

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

12. Oktober 2017 (12.10.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/174563 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C25B 11/04 (2006.01) C25B 9/08 (2006.01)

C25B 1/46 (2006.01) C25B 15/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/057956

(22) Internationales Anmeldedatum:

4. April 2017 (04.04.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

16164255.8 7. April 2016 (07.04.2016) EP

(71) Anmelder: COVESTRO DEUTSCHLAND AG
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder: BULAN, Andreas; Alt Langenfeld 15, 40764
Langenfeld (DE). WEBER, Rainer; Forststr. 15a, 51519
Odenthal (DE). BIENEN, Fabian; Alter Grenzweg 39,
51375 Leverkusen (DE).

(74) Anwalt: LEVPAT; Covestro AG, Gebäude 4825, 51365
Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: DIFUNCTIONAL ELECTRODE AND ELECTROLYSIS DEVICE FOR CHLOR-ALKALI ELECTROLYSIS

(54) Bezeichnung : BIFUNKTIONELLE ELEKTRODE UND ELEKTROLYSEVORRICHTUNG FÜR DIE CHLOR-ALKALI-
ELEKTROLYSE

(57) Abstract: The invention relates to an oxygen-consuming electrode for use in chlor-alkali electrolysis which, as required, can either evolve hydrogen or can also consume oxygen, on the basis of a silver-based catalyst and an additional electrocatalyst based on ruthenium and/or iridium. The invention further relates to an electrolysis device consisting thereof. When said electrode is used in the chlor-alkali electrolysis, a correspondingly equipped chlor-alkali electrolysis system can be used for example for network stabilization of power supply networks.

(57) Zusammenfassung: Es wird eine Sauerstoffverzehrelektrode beschrieben für den Einsatz in der Chlor-Alkali-Elektrolyse, die bedarfsweise entweder Wasserstoff entwickeln oder auch Sauerstoff verbrauchen kann, auf Basis von silberbasiertem Katalysator und zusätzlichem Elektrokatalysator auf Basis von Ruthenium und/oder Iridium sowie eine Elektrolysevorrichtung hieraus. Bei Einsatz dieser Elektrode in der Chlor-Alkali-Elektrolyse kann eine entsprechend ausgestattete Chlor-Alkali-Elektrolyse-Anlage beispielsweise zur Netzstabilisierung von Stromnetzen eingesetzt werden.



WO 2017/174563 A1

- 1 -

Bifunktionelle Elektrode und Elektrolysevorrichtung für die Chlor-Alkali-Elektrolyse

Die Erfindung betrifft eine Elektrode für die Chlor-Alkalielektrolyse, die bedarfsweise entweder Wasserstoff entwickeln oder auch Sauerstoff verbrauchen kann. Bei Einsatz dieser Elektrode in der Chlor-Alkali-Elektrolyse kann die entsprechend ausgerüstete Chlor-Alkali-Elektrolyse-Anlage
5 beispielsweise zur Netzstabilisierung von Stromnetzen eingesetzt werden.

Die Erfindung geht aus von an sich bekannten Sauerstoffverzehrelektroden für die Chloralkali-Elektrolyse.

Mit einer bifunktionellen Kathode kann die Chlor-Alkali-Elektrolyse (CAEL) einen Beitrag zur Netzstabilisierung elektrischer Stromnetze und zum Energiemanagement leisten. In der CAEL wird
10 in modernen Membranelektrolysen eine mit Edelmetalloxid beschichtete wasserstoff-entwickelnde Kathode eingesetzt. Der Energieverbrauch beträgt dabei nach dem Stand der Technik typischerweise ca. 2300 kWh/t Chlor (Cl_2). Beim Betrieb der CAEL mit Sauerstoffverzehrkatoden (SVK) sinkt der Energieverbrauch auf ca. 1550 kWh/t Cl_2 . Die große Differenz im Energieverbrauch kann beim Energiemanagement zur Netzstabilisierung eingesetzt werden. So wird im Falle von
15 Überschuss an elektrischer Energie im Stromnetz die Elektrolyse im Wasserstoff-produzierenden Modus durchgeführt, bei fehlendem Energieüberschuss im Sauerstoffreduktions-Modus.

Nachteil anderer bekannter Energiemanagementsysteme z.B. unter Verwendung von Akkumulatoren oder Batterien ist, dass hierfür neue Speichereinrichtungen gebaut werden müssen. Im Falle der bifunktionellen CAEL müssen dagegen nur bestehende Elektrolyse-Anlagen umgerüstet werden. Die
20 Produkte wie Chlor und Natronlauge, die essentielle Rohstoffe für die chemische Industrie sind (weltweit ca. 85 Mio.t/a, Deutschland ca. 5 Mio. t/a) werden weiterhin erzeugt - eine Speicherung von Natronlauge und Chlor ist somit nicht notwendig. Das dritte Produkt der CAEL ist der Wasserstoff, der je nach Betriebsweise erzeugt wird (Standard-Betriebsweise) oder nicht erzeugt wird (bei Einsatz von Sauerstoffverzehrkatoden). Grundsätzlich wird der Wasserstoff aus der
25 CAEL verwertet, ein Teil wird für chemische Synthesen eingesetzt, ein anderer Teil thermisch verwertet, d.h. im Kraftwerk zur Stromerzeugung verbrannt. Die chemische Industrie hat einen immensen Bedarf an Wasserstoff, der im Wesentlichen aus Reforming-Prozessen bezogen wird. Der Anteil des Wasserstoffs aus der CAEL beträgt dagegen nur 2% des von der chemischen Industrie hergestellten bzw. benötigten Wasserstoffs (<http://www.hydrogeit.de/wasserstoff.htm>).
30 Somit kann die vergleichsweise geringere Menge Wasserstoff, die im Rahmen der Netzstabilisierung durch einen bifunktionellen Elektrolyseprozess betroffen ist, wahlweise entweder problemlos gespeichert oder durch die bestehenden Wasserstoff-Herstellprozesse ersetzt werden.

Aufgabe war es, eine Elektrode bereitzustellen, mit der im Fall des Energieüberschusses die Chlor-Alkali-Elektrolyse (CAEL) mit hohem Energieverbrauch betrieben werden kann, d.h. die

Elektrolyse produziert Chlor (Cl_2), Natronlauge (NaOH) und Wasserstoff (H_2). Im Falle von Energieknappheit soll die CAEL im Sauerstoff-Verbrauchsmodus (SVK-Modus) betrieben werden, wobei der Energieverbrauch um ca. 30% niedriger ist. Die für die chemische Produktion notwendigen Stoffe Chlor und Natronlauge stehen dabei immer zur Verfügung. Der Wasserstoff hat, wie schon erwähnt, für die chemische Industrie nur eine untergeordnete Rolle, da dieser überwiegend aus Reformern hergestellt wird. Durch den Einsatz von bifunktionellen Elektroden können die bestehenden CAEL, die auf Membrantechnologie basieren einfach umgerüstet werden. Somit stehen für die Bundesrepublik Deutschland bei der Produktionskapazität von 5 Mio. t Chlor (11,5 Mio MWh) ca. 30%, d.h. 3,45 Mio. MWh Regelleistung zur Verfügung. Gemessen am Deutschen Stromverbrauch von ca. 550 TWh sind dies ca. 0,6%.

Zur Durchführung der bifunktionellen Elektrolyse ist außer der bifunktionellen Elektrode auch die Bereitstellung einer entsprechend modifizierten Elektrolysezelle notwendig. Diese basiert auf der Standard-Elektrolysezellen-Technologie der CAEL.

In der WO 2015082319 wird der Betrieb einer Zelle beschrieben, die eine nicht näher beschriebene Elektrode aufweist, bei der eine Möglichkeit besteht, den Gasraum hinter der wasserstoffentwickelnden Elektrode zu spülen. Die Wirksamkeit der Anordnung wird nicht demonstriert.

In der WO 2015091422 wird beschrieben, dass in einer Elektrolysezelle zwei separat voneinander arbeitende Kathoden eingesetzt werden. Eine Elektrode hat direkten Kontakt mit der Membran, die Sauerstoffverzehrkathode ist dann durch einen Elektrolytspalt von der wasserstoffentwickelnden Elektrode beabstandet. Der Spalt kann mit Inertgas gespült werden. Nachteil dieses Verfahrens ist, dass in einer Elektrolysezelle zwei Elektroden eingebaut werden müssen, welches die Wirtschaftlichkeit stark beeinträchtigt. Weiterhin sind Elektroden, die direkten Kontakt mit der Membran haben nachteilig, da diese aufwändig kontaktiert werden müssen. Ferner ist der Wartungsaufwand für ein solches System vergleichsweise hoch

Gegenstand der Erfindung ist eine bifunktionelle Elektrode zum Betrieb als Kathode in einer Chlor-Alkali-Elektrolyse, bei der an der Kathode wahlweise Wasserstoff erzeugt oder wenn Sauerstoff der Kathode zugeführt wird, dieser an der Kathode verbraucht wird, aufweisend mindestens einen flächigen, elektrisch leitfähigen Träger und eine auf dem Träger aufgebrachte Gasdiffusionsschicht und Elektrokatalysator auf Basis von Silber und/oder Silberoxid (Silberkatalysator), dadurch gekennzeichnet, dass als zusätzlicher Elektrokatalysator ein Rutheniumkatalysator auf Basis von Ruthenium und/oder Rutheniumoxid und/oder ein Iridiumkatalysator auf Basis von Iridium und/oder Iridiumoxid, bevorzugt Rutheniumkatalysator vorgesehen ist, wobei der Träger eine katalytische Beschichtung mit zusätzlichem Elektrokatalysator aufweist und/oder der zusätzliche Elektrokatalysator in Mischung mit dem Silberkatalysator vorliegt.

Eine bifunktionelle Elektrode für die CAEL der vorgenannten Art ist bisher nicht bekannt. Bekannt sind die dimensionsstabilen Elektroden zur Wasserstoff-Entwicklung wie in der WO 2014/082843 A1 beschrieben. Hierbei wird an der Kathode Wasser elektrochemisch zu Wasserstoff und Hydroxid-Ionen reduziert. Dabei wird eine Elektrode eingesetzt, die z.B. aus Nickel besteht und mit einer Beschichtung ausgerüstet ist, die auf Platin oder auf anderen Edelmetallen bzw. Edelmetalloxiden basiert. Diese Elektroden zeichnen sich durch eine besonders geringe Überspannung für die Wasserstoffentwicklung aus.

Bei der Elektrolyse wird während der Außerbetriebnahme in technischen Anlagen eine Umkehrpolarisation an den Elektroden beobachtet. Hierdurch können die Beschichtungen der bekannten wasserstoffproduzierenden Elektroden geschädigt werden. Die in technischen Elektrolysen eingesetzten Elektroden müssen gegen diese Umkehrpolarisation weitgehend stabil sein, um eine ausreichende Standzeit der Elektrode zu ermöglichen. Dafür wurden spezielle Beschichtungen entwickelt. Diese optimierte Beschichtung weist mindestens drei unterschiedliche Schichten auf. Die unterste Lage enthält Platin und steht im direkten Kontakt mit dem Nickel-Träger. Die mittlere Lage enthält eine Mischung aus Edelmetalloxiden (mind. 60 Gew.% Rhodium). Der äußere, direkt mit dem Elektrolyt in Kontakt stehende Schicht basiert auf Rutheniumoxid. Kathoden, deren Beschichtung auf diese Weise aufgebaut ist, zeigen eine wesentlich höhere Stabilität gegen die Umkehrpolarisation als Elektroden deren Beschichtung aus nur einer einzelnen katalytisch wirkenden Schicht besteht.

Solche bekannten Elektroden eignen sich nicht als Gasdiffusionselektrode und sind damit nicht als bifunktionelle Elektrode einsetzbar. Solche Elektroden stellen aber grundsätzliche Maßstäbe für die Wirksamkeit von Wasserstoff produzierenden Elektroden.

Elektroden, die Sauerstoff verbrauchen, d.h. Sauerstoff mit Wasser zu Hydroxid-Ionen umsetzen, sind ebenfalls grundsätzlich bekannt. So beschreibt die DE102005023615A1 eine Elektrode für die Sauerstoffreduktion zu Hydroxid-Ionen, die auf einer verpressten Pulvermischung aus Silberoxid, PTFE und Silber basiert.

Elektroden dieser Art eignen sich zwar gut als Gasdiffusionselektrode zur Sauerstoff-Reduktion. Diese Elektroden zeigen dagegen keine gute Leistungsfähigkeit bei der Wasserstoffentwicklung und können damit wirtschaftlich im Wasserstoffentwicklungsmodus nicht betrieben werden.

Mit der erfindungsgemäßen bifunktionellen Elektrode ist es nun möglich die vorgenannten Aufgaben der Erfindung zu lösen.

Die erfindungsgemäße bifunktionelle Elektrode besteht unter anderem aus einem Trägerelement, z.B. einem Nickel-Gewebe. Auf diesen Träger wird die den Sauerstoff reduzierenden Katalysator

enthaltende Gasdiffusionsschicht aufgebracht. Dies kann durch im Prinzip bekannte Trocken- oder Nassherstellungsverfahren erfolgen (siehe z.B. DE102005023615A1).

In einer bevorzugten Ausführung der Elektrode besteht die Gasdiffusionsschicht mindestens aus einer Mischung aus Fluorpolymer und Silberkatalysator und Rutheniumkatalysator.

- 5 Vorteilhafterweise liegt die katalytische Beschichtung des Trägers mit Ruthenium- und/oder gegebenenfalls Iridiumkatalysator in einer Menge von 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Gehalt an Silberkatalysator, Rutheniumkatalysator und/oder gegebenenfalls Iridiumkatalysator und Fluorpolymer vor.

- 10 In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung ist die neue Elektrode dadurch gebildet, dass eine Mischung aus Fluorpolymer und Silberkatalysator und gegebenenfalls Rutheniumkatalysator in Pulverform auf dem elektrisch leitfähigen Träger aufgebracht und verdichtet ist.

- 15 Eine besonders bevorzugte Ausführung der neuen bifunktionellen Elektrode ist dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Fluorpolymer in der Elektrode, insbesondere PTFE als Fluorpolymer, 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 13 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 12 Gew.-% Fluorpolymer und 99 - 85 Gew.-%, bevorzugt 98 - 87 Gew.-%, besonders bevorzugt 97 bis 88 Gew.-% Silberkatalysator bezogen auf die Summe der Gehalte von Fluorpolymer und Silberkatalysator beträgt.

Das Gewichtsverhältnis von Rutheniumkatalysator und gegebenenfalls Iridiumkatalysator zum Silberkatalysator beträgt in einer bevorzugten Ausführung der neuen Elektrode von 0,05 zu 100 bis 3 zu 100, insbesondere von 0,06 zu 100 bis 0,9 zu 100.

- 20 Als besonders vorteilhaft hat sich eine bifunktionelle Elektrode erwiesen, welche eine Dicke von 0,2 bis 3 mm, bevorzugt 0,2 bis 2 mm, besonders bevorzugt 0,2 bis 1 mm aufweist.

Vorteilhaft hat sich auch eine neue bifunktionelle Elektrode erwiesen, bei der die Flächenbeladung mit Rutheniumkatalysator, gerechnet als Rutheniummetall 1 bis 55g/m² beträgt.

- 25 Als Sauerstoffreduktionskatalysatoren werden Silber-basierte Katalysatoren wie Silberoxid, insbesondere Silber-I-oxid, Silber-Metallpulver oder deren Mischungen eingesetzt. Des Weiteren kann bei der Herstellung des Silberkatalysators eine Ruthenium und/oder Iridiumverbindung zugegeben werden, z.B. als Chlorid oder dispergiertes Oxid. Somit können Mischkatalysatoren aus beispielsweise Silberoxid mit Rutheniumoxid oder Silber mit Rutheniumoxid hergestellt werden.

- 30 Der elektrisch leitende Träger der neuen bifunktionellen Elektrode ist insbesondere als Netz, Vlies, Schaum, Gewebe, Geflecht oder Streckmetall ausgebildet und besonders bevorzugt als Gewebe ausgebildet.

Besonders bevorzugtes Material für den elektrisch leitenden Träger in der neuen bifunktionellen Elektrode sind Kohlenstofffasern, Nickel oder Silber, bevorzugt wird Nickel als Material eingesetzt.

5 In einer ausgewählten Variante der Erfindung weist die bifunktionelle Elektrode einen Silberkatalysator auf, der aus Silber, Silberoxid oder einer Mischung aus Silber und Silberoxid besteht, wobei das Silberoxid bevorzugt Silber (I) oxid ist. Ganz besonders bevorzugt besteht der Silberkatalysator aus Silber.

10 In der neuen bifunktionellen Elektrode kann die Gasdiffusionsschicht einseitig oder zweiseitig auf den Außenflächen des Trägers aufgebracht sein, bevorzugt ist die Gasdiffusionsschicht einseitig auf dem Träger aufgebracht.

Für den Betrieb einer Sauerstoffverzehrkathode wird ein spezieller Aufbau der Elektrolysezelle bevorzugt. Hier können Elektrolysezellen wie in der EP 717130 B1, DE 10108452 C2, DE 3420483 A1, DE 10333853 A1, EP 1882758 B1, WO 2007080193 A2 oder WO 2003042430 beschrieben, nach Modifikation eingesetzt werden. Vom Grundsatz können diese Zellen eingesetzt
15 werden, müssen jedoch so modifiziert werden, dass beispielsweise zusätzlich eine geeignete Spülvorrichtung des kathodischen Gasraumes zur Entfernung von Wasserstoff vor dem Weiterbetrieb im Sauerstoffverzehrmodus und eine Vorrichtung zur Ableitung des gebildeten Wasserstoffes installiert wird.

20 Nach Installation einer geeigneten Spülvorrichtung im Kathodenraum und einer Ableitvorrichtung für den gebildeten Wasserstoff kann beispielsweise der Zellaufbau wie in der WO 2003042430 A2 beschrieben benutzt werden, um die erfindungsgemäße bifunktionelle Elektrode zu betreiben, jedoch können auch andere Zellkonstruktionen, nach entsprechender Modifikation, zum Betrieb der bifunktionellen Elektrode eingesetzt werden.

25 Gegenstand der Erfindung ist folglich auch eine neue Elektrolysevorrichtung zum bifunktionellen Betrieb einer Chlor-Alkali-Elektrolyse mit einer Kathode an der wahlweise Wasserstoff erzeugt oder in einer Gasdiffusionsschicht der Kathode Sauerstoff verbraucht wird, mindestens umfassend eine Elektrolysezelle zur Chlor-Alkali-Elektrolyse mit einer Anodenhalbzelle, einer Kathodenhalbzelle und einer die Anodenhalbzelle und die Kathodenhalbzelle voneinander trennenden Kationenaustauschermembran, eine in der Anodenhalbzelle angeordnete Anode zur Entwicklung von Chlor,
30 eine in der Kathodenhalbzelle angeordnete Kathode und eine Zuleitung zur wahlweisen Zufuhr eines Sauerstoff enthaltenden Gases in einen Gasraum der Kathodenhalbzelle, sowie Zu- und Ableitungen für die Edukt- und Produktströme, dadurch gekennzeichnet, dass als Kathode die oben beschriebene erfindungsgemäße bifunktionelle Elektrode vorgesehen ist.

In einer bevorzugten Variante der vorgenannten neuen Elektrolysevorrichtung weist diese mindestens eine Zuleitung zum Spülen des Gasraums der Kathodenhalbzelle mit Inertgas auf. Hiermit kann die für den Betrieb gefährliche Vermischung von Wasserstoff aus dem wasserstoffproduzierenden Modus mit Sauerstoff aus dem sauerstoffverzehrenden Modus verhindert werden.

- 5 Die erfindungsgemäße Elektrode erlaubt einen Betrieb des Elektrolyseurs in beiden vorgenannten Betriebsmodi mit hoher Wirksamkeit. Das heißt, dass der Elektrolyseur im Sauerstoffreduktionsmodus (Oxygen Reduction Reaction = ORR) und im Wasserstoffentwicklungsmodus (Hydrogen Evolution Reaction = HER) betrieben werden kann. Nachfolgend soll der Sauerstoffreduktionsmodus ORR-Modus genannt werden, der Wasserstoffentwicklungsmodus HER-Modus. Im ORR-
- 10 Modus wird an der Kathode Sauerstoff und Wasser zu Hydroxid-Ionen umgesetzt. Im HER Modus reagiert an der Kathode Wasser zu Hydroxid-Ionen und Wasserstoff.

- Im Falle, dass in der Elektrolysezelle zwischen Ionenaustauschermembran und der bifunktionellen Elektrode ein Elektrolytspalt vorliegt, ist es vorteilhaft, wenn der erzeugte Wasserstoff nicht in den Spalt zwischen Ionenaustauschermembran und bifunktionelle Elektrode gelangt, da hierdurch die
- 15 Gasblasen die Oberfläche der bifunktionellen Elektrode oder der Ionenaustauschermembran elektrisch abblenden würden und hierdurch einen Anstieg der Zellspannung verursachen würde, welches zu Schäden an der Ionenaustauschermembran führen kann und die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses negativ beeinflusst.

- Gegenstand der Erfindung ist auch ein bifunktionelles Verfahren zur Chlor-Alkali-Elektrolyse, wobei wahlweise bei niedrigem Angebot von elektrischem Strom aus dem an die Elektrolysezelle
- 20 angebundenen Stromnetz der Kathode Sauerstoff enthaltendes Gas zum Gasraum der Kathodenhalbzelle zugeführt wird und bei einer ersten Zellspannung an der Kathode Sauerstoff reduziert wird oder bei einem hohen Angebot von elektrischem Strom aus dem an die Elektrolysezelle angebundenen Stromnetz der Kathode kein Sauerstoff enthaltendes Gas zugeführt wird und bei
- 25 einer zweiten Zellspannung, die höher als die erste Zellspannung ist, an der Kathode Wasserstoff erzeugt wird, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolysevorrichtung eine oben beschriebene erfindungsgemäße Elektrolysevorrichtung mit der neuen bifunktionellen Elektrode als Kathode verwendet wird.

- Die erfindungsgemäße bifunktionelle Elektrode kann bevorzugt so betrieben werden, dass mit
- 30 leicht erhöhtem Druck auf der zur Flüssigkeit gerichteten Seite der Elektrode, der erzeugte Wasserstoff nicht in den Spalt zwischen Elektrode und Membran abgegeben wird, sondern über der der Gasseite zugewandten Seite der bifunktionellen Elektrode abgegeben wird. Somit wird verhindert, dass sich Wasserstoff-Gasblasen im Spalt akkumulieren und den Elektrolyseprozess stören.

Die Richtung, in welche der Wasserstoff abgegeben wird, kann sowohl durch die Elektrodeneigenschaften an sich, als auch durch den Betrieb mit höherem Druck auf der Seite der Lauge im Verhältnis zum Gasdruck auf der Gasseite erreicht werden.

5 Unter dem Begriff Lauge wird hier und im folgenden Alkalilauge verstanden, bevorzugt Natronlauge oder Kalilauge, besonders bevorzugt Natronlauge.

Vorteilhaft ist der Betrieb der bifunktionellen Elektrode in einer bevorzugten Ausführung des neuen Elektrolyseverfahrens bei einem Differenzdruck zwischen dem Druck auf der Seite der Lauge zu dem Gasdruck auf der anderen Seite der Elektrode von größer als 0,1 mbar jedoch kleiner als 100 mbar. Hierbei ist der absolute Druck auf der Seite der Lauge grundsätzlich abhängig von 1.
10 der Bauhöhe der Elektrode, 2. von der Dichte der Lauge und 3. von dem Gasdruck oberhalb der Lauge. Wird der Druck auf der Seite der Lauge angegeben, so bezieht sich dieser auf den Druck der Lauge am tiefsten Punkt der Elektrode in der Zelle, auf eine Lauge mit einer Konzentration von 32 Gew.-% oder der jeweils speziell angegebenen Konzentration und Zuletzt auf den atmosphärischen Gasdruck oberhalb des Lauge-Flüssigkeitsspiegels. Da der Druck auf der Seite des Gases
15 unabhängig von der Bauhöhe ist, wird dieser als über die Bauhöhe gesehen konstant angenommen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der neuen Elektrolysevorrichtung zur Chlor-Alkali-Elektrolyse verbunden mit einer flexiblen Nutzung von elektrischem Strom zur wahlweisen Speicherung von elektrischer Energie als Wasserstoff. Gemäß dem Stand der Technik kann Wasserstoff regenerativ nur durch Wasser-Elektrolyse mittels regenerativ erzeugtem Strom
20 hergestellt werden. Hierbei entsteht an der Anode das Koppelprodukt Sauerstoff, welches vielfach keine wirtschaftliche Verwendung findet und an die Atmosphäre abgegeben werden muss. Weiterhin müssen, um die regenerativ erzeugte Energie nutzen zu können, gesonderte Anlage für die Wasserelektrolyse gebaut werden, welches einen hohen Investitionsaufwand bedeutet. Weiterhin können diese Anlagen nur mit einer vergleichsweise geringen Gesamtauslastung
25 betrieben werden, d.h. immer nur dann, wenn ausreichend regenerative Energie zur Verfügung steht. Hierdurch ist der Verschleiß in diesen Anlagen sehr hoch, wodurch die wirtschaftliche Nutzung beeinträchtigt, d.h. der damit der erzeugte Wasserstoff extrem teuer wird. Vorteil der neuen bifunktionellen Elektrolyse ist demgegenüber, dass die Wasserstofferzeugung in bereits bestehenden Anlagen durchgeführt werden kann, die nur geringfügig geändert werden müssen und
30 die ganzjährig unter Volllast betrieben werden, da die Produkte Chlor und Natronlauge auch ganzjährig benötigt werden. Das Wasserstoffmanagement kann dabei in einer vielfach bereits bestehenden Infrastruktur erfolgen. Betrachtet man in Deutschland z.B. das Bundesland Nordrhein-Westfalen, so existiert hier bereits ein Wasserstoffgasverbundsystem, das als Speicher für Wasserstoff eingesetzt werden kann, d.h. dass hier keine weiteren Investitionen in Infrastrukturen zur
35 Wasserstoffspeicherung erfolgen müssen.

Beschreibung des Zellaufbaues und Messmethode:

Die Charakterisierung der Elektroden aus den nachfolgenden Beispielen erfolgte in einer handelsüblichen Halbzelle (*FlexCell*, Fa. GASKATEL) mit einer 3-Elektrodenanordnung. Die Gegenelektrode bestand aus Platin. Als Referenzelektrode wurde eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE, HydroFlex, Fa. GASKATEL) verwendet. Die dritte Elektrode war die jeweils zu charakterisierende Elektrode, die Testelektrode.

Die leitfähige Verbindung der RHE zur Testelektrode, zur Messung des Potentials an der Oberfläche der Testelektrode, wurde über eine Haber-Luggin-Kapillare sichergestellt. Der Abstand der Haber-Luggin-kapillare, also ihrer Öffnung zur Elektrodenoberfläche, ist über das Zelldesign der Halbzelle definiert. Die Temperatur in der Zelle wurde über einen Elektrolytkreislauf mit Wärmetauscher eingestellt.

Im Sauerstoffreduktions-Modus (ORR-Modus) wurde der Gasraum auf der Rückseite der Testelektrode mit einem Überschuss an Sauerstoff durchspült, wobei ein Gasdruck von 0,5 – 5 mbar eingestellt wurde. Dies wurde dadurch erreicht, dass das Gas aus dem Gasraum durch eine Tauchung mit Wasser geleitet wurde.

Im Wasserstoffentwicklungs-Modus (HER-Modus) wurde der Gasraum hinter der Testelektrode mit Stickstoff gespült. Der Gasdruck des Stickstoffs betrug hier ebenfalls 0,5 – 5mbar. Des Weiteren wurde die Gasphase des Elektrolytraums, zur Verhinderung einer Knallgasreaktion, während des HER-Modus mit Stickstoff gespült.

In beiden Betriebsmodi betrug die projizierte aktive Fläche $3,14 \text{ cm}^2$ und die Konzentration der Natronlauge 32 Gew.-%. Im ORR-Modus betrug die Temperatur der Natronlauge 80°C und die Stromdichte bei der Messung $4 \text{ kA} / \text{m}^2$. Aufgrund der Störeinflüsse der Wasserstoffgasblasen auf die Potenzialmessung wurde die Elektrode im HER-Modus bei einer Natronlauge-Temperatur von ca. 63°C und einer Stromdichte von $1,5 \text{ kA/m}^2$ untersucht.

Die Charakterisierung erfolgte im potentiostatischen Betrieb bei der oben genannten Stromdichte durch eine elektrochemische Impedanzspektroskopie mit einem Potentiostaten des Typs IM6 der Firma Zahner nach dem CPE-Model (constant phase element). Das gemessene Potenzial wird mit dem jeweils geflossenen Strom und mit dem gemessenen so genannten R3-Widerstand, der die Widerstände wie den des Elektrolyten, den der Testelektrode und den der Verbindungskabel enthält, korrigiert. Dieses korrigierte Potential diente als Vergleichsgröße.

Für die Beschichtungsversuche des Nickel-Gewebes mit Ruthenium- oder Iridiumoxid, wurde ein Nickel-Gewebe eingesetzt welches eine Drahtdicke von 0,14 mm und eine Maschenweite von 0,5 mm aufwies. Die Beschichtung erfolgte in 5 bis 10 Beschichtungszyklen. Dabei wurde eine ca.

15 Gew.-% ige Lösung von RuCl_3 eingesetzt, welche in n-Butanol (76,7 Gew.-%) und Salzsäure (8,1 Gew.-%) gelöst war. Der Rutheniumanteil betrug in reiner RuCl_3 -Coating-Lösung 6,1 Gew.-%. Nach jedem Auftrag erfolgten eine Trocknung bei 353K und ein Sinterungsvorgang bei 743K für jeweils 10 Minuten. Nach dem letzten Beschichtungsvorgang wurde das Gewebe abschließend bei 793K für 60 Minuten gesintert.

Die aufgetragenen Mengen wurden aufgrund der Gewichtszunahme des Nickel-Gewebes durch Auswiegen vor und nach dem Beschichtungsprozess ermittelt. Die Auftragsmenge wurde auf die geometrische Gewebe-Fläche bezogen.

Um die neue Elektrode in einem Elektrolyseur effizient zu betreiben, sollte bevorzugt vermieden werden, dass im ORR-Modus Sauerstoff in den Elektrolyten eindringt oder dass Elektrolyt in den Gasraum eindringt. Im HER-Modus, darf dagegen der erzeugte Wasserstoff nicht in den Elektrolyten eindringen. Gelangt Gas in den Elektrolyten, so werden aktive Zentren der Elektrode als auch Bereiche der Membran mit Gasblasen abgeblendet. Folge dieser Abblendung ist, dass diese Bereiche elektrochemisch inaktiv werden und somit die lokale Stromdichte steigt, deren Folge eine Zellspannungserhöhung ist, welche die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens stark beeinträchtigt. Eine Abblendung der Membran mit Gasblasen kann auch zur Schädigung der Membran und damit zu einem vorzeitigem Austausch der Membrane führen, welches wirtschaftlich Nachteile hat.

Die erfindungsgemäße Elektrode weist Eigenschaften auf, die es erlauben im ORR-Modus keine schädigenden Gasmengen in den Elektrolyten eindringen zu lassen und im HER-Modus, die Drainage des Wasserstoffes in den Gasraum der Zelle zu ermöglichen. Dies kann durch einfache und geringe Druckdifferenzeinstellung erfolgen.

Die neue Elektrode und deren Betrieb soll in nachfolgenden Ausführungsbeispielen beispielhaft näher beschrieben werden.

Beispiele**Beispiel 1 - Betrieb einer erfindungsgemäßen Elektrode**

Für die Versuche wurde eine 3-Kammer Laborzelle mit einer Ionenaustauschermembran und Elektrodenfläche von 100 cm² eingesetzt. Die erste Kammer bestand aus der Anodenkammer, die mit einer Natriumchlorid-Lösung beschickt wurde, wobei die Beschickungsmenge so gewählt wurde, dass die ablaufende Konzentration an NaCl ca. 210 g/L und die Temperatur ca. 85°C betrug. Die eingesetzte Anode bestand aus einem Streckmetall, welches mit einem handelsüblichen Rutheniumoxid-basierten Anoden-Coating zur Chlor-Entwicklung der Fa. DENORA ausgerüstet war. Als Membran wurde ein Nafion N982 eingesetzt. Die zweite Kammer war definiert über den Abstand von Membran zur bifunktionellen Elektrode von 3 mm, wobei diese zweite Kammer so mit Natronlauge durchströmt wurde, dass die Temperatur der aus der Kammer austretenden Natronlauge 85°C und die Konzentration 31,5 Gew.-% betrug. Die dritte Kammer dient der Gaszu- und -abfuhr. Im Falle des Betriebes der bifunktionellen Elektrode im ORR-Modus wurde O₂ in die Kammer eingeleitet.

Im Falle des HER-Modus entwich auf der Seite der der bifunktionellen Elektrode, die dem Gasraum zugewandt war, bei ausreichend gewähltem Druckniveau und Differenzdruck, der Wasserstoff und gelangte nicht in die zweite Kammer.

Die erfindungsgemäße Elektrode wurde bei verschiedenen Druckdifferenzen betrieben. Als Druckdifferenz wird dabei die Differenz angegeben, die sich aus dem Druck auf der zur Flüssigkeit gerichteten Seite der Elektrode und dem Druck auf der zur Gasseite gerichteten Seite der Elektrode ergibt. Die Wasserstoff-Menge, die der zweiten Kammer entnommen werden konnte, betrug dabei jeweils wie folgt angegeben:

Flüssigkeitsdruck [mbar]	Gasdruck [mbar]	Differenzdruck [mbar]	H ₂ -Menge aus 2. Kammer als %-Anteil der gesamten gebildeten H ₂ -Menge [%]
28	0	28	0,8
28	30	- 2	7,9
28	59	- 31	33,2
28	70	- 42	43,9

Flüssigkeitsdruck [mbar]	Gasdruck [mbar]	Differenzdruck [mbar]	H ₂ -Menge aus 2. Kammer als %-Anteil der gesamten gebildeten H ₂ -Menge [%]
46	0	46	0,0
46	30	16	0,0
46	59	- 13	23,1
46	70	- 24	30,9

Bei einem Laugedruck von 46 mbar und bis zu einem Gasdruck von 30mbar wird der gesamte Wasserstoff über die dritte Kammer abgeführt. Bei einem niedrigeren Laugedruck gelingt dies nicht, trotz gleichem Differenzdruck.

Beispiel 2 - Vergleichsbeispiel - HER-Modus - (Stand der Technik)

Wie oben unter „Beschreibung des Zellaufbaues und Messmethode“ beschrieben wird ein RuO₂ beschichtetes Nickel-Gewebe hergestellt und eingesetzt. Dieses wird als Referenz für den HER-Modus verwendet werden. Ein 7 cm x 3 cm großes Nickel-Gewebe (Drahtdicke: 0,15 mm; Maschenweite: 0,5 mm) wurde mit RuO₂ beschichtet. Die Auftragsmenge an RuO₂ betrug 8,2 g/m² (wobei die Fläche in m² die geometrisch projizierte Fläche ist, die sich als Fläche ergibt, wenn das Produkt aus Elektrodenlänge und -breite errechnet, wobei die Fläche der entspricht, die der Anode gegenübersteht). Diese Kathode wurde nach dem oben beschriebenen Prinzip in einer Halbzelle untersucht, siehe Abschnitt „Beschreibung des Zellaufbaues und Messmethode“. Das um den R3-Widerstand korrigierte Potential für den HER-Modus betrug -169 mV vs. RHE (gemessen bei 1,5 kA/m², Natronlauge-Temperatur: 63°C, NaOH Konz.: 32 Gew.-%). Diese Art von Elektrode kann grundsätzlich nicht im ORR-Modus betrieben werden.

Beispiel 3 - Vergleichsbeispiel - ORR-Modus (Stand der Technik)

Für die ORR mit Sauerstoffverzehrkathode (SVK) wurde eine SVK gemäß des Beispiels der DE 10 2005 023 615 A1 hergestellt und wie oben beschrieben charakterisiert. Das um den R3-Widerstand korrigierte Potential für den ORR-Modus betrug +740 mV vs. RHE (4,0 kA/m², Natronlauge-Temperatur: 80°C, NaOH Konz.: 32 Gew.-%).

Beispiel 4 - Vergleichsbeispiel: SVK gemäß dem Stand der Technik (aus Beispiel 3) betrieben im HER-Modus (Wasserstoff- Entwicklungsmodus)

Da eine bifunktionelle Elektrode noch nicht beschrieben wurde und eine Wasserstoff-entwickelnde Elektrode nicht im Sauerstoffreduktionsmodus betrieben werden kann, wurde die gemäß dem Bei-

spiel aus dem Stand der Technik gemäß DE 10 2005 023 615 A1 bekannte SVK im Wasserstoff-Entwicklungsmodus betrieben.

Hierzu wurde die Elektrode wie in Beispiel 2 im HER-Modus betrieben charakterisiert. Das um den R3-Widerstand korrigierte Potential für den HER-Modus betrug -413 mV vs. RHE (1,5 kA/m²,
5 Natronlaugetemperatur: 63°C, NaOH: 32 Gew.-%).

Die Wasserstoffentwicklung erfolgt bei einem um 244 mV schlechteren Potenzial im Vergleich zu der aus dem Stand der Technik bekannten Wasserstoffentwicklungselektrode (Beispiel 2).

Beispiel 5 - Erfindungsgemäße bifunktionelle Kathode - Einsatz eines RuO₂ beschichteten Ni-Gewebes als Träger und Stromverteiler in der Gasdiffusionsschicht

10 Für die erfindungsgemäße bifunktionelle Kathode wurde der Träger der Elektrode aus Beispiel 3 durch ein RuO₂ beschichtetes Ni-Gewebe ersetzt. Das Gewebe wurde wie in Beispiel 2 hergestellt. Dieser Träger wurde als Träger für die Gasdiffusionsschicht analog zum Beispiel der DE 10 2005 023 615 A1 beschrieben eingesetzt. Diese Elektrode wurde in die Halbzelle eingebaut und, wie oben beschrieben, charakterisiert.

15 Das um den R3-Widerstand korrigierte Potential für den ORR-Modus beträgt +785 mV vs. RHE (4,0 kA/m², Natronlaugetemperatur: 80°C, NaOH: 32 Gew.-%).

Damit ist das Potenzial für die ORR um 45mV besser als das der gemäß dem Stand der Technik aus der DE 10 2005 023 615 A1 bekannten SVK.

20 Das um den R3-Widerstand korrigierte Potential für den HER-Modus betrug -277 mV vs. RHE (1,5 kA/m², Natronlaugetemperatur: 63°C, NaOH: 32 Gew.-%).

Damit ist die Elektrode um lediglich 108 mV schlechter als die für die Wasserstoffentwicklung (HER-Modus) optimierte Elektrode aus dem Stand der Technik gemäß Beispiel 2 und gleichzeitig besser im Betrieb des ORR-Modus.

25 **Beispiel 6 - Bifunktionelle Elektrode (erfindungsgemäß): Silberoxid (Ag₂O) basierte Gasdiffusionsschicht mit 1 Gew.% RuO₂ Pulver Zusatz**

Für diese Elektrode wurde eine Elektrode analog des Beispiels der DE 10 2005 023 615 A1 gefertigt. Die Zusammensetzung der Katalysator-Mischung war jedoch abweichend wie folgt: 5 Gew.% PTFE, 7 Gew.% Ag, 87 Gew.% Ag₂O und 1 Gew.% RuO₂ (ACROS: 99,5 % Anhydrid). Das Potenzial der bifunktionalen Elektrode für die HER war mit -109 mV vs RHE um 60mV besser als
30 das der Standard Elektrode (RuO₂) für die Wasserstoffentwicklung.

Das Potenzial der bifunktionalen Elektrode war im ORR-Modus 794mV vs. RHE um 54 mV besser als die aus dem Stand der Technik bekannte SVK (siehe Beispiel 3) im ORR-Modus.

Beispiel 7 - Bifunktionelle Elektrode mit 3 Gew.% RuO₂ Pulver Zusatz (erfindungsgemäß)

5 Für diese Elektrode wurde eine Elektrode nach DE 10 2005 023 615 A1gefertigt. Die Zusammensetzung der Katalysator-Mischung war jedoch wie folgt: 5 Gew.% PTFE, 7 Gew.% Ag, 85 Gew.% Ag₂O und 3 Gew.% RuO₂ (ACROS: 99,5 % Anhydrid).

Das Potenzial der bifunktionellen Elektrode für die HER war mit -146 mV vs RHE um 37mV geringfügig schlechter als das der Elektrode mit 1 Gew.% RuO₂ Pulver.

10 Das Potenzial der bifunktionellen Elektrode ist im ORR Betrieb war mit 702mV vs. RHE geringfügig um 92 mV schlechter als das der Elektrode mit 1 Gew.% RuO₂.

Auch diese Elektrode ist im HER Betrieb vergleichsweise besser als die bekannte wasserstoffentwickelnde Elektrode (Beispiel 2).

15 Mit den erfindungsgemäßen Elektroden wird also ein nicht bekannter Synergismus erreicht in Bezug auf die bifunktionale Anwendung in der Chloralkalielektrolyse unter Wasserstoffproduktionsbedingung und Sauerstoffverzehrbedingung.

Patentansprüche

1. Bifunktionelle Elektrode zum Betrieb als Kathode in einer Chlor-Alkali-Elektrolyse, bei der an der Kathode wahlweise Wasserstoff erzeugt oder wenn Sauerstoff der Kathode zugeführt wird, dieser an der Kathode verbraucht wird, aufweisend mindestens einen flächigen, elektrisch leitfähigen Träger und eine auf dem Träger aufgebrachte Gasdiffusionsschicht und Elektrokatalysator auf Basis von Silber und/oder Silberoxid (Silberkatalysator), dadurch gekennzeichnet, dass als zusätzlicher Elektrokatalysator ein Rutheniumkatalysator auf Basis von Ruthenium und/oder Rutheniumoxid und/oder ein Iridiumkatalysator auf Basis von Iridium und/oder Iridiumoxid, bevorzugt Rutheniumkatalysator vorgesehen ist, wobei der Träger eine katalytische Beschichtung mit zusätzlichem Elektrokatalysator aufweist und/oder der zusätzliche Elektrokatalysator in Mischung mit dem Silberkatalysator vorliegt.

5
2. Elektrode gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasdiffusionsschicht mindestens aus einer Mischung aus Fluorpolymer und Silberkatalysator und gegebenenfalls Rutheniumkatalysator besteht.

10
3. Elektrode gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Beschichtung des Trägers mit Ruthenium- und/oder gegebenenfalls Iridiumkatalysator in einer Menge von 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Gehalt an Silberkatalysator, Rutheniumkatalysator und Fluorpolymer vorhanden ist.

15
4. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung aus Fluorpolymer und Silberkatalysator und gegebenenfalls Rutheniumkatalysator in Pulverform auf dem Träger aufgebracht und verdichtet ist.

20
5. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Fluorpolymer in der Elektrode, insbesondere PTFE als Fluorpolymer, 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 13 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 12 Gew.-% Fluorpolymer und 99 - 85 Gew.-%, bevorzugt 98 - 87 Gew.-%, besonders bevorzugt 97 bis 88 Gew.-% Silberkatalysator bezogen auf die Summe der Gehalte von Fluorpolymer und Silberkatalysator beträgt.

25
6. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrode eine Dicke von 0,2 bis 3 mm, bevorzugt 0,2 bis 2 mm, besonders bevorzugt 0,2 bis 1 mm aufweist.

30
7. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Silberkatalysator aus Silber, Silberoxid oder einer Mischung aus Silber und Silberoxid besteht, wobei

das Silberoxid bevorzugt Silber (I) oxid ist, und der Silberkatalysator bevorzugt aus Silber besteht.

8. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasdiffusionsschicht einseitig oder zweiseitig auf den Außenflächen des Trägers aufgebracht ist, bevorzugt einseitig auf dem Träger aufgebracht ist.
9. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Rutheniumkatalysator und Iridiumkatalysator zum Silberkatalysator von 0,05 zu 100 bis 3 zu 100, insbesondere von 0,06 zu 100 bis 0,9 zu 100 beträgt.
10. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der elektrisch leitende Träger als Netz, Vlies, Schaum, Gewebe, Geflecht oder Streckmetall ausgebildet ist.
11. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der elektrisch leitende Träger aus Kohlenstofffasern, Nickel oder Silber, bevorzugt aus Nickel besteht.
12. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Flächenbeladung an Ruthenium-Katalysator gerechnet als Rutheniummetall 1 bis 55 g/m² beträgt.
13. Elektrolysevorrichtung zum bifunktionellen Betrieb einer Chlor-Alkali-Elektrolyse mit einer Kathode an der wahlweise Wasserstoff erzeugt oder in einer Gasdiffusionsschicht der Kathode Sauerstoff verbraucht wird, mindestens umfassend eine Elektrolysezelle zur Chlor-Alkali-Elektrolyse mit einer Anodenhalbzelle, einer Kathodenhalbzelle und einer die Anodenhalbzelle und die Kathodenhalbzelle voneinander trennenden Kationenaustauschermembran, eine in der Anodenhalbzelle angeordnete Anode zur Entwicklung von Chlor, eine in der Kathodenhalbzelle angeordnete Kathode und eine Zuleitung zur wahlweisen Zufuhr eines Sauerstoff enthaltenden Gases in einen Gasraum der Kathodenhalbzelle, sowie Zu- und Ableitungen für die Edukt- und Produktströme, dadurch gekennzeichnet, dass als Kathode eine Elektrode gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 vorliegt.
14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet dass diese mindestens eine Zuleitung zum Spülen des Gasraums der Kathodenhalbzelle mit Inertgas aufweist.
15. Bifunktionelles Verfahren zur Chlor-Alkali-Membran-Elektrolyse, wobei wahlweise bei niedrigem Angebot von elektrischem Strom aus dem an die Elektrolysevorrichtung angebundenen Stromnetz der Kathode Sauerstoff enthaltendes Gas zum Gasraum der Kathodenhalbzelle zugeführt wird und bei einer ersten Zellspannung an der Kathode Sauerstoff reduziert wird oder bei einem hohen Angebot von elektrischem Strom aus dem an die Elektrolysezelle angebundenen Stromnetz der Kathode kein Sauerstoff enthaltendes Gas zugeführt

wird und bei einer zweiten Zellspannung, die höher als die erste Zellspannung ist, an der Kathode Wasserstoff erzeugt wird, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolysevorrichtung eine Elektrolysevorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 14 verwendet wird.

- 5 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass beim Betrieb der Kathode zur Erzeugung von Wasserstoff der Differenzdruck zwischen dem Gasraum der Kathodenhalbzelle und dem Druck auf der der Alkalilauge zugewandten Seite der Gasdiffusionselektrode so eingestellt wird, dass der an der Kathode gebildete Wasserstoff ausschließlich in den Gasraum der Kathodenhalbzelle abgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/057956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C25B11/04 C25B1/46 C25B9/08 C25B15/08
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/082319 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]; MARKOWZ GEORG [DE]; MOUSSALLEM IMAD [DE]; S) 11 June 2015 (2015-06-11) cited in the application the whole document	1-16
A	WO 2015/091422 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]; MOUSSALLEM IMAD [DE]; MARKOWZ GEORG [DE]) 25 June 2015 (2015-06-25) cited in the application the whole document	1-16
X	US 4 784 730 A (WILLIS PETER M [GB] ET AL) 15 November 1988 (1988-11-15)	1-8, 10-14
A	the whole document	9,15,16
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 June 2017

Date of mailing of the international search report

14/06/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ritter, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/057956

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2006/070874 A1 (NARA MIWAKO [JP] ET AL) 6 April 2006 (2006-04-06) paragraphs [0013], [0017], [0018], [0021], [0025], [0026], [0032] - [0036]; claims 1, 3 -----	1,3,6-14 2,4,5, 15,16
X A	US 2009/194411 A1 (ANTOZZI ANTONIO LORENZO [IT] ET AL) 6 August 2009 (2009-08-06) paragraphs [0007], [0008], [0010]; claims 1,2,8 -----	1,3,6-8, 10-14 2,4,5,9, 15,16
X A	US 2012/199473 A1 (ANTOZZI ANTONIO LORENZO [IT] ET AL) 9 August 2012 (2012-08-09) paragraphs [0003], [0006], [0010]; example 3 -----	1,3,6-8, 10-14 2,4,5,9, 15,16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/057956

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015082319 A1	11-06-2015	CA 2930731 A1 CN 105793473 A EP 3077576 A1 JP 2017502169 A KR 20160094411 A US 2016305030 A1 WO 2015082319 A1	11-06-2015 20-07-2016 12-10-2016 19-01-2017 09-08-2016 20-10-2016 11-06-2015
WO 2015091422 A1	25-06-2015	CA 2932955 A1 CN 105829581 A DE 102013226414 A1 EP 3084040 A1 JP 2017504718 A KR 20160100299 A SG 11201603003T A US 2016312369 A1 WO 2015091422 A1	25-06-2015 03-08-2016 18-06-2015 26-10-2016 09-02-2017 23-08-2016 30-05-2016 27-10-2016 25-06-2015
US 4784730 A	15-11-1988	AU 606604 B2 CA 1311720 C DE 3776458 D1 EP 0256673 A1 ES 2028084 T3 FI 873122 A HK 179895 A JP 2584778 B2 JP S6372897 A NO 872952 A US 4784730 A	14-02-1991 22-12-1992 12-03-1992 24-02-1988 01-07-1992 17-01-1988 01-12-1995 26-02-1997 02-04-1988 18-01-1988 15-11-1988
US 2006070874 A1	06-04-2006	CN 1763252 A EP 1643014 A2 JP 4341838 B2 JP 2006104502 A KR 20060051970 A TW I353394 B US 2006070874 A1	26-04-2006 05-04-2006 14-10-2009 20-04-2006 19-05-2006 01-12-2011 06-04-2006
US 2009194411 A1	06-08-2009	AU 2007306373 A1 BR PI0719830 A2 CA 2665569 A1 CN 101522952 A DK 2084308 T3 EP 2084308 A2 ES 2583989 T3 HK 1136608 A1 HU E028214 T2 IL 197751 A JP 5553605 B2 JP 2010506050 A KR 20090098792 A PL 2084308 T3 PT 2084308 T RU 2009117607 A TW 200817533 A US 2009194411 A1 WO 2008043766 A2 ZA 200902129 B	17-04-2008 04-02-2014 17-04-2008 02-09-2009 22-08-2016 05-08-2009 23-09-2016 16-05-2013 28-12-2016 31-07-2014 16-07-2014 25-02-2010 17-09-2009 30-11-2016 29-07-2016 20-11-2010 16-04-2008 06-08-2009 17-04-2008 28-07-2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/057956

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012199473	A1	09-08-2012	AR 078562 A1 16-11-2011
			AU 2010305403 A1 29-03-2012
			CA 2773677 A1 14-04-2011
			CN 102549197 A 04-07-2012
			DK 2486171 T3 04-11-2013
			EA 201270514 A1 28-09-2012
			EC SP12011780 A 31-07-2012
			EG 26557 A 16-02-2014
			EP 2486171 A1 15-08-2012
			ES 2439319 T3 22-01-2014
			HK 1172377 A1 16-10-2015
			JP 5680655 B2 04-03-2015
			JP 2013507520 A 04-03-2013
			KR 20120093930 A 23-08-2012
			TW 201113398 A 16-04-2011
			US 2012199473 A1 09-08-2012
			WO 2011042484 A1 14-04-2011
			ZA 201201829 B 29-05-2013

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C25B11/04	C25B1/46	C25B9/08 C25B15/08
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C25B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2015/082319 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]; MARKOWZ GEORG [DE]; MOUSSALLEM IMAD [DE]; S) 11. Juni 2015 (2015-06-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-16
A	WO 2015/091422 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]; MOUSSALLEM IMAD [DE]; MARKOWZ GEORG [DE]) 25. Juni 2015 (2015-06-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-16
X	US 4 784 730 A (WILLIS PETER M [GB] ET AL) 15. November 1988 (1988-11-15)	1-8, 10-14
A	das ganze Dokument	9,15,16
----- -/-		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. Juni 2017		14/06/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Ritter, Thomas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/070874 A1 (NARA MIWAKO [JP] ET AL) 6. April 2006 (2006-04-06)	1,3,6-14
A	Absätze [0013], [0017], [0018], [0021], [0025], [0026], [0032] - [0036]; Ansprüche 1, 3 -----	2,4,5, 15,16
X	US 2009/194411 A1 (ANTOZZI ANTONIO LORENZO [IT] ET AL) 6. August 2009 (2009-08-06)	1,3,6-8, 10-14
A	Absätze [0007], [0008], [0010]; Ansprüche 1,2,8 -----	2,4,5,9, 15,16
X	US 2012/199473 A1 (ANTOZZI ANTONIO LORENZO [IT] ET AL) 9. August 2012 (2012-08-09)	1,3,6-8, 10-14
A	Absätze [0003], [0006], [0010]; Beispiel 3 -----	2,4,5,9, 15,16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/057956

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2015082319	A1	11-06-2015	CA	2930731 A1	11-06-2015
			CN	105793473 A	20-07-2016
			EP	3077576 A1	12-10-2016
			JP	2017502169 A	19-01-2017
			KR	20160094411 A	09-08-2016
			US	2016305030 A1	20-10-2016
			WO	2015082319 A1	11-06-2015

WO 2015091422	A1	25-06-2015	CA	2932955 A1	25-06-2015
			CN	105829581 A	03-08-2016
			DE	102013226414 A1	18-06-2015
			EP	3084040 A1	26-10-2016
			JP	2017504718 A	09-02-2017
			KR	20160100299 A	23-08-2016
			SG	11201603003T A	30-05-2016
			US	2016312369 A1	27-10-2016
			WO	2015091422 A1	25-06-2015

US 4784730	A	15-11-1988	AU	606604 B2	14-02-1991
			CA	1311720 C	22-12-1992
			DE	3776458 D1	12-03-1992
			EP	0256673 A1	24-02-1988
			ES	2028084 T3	01-07-1992
			FI	873122 A	17-01-1988
			HK	179895 A	01-12-1995
			JP	2584778 B2	26-02-1997
			JP	S6372897 A	02-04-1988
			NO	872952 A	18-01-1988
			US	4784730 A	15-11-1988

US 2006070874	A1	06-04-2006	CN	1763252 A	26-04-2006
			EP	1643014 A2	05-04-2006
			JP	4341838 B2	14-10-2009
			JP	2006104502 A	20-04-2006
			KR	20060051970 A	19-05-2006
			TW	I353394 B	01-12-2011
			US	2006070874 A1	06-04-2006

US 2009194411	A1	06-08-2009	AU	2007306373 A1	17-04-2008
			BR	PI0719830 A2	04-02-2014
			CA	2665569 A1	17-04-2008
			CN	101522952 A	02-09-2009
			DK	2084308 T3	22-08-2016
			EP	2084308 A2	05-08-2009
			ES	2583989 T3	23-09-2016
			HK	1136608 A1	16-05-2013
			HU	E028214 T2	28-12-2016
			IL	197751 A	31-07-2014
			JP	5553605 B2	16-07-2014
			JP	2010506050 A	25-02-2010
			KR	20090098792 A	17-09-2009
			PL	2084308 T3	30-11-2016
			PT	2084308 T	29-07-2016
			RU	2009117607 A	20-11-2010
			TW	200817533 A	16-04-2008
			US	2009194411 A1	06-08-2009
			WO	2008043766 A2	17-04-2008
			ZA	200902129 B	28-07-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/057956

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2012199473 A1	09-08-2012	AR 078562 A1	16-11-2011
		AU 2010305403 A1	29-03-2012
		CA 2773677 A1	14-04-2011
		CN 102549197 A	04-07-2012
		DK 2486171 T3	04-11-2013
		EA 201270514 A1	28-09-2012
		EC SP12011780 A	31-07-2012
		EG 26557 A	16-02-2014
		EP 2486171 A1	15-08-2012
		ES 2439319 T3	22-01-2014
		HK 1172377 A1	16-10-2015
		JP 5680655 B2	04-03-2015
		JP 2013507520 A	04-03-2013
		KR 20120093930 A	23-08-2012
		TW 201113398 A	16-04-2011
		US 2012199473 A1	09-08-2012
		WO 2011042484 A1	14-04-2011
		ZA 201201829 B	29-05-2013