(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
1. September 2016 (01.09.2016)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/134952 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C25B 3/04 (2006.01) *C25D 5/16* (2006.01)
C25B 11/02 (2006.01) *C25D 3/38* (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/052493

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Februar 2016 (05.02.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2015 203 245.0
24. Februar 2015 (24.02.2015) DE

(71) Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder: **KRAUSE, Ralf**; Liegnitzer Straße 6, 91074 Herzogenaurach (DE). **RELLER, Christian**; Driftenweg 2, 32425 Minden (DE). **RUCKI, Andreas**; Hansjakob-Str. 107, 81825 München (DE). **SCHMID, Günter**; Lange Straße 13, 91334 Hemhofen (DE). **VOLKOVA, Elena**; Paul-Gossen-Str. 111, 91052 Erlangen (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, 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, KN, KP, KR, 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.

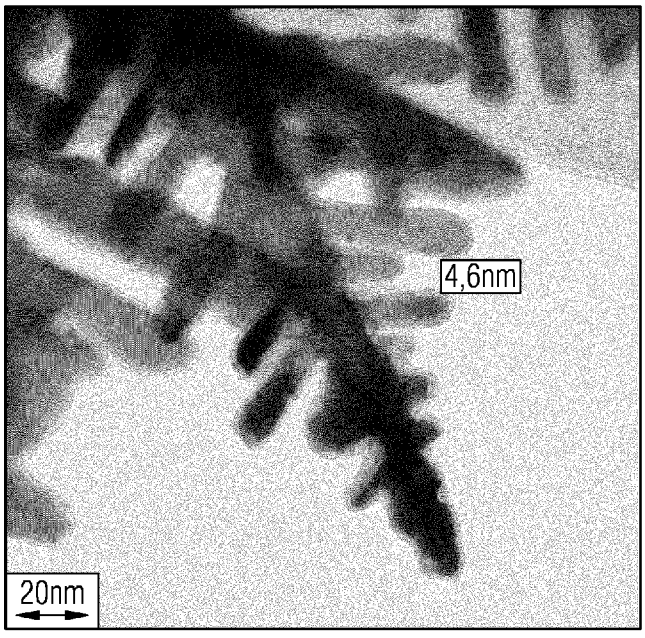
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title**: DEPOSITION OF A HYDROCARBON-GENERATING, COPPER-CONTAINING ELECTROCATALYST ONTO NON-COPPER SUBSTRATES

(54) **Bezeichnung** : ABSCHEIDUNG EINES KUPFERHALTIGEN, KOHLENWASSERSTOFFE ENTWICKELNDEN ELEKTROKATALYSATORS AUF NICHT-KUPFER-SUBSTRATEN

FIG 19



(57) **Abstract**: The invention relates to: a method for producing an electrode, in which a layer comprising a catalyst containing Cu^+/Cu is deposited onto a non-copper substrate; an electrode comprising a non-copper substrate; a coating comprising a catalyst that contains Cu^+/Cu; and an electrolysis cell comprising the claimed electrode.

(57) **Zusammenfassung**: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode, bei der eine Schicht umfassend einen Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysator auf ein Nicht-Kupfer-Substrat abgeschieden wird, eine Elektrode umfassend ein Nicht-Kupfer-Substrat und eine Beschichtung umfassend einen Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysator, sowie eine Elektrolysezelle umfassend die erfindungsgemäße Elektrode.

WO 2016/134952 A1

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).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Beschreibung

Abscheidung eines kupferhaltigen, Kohlenwasserstoffe entwickelnden Elektrokatalysators auf Nicht-Kupfer-Substraten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode, bei der eine Schicht umfassend einen Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysator auf ein Nicht-Kupfer-Substrat abgeschieden wird, eine Elektrode umfassend ein Nicht-Kupfer-Substrat und eine Beschichtung umfassend einen Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysator, sowie eine Elektrolysezelle umfassend die erfindungsgemäße Elektrode.

Durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen wird momentan etwa 80% des weltweiten Energiebedarfs gedeckt. Durch diese Verbrennungsprozesse wurden im Jahr 2011 weltweit circa 34.032,7 Millionen Tonnen Kohlenstoffdioxid (CO_2) in die Atmosphäre emittiert. Diese Freisetzung ist der einfachste Weg, auch große Mengen an CO_2 (Braunkohlekraftwerke über 50000t pro Tag) zu entsorgen.

Die Diskussion über die negativen Auswirkungen des Treibhausgases CO_2 auf das Klima hat dazu geführt, dass über eine Wiederverwertung von CO_2 nachgedacht wird. Thermodynamisch gesehen liegt CO_2 sehr niedrig und kann daher nur schwer wieder zu brauchbaren Produkten reduziert werden.

In der Natur wird das CO_2 durch Photosynthese zu Kohlenhydraten umgesetzt. Dieser zeitlich und auf molekularer Ebene räumlich in viele Teilschritte aufgegliederte Prozess ist nur sehr schwer großtechnisch kopierbar. Den im Vergleich zur reinen Photokatalyse momentan effizienteren Weg stellt die elektrochemische Reduktion des CO_2s dar. Wie bei der Photosynthese wird bei diesem Prozess unter Zufuhr von elektrischer Energie, welche bevorzugt aus regenerativen Energiequellen wie Wind oder Sonne gewonnen wird, CO_2 in ein energetisch höherwertiges Produkt (wie CO, CH_4, C_2H_4, etc.) umgewandelt. Die bei dieser Reduktion erforderliche Energiemenge

entspricht im Idealfall der Verbrennungsenergie des Brennstoffes und sollte nur aus regenerativen Quellen stammen bzw. Elektrizität nutzen, die gerade nicht vom Netz abgenommen werden kann. Eine Überproduktion von erneuerbaren Energien steht jedoch nicht kontinuierlich zur Verfügung, sondern momentan nur zu Zeiten mit starker Sonneneinstrahlung und/oder kräftigem Wind. Dies wird sich mit dem weiteren Ausbau der erneuerbaren Energie jedoch in naher Zukunft weiter verstärken.

Schon in den 1970er Jahren kam es vermehrt zu systematischen Untersuchungen der elektrochemischen Reduktion von CO_2. Trotz vieler Bemühungen ist es bisher nicht gelungen, ein elektrochemisches System zu entwickeln, mit dem bei hinreichend hoher Stromdichte und akzeptabler Ausbeute CO_2 langzeitstabil und energetisch günstig zu konkurrenzfähigen Energieträgern reduziert werden konnte. Auf Grund der wachsenden Ressourcenknappheit an fossilen Roh- und Brennstoffen und der volatilen Verfügbarkeit von regenerativen Energiequellen rückt die Forschung der CO_2-Reduktion immer stärker in den Fokus des Interesses.

Die elektrochemische Reduktion von CO_2 zu Kohlenwasserstoffen, insbesondere zu dem wertvollen chemischen Rohstoff C_2H_4 (~ 1000€/t) wird in der Literatur seit den 1990er Jahren beschrieben. In den letzten Jahren sind die Forschungsaktivitäten stark angestiegen, weil durch die Verfügbarkeit von elektrischer Überschussenergie aus nicht-fossilien Erzeugungsquellen wie Solar oder Wind die Speicherung/Nutzung dieser Energie unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten sinnvoll erscheint.

Zur Elektrolyse von CO_2 werden in der Regel Metalle als Katalysatoren eingesetzt, von denen einige beispielhaft in Tabelle 1, entnommen aus Y. Hori, Electrochemical CO_2 reduction on metal electrodes, in: C. Vayenas, et al. (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Springer, New York, 2008, pp. 89-189, gezeigt sind.

In Tabelle 1 sind die typischen Faradayschen Effizienzen (FE) an verschiedenen Metallkathoden aufgezeigt. So wird CO_2 beispielsweise an Ag, Au, Zn, und mit Einschränkungen an Pd, Ga, nahezu ausschließlich zu CO reduziert, wohingegen an Kupfer eine Vielzahl an Kohlenwasserstoffen als Reduktionsprodukte zu beobachten sind. Neben reinen Metallen sind auch Metalllegierungen von Interesse, da diese die Selektivität eines bestimmten Kohlenwasserstoffes erhöhen können. Allerdings ist hierzu der Stand der Technik noch nicht sehr ausgeprägt.

Tabelle 1: Faradaysche Effizienzen für Kohlenstoffdioxid an verschiedenen Metallelektroden

Elektrode	CH_4	C_2H_4	C_2H_5OH	C_3H_7OH	CO	$HCOO^-$	H_2	Total
Cu	33.3	25.5	5.7	3.0	1.3	9.4	20.5	103.5
Au	0.0	0.0	0.0	0.0	87.1	0.7	10.2	98.0
Ag	0.0	0.0	0.0	0.0	81.5	0.8	12.4	94.6
Zn	0.0	0.0	0.0	0.0	79.4	6.1	9.9	95.4
Pd	2.9	0.0	0.0	0.0	28.3	2.8	26.2	60.2
Ga	0.0	0.0	0.0	0.0	23.2	0.0	79.0	102.0
Pb	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	97.4	5.0	102.4
Hg	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.5	0.0	99.5
In	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	94.9	3.3	100.3
Sn	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	88.4	4.6	100.1
Cd	1.3	0.0	0.0	0.0	13.9	78.4	9.4	103.0
Tl	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	95.1	6.2	101.3
Ni	1.8	0.1	0.0	0.0	0.0	1.4	88.9	92.4
Fe	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	94.8	94.8
Pt	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	95.7	95.8
Ti	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.7	99.7

In den folgenden Reaktionsgleichungen sind beispielhaft Reaktionen an einer Anode und an einer Kathode für die Reduktion an einer Kupferkathode dargestellt. Von besonderem Interesse ist hierbei die Bildung des hochpreisigen Ethylens. Die Reduktionen an anderen Metallen ergeben sich analog zu dieser. Die Stromdichten dieser Experimente sind im Bereich von 10 mA/cm^2 für technische Anwendungen zu gering.

Kathode: $2\ CO_2 + 12\ e^- + 12\ H^+ \rightarrow C_2H_4 + 4\ H_2O$
Anode: $6\ H_2O \rightarrow 3\ O_2 + 12\ H^+ + 12\ e^-$
Summengleichung: $2\ CO_2 + 2\ H_2O \rightarrow C_2H_4 + 3\ O_2$

Die Einzelelektrodengleichungen zeigen, dass hier sehr komplexe, bisher im Detail ungeklärte Vorgänge mit beispielsweise, CO oder Format-Zwischenstufen ablaufen. Für jede dieser Zwischenstufen sollte eine besonders bevorzugte Stelle an und/oder auf den Kupferkathoden nötig sein. Dies bedeutet, dass sich die katalytische Aktivität je nach kristallografischer Orientierung der Kupferoberfläche, wie in beispielsweise Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi, „Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes"; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 199 (2003) 39-47; oder M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, „A review of the aqueous electrochemical reduction of CO2 to hydrocarbons at copper"; Journal of Electroanalytical Chemistry 594 (2006) 1-19 gezeigt, ändert.

Um all diese kristallografischen Oberflächen für eine hohe Ethylenbildungseffizienz bei hoher Stromdichte zur Verfügung stellen zu können, darf die Elektrode nicht aus einem glatten Blech bestehen, sondern sollte mikro- bis nanostrukturiert sein.

Die Zugänglichkeit solcher katalytisch aktiver Zentren limitiert die Ethylenbildung auf eine Faradayeffizienz von ca. 20% bzw. beschränkt die erreichbare Stromdichte auf +/- 10 mA/cm², wie in K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram, and T. F. Jaramillo, Energy und Environmental Science 5, 7050 - 7059 (2012) beschrieben.

Darüber hinaus erreichten H. Yano, T. Tanaka, M. Nakayama, K. Ogura, „Selective electrochemical reduction of CO2 to ethylene at a three-phase interface on copper(I) halide-confined Cu-mesh electrodes in acidic solutions of potassium

halides"; Journal of Electroanalytical Chemistry 565 (2004) 287-293, Stromdichten im Bereich von 50 mA/cm², wobei hier aber Ethylen im Umlaufverfahren der gasförmigen Substanzen auf eine Faradayeffizienz (FE) von ca. 80% angereichert wurde, sodass die „intrinsische" Faradayeffizienz der Elektrode nicht bestimmbar ist.

Weiterhin ist bekannt, dass die Stromdichte durch Vergrößerung der Elektrodenoberfläche durch Strukturierung erhöht wird, wie beispielsweise in Christina W. Li and Matthew W. Kanan, „CO_2 Reduction at Low Overpotential on Cu Electrodes Resulting from the Reduction of Thick Cu_2O Films", J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 7231-7234; bzw. K. Ogura, H. Yano, and F. Shirai, Journal of The Electrochemical Society 150, D163-D168 (2003) in Bezug auf Kupferoxid gezeigt.

Zudem wurde gemäß K. Ogura, R. Oohara, and Y. Kudo, Journal of The Electrochemical Society 152, D213-D219 (2005) CuCl auf Silber, Monel und Edelstahl ex-situ abgeschieden und damit auch eine erhöhte Selektivität von C_2H_4 beobachtet.

Es besteht jedoch ein Bedarf an Kathoden für die Kohlendioxidelektrolyse, bei denen Kohlendioxid effektiv in Kohlenwasserstoffe überführt werden kann.

Die Erfinder haben herausgefunden, dass durch Mikro- bzw. Nanostrukturierung eines kupferhaltigen Katalysators auf der Elektrodenoberfläche die kristallografisch katalytischen Zentren sich in unmittelbarer Nähe zueinander befinden und dadurch die intrinsische Effizienz des Elektrokatalysators erhöhen, unabhängig vom Material des Elektrodensubstrats. Zudem wurde gefunden, dass bei angelegter Spannung an strukturierten Oberflächen die Potentiale leicht variieren, sodass an gewissen Stellen auf engem Raum Intermediate bevorzugt gebildet werden, die dann an etwas anderer Stelle weiterreagieren können. Wie Untersuchungen zeigten, können Potentialvariationen deutlich unterhalb von 20 - 50 mV signifikant sein. Durch die Verwendung von Nicht-Kupfer-Elektroden können verschie-

denste Strukturierungen auf verschiedenen Elektrodensubstraten erzeugt werden, ohne hierbei auf eine Kupferelektrode mit definierter Oberfläche angewiesen zu sein. Weiterhin wurde gefunden, dass - selbst bei einer nicht vollständigen Beschichtung des Elektrodensubstrats - das Material der Elektrode im Wesentlichen keinen Einfluss auf die Erzeugung der Kohlenwasserstoffe hat, sondern der aufgetragene kupferhaltige Katalysator hier die Reaktionen bestimmt. Insbesondere werden Cu+/Cu-haltige Elektrokatalysatoren beschrieben, bei denen eine hohe Ethylenselektivität nachgewiesen wurde.

Gemäß einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode, bei der eine Schicht umfassend einen Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysator auf ein Nicht-Kupfer-Substrat abgeschieden wird.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Elektrode, umfassend ein Nicht-Kupfer-Substrat und eine Beschichtung umfassend einen Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysator.

Noch ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Elektrolysezelle, welche die erfindungsgemäße Elektrode umfasst.

Zudem betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einem weiteren Aspekt eine Elektrolyseanlage, welche eine erfindungsgemäße Elektrode oder eine erfindungsgemäße Elektrolysezelle umfasst.

Weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung sind den abhängigen Ansprüchen und der detaillierten Beschreibung zu entnehmen.

Die beiliegenden Zeichnungen sollen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung veranschaulichen und ein weiteres Verständnis dieser vermitteln. Im Zusammenhang mit der Beschreibung dienen sie der Erklärung von Konzepten und Prinzipien

der Erfindung. Andere Ausführungsformen und viele der genannten Vorteile ergeben sich im Hinblick auf die Zeichnungen.

Die Elemente der Zeichnungen sind nicht notwendigerweise maßstabsgetreu zueinander dargestellt. Gleiche, funktionsgleiche und gleich wirkende Elemente, Merkmale und Komponenten sind in den Figuren der Zeichnungen, sofern nichts anderes ausgeführt ist, jeweils mit denselben Bezugszeichen versehen.

Figur 1 zeigt eine exemplarische Darstellung eines möglichen Aufbaus einer Elektrolysezelle gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Figur 2 zeigt eine weitere exemplarische Darstellung eines möglichen Aufbaus einer Elektrolysezelle gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Figur 3 zeigt eine dritte exemplarische Darstellung eines möglichen Aufbaus einer Elektrolysezelle gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Figur 4 zeigt eine vierte exemplarische Darstellung eines möglichen Aufbaus einer Elektrolysezelle gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Figur 5 zeigt eine beispielhafte Ausgestaltung einer Elektrolyseanlage zur CO_2-Reduktion.

Figur 6 zeigt eine weitere beispielhafte Ausgestaltung einer Elektrolyseanlage zur CO_2-Reduktion.

Figur 7 zeigt Ergebnisse von Faraday-Effizienzen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung in Referenzbeispiel 2.

Figur 8 zeigt Ergebnisse von Faraday-Effizienzen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung in Referenzbeispiel 3.

Figur 9 zeigt Ergebnisse von Faraday-Effizienzen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung in Referenzbeispiel 4 für zwei verschiedene Mengen an zugesetztem Oxidationsmittel.

Figur 10 zeigt Ergebnisse von Faraday-Effizienzen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung in Referenzbeispiel 5.

Figur 11 zeigt Ergebnisse von Faraday-Effizienzen in Abhängigkeit von der Dauer der CO_2-Elektrolyse bei konstantem Potential in Referenzbeispiel 5.

Figur 12 zeigt Ergebnisse von Faraday-Effizienzen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung in Referenzbeispiel 6.

Figur 13 zeigt Ergebnisse von Faraday-Effizienzen in Abhängigkeit von der Dauer der CO_2-Elektrolyse bei konstantem Potential in Referenzbeispiel 6.

Figur 14 zeigt Ergebnisse von Faraday-Effizienzen auf einer Silberelektrode in Abhängigkeit von der angelegten Spannung in Beispiel 1.

Figur 15 zeigt Ergebnisse von Faraday-Effizienzen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung in Beispiel 2.

Figur 16 zeigt Ergebnisse von Faraday-Effizienzen in Abhängigkeit von der Dauer der CO_2-Elektrolyse bei konstantem Potential in Beispiel 3.

Figuren 17 - 20 zeigen TEM-Aufnahmen des Katalysators in Beispiel 3 nach 10 Minuten (Figuren 17, 19) und 150 Minuten (Figuren 18, 20)

Figur 21 zeigt Ergebnisse von XPS-Messungen an Kathoden in Beispiel 3.

Figuren 22 - 27 zeigen Ergebnisse von Faraday-Effizienzen und Stromdichten in Abhängigkeit von der Dauer der CO_2-Elektrolyse bei konstantem pH in Beispiel 4.

Gemäß einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode, bei der eine Schicht umfassend einen Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysator auf ein Nicht-Kupfer-Substrat abgeschieden wird.

Der Cu^+/Cu-enthaltende Katalysator wird nachfolgend auch als Kupfer/Kupferionen-Katalysator, Kupferkatalysator oder ähnliches bzw. auch einfach als Katalysator bezeichnet, so sich nicht aus dem Text etwas anderes ergibt, so dass diese Begriffe im Rahmen der vorliegenden Erfindung synonym zu verstehen sind.

Ebenso wird das Nicht-Kupfer-Substrat auch einfach als Substrat bezeichnet, so sich nicht aus dem Text etwas anderes ergibt.

Hierbei ist nicht ausgeschlossen, dass das Nicht-Kupfer-Substrat Kupfer enthält, solange es nicht im Wesentlichen aus Kupfer besteht. So kann das Substrat beispielsweise auch aus Messing bestehen oder Messing umfassen. Gemäß bestimmten Ausführungsformen umfasst das Nicht-Kupfer-Substrat weniger als 60 Gew.% Kupfer, bezogen aus das Gesamtgewicht des Substrats, bevorzugt weniger als 50 Gew.%, weiter bevorzugt weniger als 40 Gew.% und besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.% Kupfer. Gemäß bestimmten Ausführungsformen umfasst das Nicht-Kupfer-Substrat kein Kupfer. Erstaunlicherweise haben die Erfinder herausgefunden, dass bei einer Auftragung des Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysators auf das Nicht-Kupfer-Substrat im Wesentlichen keine Morphologieunterschiede auftreten, und insbesondere im Wesentlichen keine Unterschiede beim elektrochemi-

schen Aufwachsen des Katalysators bei einer Auftragung aus Lösung auftreten.

Es können bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Elektrode alle leitfähigen Substrate genutzt werden, besonders auch solche, die normalerweise andere Produkte bevorzugen. So bildet beispielsweise Silber CO bei der elektrochemischen Reduktion von CO_2. Es wurde beobachtet, dass - selbst wenn die Schicht umfassend einen Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysator nicht geschlossen auf dem Silbersubstrat ist - die CO-Erzeugung zurückgedrängt wird und Selektivität für C_2H_4 beobachtet.

Gemäß bestimmten Ausführungsformen umfasst das Substrat mindestens ein Metall wie Silber, Gold, Platin, Nickel, Blei, Titan, Nickel, Eisen, Mangan, oder Chrom oder deren Legierungen wie Edelstähle, und/oder mindestens ein Nicht-Metall wie Kohlenstoff, Si, Bornitrid (BN), Bor-dotierten Diamant, etc., und/oder mindestens ein leitfähiges Oxid wie Indiumzinnoxid(ITO), Aluminiumzinkoxid (AZO) oder fluoriertes Zinnoxid (FTO), beispielsweise zur Herstellung von Photoelektroden, und/oder mindestens ein Polymer basierend auf Polyacetylen, Polyethoxythiophen, Polyanilin oder Polypyrrol zur Herstellung polymerbasierter Elektroden.

Die Herstellung des Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysators kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen und ist nicht besonders beschränkt, wobei die verschiedenen Herstellungsverfahren des Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysators auch auf Kupfer-Substraten erfolgen können, so dass die nachfolgenden beispielhaften Herstellungsverfahren auch mit Bezug auf Kupfersubstrate beschrieben sind und entsprechende Folgerungen auch auf Kupfersubstrate übertragen werden können.

Beispielsweise können gemäß bestimmten Ausführungsformen besonders aktive C_2H_4-entwickelnde Elektroreduktionskatalysatoren erhalten werden, wenn der Katalysator in-situ auf der Kathode abgeschieden wird. Eine ex-situ Abscheidung ist aber erfindungsgemäß nicht ausgeschlossen. Das Substrat muss hier-

bei nicht unbedingt Kupfer umfassen bzw. Kupfer sein, sondern kann jedes leitfähige Material, insbesondere auch leitfähige Oxide beinhalten. Besonders bevorzugt sind die porösen Ausgestaltungen einer solchen Elektrode, um Gasdiffusionselektroden zu erhalten. Überraschenderweise haben die Erfinder festgestellt, dass sich besonders gute Katalysatoren, d.h. solche mit hoher Faradayeffizienz, für C_2H_4 erhalten werden, wenn die Abscheidung der aktiven Cu(I)/Cu enthaltende Schicht in-situ erfolgt. Gemäß bestimmten Ausführungsformen erfolgt die Abscheidung somit *in situ*.

Eine solche *in situ* Herstellung kann beispielsweise durch zwei sehr unterschiedliche Methoden erhalten werden, wobei jedoch auch andere Herstellungsmethoden denkbar sind:

a. Die aktive Spezies des Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysators kann durch Oxidation und anschließende Reduktion einer Kupfer enthaltenden Kathode erhalten werden, wobei beispielsweise eine solche Kathode aus einer kupferhaltigen Legierung bestehen kann oder Kupfer im Gemisch mit anderen Materialien enthalten kann, ein Nicht-Kupfer-Substrat mit Kupfer beschichtet ist oder ein Kupfer-Substrat mit Nicht-Kupfer-Material beschichtet ist oder gemischt ist. Auch ist ein reines Kupfersubstrat hierbei natürlich möglich, wird aber nicht beansprucht. Auch kann alternativ oder zusätzlich eine andere, beispielsweise im Kathodenraum vorhandene, weitere Elektrode in der Zelle, die nur zum Zwecke des Lieferns von Kupferionen wie Cu^{2+} eingebaut ist, zur Herstellung des Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysators vorhanden sein. Wenn die Beschichtung unter Verwendung einer weiteren Elektrode erfolgt, kann diese beispielsweise in Bezug zur CO_2-Reduktionskathode mit positiverem Potential (anodisch geschaltete Kupferelekrode) betrieben werden. Dies führt dazu, dass kontinuierlich Cu2+ Ionen zur Verfügung gestellt werden und somit sich der Katalysator auch kontinuierlich bildet. Setzt man einem Katholyten oxidierende Spezies zu, findet, beispielsweise auch unter angelegtem negativem Potential, eine Oxidation der Elektrode statt. Lösliche Cu^+ und/oder besonders bevorzugt Cu^{2+} Spe-

zies gehen in Lösung. Die Oxidation findet gemäß bestimmten Ausführungsformen ausschließlich durch die zugesetzte oxidierende Spezies und nicht durch das angelegte Potential statt. Wenn negatives Potential anliegt, können die gelösten Cu-Ionen an der Kathode wieder redeponiert werden. Beispielsweise können ohne die in der Galvanik üblichen Glanzbilder Schichten mit gemischten Oxidationsstufen des Kupfers abgeschieden werden, die besonders aktiv sind. Die Ladungskompensation kann durch Einlagerung von in der Lösung befindlichen Anionen erfolgen, beispielsweise Hydroxidionen (OH^-), O_2^-, Halogenidionen ($Halogen^-$), beispielsweise Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, etc. Das Oxidationsmittel ist nicht besonders beschränkt und kann geeignet bestimmt werden, solange es Kupfer oxidiert. Als Oxidationsmittel kommen besonders bevorzugt in Frage: molekularer Sauerstoff O_2, gebundener Sauerstoff, beispielsweise in H_2O_2, $(NH_4)_2S_2O_8$ oder anderen Peroxiden, oder Halogene wie Chlor, Brom oder Iod, oder Mischungen davon. Im Sinne der Erfindung ist auch das kurzzeitige Anlegen eines positiven Potentials zur Oxidation.

b. Die unter Punkt a. erhaltene aktive Cu+/Cu-Mischung kann auch durch direkten Zusatz von löslichen Cu^+- oder Cu^{2+}-Ionen, beispielsweise mittels $Cu(NO_3)_2$, $Cu(OOCCH_3)_2$, $Cu(OOCH)_2$, $Cu(OOCCF_3)_2$, $Cu(OSO_2CF_3)_2$,$CuCl_2$, $CuSO_4$, $CuBr_2$ oder anderen geeigneten Kupfersalzen, zum Elektrolyten erhalten werden. Der Elektrolyt kann hierbei beispielsweise mindestens ein Lösungsmittel wie entionisiertes Wasser und ggf. weitere Zusätze wie leitfähige Salze, Puffersalze, ionische Flüssigkeiten etc. aufweisen. Der Elektrolyt kann hierbei eine Vielzahl von Materialien umfassen, beispielsweise Leitsalze wie KCl, KBr, KI, K_2SO_4, $KHSO_4$, K_3PO_4 in Molaritäten von 0,1M bis etwa 3M bzw. der Löslichkeitsgrenze. Als Kationen können auch Li^+, Na^+, NH_4^+ NR_4^+ umfasst sein, wobei R ein organischer Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, sein kann, der linear, verzweigt, zyklisch und/oder aromatisch sein kann und ggf. Substituenten wie Halogenatome, etc.

enthalten kann, wobei die aus Kation und Anion gebildeten Salze gemäß bestimmten Ausführungsformen in ausreichender Konzentration im Elektrolyten löslich sind. Je höher die Molarität ist, umso geringer ist im Allgemeinen aufgrund der erhöhten Leitfähigkeit der Spannungsabfall (also der Energieverlust) über diesem Elektrolyten, wobei es auch ein Optimum gibt und bei sehr hohen Konzentrationen eine Abnahme erfolgen kann. Aber auch mildere Elektrolyte wie solche umfassend K_2SO_4 oder K_3PO_4 sind möglich.

Nach dem der Kupferkatalysator auf dem Nicht Kupfer-Substrat aufgewachsen ist, kann man auch den Elektrolyten tauschen und einen milderen Elektrolyten ohne Kupferionen benutzen.

Gemäß bestimmten Ausführungsformen kann die Kupfer umfassende Schicht somit aus einer Lösung umfassend Kupferionen auf der Oberfläche der Elektrode abgeschieden werden. Bei der Beschichtung können gemäß bestimmten Ausführungsformen aus Lösung dendritische Strukturen aufgebracht werden, wobei hier keine vollständige Beschichtung des Substrats erzielt werden muss, d.h. auch noch Teile des Substrats sichtbar sein können. Die Beschichtung des Substrats, wie auch die Strukturen des Katalysators, kann hierbei beispielsweise mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM) oder Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) analysiert werden.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Elektrode ist der pH-Wert bei der Beschichtung aus Lösung mit dem Kupfer/Kupferionen-Katalysator auf dem Nicht-Kupfer-Substrat gemäß bestimmten Ausführungsformen leicht sauer, bevorzugt zwischen pH = 2,0 und pH 5,0, weiter bevorzugt zwischen pH 2,5 und pH 4,0, insbesondere bei einem pH von ungefähr 3,0. Das Ansäuern der Lösung, beispielsweise eines Elektrolyten bei einer *in situ* Beschichtung, ist erfindungsgemäß nicht besonders beschränkt und kann beispielsweise durch Zugabe einer geeigneten Säure erfolgen, beispielsweise H_2SO_4, HBr HCl, H_3PO_4, HNO_3, HCOOH, CH_3COOH, CF_3COOH usw. Gemäß bestimmten

Ausführungsformen weisen die Säuren zum Ansäuern keine Metallverunreinigungen auf.

Gemäß bestimmten Ausführungsformen wird ein zugegebener Elektrolyt vor dessen Einsatz bei einer *in situ* Herstellung der erfindungsgemäßen Elektrode, beispielsweise mittels Ionentauschers, von Metallionen gereinigt. Zusätzliche Metallverunreinigungen können sich sonst ebenfalls auf der Kathode ablagern und es kann sich somit an diesen ein anderes, nicht erwünschtes Produkt/Katalysator bilden.

Gemäß bestimmten Ausführungsformen werden bei einem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren Kupferionen, beispielsweise in Form von $CuSO_4$ oder $CuBr_2$, mit einer Konzentration der Kupferionen zwischen 0,0001 und 0,1M, bevorzugt zwischen 0,001 und 0,01M zugegeben, wobei dies von der Menge eines zugegebenen Lösungsmittels, beispielsweise eines Elektrolyten, abhängen kann. Gemäß bestimmten Ausführungsformen wird das zugegebene Kupfersalz von Metallverunreinigungen befreit bzw. entsprechend rein eingesetzt.

Die Temperatur bei der Herstellung ist nicht besonders beschränkt und kann geeignet eingestellt werden, beispielsweise auf Raumtemperatur, wobei beim Betrieb auch erhöhte Temperaturen erreicht werden, beispielsweise 50 bis 90°C. Ebenso ist der Druck bei der Herstellung nicht besonders beschränkt und kann beispielsweise der Umgebungsdruck sein, kann gemäß bestimmten Ausführungsformen jedoch erhöht sein.

Gemäß bestimmten Ausführungsformen wird das Substrat beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht vollständig durch die Beschichtung bedeckt. Hierbei kann die Bedeckung der Beschichtung als Fläche beispielsweise 10 bis 99,9% betragen, bezogen auf die Fläche des Substrats, bevorzugt 50 bis 95%, weiter bevorzugt 70 bis 90%. Gemäß bestimmten Ausführungsformen wird das Substrat nur derart bedeckt, dass das Wachstum des Katalysators dendritisch erfolgt.

Bei der Beschichtung, insbesondere der *in situ* Beschichtung, des Nicht-Kupfer-Substrats mit dem Katalysator wurde gefunden, dass - selbst bei einer nicht vollständigen Beschichtung des Elektrodensubstrats - das Material der Elektrode im Wesentlichen keinen Einfluss auf die Erzeugung der Kohlenwasserstoffe hat, sondern der aufgetragene kupferhaltige Katalysator hier die Reaktionen bestimmt. So wird beispielsweise mit einer unbeschichteten Silber-Kathode fast ausschließlich CO und kein C_2H_4 entwickelt. Nach Abscheidung des aktiven Cu+/Cu-enthaltenden Katalysators wird eine vergleichsweise hohe Faradayeffizienz zu C_2H_4 erhalten. Entsprechende Beobachtungen können auch für andere Nicht-Kupfer-Substrate wie beispielsweise auch Gasdiffusionselektroden erhalten werden.

Erfindungsgemäß können, auch ohne den Zusatz von Glanzbildnern, gemäß bestimmten Ausführungsformen kristalline mikro- bis nanoporöse Systeme für den Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysator und/oder solche mit besonders hoher Oberfläche von beispielsweise mehr als 100 m^2/g, bevorzugt von gleich oder mehr als 500 m^2/g, weiter bevorzugt von gleich oder mehr als 1000 m^2/g erhalten werden, wobei ein Zusatz von Substanzen wie Glanzbildnern jedoch nicht ausgeschlossen ist. Der Cu^+/Cu-enthaltende Katalysator kann hierbei Poren in einer Größe von 10 nm bis 100 µm aufweisen, bevorzugt von 50 nm bis 50 µm, weiter bevorzugt von 100 nm bis 10 µm. Auch kann der Cu^+/Cu-enthaltende Katalysator dendritische Strukturen mit Feinstruktur, beispielsweise dem Abstand zwischen zwei Dendriten, mit einer Größe von 1 bis 100 nm aufweisen, bevorzugt 2 bis 20 nm, weiter bevorzugt 3 bis 10 nm. Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist somit die Beschichtung porös. Nicht bevorzugt ist der Erhalt von glatten, ausschließlich aus Kupfer bzw. Kupferlegierungen bestehenden Schichten. Derartige Schichten/Katalysatoren entsprechen reinen Metallelektroden. Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist der Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysator zu mindestens 40 Gew.% kristallin, bezogen auf den Katalysator, weiter bevorzugt zu mindestens 70 Gew.%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.%. Gemäß bestimmten

Ausführungsformen ist der Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysator und/oder die Beschichtung kristallin.

Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist das Substrat porös, beispielsweise um sogenannte Gasdiffusionselektroden herstellen zu können. Das Substrat kann hierbei Poren in einer Größe von 10 nm bis 100 µm aufweisen, bevorzugt von 50 nm bis 50 µm, weiter bevorzugt von 100 nm bis 10 µm. Durch die poröse Ausgestaltung des Nicht-Kupfer-Substrats, wie beispielsweise einer Gasdiffusionselektrode, kann ein guter Transport eines gasförmigen Reagens wie beispielsweise Kohlendioxid zum Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysator gewährleistet werden und die Effizienz bei der Elektrolyse weiter verbessert werden. Insbesondere kann durch eine geeignete Porengröße eine gezielte Hinführung zu bestimmten Abschnitten des Katalysators gewährleistet werden, so dass bestimmte Reaktionen, wie beispielsweise die Ethylenherstellung aus CO_2, begünstigt sein können.

Die Konzentration von Cu^+ in der porösen Kupferkatalysatorschicht / der Beschichtung umfassend den Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysator ist gemäß bestimmten Ausführungsformen größer als 1 Mol%, bevorzugt größer als 5 Mol%, weiter bevorzugt mehr als 10 Mol%, besonders bevorzugt größer als 20 Mol%, und bis zu 99,9 Mol%, bezogen auf die Beschichtung. Reine Cu_2O oder CuO Elektrokatalysatoren sind nicht erfindungsgemäß, da diese teilweise unter negativem Potential zu Kupfer reduziert werden.

Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung Elektrode, umfassend ein Nicht-Kupfer-Substrat, welches bevorzugt kein Kupfer enthält, und eine Beschichtung umfassend einen Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysator. Die Elektrode kann hierbei durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden.

Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist in der erfindungsgemäßen Elektrode das Substrat porös. Das Substrat kann hierbei Poren in einer Größe von 10 nm bis 100 µm aufweisen, bevor-

zugt von 50 nm bis 50 µm, weiter bevorzugt von 100 nm bis 10 µm. Dies ist beispielsweise der Fall für bevorzugte Ausführungsformen, in denen die Elektrode eine Gasdiffusionselektrode ist.

Gemäß bestimmten Ausführungsformen umfasst das Substrat in der erfindungsgemäßen Elektrode mindestens ein Metall wie Silber, Platin, Nickel, Blei, Titan, Nickel, Eisen, Mangan oder Chrom oder deren Legierungen wie Edelstähle, und/oder mindestens ein Nicht-Metall wie Kohlenstoff, Si, Bornitrid (BN), Bor-dotierten Diamant, etc., und/oder mindestens ein leitfähiges Oxid wie Indiumzinnoxid(ITO), Aluminiumzinkoxid (AZO) oder fluoriertes Zinnoxid (FTO) - beispielsweise zur Herstellung von Photoelektroden, und/oder mindestens ein Polymer basierend auf Polyacetylen, Polyethoxythiophen, Polyanilin oder Polypyrrol, wie beispielsweise in polymerbasierten Elektroden. Auch Kupferlegierungen oder Mischungen der genannten Materialen mit Kupfer sind erfindungsgemäß nicht ausgeschlossen, jedoch Substrate aus reinem Kupfer und/oder reinem Kupferoxid.

Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist die Beschichtung zumindest teilweise kristallin. Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist der Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysator zu mindestens 40 Gew.% kristallin, bezogen auf den Katalysator, weiter bevorzugt zu mindestens 70 Gew.%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.%. Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist der Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysator und/oder die Beschichtung kristallin.

Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist die Beschichtung der erfindungsgemäßen Elektrode mikro- bis nanoporös und/oder weist eine besonders hohe Oberfläche von beispielsweise mehr als 500 m^2/g, bevorzugt von gleich oder mehr als 800 m^2/g, weiter bevorzugt von gleich oder mehr als 1000 m^2/g auf. Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist somit die Beschichtung porös. Erfindungsgemäß kann dies auch ohne den Zusatz von Glanzbildnern erzielt werden, wobei ein Zusatz von Substanzen

wie Glanzbildnern jedoch nicht ausgeschlossen ist. Gemäß bestimmten Ausführungsformen werden kristalline mikro- bis nanoporöse Systeme für den Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysator mit besonders hoher Oberfläche erhalten. Der Cu^+/Cu-enthaltende Katalysator kann hierbei Poren in einer Größe von 10 nm bis 100 µm aufweisen, bevorzugt von 50 nm bis 50 µm, weiter bevorzugt von 100 nm bis 10 µm. Auch kann der Cu^+/Cu-enthaltende Katalysator dendritische Strukturen mit Feinstruktur, beispielsweise dem Abstand zwischen zwei Dendriten, mit einer Größe von 1 bis 100 nm aufweisen, bevorzugt 2 bis 20 nm, weiter bevorzugt 3 bis 10 nm.

Die Konzentration von Cu^+ in der porösen Kupferkatalysatorschicht ist gemäß bestimmten Ausführungsformen größer als 1 Mol%, bevorzugt größer als 5 Mol%, weiter bevorzugt mehr als 10 Mol%, besonders bevorzugt größer als 20 Mol%, und bis zu 99,9 Mol%, bezogen auf die Beschichtung.

Gemäß bestimmten Ausführungsformen wird das Substrat in der erfindungsgemäßen Elektrode nicht vollständig durch die Beschichtung bedeckt. Hierbei kann die Bedeckung der Beschichtung als Fläche beispielsweise 10 bis 99,9% betragen, bezogen auf die Fläche des Substrats, bevorzugt 50 bis 95%, weiter bevorzugt 70 bis 90%. Gemäß bestimmten Ausführungsformen wird das Substrat derart bedeckt, dass das Wachstum des Katalysators dendritisch erfolgt.

Gemäß einem noch weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine Elektrolysezelle umfassend eine erfindungsgemäße Elektrode, wobei diese bevorzugt als Kathode verwendet wird. Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist die Elektrode in dieser Elektrolysezelle eine Gasdiffusionselektrode.

Die weiteren Bestandteile der Elektrolysezelle wie etwa die Anode, ggf. eine Membran, Zuleitung(en) und Ableitung(en), die Spannungsquelle, etc., sowie weitere optionale Vorrichtungen wie Kühl- oder Heizeinrichtungen sind erfindungsgemäß nicht besonders beschränkt, wie auch nicht Anolyten und/oder

Katholyten, die in einer solchen Elektrolysezelle verwendet werden, wobei die Elektrolysezelle gemäß bestimmten Ausführungsformen auf Kathodenseite zur Reduktion von Kohlendioxid verwendet wird.

Im Rahmen der Erfindung ist ebenso die Ausgestaltung des Anodenraums und des Kathodenraums nicht besonders beschränkt.

Beispielhafte Ausgestaltungen für einen exemplarischen Aufbau einer typischen Elektrolysezelle sowie von möglichen Anoden- und Kathodenräumen sind in Figuren 1 bis 4 dargestellt.

Eine elektrochemische Reduktion von beispielsweise CO_2 findet in einer Elektrolysezelle statt, welche üblicherweise aus einem Anoden und einem Kathodenraum besteht. In den nachfolgenden Figuren 1 bis 4 sind Beispiele einer möglichen Zellanordnung dargestellt. Für jede dieser Zellanordnungen kann eine erfindungsgemäße Elektrode verwendet werden, beispielsweise als Kathode.

Beispielhaft ist der Kathodenraum II in Figur 1 so ausgestaltet, dass ein Katholyt von unten zugeführt wird, wobei dieser ein gelöstes Gas wie Kohlendioxid enthalten kann, und dann nach oben den Kathodenraum II verlässt. Alternativ kann der Katholyt aber auch von oben zugeführt werden, wie beispielsweise bei Fallfilmelektroden. An der Anode A, welche mit der Kathode K mittels einer Stromquelle zur Bereitstellung der Spannung für die Elektrolyse elektrisch verbunden ist, findet im Anodenraum I die Oxidation eines Stoffes statt, der von unten beispielsweise mit einem Anolyt zugeführt wird, und der Anolyt mit dem Produkt der Oxidation dann den Anodenraum verlässt. Dieser 2-Kammer-Aufbau unterscheidet sich vom 3-Kammer-Aufbau in Figur 2 dahingehend, dass ein Reaktionsgas wie beispielsweise Kohlendioxid durch eine poröse Kathode wie eine Gasdiffusionselektrode in den Kathodenraum II zur Reduktion gefördert werden kann. Obgleich nicht dargestellt sind aber auch Ausführungsformen mit poröser Anode denkbar. Sowohl in Figur 1 wie auch in Figur 2 sind die Räume I und II durch

eine Membran M getrennt. Im Gegensatz hierzu liegen im PEM (Protonen- bzw. Ionen- Austauscher-Membran) -Aufbau der Figur 3 eine poröse Kathode K und eine poröse Anode A direkt an der Membran M, wodurch der Anodenraum I vom Kathodenraum II getrennt wird. Der Aufbau in Figur 4 entspricht einer Mischform aus dem Aufbau aus Figur 2 und dem Aufbau aus Figur 3, wobei auf Katholytseite ein Aufbau mit Gasdiffusionselektrode vorgesehen ist, wie in Figur 2 dargestellt, wohingegen auf Anolytseite ein Aufbau wie in Figur 3 vorgesehen ist. Selbstverständlich sind auch Mischformen oder andere Ausgestaltungen der beispielhaft dargestellten Elektrodenräume denkbar. Weiterhin denkbar sind Ausführungsformen ohne Membran. Gemäß bestimmten Ausführungsformen können der kathodenseitige Elektrolyt und der anodenseitige Elektrolyt somit identisch sein, und die Elektrolysezelle/Elektrolyseeinheit kann ohne Membran auskommen. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass die Elektrolysezelle in solchen Ausführungsformen eine Membran aufweist, jedoch ist dies mit zusätzlichem Aufwand verbunden hinsichtlich der Membran wie auch der angelegten Spannung. Katholyt und Anolyt können auch außerhalb der Elektrolysezelle optional wieder gemischt werden.

Figuren 1 bis 4 sind schematische Darstellungen. Die Elektrolysezellen aus Figuren 1 bis 4 können auch zu gemischten Varianten zusammengefügt werden. Beispielsweise kann der Anodenraum als PEM-Halbzelle, wie in Figur 3, ausgeführt sein, während der Kathodenraum aus einer Halbzelle besteht, die ein gewisses Elektrolytvolumen zwischen Membran und Elektrode beinhaltet, wie in Figur 1 dargestellt. Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist der Abstand zwischen Elektrode und Membran sehr klein bzw. 0, wenn die Membran porös ausgeführt ist und einen Zufuhr des Elektrolyten beinhaltet. Die Membran kann auch mehrschichtig ausgeführt sein, sodass getrennten Zuführungen von Anolyt bzw. Katholyt ermöglicht wird. Trenneffekte werden bei wässrigen Elektrolyten beispielsweise durch die Hydrophobizität von Zwischenschichten erreicht. Leitfähigkeit kann trotzdem gewährleisten werden, wenn leitfähige Gruppen in derartige Trennschichten integriert sind. Die Membran kann

eine ionenleitende Membran sein, bzw. ein Separator, der nur eine mechanische Trennung bewirkt und für Kationen und Anionen durchlässig ist.

Eine besonders bevorzugte Form der erfindungsgemäßen Elektrode ist eine sogenannte Gasdiffusionselektrode, die es ermöglicht, eine Dreiphasen-Elektrode aufzubauen. Beispielsweise kann ein Gas von hinten an die elektrisch aktive Vorderseite der Elektrode geführt, um dort die elektrisch-chemische Reaktion durchzuführen. Gemäß bestimmten Ausführungsformen kann die Gasdiffusionselektrode auch nur hinterströmt sein, d.h. ein Gas wie CO_2 wird an der Hinterseite der Gasdiffusionselektrode im Verhältnis zum Elektrolyten vorbeigeführt, wobei das Gas dann durch die Poren der Gasdiffusionselektrode dringen kann und das Produkt hinten abgeführt werden kann. Es wurde herausgefunden, dass, obwohl ein Gas wie CO_2 nicht durch den Elektroyt „blubert", trotzdem hohe FE an Produkten zu finden sind. Bevorzugt ist der Gasfluss beim Hinterströmen umgekehrt zum Fluss des Elektrolyten, damit eventuell durchgedrückte Flüssigkeit abtransportiert werden kann. Auch hierbei ist ein Spalt zwischen der Gasdiffusionselektrode und der Membran als Elektrolytreservoir vorteilhaft.

Die Zufuhr einer Flüssigkeit oder Lösung enthaltend ein Gas bzw. die Zufuhr eines Gases lässt sich darüber hinaus auch auf andere Weise für die in Figur 3 dargestellte Gasdiffusionselektrode bewerkstelligen, beispielsweise bei einer Zufuhr von CO_2. Dadurch dass das Gas, z.B. CO_2, gezielt durch die Elektrode geführt wird, können wiederum die Reduktionsprodukte schnell ausgetragen werden und in Ruhephasen (beispielsweise ohne Gaszufuhr) eine ungestörte Reduktion, im Fall von CO_2 auch zu längerkettigen Produkten, stattfinden. Diese Maßnahme kann sich also ebenfalls vorteilhaft auf die Entstehung der gewünschten Reduktionsprodukte auswirken.

In bestimmten Ausführungsformen weist die Elektrolysezelle eine Membran auf, welche den Kathodenraum und den Anodenraum der Elektrolysezelle trennt, um eine Vermischung der Elektro-

lyten zu verhindern. Die Membran ist hierbei nicht besonders beschränkt, sofern sie den Kathodenraum und den Anodenraum trennt. Insbesondere verhindert sie im Wesentlichen einen Übertritt der an Kathode und/oder Anode entstehenden Gase zum Anoden- bzw. Kathodenraum. Eine bevorzugte Membran ist eine Ionenaustauschmembran, beispielsweise auf Polymerbasis. Ein bevorzugtes Material einer Ionenaustauschmembran ist ein sulfoniertes Tetrafluorethylen-Polymer wie Nafion®, beispielsweise Nafion® 115. Neben Polymermembranen können auch keramische Membranen Verwendung finden, z.B. die in EP 1685892 A1 erwähnten und/oder mit Zirkoniumoxid beladene Polymere, z.B. Polysulfone.

Ebenso ist das Material der Anode nicht besonders beschränkt und hängt in erster Linie von der erwünschten Reaktion ab. Beispielhafte Anodenmaterialien umfassen Platin bzw. Platinlegierungen, Palladium bzw. Palladiumlegierungen und Glaskohlenstoff. Weitere Anodenmaterilien sind auch leitfähige Oxide wie dotiertes bzw. undotiertes TiO_2, Indiumzinnoxid (ITO), Fluor dotiertes Zinnoxid (FTO), Aluminium dotiertes Zinkoxid (AZO), Iridiumoxid, etc. Ggf. können diese katalytisch aktiven Verbindungen auch nur in Dünnfilmtechnologie oberflächlich aufgebracht sein, beispielsweise auf einem Titanträger.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Elektrolyseanlage, umfassend eine erfindungsgemäße Elektrode oder eine erfindungsgemäße Elektrolysezelle.

Eine abstrakte Darstellung einer beispielhaften Vorrichtung einer Elektrolyseanlage ist in Figur 5 gezeigt.

In Figur 5 ist beispielhaft eine Elektrolyse dargestellt, bei der auf Seiten der Kathode Kohlendioxid reduziert wird und auf Seiten der Anode A Wasser oxidiert wird, obgleich auch andere Reaktionen ablaufen, beispielsweise auf Anodenseite. Auf Seiten der Anode könnte gemäß weiteren Beispielen eine Reaktion von Chlorid zu Chlor, Bromid zu Brom, Sulfat zu Peroxodisulfat (mit oder ohne Gasentwicklung), etc. stattfin-

den. Als Anode A eignet sich beispielsweise Platin oder Iridiumoxid auf einem Titanträger, und als Kathode K eine erfindungsgemäße Elektrode. Die beiden Elektrodenräume der Elektrolysezelle sind durch eine Membran M, beispielsweise aus Nafion®, getrennt. Die Einbindung der Zelle in ein System mit Anolytkreislauf 10 und Katholytkreislauf 20 ist in der Figur 5 schematisch gezeigt.

Die Bildung des Katalysators kann auch stattfinden, wenn gelöste oxidierende Spezies aus dem Anodenraum in den Kathodenraum gelangen und kupferhaltige Spezies ablösen, die anschließend wieder redeponiert werden.

Anodenseits wird gemäß dieser beispielhaften Ausführungsform in einen Elektrolyt-Vorratsbehälter 12 Wasser mit Elektrolytzusätzen über einen Einlass 11 zugeführt. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass Wasser zudem oder anstelle des Einlasses 11 an einer anderen Stelle des Anolytkreislaufs 10 zugeführt wird, da gemäß Figur 5 der Elektrolyt-Vorratsbehälter 12 auch zur Gastrennung verwendet wird. Aus dem Elektrolyt-Vorratsbehälter 12 wird das Wasser mittels der Pumpe 13 in den Anodenraum gepumpt, wo es oxidiert wird. Das Produkt wird dann wieder in den Elektrolyt-Vorratsbehälter 12 gepumpt, wo es in den Produktgasbehälter 14 abgeführt werden kann. Über einen Produktgasauslass 15 kann das Produktgas dem Produktgasbehälter 14 entnommen werden. Selbstverständlich kann die Abtrennung des Produktgases auch an anderer Stelle erfolgen, beispielsweise auch im Anodenraum. Es ergibt sich somit ein Anolytkreislauf 10, da der Elektrolyt anodenseits im Kreis geführt wird.

Auf der Kathodenseite wird im Katholytkreislauf 20 Kohlendioxid über einen CO_2-Einlass 22 in einen Elektrolyt-Vorratsbehälter 21 eingebracht, wo es beispielsweise physikalisch gelöst wird. Mittels einer Pumpe 23 wird diese Lösung in den Kathodenraum gebracht, wo das Kohlendioxid an der Kathode K reduziert wird, beispielsweise zu Ethylen. Eine optionale weitere Pumpe 24 pumpt dann die an der Kathode K erhaltene

Lösung enthaltend Ethylen weiter zu einem Behälter zur Gastrennung 25, wo das Produktgas enthaltend Ethylen in einen Produktgasbehälter 26 abgeführt werden kann. Über einen Produktgasauslass 27 kann das Produktgas dem Produktgasbehälter 26 entnommen werden. Der Elektrolyt wird wiederum aus dem Behälter zur Gastrennung zurück zum Elektrolyt-Vorratsbehälter 21 gepumpt, wo erneut Kohlendioxid zugegeben werden kann. Auch hier ist nur eine beispielhafte Anordnung eines Katholytkreislaufs 20 angegeben, wobei die einzelnen Vorrichtungskomponenten des Katholytkreislaufs 20 auch anders angeordnet sein können, beispielsweise indem die Gastrennung bereits im Kathodenraum erfolgt. Bevorzugt erfolgen die Gastrennung und die Gassättigung getrennt d.h. in einem der Behälter wird der Elektrolyt mit CO_2 gesättigt und dann als Lösung ohne Gasblasen durch den Kathodenraum gepumpt. Das Gas, das aus dem Kathodenraum austritt, besteht dann zu einem überwiegenden Anteil aus Ethylen, da CO_2 selbst gelöst bleibt, da es verbraucht wurde und somit die Konzentration im Elektrolyten etwas geringer ist.

Die Elektrolyse erfolgt in Figur 5 durch Zugabe von Strom über eine nicht dargestellte Stromquelle.

Um den Fluss des Wassers und des im Elektrolyten gelösten CO_2 steuern zu können, können im Anolytkreislauf 10 und Katholytkreislauf 20 optional Ventile 30 eingebracht sein.

Die Ventile 30 sind in der Figur vor dem Einlass in die Elektrolysezelle dargestellt, können aber auch beispielsweise nach dem Auslass der Elektrolysezelle und/oder an anderen Stellen des Anolyt- oder Katholytkreislaufs vorgesehen sein. Auch kann beispielsweise ein Ventil 30 im Anolytkreislauf vor dem Einlass in die Elektrolysezelle liegen, während das Ventil im Katholytkreislauf hinter der Elektrolysezelle liegt, oder umgekehrt.

Eine weitere abstrakte Darstellung einer beispielhaften Vorrichtung einer Elektrolyseanlage ist in Figur 6 gezeigt.

Die Vorrichtung in Figur 6 entspricht hierbei der der Figur 5, wobei die Zugabe des Kohlendioxids nicht über einen CO_2-Einlass 22 in einen Elektrolyt-Vorratsbehälter 21 eingebracht wird, sondern direkt über die Kathode, die hier als Gasdiffusionselektrode ausgestaltet ist. Hierbei kann die Zufuhr des CO_2 beispielsweise durch Hinterströmen einer porösen Kathode erfolgen.

Die Zusammensetzung einer Flüssigkeit oder Lösung, beispielsweise einer Elektrolytlösung, die der Elektrolyseeinrichtung zugeführt wird, ist hierbei nicht besonders beschränkt, und kann alle möglichen Flüssigkeiten oder Lösungsmittel umfassen, wie beispielsweise Wasser, in denen ggf. zusätzlich Elektrolyten wie Leitsalze, ionische Flüssigkeiten, Stoffe zur elektrolytischen Umsetzung wie Kohlendioxid, welches beispielsweise in Wasser gelöst sein kann, Additive zur Verbesserung der Löslichkeit und/oder des Benetzungsverhaltens, Entschäumer, etc. umfassen. Im Katholyten ist beispielsweise Kohlendioxid umfasst.

Die Flüssigkeiten oder Lösungsmittel, ggf. zusätzliche Elektrolyte wie Leitsalze, ionische Flüssigkeiten, Stoffe zur elektrolytischen Umsetzung, Additive zur Verbesserung der Löslichkeit und/oder des Benetzungsverhaltens, Entschäumer, etc. können zumindest in einem Elektrodenraum oder in beiden Elektrodenräumen vorhanden sein. Es können auch jeweils zwei oder mehr der genannten Stoffe bzw. Gemische davon umfasst sein. Diese sind erfindungsgemäß nicht besonders beschränkt und können anodenseitig und/oder kathodenseitig verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Elektrolysezelle bzw. die erfindungsgemäße Elektrolyseanlage kann beispielsweise bei einer Elektrolyse von Kohlendioxid zum Einsatz kommen, wobei hier beispielsweise ein Umsatz von Kohlendioxid in einem Durchlauf zu Ethylen von fast 60% erzielt werden kann.

Die obigen Ausführungsformen, Ausgestaltungen und Weiterbildungen lassen sich, sofern sinnvoll, beliebig miteinander kombinieren. Weitere mögliche Ausgestaltungen, Weiterbildungen und Implementierungen der Erfindung umfassen auch nicht explizit genannte Kombinationen von zuvor oder im Folgenden bezüglich der Ausführungsbeispiele beschriebenen Merkmalen der Erfindung. Insbesondere wird der Fachmann auch Einzelaspekte als Verbesserungen oder Ergänzungen zu der jeweiligen Grundform der vorliegenden Erfindung hinzufügen.

Die Erfindung wird im Anschluss anhand einiger beispielhafter Ausführungsformen dargestellt, die diese jedoch nicht einschränken.

Vorversuche

In ersten Vorversuchen wurde herausgefunden, dass eine gute Beschichtung eines Substrats mit einem Cu^+/Cu enthaltenden Katalysator bei einem pH von 3 erzielt werden konnte, wobei ein Ansäuern sowohl mit H_2SO_4 als auch HCl oder HBr funktionierte. Hierbei war jedoch vorteilhaft, wenn die Säuren keine Metallverunreinigungen aufweisen.

Weiterhin wurde eine Vielzahl von Materialien als Elektrolyte ausprobiert, wobei Salze wie KCl, KBr, KI in Molaritäten von 0,1M bis etwa 3M untersucht wurden. Es wurde beobachtet, dass, je höher die Molarität ist, umso geringer ist der Spannungsabfall (also der Energieverlust) über diesem Elektrolyten. Aber auch mildere Elektrolyte wie K_2SO_4 oder K_3PO_4 erzielten entsprechende Ergebnisse.

Vor dem Einsatz des Elektrolyten wurde bevorzugt dieser nochmals mittels Ionentauscher von Metallionen gereinigt, da sich zusätzlich Metallverunreinigungen ebenfalls auf der Kathode ablagern können und sich somit an dieser ein anderes, nicht erwünschtes Produkt bilden kann.

Zur Abscheidung eines Cu^+/Cu enthaltenden Katalysators in situ wurden Kupferionen in Form von $CuSO_4$ oder $CuBr_2$ zugegeben. Bevorzugte Ergebnisse wurden dabei für eine Konzentration der Kupferionen von zwischen 0,001 und 0,01M erhalten. Es konnte hier jedoch auch ein Einfluss der Menge des Elektrolyten beobachtet werden, wobei für beide Salze gute Ergebnisse erzielt wurden. Auch hier war es bevorzugt, dass das zugegebene Kupfersalz keine Metallverunreinigungen, insbesondere Edelmetallverunreinigen, Ni, Fe, Zn, aufweist.

Sämtliche Experimente wie auch die Referenzbeispiele und Beispiele wurden bei Raumtemperatur von ca. 20°C - 25°C durchgeführt.

Auch wurde der Druck bei den Referenzbeispielen und Beispielen ebenfalls nicht variiert, sondern bei Raumdruck (ca. 1,013 bar) belassen.

Die weiteren detaillierten Daten sind bei den jeweiligen Referenzbeispielen bzw. Beispielen angegeben.

In den Referenzbeispielen und Beispielen erfolgte die Bildung des Cu^+/Cu enthaltenden Katalysators *in situ*.

Referenzbeispiel 1:
Es wurde ein Versuchsaufbau mit einer statischen Elektrolysezelle verwendet, der dem aus K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram, and T. F. Jaramillo, Energy und Environmental Science 5, 7050 - 7059 (2012) entspricht, wobei die verwendeten Elektrolysezellen vorliegend vollständig aus Glas waren. Es wurde in der Elektrolysezelle auf Kathodenseite mit einer Begasungsrate von 10 mL/min CO_2 und einer aktiven Fläche der Kathode aus Cu-DHP (desoxidiertes Kupfer) von $1cm^2$ gearbeitet. Die Begasung der Elektrolysekammer erfolgt dabei durch eine feinporige Glasfritte um eine hohe Durchmischung des CO_2's mit dem Elektrolyten zu erreichen. Als Anode diente Iridiumoxid auf einem Titanträger mit einer aktiven Fläche von 1 cm^2. Beide Elektrolytkammern waren durch eine Nafion®

Membran voneinander getrennt. Die Messung erfolgt in statischen Kammern unter Rühren. Das Volumen des Elektrolyten ist auf beiden Seiten etwa 5 ml. Die Temperatur betrug 20°C. Neben den elektrochemischen aktiven Elektroden befand sich in jeder der beiden Elektrolysekammern jeweils eine Ag/AgCl Referenzelektrode, um das entsprechende Reaktionspotential der Oxidation bzw. der Reduktion beobachten bzw. steuern, zu können. Die elektrischen Kenngrößen (wie Ladung, Gesamtpotential, Potential zur Reduktion, Potential zur Oxidation und Strom) wurden mittels Potentiostat aufgezeichnet. Die entstandenen chemischen Produkte wurden mittels Gaschromatographen (1 Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit Shin-Carbon Säule mit Helium als Trägergas zur Messung der Kohlenwasserstoffe und CO, zweiter Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit Molsib 5A Argon als Trägergas zur Bestimmung von Wasserstoff) analysiert.

Es wurden mit dem Versuchsaufbau mit einem reinen Kupferblech Ergebnisse erhalten, die denen der Figur 4 aus K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram, and T. F. Jaramillo, Energy und Environmental Science 5, 7050 - 7059 (2012) entsprechen.

Referenzbeispiel 2:
Der Versuchsaufbau entspricht dem des Referenzbeispiels 1, wobei dem Katholyten anstelle von CO_2 eine Mischung aus Kohlendioxid und Sauerstoff mit einer Begasungsrate von 50 mL/min zugegeben wurde in einem Mischverhältnis von 50 Vol.% CO_2 + 50 Vol.% O_2. Der Sauerstoff diente hierbei zur in situ Oxidation der Cu-Kathode. Als Kathode wurde Cu-DHP (ca. 4 cm^2) verwendet. Die Iridiumoxidanode auf dem Titanträger war entsprechend ca. 4 cm^2. Der Anolyt war 0,1 M $KHCO_3$ in deinoisiertem Wasser (18 MΩ) in einer Menge von 125 ml, der Katholyt 0,1 M $KHCO_3$ in deinoisiertem Wasser (18 MΩ) in einer Menge von 125 ml. Es ergab sich auf der Kathode eine reproduzierbare Schwarzfärbung auf der Substratoberfläche während der Messungen bei verschiedenen Spannungen durch Bildung von Kupferoxid, wobei zu beachtend ist, dass bei dendritischem Aufbau aufgrund der Morphologie auch Cu(0) und Cu(I) schwarz sind. Die Versuchsergebnisse sind in Figur 7 gezeigt, in der

der die Spannung U (bzw. U_{WE} der Arbeitselektrode, hier der Kathode) gegen die jeweilige Faradayeffizienz für das jeweilige Produktgas – CO, CH_4, C_2H_x (x = 2, 4, 6) und H_2 – sowie die Gesamt-Faradayeffizienz aufgetragen sind.

Referenzbeispiel 3:
Der Versuchsaufbau entspricht dem von Referenzbeispiel 2, wobei anstelle der Mischung von CO_2 und O_2 bei der Gaszufuhr auf Katholytseite wieder reines CO_2 zugegeben wurde. Zudem wurde dem Katholyten Wasserstoffperoxid (30%ig, 1,25 mL auf 125 mL Elektrolyt) zur Oxidation zugegeben. Es wurde die Bildung einer braunen Schicht auf der Kathode beobachtet. Die Versuchsergebnisse sind in Figur 8 gezeigt. Die Ergebnisse waren analog denen von Referenzbeispiel 2, wobei bei einer Spannung von -1,6 V ein Maximum für die Faradayeffizienz von C_2H_x von 38% erhalten wurde.

Referenzbeispiel 4:
Der Versuchsaufbau entspricht dem von Referenzbeispiel 3, wobei anstelle von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel $(NH_4)_2S_2O_8$ in Lösung in deionisiertem Wasser in Mengen von 0,5 mL und 1,0 mL mit einer jeweiligen Konzentration von $(NH_4)_2S_2O_8$ von 0,3 M zugegeben wurde. Beim Zusatz der Menge von 1,0 mL an $(NH_4)_2S_2O_8$ $(NH_4)_2S_2O_8$ wurde eine Schwarzfärbung der Kathode beobachtet, die bei der geringeren Menge (0,5 mL) kaum zu sehen war. Die Versuchsergebnisse sind in Figur 9 gezeigt. Bei der Menge von 1,0 mL an $(NH_4)_2S_2O_8$ ergab sich eine maximale Faradayeffizienz für C_2H_x bei ca. -1,6 V von 40%, während diese bei 0,5 ml $(NH_4)_2S_2O_8$ geringer war und nach -1,5 V verschoben war.

Referenzbeispiel 5:
Der Versuchsaufbau entspricht dem von Referenzbeispiel 3, wobei die aktive Elektrodenfläche jeweils ca. 1 cm^2 war, wie in Referenzbeispiel 1, die Menge an Anolyt 5 mL betrug und der Anolyt 1 M $KHCO_3$ umfasste, der Katholyt 0,1 M KBr umfasste, wobei diesem Brom als Oxidationsmittel anstelle von Ammoniumperoxodisulfat zugesetzt wurde, die Begasungsrate mit Kohlen-

dioxid 10 mL/min war und die Temperatur 25°C betrug. Während der Versuche wanderten wohl Bromidionen durch osmotischen Druck bedingte Diffusion in den Anodenraum und wurden dort zu oxidiert wurden, was sich in einer Braunfärbung des Anodenraums durch das entstehende Brom zeigte, wobei dieses sehr leicht in den Kathodenraum rückdiffundiert und die Abscheidung des erfindungsgemäßen Katalysator abscheiden bzw. bewirken kann, sofern die Kathode eine oxidierbare Kupferspezies enthält. Auf der Kathode wurde mittels SEM (FEI DB-FIB STRATA 400) die Bildung dendritischer Strukturen beobachtet. Die Messergebnisse sind in Figur 10 gezeigt, wobei anstelle von C_2H_x Ethylen (C_2H_4) aufgetragen ist. Es ergab sich wiederum ein Maximum der Faradayeffizienz für Ethylen bei ca. -1,65 V.

Im Anschluss wurden Versuche bei einem konstanten Potential von -1.65 V durchgeführt, wobei die zeitabhängige Veränderung der Faradayeffizienzen beobachtet wurde. Die Ergebnisse sind in Figur 11 gezeigt, wobei sich ein Maximum der Ethylenbildung nach ca. 40 Minuten ergab.

Referenzbeispiel 6:

Der Versuchsaufbau entspricht dem in Referenzbeispiel 5, wobei als Katholyt 0,1 M K_2SO_4-Lösung mit $CuSO_4$ in 0,01 M Konzentration zugegeben wurde. Eine Oxidation der Kupferkathode war somit nicht erforderlich, und es ergab sich eine Schwarzfärbung der Kathode. Die Messergebnisse sind in Figur 12 gezeigt, wobei die maximale Ethylenbildung bei ca. -1,6 V beobachtet wurde.

Im Anschluss wurden Versuche bei einem konstanten Potential von -1.6 V durchgeführt, wobei wiederum die zeitabhängige Veränderung der Faradayeffizienzen beobachtet wurde. Die Ergebnisse sind in Figur 13 gezeigt, wobei die relative Ethylenbildung mit der Zeit abnahm.

Beispiel 1:

Der Versuchsaufbau in Beispiel 1 entspricht dem von Referenzbeispiel 6, wobei die Cu-DHP-Kathode durch eine Silberkathode

mit gleicher Oberfläche ersetzt wurde und die Konzentration des Kupfersulfats im Katholyt 0,001 M war. Die Versuchsergebnisse sind in Figur 14 gezeigt. Es wurde wiederum eine maximale Ethylenbildung bei ca. -1,65 V beobachtet.

Weiterhin wurde bei diesen Versuchen beobachtet, dass - nachdem der Kupferkatalysator auf dem nicht Kupfer-Substrat aufgewachsen ist - man auch den Elektrolyten tauschen und einen milderen Elektrolyten ohne Kupferionen benutzen kann.

Darüber hinaus wurde beobachtet, dass die Bildung von CO bzw. CH_4 nahezu vollständig unterdrückt wird, was zeigt, dass der Elektrokatalysator/Kupferkatalysator (Cu^+/Cu) auch auf Nicht-Kupfer-Substraten abgeschieden werden kann. Silber bildet normalerweise in hoher Effizienz und Stromdichte CO. Wird jedoch der erfindungsgemäße Katalysator abgeschieden, findet auch an Silber Ethylenbildung statt. Es findet überraschenderweise zudem eine Kohlenwasserstoff-, insbesondere Ethylenbildung statt, selbst wenn das Substrat nicht vollständig vom Elektrokatalysator bedeckt ist, wie vorliegend auch beobachtet werden konnte. Die nicht vollständige Bedeckung ist hier auch auf die Bildung der dendritischen Struktur des Katalysators zurückzuführen. Die katalytische Aktivität des Silbers tritt fast vollständig in den Hintergrund. Vergleichsversuche an reinem Silber entsprechend dem Versuchsaufbau ohne Zugabe von Kupfersulfat zeigten, wie in der Literatur beschrieben, kein Ethylen als Reduktionsprodukt, sondern ausschließlich Kohlenstoffmonooxid und Wasserstoff. Das Zurücktreten der katalytischen Aktivität des Substrats kann man sich insbesondere für den Aufbau und die Entwicklung von Gasdiffusionselektroden zu Nutze machen, wie aus den folgenden Beispielen ersichtlich ist.

Beispiel 2:

In Beispiel 2 wurde ein Versuchsaufbau verwendet, der im Wesentlichen dem der oben beschriebenen Elektrolyseanlage der Figur 4 mit Durchflusszellen für die Elektrolyse entspricht.

In der Flusszelle wurde als Kathode ein Graphitnetz (Freudenberg H2315 C2) als Gasdiffusionselektrode (GDE) mit einer aktiven Fläche von 3,3cm² verwendet, die Gaszufuhrrate von Kohlendioxid auf Kathodenseite betrug 50 mL/min, und der Elektrolytfluss auf beiden Seiten 130 ml/min. Es zeigte sich in Vorversuchen, dass ein höherer Elektrolytfluss wie 130 mL/min besser war. Die Graphitelektrode entsprach hierbei einer Elektrode, wie sie normalerweise in Brennstoffzellen zum Einsatz kommt. Die Anode war Iridiumoxid auf einem Titanträger mit einer aktiven Fläche von 10 cm^2. Der Katholyt und Anolyt entsprach jeweils denen von Referenzbeispiel 6, jeweils in einer Menge von 100 mL, und die Temperatur betrug 25°C. Die Versuchsergebnisse sind in Figur 15 dargestellt. Die maximale Ethylenbildung ergab sich wiederum bei ca. -1,65 V.

Beispiel 3:
Der Aufbau in Beispiel 3 entsprach dem des Beispiels 2, wobei im Katholyten KBr anstelle von K_2SO_4 verwendet wurde. Der Versuch wurde bei einer konstanten Stromdichte von 170 mA/cm² während 150 Minuten Elektrolyse durchgeführt bei 561 mA auf einer Fläche von 3.3cm². Figur 16 zeigt die zeitabhängigen Ergebnisse der Faradayeffizienzen. Es wurde hierbei die höchste Faradayeffizienz (FE) für Ethylen in den Beispielen erhalten für die Gasdiffusionselektrode, in der in situ der Cu^+/Cu enthaltende Katalysator aufgewachsen lassen wurde. Die höchste FE für Ethylen (57,2%) wurde nach 50 Minuten erreicht, wonach die relative FE für Ethylen abnahm, während die Bildung von Wasserstoff zunahm.

Es zeigte sich, dass ein Cu^+/Cu enthaltender Katalysator mit nano-dendritischer Struktur aus den Cu^{2+}-Ionen auf der Gasdiffusionselektrode gebildet wurde. Es wurde beobachtet, dass nach der Anfangsphase die Faradayeffizienzen für CH4 und CO unter 10% waren. Auch zeigte sich, dass die Gesamtspannung während der Messung von 10 V auf 6,5 V abnahm, während sich der pH von dem eingestellten Wert von 3,0 auf 7,5 erhöhte.

Eine TEM-Analyse (JEOL JEM-2200FS) des Kupfers auf der GDE zeigte die Bildung von *in situ* gebildetem nanostrukturiertem Cu^+/Cu-Katalysator mit dendritischer Struktur mit Verzweigung bis in den Nanometerbereich (z.B. ca. 4 bis 6 nm, Figuren 19 und 20), wie in den TEM Aufnahmen in Figuren 17 bis 20 zu erkennen ist, wobei sich die Morphologie der abgeschiedenen Schicht während der Elektrolyse veränderte. Figuren 19 und 20 sind hierbei jeweils Detailaufnahmen aus Figuren 17 und 18. Es ergaben sich nach 150 Minuten Elektrolyse (Figuren 18, 20) größere Kristallite (Nadeln) als nach 10 Minuten (Figuren 17, 19), wobei nach 150 Minuten auch ein zusätzliches Wachstum von Kupfer mit der Bildung rauerer Strukturen beobachtet wurde. Die Aufnahmen nach 150 Minuten zeigen auch, dass die Oberfläche des Katalysators durch die zusätzlichen Cu-Ablagerungen dominiert wird, die eine verschiedene Morphologie im Vergleich zu den ursprünglichen Dendriten nach 10 Minuten haben.

Dieser Unterschied zeigte sich auch in XPS-Messungen (PHI Quantum 2000, Al-Quelle), die in Figur 21 dargestellt sind, wobei die Messung nach 150 Minuten Elektrolyse (b) oben dargestellt ist und die Messung nach 10 Minuten Elektrolyse (a) unten.

Es ergaben sich charakteristische Peaks bei ca. 933 eV (Kupfer-Metall und Kupfer(I)oxid als Hauptbestandteile), ca. 933,5 eV (Kupfer(II)oxid) und 934,7 eV (Kupfer(II)carbonat Dihydroxid). Die Kupfer(II)-Spezies konnten nach 150 Minuten Elektrolyse identifiziert werden, was zeigt, dass Cu^+ in Verbindung mit Cu entscheidend zur Ethylenbildung beiträgt. Es wurde daneben eine langsame Reduzierung von Cu_2O während der Elektrolyse beobachtet.

Daneben wurden bei der XPS-Messung noch Zn, Sn, Mg, Si und Ga als Oberflächenverunreinigungen nachgewiesen, welche wohl von der Verwendung von bereits verwendeten Elektrolyten bzw. Cu(II)-Salz-Lösung herrührten. Dies verdeutlicht die erfor-

derliche Reinigung von Elektrolyten vor dem Aufbringen des Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysators.

Darüber hinaus konnte die Anwesenheit von Cu_2O und Cu auch anhand von Pulver-TEM (JEOL JEM-2200FS) mittels Elektronenstreuung nachgewiesen werden.

Ebenso konnte mittels SEM (FEI DB-FIB STRATA 400) nachgewiesen werden, dass der Katalysator nur oberflächlich auf dem Substrat war.

Auf beiden Elektroden wurden zudem erstaunlich hohe Kohlenstoffgehalte gefunden. Die Bildung von amorphem Kohlenstoff auf aktiven Zentren ist hierbei literaturbekannt.

Selbst bei negativen Potentialen wurde eine Erniedrigung der Menge an aktiven Zentren während der Cu-Korrosion/Wiederablagerung beobachtet.

Beispiel 4:
Der Aufbau in Beispiel 4 entspricht dem in Beispiel 3, wobei der Anfangs-pH auf Katholytseite bei der Elektrolyse auf pH 3,0 (Figuren 22 und 23), pH 5,5 (Figuren 24 und 25) und pH 6,5 (Figuren 26 und 27) festgesetzt wurde, indem zum Katholyten gezielt 6 M H_2SO_4 zugegeben wurde. In all diesen Beispielen erfolgte die ursprüngliche Ablagerung des Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysators bei pH 3,0. Der pH wurde während der Messung in situ bestimmt. Die Versuche wurden bei einer Stromdichte von 170 mA/cm² durchgeführt. Die pH-Messung wurde mittels einer Unitrode-Messelektrode von Metrohm durchgeführt, wobei entsprechend dem gemessenen pH Säure zur Beibehaltung eines konstanten pH zugegeben wurde.

Bei Standard-Elektrolysebedingungen wurde eine starke Erhöhung des pH von pH 3,0 auf pH 5,5 nach dem Start der Elektrolyse beobachtet. Nach diesem rapiden Anstieg folge ein langsamerer Anstieg bis zu einem pH von 8,5. Das Ansteigen hängt

hierbei auch von der Stromdichte, der Membran und dem gewählten Anolyten ab.

Bei einem pH-Wert von 5.8 wurde die Bildung von Azurit beobachtet, und bei einem pH-Wert von 6,5 die Bildung von Malachit.

Die Faradayeffizienzen und entsprechenden Anteile der jeweiligen gebildeten Gase an der Gesamtstromdichte bei verschiedenen eingestellten pH-Werten während der Elektrolyse von 3,0, 5,5 und 6,5 sind jeweils in Figuren 22 und 23 (pH 3,0), Figuren 24 und 25 (pH 5,5) und Figuren 26 und 27 (pH 6,5) gezeigt.

Die Ergebnisse in Figuren 22 bis 27 zeigen, dass beim Betrieb der pH-Wert nicht mehr entscheidend ist. Er regelt sich von allein bei etwa pH 7,5 ein. Es wurden auch Versuche gemacht, bei denen der pH während der Elektrolyse konstant gehalten wurde, z.B. bei pH 3, pH 5, pH 6. Diese Versuche waren alle etwas schlechter als die bei freiem pH. Die Bildung des Ethylens war pH-unabhängig, wobei die Bildung von Wasserstoff bei pH 6,5 langsamer angestiegen ist. Die Erniedrigung in der Selektivität für Ethylen wurde in allen Versuchen beobachtet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Elektrode, bei der eine Schicht umfassend einen Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysator auf ein Nicht-Kupfer-Substrat, welches bevorzugt kein Kupfer enthält, abgeschieden wird, wobei aus Lösung dendritische Strukturen aufgebracht werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Kupfer umfassende Schicht aus einer Lösung umfassend Kupferionen auf der Oberfläche der Elektrode abgeschieden wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Abscheidung *in situ* erfolgt.

4. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, wobei das Substrat mindestens ein Metall wie Silber, Gold, Platin, Nickel, Blei, Titan, Nickel, Eisen, Mangan, oder Chrom oder deren Legierungen wie Edelstähle, mindestens ein Nicht-Metall wie Kohlenstoff, Si, Bornitrid (BN), Bor-dotierten Diamant, mindestens ein leitfähiges Oxid wie Indiumzinnoxid(ITO), Aluminiumzinkoxid (AZO) oder fluoriertes Zinnoxid (FTO), und/oder mindestens ein Polymer basierend auf Polyacetylen, Polyethoxythiophen, Polyanilin oder Polypyrrol umfasst.

5. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, wobei das Substrat porös ist.

6. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, wobei die Beschichtung porös ist.

7. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, wobei die Konzentration an Cu^+ in der Beschichtung größer als 1 Mol%, besonders bevorzugt größer als 5 Mol%, besonders bevorzugt größer als 20 Mol%, bezogen auf die Beschichtung, ist.

8. Elektrode, umfassend ein Nicht-Kupfer-Substrat, welches bevorzugt kein Kupfer enthält, und eine Beschichtung umfas-

send einen Cu^+/Cu-enthaltenden Katalysator, wobei der Cu^+/Cu-enthaltende Katalysator dendritische Strukturen aufweist.

9. Elektrode nach Anspruch 8, wobei das Substrat porös ist.

10. Elektrode nach Anspruch 8 oder 9, wobei das Substrat mindestens ein Metall wie Silber, Platin, Nickel, Blei, Titan, Nickel, Eisen, Mangan oder Chrom oder deren Legierungen wie Edelstähle, mindestens ein Nicht-Metall wie Kohlenstoff, Si, Bornitrid (BN), Bor-dotierten Diamant, mindestens ein leitfähiges Oxid wie Indiumzinnoxid(ITO), Aluminiumzinkoxid (AZO) oder fluoriertes Zinnoxid (FTO), und/oder mindestens ein Polymer basierend auf Polyacetylen, Polyethoxythiophen, Polyanilin oder Polypyrrol umfasst.

11. Elektrode nach einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei die Beschichtung kristallin ist.

12. Elektrode nach einem der Ansprüche 8 bis 11, wobei die Beschichtung mikro- bis nanoporös ist und eine besonders hohe Oberfläche aufweist.

13. Elektrode nach einem der Ansprüche 8 bis 12, wobei die Konzentration an Cu^+ in der Beschichtung größer als 1 Mol%, besonders bevorzugt größer als 5 Mol%, besonders bevorzugt größer als 20 Mol%, bezogen auf die Beschichtung, ist.

14. Elektrode nach einem der Ansprüche 8 bis 13, wobei das Substrat nicht vollständig durch die Beschichtung bedeckt wird.

15. Elektrolysezelle umfassend eine Elektrode nach einem der Ansprüche 8 bis 14, bevorzugt als Kathode.

16. Elektrolysezelle nach Anspruch 15, wobei die Elektrode nach einem der Ansprüche 8 bis 14 eine Gasdiffusionselektrode ist.

17. Elektrolyseanlage, umfassend eine Elektrode nach einem der Ansprüche 8 bis 14 oder eine Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 15 oder 16.

18. Verwendung einer Elektrode nach einem der Ansprüche 8 bis 14 oder einer Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 15 oder 16 oder einer Elektrolyseanlage nach Anspruch 17 zur Umsetzung von Kohlendioxid zu Ethylen.

FIG 1

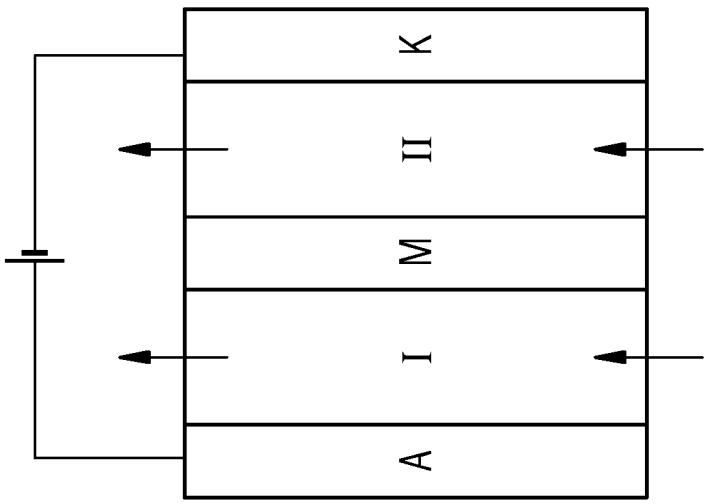


FIG 2

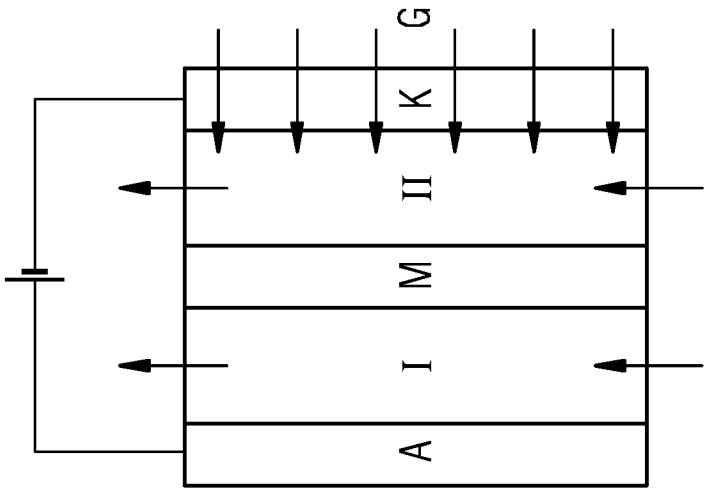


FIG 3

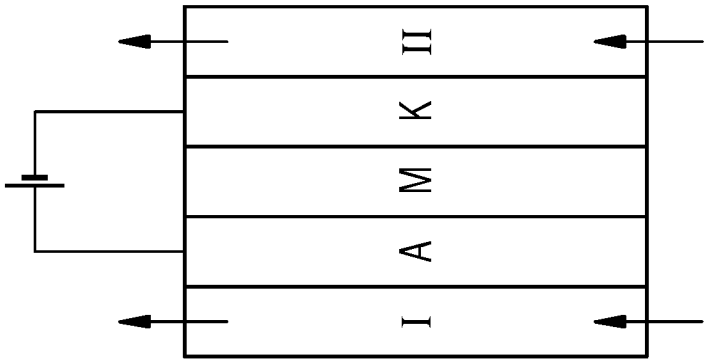


FIG 4

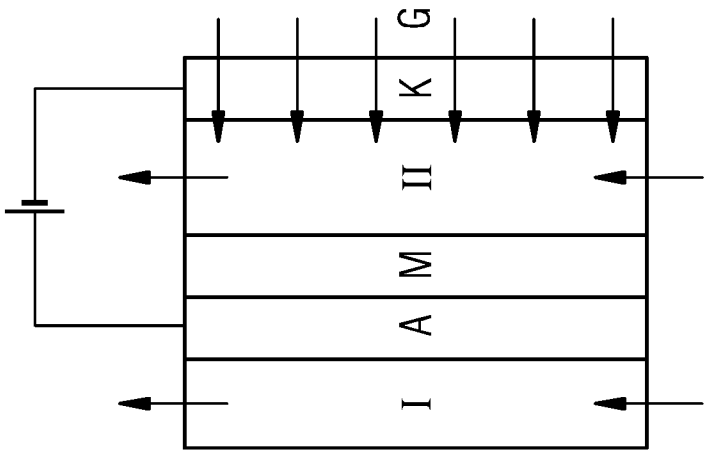


FIG 5

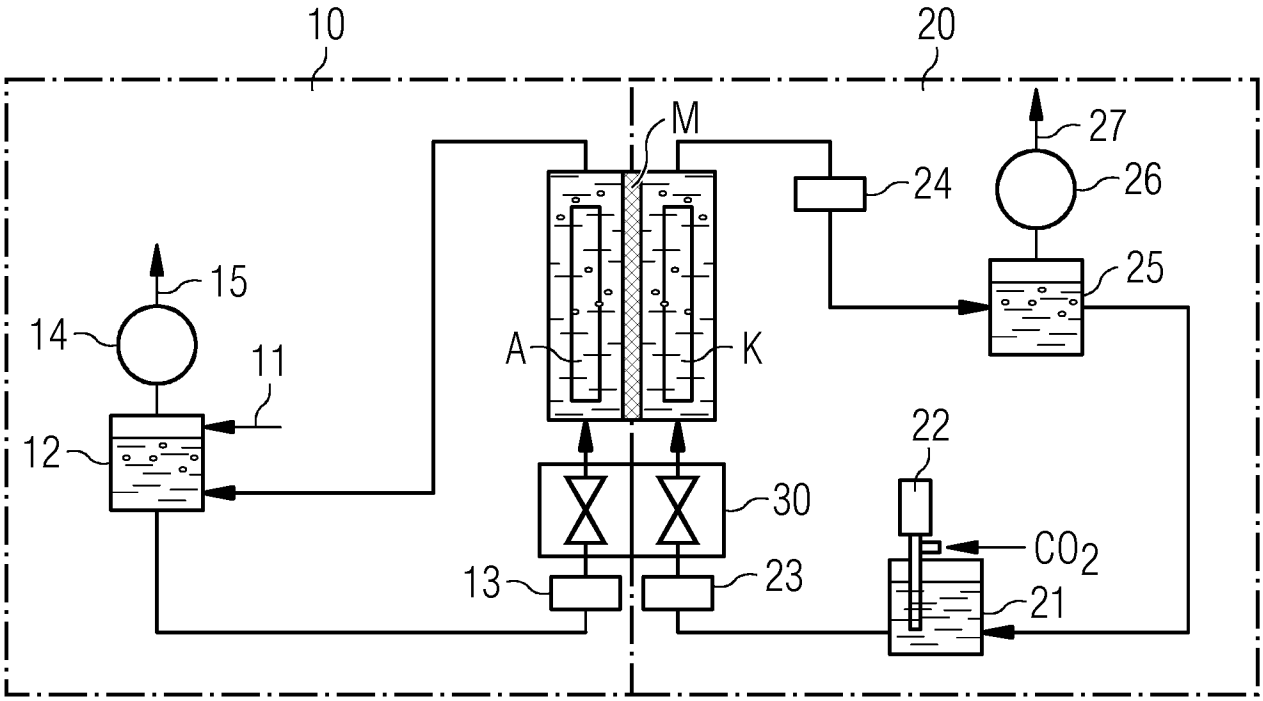

10
20
M
27
24
26
15
25
14
11
A
K
12
22
30
CO_2
13
23
21

FIG 6

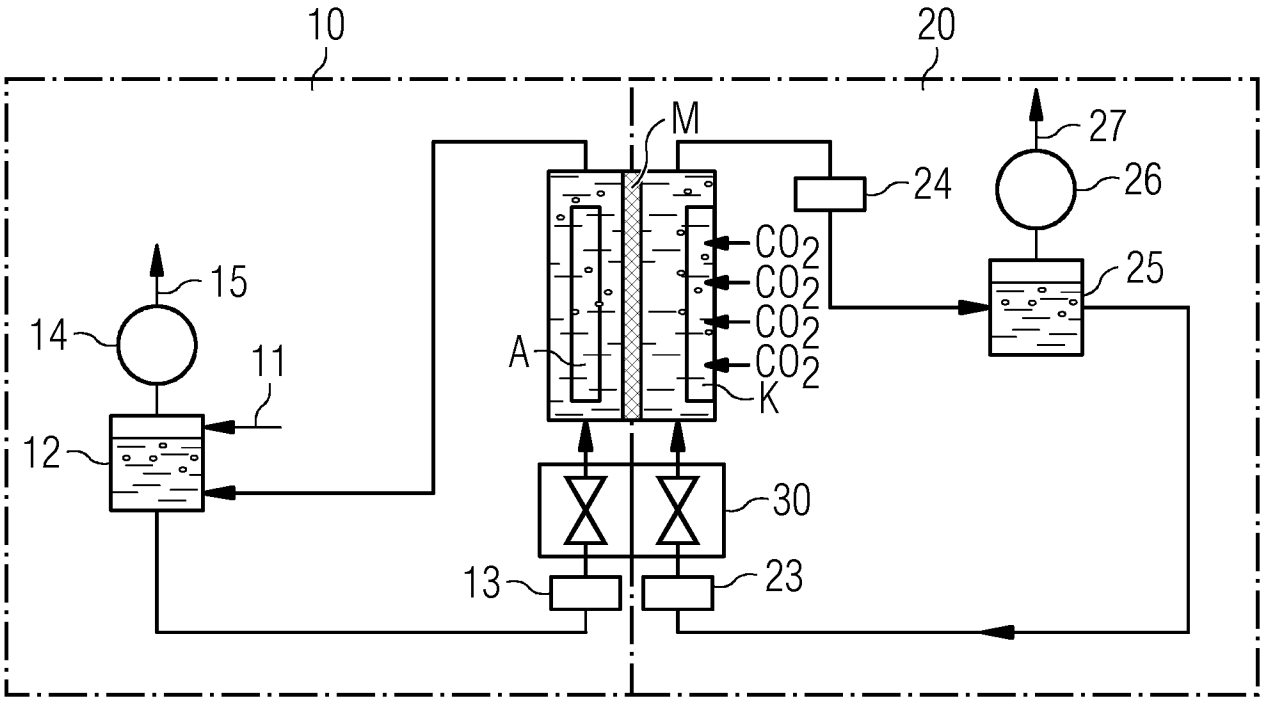

10
20
M
27
24
26
CO_2
CO_2
CO_2
CO_2
15
25
14
11
A
K
12
30
13
23

FIG 7

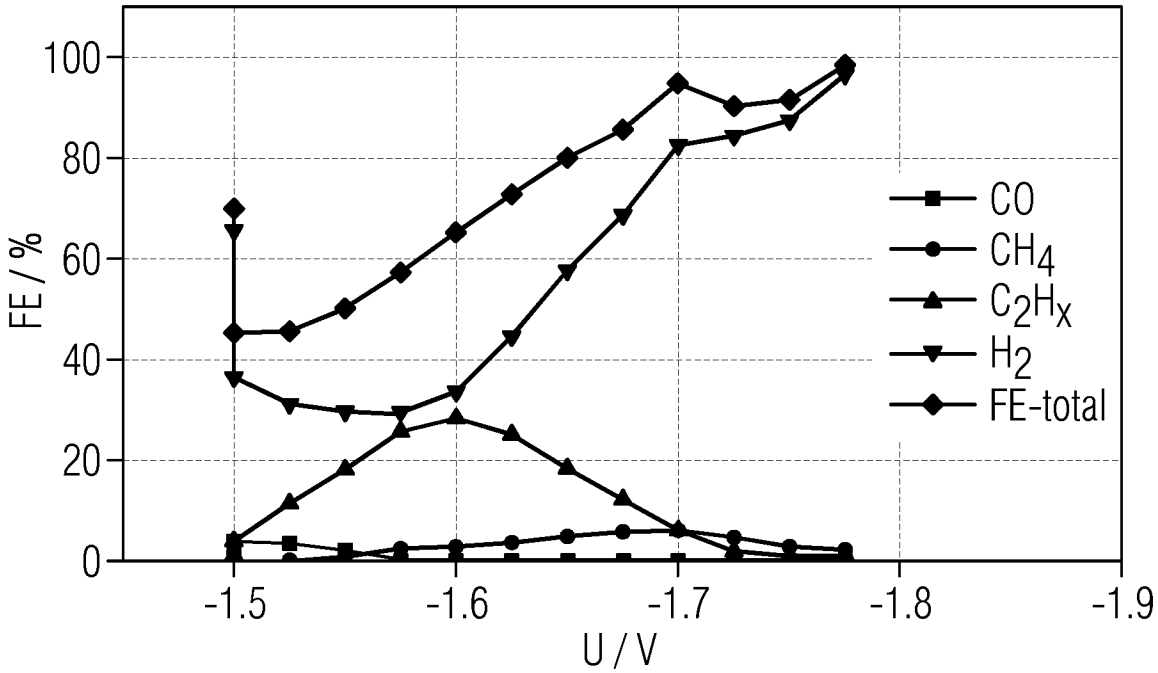

100
80
60
40
20
0
FE / %
-1.5
-1.6
-1.7
-1.8
-1.9
U / V
CO
CH4
C2Hx
H2
FE-total

FIG 8

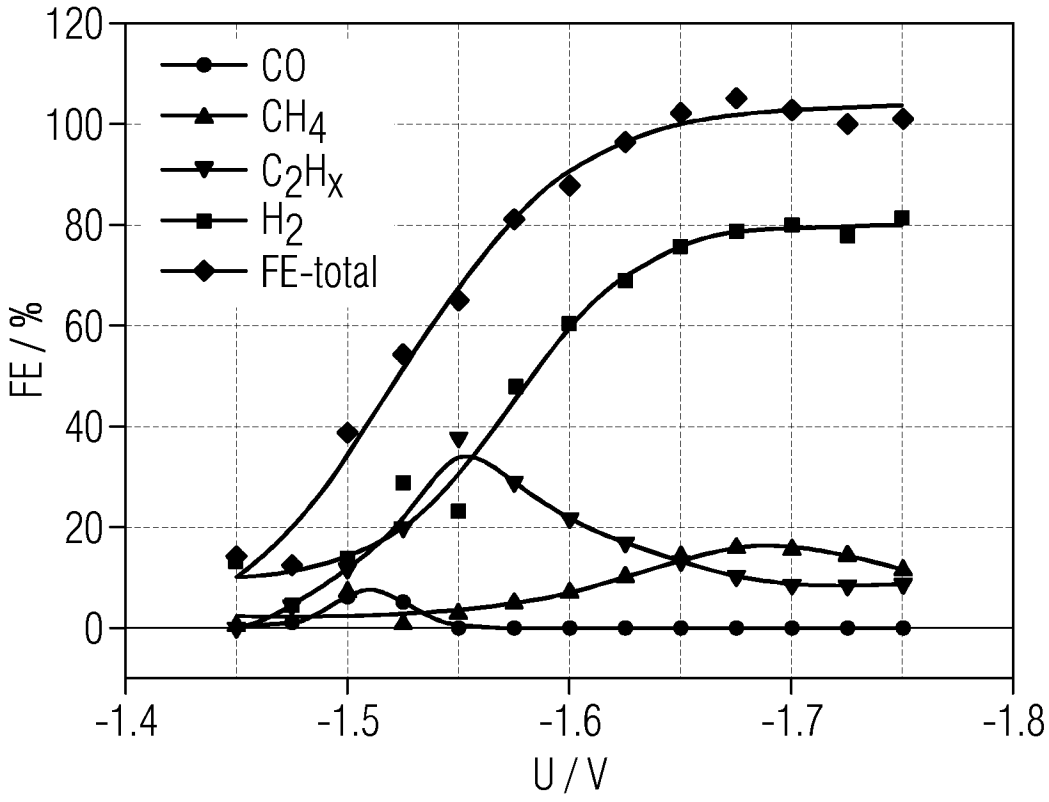

120
100
80
60
40
20
0
FE / %
-1.4
-1.5
-1.6
-1.7
-1.8
U / V
CO
CH4
C2Hx
H2
FE-total

FIG 9

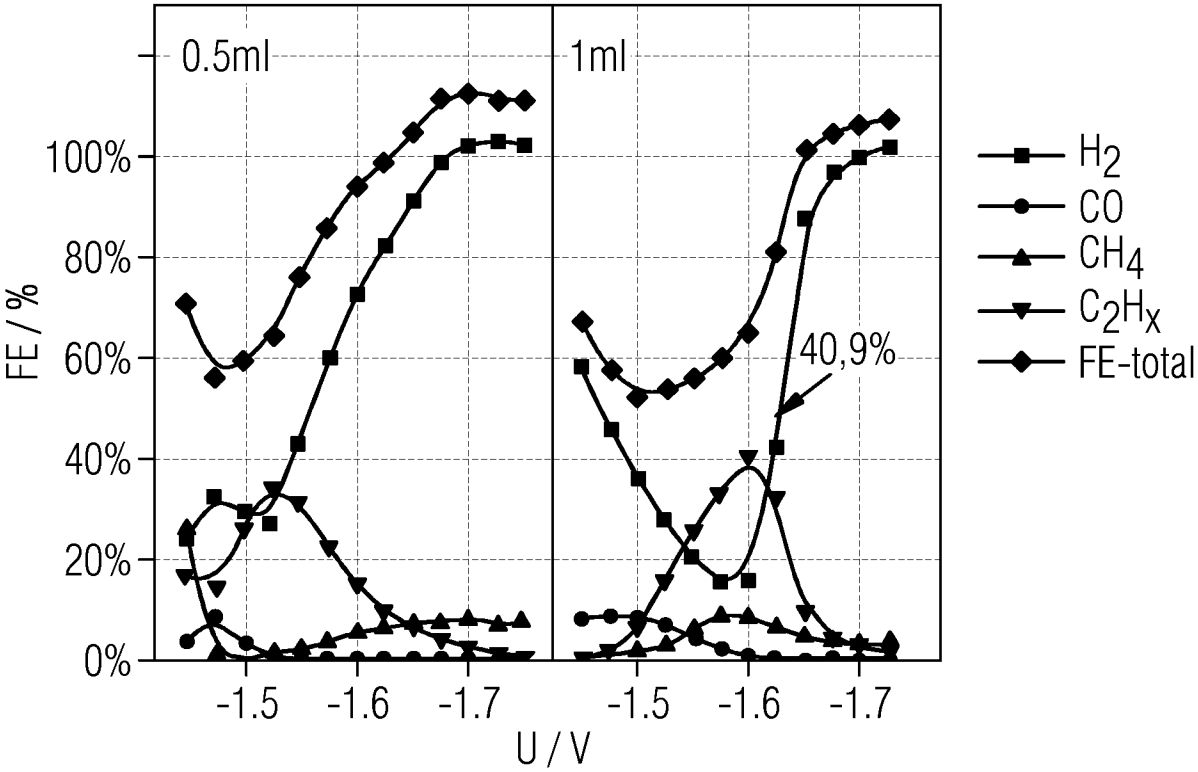

0.5ml
1ml
100%
80%
60%
40%
20%
0%
FE / %
40,9%
-1.5
-1.6
-1.7
U / V
H2
CO
CH4
C2Hx
FE-total

FIG 10

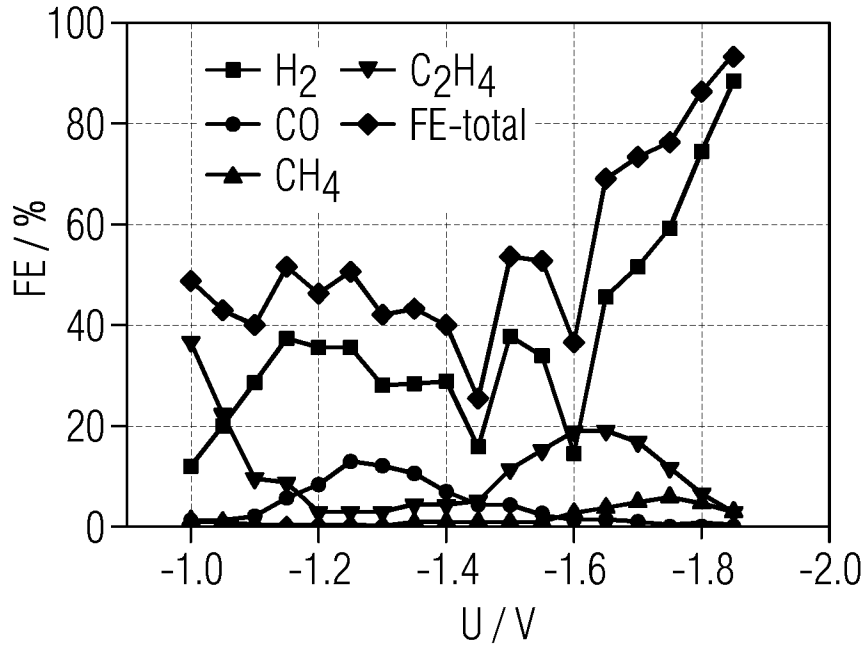

100
80
60
40
20
0
FE / %
H2
C2H4
CO
FE-total
CH4
-1.0
-1.2
-1.4
-1.6
-1.8
-2.0
U / V

FIG 11

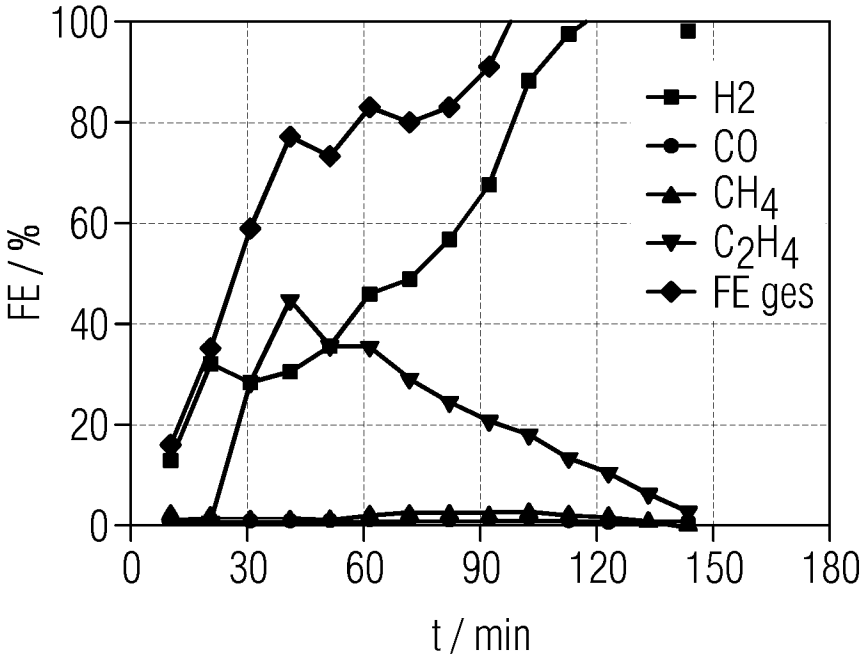

100
80
60
40
20
0
FE / %
0
30
60
90
120
150
180
t / min
H2
CO
CH4
C2H4
FE ges

FIG 12

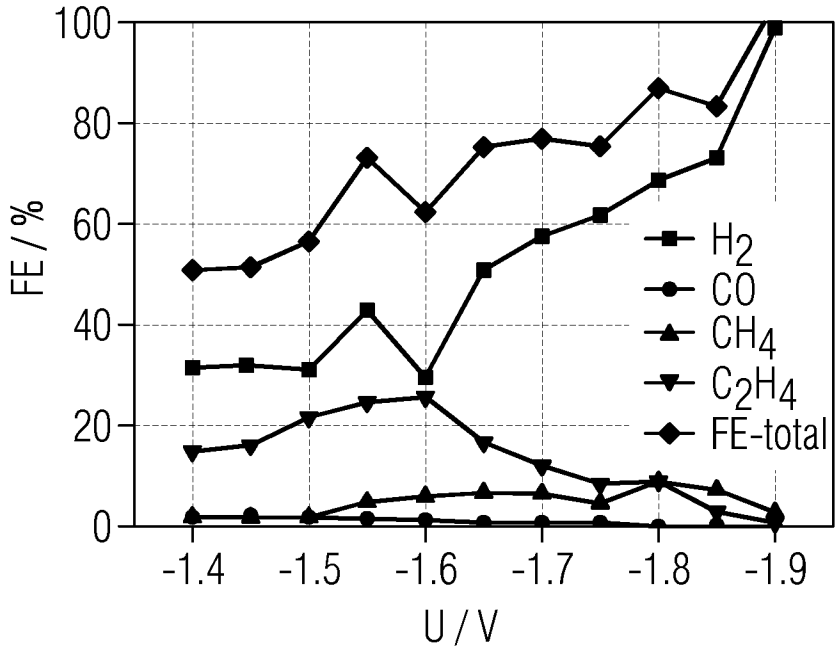

100
80
60
40
20
0
FE / %
-1.4
-1.5
-1.6
-1.7
-1.8
-1.9
U / V
H2
CO
CH4
C2H4
FE-total

FIG 13

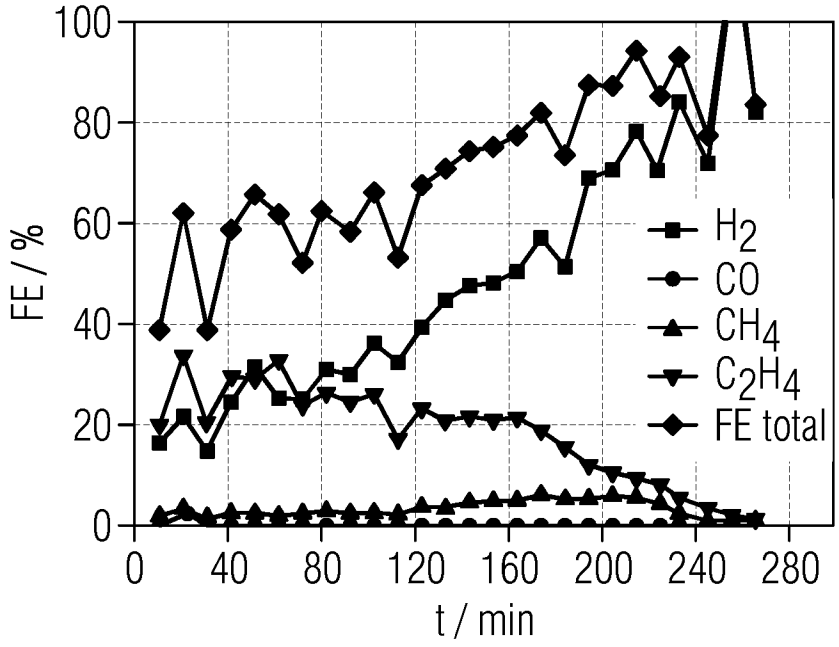

100
80
60
40
20
0
FE / %
0
40
80
120
160
200
240
280
t / min
H2
CO
CH4
C2H4
FE total

FIG 14

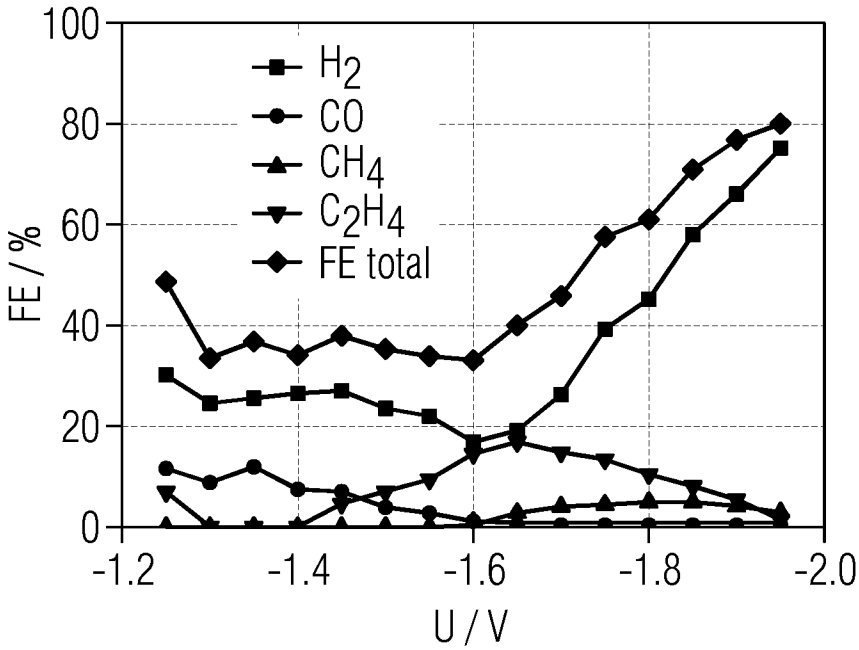

100
80
60
40
20
0
FE / %
-1.2
-1.4
-1.6
-1.8
-2.0
U / V
H2
CO
CH4
C2H4
FE total

FIG 15

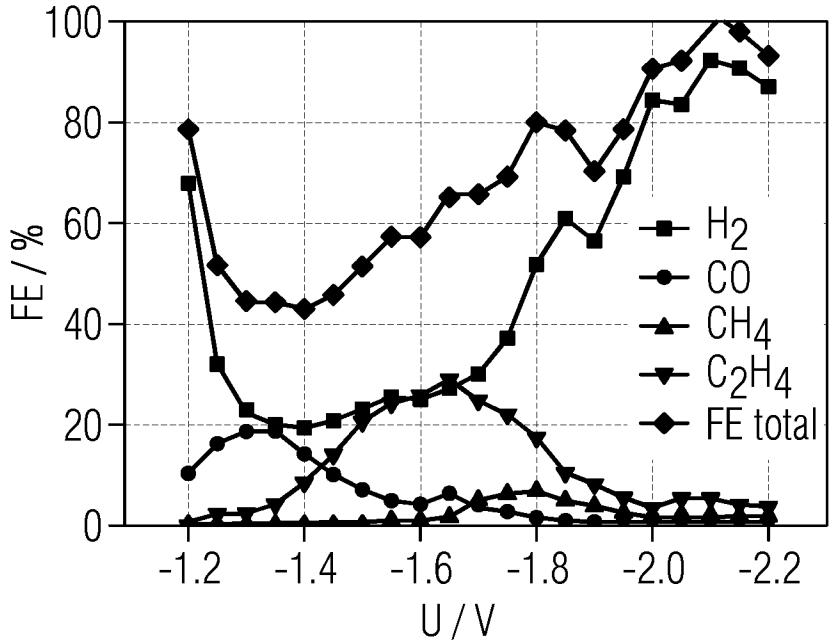

100
80
60
40
20
0
FE / %
-1.2
-1.4
-1.6
-1.8
-2.0
-2.2
U / V
H2
CO
CH4
C2H4
FE total

FIG 16

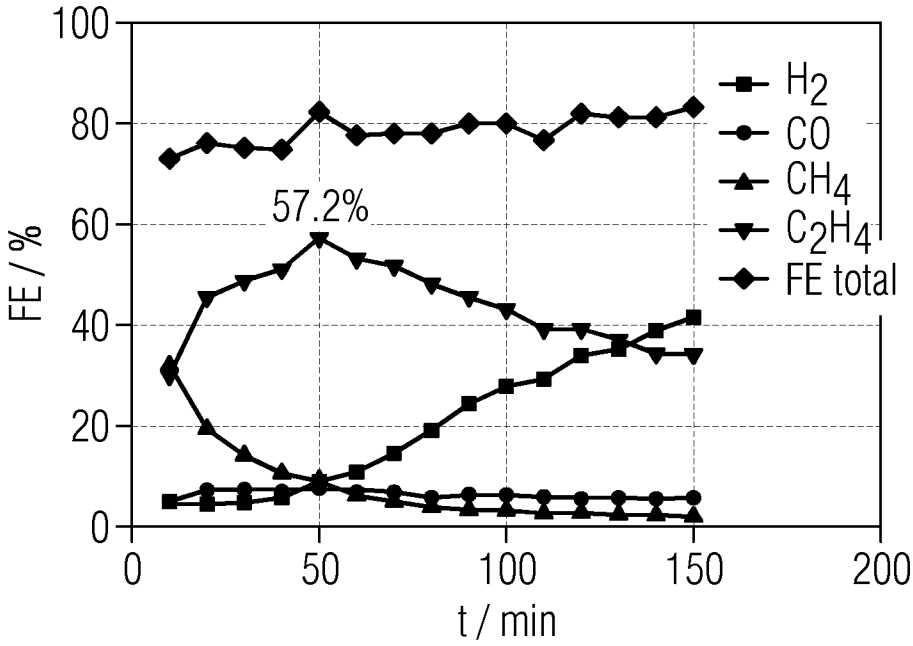

100
80
60
40
20
0
FE / %
57.2%
0
50
100
150
200
t / min
H2
CO
CH4
C2H4
FE total

FIG 18

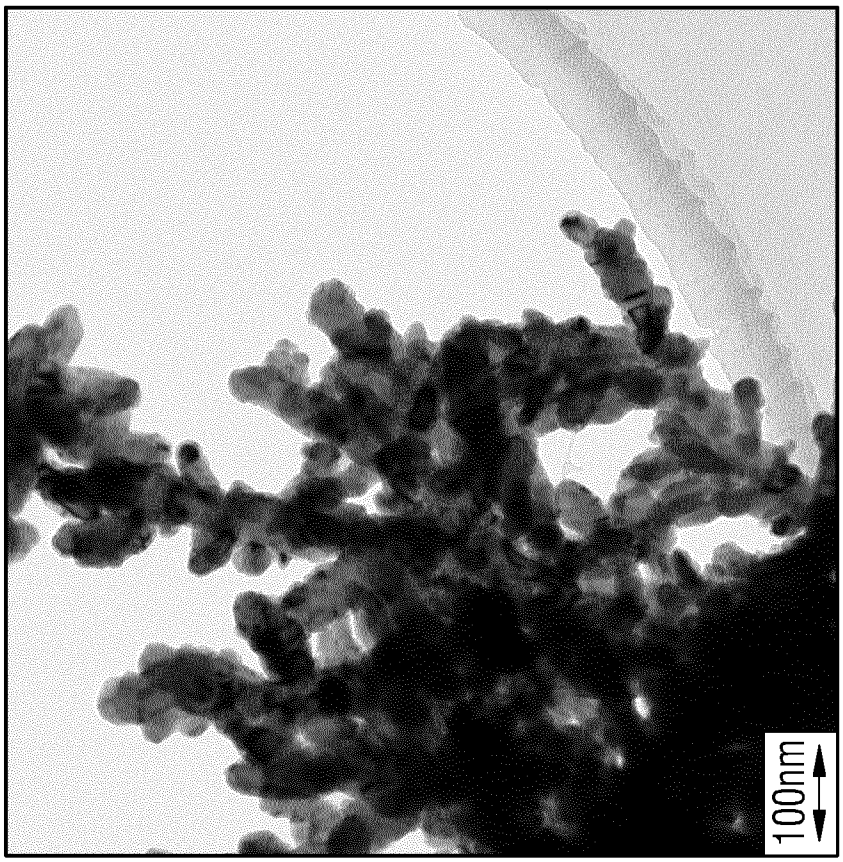


FIG 17

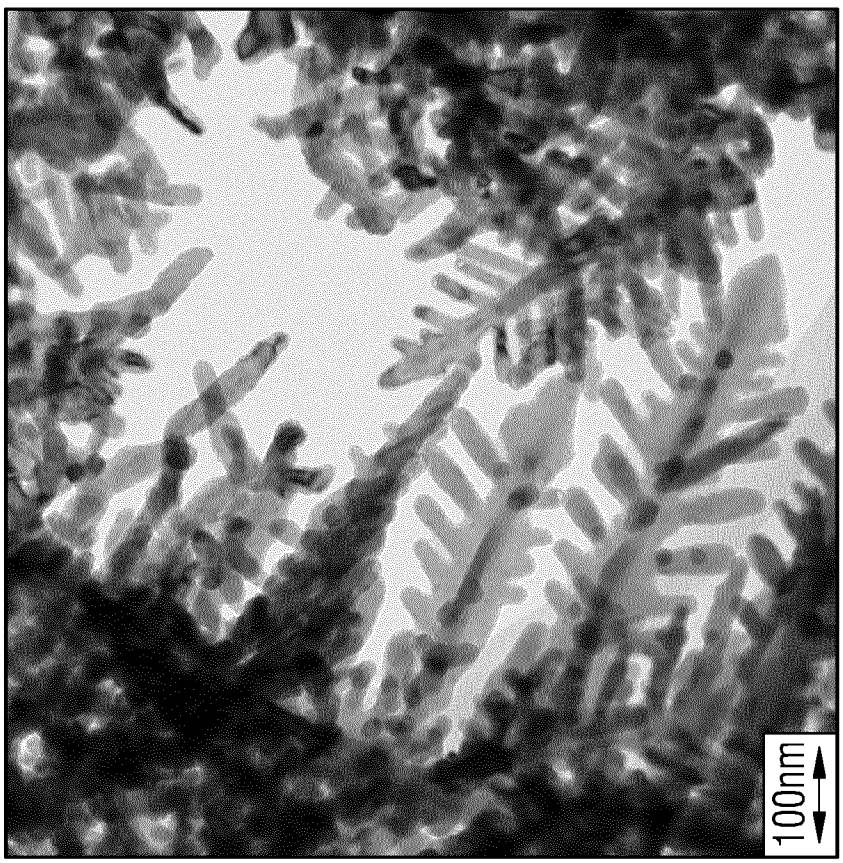


FIG 20

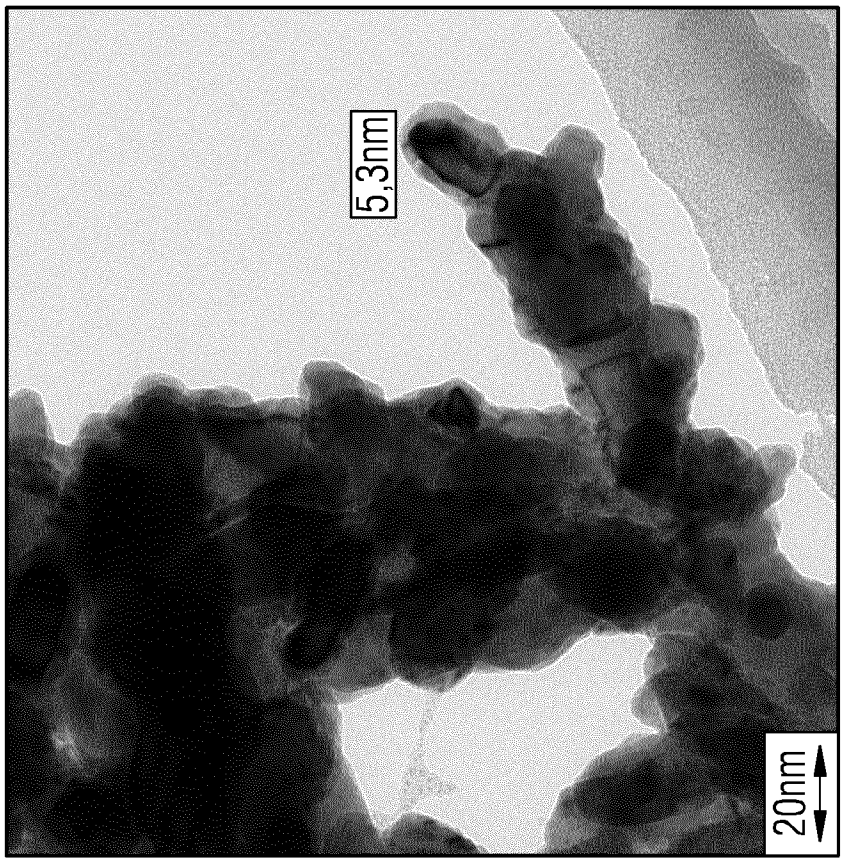


FIG 19

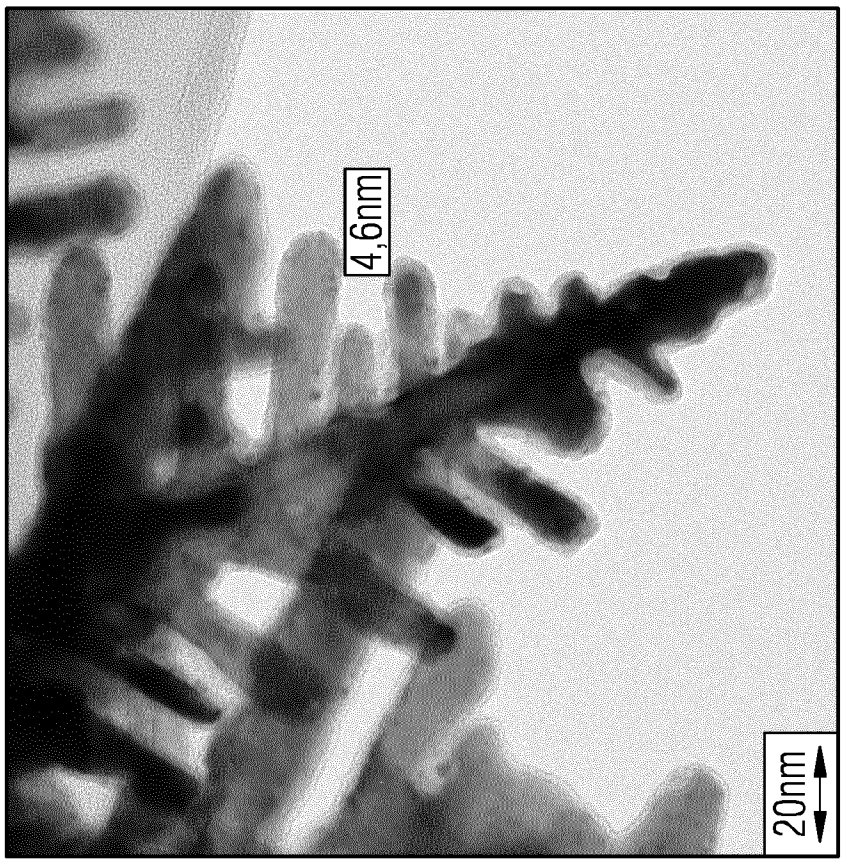


FIG 21

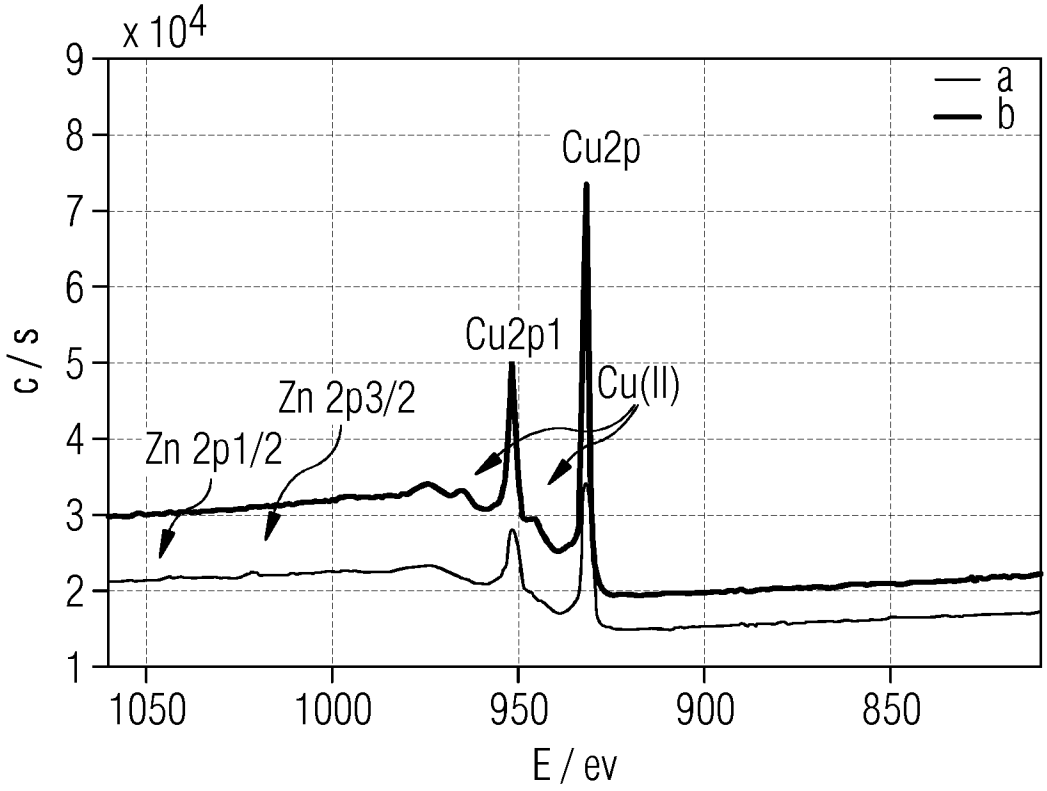

x 10^4
9
8
7
6
5
4
3
2
1
c / s
a
b
Cu2p
Cu2p1
Cu(II)
Zn 2p3/2
Zn 2p1/2
1050
1000
950
900
850
E / ev

FIG 22

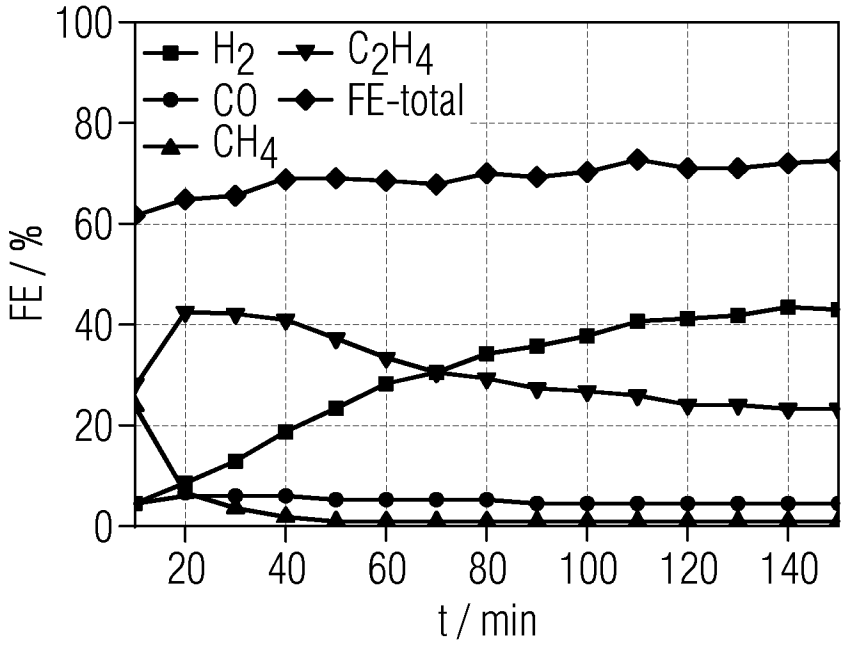

100
80
60
40
20
0
FE / %
H2
C2H4
CO
FE-total
CH4
20
40
60
80
100
120
140
t / min

FIG 23

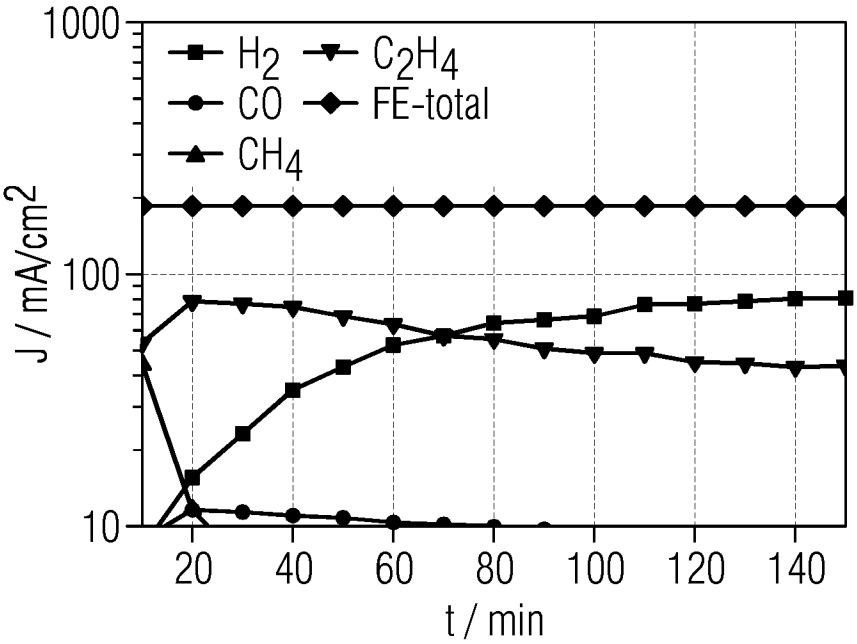

1000
100
10
J / mA/cm2
H2
C2H4
CO
FE-total
CH4
20
40
60
80
100
120
140
t / min

FIG 24

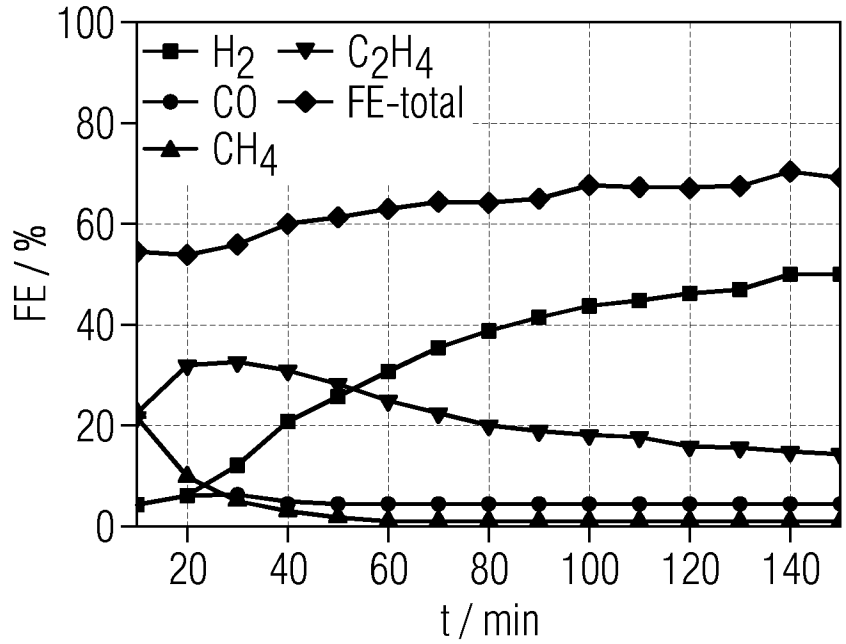

100
80
60
40
20
0
FE / %
H2
C2H4
CO
FE-total
CH4
20
40
60
80
100
120
140
t / min

FIG 25

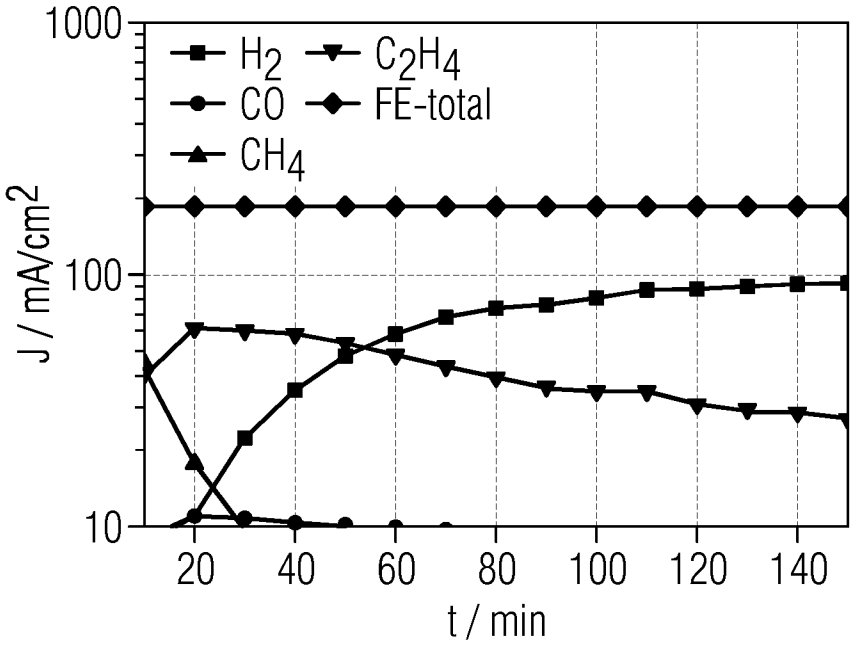

1000
100
10
J / mA/cm2
H2
C2H4
CO
FE-total
CH4
20
40
60
80
100
120
140
t / min

FIG 26

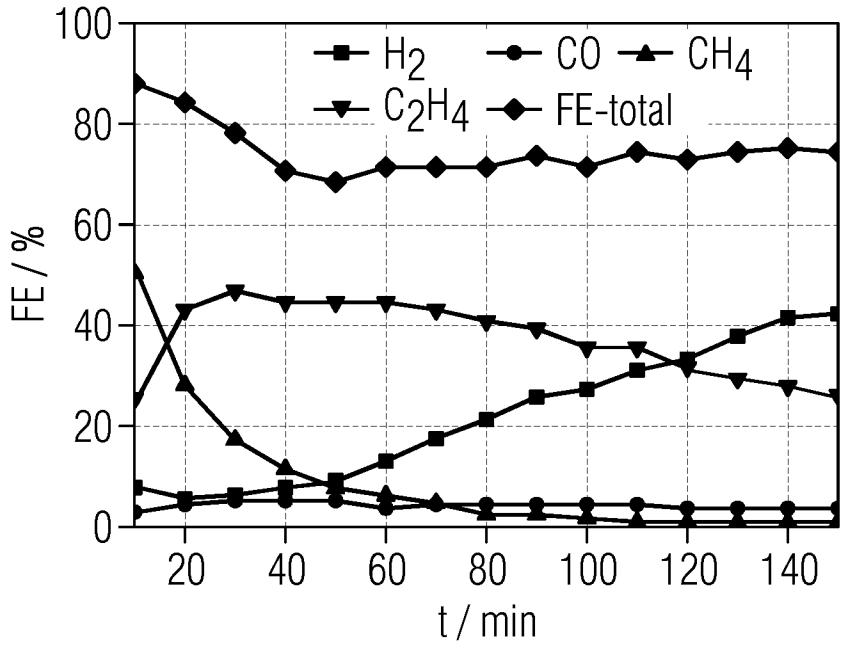
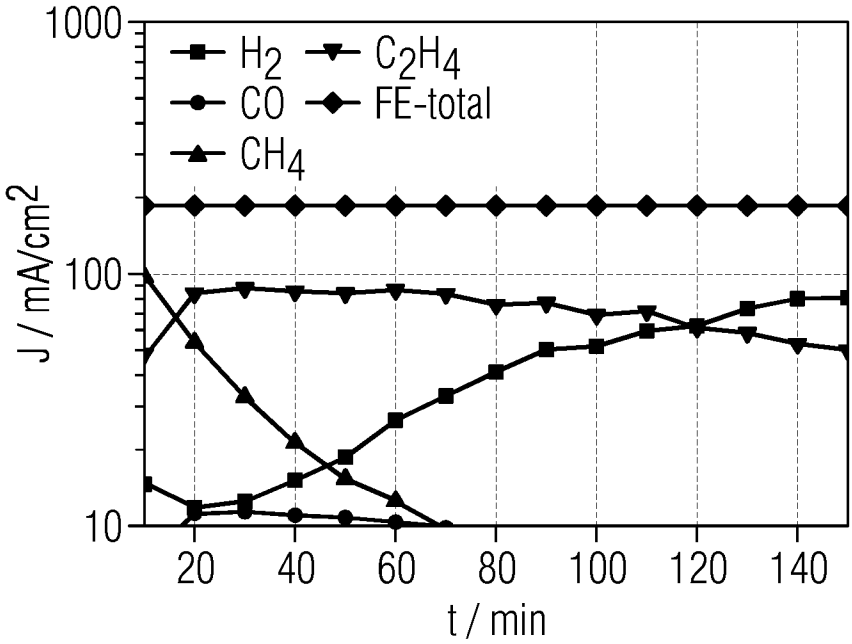

100
80
60
40
20
0
FE / %
H2
CO
CH4
C2H4
FE-total
20
40
60
80
100
120
140
t / min

FIG 27


1000
100
10
J / mA/cm2
H2
C2H4
CO
FE-total
CH4
20
40
60
80
100
120
140
t / min

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/052493

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C25B3/04 C25B11/02 C25B11/04 C25D5/16 C25D3/38
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 C25D

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.
X	US 4 214 954 A (KUO HAN C [US]) 29 July 1980 (1980-07-29) the whole document -----	1-11, 13-15,17
X	K. OGURA ET AL: "Reduction of CO2 to Ethylene at Three-Phase Interface Effects of Electrode Substrate and Catalytic Coating", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 152, no. 12, 1 January 2005 (2005-01-01), page D213, XP055157327, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.2073115 cited in the application the whole document -----	1-11, 13-15, 17,18
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
1 April 2016	11/04/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Ritter, Thomas

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KOTARO OGURA ET AL: "Catalytic Reduction of CO[sub 2] to Ethylene by Electrolysis at a Three-Phase Interface", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 150, no. 9, 10 July 2003 (2003-07-10) , page D163, XP055257703, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.1593044 cited in the application the whole document	1-18
A	YANO H ET AL: "Selective electrochemical reduction of CO2 to ethylene at a three-phase interface on copper(I) halide-confined Cu-mesh electrodes in acidic solutions of potassium halides", JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 565, no. 2, 15 April 2004 (2004-04-15), pages 287-293, XP027584271, ISSN: 1572-6657 [retrieved on 2004-03-23] cited in the application the whole document	1-18
X	US 2013/048506 A1 (CHEN ED [US]) 28 February 2013 (2013-02-28) the whole document	1-18
X	WO 2012/082717 A2 (UNIV COLUMBIA [US]; CHEN ED [US]) 21 June 2012 (2012-06-21) the whole document	1-18

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2016/052493

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4214954 A	29-07-1980	NONE	
US 2013048506 A1	28-02-2013	US 2013048506 A1	28-02-2013
		WO 2011150422 A1	01-12-2011
WO 2012082717 A2	21-06-2012	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/052493

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C25B3/04 C25B11/02 C25B11/04 C25D5/16 C25D3/38
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C25B C25D

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.
X	US 4 214 954 A (KUO HAN C [US]) 29. Juli 1980 (1980-07-29) das ganze Dokument -----	1-11, 13-15,17
X	K. OGURA ET AL: "Reduction of CO2 to Ethylene at Three-Phase Interface Effects of Electrode Substrate and Catalytic Coating", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd. 152, Nr. 12, 1. Januar 2005 (2005-01-01), Seite D213, XP055157327, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.2073115 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----- -/--	1-11, 13-15, 17,18

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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
1. April 2016	11/04/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Ritter, Thomas

1

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	KOTARO OGURA ET AL: "Catalytic Reduction of CO[sub 2] to Ethylene by Electrolysis at a Three-Phase Interface", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd. 150, Nr. 9, 10. Juli 2003 (2003-07-10) , Seite D163, XP055257703, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.1593044 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-18
A	YANO H ET AL: "Selective electrochemical reduction of CO2 to ethylene at a three-phase interface on copper(I) halide-confined Cu-mesh electrodes in acidic solutions of potassium halides", JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 565, Nr. 2, 15. April 2004 (2004-04-15), Seiten 287-293, XP027584271, ISSN: 1572-6657 [gefunden am 2004-03-23] in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-18
X	US 2013/048506 A1 (CHEN ED [US]) 28. Februar 2013 (2013-02-28) das ganze Dokument ----	1-18
X	WO 2012/082717 A2 (UNIV COLUMBIA [US]; CHEN ED [US]) 21. Juni 2012 (2012-06-21) das ganze Dokument ----	1-18

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/052493

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4214954 A	29-07-1980	KEINE	
US 2013048506 A1	28-02-2013	US 2013048506 A1	28-02-2013
		WO 2011150422 A1	01-12-2011
WO 2012082717 A2	21-06-2012	KEINE	