



(11) **EP 3 418 429 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
26.12.2018 Patentblatt 2018/52

(51) Int Cl.:
C25B 1/00 (2006.01) **C25B 11/03 (2006.01)**
C25B 11/04 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17177031.6**

(22) Anmeldetag: **21.06.2017**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(71) Anmelder: **Covestro Deutschland AG**
51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **RITTERMEIER, Andre**
44809 Bochum (DE)

• **VENZ, Michael**
41540 Dormagen (DE)
• **EIDEN, Stefanie**
51371 Leverkusen (DE)
• **BURBACH, Thomas**
50181 Bedburg (DE)

(74) Vertreter: **Levpat**
c/o Covestro AG
Gebäude 4825
51365 Leverkusen (DE)

(54) **GASDIFFUSIONSELEKTRODE ZUR REDUKTION VON KOHLENDIOXID**

(57) Es wird eine Gasdiffusionselektrode zur Reduktion von Kohlendioxid mit einer speziellen Katalysatormorphologie (Silber in Form von agglomerierten Nanopartikeln mit einer BET Oberfläche von mindestens 2 m²/g) sowie eine Elektrolysevorrichtung beschrieben. Die Gasdiffusionselektrode umfasst wenigstens einen

Träger und eine poröse Beschichtung, die auf einem elektrochemisch aktiven porösen Silber Katalysator und einem hydrophoben Material basiert. Es wird ferner ein Herstellungsverfahren für die Gasdiffusionselektrode sowie ihre Verwendung als Kohlendioxid GDE in z.B. der Chlorelektrolyse beschrieben.

EP 3 418 429 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Gasdiffusionselektrode (GDE) zur Reduktion von Kohlendioxid auf Basis von porösem Silberpulver als Elektrokatalysator und deren Verwendung als für die elektrochemische Reduktion von Kohlendioxid (CO_2) zu CO .

[0002] Die Erfindung geht aus von an sich bekannten Gasdiffusionselektroden, die üblicherweise einen elektrisch leitenden Träger und eine Gasdiffusionsschicht und eine katalytisch aktive Komponente umfassen und in der Chloralkali-Elektrolyse Verwendung finden. Die bekannten Elektroden werden zur kathodischen Sauerstoffreduktion verwendet.

[0003] Gasdiffusionselektroden sind Elektroden, in denen die drei Aggregatzustände - fest, flüssig und gasförmig - miteinander in Kontakt stehen und der feste, Elektronen leitende Katalysator eine elektrochemische Reaktion zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase katalysiert.

[0004] Verschiedene Vorschläge zur Reduktion von Kohlendioxid in Elektrolysezellen sind aus dem Stand der Technik im Labormaßstab grundsätzlich bekannt. Die Grundidee dabei ist, die Wasserstoff entwickelnde Kathode der Elektrolyse (beispielsweise in der Chloralkali-Elektrolyse) durch die Kohlendioxid-GDE zu ersetzen.

[0005] Die Kohlendioxid-GDE muss eine Reihe von grundsätzlichen Anforderungen erfüllen, um in technischen Elektrolyseuren einsetzbar zu sein. So muss der Katalysator und alle anderen verwendeten Materialien chemisch stabil sein. Ebenso wird ein hohes Maß an mechanischer Stabilität gefordert, da die Elektroden in Elektrolyseuren einer Größe von üblicherweise mehr als 2 m^2 Fläche (technische Größe) eingebaut und betrieben werden. Weitere Eigenschaften sind: eine hohe elektrische Leitfähigkeit, eine geringe Schichtdicke, eine hohe innere Oberfläche und eine hohe elektrochemische Aktivität des Elektrokatalysators. Geeignete hydrophobe und hydrophile Poren und eine entsprechende Porenstruktur zur Leitung von Gas und Elektrolyt sind ebenso notwendig, wie eine Dichtigkeit, so dass Gas und Flüssigkeitsraum voneinander getrennt bleiben. Die Langzeitstabilität und geringe Herstellkosten sind weitere besondere Anforderungen an eine technisch nutzbare Sauerstoffverzehrelektrode.

[0006] Eine weitere wichtige Eigenschaft ist ein niedriges Potential bei hoher Stromdichte möglichst größer 4 kA/m^2 und eine hohe Selektivität zu Kohlenmonoxid. Neben Standard Silber Partikel als Katalysator sind für die elektrochemische Reduktion von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid unterschiedliche Silber-Morphologien sowie Gold und Kohlenstoff basierte Katalysatoren bekannt.

[0007] Hori et al. beschreibt, dass ein polykristalliner Goldkatalysator bei einer Stromstärke von 5 mA/cm^2 eine Selektivität von 87% Kohlenmonoxid erreicht.

[0008] Y. Chen et al. (JACS (2012) 19969) entwickelten Goldnanopartikel, die eine Selektivität von 98 % bei einer Stromdichte von 6 mA/cm^2 und einem Potential von -0,4 Volt aufweisen. Neben Gold ist auch Silber als Katalysator für die Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid Reduktion bekannt.

[0009] Lu et al. konnten zeigen, dass nanoporöses Silber als Elektrokatalysator für Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid Produktion eine Selektivität von 90 % bei einer Stromdichte von 20 mA/cm^2 und - 0,6 Volt aufweist. (Nat. Com. 5 (2014))

[0010] Im Artikel von Lu und Jiao (Nanoenergy 2016) sind noch weitere nanoporöse Silbersysteme beschrieben. Alle mit einer ähnlichen Performanz (Selektivität von 90 % bei einer Stromdichte von 20 mA/cm^2). Die Herstellung dieser nanoporösen Systeme ist sehr aufwendig, schlecht auf den industriellen Maßstab zu übertragen und es ist schwierig die Porosität zu erhöhen.

[0011] Für eine industrielle Anwendung müssen zudem wesentlich höhere Stromdichten von mindestens 200 bis 400 mA/cm^2 erreicht werden. Dies wurde bisher in der Literatur für keinen Katalysator gezeigt.

[0012] Die Herstellung von metallischem Silber und sehr fein verteilten Silber Nanopartikel ist gut bekannt und in einer Vielzahl von Veröffentlichungen und Patenten beschrieben. Poröse Silber Materialien können über einen kolloidalen Ansatz erzeugt werden, indem z.B. monodisperse Polystyrol Partikel kristallisiert werden, die Zwischel zwischen den Partikel mit Silber aufgefüllt werden und anschließend die Polystyrol Partikel herausgelöst werden. Dieser Prozess ist sehr aufwendig und für eine industrielle Anwendung nicht geeignet (Chem. Mater. 2002, 14, 2199-2208). In einen anderem Prozess wird statt den Kolloidpartikel ein Polymergel als Templat benutzt (Chem. Mater. 2001, 13, 1114-1123), was aber ähnlich aufwendig ist. Alle diese Prozesse brauchen darüber hinaus, dass sie mehrstufige Prozesse darstellen, auch noch hohe Sintertemperaturen von bis zu 800°C .

[0013] In anderen Prozessen wird zuerst aufwendig eine AlAg oder CuAg Legierung hergestellt, um danach das Kupfer oder Aluminium heraus zu lösen, auch hierbei sind hohe Temperaturen zum Herstellen der Legierung erforderlich (Nanoenergy 2016). Zudem werden hier meist Monolithe, d.h. sehr große Partikel erhalten, die für eine Weiterverarbeitung in eine GDE nicht geeignet sind.

[0014] Weniger harsche Bedingungen werden in Chem. Commun., 2009, 301-303 beschrieben. Hier werden die porösen Partikel unter Druck in einer ionischen Flüssigkeit erzeugt. Allerdings sind ionische Flüssigkeiten teuer, so dass dieser Ansatz auch nicht zu kostengünstigen Katalysatoren führen wird.

[0015] Aufgabe war es daher, eine Gasdiffusionselektrode sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, mit der die Kohlendioxid Reduktion bei hoher Stromdichte ($> 2 \text{ kA/m}^2$) und hoher Selektivität ($> 50 \%$) erfolgt.

[0016] Überraschenderweise wurde gefunden, dass man einen selektiven Elektro-Katalysator basierend auf einem

porösen Pulver erhält, der in einer GDE für die Kohlendioxid-Reduktion erfolgreich eingesetzt werden kann, wenn man die Synthesen von Silber Nanopartikel durch Erhöhung der Konzentration des Silbernitrats modifiziert und auf einen Stabilisator verzichtet. Die Herstellung von Micrometer großen Silberpartikeln sollten durch Erhöhung der Konzentration der Edukte wie Silbernitrat, Natriumcitrat und Natriumborhydrid durch Wachsen von Silberkeimen entstehen. Überraschenderweise entstehen aber keine Bulkpartikel sondern poröse Partikel, die teilweise abhängig von den eingesetzten Prozess-Salzen erstaunlich hohe BET Oberflächen aufweisen, beispielsweise von bis zu 8 g/m^2 . Die porösen Partikel bestehen aus agglomerierten Nanopartikeln. Die Größe der Nanopartikel und damit auch die Porosität lassen sich durch die Art der Zugabe, der Mischens und der Konzentration der Edukte steuern. Bevorzugt weisen die Primärpartikel einen Durchmesser kleiner 100 nm auf. Für die Herstellung des porösen Katalysators wird Silbernitrat und Trisodiumcitrat in Wasser gelöst. Dazu wird unter Rühren eine Lösung bestehend aus einem Reduktionsmittel wie NaBH_4 , KBH_4 oder Formaldehyd gelöst in Wasser gegeben. Die porösen Partikel bilden sich in einer Partikelgröße größer $1 \text{ }\mu\text{m}$, werden danach abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

[0017] Mittels dieser poröser Partikel erhält man selektive GDEn, wenn man diese porösen Partikel mit einem Fluorpolymeren nach dem vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahren vermischt und anschließend die erhaltene Pulvermischung mit einem Trägerelement gepresst.

[0018] Gegenstand der Erfindung ist eine Gasdiffusionselektrode zur Reduktion von Kohlendioxid, wobei die Gasdiffusionselektrode mindestens einen flächigen, elektrisch leitfähigen Träger und eine auf dem Träger aufgebrachte Gasdiffusionsschicht und aufgebrachten Elektrokatalysator aufweist, wobei die Gasdiffusionsschicht mindestens aus einer Mischung aus Elektrokatalysator und einem hydrophoben Polymer besteht, und wobei das Silber als Elektrokatalysator wirkt, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrokatalysator Silber in Form von hochporösen agglomerierten Nanopartikeln enthält und die Nanopartikel eine Oberfläche gemessen nach BET von mindestens 2 m^2 aufweist.

[0019] Die Dicke der katalytisch aktiven Beschichtung bestehend aus PTFE und Silber der Gasdiffusionselektrode beträgt bevorzugt von 20 bis $1000 \text{ }\mu\text{m}$, besonders bevorzugt von 100 bis $800 \text{ }\mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt 200 bis $600 \text{ }\mu\text{m}$.

[0020] Der Anteil an Elektrokatalysator beträgt bevorzugt von 80 bis 97 Gew.-% , besonders bevorzugt von 90 bis 95 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von Elektrokatalysator und hydrophobem Polymer.

[0021] Der Anteil an hydrophobem Polymer beträgt bevorzugt von 20 bis 3 Gew.-% , besonders bevorzugt von 10 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von Elektrokatalysator und hydrophobem Polymer.

[0022] Weiter bevorzugt ist eine Ausführung der neuen Gasdiffusionselektrode, in der das hydrophobe Polymer ein fluorsubstituiertes Polymer, besonders bevorzugt Polytetrafluorethylen (PTFE) ist.

[0023] Eine weitere bevorzugte Ausführungsvariante der Gasdiffusionselektrode ist dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrode eine Gesamtbeladung an katalytisch aktiver Komponente in einem Bereich von 5 mg/cm^2 bis 300 mg/cm^2 , bevorzugt von 10 mg/cm^2 bis 250 mg/cm^2 aufweist.

[0024] Bevorzugt ist eine Ausführung der Gasdiffusionselektrode, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Silberpartikel als Agglomerat von Silbernanopartikeln vorliegen mit einem mittleren Agglomeratdurchmesser (d_{50} gemessen mittels Laserbeugung) im Bereich von 1 bis $100 \text{ }\mu\text{m}$ bevorzugt im Bereich von 2 bis $90 \text{ }\mu\text{m}$.

[0025] Bevorzugt ist auch eine Gasdiffusionselektrode, bei der die Silber-Nanopartikel einen mittleren Durchmesser im Bereich von 50 bis 150 nm haben, mittels Rasterelektrodenmikroskopie mit Bildauswertung bestimmt wurden.

[0026] Die neue Gasdiffusionselektrode weist bevorzugt einen Träger bestehend aus einem Werkstoff ausgewählt aus der Reihe Silber, Nickel, beschichtetem Nickel z.B. mit Silber, Kunststoff, Nickel-Kupfer-Legierungen oder beschichteten Nickel-Kupfer-Legierungen wie z.B. versilbertem Nickel-Kupfer-Legierungen auf, aus dem flächige textile Strukturen hergestellt wurden.

[0027] Der elektrisch leitende Träger kann grundsätzlich ein Netz, Vlies, Schaum, Gewebe, Geflecht, Streckmetall sein. Der Träger besteht bevorzugt aus Metall, besonders bevorzugt aus Nickel, Silber oder versilbertem Nickel. Der Träger kann einlagig oder mehrlagig sein. Ein mehrlagiger Träger kann aus zwei oder mehreren übereinander angeordneten Netzen, Vliesen, Schäumen, Geweben, Geflechten, Streckmetallen aufgebaut sein. Die Netze, Vliese, Schäume, Gewebe, Geflechte, Streckmetalle können dabei unterschiedlich sein. Sie können z.B. unterschiedlich dick oder unterschiedlich porös sein oder eine unterschiedliche Maschenweite aufweisen. Zwei oder mehrere Netze, Vliese, Schäume, Gewebe, Geflechte, Streckmetalle können z.B. durch Sintern oder Schweißen miteinander verbunden sein. Vorzugsweise wird ein Netz aus Nickel mit einem Drahtdurchmesser von $0,04$ bis $0,4 \text{ mm}$ und einer Maschenweite von $0,2$ bis $1,2 \text{ mm}$ verwendet.

[0028] Bevorzugt basiert der Träger der Gasdiffusionselektrode auf Nickel, Silber oder einer Kombination von Nickel und Silber.

[0029] Bevorzugt ist auch eine Form der Gasdiffusionselektrode, bei der der Träger in Form eines Netzes, Gewebes, Gewirkes, Gestrickes, Vlieses, Streckmetalls oder Schaums, bevorzugt eines Gewebes vorliegt.

[0030] Im Prinzip können die verschiedenen Formen der Kohlendioxid-Elektrolyse dadurch unterschieden werden, wie die GDE eingebaut wird und wie sich hierdurch der Abstand zwischen der Ionenaustauschermembran und der GDE einstellt. Viele Zelldesigns erlauben einen Spalt zwischen der Ionenaustauschermembran und der GDE, der sogenannten

finite-gap Anordnung. Der Spalt kann dabei 1 bis 3mm betragen, der Spalt wird von z.B. KHCO_3 durchströmt. Die Strömung kann in einer aufrechten Anordnung der Elektrode von oben nach unten erfolgen (Prinzip der Fallfilm-Zelle siehe z.B. WO 2001/057290A2) oder von unten nach oben (Gastaschenprinzip, siehe z.B. DE 4.444.114A2)

[0031] Eine besondere Ausführungsform der Erfindung stellen kunststoffgebundene Elektroden dar, wobei die Gasdiffusionselektrode sowohl mit hydrophilen als auch hydrophoben Bereichen ausgestattet werden. Diese Gasdiffusionselektroden sind, insbesondere bei Einsatz von PTFE (Polytetrafluorethylen) chemisch sehr beständig.

[0032] Bereiche mit hohem PTFE Anteil sind hydrophob, hier kann kein Elektrolyt eindringen, dagegen jedoch an Stellen mit niedrigem PTFE-Anteil oder keinem PTFE. Der Katalysator selbst muss hierbei hydrophil sein.

[0033] Die Herstellung solche PTFE-Katalysator-Mischungen erfolgt prinzipiell beispielsweise durch Einsatz von Dispersionen aus Wasser, PTFE und Katalysator. Zur Stabilisierung von PTFE-Partikel in der wässrigen Lösung werden insbesondere Emulgatoren zugesetzt und zur Verarbeitung der Dispersion bevorzugt Verdickungsmitteln eingesetzt. Alternative zu diesem Nassherstellungsverfahren ist die Herstellung durch Trockenmischung aus PTFE-Pulver und Katalysatorpulver.

[0034] Die erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden können wie oben beschrieben, durch Nass- bzw. Dispersions- und Trockenverfahren hergestellt werden. Besonders bevorzugt ist das Trockenherstellungsverfahren.

[0035] Dispersionsverfahren werden hauptsächlich für Elektroden mit polymerem Elektrolyten gewählt - so z. B. erfolgreich eingeführt bei der PEM (Polymer-Elektrolyt-Membran) Brennstoffzelle oder der HCl-GDE-Membran-Elektrolyse (WO2002/18675).

[0036] Bei Einsatz der GDE in flüssigen Elektrolyten liefert das Trockenverfahren geeignetere GDEn. Beim Nass-/bzw. Dispersionsverfahren kann durch Verdampfen des Wassers und Sintern des PTFEs bei 340 °C auf ein starkes mechanisches Verpressen verzichtet werden. Diese Elektroden sind üblicherweise sehr offenporig. Aber auf der anderen Seite können bei falschen Trocknungsbedingungen schnell Risse in der Elektrode entstehen, durch die flüssiger Elektrolyt dringen kann. Daher hat sich für Anwendungen mit flüssigem Elektrolyten wie die der Zink-Luft-Batterie oder der alkalische Brennstoffzelle das Trockenverfahren durchgesetzt.

[0037] Bei Trockenverfahren wird der Katalysator mit einer Polymerkomponente (bevorzugt PTFE) intensiv vermischt. Die Pulvermischung kann durch Pressen, vorzugsweise durch Verpressen mittels Walzprozess, zu einem folienartigen Gebilde geformt werden, welches anschließend auf den Träger aufgebracht wird (siehe z.B. DE 3.710.168 A2; EP 144.002 A2). Eine ebenfalls anwendbare bevorzugte Alternative beschreibt die DE 102005023615 A2; hierbei wird die Pulvermischung auf einen Träger aufgestreut und gemeinsam mit diesem verpresst.

[0038] Beim Trockenverfahren wird in einer besonders bevorzugten Ausführung die Elektrode aus einer Pulvermischung bestehend aus Silber und/oder dessen Oxiden und PTFE hergestellt. Ebenfalls können dotierte Silber und/oder dessen Oxiden oder Mischungen aus Silber und/oder dessen Oxiden mit Silber und PTFE eingesetzt werden. Die Katalysatoren und PTFE werden beispielsweise wie in der US 6.838.408 beschrieben in einem Trockenmischverfahren behandelt und das Pulver zu einem Fell kompaktiert.

[0039] Das Fell wird anschließend gemeinsam mit einem mechanischen Träger verpresst. Sowohl der Fell-Bildungsprozess als auch die Verpressung von Fell und Träger kann beispielsweise durch einen Walzprozess erfolgen. Die Presskraft hat unter anderem einen Einfluss auf den Porendurchmesser und die Porosität der GDE. Der Porendurchmesser und die Porosität haben Einfluss auf die Performance der GDE.

[0040] Alternativ kann die Herstellung der erfindungsgemäßen GDE analog zu der DE 10.148.599A1 dadurch erfolgen, dass die Katalysator-Pulver-Mischung direkt auf einen Träger aufgebracht wird.

[0041] Das Herstellen der Pulvermischung erfolgt in einer besonders bevorzugten Ausführung durch Mischen des Katalysatorpulvers und des Binders sowie ggf. weiterer Komponenten. Das Mischen geschieht bevorzugt in einer Mischvorrichtung, welche schnell rotierende Mischelemente, wie z.B. Schlagmesser aufweisen. Zur Vermischung der Komponenten der Pulvermischung rotieren die Mischelemente bevorzugt mit einer Geschwindigkeit von 10 bis 30 m/s oder mit einer Drehzahl von 4000 bis 8000 U/min. Nach dem Vermischen wird die Pulvermischung vorzugsweise gesiebt. Das Sieben erfolgt vorzugsweise mit einer Siebvorrichtung, welche mit Netzen o.dgl. ausgerüstet ist, deren Maschenweite 0,04 bis 2 mm betragen.

[0042] Durch das Mischen in der Mischvorrichtung mit rotierenden Mischelementen wird Energie in die Pulvermischung eingetragen, wodurch sich die Pulvermischung stark erwärmt. Bei zu starker Erwärmung des Pulvers wird eine Verschlechterung der GDE-Performance beobachtet, so dass die Temperatur während des Mischprozesses bevorzugt 35 bis 80°C beträgt. Dies kann durch Kühlung während des Vermischens erfolgen, z.B. durch Zusatz eines Kühlmittels, z.B. flüssigen Stickstoffs oder anderer inerte wärmeaufnehmender Substanzen. Eine weitere Möglichkeit der Temperaturkontrolle kann dadurch erfolgen, dass das Mischen unterbrochen wird, um die Pulvermischung abkühlen zu lassen oder durch Auswahl geeigneter Mischaggregate oder Veränderung der Füllmenge im Mischer.

[0043] Das Aufbringen der Pulvermischung auf den elektrisch leitfähigen Träger erfolgt beispielsweise durch Streuen. Das Streuen der Pulvermischung auf den Träger kann z.B. durch ein Sieb geschehen. Besonders vorteilhaft wird auf den Träger eine rahmenförmige Schablone aufgelegt, wobei die Schablone bevorzugt so gewählt wird, dass sie den Träger gerade umfasst. Alternativ kann die Schablone auch kleiner als die Fläche des Trägers gewählt werden. In

diesem Fall verbleibt nach dem Aufstreuen der Pulvermischung und dem Verpressen mit dem Träger ein unbeschichteter Rand des Trägers frei von elektrochemisch aktiver Beschichtung. Die Dicke der Schablone kann entsprechend der auf den Träger aufzubringende Menge an Pulvermischung gewählt werden. Die Schablone wird mit der Pulvermischung gefüllt. Überschüssiges Pulver kann mittels eines Abstreifers entfernt werden. Danach wird die Schablone entfernt.

[0044] In dem nachfolgenden Schritt wird die Pulvermischung in einer besonders bevorzugten Ausführung mit dem Träger verpresst. Das Verpressen kann insbesondere mittels Walzen erfolgen. Vorzugsweise wird ein Walzenpaar eingesetzt. Es kann jedoch auch eine Walze auf einer im Wesentlichen flachen Unterlage eingesetzt werden, wobei entweder die Walze oder die Unterlage bewegt wird. Ferner kann das Verpressen durch einen Pressstempel erfolgen. Die Kräfte beim Verpressen betragen insbesondere 0,01 bis 7 kN/cm.

[0045] Eine erfindungsgemäße GDE kann grundsätzlich einlagig oder mehrlagig aufgebaut sein. Um mehrlagige GDEn herzustellen, werden Pulvermischungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und unterschiedlichen Eigenschaften schichtweise auf den Träger aufgebracht. Die Schichten unterschiedlicher Pulvermischungen werden dabei bevorzugt nicht einzeln mit dem Träger verpresst, sondern zunächst nacheinander aufgebracht und anschließend in einem Schritt gemeinsam mit dem Träger verpresst. Beispielsweise kann eine Schicht aus einer Pulvermischung aufgetragen werden, die einen höheren Gehalt des Binders, insbesondere einen höheren Gehalt an PTFE, aufweist als die elektrochemisch aktive Schicht. Eine solche Schicht mit hohem PTFE-Gehalt von 6 bis 100% kann als Gasdiffusionsschicht wirken.

[0046] Alternativ oder zusätzlich kann auch eine Gasdiffusionsschicht aus PTFE aufgebracht werden. Eine Schicht mit hohem Gehalt an PTFE kann zum Beispiel als unterste Schicht direkt auf den Träger aufgebracht werden. Weitere Schichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung können zur Herstellung der Gasdiffusionselektrode aufgebracht werden. Bei mehrlagigen GDEn können die gewünschten physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften gezielt eingestellt werden. Hierzu zählen u.a. die Hydrophobie bzw. Hydrophilie der Schicht, die elektrische Leitfähigkeit, die Gasdurchlässigkeit. So kann beispielsweise ein Gradient einer Eigenschaft aufgebaut werden, indem das Maß der Eigenschaft von Schicht zu Schicht zunimmt oder abnimmt.

[0047] Die Dicke der einzelnen Schichten der GDE kann durch die Menge an Pulvermischung, die auf den Träger aufgebracht wird, sowie durch die Presskräfte beim Verpressen eingestellt werden. Die Menge der aufgetragenen Pulvermischung kann beispielsweise durch die Dicke der Schablone eingestellt werden, welche auf den Träger gelegt wird, um die Pulvermischung auf den Träger zu streuen. Nach dem Verfahren der DE 10.148.599 A1 wird aus der Pulvermischung ein Fell erzeugt. Dabei kann die Dicke bzw. Dichte des Fells nicht unabhängig voneinander eingestellt werden, da die Parameter der Walzen, wie Walzendurchmesser, Walzenabstand, Walzenwerkstoff, Zughaltekraft und Umfangsgeschwindigkeit, einen entscheidenden Einfluss auf diese Größen hat.

[0048] Die Presskraft beim Verpressen der Pulvermischung bzw. Schichten aus unterschiedlichen Pulvermischungen mit dem Träger erfolgt z.B. durch Walzenpressen mit einer Linienpresskraft im Bereich von 0,01 bis 7 kN/cm.

[0049] Die Kohlendioxid-GDE wird bevorzugt als Kathode geschaltet, insbesondere in einer Elektrolysezelle für die Elektrolyse von Alkalichloriden, bevorzugt von Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, besonders bevorzugt von Natriumchlorid, oder von Salzsäure.

[0050] Die Kohlendioxid-GDE wird besonders bevorzugt als Kathode bei der Chlor- Elektrolyse oder O₂-Elektrolyse eingesetzt.

[0051] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der neuen Gasdiffusionselektrode zur Elektrolyse von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid, insbesondere in der Chloralkalielektrolyse,

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur elektrochemischen Umsetzung von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlendioxid an einer oben beschriebenen neuen Gasdiffusionselektrode kathodisch zu Kohlenmonoxid umgesetzt wird und simultan an der Anodenseite Chlor oder Sauerstoff produziert wird.

[0052] In einem bevorzugten Verfahren beträgt die Stromdichte bei der Umsetzung mindestens 2 kA/m² bevorzugt mindestens 4 kA/m².

[0053] Gegenstand der Erfindung ist auch noch eine Elektrolysevorrichtung aufweisend eine neue Gasdiffusionselektrode als Kohlendioxid verzehrende Kathode.

[0054] Gegenstand der Erfindung ist zudem eine Gasdiffusionselektrode, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasdiffusionselektrode mindestens einen flächigen elektrisch leitfähigen Trägerelement und eine auf dem Trägerelement aufgebrachte Gasdiffusionsschicht und einen Elektrokatalysator aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasdiffusionsschicht aus einer Mischung aus Silberpartikeln und PTFE besteht, wobei die Silberpartikel und das Fluorpolymer in Pulverform auf dem Trägerelement aufgebracht und verdichtet sind, wobei die Silberpartikel den Elektrokatalysator bilden.

[0055] Bevorzugt ist eine Gasdiffusionselektrode, die aus einem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren erhalten ist.

Beispiele

[0056] Die entsprechend der folgenden Beispiele hergestellten GDEn wurden bei der Sauerstoffelektrolyse eingesetzt. Hierzu wurde eine Laborzelle eingesetzt, die aus einem Anodenraum und durch eine Ionenaustauschermembran getrennt, einem Kathodenraum bestand. Im Anodenraum wurde eine KHCO_3 Lösung mit einer Konzentration von 300 g/l eingesetzt, in dem an einer handelsüblichen DSA mit Iridium beschichteten Titanelektrode Sauerstoff erzeugt wurde. Der Kathodenraum wurde vom Anodenraum durch eine handelsübliche Kationenaustauschermembran der Asahi Glass, Typ F133, getrennt. Zwischen GDE und der Kationenaustauschermembran bestand einen Elektrolytspalt, in dem eine NaHCO_3 Lösung der Konzentration von 300 g/l umgepumpt wurde. Die GDE wurde über eine Gasraum mit Kohlendioxid, dessen Konzentration größer als 99,5 Vol-% betrug versorgt. Anoden, Membran- und Gasdiffusionselektrodenfläche betrugen je 3 cm^2 . Die Temperatur der Elektrolyte betrug 25°C. Die Stromdichte der Elektrolyse betrug bei allen Versuchen 4 kA/m^2 .

[0057] Die GDEn wurden wie folgt hergestellt: 3,5 kg einer Pulvermischung, bestehend aus 7 Gew.% PTFE-Pulver, 93 Gew.% Silberpulver (z.B. Typ 331 der Fa. Ferro), wurden in einer Ika Mühle A11 basic so gemischt, dass die Temperatur der Pulvermischung 55 °C nicht überstieg. Dies wurde dadurch erreicht, dass der Mischvorgang unterbrochen und die Pulvermischung abgekühlt wurde. Insgesamt wurde das Mischen dreimal bei einer Mischzeit von 10 Sekunden durchgeführt. Nach dem Mischen wurde die Pulvermischung mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 1,0 mm gesiebt. Die gesiebte Pulvermischung wurde anschließend auf ein elektrisch leitfähiges Trägerelement aufgebracht. Das Trägerelement war ein Netz aus Nickel mit einer Drahtdicke von 0,14 mm und einer Maschenweite von 0,5 mm. Das Aufbringen erfolgte mit Hilfe einer 1 mm dicken Schablone, wobei das Pulver mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 1,0 mm aufgebracht wurde. Überschüssiges Pulver, das über die Dicke der Schablone hinausragte, wurde mittels eines Abstreifers entfernt. Nach Entfernung der Schablone wird der Träger mit der aufgetragenen Pulvermischung mittels einer Walzenpresse mit einer Presskraft von 0,4 bis 1,7 kN/cm verpresst. Der Walzenpresse wurde die Gasdiffusionselektrode entnommen.

Beispiel 1 Herstellung von porösem Silberkatalysator (errichtungsgemäß)

[0058] 400 ml einer 0,1 molaren AgNO_3 -Lösung (6,796g AgNO_3) wurden mit und 0,8g Trinatriumcitrat versetzt. 400 ml einer 0,2 molaren Natriumborhydrid (3,024g NaBH_4) wurden unter Rühren schnell zu der ersten Lösung (ca. 15s, $\text{Re} > 10000$) gegeben und 1 h rühren gelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 50°C getrocknet.

[0059] Das Pulver wurde mittels BET, Laserbeugung und Rasterelektrodenmikroskopie charakterisiert.

[0060] Partikelgröße beträgt ca. 145 nm im Durchmesser und die BET 2,23 m^2/g (N_2 Adsorption).

Beispiel 2 Herstellung von weniger porösem Silberkatalysator

[0061] 400 ml einer 0,1 molaren AgNO_3 -Lösung (6,796g AgNO_3) werden mit und 0,8g Trinatriumcitrat versetzt. 400 ml einer 0,2 molaren Natriumborhydrid (3,024g NaBH_4) werden unter Rühren langsam zu der ersten Lösung (ca. 1 h) getropft und 1 h rühren gelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 50°C getrocknet. Das Pulver wird mittels BET, Laserbeugung und Rasterelektrodenmikroskopie charakterisiert.

[0062] Partikelgröße beträgt ca. 290 nm im Durchmesser und die BET 0,99 m^2/g (N_2 Adsorption).

Herstellung GDE mit porösen Silber

[0063] Die GDE wurde nach dem Trockenverfahren hergestellt, wobei 93 Gew.-% Silber-Pulver nach Beispiel 1 und 2 und Silber LCP-1 Ames Goldsmith, 7 Gew.-% PTFE der Fa. DYNEON TF2053 in einer Ika Mühle A11 basic gemischt und anschließend mit Walzenpresse bei einer Kraft von 0,5 kN/cm verpresst wurde. Die Elektrode wurde in obiger Elektrolysezelle eingesetzt und bei 2 sowie 4 kA/m^2 betrieben. Die Faraday Effizienz für CO ist in untenstehender Tabelle gezeigt.

Beispiel	BET m^2/g	Stromdichte 2 kA/m^2	Stromdichte 4 kA/m^2
1	2,23	66	43
2	0,99	19	7
LCP-1	0,5-0,9	0	0

[0064] Die Beispiele zeigen, dass beide Kohlendioxid GDEn auch bei hohen Stromdichten Kohlenmonoxid produzieren. Man sieht jedoch sehr genau, dass die Elektrode mit poröseren Silber eine wesentlich höhere Selektivität zu Kohlenmonoxid aufweist als herkömmliches Silber. Die Selektivitäten sind bei 2 kA/m² in einer Größenordnung, die für eine technische Anwendung sehr interessant ist. Werden Silberpartikel LCP-1 eingesetzt, deren Porosität standardmäßig

geringer ist, wird kein CO produziert, sondern nur Wasserstoff.

[0065] Die BET Messungen wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt.

Die Physisorption von Gasen bei Kryogentemperaturbedingungen wird verwendet, um die spezifische Oberfläche (SSA) von kompakten feindispersierten oder porösen Feststoffen zu bestimmen. Stickstoff wird als Gas bei 77K im Druckbereich zwischen 0,05 bis 0,30 p / p₀ (p₀ = Sättigungsdruck von Stickstoff bei der Messtemperatur) verwendet, um die SSA einer Probe zu bestimmen. Die Menge an Stickstoff, die auf der zugänglichen Oberfläche der Probe physisorbiert, wird in einem statisch-volumetrischen Analysator durch Zugabe einer wohldefinierten Menge an Stickstoffgas in die Messzelle mit der Probe gemessen. Gleichzeitig wird der Druckanstieg aufgrund des zugegebenen Gases aufgezeichnet, nachdem der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Der Druckanstieg (im Gleichgewicht) ist umso kleiner, je größer die Gesamtoberfläche in der Messzelle ist, da der an der Oberfläche adsorbierte Stickstoffanteil nicht zum Druckanstieg beitragen kann. Die adsorbierte molare Menge an Stickstoff auf einer Probe bilden, kann die Gesamtoberfläche der Probe durch Multiplikation der molaren Menge mit dem bekannten Adsorptionsquerschnitt des adsorbierenden Gases berechnet werden.

Vor der Adsorptionsmessung bei 77 K müssen alle desorbierbaren Moleküle aus der Probenoberfläche verdampft werden. So wurde die Probe unter Vakuumbedingungen bei 200 °C für mehrere Stunden gehalten.

Die Messung erfolgt dann analog der DIN ISO Norm 9277 mit Stickstoff der Reinheitsklasse 5.0 Vorbereitungsgerät: SmartVacPrep (Fa. Micromeritics) und Gas Adsorptionsanalysator: Gemini 2360.

Die Partikelgrößen wurden mittels Laserbeugung auf einem Gerät vom Typ Malvern Mastersizer MS2000 Hydro MU erhalten.

Patentansprüche

1. Gasdiffusionselektrode zur Reduktion von Kohlendioxid, wobei die Gasdiffusionselektrode mindestens einen flächigen, elektrisch leitfähigen Träger und eine auf dem Träger aufgebrachte Gasdiffusionsschicht und aufgebrachten Elektrokatalysator aufweist, wobei die Gasdiffusionsschicht mindestens aus einer Mischung aus Elektrokatalysator und einem hydrophoben Polymer besteht, und wobei das Silber als Elektrokatalysator wirkt, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrokatalysator Silber in Form von hochporösen agglomerierten Nanopartikeln enthält und die Nanopartikel eine Oberfläche gemessen nach BET von mindestens 2 m²/g aufweist.
2. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Elektrokatalysator von 80 bis 97 Gew.-%, bevorzugt 90 bis 95 Gew.-% beträgt bezogen auf das Gesamtgewicht von Elektrokatalysator und hydrophobem Polymer.
3. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an hydrophobem Polymer von 20 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 5 Gew.-% beträgt bezogen auf das Gesamtgewicht von Elektrokatalysator und hydrophobem Polymer.
4. Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Silberpartikel als Agglomerat vorliegen mit einem mittleren Agglomeratdurchmesser im Bereich von 1 bis 100 µm bevorzugt im Bereich von 2 bis 90 µm.
5. Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Silber-Nanopartikel einen mittleren Durchmesser im Bereich von 50 bis 150 nm haben.
6. Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** Elektrokatalysator und hydrophobes Polymer in Pulverform auf dem Träger aufgebracht und verdichtet sind und die Gasdiffusionsschicht bilden.
7. Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das hydrophobe Polymer ein fluorsubstituiertes Polymer, besonders bevorzugt Polytetrafluorethylen (PTFE) ist.
8. Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrode eine Gesamtbeladung an katalytisch aktiver Komponente in einem Bereich von 5 mg/cm² bis 300 mg/cm², bevorzugt von 10 mg/cm² bis 250 mg/cm² aufweist.

EP 3 418 429 A1

9. Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Träger auf Nickel, Silber oder einer Kombination von Nickel und Silber basiert.
- 5 10. Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Träger in Form eines Netzes, Gewebes, Gewirkes, Gestrickes, Vlieses, Streckmetalls oder Schaums, bevorzugt eines Gewebes vorliegt.
- 10 11. Verwendung der Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Elektrolyse von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid, insbesondere in der Chloralkalielektrolyse oder Sauerstoffelektrolyse.
12. Verfahren zur elektrochemischen Umsetzung von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kohlendioxid an einer Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 10 kathodisch zu CO umgesetzt wird und simultan an der Anodenseite Chlor oder Sauerstoff produziert wird.
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Stromdichte bei der Umsetzung mindestens 2 kA/m² bevorzugt mindestens 4 kA/m² beträgt.
- 20 14. Elektrolysevorrichtung aufweisend eine Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Kohlendioxid verzehrende Kathode.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 17 17 7031

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2013/078536 A1 (BULAN ANDREAS [DE] ET AL) 28. März 2013 (2013-03-28)	1,4-7,9, 10,14	INV. C25B1/00 C25B11/03 C25B11/04
Y	* Absätze [0047], [0048], [0050], [0054], [0055], [0072], [0074]; Ansprüche 1-3, 6, 7, 14-17 *	11-13	
X	US 2008/116063 A1 (YAMADA YUJI [JP] ET AL) 22. Mai 2008 (2008-05-22)	1,4,14	
Y	* Ansprüche 1, 3; Beispiel 1 *	11-13	
X	US 2006/175195 A1 (YAMADA YUJI [JP] ET AL) 10. August 2006 (2006-08-10)	1,4,14	
Y	* Ansprüche 1, 5; Beispiel 1 *	11-13	
X	US 2012/208094 A1 (KHASIN ERNST [IL] ET AL) 16. August 2012 (2012-08-16)	1-10,14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25B
Y	* Absätze [0014] - [0085]; Ansprüche 1-3, 5, 6, 10, 11 *	11-13	
Y	DE 10 2015 212504 A1 (SIEMENS AG [DE]) 5. Januar 2017 (2017-01-05)	11-13	
Y	* Absatz [0058]; Abbildungen 2, 4 *	11-13	
Y	US 2017/037522 A1 (KACZUR JERRY J [US] ET AL) 9. Februar 2017 (2017-02-09)	11-13	
	* Absatz [0225] *		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 18. September 2017	Prüfer Ritter, Thomas
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 17 17 7031

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-09-2017

	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
10	US 2013078536 A1	28-03-2013	CN 103022507 A	03-04-2013
			EP 2573211 A2	27-03-2013
			JP 2013067859 A	18-04-2013
15			US 2013078536 A1	28-03-2013

	US 2008116063 A1	22-05-2008	CN 101240426 A	13-08-2008
			EP 1925695 A2	28-05-2008
			JP 5031336 B2	19-09-2012
20			JP 2008127631 A	05-06-2008
			KR 20080046103 A	26-05-2008
			TW 200829724 A	16-07-2008
			US 2008116063 A1	22-05-2008

25	US 2006175195 A1	10-08-2006	CN 1831196 A	13-09-2006
			EP 1690962 A2	16-08-2006
			JP 2006219694 A	24-08-2006
			US 2006175195 A1	10-08-2006

30	US 2012208094 A1	16-08-2012	US 2012208094 A1	16-08-2012
			US 2015086906 A1	26-03-2015

	DE 102015212504 A1	05-01-2017	DE 102015212504 A1	05-01-2017
			WO 2017005594 A1	12-01-2017

35	US 2017037522 A1	09-02-2017	KEINE	

40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2001057290 A2 [0030]
- DE 4444114 A2 [0030]
- WO 200218675 A [0035]
- DE 3710168 A2 [0037]
- EP 144002 A2 [0037]
- DE 102005023615 A2 [0037]
- US 6838408 B [0038]
- DE 10148599 A1 [0040] [0047]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Y. CHEN et al. JACS, 2012, 19969 [0008]
- Nat. Com., 2014, vol. 5 [0009]
- Chem. Mater., 2002, vol. 14, 2199-2208 [0012]
- Chem. Mater., 2001, vol. 13, 1114-1123 [0012]
- Chem. Commun., 2009, 301-303 [0014]