. В результате вышеописанного действия сокатализатор увеличивает селективность по углеродсодержащему продукту в сторону конкретного углеводородного или окисленного углеводородного продукта.

Катод может быть приведен в контакт с раствором электролита, содержащим сокатализатор, с проводящей подложкой, дополнительно содержащей тот же сокатализатор. Проводящая несущая подложка может дополнительно содержать материал, подлежащий восстановлению, благодаря чему электрокаталитическое покрытие каталитически взаимодействует с материалом, подлежащим восстановлению, который включен в проводящую несущую подложку. Предпочтительно, материал, подлежащий восстановлению, содержит диоксид углерода, монооксид углерода, их смесь или любые другие молекулы окисленных углеводородов, содержащие альдегидные или кетонные функциональные группы и реакционноспособные альфа-атомы водорода. Альтернативно, проводящая несущая подложка может представлять собой иономер или проводящий полимер.

Другой аспект настоящего изобретения относится к способу получения окисленных углеводородных продуктов из воды, диоксида углерода и/или монооксида углерода посредством реакции электролиза, которую осуществляют следующим образом: (a) введение катода из вышеописанной комбинации в электролит вместе с анодом; (b) приведение катода и анода в проводящий контакт с внешним источником электрического тока; (c) обеспечение на катоде источника углерода из диоксида углерода и/или монооксида углерода; и (d) подача электрического тока для проведения реакции электролиза на катоде, в результате чего происходит селективное образование окисленных углеводородных продуктов из диоксида углерода и/или монооксида углерода. В предложенном способе электрокатализатор и сокатализатор выбраны для получения продукта, выбранного из 2,3-фурандиола, 2-формилфуран-3-ола, этиленгликоля, 1,3-пропандиола, 1,2-пропандиола, их стереоизомеров и их комбинаций.

Предпочтительно, источник диоксида углерода, монооксида углерода и любые другие молекулы окисленных углеводородов, содержащие альдегидные или кетонные функциональные группы и реакци-

онноспособные альфа-атомы водорода, находятся в текучем источнике. Текучий источник может представлять собой проточный реактор.

Дополнительный аспект настоящего изобретения относится к способу восстановления диоксида углерода до окисленных углеводородных продуктов, который осуществляют следующим образом: (а) введение катода в водный электролит вместе с анодом и сокатализатором (как описано выше), причем катод содержит проводящую несущую подложку, сокатализатор (описанный выше) и электрокаталитическое покрытие, содержащее наночастицы Ni_xP_y , где x и y представляют собой целые числа, так что указанные соединения выбраны из Ni_3P , Ni_5P_2 , $Ni_{12}P_5$, Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP_2 и NiP_3 , причем сокатализатор может находиться на проводящей подложке, в электролите или в обоих вариантах; (б) приведение анода и катода в проводящий контакт с внешним источником электрического тока; (с) обеспечение на катоде текучего источника диоксида углерода; и (д) подача электрического тока для проведения реакции электролиза, в результате которой на аноде образуются электроны, доставляемые на катод, благодаря чему из диоксида углерода, электронов и воды образуется окисленный углеводородный продукт, а электрокатализатор и сокатализатор выбраны так, что образующийся окисленный углеводородный продукт выбран из углеводов, карбоновых кислот, альдегидов, кетонов и смесей двух или более из них.

Другой аспект настоящего изобретения относится к способу восстановления диоксида углерода до окисленных углеводородных продуктов, который осуществляют следующим образом: (а) введение катода в электролит вместе с анодом и сокатализатором, причем катод содержит проводящую несущую подложку и электрокаталитическое покрытие, при этом электрокаталитическое покрытие содержит наночастицы Ni_xP_y , где x и y представляют собой целые числа, так что указанные соединения выбраны из Ni_3P , Ni_5P_2 , $Ni_{12}P_5$, Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP_2 и NiP_3 , причем сокатализатор может находиться на проводящей подложке, в электролите или в обоих вариантах; при этом сокатализатор связывается с альдегидной, кетоновой, карбоксильной, диоловой или спиртовой функциональной группой промежуточного продукта реакции, активируя его для следующей реакции с электрокатализатором; (б) приведение анода и катода в проводящий контакт с внешним источником электрического тока; (с) обеспечение на катоде текучего источника диоксида углерода; и (д) подача электрического тока для проведения реакции электролиза, в результате которой на аноде образуются электроны, доставляемые на катод, где из диоксида углерода образуется окисленный углеводородный продукт, а электрокатализатор и сокатализатор выбраны так, что образующийся окисленный углеводородный продукт выбран из углеводов, карбоновых кислот, альдегидов, кетонов и смесей двух или более из них. Сокатализатор может включать металл, выбранный из Cu , Ag , Au , Zn и их интерметаллических соединений. Металл или интерметаллические соединения сокатализатора могут быть в форме наночастиц.

Краткое описание графических материалов

На фиг. 1А - 1Е показана фарадеевская эффективность (электронная эффективность) электрокатализаторов на основе Ni_3P (фиг. 1А), $Ni_{12}P_5$ (фиг. 1В), Ni_2P (фиг. 1С), Ni_5P_4 (фиг. 1D), NiP_2 (фиг. 1Е) в отсутствие сокатализаторов в бикарбонате калия, продуктом CO_2 (электролит). Потенциал скорректирован с учетом рН-зависимости стандартного H_2 электрода (т.е. обратимого H_2 электрода, RHE).

На фиг. 2А - 2D показана фарадеевская эффективность (электронная эффективность) и селективность в отношении продукта электрокатализаторов на основе Ni_2P с двумя различными сокатализаторами в бикарбонате калия, продуктом CO_2 (электролит). На фиг. 2А показан Ni_3P без сокатализатора; на фиг. 2В показан Ni_3P с 1,5 мМ сульфата магния; на фиг. 2С показан Ni_3P с 25 мМ борной кислоты; на фиг. 2D показан Ni_3P с 25 мМ гексаметилентетрамина. Разность электрического тока между двумя каталитическими системами и электрокатализатором без сокатализатора демонстрирует эффект комбинированной каталитической системы. Потенциал скорректирован с учетом рН-зависимости стандартного H_2 электрода (т.е. обратимого H_2 электрода, RHE).

На фиг. 3А, 3В, 3С и 3D показаны предполагаемые изменения механизма, обусловленные добавлением вышеупомянутых различных сокатализаторов.

На фиг. 4А представлен спектр 1H ЯМР продуктов, демонстрирующий изменение селективности при добавлении 25 мМ борной кислоты. Электрокатализатор представляет собой твердую гранулу Ni_2P при 0 В по RHE при рН 7,5. На фиг. 4В представлен соответствующий профиль ВЭЖХ (запись детектора показателя преломления), демонстрирующий изменение селективности при добавлении 25 мМ борной кислоты. Электрокатализатор представляет собой твердую гранулу Ni_2P при 0 В по RHE при рН 7,5. Показано сравнение с холостым электролитом и чистым этиленгликолем эталоном.

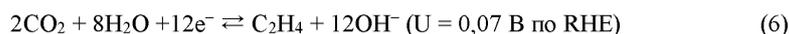
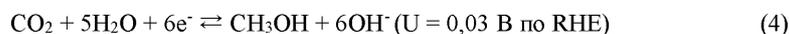
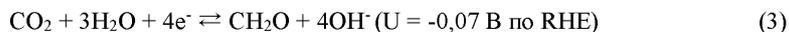
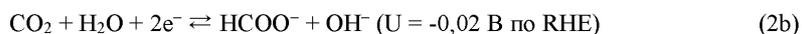
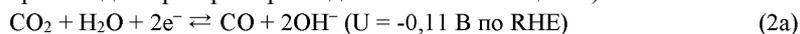
На фиг. 5 показан спектр 1H ЯМР, демонстрирующий изменение селективности по продукту при осаждении металлической Cu на электрокатализатор (твердая гранула Ni_2P при 0 В по RHE при рН 1).

Подробное описание изобретения

Описанная в настоящем документе технология направлена на получение окисленных углеводов, которые являются распространенными химическими сырьевыми материалами и которые можно без труда перемещать с помощью существующих транспортных и экспортных средств.

Восстановление CO_2 можно осуществлять непосредственным электролизом при комнатной температуре, но для образования ценных видов топлива необходимо по меньшей мере 4 электрона (e^-) (уравнения 3-7). На основании указанных потенциалов становится очевидно, что восстановление CO_2 проис-

ходит в термодинамической конкуренции с более простой реакцией выделения водорода (HER) с участием $2 e^-$ ($U=0$ В по RHE при 1 атм H_2), а также большинства окисленных углеводородных продуктов (образование всех их происходит при примерно одинаковом потенциале).



Таким образом, задача заключается в получении электрокатализатора, который предпочтительно обеспечивает водородные эквиваленты (H^* или гидриды) для восстановления CO_2 до конкретного углеводородсодержащего продукта, а не образования смеси продуктов или H_2 . Обычные электрокатализаторы для восстановления CO_2 на основе Cu электродов обеспечивают образование смеси продуктов, при этом оптимизированные результаты демонстрируют селективность по углеводородам, составляющую 72,3% (основным продуктом был CH_4), достигнутую при -1,04 В по обратимому водородному электроду ("RHE"), что примерно на 1,2 В меньше термодинамического предела, составляющего +0,16 В по RHE. Однако столь высокое перенапряжение существенно снижает энергоэффективность и исключает применимость такого подхода к производству синтетического топлива. Тем не менее, в настоящее время медь остается наиболее эффективным однокомпонентным электрокатализатором на основе переходного металла для DCRR.

Рациональная технология получения топлива из CO_2 должна количественно соответствовать промышленным процессам. Энергоэффективность современного промышленного производства метанола из CO составляет приблизительно 51%. Теоретическая максимальная энергоэффективность для DCRR при условии перенапряжения 0 В и полного извлечения продуктов составляет 73%, что указывает на то, что DCRR представляет собой технологию, которая теоретически может существенно превосходить современный промышленный стандарт. Эффективность электрохимического восстановления (также называемого в настоящем документе "электровосстановлением") CO_2 до CH_4 в настоящее время составляет 13% на Cu поверхностях при условии, что реакция на аноде представляет собой выделение кислорода.

Замена электрокатализаторов (электродов) представляет собой дорогостоящее капиталовложение с остановкой производства для любого промышленного процесса, поэтому крайне важно поддерживать увеличенный срок эксплуатации при высоких характеристиках электрокатализатора. В настоящее время существует очень мало примеров испытаний, продолжительность которых превышает хотя бы 2 часа DCRR на электродах из переходных металлов. Электрокатализаторы согласно настоящему изобретению ориентированы на по меньшей мере 16 часов непрерывной активности. Для промышленного применения необходима существенно более продолжительная стабильность, чем несколько часов. Например, промышленные аноды для хлор-щелочного процесса (на основе RuO_x и IrO_x) имеют период эксплуатации около 7 лет.

В настоящее время синтезированы Ni_3P , $Ni_{12}P_5$, Ni_2P , Ni_5P_4 и NiP_2 в форме сильно уплотненных порошков, образующих почти плоские поверхности, для семейства электрокатализаторов прямого восстановления CO_2 согласно настоящему изобретению. Это обеспечивает непосредственное наблюдения каталитической активности на наиболее стабильном обрыве кристаллической фазы, и она определенно сопоставима с оптимизированными Cu фольгами из известного уровня техники. Их активность в качестве электрокатализаторов DCRR в отсутствие сокатализатора продемонстрирована приведенными ниже данными (фиг. 1A, 1B, 1C, 1D и 1E, соответственно). Было обнаружено, что селективность таких электрокатализаторов для DCRR является регулируемой в зависимости от состава и структуры. Широкая природная распространенность элементов Ni и P обеспечивает возможность масштабируемого производства таких электрокатализаторов для промышленного применения.

Кроме того, было обнаружено, что вышеописанные электрокатализаторы на основе фосфида никеля вместе с сокатализатором изменяют селективность по углеродсодержащему продукту вследствие взаимодействия с некоторыми промежуточными продуктами реакции. Такие сокатализаторы выбраны из всех кислот Льюиса или Бренстеда-Лоури, представляющих собой Al^{+3} , AlO^+ , Si^{4+} , SiO^{2+} , H_3BO_3 , $H_xBO_yR_z$ (где x, y и z, каждый независимо, равны 0 или представляют собой целое число, выбранное от 1 до 3, причем $-(x+(-2y)+(z \cdot n))=-5$ или -1 или 0, или 1 или 2, или 3, где n равен -1, -2 или -3 для различных замес-

тителей у R), таким образом, сложные эфиры борной кислоты включают, например, $B(OH)_2(OR)$ и $B(OH)(OR)_2$, а сложные эфиры бороновой кислоты включают, например, $RB(OH)_2$ и $RB(OR')_2$, где R и R' = алкил, арил, арилалкил, гетероарил, гетероарилалкил, причем гетероатомы в гетероариле и гетероарилалкиле выбраны из азота, кислорода и серы), а также из смесей двух или более из них или олигомерных/полимерных цепей.

Кроме того, анионообменные мембраны обеспечивают возможность переноса CO_3^{2-} и нейтрального CO_2 (водн.) и H_2O на поверхность электрокатализатора, ограничивая доступность H^+ вследствие отталкивания зарядов. Известно, что активность DCRR чувствительна к pH, и что более высокие значения pH увеличивают селективность, но ограничивают доступность CO_2 . Таким образом, локальное регулирование доступности протонов посредством применения анионообменной мембраны, а не увеличения pH всего раствора, существенно благоприятствует протеканию DCRR по сравнению с HER. Таким образом, один аспект настоящего изобретения относится к композитному электроду, состоящему из бинарного электрокатализатора и сокатализатора согласно настоящему изобретению и различных полимеров с анионопроводящими свойствами вблизи поверхности электрокатализатора.

Кроме того, гидрофобные полимерные материалы, включенные в подложку электрода, обеспечивают возможность переноса нейтрального CO_2 (г) к электрокатализатору и сокатализатору. DCRR в значительной степени зависит от массопереноса при получении жидких продуктов или при проведении процесса в жидких электролитах. Таким образом, локальное уменьшение сопротивления переноса молекул газа посредством исключения воды благодаря гидрофобным доменам существенно благоприятствует высокой скорости реакции DCRR. Таким образом, один аспект настоящего изобретения относится к композитному электроду, состоящему из вышеописанного электрокатализатора и сокатализатора в различных полимерах с переменной гидрофобностью или с переменным составом, для регулирования совокупной гидрофобности электрода.

В другом аспекте использование анионного иономера может быть заменено на ионную жидкость, которая имеет функциональную группу для переноса HCO_3^- или CO_3^{2-} или H^+ . В других аспектах настоящего изобретения бикарбонатные, карбонатные или H^+ функциональные группы связаны с полимером или растворимой молекулой, причем растворимая молекула может быть разного размера: маленькая, средняя или крупная.

Результаты отдельного применения электрокатализатора

Некоторые данные, полученные для фосфидов никеля, имеющих различные структуры (Ni_3P , $Ni_{12}P_5$, Ni_2P , Ni_5P_4 и NiP_2), представлены на фиг. 1A, 1B, 1C, 1D и 1E, соответственно. На фиг. 1A-1E показано также, что при изменении состава с Ni_3P (высокое содержание никеля) до NiP_2 (высокое содержание фосфора) можно наблюдать увеличение селективности DCRR при низком приложенном напряжении. Более высокое приложенное напряжение благоприятствует выделению H_2 по сравнению с протеканием DCRR. Ni_2P и NiP_2 демонстрируют наибольшую селективность для DCRR, но первый из них способствует получению продукта C_4 , а второй из них способствует получению продукта C_3 . Это указывает на то, что для данного семейства бинарных соединений, где изменяется только кристаллическая фаза (одни и те же бинарные элементы), существует очевидная разница между связыванием CO_2 с поверхностями и, следовательно, углеродсодержащими продуктами.

Ни один из электрокатализаторов Ni_3P , $Ni_{12}P_5$, Ni_2P , Ni_5P_4 или NiP_2 не продемонстрировал образование или высвобождение CO в качестве газообразного продукта, возможно вследствие отсутствия его образования или необратимого связывания на указанных поверхностях.

Достижение контроля высокой селективности электровосстановления CO_2 при использовании сокатализатора

Описанные в настоящем документе сокатализаторы включают все возможные добавки к бинарным соединениям никеля и фосфора, которые изменяют характеристики каталитического процесса, но при этом не расходуются в нем. Добавки включают любой элемент или соединение, которое не является бинарным соединением никеля и фосфора, в количестве до 50% по массе композиции.

Такой сокатализатор связывается с промежуточным продуктом реакции на поверхности или в растворе: 1) влияя на ориентацию связывания промежуточного продукта, и/или 2) активируя промежуточный продукт для следующей реакции с гидридами, связанными с поверхностью, или другими промежуточными продуктами реакции CO_2/CO , и/или 3) влияя на прочность связывания промежуточного продукта, усиливая или ослабляя ее, и/или 4) способствуя образованию новых промежуточных продуктов реакции на поверхности.

Таким образом, сокатализаторы согласно настоящему изобретению, которые являются ионными, представляют собой сопряженные пары кислоты/основания и заряженные ионы, которые используют вместе с электрокатализаторами на основе фосфида переходного металла в качестве легирующих агентов, включенных во время электрокаталитического синтеза, совместно осажденных на электрокатализаторе на основе фосфида переходного металла или добавленных в электролит, омывающий электроды. Другие химические термины, использованные для обозначения указанных сокатализаторов, представляют собой пары кислоты/основания Льюиса, пары кислоты/основания Бренстеда-Лоури (также известные как кислоты/основания Бренстеда) и катионы/анионы, соответственно. В частности, для сокатализаторов

в растворе электролита регулирование pH может обеспечивать смесь кислотных и сопряженных основных частиц. Так, в раствор электролита может быть добавлена борная кислота, и регулирование pH обеспечивает смесь частиц борной кислоты и боратных частиц. Таким же образом, в раствор электролита может быть добавлен борат натрия, и регулирование pH обеспечивает смесь борной кислоты и бората. В другом аспекте сокатализатор является неионогенным и влияет на реакцию на электрокатализаторе на основе фосфида переходного металла в форме осадка на поверхности (или в форме легирующего агента на поверхности катализатора), связывая промежуточные продукты реакции таким образом, что они могут взаимодействовать с поверхностью фосфида переходного металла или с промежуточными продуктами DCRR, связанными с поверхностью электрокатализатора на основе фосфида переходного металла.

Показано, что селективность в отношении продукта для восстановления CO_2 на фосфидах никеля может быть существенно изменена при добавлении сокатализаторов (т.е. частиц или материалов, которые не расходуются и могут существовать в форме растворимых молекул в электролите, в форме адсорбированных молекул на поверхности электрокатализатора, могут быть внедрены в электрокаталитическую подложку или иономер или проводящий полимер, или могут существовать в форме легирующих ионов во всем объеме электрокатализатора). Указанные два класса сокатализаторов изображены на фиг. 2A, 2B, 2C и 2D и в соответствующей таблице, где показан ряд продуктов и их выход при независимом получении на Ni_2P с использованием трех различных растворимых сокатализаторов при фиксированном pH (7,5) в растворе электролита). Значительное изменение селективности по продукту происходит при добавлении пары кислоты-основания Льюиса, борной кислоты/бората ($\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$), или пары катионной кислоты/основания Бренстеда, гексаметилентетрамина ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{H}^+/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$), преимущественно в сторону продукта C_2 , этиленгликоля (93% и 72%, соответственно), по сравнению с исходными продуктами (главным образом, C_3+C_4). Изменение селективности по углеродсодержащему продукту по сравнению с эталонным электрокатализатором Ni_2P сохраняется во всем ряду приложенных напряжений, как показано на фиг. 2A-2D. Напротив, Mg^{2+} (классифицируемый как катион или кислота Льюиса) обеспечивает образование минимального количества продукта C_2 и увеличенного количества муравьиной кислоты по сравнению с чистым электрокатализатором; однако оно все еще составляет меньше максимального значения 15%, что вероятно обусловлено пределом растворимости сокатализатора MgCO_3 . Способом улучшения может быть применение других сокатализаторов с более высокой растворимостью или внедрение сокатализатора в проводящую подложку катализатора, расположенную, главным образом, в гидрофильных областях. При увеличении приложенного отрицательного напряжения смещения снижается выход окисленных углеводородных продуктов одновременно с конкурирующим увеличением выхода H_2 на всех электрокатализаторах с сокатализаторами или без них. Это дает прямое представление о механизме (см. фиг. 3A-3D).

Продукты и выход с растворимыми сокатализаторами согласно изобретению или без них

Катализатор	Потенциал (В по RHE)	Фарадеевская эффективность по формиату (%)	Фарадеевская эффективность по фурандиолу (%)	Фарадеевская эффективность по метилглиоксалу (МЭГ) (%)	Фарадеевская эффективность по этиленгликолю (%)
Ni_2P	0,00	1,6	72	27	0,0
	-0,10	0,6	10	3,2	0,0
	-0,20	0,0	11	4,6	0,0
$\text{Ni}_2\text{P} + \text{Mg}^{2+}$	0,00	13	0,6	0,2	0,0
	-0,10	12	0,9	1,4	0,0
	-0,20	3,0	0,2	0,0	0,0
	0,00	0,0	15	6,0	79
$\text{Ni}_2\text{P} + \text{H}_3\text{BO}_3$	-0,10	2,8	7,6	0,0	7,7
	-0,20	1,4	2,5	0,1	2,2
$\text{Ni}_2\text{P} +$ гексаметиле н-тетрамин (HMA)	0,00	0,0	16,6	11	73
	-0,10	0,0	3,6	2,7	54
	-0,20	0,0	1,6	1,5	10

Механизм реакции (фиг. 3A-3D)

Не ограничиваясь какой-либо конкретной теорией, авторы изобретения полагают, что конкуренция между связанным с поверхностью промежуточным продуктом $^*\text{C}_2$ и регенерацией исходной поверхности, покрытой H^* , указывает на то, что реакция образования предшественника C_2 для конечного продукта МЭГ может протекать с диссоциацией от электрокатализатора. Эта информация определяет тип сокатализатора, необходимого для увеличения выхода конкретного окисленного углеводорода по сравнению с другими продуктами DCRR.

Фиг. 3A и 3B. Восстановление гликольальдегида: Активация альдегидной группы связанного с поверхностью гликольальдегида* кислотой Льюиса (или Бренстеда). Обеспечивает активацию альдегида для восстановления до соответствующего спирта. Предложенный механизм подтверждается активацией при низком pH.

Фиг. 3C. Реакция диспропорционирования гликольальдегида-формальдегида: Гидролиз связанного

с поверхностью формальдегида*, катализируемый основанием Льюиса или Бренстеда, запускает реакцию его диспропорционирования со связанным с поверхностью гликольальдегидом* (посредством межмолекулярного переноса гидрида) с образованием муравьиной кислоты и этиленгликоля, соответственно. Катализируемая основанием реакция диспропорционирования двух карбониллов с образованием карбоновой кислоты и спирта является примером класса реакций, называемых реакциями Канницаро. Затем полученная муравьиная кислота* подвергается электровосстановлению с образованием альдегида* на поверхности электрода и в конечном итоге расходует весь CO_2 с образованием этиленгликоля.

Фиг. 3D. Путь через щавелевую кислоту: Третий возможный путь, который удовлетворяет доступным данным, представляет собой внедрение CO_2 в связь С-Н муравьиной кислоты*, связанной с поверхностью. На этой стадии образуется оксалат, который может затем взаимодействовать с поверхностным гидридом с образованием этиленгликоля и воды.

Борная кислота или бороновая кислота, или соответствующие сложные эфиры, как известно, обратимо связываются с диолами, такими как этиленгликоль. Однако в настоящее изобретение включен установленный факт, что при связывании с промежуточным продуктом сокатализатор действует путем снижения энергии десорбции промежуточного продукта от поверхности, в результате чего он становится первичным продуктом.

Ni_2P получали посредством твердофазного синтеза и прессовали в гранулу. Испытания проводили при определенных приложенных потенциалах в электролите, насыщенном CO_2 (в растворе, содержащем 0,5 М KHCO_3 и один из трех сокатализаторов, выбранных из 25 мМ гексаметилентетрамина, 25 мМ борной кислоты или 1,5 мМ Mg^{2+}). Испытания проводили при давлении и температуре окружающей среды, при pH 7,5, в течение 16 часов для каждого эксперимента. Температура окружающей среды обычно составляла от 70 до 80°F (21-27°C). Состав газовой фазы контролировали с помощью газовой хроматографии, а жидкие продукты анализировали с помощью ВЭЖХ и ЯМР.

На фиг. 4А представлен спектр ^1H ЯМР электролита, где основной пик представляет собой этиленгликоль (что подтверждено профилем ВЭЖХ на фиг. 4В), подтверждающий смещение селективности вследствие добавления сокатализатора.

Предложенные сокатализаторы эффективны при применении со всеми членами семейства электрокатализаторов на основе фосфидов никеля, описанных выше, включая Ni_3P , Ni_5P_2 , Ni_{12}P_5 , Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP_2 и NiP_3 , а также с электрокаталитическими наночастицами из сплава одного или более из вышеуказанных соединений Ni_xP_y с Fe_2P , причем указанный сплав имеет соотношение Ni-P:Fe₂P от 100:0 до 0:100 мас.%, и предпочтительно от примерно 99:1 до 1:99 мас.%. Особенно предпочтительные фосфиды никеля для совместного катализа включают Ni_3P , Ni_{12}P_5 , Ni_2P , Ni_5P_4 и NiP_2 .

Концентрация сокатализатора в электролите может составлять от очень низких значений до предела его растворимости и обычно составляет от примерно 0,1 мМ до примерно 10 М. Предпочтительно, диапазон концентраций сокатализатора составляет от примерно 0,5 мМ до примерно 5 М. Альтернативно, диапазон концентраций сокатализатора может составлять от примерно 1 мМ до примерно 1 М, или от примерно 1 мМ до примерно 100 мМ, или от примерно 1,5 мМ до примерно 50 мМ, или от примерно 1,5 мМ до примерно 25 мМ. Концентрация растворимого сокатализатора может составлять от примерно 0,1 мМ до примерно 100 мМ. Сокатализатор может присутствовать в электролите в концентрации примерно 1,5 мМ или примерно 25 мМ.

Как описано в настоящем документе, предложено множество диапазонов значений. Следует понимать, что специально описано также каждое промежуточное значение с точностью до десятой части единицы нижнего предела, если из контекста очевидно не следует иное, между верхним и нижними пределами данного диапазона. В настоящее изобретение включен каждый более узкий диапазон между любым указанным значением или промежуточным значением в указанном диапазоне и любым другим указанным или промежуточным значением в конкретном указанном диапазоне. Верхний и нижний пределы таких более узких диапазонов могут быть независимо включены в данный диапазон или исключены из него, и в настоящее изобретение включен также каждый диапазон, в котором любой из двух, ни один из двух или оба из двух пределов включены в более узкие диапазоны, с учетом любого специально исключенного предела в указанном диапазоне. Если указанный диапазон включает один или оба предела, то диапазоны, исключающие один или оба из включенных пределов, также включены в настоящее изобретение. Термин "примерно" обычно включает значения до плюс или минус 10% от указанного значения. Например, "примерно 10%" может означать диапазон от 9% до 11%, а "примерно 20" может означать от 18 до 22. Предпочтительно, "примерно" включает значения до плюс или минус 6% от указанного значения. Альтернативно, "примерно" включает значения до плюс или минус 5% от указанного значения. Другие значения термина "примерно" могут быть понятны из контекста, например, в качестве округления, например, "примерно 1" может также означать от 0,5 до 1,4.

Альтернативно, возможно добавление сокатализатора в форме второго каталитического металла на поверхности, или легирование другого металла (или иона металла) в/на поверхность или в объем электрокатализатора. Сокатализаторы согласно настоящему изобретению включают все возможные добавки к бинарным соединениям никеля и фосфора, которые изменяют характеристики каталитического процесса, но при этом не расходуются в нем.

Второй сокаталитический металл или ион металла должен быть выбран из группы, которая, как известно, способствует восстановлению CO_2 или CO или других промежуточных продуктов реакции DCRR. Он включает, без ограничения, такие металлы как Cu , Ag , Au , Zn , а также их интерметаллические или оксидные соединения. Сокаталитический металл, интерметаллическое соединение или оксид предпочтительно представляют собой наночастицы с размером от примерно 0,1 до примерно 1000 нм. Размер частиц сокаталитизатора может составлять от примерно 0,5 нм до примерно 1000 нм, или от примерно 0,5 нм до примерно 500 нм, или от примерно 0,5 нм до примерно 50 нм, или от примерно 0,5 нм до примерно 20 нм. Размер частиц сокаталитизатора может составлять от примерно 0,1 нм до примерно 500 нм, или от примерно 0,1 нм до примерно 50 нм, или от примерно 0,1 нм до примерно 5 нм, или от примерно 0,1 нм до примерно 2 нм.

Осаждение такого сокаталитизатора на фосфиде никеля изменяет селективность реакции посредством изменения состава и связывающей аффинности промежуточных продуктов реакции на поверхности. На спектре ^1H ЯМР на фиг. 5 показаны продукты восстановления CO_2 , образованные при электроосаждении металлической меди на наночастицах Ni_2P или растворимых солей Cu на наночастицах Ni_2P при 0 В по RHE и кислотном pH. Полученные данные демонстрируют образование двух соединений C_5 (3-гидрокси-2-фуранкарбоксальдегида и 2-гидрокси-3-фуранкарбоксальдегида).

Проточные системы

В настоящем документе показано, что бинарные электрокаталитические соединения на основе фосфида переходного металла в комбинации с сокаталитизатором обладают неожиданной селективностью по углеродсодержащему продукту DCRR в отношении углеводородов или окисленных углеводородов. При переключении на проточный реактор, в котором над рабочим электродом непрерывно пропускают CO_2 , углеродсодержащие продукты образуются с более высокой скоростью и в более высоких концентрациях. Это образует другой аспект настоящего изобретения.

Один аспект настоящего изобретения относится к комбинации 1) катода для прямого электрохимического восстановления диоксида углерода и/или монооксида углерода вместе с любыми другими добавленными углеводородными молекулами, содержащими альдегидные или кетонные функциональные группы и реакционноспособные альфа-атомы водорода, до окисленных углеводородных продуктов, причем указанный катод содержит проводящую несущую подложку и электрокаталитическое покрытие, при этом электрокаталитическое покрытие содержит наночастицы Ni_xP_y , где x и y представляют собой целые числа, так что указанные соединения выбраны из Ni_3P , Ni_5P_2 , Ni_{12}P_5 , Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP_2 и NiP_3 ; или электрокаталитическое покрытие содержит наночастицы Ni_xP_y , выбранные из Ni_3P , Ni_5P_2 , Ni_{12}P_5 , Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP_2 и NiP_3 , и дополнительно сплавлено с Fe_2P , причем указанный сплав имеет соотношение $\text{Ni-P:Fe}_2\text{P}$ от примерно 99:1 до 1:99 мас.%; при этом проводящая несущая подложка содержит гидрофобные области и гидрофильные области для содействия адсорбции диоксида углерода и/или монооксида углерода из газовой или водной фазы для достижения отделения от молекул воды, при этом по меньшей мере некоторые электрокаталитические частицы расположены в гидрофобных областях проводящей несущей подложки и каталитически взаимодействуют с диоксидом углерода и/или монооксидом углерода посредством электрохимического восстановления с образованием окисленных углеводородных продуктов; и 2) сокаталитизатора для восстановления диоксида углерода и/или монооксида углерода, отличного от фосфида никеля, расположенного для совместного действия с указанным электрокаталитизатором. Соотношение $\text{Ni-P:Fe}_2\text{P}$ может составлять от примерно 99:1 до примерно 1:99 мас.%. Соотношение $\text{NiP:Fe}_2\text{P}$ может составлять от примерно 95:5 до примерно 5:95 мас.%. Соотношение $\text{Ni-P:Fe}_2\text{P}$ может составлять от примерно 90:10 до примерно 10:90 мас.%. Соотношение $\text{Ni-P:Fe}_2\text{P}$ может составлять от примерно 25:75 до примерно 75:25 мас.%.

Сокаталитизатор может содержать кислоту; кислота может быть выбрана из кислоты Льюиса или кислоты Бренстеда-Лоури. Кислота может быть выбрана из группы, состоящей из Zn^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Al^{+3} , AlO^+ , Si^{+4} , SiO^{+2} , H_3BO_3 , $\text{H}_x\text{BO}_y\text{R}_z$ (где x , y и z , каждый независимо, равны 0 или представляют собой целое число, выбранное от 1 до 3, причем $-(x+(-2y)+(z-n))=-5$ или -1 или 0 , или 1 или 2 , или 3 , где n равен -1 , -2 или -3 для различных заместителей у R), таким образом, сложные эфиры борной кислоты включают, например, $\text{B(OH)}_2(\text{OR})$ и B(OH)(OR)_2 , где R = алкил, арил, арилалкил, гетероарил, гетероарилалкил, причем гетероатомы в гетероариле и гетероарилалкиле выбраны из азота, кислорода и серы), а также из смесей двух или более из них. Подходящие R = алкильные группы включают, без ограничения, метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, изо-бутил, трет-бутил, н-пентил, изо-пентил, втор-пентил, трет-пентил, неопентил.

Подходящие R = арильные группы включают, без ограничения, фенил, бифенил и нафтил, необязательно замещенный одним или более из галогена, алкокси, алкилтио, алкила, циано, нитро, алкилсульфоксида, алкилсульфона, арилсульфона.

Сокаталитизатор может содержать соединение бора формулы $\text{H}_x\text{BO}_y\text{R}_z$, имеющее степень окисления -5 , -1 , 0 , $+1$, $+2$ или $+3$, так что целые числа x , y и z определены уравнением $-(x+(-2y)+(z-n)) = -5$ или -1 , или 0 , или 1 , или 2 , или 3 ; где n равен -1 , -2 или -3 для различных заместителей у R, где R имеет значение, указанное выше. Помимо сложных эфиров борной кислоты $\text{B(OH)}_2(\text{OR})$ и B(OH)(OR)_2 , где R = CH_3 , ал-

кил, C_6H_5 арил и т.д., они включают также $(C_6H_5)_3B$ (трифенилборан) и H_3NBH_3 , если x или y равен 0, и H_3BO_3 (борная кислота) и BH_3 , если z равен 0.

Сокатализатор может содержать основание; основание может быть выбрано из основания Льюиса или основания Бренстеда-Лоури. Основание может быть выбрано из NH_3 , карбамида, мочевины, гидразина, первичных аминов, вторичных аминов, третичных аминов, пиридинов и смесей двух или более из них.

Катод может быть приведен в контакт с раствором электролита, содержащим сокатализатор, или сокатализатор может представлять собой ионный жидкий электролит, имеющий функциональную группу для переноса HCO_3^- или CO_3^{2-} , или H^+ , и приведен в контакт с катодом. Альтернативно, сокатализатор может представлять собой иономер или проводящий полимер.

Кроме того, сокатализатор может содержать растворимую соль Cu , Ag , Au , Zn , смеси двух или более из них, или их соли или оксиды. Такие соли или оксиды становятся растворимыми при определенном pH. Альтернативно, сокатализатор может содержать простой металл или сплав, выбранный из Cu , Ag , Au , Zn и их интерметаллических соединений. Металл или интерметаллические соединения сокатализатора могут быть в форме наночастиц. Наночастицы сокатализаторного металла, интерметаллического соединения или оксида имеют размер от примерно 0,1 до примерно 1000 нм. Размер частиц сокатализатора может составлять от примерно 0,5 нм до примерно 1000 нм, или от примерно 0,5 нм до примерно 500 нм, или от примерно 0,5 нм до примерно 50 нм, или от примерно 0,5 нм до примерно 20 нм. Размер частиц сокатализатора может составлять от примерно 0,1 нм до примерно 500 нм, или от примерно 0,1 нм до примерно 50 нм, или от примерно 0,1 нм до примерно 5 нм, или от примерно 0,1 нм до примерно 2 нм.

Не ограничиваясь какой-либо конкретной теорией, полагают, что сокатализатор в вышеописанной комбинации связывается с промежуточным продуктом реакции на поверхности электрокатализатора или в растворе и 1) влияет на ориентацию связывания промежуточного продукта и/или 2) активирует промежуточный продукт для следующей реакции с гидридами, связанными с поверхностью, или другими промежуточными продуктами реакции CO_2/CO , и/или 3) влияет на прочность связывания промежуточного продукта, усиливая или ослабляя ее, и/или 4) способствует образованию новых промежуточных продуктов реакции на поверхности.

Катод может быть приведен в контакт с раствором электролита, содержащим сокатализатор, с проводящей подложкой, дополнительно содержащей тот же сокатализатор. Проводящая несущая подложка может дополнительно содержать материал, подлежащий восстановлению, благодаря чему электрокаталитическое покрытие каталитически взаимодействует с материалом, подлежащим восстановлению, который включен в проводящую несущую подложку. Предпочтительно, материал, подлежащий восстановлению, содержит диоксид углерода, монооксид углерода или их смесь. Альтернативно, проводящая несущая подложка может представлять собой иономер или проводящий полимер.

Другой аспект настоящего изобретения относится к способу получения окисленных углеводородных продуктов из воды, диоксида углерода и/или монооксида углерода посредством реакции электролиза, которую осуществляют следующим образом: (a) введение комбинации катода с электрокаталитическим покрытием и сокатализатора в электролит вместе с анодом; (b) приведение анода и катода в проводящий контакт с внешним источником электрического тока; (c) обеспечение на катоде источника углерода из диоксида углерода и/или монооксида углерода; и (d) подача электрического тока для проведения реакции электролиза на катоде, в результате чего происходит селективное образование окисленных углеводородных продуктов из диоксида углерода и/или монооксида углерода. В предложенном способе электрокатализатор и сокатализатор выбраны для получения продукта, выбранного из 2,3-фурандиола, 2-формилфуран-3-ола, этиленгликоля, 1,3-пропандиола, 1,2-пропандиола, их стереоизомеров и их комбинаций.

Предпочтительно, источник диоксида углерода и/или монооксида углерода представляет собой текучий источник. Текучий источник может представлять собой проточный реактор.

Дополнительный аспект настоящего изобретения относится к способу восстановления диоксида углерода до окисленного углеводородного продукта, который осуществляют следующим образом: (a) введение катода в водный электролит вместе с анодом и сокатализатором, представляющим собой кислоту или основание, или заряженные ионные частицы, причем катод содержит проводящую несущую подложку, сокатализатор содержит кислоту или основание, или заряженные ионные частицы, и электрокаталитическое покрытие из наночастиц Ni_xP_y , где x и y представляют собой целые числа, так что указанные соединения выбраны из Ni_3P , Ni_5P_2 , $Ni_{12}P_5$, Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP_2 и NiP_3 , причем сокатализатор может находиться на проводящей подложке, в электролите или в обоих вариантах; (b) приведение анода и катода в проводящий контакт с внешним источником электрического тока; (c) обеспечение на катоде текучего источника диоксида углерода; и (d) подача электрического тока для проведения реакции электролиза, в результате которой на аноде образуются электроны, доставляемые на катод, благодаря чему из диоксида углерода, электронов и воды образуются окисленный углеводородный продукт, а электрокатализатор и сокатализатор выбраны так, что образующийся окисленный углеводородный продукт выбран из углеводов, карбоновых кислот, альдегидов, кетонов и смесей двух или более из них.

Другой аспект настоящего изобретения относится к способу восстановления диоксида углерода до окисленных углеводородных продуктов, который осуществляют следующим образом: (а) введение катода в электролит вместе с анодом и сокатализатором, причем катод содержит проводящую несущую подложку и электрокаталитическое покрытие, при этом электрокаталитическое покрытие содержит наночастицы Ni_xP_y , где x и y представляют собой целые числа, так что указанные соединения выбраны из Ni_3P , Ni_5P_2 , $Ni_{12}P_5$, Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP_2 и NiP_3 , причем сокатализатор может находиться на проводящей подложке, в электролите или в обоих вариантах; при этом сокатализатор связывается с альдегидной, кетоновой или спиртовой функциональной группой промежуточного продукта реакции, активируя его для следующей реакции с электрокаталитизатором; (b) приведение анода и катода в проводящий контакт с внешним источником электрического тока; (c) обеспечение на катоде текущего источника диоксида углерода; и (d) подача электрического тока для проведения реакции электролиза, в результате которой на аноде образуются электроны, доставляемые на катод, где из диоксида углерода образуется окисленный углеводородный продукт, а электрокаталитизатор и сокатализатор выбраны так, что образующийся окисленный углеводородный продукт выбран из углеводов, карбоновых кислот, альдегидов, кетонов и смесей двух или более из них. Сокатализатор может представлять собой металл, выбранный из Cu, Ag, Au, Zn и их интерметаллических соединений. Металл или интерметаллические соединения сокатализатора могут быть в форме наночастиц.

Электрокаталитизаторы в приведенных ниже примерах синтезировали и описывали методами измерения физических характеристик для установления их атомной структуры; а их активность в отношении HER испытывали электрохимически и методом газовой хроматографии. Электрокаталитизаторы согласно настоящему изобретению могут быть нанесены на электрод в форме титановой пленки, например, посредством прессования в гранулу и связывания с электродом в форме титановой пленки с помощью серебряной краски и заклеены непроводящей эпоксидной смолой. Альтернативно, электрокаталитизаторы могут быть нанесены на углеродный или керамический порошок.

Синтезированные электрокаталитизаторы согласно настоящему изобретению имеют размер зерен от примерно 5 нм до примерно 5000 нм, предпочтительно от примерно 5 нм до примерно 1000 нм, более предпочтительно от примерно 5 нм до примерно 500 нм, и еще более предпочтительно от примерно 5 нм до примерно 20 нм. Размер зерен может варьироваться от примерно 10 до примерно 4000 нм, или от примерно 25 до примерно 3000 нм, или от примерно 50 до примерно 2500 нм. Размер частиц может составлять по меньшей мере 100 нм. Указанные зерна являются частью более крупных сферических агломератов частиц размером 0,3-1,8 мкм. Обнаружено, что долговечность электрокаталитизатора в условиях электролиза как в 1 М кислоте H_2SO_4 , так и в 1 М NaOH является достаточно высокой. Доказательства основаны на электрохимической стабильности и рентгеновской флуоресценции, подтверждающей атомный состав поверхности, а также на внешнем виде на макроуровне.

Несущие подложки

В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения, электрокаталитизатор содержит каталитическую группу и проводящую несущую подложку, к которой прикреплено множество каталитических групп. Несущая подложка может быть способна включать в себя катионы водорода, и по меньшей мере некоторые каталитические группы, прикрепленные к несущей подложке, могут каталитически взаимодействовать с катионами водорода, включенными в несущую подложку. Несущая подложка может быть способна включать в себя молекулы воды, и по меньшей мере некоторые каталитические группы, прикрепленные к несущей подложке, могут каталитически взаимодействовать с молекулами воды, включенными в несущую подложку. Несущая подложка может быть способна включать в себя диоксид углерода, и по меньшей мере некоторые каталитические группы, прикрепленные к несущей подложке, могут каталитически взаимодействовать с молекулами CO_2 , включенными в несущую подложку. Несущая подложка может быть способна включать в себя сокатализатор, и по меньшей мере некоторые каталитические группы, образующие несущую подложку, могут каталитически взаимодействовать с сокатализатором, включенным в несущую подложку.

Несущая подложка имеет множество пористых областей, которые являются микропористыми, мезопористыми и/или макропористыми. Несущая подложка может представлять собой микропористую подложку, имеющую средний размер пор менее примерно 2 нм. Несущая подложка может представлять собой мезопористую подложку, имеющую средний размер пор от примерно 2 до примерно 50. Несущая подложка может представлять собой макропористую подложку, имеющую средний размер частиц более примерно 50 нм.

Несущая подложка является проводящей в отношении электронов, поэтому, когда в отдельных точках несущей подложки существует разность электрических потенциалов, подвижные заряды в несущей подложке вынуждены двигаться, и между указанными точками генерируется электрический ток. Проводимость несущей подложки может быть обеспечена посредством нанесения тонкого слоя несущей подложки на проводящий материал. Подходящие проводящие материалы включают стеклоуглерод, углеродные нанотрубки и наносферы, титановую фольгу/проволоку/сетки/пены/вязаные проволоочные сетки, алюминиевую фольгу/проволоку/сетки/пены/вязаные проволоочные сетки, стекло, покрытое оксидом олова, легированным фторидами (FTO или $(F)SnO_2$), и стекло, покрытое оксидом индия-олова (ITO)

(или любыми прозрачными проводящими оксидами), а также многослойные структуры, имеющие наноструктурированные полупроводящие пленки, нанесенные на проводящие подложки. В объем настоящего изобретения входят и другие способы обеспечения проводимости несущей подложки. Например, несущая подложка может быть приведена в контакт с активированным полупроводником.

Предпочтительно, несущая подложка имеет гидрофобные области и гидрофильные области и улучшает действие сокатализатора. В отношении восстановления воды или CO_2 , не ограничиваясь теорией, полагают, что по меньшей мере некоторые каталитические группы могут быть прикреплены к гидрофобным областям несущей подложки, и будучи прикрепленными они могут каталитически взаимодействовать с водой или молекулами CO_2 в гидрофильных областях. Действительно, несущая подложка предположительно действует как граница раздела между катионами водорода, молекулами воды или молекулами CO_2 и каталитическими группами, которые в противном случае нерастворимы в водном растворе.

Гидрофобные области могут быть образованы гидрофобным полимерным скелетом, а гидрофильные области представляют собой области ионизируемых функциональных групп, предпочтительно в полимерном скелете, которые могут служить в качестве участков протонной проводимости. Предпочтительно, ионизируемые функциональные группы представляют собой сульфонатные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$), которые теряют протон с образованием отрицательно заряженных сульфонатных групп. Альтернативно, ионизируемые функциональные группы могут образовывать положительно заряженные функциональные группы, которые могут служить в качестве участков гидроксидной или карбонатной ионной проводимости, если это является предпочтительным.

Несущая подложка может представлять собой, например, полисульфоны, полисульфонаты и полифосфонаты. Несущая подложка может содержать сульфонированный фторполимер (доступный в продаже под торговой маркой NAFION®). Гидрофобный полимерный скелет $\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}$ -продукта NAFION® образует гидрофобное твердое вещество, которое пронизано водными каналами, выстланными гидрофильными ионизируемыми группами сульфоновой кислоты. Исследования субструктуры покрытий из NAFION на твердых поверхностях показали, что полимерные слои содержат такие гидрофильные каналы во всех областях мембраны, которые в противном случае являются гидрофобными. Такие каналы обеспечивают возможность диффузии мелких молекул, таких как вода.

Другие несущие подложки, которые могут быть использованы, включают, например, катионообменные мембраны на основе полимера перфторированной сульфоновой кислоты, такие как F-14100, F-930 и F-950, перфторированные протонообменные мембраны GEFEC, полисульфоновые иономеры, наноструктурные пленки, образованные из наночастиц оксидов металла, которые соответствующим образом модифицированы органическими кислотами, включая перфторированные сульфоновые кислоты; наноструктурные пленки, полученные гидролизом алкоксисиланов, которые соответствующим образом модифицированы органическими кислотами, включая перфторированные сульфоновые кислоты.

Другие несущие подложки могут представлять собой, например, полифторированные щелочные обменные мембраны (АЕМ), в основе которых лежат неподвижные катионные функциональные группы, расположенные в полимере, которые препятствуют пропуску протонов и обеспечивают пропускание анионов для достижения проводимости. Примеры промышленных АЕМ включают АЕМ TOKUYAMA®. Предусмотрены также гетерогенные-гомогенные коллоидные системы, двухфазные (бифазные) смеси (стабилизированные и не стабилизированные поверхностью-активным веществом), проводящие полимеры (например, поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT)), диоксид кремния и диоксид титана с модифицированной поверхностью.

Другие несущие подложки, которые могут быть использованы для усиления функциональности сокатализатора, включают полимеры, функционализированные боратом/бороновой кислотой или амином/аммонием, с алкильным или арильным или полифторированным полимерным скелетом.

Другие несущие подложки, которые могут быть использованы для усиления гидрофобных функциональных доменов, включают полимеры с алкильными или арильными, или полифторированными полимерными скелетами.

В объем настоящего изобретения включены любые средства приведения в контакт электрокатализатора с водой, CO_2 или карбонатным минералом. Электрокатализатор может быть погружен в раствор, содержащий молекулы воды. Раствор может представлять собой водный раствор, содержащий электролит. Водный раствор может представлять собой раствор, из которого предпочтительно удалена вода (т.е. проведено разделение твердого вещества и жидкости). Например, если водный раствор представляет собой соленую воду или морскую воду, то вода может быть удалена с образованием соли (т.е. обессоливание). В одном примере достаточно примерно 0,5 М электролита.

Следующие примеры представлены для дополнительной иллюстрации способов и композиций согласно настоящему изобретению. Приведенные примеры являются лишь иллюстративными, и они не предназначены для какого-либо ограничения объема настоящего изобретения.

Примеры

Пример 1. Получение электрода

1 г порошка электрокатализатора смешивали с 250 мкл 5% суспензии NAFION®, предварительно нейтрализованной с помощью NaOH. Порошок электрокатализатора непрерывно смешивали с суспензией NAFION® с помощью ступки и пестика до высыхания. Для полного высыхания смесь дополнительно сушили несколько часов под вакуумом.

Полученный композит электрокатализатор/полимер прессовали при давлении 5-29 тонн в форме диаметром 30 мм. Полученную гранулу закрепляли на проводящем алюминиевом держателе с помощью каптоновой пленки. Геометрическую площадь поверхности определяли, накладывая силиконовое уплотнительное кольцо с определенным размером отверстия на открытую поверхность.

Пример 2. Электрохимическое измерение

Все растворы получали, используя воду MILLIPORE®. Для всех электрохимических измерений использовали три набора электродов с разделителем между рабочим и измеряемым отделом из мембраны NAFION® или из анионообменной мембраны. Во время измерений в качестве противоиэлектрода использовали Pt или Ir/C электрод. В качестве электрода сравнения использовали Hg/HgSO₄ (насыщ. KCl) и перед каждым измерением калибровали по промышленному насыщенному каломельному электроду (Наск) при потенциале покоя. Хроноамперометрические данные вручную корректировали по падению напряжения, измеряя падение напряжение до и после экспериментов и осуществляя поправочное смещение вручную.

Электролиты получали из воды MILLIPORE®, используя реагенты высокой степени очистки. Кроме того, в качестве дополнительной меры предосторожности для удаления возможных металлических примесей фильтровали растворы через матрицу K⁺-CHELEX® 100. Электролиты хранили в колбах, очищенных смесью "пиранья", до момента использования. Непосредственно перед проведением измерений электролиты насыщали CO₂ (Airgas CD1200), очищенным с помощью ловушки для углеводородов Supelco (Sigma) до <6 м.д. CH₄ (основная углеводородная примесь).

Анализ продукта проводили на газовом хроматографе HP5890 SeriesII с капиллярной колонкой 5A MSieve (Restek) размером 0,53 мм, используя газ-носитель Ar (очищенный от углеводородов и влаги с помощью ловушки для углеводородов и влаги Supelco). Калибровку проводили с использованием сертифицированных газовых смесей, т.е. 1,04% CH₄/Ar производства Airgas, 1,02% H₂/Ar и чистого C₂H₄, также производства Airgas.

Получение катализатора: твердофазный синтез

Стехиометрический избыток 1,5 мол.% красного фосфора (Alfa-Aesar, 99%) и стехиометрическое количество никеля (Sigma-Aldrich, <150 мкм) тщательно смешивали в ступке. Переносили в кварцевую пробирку, вакуумированную и герметично закрытую после очистки посредством 2-3-кратного наполнения Ar. Вакуумированные пробирки помещали в печь и нагревали до 700°C, и выдерживали в ней в течение 24 часов. Скорость нагрева была умеренной во избежание перегрева во время реакции. Повышали температуру с 80°C до 250°C за 580 минут с задержкой на 360 минут, затем до 350°C за 300 минут с задержкой на 200 минут, затем до 450°C за 300 минут с задержкой на 200 минут, и наконец до 700°C за 350 минут с задержкой на 24 часа. Затем охлаждали образцы до комнатной температуры в условиях окружающей среды. Чистоту образца проверяли с помощью порошковой рентгеновской дифракции (PXRD) и при необходимости добавляли дополнительное количество Ni или P, смешивали и герметично закрывали, как описано выше, и снова нагревали по ускоренной последовательности (за 580 минут с 80°C до 750°C с задержкой на 24 часа).

Фосфиды никеля в форме наночастиц получали, исходя из наночастиц Ni размером 20 нм (99,9% USNano Ltd.), которые слегка перемешивали с 101,5 мол.% красного P в перчаточном боксе в атмосфере Ar. Герметично закрывали образец в вакуумированной кварцевой трубке и медленно нагревали до 450°C с задержкой на 48 часов. Осуществляли нагревание с 80°C до 175°C за 580 минут с последующей задержкой на 360 минут, нагревали до 250°C за 580 минут с последующей задержкой на 360 минут, затем нагревали до 350°C за 360 минут с последующей задержкой на 300 минут, и затем, наконец, нагревали до 450°C за 360 минут с последующей задержкой на 48 часов. Охлаждали образец до комнатной температуры в условиях окружающей среды и проверяли чистоту фазы с помощью PXRD. Затем можно добавить дополнительное количество P на воздухе, аналогично твердофазной реакции в 1). Нагревание в случае добавления дополнительного количества P осуществляли с 80°C до 450°C за 580 минут с задержкой на 48 часов. Иногда под воздействием воздуха происходило образование небольших примесей Ni(PO₃)₂, и эту фазу удаляли посредством кислотного промывания в разбавленной HCl (приблизительно 1:10 концентрированной HCl к воде по объему).

Характеристики кристаллической фазы записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker AXS D8 Advance с излучением Cu KαI (1,54056 Å), время сканирования 1 час или 12 часов, и диапазон 2θ 15-70° или 10-120°. Образцы анализировали до электрохимического испытания посредством распределения порошка между двумя стеклянными предметными стеклами для микроскопа.

Пример 3. Синтез электрокатализатора Ni₂P

Электрокатализаторы синтезировали гидротермальным методом. В типичном эксперименте раство-

ряли 3,685 г NiCl₂·6H₂O (Sigma-Aldrich), 1,09 г гексаметилентетрамина (Sigma-Aldrich) в 340 мл воды Millipore. Полученный раствор тщательно смешивали с 75 г красного фосфора (Alfa-Aesar, 98,9%, 325 меш) при перемешивании. Полученную смесь загружали в автоклав с футеровкой из ПТФЭ и нагревали до 180°C в течение 10 часов. После извлечения образец промывали водой, 3% хлористоводородной кислотой, водой и ацетоном, затем сушили под вакуумом при 30-60°C в течение ночи. Готовый продукт проверяли с помощью ПРД.

Пример 4. Характеристика наночастиц Ni₂P

Анализ PXRD проводили на приборе Bruker AXS D8, используя рентгеновскую трубку Cu Kα (1,546 Å), время сканирования 1 час или 12 часов и угол 2θ 15-70° или 10-120°. Анализировали образцы до электрохимического испытания, распределяя порошок на стеклянном предметном стекле для микроскопа и выравнивая поверхность порошка другим предметным стеклом.

Получение катализатора: гидротермальный или сольвотермальный методы

Наночастицы были также успешно получены гидротермальным или сольвотермальным методами, описанными в литературе:

Henkes, A. E., and Schaak, R. E. (2007). Trioctylphosphine: A general phosphorus source for the low-temperature conversion of metals into metal phosphides. *Chemistry of Materials*, 19(17), 4234–4242. doi:10.1021/cm071021w

Laurson, A. B., Patraju, K. R., Whitaker, M. J., Retuerto, M., Sarkar, T., Yao, N., ... Dismukes, G. C. (2015). Nanocrystalline Ni₅P₄: a hydrogen evolution electrocatalyst of exceptional efficiency in both alkaline and acidic media. *Energy Environ. Sci.*, 8(3), 1027–1034. doi:10.1039/C4EE02940B

Muthuswamy, E., Savithra, G. H. L., and Brock, S. L. (2011). Synthetic Levers Enabling Independent Control of Phase, Size, and Morphology in Nickel Phosphide Nanoparticles. *ACS Nano*, 5(3), 2402–2411. doi:10.1021/nn1033357

Prins, R., and Bussell, M. E. (2012). Metal Phosphides: Preparation, Characterization and Catalytic Reactivity. *Catalysis Letters*, 142(12), 1413–1436. doi:10.1007/s10562-012-0929-7

Измерения эффективности тока проводили после очистки электрохимической ячейки и электролита в течение 20-60 минут с помощью CO₂ марки 4.0, дополнительно очищенного с помощью ловушки для углеводородов (Supelpure HC). Поток CO₂ во время электролиза составлял куб. см в минуту при измерении с помощью датчиков массового расхода газа. Постоянное напряжение подавали на 16-20 часов. В автоматический пробоотборник ГХ каждые 30 минут вводили образец объемом 500 мкл, полученный из исходящего потока газа. Затем рассчитывали эффективность тока (CE) по уравнению:

$$CE = \frac{nFe\dot{V}}{I}$$

где n представляет собой количество моль данного продукта, F представляет собой постоянную Фарадея, e представляет собой количество электронов, необходимых для образования одной молекулы продукта (2 для H₂, 8 для CH₄, 12 для C₂H₄), \dot{V} представляет собой скорость потока газа в мл/с, деленную на объем образца (0,50 мл), и I представляет собой ток.

Пример 8. Газовая хроматография

Для количественного измерения газообразных продуктов использовали газовый хроматограф HP 5890 Series II, оснащенный датчиками TCD и FID, расположенными последовательно, и колонкой Megabore размером 30 м с молекулярными ситами 5A (Restek). Калибровали ГХ с помощью газовых эталонов и определяли количество моль продуктов в газовой фазе ячейки по уравнению состояния идеального газа.

Пример 9. Реакция в присутствии сокатализатора

Получали Ni₂P твердофазным синтезом и прессовали в гранулу, как описано в публикации Calvinho, K. U. D., Laurson, A. B., Yap, K. M. K., Goetjen, T. A., Hwang, S., Mejia-Sosa, B., Lubarski, A., Teeluck, K. M., Murali, N., Hall, E. S., Garfunkel, E., Greenblatt, M., and Dismukes, G. C. "Selective CO₂ Reduction to C₃ and C₄ Oxyhydrocarbons on Nickel Phosphides at Overpotentials as Low as 10 mV" *Energy & Environmental Science*, 2018, 11, 2550-2559.

Гранулу Ni₂P испытывали при постоянном приложенном потенциале в электролите, насыщенном CO₂ (в растворе, содержащем 0,5 М KHCO₃ и сокатализатор (25 мМ гексаметилентетрамина, 25 мМ борной кислоты или 1,5 мМ Mg²⁺)). Испытания проводили при давлении и температуре окружающей среды, при pH 7,5, в течение 16 часов для каждого эксперимента. Состав газовой фазы контролировали с помощью газовой хроматографии, а жидкий продукт анализировали с помощью ВЭЖХ и ЯМР в соответствии со способами, описанными в публикации Calvinho et al, *Energy & Environmental Science*, 2018, 11, 2550-

2559. На фиг. 4А представлен спектр ЯМР электролита, где главный пик представляет собой этиленгликоль, что подтверждает смещение селективности в результате добавления сокатализатора. Полученный результат соответствует данным ВЭЖХ с использованием датчика показателя преломления, указывающим на то, что главными пиками были борная кислота и этиленгликоль (фиг. 4В).

Осаждение сокатализатора на основе металла или катиона металла на фосфиде никеля также изменяет селективность реакции посредством изменения состава и связывающей аффинности промежуточных продуктов реакции на поверхности. На спектре ^1H ЯМР на фиг. 5 показаны продукты восстановления CO_2 , образованные при электроосаждении металлической меди или растворимых солей Cu на наночастицах Ni_2P при 0 В по RHE и кислотном pH. Полученные данные демонстрируют образование двух соединений C_5 (3-гидрокси-2-фуранкарбоксальдегида и 2-гидрокси-3-фуранкарбоксальдегида).

Конкурс NASA по превращению диоксида углерода

CO_2 Conversion Challenge представляет собой конкурс с призовым фондом в 1 миллион долларов, финансируемый NASA, участники которого должны предложить способ превращения диоксида углерода в сахара, такие как глюкоза, в качестве шага к созданию жизненно необходимых ресурсов, в частности, для будущих миссий на Марсе. Такие технологии обеспечат возможность производства продуктов с использованием природных ресурсов Марса, а также применимы на Земле с использованием выбросов диоксида углерода и атмосферного диоксида углерода в качестве сырья.

На Земле растения превращают CO_2 в углеводы и кислород, обеспечивая пищу и воздух, пригодный для дыхания. На Марсе нет растений, но широко распространен CO_2 . Когда космонавты начнут исследовать Марс, им нужно будет использовать местные ресурсы, освобождая грузовое пространство летательного аппарата для других важных для миссии материалов. Таким образом, NASA заинтересовано в новых способах превращения CO_2 в ценные соединения, такие как сахара, которые будут иметь ключевое значение для снабжения исследователей в долгосрочных экспедициях на Марсе.

Только что начата фаза 2 проекта CO_2 Conversion Challenge агентства NASA с целью создания системы, демонстрирующей превращение CO_2 в комбинации с водородом и без использования растений с получением простых Сахаров, таких как глюкоза. Селективная, эффективная технология на основе сокатализаторов, описанная в настоящем документе, обеспечивает одно из решений, удовлетворяющих требованиям конкурса CO_2 Conversion Challenge.

Промышленное применение

Электрокатализаторы для прямого восстановления CO_2 в углеводороды могут быть реализованы с помощью проточных электролизеров такого же типа, как хлор-щелочные производственные элементы, используемые в настоящее время в промышленном масштабе. Источниками CO_2 могут быть точечные источники, такие как электростанции, цементные заводы или подобные промышленные предприятия, выбрасывающие большое количество CO_2 , или он может быть выделен непосредственно из атмосферы. Фаза Ni_xP_y может быть нанесена на проводящую подложку электрода в форме наночастиц или микрочастиц (5-5000 нм). Указанные частицы могут быть закреплены с помощью одного или более полимеров с химическими связывающими группами для координации протонов или CO_2 или без таковых. Такой полимер может быть полимером того же типа, что и несущая мембрана, пропускающая ионы от анода к катоду. Электролиз можно осуществлять при примерно нейтральном pH с использованием карбонатных, фосфатных, KCl или сульфатных электролитов.

Ni_xP_y вместе с системой сокатализатора согласно настоящему изобретению может стать прямой альтернативой ископаемым сырьевым материалам (сырой нефти, углю и природному газу) в качестве источника для получения химических сырьевых материалов и для хранения энергии. Углеродно-нейтральное синтетическое топливо, полученное по такой технологии, не потребует дорогостоящей и экологически обременительной цепи поставок ископаемого топлива (добычи/бурения, трубопроводов/танкеров, нефтеперерабатывающих заводов). Топливо может быть получено по мере необходимости в стратегическом положении рядом с транспортными узлами. Углеродное химическое сырье может быть получено по индивидуальному заказу и не будет являться результатом неэффективной переработки сырьевых ископаемых материалов.

Без дополнительного уточнения можно предположить, что специалисты в данной области техники, используя приведенное выше описание, могут использовать настоящее изобретение в самом полном объеме. Кроме того, несмотря на то, что настоящее изобретение описано в отношении вышеупомянутых конкретных вариантов реализации и примеров, следует понимать, что возможны другие варианты реализации, в которых использована концепция настоящего изобретения, и они понятны специалистам в данной области техники без отступления от сущности настоящего изобретения. Таким образом, описанные выше конкретные предпочтительные варианты реализации следует понимать лишь как иллюстрацию, но никоим образом не как ограничение настоящего изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катод для прямого электрохимического восстановления сырья, содержащего одно или более из диоксида углерода, монооксида углерода и углеводов, содержащих альдегидные или кетоновые функциональные группы с активными альфа-атомами водорода, до окисленных углеводородных продуктов, причем указанный катод содержит комбинацию проводящей несущей подложки, сокатализатора, отличного от фосфида никеля, и электрокаталитического покрытия, причем электрокаталитическое покрытие содержит наночастицы Ni_xP_y , где x и y представляют собой целые числа, так что указанные соединения выбраны из группы, состоящей из Ni_3P , Ni_5P_2 , $Ni_{12}P_5$, Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP_2 и NiP_3 ; или электрокаталитическое покрытие содержит наночастицы Ni_xP_y , выбранные из группы, состоящей из Ni_3P , Ni_5P_2 , $Ni_{12}P_5$, Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP_2 и NiP_3 , дополнительно сплавлено с Fe_2P , причем указанный сплав имеет соотношение $Ni:P:Fe_2P$ от примерно 99:1 до 1:99 мас.%;

причем сокатализатор является ионным и представляет собой пары кислоты/основания Льюиса, пары кислоты/основания Бренстеда-Лоури или катионы/анионы, соответственно, либо сокатализатор является неионогенным и выполнен с возможностью влияния на реакцию на электрокаталитическом покрытии на основе фосфида переходного металла;

причем проводящая несущая подложка содержит гидрофобные области и гидрофильные области для облегчения адсорбции сырья из газовой или водной фазы для обеспечения отделения от молекул воды, при этом по меньшей мере некоторые наночастицы находятся в гидрофобных областях проводящей несущей подложки и выполнены с возможностью каталитического взаимодействия с сырьем посредством электрического восстановления с образованием окисленных углеводородных продуктов; и

при этом сокатализатор расположен так, чтобы действовать совместно с электрокаталитическим покрытием посредством включения в гидрофильные или гидрофобные области или посредством растворения в электролите, или при непосредственном прикреплении/внедрении в поверхность катализатора.

2. Катод по п.1, отличающийся тем, что сокатализатор содержит кислоту, выбранную из кислоты Льюиса или кислоты Бренстеда-Лоури, где необязательно указанная кислота выбрана из группы, состоящей из Zn^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{+3} , AlO^+ , Si^{+4} , SiO^{2+} , H_3BO_3 , $B(OH)_2(OR)$, $B(OH)(OR)_2$ и смесей двух или более из них, где R = алкил, арил, арилалкил, гетероарил и гетероарилалкил, причем гетероатомы в гетероариле и гетероарилалкиле выбраны из азота, кислорода и серы.

3. Катод по п.1, отличающийся тем, что сокатализатор содержит основание, выбранное из основания Льюиса или основания Бренстеда-Лоури, где необязательно указанное основание выбрано из группы, состоящей из NH_3 , карбамида, мочевины, гидразина, первичных аминов, вторичных аминов, третичных аминов, пиридинов и смесей двух или более из них.

4. Катод по п.1, отличающийся тем, что сокатализатор содержит иономер или проводящий полимер.

5. Катод по п.1, отличающийся тем, что сокатализатор содержит соль Cu , Ag , Au , Zn , смеси двух или более из них, или их оксиды.

6. Катод по п.1, отличающийся тем, что катод приведен в контакт с раствором электролита, содержащим сокатализатор, или сокатализатор представляет собой ионный жидкий электролит, имеющий функциональную группу для переноса HCO_3^- или CO_3^{2-} , или H^+ , и приведен в контакт с катодом, где необязательно указанный катод приведен в контакт с раствором электролита, содержащим сокатализатор, и проводящая подложка дополнительно содержит тот же сокатализатор.

7. Катод по п.1, отличающийся тем, что сокатализатор представляет собой ионную жидкость, которая имеет функциональную группу для переноса HCO_3^- или CO_3^{2-} или H^+ .

8. Катод по п.1, отличающийся тем, что проводящая несущая подложка дополнительно содержит материал, подлежащий восстановлению, благодаря чему электрокаталитическое покрытие каталитически взаимодействует с материалом, подлежащим восстановлению, который включен в проводящую несущую подложку, где необязательно указанный материал, подлежащий восстановлению, содержит диоксид углерода, монооксид углерода или их смесь.

9. Катод по п.1, отличающийся тем, что проводящая несущая подложка представляет собой иономер или проводящий полимер.

10. Катод по п.1, отличающийся тем, что сырье содержит множество углеводородных молекул, содержащих альдегидные или кетоновые функциональные группы или реакционноспособные альфа-атомы водорода.

11. Способ получения окисленных углеводородных продуктов из воды, диоксида углерода и/или монооксида углерода посредством реакции электролиза, включающий:

(a) введение катода по п.1 в электролит вместе с анодом;

(b) приведение анода и катода в проводящий контакт с внешним источником электрического тока;

(c) приведение катода в контакт с источником диоксида углерода и/или монооксида углерода; и

(d) подачу электрического тока для проведения реакции электролиза на катоде, в результате чего происходит селективное образование окисленных углеводородных продуктов из диоксида углерода и/или монооксида углерода;

где необязательно указанный источник диоксида углерода и/или монооксида углерода представляет собой текучий источник.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что электрокатализатор и сокатализатор выбраны для получения продукта, выбранного из группы, состоящей из 2,3-фурандиола, 2-формилфуран-3-ола, этиленгликоля, 1,3-пропандиола, 1,2-пропандиола, их стереоизомеров и их комбинаций.

13. Способ восстановления диоксида углерода до окисленных углеводородных продуктов, включающий:

(а) введение катода по п.1 в электролит вместе с анодом и сокатализатором, причем катод содержит проводящую несущую подложку и электрокаталитическое покрытие, при этом электрокаталитическое покрытие содержит наночастицы Ni_xP_y , где x и y представляют собой целые числа, так что указанные соединения выбраны из группы, состоящей из Ni_3P , Ni_5P_2 , $Ni_{12}P_5$, Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP_2 и NiP_3 , при этом сокатализатор может находиться на проводящей подложке, в электролите или в обоих вариантах;

причем сокатализатор связывается с альдегидной, кетонной или спиртовой функциональной группой промежуточного продукта реакции, активируя его для следующей реакции с электрокатализатором;

(b) приведение анода и катода в проводящий контакт с внешним источником электрического тока;

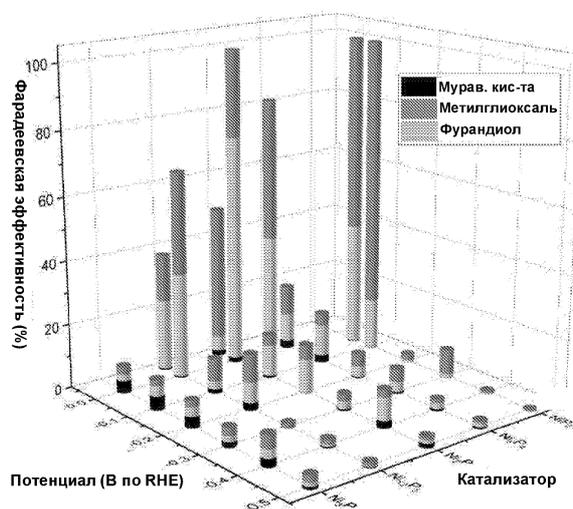
(c) приведение катода в контакт с текучим источником диоксида углерода; и

(d) подачу электрического тока для проведения реакции электролиза, в результате которой на аноде образуются электроны, доставляемые на катод, благодаря чему из диоксида углерода образуется окисленный углеводородный продукт, и

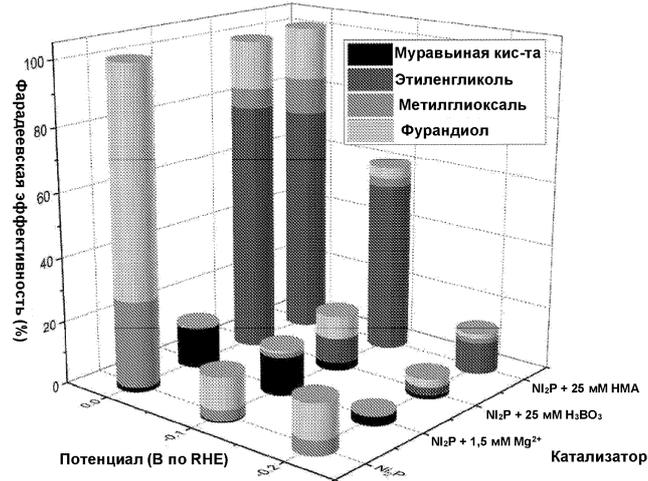
электрокатализатор и сокатализатор выбраны так, что образующий окисленный углеводородный продукт выбран из группы, состоящей из углеводов, карбоновых кислот, альдегидов, кетонов и смесей двух или более из них.

14. Способ по п.13 или катод по п.1, отличающиеся тем, что сокатализатор содержит металл, выбранный из группы, состоящей из Cu , Ag , Au , Zn и их интерметаллических соединений, где необязательно указанный металл или интерметаллические соединения сокатализатора представлены в форме наночастиц.

15. Катод по п.1, отличающийся тем, что сокатализатор связывается с промежуточным продуктом реакции на поверхности электрокатализатора или в растворе и 1) влияет на ориентацию связывания промежуточного продукта и/или 2) активирует промежуточный продукт для следующей реакции с гидридами, связанными с поверхностью, или другими промежуточными продуктами реакции CO_2/CO , и/или 3) влияет на прочность связывания промежуточного продукта, усиливая или ослабляя ее, и/или 4) способствует образованию новых промежуточных продуктов реакции на поверхности.

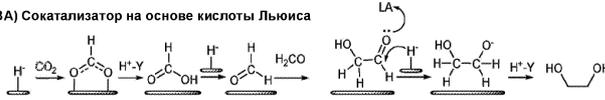


Фиг. 1

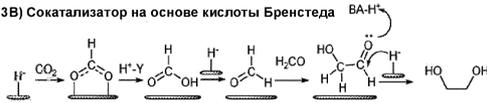


Фиг. 2

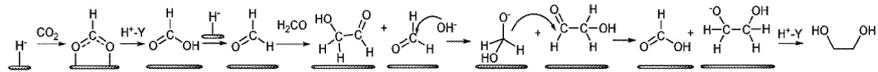
ФИГ. 3А) Сокализатор на основе кислоты Льюиса



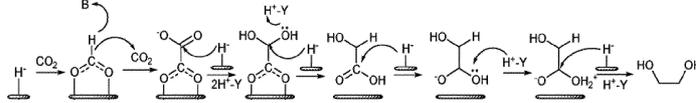
ФИГ. 3В) Сокализатор на основе кислоты Бренстеда



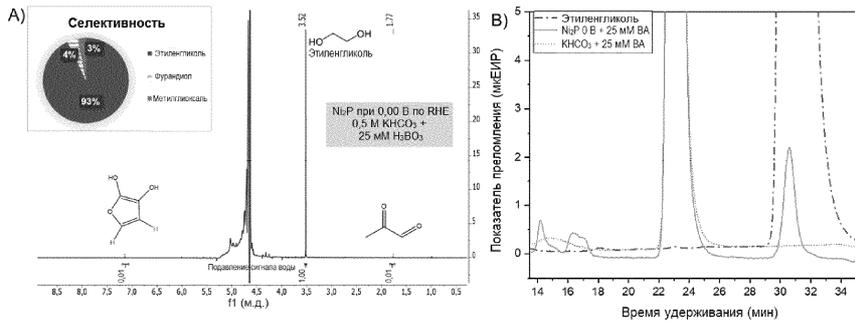
ФИГ. 3С) Основной сокализатор (путь Каниццаро)



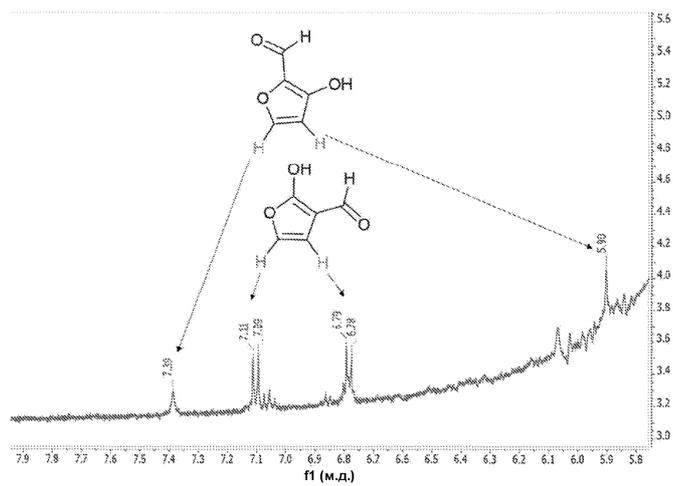
ФИГ. 3D) Оксидатный путь



Фиг. 3А-3D



Фиг. 4



Фиг. 5

