

Untersuchungen zur elektrochemischen Reduktion von Kohlendioxid

Doctoral Thesis

Author(s):

Althaus, Hartwig

Publication date:

1993

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000934404>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted



DISS. ETH Nr. 10378

Untersuchungen zur elektrochemischen Reduktion von Kohlendioxid

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

HARTWIG ALTHAUS
Dipl. Chem. Universität Basel
geboren am 11. September 1962
in Säckingen, Deutschland

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. P. Rys, Referent
Prof. Dr. M. Quack, Korreferent

Zürich 1993

1. Zusammenfassung

Die in naher Zukunft absehbare Verknappung der fossilen Energieträger und der mit ihrem Einsatz verbundene Anstieg des Kohlendioxidgehalts der Atmosphäre machen für die Zukunft die Entwicklung nichtfossiler Energiequellen nötig. Hierbei dürfte die Solarenergie über das größte Anwendungspotential verfügen. Aufgrund der zeitlichen und räumlichen Diskrepanz zwischen Angebot und Nachfrage wird bei einer ausgedehnten Nutzung von Solarenergie jedoch ein Speicher- und Transportmedium benötigt, das den Transport der gewonnenen Energie über größere Distanzen und ihre Speicherung über einen längeren Zeitraum ermöglicht. Neben der oft diskutierten Anwendung von Wasserstoff kommt hierfür vor allem auch Methanol in Frage. Da die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Methanol denen von Benzin und Diesel sehr ähnlich sind, wäre ein Ersatz dieser fossilen Energieträger durch Methanol mit wesentlich weniger Problemen verbunden als ihr Ersatz durch Wasserstoff. Dies gilt insbesondere im mobilen Bereich.

Während zur Herstellung von Wasserstoff in Kombination mit der Solarenergie die Wasserelektrolyse vorgeschlagen wird, bietet sich für die Methanolherstellung das atmosphärische Kohlendioxid als billige und überall verfügbare Kohlenstoffquelle an. Durch Nutzung des atmosphärischen Kohlendioxids ließe sich ein künstlicher Kohlenstoffkreislauf aufbauen, sodaß die günstigen Eigenschaften eines auf Kohlenstoff basierenden Energieträgers (Methanol statt Benzin bzw. Diesel) auch in Zukunft genutzt werden könnten, ohne daß es dabei zu einem weiteren Anstieg des Kohlendioxidgehalts der Atmosphäre kommt. In dieser Arbeit wurden daher Versuche unternommen, Kohlendioxid elektrochemisch zu Methanol zu reduzieren.

Zu Beginn mußten analytische Verfahren entwickelt werden, mit deren Hilfe kleine Mengen möglicher Kohlendioxid-Reduktionsprodukte wie Ameisensäure, Kohlenmonoxid, Formaldehyd, Methanol, Methan usw. in Gegenwart eines großen Überschusses an Leitsalzen nachgewiesen werden konnten.

Erste Elektrolysen von gesättigter Kaliumcarbonat / Kaliumhydrogencarbonat-Lösung wurden mit Pb-, Mo-, Cu- und Pd-Elektroden durchgeführt. Da keine Kohlendioxid-Reduktionsprodukte nachgewiesen werden konnten, wurden Versuche zur Aktivierung von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Ionen unternommen. Die Experimente umfaßten Elektrolysen von Carbonatfilmen und Guanidiniumsalz-Lösungen sowie Elektrolysen von Kalium-

hydrogencarbonat-Lösungen in Gegenwart von entweder Polyaminen, einem Anionenaustauscher oder Trifluormethyl-Ketonen. Bei Verwendung eines mit Hydrogencarbonat-Ionen beladenen Anionenaustauschers entstand Ameisensäure mit einer Stromausbeute von 9,2 %. Gleichzeitig bildete sich Kohlenmonoxid mit einer Stromausbeute von 0,25 %.

Aufgrund der sehr bescheidenen Erfolge der ersten Experimente wurde versucht, Elektroden mit besseren katalytischen Eigenschaften herzustellen. Es wurde eine Reihe von Mischoxidelektroden untersucht, die aus Lanthan- bzw. Erdalkalimetalloxiden und Übergangsmetalloxiden bestanden. Während die Erdalkalimetalloxide zur Adsorption von Kohlendioxid bzw. Hydrogencarbonat-Ionen an die Elektrodenoberfläche dienten, sollten die Übergangsmetalloxide eine elektrochemische Reduktion oder eine Hydrierung der adsorbierten Spezies ermöglichen. Der Zusatz von Lanthanoxid diente zur Verbesserung der Leitfähigkeit der Elektroden. Zur Herstellung der Elektroden wurde eine Anlage aufgebaut, mit der entsprechende Oxid- bzw. Carbonat-Gemische bei Temperaturen von bis zu 1600 °C unter einer geeigneten Atmosphäre gesintert werden konnten.

Die ersten Versuche wurden mit TiO_2/CaO (CaCO_3)-Mischungen durchgeführt, denen V_2O_5 , Nb_2O_5 , MoO_3 , WO_3 und MnO_2 zugesetzt wurden. Später wurden die Versuche von TiO_2 auf die anderen 3d-Übergangsmetalloxide ausgedehnt. Es wurden Mischoxide vom Typ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_3$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) sowie $\text{La}_{2-x}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_x(\text{Cu}, \text{Ni})\text{O}_4$ untersucht. Interessante Ergebnisse konnten nur mit den Cu-haltigen Oxidelektroden erhalten werden. Der Zusatz von CaO und SrO hatte einen positiven Effekt auf die elektrochemische Reduktion von Kohlendioxid. BaO und NiO wirkten sich negativ aus. Als bestes Ergebnis wurde an einer Elektrode der Zusammensetzung $\text{La}_{0,4}\text{Ca}_{1,4}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ eine Gesamtstromausbeute für Kohlendioxid-Reduktionsprodukte von 7,2 % erreicht.

Das Ziel, Kohlendioxid elektrochemisch zu Methanol zu reduzieren, konnte leider bis jetzt noch nicht erreicht werden. Wenn Kohlendioxid überhaupt einmal reduziert wurde, so war stets Ameisensäure das Hauptprodukt. Auch der Einsatz von mit Metallen beschichtetem TiO_2 blieb weitgehend erfolglos.

2. Abstract

The worldwide use of fossil fuels has caused the atmospheric carbon dioxide concentration to increase well above its preindustrial level. Furthermore there will be a shortage of fossil fuels in the near future. This makes it inevitable to develop new non-fossil energy resources. Amongst the various alternatives the solar energy seems to be the most promising one. Because there is both a seasonal and a local discrepancy between supply and demand, the extensive use of solar energy requires an energy storage medium allowing for the transportation of the energy over long distances and its storage for a certain period of time. Besides hydrogen also methanol could be used as a storage medium. Because the physico-chemical properties of methanol are similar to gasoline and diesel, the replacement of these fossil fuels by methanol would be much easier than their replacement with hydrogen, especially in the mobile sector.

While hydrogen can be produced by water electrolysis, the atmospheric carbon dioxide could be used as a cheap and abundant source of carbon for the production of methanol. By using the carbon dioxide of the atmosphere an artificial carbon cycle could be built up allowing the use of carbon based fuels, i.e. methanol instead of gasoline or diesel, with all their advantages and without having the problem of a further increase of the atmospheric carbon dioxide concentration. For these reasons experiments were undertaken in this work with the aim of reducing carbon dioxide electrochemically to methanol.

At the beginning analytical procedures had to be developed that would allow the detection of small quantities of possible reduction products of carbon dioxide like formic acid, carbon monoxide, formaldehyde, methanol, methane etc. in the presence of large amounts of supporting electrolyte.

The first electrolyses of saturated potassium carbonate / potassium bicarbonate solutions were carried out with Pb-, Mo-, Cu- and Pd-electrodes. Because no reduction products of carbon dioxide could be detected, the activation of carbonate and bicarbonate ions by various experiments was attempted. These comprised electrolyses of carbonate films and solutions of guanidinium salts as well as electrolyses of potassium bicarbonate solutions in the presence of either polyamines, an anion exchange resin, or trifluoromethyl ketones. In the experiment with an anion exchanger loaded

with bicarbonate ions the current efficiency for formic acid reached 9,2 %, and at the same time the current efficiency for carbon monoxide was 0,25 %.

Because the only very limited success of these experiments it was tried to develop electrodes with better catalytic properties. A series of mixed metal oxide electrodes was investigated consisting of lanthanum oxide or alkaline earth metal oxides and transition metal oxides. The alkaline earth metal oxides should effect the adsorption of carbon dioxide or bicarbonate ions at the surface of the electrodes and the transition metal oxides should enable an electrochemical reduction or a hydrogenation of the adsorbed species. Lanthanum oxide was added to improve the electrical conductivity of the electrodes. For the preparation of the electrodes a device was built up that allowed the sintering of the corresponding mixtures of metal oxides and carbonates at temperatures up to 1600 °C under a suitable atmosphere.

A first examination started with TiO_2/CaO (CaCO_3)–mixtures to which small amounts of other oxides like V_2O_5 , Nb_2O_5 , MoO_3 , WO_3 and MnO_2 were added. Later on emphasis was also put on the other 3d–transition metal oxides. Mixed oxides of the type $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_3$ ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) and $\text{La}_{2-x}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_x(\text{Cu}, \text{Ni})\text{O}_4$ were investigated. Only the copper–containing electrodes yielded interesting results. The addition of CaO and SrO proved to be beneficial to the electrochemical reduction of carbon dioxide. BaO and NiO had a negative effect. The best result was obtained with an electrode composition of $\text{La}_{0,4}\text{Ca}_{1,4}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$. At this electrode the overall current efficiency for any reduction products of carbon dioxide was 7,2 %.

Unfortunately the objective to reduce carbon dioxide to methanol could not be realized yet. In experiments where carbon dioxide was reduced formic acid was the main product. This holds also for experiments with metal plated TiO_2 –powders.