

МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО УЛАВЛИВАНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Петрова К.И., бакалавр

Научный руководитель Желовицкая А.В., доцент

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ», г. Казань

В представленной статье приводятся методы улавливания углекислого газа электрохимическими способами.

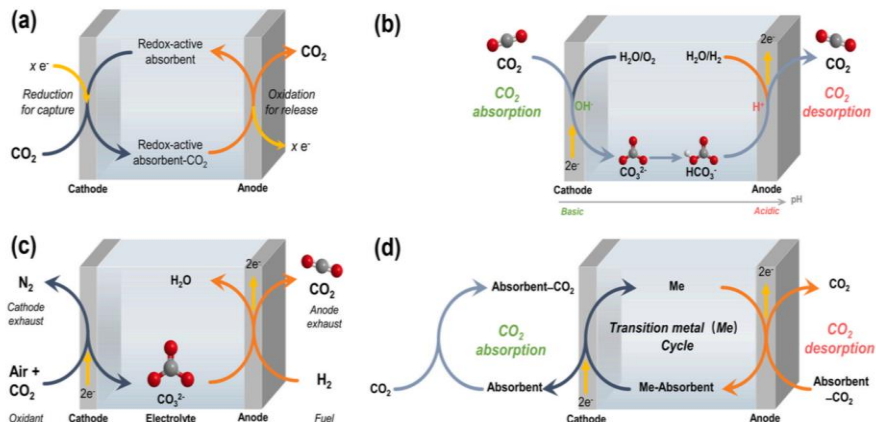
Ключевые слова: углекислый газ, электрохимические методы, электролиз

Глобальная инициатива по достижению чистого нулевого уровня выбросов стимулировала активные усилия по улавливанию, использованию и хранению углерода, направленные на сокращение выбросов углекислого газа. Новые технологии электрохимического улавливания CO₂ (Electrochemical capture - ECC) утверждают о низких энергозатратах, модульную масштабируемость и простоту внедрения, а также возможность прямой интеграции с возобновляемыми источниками энергии. Однако, несмотря на значительные исследования и заявления о отличных эксплуатационных характеристиках, возможность применения технологий ECC для крупномасштабных промышленных применений остается неопределенной. В статье анализируются фундаментальные научные принципы основных систем ECC, оцениваются их эксплуатационные преимущества и ограничения, а также их эффективность.

В настоящее время отраслевые стандарты ECC отсутствуют, поскольку данная технология в основном находится на экспериментальной стадии. Поэтому для определения ожидаемых результатов обычно проводится сравнение с коммерческим методом улавливания CO₂ и системой электролиза воды [1]. Эти показатели отражают эксплуатационные возможности ECC, включая требования к энергопотреблению, долговечность и пригодность для промышленного использования. Эффективность ECC технологий улавливания углекислого газа оценивают по следующим показателям: энергопотребление, плотность тока, постоянная Фарадея, эффективность использования электронов, коэффициент улавливания и эффективность улавливания CO₂, циклическая производительность улавливания (количество CO₂, перерабатываемого за цикл до регенерации), стабильность системы, масштабируемость (оценивает способность системы поддерживать эффективность и рентабельность при переходе от небольших операций к более крупным), воздействие на окружающую среду (оценка жизненного цикла

системы ЕСС, включая производство абсорбента, эксплуатацию и утилизацию имеет решающее значение для оценки долгосрочных экологических преимуществ технологии).

На рисунке 1 представлены системы электрохимического улавливания CO_2 .



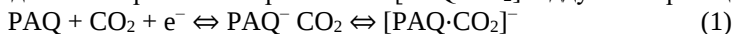
(а) система прямого окислительно-активного комплексообразования с использованием окислительно-активного носителя для улавливания CO_2 ; (б) система регулирования рН с использованием электрохимически контролируемых изменений рН для улавливания CO_2 ; (в) система расплавленного карбоната с использованием высокотемпературного расплава для улавливания CO_2 ; (д) процесс электролиза связанного амина с использованием переходного металла в качестве электрохимической среды для улавливания CO_2

Рисунок 1. Механизм действия электрохимического улавливания CO_2

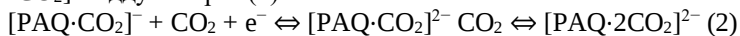
Прямое окислительно-активное комплексообразование. Метод прямого окислительно-активного комплексообразования, показанный на рис. 1а, использует окислительно-активные соединения для циклического улавливания и высвобождения CO_2 . Этот метод включает в себя редокс-активный нуклеофильный абсорбент в восстановленном состоянии, который вступает в реакцию с CO_2 с образованием стабильного промежуточного аддукта CO_2 . Затем аддукт дестабилизируется анодным окислением, высвобождая CO_2 и регенерация абсорбента. Обычными редокс-активными соединениями являются органические молекулы или комплексы переходных металлов [1].

Редокс-активное комплексообразование на органической основе. В методе используется специализированный окислительно-активный носитель, что является примером метода прямого окислительно-активного

комплексообразования. Этот подход был впервые предложен Мизеном и соавторами, которые продемонстрировали концепцию с использованием окислительно-восстановительной системы на основе 9,10-фенантренихинона (PAQ – phenanthrenequinone) [1]. Их инновационная система позволила восстановить PAQ до его анионной формы PAQ^- , которая впоследствии улавливала CO_2 , связываясь с его электрофильным центром. Это взаимодействие привело к образованию $[\text{PAQ} \cdot \text{CO}_2]^-$ аддукта по реакции (1):

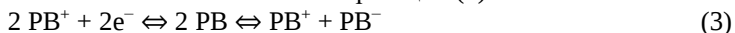


Процесс продолжался по мере того, как промежуточный $[\text{PAQ} \cdot \text{CO}_2]^-$ аддукт подвергался дальнейшему восстановлению, что позволяло ему связывать дополнительную молекулу CO_2 и образовывать более стабильный $[\text{PAQ} \cdot 2\text{CO}_2]^{2-}$ аддукт через (2):



Стехиометрический анализ метода прямого окислительно-активного комплексообразования выявил высокоэффективное использование электронов для захвата CO_2 . В частности, один моль электронов потенциально способен улавливать один моль CO_2 в системе на основе PAQ, что обеспечивает эффективность использования электронов, равную 1. Это соотношение, которое указывает на молярное соотношение между захваченным CO_2 и израсходованными электронами, отражает эффективность переноса заряда в системе.

Расширение спектра редокс-активных соединений для улавливания CO_2 , Ишида и др. исследовали потенциал электрогенерируемых нуклеофилов, с особым упором на N-пропил-4,4'-бипиридин (bipyridinium – PB^+) PB^+ – ион [1]. Этот подход основан на использовании азот (N) анион-радикалов для облегчения секвестрации CO_2 . В данном инновационном процессе ион PB^+ сначала восстанавливался до нейтральной радикальной формы PB. Затем этот промежуточный продукт участвует в реакции диспропорционирования, одновременно регенерирует ион PB^+ и приводит к образованию восстановленного иона PB^- согласно реакции (3):



После диспропорционирования анион-радикал азота (N) в ионе PB^- связывается с CO_2 , образуя стабильный аддукт, обозначаемый как $\text{PB}-\text{CO}_2^-$ (4). В анодном отделении этот связанный с азотом (N) аддукт CO_2 подвергается окислению, в результате которого регенерируется ион PB^+ и одновременно высвобождается захваченный CO_2 . Теоретически было определено, что коэффициент использования электронов в системе PB равен 0,5. Несмотря на то, что это соотношение ниже, чем в некоторых других системах, образование аддукта $\text{PB}-\text{CO}_2^-$ указывает на практичность и эффективность использования азотцентрированных радикалов для улавливания CO_2 . Успешное использование таких радикалов предлагает

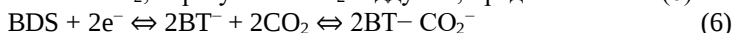
возможную альтернативу более традиционной О-анион-радикальной системе, тем самым расширяя сферу применения и потенциал технологий ЕСС.



Стремясь повысить эффективность взаимодействия анионного радикала N с CO₂, авторы [1] представили инновационный улавливающий агент – 4,4'-бипиридин (Bip). При восстановлении этого агента образуется Bip^{•-}, который затем соединяется с CO₂ с образованием Bip-CO₂⁻ аддукта, представленного (5):

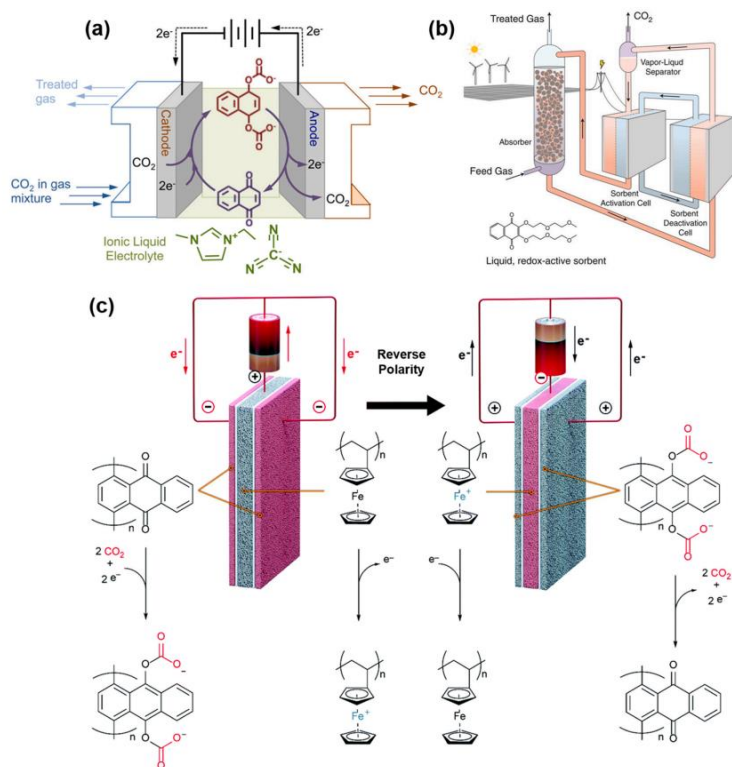


Эффективность использования электронов в системе Bip была оценена как равная 1. Это стало существенным улучшением по сравнению с системой PB, по сути, удвоив количество CO₂, которое может быть улавливаемо на каждый использованный электрон. Это повышение эффективности не только сделало систему Bip более привлекательной с точки зрения использования ресурсов, но и выявило потенциал для дальнейшей оптимизации систем ЕСС для улавливания CO₂. Сингх и соавт. [1] расширили процесс окислительно-активного комплексообразования с органическими химикатами на основе O или N до анион-радикальной системы на основе серы (S) с акцентом на тиолаты. Электрохимическое восстановление бензилдисульфида (BDS – benzyldisulfide) привело к получению бензилтиолат-анионов (BT^{•-}) с помощью процесса симметричного расщепления. Эти анионы имели склонность к соединению с CO₂, образуя BT-CO₂⁻ аддукты, представленные (6):



Эффективность системы бензилдисульфида (BDS) для улавливания CO₂ была отражена в коэффициенте использования электронов, равном 1, что является впечатляющим показателем, иллюстрирующим ее способность эффективно использовать электроны в процессе улавливания. Органические соединения на основе O, S и N показали значительные перспективы для улавливания CO₂ благодаря их высокой эффективности использования электронов, равной 1 [1]. Однако их склонность к протонированию может снизить эффективность улавливания [1]. Кроме того, ограниченная растворимость (обычно менее 0,5 М по сравнению с 5 М коммерческой аминной системой). Также стабильность в водной среде создает серьезные проблемы для применения в реальных условиях. Высокая концентрация растворителя необходима для увеличения расхода CO₂ на килограмм раствора, что позволяет снизить потребление дополнительной энергии (например, для насосов и воздуходувок). Чтобы решить проблему растворимости, Гуркан и др. [1] использовали ионную жидкость трицианометанид 1-этил-3-метилимидазолия [emim] [tcm] в качестве среды для растворения 1,4-NQ, способствующей обратимому поглощению CO₂. Этот процесс показан на рис. 2а, где 1,4-NQ восстанавливается для улавливания CO₂ и образует в

последующем с углекислым газом аддукт, который затем окисляется с выделением CO_2 .



(a) трицианометанид 1,4-нафтохинона/1-этил-3-метилимидазолия; (b) жидкие хиноны; (c) композит из поли-1,4-антрахинона, нанесенный на внешние электроды

Рисунок 2. Схема процессов прямого окислительно-активного комплексообразования с использованием различных окислительно-активных носителей для улавливания CO_2

Несмотря на свою полезность, ионные жидкие растворители затруднительны в использовании из-за их высокой вязкости, дороговизны и чувствительности к воде, в то время как органические растворители вызывают проблемы со стабильностью, токсичностью и воспламеняемостью. Осознавая эти ограничения, Liu и соавт. исследовали потенциал высокочконцентрированных солей для окислительно-восстановительного улавливания CO_2 , промежуточным хиноном. Дидерихсен и др. представили

систему непрерывного улавливания углерода, не содержащую растворителей, на основе жидких окислительно-восстановительных хинонов (LQ – liquid quinones) (рис. 2b). Эта передовая система продемонстрировала потребность в энергии от 0,8 до 5 ГДж/т CO_2 , работающая при текущей плотности 4 – 14 А/м². Ли и др. расширили структурное разнообразие редокс-активных сорбентов, объединив различные основания Льюиса, такие как хиноксалин (QX - quinoxaline), 4,4'-бипиридин (BPy - bipyridine) и азопиридин (AzPy - azopyridine). Эти сорбенты, содержащие азотные центры sp^2 , обеспечивают обратимый захват и высвобождение CO_2 с помощью уникального механизма, отличного от азотных центров sp^3 , обычно используемых в аминах. Для практического применения AzPy был подвергнут проточному электролизу в лабораторных условиях, что свидетельствует о потреблении энергии в 2,7 и 3,5 ГДж/т CO_2 . Для обработки моделировались газы с концентрациями CO_2 18,5 % и 15% соответственно при плотности тока 20 А/м². Эти результаты продемонстрировали эффективность основ Льюиса в улавливании и выделении CO_2 [1].

В дополнение к реактивной окислительно-восстановительной паре на основе раствора, Воскиан и др. [1] усовершенствовали технологию улавливания CO_2 , перейдя от прямого окислительно-активного комплексообразования к твердотельным системам. Их конструкция, показанная на рис. 2с, включает в себя твердотельную систему, опосредованную поли-1,4-антрахиноном, для обратимой хемосорбции с использованием поли-1,4-антрахинона, нанесенного на электроды. Эта система улавлиwała CO_2 при отрицательном потенциале и высвобождала его при изменении полярности. PAQ-углеродная нанотрубка как композитный электрод продемонстрировала способность улавливать CO_2 при энергозатратах 0,9 – 2,0 ГДж/т CO_2 и фарадеевской эффективности более 90 %. Примечательно, что после 7000 циклов производительность электрода снизилась менее чем на 30%, что свидетельствует о значительном сроке службы. Основываясь на этой работе, Хемматифар и др. оптимизировали технологию, создав конфигурацию ячеек с биполярными электродами. Эта адаптированная система продемонстрировала исключительную энергоэффективность, потребляя всего 2,6 ГДж/т CO_2 даже при сверхнизкой концентрации CO_2 в 400 частей на миллион (0,04 %), что указывает на потенциал твердотельных окислительно-восстановительных систем для улавливания CO_2 из окружающего воздуха в будущем. Ли и др. компания представила новый класс дизайнерских сорбентов, известных как "заряженные сорбенты", которые используют процесс зарядки для накопления активных гидроксидных ионов в порах угольного электрода. В отличие от традиционных объемных карбонатов, регенерация наполненного сорбента может быть осуществлена при низких температурах (90-100°C), а электропроводность

сорбента позволяет осуществлять регенерацию при прямом джоулевым нагреве. Кроме того, группа Ли предложила материалы на основе MXene для потенциальной углеродной регенерации [1].

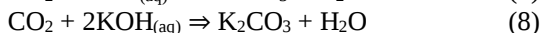
Редокс-активное комплексообразование на основе переходных металлов. Ряд комплексов металлов, содержащих двуйдерные макроциклические лиганды, потенциально могут служить эффективными редокс-активными носителями. Исследования этих комплексов показали, что их константы связывания анионов значительно превышают таковые у их мооядерных аналогов, часто на несколько порядков [1]. Эта повышенная эффективность связывания является результатом взаимодействия аниона с двумя ионами металлов, создающего “обратное хелатное кольцо” и гидрофобные условия, окружающие анион [1]. Ньюэлл и соавт. [1] разработали двухъядерный комплекс никеля (II) с лигандом (N, N', N'', N''')-тетракис-(2-аминоэтил)-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан), который обратимо связывает CO₂, демонстрируя заметную константу связывания 4,39 при pH 7,4. Однако его практическое применение ограничено сильно отрицательными потенциалами восстановления (меньше минус 2 В по сравнению с ферроценом/ферроцениумом), что приводит к выделению водорода и низкой фарадеевой эффективности в водных средах. В ответ на это Аппель и др. [1] ввели комплекс меди [Cu₂(tpmc)(*m*-OH)]³⁺(tpmc=N,N',N'',N'''-тетракис (2-пиридилметил)-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан)], способный обратимо улавливать и высвобождать CO₂ путем модулирования окислительно-восстановительного состояния пары Cu²⁺/Cu⁺, достигая значительно более положительного восстановительного потенциала минус 1,1 В по сравнению с AgCl/Ag. Лабораторные эксперименты подтвердили его практичность, позволив успешно сконцентрировать поток CO₂/N₂ в количестве 10% в продукт на 75 % состоящего из CO₂.

Метод изменения pH (рис. 1b) использует электрохимически индуцированные изменения pH для облегчения улавливания CO₂. Этот метод предусматривает поглощение CO₂ в виде карбоната (CO₃²⁻) или бикарбоната (HCO₃⁻) иона при высоком значении pH, с последующим выделением газообразного CO₂ при понижении pH. Различные методы, применяемые в pH-изменении, основаны на ЕСС включают электролиз, перенос электронов с протонной связью (PCET - proton-coupled electron transfer), мембранную емкостную деионизацию и биполярный мембранный электродиализ (BPMED - bipolar membrane electrodialysis). Эти стратегии обеспечивают динамическое и регулируемое управление для эффективного улавливания и последующего высвобождения CO₂.

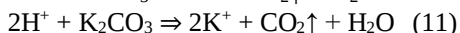
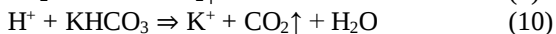
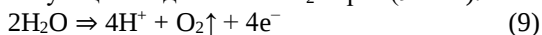
Электролиз

Методы электролиза для улавливания CO₂ обычно основываются на принципах электролиза воды или соли [1]. Stucki и др. [2] первыми

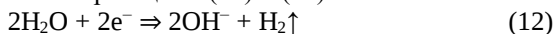
разработали при создании системы электролиза, предназначенной для улавливания CO_2 из дымовых газов, водный раствор КОН для поглощения CO_2 согласно реакциям (7) и (8):



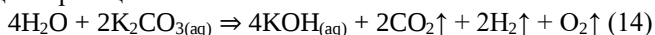
Во время анодной реакции окисления воды образуются ионы O_2 и H^+ , способствующие выделению CO_2 через (9 – 11):



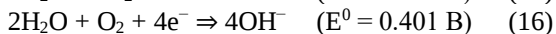
На катоде КОН регенерировался с выделением H_2 и образованием ионов OH^- согласно реакциям (12) и (13):



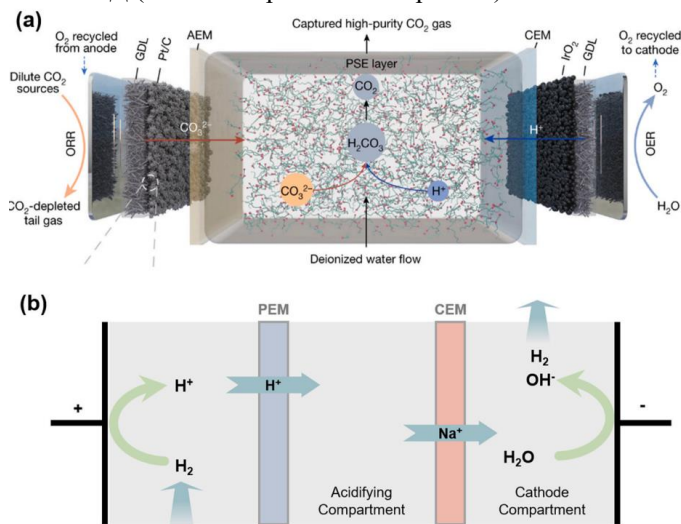
Объединяя реакции как на аноде, так и на катоде, общий процесс был обобщен в реакции 14:



Стандартный электролиз воды для получения H_2 и O_2 проводился при напряжении термодинамической ячейки 1,23 В, что приводило к теоретическому потреблению энергии в 2,7 ГДж/т CO_2 при условии, что эффективность использования электронов равна 1. При включении в систему улавливания CO_2 был необходим градиент pH - например, поддержание pH на уровне 14 для абсорбции и pH на уровне 0 для десорбции на аноде. Для облегчения этого требовалось минимальное напряжение элемента 2,06 В, что приводило к увеличению энергопотребления на 4,5 – 9,0 ГДж/т CO_2 , в зависимости от преобразования CO_2 в карбонат или бикарбонат. Чтобы сократить высокие энергозатраты, связанные с традиционным электролизом, Wang и др. [3] представили новую систему обратимого окислительно-восстановительного электролиза, оснащенную механизмом рециркуляции O_2 . В этой системе кислород, образующийся на аноде (15), не высвобождался, а вместо этого перенаправлялся и использовался на катоде (16) для получения гидроксид-ионов. Термодинамическое напряжение ячейки для процесса рециркуляции кислорода было рассчитано на уровне 0,83 В, что соответствует теоретической потребности в энергии в 1,8 ГДж/т, принимая коэффициент использования электронов равным 1. Этот замкнутый технологический процесс продемонстрировал потенциальный путь эффективного улавливания CO_2 за счет минимизации потерь кислорода в окружающей среде и снижения потребности в его регенерации.



Чжу и соавт. [4] разработали реактор с пористым твердым электролитом (PSE – porous solid electrolyte) для улучшения поглощения CO_2 при низких концентрациях при одновременном получении CO_2 высокой чистоты (более 99 %) (рис. 3а). Реактор, расположенный между анодной и катодной камерами системы улавливания CO_2 с рециркуляцией O_2 , работает в режиме реакции выделения кислорода (15) на аноде и реакции восстановления кислорода (16) на катоде. PSE слой способствовал критической реакции между протонами из катионообменной мембраны (CEM – cation-exchange membrane) и ионами карбоната/бикарбоната из анионообменной мембраны (AEM – anion-exchange membrane), генерируя газообразный CO_2 . Потребление энергии системой составило 3,4 ГДж/т CO_2 при плотности тока 4400 А/м² и начальном напряжении 0,8 В. Реактор также продемонстрировал впечатляющую скорость улавливания 0,137 ммоль CO_2 в минуту на 1 см² (86,7 кг CO_2 день⁻¹ м⁻²), исключительная эффективность удаления нагара (>98 %) и высокий Фарадеевский КПД (>90 % в пересчете на карбонат).



(а) рециркуляция O_2 ; (б) рециркуляция H_2

Рисунок 3. Схема изменения pH на основе электролиза для улавливания CO_2

Шу и др. представили инновационную систему обратимого окислительно-восстановительного электролиза, использующую рециркуляцию H_2 (рис. 3б) [5]. В этой системе CO_2 выделялся на аноде в результате окисления H_2 до ионов H^+ , создавая среду с низким pH, в то время как катодный отсек регенерировал щелочной раствор для улавливания NaOH путем восстановления H_2O при высоком pH. Термодинамическое напряжение ячейки для этого процесса было рассчитано при 0,83 В, при теоретической

потребности в энергии 1,8 ГДж/т CO₂, исходя из коэффициента использования электронов, равного 1. Система потребляла 8,5 ГДж/т CO₂ при плотности тока 50 А/м², производя CO₂ с чистотой более 95%. Однако увеличение плотности тока до 200 А/м² привело к увеличению энергопотребления до 12,2 ± 0,8 ГДж/т CO₂ [6] из-за более высоких перенапряжений, связанных с активацией, концентрацией и потерями сопротивления. Для решения проблемы высокого энергопотребления, Чжан и др. [7] внедрили реактор на основе PSE для регенерации CO₂, что позволило значительно снизить энергопотребление до 1,1 ГДж/т CO₂ и 2,7 ГДж/т CO₂ при текущих плотностях 10 А/м² и 1000 А/м² для бикарбоната, соответственно. Реактор продемонстрировал соответствующие промышленным требованиям скорости регенерации углерода, достигающие приблизительно 18 ммоль/(см²·ч), высокую улавливающую способность, сохраняемую примерно на 90 %, коэффициент переноса ионов Na⁺ составляет примерно 90 %, а долговременная стабильность превышает 100 часов.

Литература:

1. Changhong Wang, Kaiqi Jiang and all Review of electrochemical carbon dioxide capture towards practical application / Changhong Wang, Kaiqi Jiang, Hai Yu, Shuai Li, Yong Zhao, Zhi Zheng, Hanming Liu, Xinbing Xia, Pengfei Zhao, Yibo Li, Hong Liu, Shenghai Yang, Yu Yang, Wei Zhang, Hangbo Zheng, Fengwang Li, Kangkang Li // Next Materials. 2025. – I. 8. P. 1-23.
2. S. Stucki, A. Schuler, M. Constantinescu, Coupled CO₂ recovery from the atmosphere and water electrolysis: Feasibility of a new process for hydrogen storage // Int. J. Hydrog. Energy 20 (1995) 653–663.
3. C. Wang, H. Liu, X. Li, L. Zheng, Importance of ambient O₂ for electrochemical enrichment of atmospheric CO₂ // Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 2470–2476.
4. P. Zhu, et al., Continuous carbon capture in an electrochemical solid-electrolyte reactor // Nature 618 (2023) 959–966.
5. Q.D. Shu, L. Legrand, P. Kuntke, M. Tedesco, H.V.M. Hamelers, Electrochemical regeneration of spent alkaline absorbent from direct air capture // Environ. Sci. Technol. 54 (2020) 8990–8998.
6. Q.D. Shu, M. Haug, M. Tedesco, P. Kuntke, H.V.M. Hamelers, Direct air capture using electrochemically regenerated anion exchange resins // Environ. Sci. Technol. 56 (2022) 11559–11566.
7. X. Zhang, Z.W. Fang, P. Zhu, Y. Xia, H.T. Wang, Electrochemical regeneration of high-purity CO₂ from (bi)carbonates in a porous solid electrolyte reactor for efficient carbon capture // Nat. Energy (2024), <https://doi.org/10.1038/s41560-024-01654-z>.