



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 015 901 A1** 2009.10.01

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 015 901.8**

(22) Anmeldetag: **27.03.2008**

(43) Offenlegungstag: **01.10.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C25B 9/08** (2006.01)  
**C25B 1/46** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Bayer Technology Services GmbH, 51373  
Leverkusen, DE**

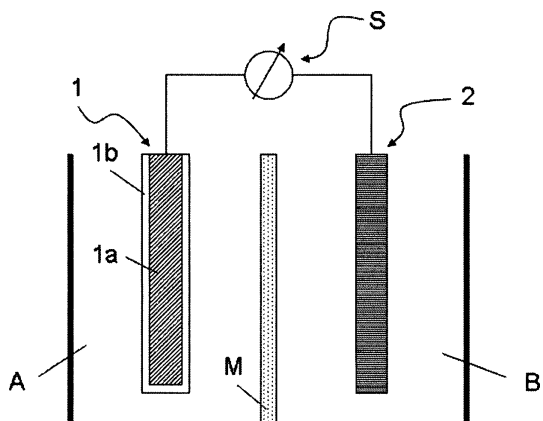
(72) Erfinder:

**Wolf, Aurel, Dr., 42489 Wülfrath, DE; Mleczko,  
Leslaw, Prof. Dr., 41542 Dormagen, DE; Michele,  
Volker, Dr., 51065 Köln, DE; Aßmann, Jens, Dr.,  
40723 Hilden, DE; Kintrup, Jürgen, Dr., 48282  
Emsdetten, DE; Weber, Rainer, Dr., 51519  
Odenthal, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Elektrolysezelle zur Chlorwasserstoffelektrolyse**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Chlorwasserstoffelektrolyse umfassend eine Sauerstoff verbrauchende Gasdiffusionselektrode auf Basis von stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhrchen (NCNT).



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Chlorwasserstoffelektrolyse umfassend eine Sauerstoff verbrauchende Gasdiffusionselektrode auf Basis von Stickstoff-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen (NCNT).

**[0002]** In der chemischen Industrie fallen erhebliche Mengen an wässrigen Chlorwasserstofflösungen an. Dies gilt insbesondere bei der Produktion von aromatischen und aliphatischen Isocyanaten. Das Recycling von Chlor aus den Chlorwasserstoff enthaltenden Lösungen erfolgt industriell zumeist durch eine Chlorwasserstoffelektrolyse. Zur Senkung der Energiekosten werden auf der Kathoden-Seite z. B. Sauerstoff verbrauchende Gasdiffusionselektroden eingesetzt.

**[0003]** Solche Sauerstoff verbrauchenden Gasdiffusionselektroden verwenden häufig Katalysatoren, um die notwendige Zellspannung herabzusetzen. Diese Katalysatoren umfassen in vielen Fällen Edelmetalle, Edelmetallsalze oder Edelmetallverbindungen, wie etwa Platin oder Rhodium, so dass die Katalysatoren im Allgemeinen sehr kostenintensiv sind.

**[0004]** In US 6,149,782 wird ein Katalysator umfassend Rhodiumsulfid ( $\text{RhS}_x$ ) offenbart mit dem Sauerstoff reduziert werden kann. Der Katalysator wird auf ein leitfähiges Netz gegebenenfalls zusammen mit einem Binder aufgebracht und bildet so eine Elektrode die zur Reduktion von Sauerstoff unter Anlegen einer Spannung geeignet ist. Rhodium ist ein seltenes und damit teures Material, so dass einem Einsatz der offenbarten Elektroden die gleichen wirtschaftlichen Nachteile entgegenstehen, wie jenen die auf anderen Edelmetallen basieren. Ein weiterer Nachteil der Rhodiumsulfid basierten Elektroden besteht in ihrer Eigenschaft auf der Kathodenseite, dass bei hohen Stromdichten die Selektivität für die Sauerstoffreduktion abnimmt und Wasserstoff als Nebenprodukt gebildet werden kann. Dadurch ist die technisch erzielbare Stromdichte, bei der die Sauerstoffreduktion an der Elektrode noch sicher betrieben werden kann, begrenzt.

**[0005]** In US 7,074,306 wird jener Nachteil durch die Verwendung von Platin zum Rhodiumsulfid aufgehoben. Hierdurch wird offenbarungsgemäß die Anreicherung von Wasserstoff im  $\text{O}_2$ -Gasstrom selbst bei hohen Stromdichten verhindert. Wirtschaftlich ist eine solche Elektrode jedoch mindestens genauso nachteilig, wie die zuvor genannte, da die Kombination von Rhodium und Platin den Preis der Elektrode weiter erhöht.

**[0006]** In US 2006/0249380 werden weitere geeignete Stoffe offenbart, die als Katalysatormaterialien im Zusammenhang mit der Elektrolyse wässriger

Chlorwasserstofflösungen Anwendung finden können. Neben den oben genannten Edelmetallen, Rhodium und Platin, werden auch Iridium, Rhenium, Ruthenium und Palladium, deren Sulfide und Oxide, sowie Mischphasen insbesondere mit Molybdän und/oder Selen als mögliche katalytisch aktive Materialien offenbart. Eine Materialkombination, deren katalytischer Effekt nicht auf Edel- oder Übergangsmetalle zurückgreift wird nicht offenbart.

**[0007]** Die Verwendung solcher Edelmetallkatalysatoren ist außerdem nachteilig, weil beim Betrieb von Elektroden im Zusammenhang mit der Chlorwasserstoffelektrolyse ein Kontakt des Katalysators mit Chlor und/oder Salzsäure auch auf der Kathodenseite nicht sicher verhindert werden kann und die genannten Materialien bei Kontakt mit Chlor und/oder Salzsäure Salze bilden, die aus dem Elektrodenmaterial ausgewaschen werden können. Somit kann sich die Leistungsfähigkeit der Elektroden mit der Betriebsdauer verschlechtern und die Lebensdauer der Elektroden ist aufgrund des Verbrauchs an Katalysatormaterial begrenzt.

**[0008]** In WO 2005/035841 wird ein Verfahren zur Herstellung von Stickstoff-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen auf einer leitfähigen Oberfläche offenbart, bei dem aus einer Gasphase die Stickstoff-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen direkt abgeschieden werden. Hieraus resultieren Elektroden, die zur Sauerstoffreduktion verwendet werden können. Die offenbarten Stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhrchen umgehen die Notwendigkeit der Verwendung teurer Edel- oder Übergangsmetalle als Katalysatoren.

**[0009]** Durch die direkte Abscheidung der Stickstoff-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen auf der Oberfläche des leitfähigen Materials ist eine Variation der Schichtdicke des abgeschiedenen Materials nur in geringem Maße möglich. Es ist mit einer geringen Schichtdicke der abgeschiedenen Stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhrchen zu rechnen. Im Zusammenhang mit der Chlorwasserstoffelektrolyse ist dem Fachmann allgemein bekannt, dass ein gewisser Schlupf des Chlors durch die Membran von der Anoden- zur Kathodenseite vielfach nicht verhindert werden kann. Dieses Chlor wird kathodenseitig in der Regel wieder zum Chlorid reduziert. Zu dünne elektrokatalytisch aktive Schichten, wie Sie nach der Offenbarung der WO 2005/035841 erhalten werden, sind aber für die Verwendung in diesem technischen Gebiet unvorteilhaft, weil mit einem korrosivem Angriff auf das unter der katalytischen Schicht liegende Material zu rechnen ist. Weiterhin können in einer dünnen Katalysatorschicht nicht ausreichend aktive Zentren für die gewünschte Reaktion bereitgestellt werden, so dass ein technisch sinnvoller Betrieb bei hoher Stromdichte nicht möglich ist. Weiterhin offenbart WO 2005/035841 keine geeignete Verschaltung mit einer Gegenelektrode (Anode), die im Zusam-

menhang mit der Chlorwasserstoffelektrolyse verwendbar wäre.

**[0010]** Es besteht also die Aufgabe eine Vorrichtung zur Chlorwasserstoffelektrolyse umfassend eine Sauerstoff verbrauchende Gasdiffusionselektrode bereit zu stellen, die auf die Verwendung teurer Edelmetalle und/oder Übergangsmetalle weitgehend oder vollständig verzichtet und die katalytische Materialien umfasst, die nicht im Verlaufe des Betriebs verbraucht oder inaktiviert werden, sowie gegenüber bekannten Materialien eine erhöhte Selektivität für die Sauerstoffreduktion an der Elektrode aufweisen.

**[0011]** Es wurde überraschend gefunden, dass eine Vorrichtung zur Chlorwasserstoffelektrolyse dadurch gekennzeichnet, dass Sie einen Elektrodenraum A mit einer Elektrode (1) mit einem Kern (1a) auf dem eine Schicht (1b) mindestens umfassend einen Anteil Stickstoff-dotierter Kohlenstoffnanoröhrchen (NCNT) aufgebracht ist und einen weiteren Elektrodenraum B mit einer Elektrode (2) umfasst, wobei Elektrodenraum A und Elektrodenraum B durch eine Membran (M) getrennt sind und die Elektroden (1 und 2) über eine Stromversorgung S elektrisch leitend miteinander verbunden sind, diese Aufgabe lösen kann.

**[0012]** Elektrodenraum A kann mit einer Elektrolyt-lösung umfassend gelösten Sauerstoff oder mit Gas gefüllt werden. Bevorzugt wird Elektrodenraum A mit sauerstoffhaltigem Gas gefüllt. Besonders bevorzugt wird dem Elektrodenraum A reiner Sauerstoff oder Sauerstoff-Luft-Mischungen zugeführt.

**[0013]** Im Elektrodenraum B befindet sich üblicherweise eine Elektrolytlösung umfassend Chlorwasserstoff oder ein Gas umfassend Chlorwasserstoff.

**[0014]** Elektrolytlösungen bezeichnen im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung alle Lösungen, deren Lösungsmittel Wasser ist und die mindestens weitere Ionen als  $H^+$ ,  $H_3O^+$  und  $OH^-$  umfassen. Kennzeichnend für diese ist hierdurch eine höhere spezifische Leitfähigkeit als jene von reinem Wasser. Als nicht abschließende Beispiele dienen wässrige Lösungen von NaCl,  $MgCl_2$ , aber auch Säuren, die in Wasser löslich oder mit diesem mischbar sind, wie z. B.  $H_2SO_4$ , HCl etc.

**[0015]** Der erfindungsgemäße Kern (1a) der Elektrode (1) wird üblicherweise in Form eines Stabes, einer Platte, eines Netzes oder eines Gewebes verwendet. Wird der Kern (1a) der Elektrode (1) in Form eines Stabes oder einer Platte verwendet, so kann der Kern (1a) porös oder nicht porös sein. Bevorzugt hat der Kern (1a) der Elektrode (1) die Form eines Netzes, Gitters oder Gewebes.

**[0016]** Der erfindungsgemäße Kern (1a) der Elektrode (1), ist üblicherweise aus einem elektrisch leit-

fähigen Material, das chemisch stabil gegenüber den Elektrolytlösungen umfassend Chlorwasserstoff ist.

**[0017]** Als chemisch stabil wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ein Material bezeichnet, dass unter den Betriebsbedingungen der Vorrichtung keine chemische Reaktion mit dem sie umgebenden Elektrolytlösungen umfassend Chlorwasserstoff eingeht.

**[0018]** Bevorzugte elektrisch leitfähige, chemisch stabile Materialien sind Ruß, Graphit oder beschichtete Metalle. Als Metalle können beispielsweise Titan oder Titanlegierungen, oder die Sondermetalllegierungen, die unter den Namen Hastelloy und Incolloy dem Fachmann allgemein bekannt sind, eingesetzt werden.

**[0019]** Besonders bevorzugt für den Kern (1a) der Elektrode (1) sind Materialien ausgewählt aus der Liste Graphit, Titan, Titanlegierung, oder die Sondermetalllegierungen Hastelloy und Incolloy.

**[0020]** In einer bevorzugten Weiterentwicklung der Erfindung kann der Kern (1a) der Elektrode (1) auch ein beschichteter Kern (1a') sein. Mögliche beschichtete Kerne (1a') umfassen den zuvor beschriebenen Kern (1a) und eine Beschichtung aus einem leitfähigen Übergangsmetalloxid oder Übergangsmetallmischoxid aus Übergangsmetallen mit den Ordnungszahlen von 21 bis 30 und/oder aus Übergangsmetallen mit den Ordnungszahlen von 39 bis 48 und/oder aus Übergangsmetallen der Ordnungszahlen 57 bis 80. Bevorzugt aus den Übergangsmetallen Iridium und/oder Ruthenium und/oder Titan.

**[0021]** Die erfindungsgemäße Schicht (1b) ist üblicherweise zwischen 10 µm und 3 mm dick. Bevorzugt ist die Schicht (1b) zwischen 30 µm und 1 mm dick.

**[0022]** Die erfindungsgemäße Schicht (1b) kann neben dem Anteil Stickstoff-dotierter Kohlenstoffnanoröhrchen (NCNT) noch einen Anteil Binder, sowie gegebenenfalls einen Anteil mindestens eines Metalls umfassen. Bevorzugt umfasst die Schicht (1b) mindestens noch einen Anteil Binder.

**[0023]** Der Binder kann hydrophil oder hydrophob sein und ist üblicherweise chemisch stabil. Üblicherweise ist der Binder ein Polymer, beispielsweise ein perfluoriertes Polymer wie Polytetrafluorethylen. Bevorzugt werden protonenleitende Polymere wie polymere Perfluorsulfonsäuren, beispielsweise das von der Firma DuPont vertriebene Polymer Nafion® eingesetzt.

**[0024]** Die Stickstoff-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen (NCNT) können als solche, oder auf einem Träger in der Schicht vorhanden sein. Sollten die Stickstoff-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen (NCNT) auf

Trägern eingesetzt werden, sind Träger mit hoher spezifischer Oberfläche wie bspw. kleinteiliges Graphit, Aktivkohle, Ruß usw. bevorzugt.

**[0025]** Der Anteil der Stickstoff-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen (NCNT) in der Schicht **(1b)** der Elektrode **1** beträgt üblicherweise mindestens 20 Gew.-%. Bevorzugt ist ein Anteil von mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens 50 Gew.-%.

**[0026]** Erfindungsgemäße Stickstoff-dotierte Kohlenstoffnanoröhrchen sind üblicherweise Kohlenstoffnanoröhrchen, die mindestens einen Anteil von 1 Gew.-% Stickstoff umfassen. Bevorzugt umfassen die Stickstoff-dotierte Kohlenstoffnanoröhrchen mindestens 3 Gew.-% Stickstoff; besonders bevorzugt mindestens 5 Gew.-% Stickstoff.

**[0027]** Ein niedriger Anteil Stickstoff führt dazu, dass das Elektrodenpotential größer wird, womit der Betrieb der Vorrichtung mehr elektrische Leistung benötigt. Mehr Leistung ist wiederum wirtschaftlich nachteilig.

**[0028]** Umfasst die Schicht **(1b)** einen Anteil mindestens eines Metalls, so ist das Metall üblicherweise eines der Metalle ausgewählt aus der Liste Rhodium, Platin, Iridium, Rhenium, Ruthenium und Palladium, deren Sulfide und Oxide, sowie Mischphasen insbesondere mit Molybdän und/oder Selen. Bevorzugt ist eine Verbindung aus Ruthenium und Selen, besonders bevorzugt Rhodium-Sulfid (Rh<sub>17</sub>S<sub>15</sub>).

**[0029]** Die erfindungsgemäße Elektrode **(2)** kann aus Titan oder Titanlegierungen, beispielsweise Titan-Palladium bestehen und kann beschichtet sein. Ist die Elektrode **(2)** beschichtet, so ist sie bevorzugt mit einem Mischoxid umfassend eins oder mehrerer der Metalle Ruthenium, Iridium und Titan beschichtet. Besonders bevorzugt ist eine Beschichtung umfassend ein Mischoxid aus Rutheniumoxid und Titanoxid oder ein Gemisch aus Rutheniumoxid, Iridiumoxid und Titanoxid.

**[0030]** Die erfindungsgemäße Elektrode **(2)** kann auch aus Graphit und anderen Kohlenstoffmaterialien wie Diamant bestehen. Bevorzugt sind Graphitelektroden, Stickstoff-freie und Stickstoff-dotierte Kohlenstoffnanoröhrchen, Bor-dotierter Diamant und besonders bevorzugt die vorgenannten Materialien nach Oxidation, beispielsweise in Salpetersäure, oder nach Aktivierung in alkalischer Lösung bei Temperaturen oberhalb von 30°C.

**[0031]** Die erfindungsgemäße Elektrode **(2)** wird üblicherweise in Form eines Stabes, einer Platte oder eines Netzes oder Gitters verwendet. Wird die Elektrode **(2)** in Form eines Stabes oder einer Platte verwendet, so kann die Elektrode **(2)** porös oder nicht

porös sein. Bevorzugt werden Elektroden **(2)** in Form eines Netzes oder Gitters. Besonders bevorzugt sind poröse Graphitelektroden.

**[0032]** Die erfindungsgemäße Membran (M) umfasst üblicherweise eine Polymermembran. Bevorzugte Polymermembranen sind alle Polymermembranen, die der Fachmann unter dem Oberbegriff der Kationenaustauschermembran allgemein kennt. Bevorzugte Membranen umfassen polymere Perfluorsulfonsäuren. Die Membranen können auch Verstärkungsgewebe aus anderen chemisch stabilen Materialien, bevorzugt fluorierte Polymere und besonders bevorzugt Polytetrafluorethylen umfassen.

**[0033]** Die Dicke der Membran beträgt üblicherweise weniger als 1 mm. Bevorzugt ist die Dicke der Membran kleiner als 500 µm, besonders bevorzugt kleiner 400 µm, ganz besonders bevorzugt kleiner 250 µm.

**[0034]** Die geringen Dicken der Membran sind besonders vorteilhaft, weil hierdurch die notwendige Zellspannung in der Vorrichtung geringer gewählt werden kann, da der elektrische Widerstand verringert wird. Üblicherweise geht eine Verringerung der Membrandicke mit einer Zunahme des Schlupfes an Chlor durch die Membran einher, wodurch die hinter der Membran befindliche Elektrode **(1)** mit Chlor belastet wird. Dies könnte zur Korrosion der Elektrode führen. Da die erfindungsgemäße Vorrichtung aber eine Schicht **(1b)** umfassend NCNT umfasst, die gegenüber Chlor chemisch stabil sind, kann ein Schlupf von Chlor bei geringerer Zellspannung toleriert werden.

**[0035]** Die Stromversorgung S, wird üblicherweise so betrieben, dass Elektrode **1** die Kathode bildet und Elektrode **2** die Anode bildet.

**[0036]** Hierdurch bildet sich im Elektrodenraum B Chlor, während im Elektrodenraum A Sauerstoff zu Wasser reduziert wird.

**[0037]** In einer bevorzugten Weiterentwicklung der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist die Membran (M) auf die Schicht umfassend die Stickstoff-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen **(1b)** der Elektrode **(1)** direkt aufgebracht.

**[0038]** Diese Weiterentwicklung ist besonders vorteilhaft, weil hierdurch eine integrierte Elektrode dargestellt werden kann, die den Weg für den Protonentransport deutlich verringert. Damit ist der Umsatz an der Elektrode besonders effizient.

**[0039]** In einer besonders bevorzugten Weiterentwicklung der vorliegenden Erfindung wird zwischen die Schicht umfassend die Stickstoff-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen **(1b)** und den Kern **(1a)** der

Elektrode (1) eine weitere Schicht (1c) eingebracht und die Membran (M) auf die Schicht umfassend die Stickstoff-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen (1b) direkt aufgebracht.

**[0040]** Gemäß dieser besonders bevorzugten Weiterentwicklung umfasst die weitere Schicht (1c) üblicherweise ein Netz oder Gewebe und/oder ein Füllmaterial. Das Netz oder Gewebe ist üblicherweise aus einem Material, das gemäß obiger Definition chemisch stabil ist. Bevorzugt ist ein Gewebe aus Kohlenstoff. Besonders bevorzugt aus graphitischem Kohlenstoff. Das Füllmaterial umfasst üblicherweise einen Binder, wie er auch in der erfindungsgemäßen Schicht (1b) verwendet wird, sowie gegebenenfalls Kohlenstoffnanoröhrchen. Bevorzugt umfasst das Füllmaterial einen Binder, wie er auch in der erfindungsgemäßen Schicht (1b) verwendet wird und Kohlenstoffnanoröhrchen. Besonders bevorzugte Kohlenstoffnanoröhrchen sind in der weiteren Schicht (1c) Stickstoff-dotierte Kohlenstoffnanoröhrchen (NCNT).

**[0041]** Die erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden (auch Sauerstoffverzehrkathoden genannt) zeichnen sich durch niedrige Materialkosten und hohe Selektivität (keine Bildung von Wasserstoff bei hohen Stromdichten) aus. Zusätzlich entfallen mögliche Probleme durch Auflösung von Edelmetallen oder Edelmetallverbindungen durch das korrosive Medium (Chlorwasserstoff und/oder Chlor).

**[0042]** Die erfindungsgemäße elektrochemische Zelle umfassend Stickstoff-dotierte Kohlenstoffnanoröhrchen (NCNT), kann zur Chlorwasserstoffelektrolyse verwendet werden.

**[0043]** Bei einer Verwendung in der Chlorwasserstoffelektrolyse wird die Vorrichtung üblicherweise mit wässriger Chlorwasserstofflösung einer Konzentration von 0,5 mol/L bis 10 mol/L, bevorzugt von 3 mol/L bis 6 mol/L betrieben. Der Betrieb wird bei einer Temperatur von 0–200°C, bevorzugt 20–120°C und ganz bevorzugt 40–90°C durchgeführt. Die Chlorwasserstoff-Elektrolyse kann jedoch auch in der Gasphase durchgeführt werden, d. h. die Zufuhr von Chlorwasserstoff erfolgt im gasförmigen Zustand mit oder ohne Wasser.

**[0044]** Im Folgenden wird die erfindungsgemäße Vorrichtung und Verfahren in dieser Vorrichtung durch Abbildungen und Beispiele näher illustriert, wobei die Abbildungen und Beispiele jedoch nicht als Einschränkung des Erfindungsgedankens zu verstehen sind.

**[0045]** Kurze Beschreibung der Figuren: In [Fig. 1](#) wird eine erfindungsgemäße elektrochemische Zelle abgebildet.

**[0046]** In [Fig. 2](#) wird eine bevorzugte Weiterentwicklung der erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle abgebildet.

**[0047]** In [Fig. 3](#) wird eine besonders bevorzugte Weiterentwicklung der erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle abgebildet.

**[0048]** In [Fig. 4](#) wird die Zellspannung (U) als Funktion der Stromdichte (A) bei der Chlorherstellung aus Chlorwasserstoff in der erfindungsgemäßen Zelle (vgl. [Fig. 3](#)) unter Verwendung von Stickstoff-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen in verschiedenen Beladungen (14,7 und 9,8 g NCNT pro m<sup>2</sup> Kathodenoberfläche) in der vollständig edelmetallfreien Schicht 1b dargestellt.

#### Beispiele:

##### Beispiel 1: Erfindungsgemäße elektrochemische Zelle

**[0049]** In [Fig. 1](#) wird eine erfindungsgemäße elektrochemische Zelle abgebildet. Sie besteht aus einer Kathode 1 und einer Anode 2, die elektrisch leitend über eine Strom und Spannungsversorgung S mit einander verbunden sind. Die Elektrodenräume A und B werden durch eine Membran M (Nafion®) getrennt. Im Kathodenraum A befindet sich eine wässrige Salzsäurelösung mit 2 Gew.-% HCl, die permanent mit O<sub>2</sub> gesättigt wird, während sich im Anodenraum B eine wässrige Chlorwasserstofflösung mit 20 Gew.-% HCl befindet.

**[0050]** Um den Kern (1a) aus Kupfer der Kathode 1 befindet sich eine Schicht (1b) aus einer Mischung aus Nafion® und Stickstoff-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen. Die Stickstoff-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen haben einen Stickstoffanteil von 4 Gew.-%.

**[0051]** Die Anode 2 besteht aus porösem Graphit.

##### Beispiel 2: Weiterentwicklung der elektrochemischen Zelle

**[0052]** In [Fig. 2](#) wird gemäß einer bevorzugten Weiterentwicklung der Erfindung die Membran (M) (Nafion®), direkt auf die Schicht (1b) der Elektrode aufgebracht. Die Schicht (1b) umfasst als Binder Nafion® und einen Anteil von Stickstoff-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen. Die Stickstoff-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen haben einen Stickstoffanteil von 4 Gew.-%. Der Kathodenraum A ist offen gegenüber der Umgebung und demzufolge mit Raumluft gefüllt. Alle weiteren Eigenschaften der Vorrichtung gemäß [Fig. 2](#) in diesem Beispiel entsprechen jenen des Beispiels 1, wie bereits anhand von [Fig. 1](#) dargestellt wurde.

### Beispiel 3: Bevorzugte Weiterentwicklung der elektrochemischen Zelle

**[0053]** In [Fig. 3](#) ist eine nach Beispiel 2 aufgebaute Elektrode dargestellt, die um eine weitere Schicht (**1c**) erweitert wurde. Die weitere Schicht besteht aus einem Gewebe aus graphitischem Kohlenstoff (Firma Ballard), auf das beidseitig im Rahmen eines Gravurwalzenbeschichtungsverfahrens mehrfach eine Tinte, bestehend aus Acetylen Schwarz (Shawinigan Black; Fa. CPCChem) und PTFE, aufgebracht wurde. Nach jedem Tintenauftrag wurde getrocknet und abschließend wurde die gesamte Schicht (**1c**) bei 340°C kalziniert. Die Anode **2**, besteht aus einer mit Ruthenium-Titan-Mischmetalloxid beschichteten Titan-Palladium-Legierung (TiPd0,2) in Form eines Streckmetalls. Der Kathodenraum A ist ferner so gestaltet, das Gas in den Kathodenrückraum eingeleitet werden kann und am Boden der Zelle das Gas zusammen mit ggf. flüssig anfallenden Reaktionsprodukten abgeführt werden kann.

### Beispiel 4: HCl-Elektrolyse in erfindungsgemäßer Vorrichtung

**[0054]** In [Fig. 4](#) ist die Zellspannung als Funktion der Stromdichte bei der Chlorherstellung aus Chlorwasserstoff in der erfindungsgemäßen Zelle (siehe [Fig. 3](#), Beispiel 3) dargestellt.

**[0055]** Der flüssigkeitsgefüllte Spalt zwischen der Oberfläche der Anode (**2**) und Membran (M) betrug 2,5 mm. Die aktive Elektrodenfläche von Anode und Kathode betrug jeweils 100 cm<sup>2</sup> und die eingesetzte Membran war vom Typ Flemion® 133. Sauerstoff (> 99%) wurde in 3-fachem stöchiometrischen Überschuss (bezogen auf eine Stromdichte von 5 kA/m<sup>2</sup>) in den Kathodenraum bei einem Druck von 0–10 mbar oberhalb des Umgebungsdrucks geleitet und am Boden zusammen mit dem in der Kathode anfallenden Wasser abgeleitet. Die Reinheit des abgeleiteten gasförmigen Sauerstoffstroms wurde mittels eines Wasserstoffsensors (empfindlich ab Konzentrationen oberhalb von 5 ppm Wasserstoff; Fa. Dräger, Typ Politron 2) kontrolliert. 14%-ige Salzsäure einer technischen Qualität wurde im Anodenraum (B) zugeführt. Die Elektrolytlösung im Anodenraum (B) wurde umgepumpt und in der Elektrolyse verbrauchte Salzsäure wurde durch Zupumpen von 30%-iger technischer Salzsäure ergänzt, so dass die Salzsäurekonzentration im Anodenraum konstant bei 14%(+–1%) gehalten wurde. Die Temperatur von Zelle und Elektrolyt wurde konstant bei 60°C gehalten. Das im Anodenraum entstehende Chlor wurde über eine Wassersäule auf einen Überdruck von 200 mbar gegenüber dem Kathodenraum eingestellt.

**[0056]** Die Schichten **1b** und **1c** der Kathode enthalten kein Edelmetall. Während an der Anode (2) Chlor gebildet wird, erfolgt an der edelmetallfreien Kathode

die Sauerstoffreduktion. Im gesamten Messbereich bis zu Stromdichten von 9 kA/m<sup>2</sup> Elektrodenfläche wurde kein Wasserstoff im aus der Zelle geleiteten Sauerstoffstrom detektiert. Die Chlorherstellung erfolgte über die Dauer von 4 Betriebstagen bei 5 kA/m<sup>2</sup> bei einer Zellspannung von 1,57 V. ohne dass ein Anstieg der notwendigen Zellspannung erkennbar war.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- US 6149782 [0004]
- US 7074306 [0005]
- US 2006/0249380 [0006]
- WO 2005/035841 [0008, 0009, 0009]

**Patentansprüche**

1. Vorrichtung zur Chlorwasserstoffelektrolyse **dadurch gekennzeichnet**, dass Sie einen Elektrodenraum A mit einer Elektrode (1) mit einem Kern (1a) auf dem eine Schicht (1b) mindestens umfassend einen Anteil Stickstoff-dotierter Kohlenstoffnanoröhrchen aufgebracht ist und einen weiteren Elektrodenraum B mit einer Elektrode (2) umfasst, wobei Elektrodenraum A und Elektrodenraum B durch eine Membran (M) getrennt sind und die Elektroden (1 und 2) über eine Stromversorgung S elektrisch leitend mit einander verbunden sind.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Elektrodenraum A mit einer wässrigen und mit Sauerstoff gesättigten Elektrolytlösung oder mit Luft gefüllt ist.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrodenraum B mit einer Lösung umfassend Chlorwasserstoff oder einem Gas umfassend Chlorwasserstoff gefüllt ist.

4. Vorrichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrode 2 in Form eines Netzes oder Gitters oder als poröses Material vorliegt.

5. Vorrichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern (1a) der Elektrode 1 in Form eines Netzes, Gitters oder Gewebes vorliegt.

6. Vorrichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Kern (1a) der Elektrode (1) aus einem Material ausgewählt aus der Liste Graphit, Titan, Titanlegierung, oder den Sondermetalllegierungen Hastelloy und Incolloy besteht.

7. Vorrichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (1b) einen Binder umfasst.

8. Vorrichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (1b) einen Anteil von mindestens 10 Gew.-% Stickstoff-dotierte Kohlenstoffnanoröhrchen umfasst.

9. Vorrichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Stickstoff-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen einen Anteil Stickstoff von mindestens 1 Gew.-% umfassen.

10. Vorrichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrode 2 aus Titan oder Titanlegierungen besteht.

11. Vorrichtung nach einem der vorherigen An-

sprüche, dadurch gekennzeichnet, dass, die Membran (M) eine Polymermembran ist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermembran polymere Perfluorsulfonsäuren umfasst.

13. Vorrichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran M auf die Schicht (1b) der Elektrode 1 aufgebracht ist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass sich zwischen Kern (1a) und Schicht (1b) eine weitere Schicht (1c) befindet.

15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die weitere Schicht (1c) mindestens ein Netz oder ein Gewebe und/oder ein Füllmaterial umfasst.

16. Verfahren zur Chlorwasserstoff-Elektrolyse durchgeführt in einer Vorrichtung nach einem der vorherigen Ansprüche.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen



Anhängende Zeichnungen

Fig. 1:

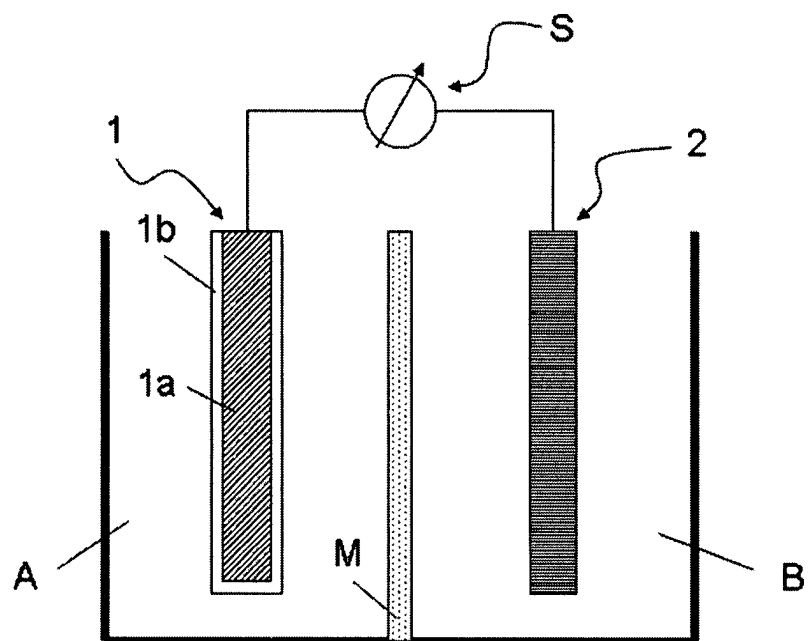


Fig. 2:

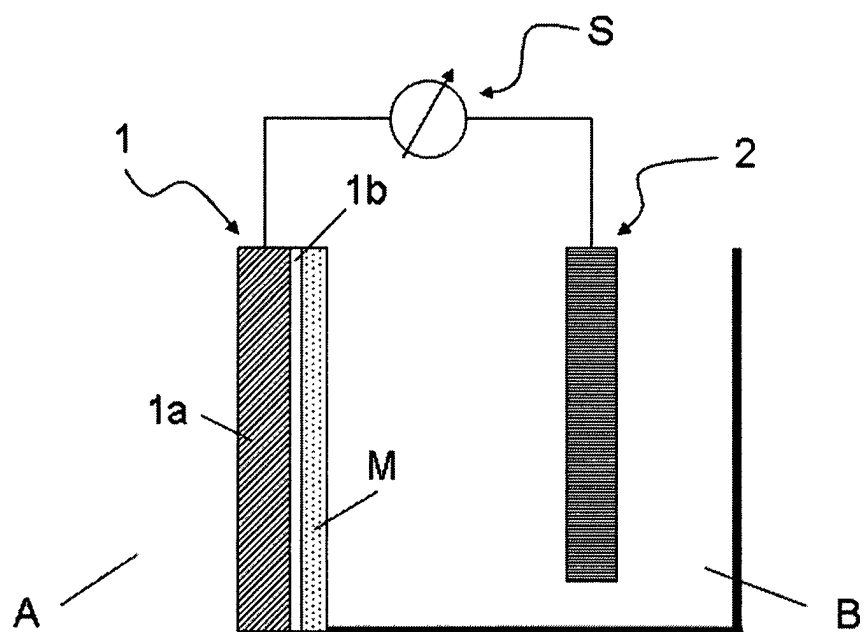


Fig. 3:

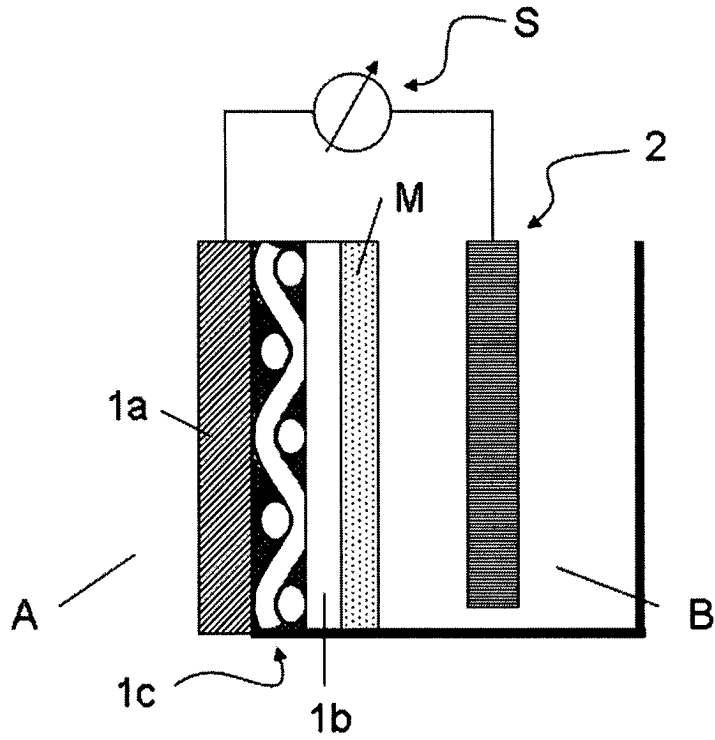


Fig. 4:

