

(19)



(11)

EP 3 642 391 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
02.08.2023 Patentblatt 2023/31

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C25B 1/23 ^(2021.01) **C25B 11/032** ^(2021.01)
C25B 11/081 ^(2021.01)

(21) Anmeldenummer: **18735210.9**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C25B 1/23; C25B 11/032; C25B 11/081

(22) Anmeldetag: **19.06.2018**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2018/066293

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2018/234322 (27.12.2018 Gazette 2018/52)

(54) **VERFAHREN, VERWENDUNG UND ELEKTROLYSEZELLE MIT GASDIFFUSIONSELEKTRODE ZUR REDUKTION VON KOHLENDIOXID**

METHOD, USE AND ELECTROLYSIS CELL COMPRISING GAS DIFFUSION ELECTRODE FOR REDUCING CARBON DIOXIDE

PROCÉDÉ, UTILISATION ET CELLULE ÉLECTROLYTIQUE DOTÉE D'UNE ÉLECTRODE À DIFFUSION DE GAZ DESTINÉE À RÉDUIRE L'OXYDE D'AZOTE

(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

- **VENZ, Michael**
41540 Dormagen (DE)
- **EIDEN, Stefanie**
50733 Köln (DE)
- **BURBACH, Thomas**
50181 Bedburg (DE)

(30) Priorität: **21.06.2017 EP 17177031**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.04.2020 Patentblatt 2020/18

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

(73) Patentinhaber: **Covestro Intellectual Property GmbH & Co. KG**
51373 Leverkusen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1-102015 212 504 US-A1- 2006 175 195
US-A1- 2008 116 063 US-A1- 2012 208 094
US-A1- 2013 078 536 US-A1- 2017 037 522

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

EP 3 642 391 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Umsetzung von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid an einer speziellen Gasdiffusionselektrode (GDE) durch kathodische Reduktion von Kohlendioxid (CO_2) an einem Elektrokatalysator auf Basis von porösem Silberpulver und anodischer Produktion von Chlor oder Sauerstoff, sowie eine für dieses Verfahren geeignete Elektrolysezelle mit besagter GDE für die Elektrolyse von Alkalichlorid, sowie die Verwendung der GDE für die elektrochemische Reduktion von Kohlendioxid zu CO in dem erfindungsgemäßen Verfahren.

[0002] Die Erfindung geht aus von an sich bekannten Gasdiffusionselektroden, die üblicherweise einen elektrisch leitenden Träger, 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, sodass 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 (In: Modern Aspects of Electrochemistry, New York, Springer, 2008, Vol. 42, S.89-189).

[0008] Y. Chen et al. (J. Am. Chem. Soc. (2012), 134(49), 19969-19972) 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. (Nature Commun. (2014), Vol.5, Article No. 3242)

[0010] Im Artikel von Lu und Jiao (Nano Energy, (2016) Vol. 29, S. 439-456) sind noch weitere nanoporöse Silber-systeme 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 Zwickel 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 (Nano Energy, (2016) Vol. 29, S. 439-456). 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, sodass

dieser Ansatz auch nicht zu kostengünstigen Katalysatoren führen wird.

[0015] US 2013/0078536 betrifft Sauerstoff-verzehrende Elektroden, die mindestens einen Träger mit flacher Struktur, eine Beschichtung mit einer Gasdiffusionsschicht und einer katalytisch aktiven Komponente enthalten, wobei zusätzlich eine fein verteilte hydrophile Komponente, bevorzugt Silber, mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser im Bereich von 20 bis 100 nm enthalten ist, die sich auf einer Seite der Elektrode befindet, welche im Betrieb zu einer Flüssigkeit oder Ionenaustauschmembran weist.

[0016] US 2008/0116063 A1 betrifft Sauerstoffgas-Diffusionselektroden für die Chloralkalielektrolyse, die ein poröses leitfähiges Substrat, enthaltend Silber, hydrophobes Material und Kohlenstoff enthalten, wobei besagtes Substrat mit einem Katalysator enthaltend Silber und Palladium beschichtet ist.

[0017] US 2006/0175195 A1 offenbart ein spezielles Silberpulver für den Einsatz als Elektrodenmaterial für Gasdiffusionselektroden für Brennstoffzellen oder die Chloralkalielektrolyse.

[0018] US 2012/0208094 A1 betrifft Gasdiffusionselektroden, die einen Elektrokatalysator enthalten, der als Basis ein Agglomerat von nanoskaligen Silber-Primärpartikeln aufweist, in deren Zwischenräumen kristalline ZrO_2 -Partikel angelagert sind. Die BET-Oberfläche dieses gesamten Katalysators beträgt bevorzugt 3 bis $16 \text{ m}^2/\text{g}$.

[0019] In DE 10 2015 212 504 A1 wird ein Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung beschrieben, in dem Kohlendioxid an der Kathode zu Kohlenmonoxid reduziert wird und an der Anode Chlor gebildet wird. Der Einsatz von Silber als Elektrokatalysator wird beschrieben.

[0020] In US 2017/0037522 A1 wird eine elektrochemische Vorrichtung beschrieben, mit deren Hilfe Kohlendioxid kathodisch in ein Reaktionsprodukt umgesetzt werden kann. Reaktionsprodukte sind unter anderem CO , HCO^- , H_2CO , (HCO_2) , H_2CO_2 , CH_3OH , CH_4 , C_2H_4 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3COO^- , CH_3COOH , C_2H_6 , $(\text{COOH})_2$, $(\text{COO}^-)_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOH}$, CF_3COOH , weitere organische Säuren und kovalent gebundene organische Carbonate wie Diphenylcarbonat und Polycarbonate. Für die Darstellung der Reaktionsprodukte kommen verschiedene Elektrokatalysatoren in Frage, u.a. auch Silber. Die Selektivität der Elektroden wird über die Auswahl einer zusätzlich zur Elektrode eingesetzten Membran / Helfermembran gesteuert.

[0021] Aufgabe war es daher, eine Gasdiffusionselektrode sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, mit der die Kohlendioxid Reduktion bei hoher Stromdichte ($> 2 \text{ kA}/\text{m}^2$) und hoher Selektivität ($> 50 \%$) erfolgt.

[0022] 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 $8 \text{ g}/\text{m}^2$. 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 eine Durchmesser kleiner 100 nm auf. Für die Herstellung des porösen Katalysator wird Silbernitrat und Trisodiumcitrat in Wasser gelöst. Dazu wird unter Rühren eine Lösung bestehend aus einen Reduktionsmittel wie NaBH_4 , KBH_4 oder Formaldehyd gelöst in Wasser gegeben. Die porösen Partikel bilden sich in einer Partikelgröße größer $1 \mu\text{m}$, werden danach abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

[0023] Mittels dieser poröser Partikel erhält man selektive GDEn, wenn man diese porösen Partikel mit einem Fluorpolymer nach dem vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahren vermischt und anschließend die erhaltene Pulvermischung auf ein Trägerelement presst.

[0024] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur elektrochemischen Umsetzung von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Kohlendioxid an einer Gasdiffusionselektrode kathodisch zu CO umgesetzt wird und simultan an der Anodenseite Chlor oder Sauerstoff produziert wird, 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 Silber als Elektrokatalysator zur Reduktion von Kohlendioxid wirkt, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrokatalysator Silber in Form von hochporösen agglomerierten Nanopartikeln enthält und die Nanopartikel eine Oberfläche gemessen nach BET von mindestens $2 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.

[0025] Die Dicke der katalytisch aktiven Beschichtung bestehend aus PTFE und Silber der Gasdiffusionselektrode beträgt bevorzugt von 20 bis $1000 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt von 100 bis $800 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt 200 bis $600 \mu\text{m}$.

[0026] 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.

[0027] 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.

[0028] Weiter bevorzugt ist für die Ausführung der Erfindung die Nutzung einer Ausführung der neuen Gasdiffusions-

elektrode, in der das hydrophobe Polymer ein fluorsubstituiertes Polymer, besonders bevorzugt Polytetrafluorethylen (PTFE) ist.

[0029] Eine weitere bevorzugte Ausführungsvariante der für die Erfindung genutzte Gasdiffusionselektrode ist dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrode eine Gesamtbeladung an Elektrokatalysator in einem Bereich von 5 mg/cm² bis 300 mg/cm², bevorzugt von 10 mg/cm² bis 250 mg/cm² aufweist.

[0030] Bevorzugt ist eine Ausführung der Gasdiffusionselektrode, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Silberpartikel als Agglomerat von Silbernanopartikeln vorliegen mit einem mittleren Agglomeratdurchmesser (dso gemessen mittels Laserbeugung) im Bereich von 1 bis 100 µm bevorzugt im Bereich von 2 bis 90 µm.

[0031] Bevorzugt für die Erfindung nutzbar ist auch eine Gasdiffusionselektrode, bei der die Silber-Nanopartikel einen mittleren Durchmesser im Bereich von 50 bis 150 nm haben, welcher mittels Rasterelektrodenmikroskopie mit Bildauswertung bestimmt wurden.

[0032] Die neue für die Erfindung genutzte 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.

[0033] 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, Geflechtes, Streckmetallen aufgebaut sein. Die Netze, Vliese, Schäume, Gewebe, Geflechtes, 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, Geflechtes, Streckmetalle können z.B. durch Sintern oder Schweißen miteinander verbunden sein. Vorzugsweise wird ein Netz aus Nickel oder Silber mit einem Drahtdurchmesser von 0,04 bis 0,4 mm und einer Maschenweite von 0,2 bis 1,2 mm verwendet.

[0034] Bevorzugt basiert der Träger der Gasdiffusionselektrode auf Nickel, Silber oder einer Kombination von Nickel und Silber.

[0035] 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.

[0036] 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. KHCO₃ 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)

[0037] Eine besondere Ausführungsform der für die Erfindung eingesetzten Elektroden 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.

[0038] 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.

[0039] 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.

[0040] Die erfindungsgemäß genutzten Gasdiffusionselektroden können wie oben beschrieben, durch Nass- bzw. Dispersions- und Trockenverfahren hergestellt werden. Besonders bevorzugt ist das Trockenherstellungsverfahren.

[0041] 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).

[0042] 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. 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.

[0043] 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.

[0044] Beim Trockenverfahren wird in einer besonders bevorzugten Ausführung die für die Erfindung genutzte Gasdiffusionselektrode 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.

[0045] 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.

[0046] Alternativ kann die Herstellung der erfindungsgemäß genutzten GDE analog zu der DE 10.148.599A1 dadurch erfolgen, dass die Katalysator-Pulver-Mischung direkt auf einen Träger aufgebracht wird.

[0047] 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.

[0048] 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 inerter 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.

[0049] 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.

[0050] In dem nachfolgenden Schritt wird die Pulvermischung in einer besonders bevorzugten Ausführung der in der Erfindung genutzten Gasdiffusionselektrode 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.

[0051] Eine in der Erfindung genutzte 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. 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.

[0052] 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.

[0053] 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.

[0054] Die Kohlendioxid-GDE wird erfindungsgemäß als Kathode geschaltet, insbesondere in einer Elektrolysezelle für die Elektrolyse von Alkalichloriden, bevorzugt von Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, besonders bevorzugt von Natriumchlorid.

[0055] In einem bevorzugten Verfahren beträgt die Stromdichte bei der Umsetzung mindestens 2 kA/m² bevorzugt mindestens 4 kA/m².

[0056] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der neuen Gasdiffusionselektrode zur Elektrolyse von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid in der Chloralkalielektrolyse, Gegenstand der Erfindung ist auch noch eine Elektrolysezelle für die Elektrolyse von Alkalichlorid, aufweisend eine zuvor beschriebene Gasdiffusionselektrode als Kohlendioxid verzehrende Kathode und Alkalichlorid.

Beispiele

[0057] Die entsprechend der folgenden Beispiele hergestellten GDEn wurden bei der Sauerstoff-Elektrolyse eingesetzt. Hierzu wurde eine Laborzelle eingesetzt, die aus einem Anodenraum und durch eine Ionenaustauschermembran getrennt, einem Kathodenraum bestand. Im Anodenraum wurde eine KHCO₃ 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 NaHCO₃ 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 cm². Die Temperatur der Elektrolyte betrug 25°C. Die Stromdichte der Elektrolyse betrug bei allen Versuchen 4 kA/m².

[0058] 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 (erfindungsgemäß)

[0059] 400 ml einer 0,1 molaren AgNO₃-Lösung (6,796g AgNO₃) wurden mit und 0,8g Trinatriumcitrat versetzt. 400 ml einer 0,2 molaren Natriumborhydrid (3,024g NaBH₄) wurden unter Rühren schnell zu der ersten Lösung (ca. 15s, Re > 10000) gegeben und 1 h rühren gelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 50°C getrocknet.

[0060] Das Pulver wurde mittels BET, Laserbeugung und Rasterelektrodenmikroskopie charakterisiert.

[0061] Partikelgröße beträgt ca. 145 nm im Durchmesser und die BET Oberfläche 2,23 m²/g (N₂ Adsorption).

Beispiel 2 Herstellung von weniger porösem Silberkatalysator (Vergleichsbeispiel)

[0062] 400 ml einer 0,1 molaren AgNO₃-Lösung (6,796g AgNO₃) werden mit und 0,8g Trinatriumcitrat versetzt. 400 ml einer 0,2 molaren Natriumborhydrid (3,024g NaBH₄) 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.

[0063] Partikelgröße beträgt ca. 290 nm im Durchmesser und die BET Oberfläche 0,99 m²/g (N₂ Adsorption).

Herstellung GDE mit porösen Silber

[0064] 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/m² betrieben. Die Faraday Effizienz für CO ist in untenstehender Tabelle gezeigt.

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

[0065] 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 sind. Werden Silberpartikel LCP-1 eingesetzt, deren Porosität standardmäßig geringer ist, wird kein CO produziert, sondern nur Wasserstoff.

[0066] Die BET Messungen wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt.

[0067] 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 Gesamtfläche 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 Gesamtfläche der Probe durch Multiplikation der molaren Menge mit dem bekannten Adsorptionsquerschnitt des adsorbierenden Gases berechnet werden.

[0068] Vor der Adsorptionsmessung bei 77 K müssen alle desorbierbaren Moleküle aus der Probenoberfläche verdampft werden. So wurde die Probe unter Vakuumbedingungen für mehrere Stunden bei 200 °C gehalten.

[0069] 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.

[0070] Die Partikelgrößen wurden mittels Laserbeugung auf einem Gerät vom Typ Malvern Mastersizer MS2000 Hydro MU erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Umsetzung von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kohlendioxid an einer Gasdiffusionselektrode kathodisch zu CO umgesetzt wird und simultan an der Anodenseite Chlor oder Sauerstoff produziert wird, 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 Silber als Elektrokatalysator zur Reduktion von Kohlendioxid 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. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Elektrokatalysator der Gasdiffusionselektrode von 80 bis 97 Gew.-%, bevorzugt 90 bis 95 Gew.-% beträgt bezogen auf das Gesamtgewicht von Elektrokatalysator und hydrophobem Polymer.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Silberpartikel der Gasdiffusionselektrode als Agglomerat vorliegen mit einem mittels Laserbeugung gemessenen, mittleren Agglomeratdurch-

messer d_{50} im Bereich von 1 bis 100 μm , bevorzugt im Bereich von 2 bis 90 μm .

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Silber-Nanopartikel der Gasdiffusionselektrode einen mittleren Durchmesser im Bereich von 50 bis 150 nm haben, welcher mittels Rasterelektrodenmikroskopie mit Bildauswertung bestimmt wurde.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das hydrophobe Polymer der Gasdiffusionselektrode ein fluorsubstituiertes Polymer, besonders bevorzugt Polytetrafluorethylen (PTFE) ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gasdiffusionselektrode eine Gesamtbeladung an Elektrokatalysator 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.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Träger der Gasdiffusionselektrode auf Nickel, Silber oder einer Kombination von Nickel und Silber basiert.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Träger der Gasdiffusionselektrode in Form eines Netzes, Gewebes, Gewirkes, Gestrickes, Vlieses, Streckmetalls oder Schaums, bevorzugt eines Gewebes vorliegt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Stromdichte bei der Umsetzung mindestens 2 kA/m^2 bevorzugt mindestens 4 kA/m^2 beträgt.
10. Verwendung einer Gasdiffusionselektrode wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert zur Elektrolyse von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid in der Chloralkalielektrolyse.
11. Elektrolysezelle für die Elektrolyse von Alkalichlorid, aufweisend eine wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definierte Gasdiffusionselektrode als Kohlendioxid verzehrende Kathode und Alkalichlorid.

Claims

1. Process for the electrochemical conversion of carbon dioxide into carbon monoxide, **characterized in that** the carbon dioxide is reacted cathodically at a gas diffusion electrode to form CO, and chlorine or oxygen is simultaneously produced on the anode side, where the gas diffusion electrode comprises at least one sheet-like, electrically conductive support and a gas diffusion layer and electrocatalyst applied to the support, where the gas diffusion layer consists at least of a mixture of electrocatalyst and a hydrophobic polymer, and where silver acts as electrocatalyst for the reduction of carbon dioxide, **characterized in that** the electrocatalyst contains silver in the form of highly porous agglomerated nanoparticles and the nanoparticles have a surface area measured by the BET method of at least 2 m^2/g .
2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the proportion of electrocatalyst of the gas diffusion electrode is from 80% to 97% by weight, preferably 90% to 95% by weight, based on the total weight of electrocatalyst and hydrophobic polymer.
3. Process according to either of Claims 1 and 2, **characterized in that** the silver particles of the gas diffusion electrode are present as agglomerate having an average agglomerate diameter d_{50} , measured by means of laser diffraction, in the range from 1 to 100 μm , preferably in the range from 2 to 90 μm .
4. Process according to any of Claims 1 to 3, **characterized in that** the silver nanoparticles of the gas diffusion electrode have an average diameter in the range from 50 to 150 nm, determined by means of scanning electron microscopy with image analysis.
5. Process according to any of Claims 1 to 4, **characterized in that** the hydrophobic polymer of the gas diffusion electrode is a fluorine-substituted polymer, particularly preferably polytetrafluoroethylene (PTFE).
6. Process according to any of Claims 1 to 5, **characterized in that** the gas diffusion electrode has a total loading of electrocatalyst in a range from 5 mg/cm^2 to 300 mg/cm^2 , preferably from 10 mg/cm^2 to 250 mg/cm^2 .

7. Process according to any of Claims 1 to 6, **characterized in that** the support of the gas diffusion electrode is based on nickel, silver or a combination of nickel and silver.
8. Process according to any of Claims 1 to 7, **characterized in that** the support of the gas diffusion electrode is present in the form of a gauze, woven mesh, formed-loop knit, drawn-loop knit, nonwoven, expanded metal or foam, preferably a woven mesh.
9. Process according to any of Claims 1 to 8, **characterized in that** the current density in the reaction is at least 2 kA/m², preferably at least 4 kA/m².
10. Use of a gas diffusion electrode as defined in any of Claims 1 to 8 for the electrolysis of carbon dioxide to give carbon monoxide in chloralkali electrolysis.
11. Electrolysis cell for the electrolysis of alkali metal chloride, comprising a gas diffusion electrode as defined in any of Claims 1 to 8 as carbon dioxide-depolarized cathode and alkali metal chloride.

Revendications

1. Procédé pour la conversion électrochimique de dioxyde de carbone en monoxyde de carbone, **caractérisé en ce que** le dioxyde de carbone est converti en CO à la cathode d'une électrode à diffusion de gaz et simultanément du chlore ou de l'oxygène est produit du côté anode, l'électrode à diffusion de gaz comportant au moins un support plat, électriquement conducteur et une couche de diffusion de gaz et électrocatalyseur appliqué, appliquée sur le support, la couche de diffusion de gaz étant constituée d'au moins un mélange d'électrocatalyseur et d'un polymère hydrophobe, et de l'argent agissant comme électrocatalyseur dans la réduction du dioxyde de carbone, **caractérisé en ce que** l'électrocatalyseur contient de l'argent sous forme de nanoparticules hautement poreuses agglomérées et la nanoparticule présente une surface, mesurée selon BET, d'au moins 2 m²/g.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la teneur en électrocatalyseur de l'électrode à diffusion de gaz vaut de 80 à 97 % en poids, de préférence 90 à 95 % en poids, par rapport au poids total d'électrocatalyseur et de polymère hydrophobe.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** les particules d'argent de l'électrode à diffusion de gaz se trouvent sous forme d'agglomérat ayant un diamètre moyen d'agglomérat d₅₀, mesuré par diffraction laser, dans la plage de 1 à 100 pm, de préférence dans la plage de 2 à 90 µm.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les nanoparticules d'argent de l'électrode à diffusion de gaz ont un diamètre moyen, qui a été déterminé par microscopie électronique à balayage avec analyse d'image, dans la plage de 50 à 150 nm.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le polymère hydrophobe de l'électrode à diffusion de gaz est un polymère substitué par le fluor, de façon particulièrement préférée le polytétrafluoroéthylène (PTFE).
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'électrode à diffusion de gaz présente une charge totale en électrocatalyseur dans une plage de 5 mg/cm² à 300 mg/cm², de préférence de 10 mg/cm² à 250 mg/cm².
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le support de l'électrode à diffusion de gaz est à base de nickel, d'argent ou d'une association de nickel et d'argent.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le support de l'électrode à diffusion de gaz est sous forme d'un filet, d'un tissu, d'un tissu à mailles, d'un tricot, d'un non-tissé, d'un métal étiré ou d'une mousse, de préférence d'un tissu.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la densité de courant dans la conversion est d'au moins 2 kA/m², de préférence d'au moins 4 KA/m².

EP 3 642 391 B1

10. Utilisation d'une électrode à diffusion de gaz telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour l'électrolyse de dioxyde de carbone en monoxyde de carbone dans l'électrolyse chlore-alcali.
- 5 11. Cellule électrolytique pour l'électrolyse de chlorure de métal alcalin, comportant une électrode à diffusion de gaz telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 8 en tant que cathode consommant du dioxyde de carbone et un chlorure de métal alcalin.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

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

- US 20130078536 A [0015]
- US 20080116063 A1 [0016]
- US 20060175195 A1 [0017]
- US 20120208094 A1 [0018]
- DE 102015212504 A1 [0019]
- US 20170037522 A1 [0020]
- WO 2001057290 A2 [0036]
- DE 4444114 A2 [0036]
- WO 200218675 A [0041]
- DE 3710168 A2 [0043]
- EP 144002 A2 [0043]
- DE 102005023615 A2 [0043]
- US 6838408 B [0044]
- DE 10148599 A1 [0046] [0052]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **HORI.** Modern Aspects of Electrochemistry. Springer, 2008, vol. 42, 89-189 [0007]
- **Y. CHEN et al.** *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134 (49), 19969-19972 [0008]
- *Nature Commun.*, 2014, vol. 5 [0009]
- **LU ; JIAO.** *Nano Energy*, 2016, vol. 29, 439-456 [0010]
- *Chem. Mater.*, 2002, vol. 14, 2199-2208 [0012]
- *Chem. Mater.*, 2001, vol. 13, 1114-1123 [0012]
- *Nano Energy*, 2016, vol. 29, 439-456 [0013]
- *Chem. Commun.*, 2009, 301-303 [0014]