

- 1 Rotierende Ring-Scheiben-elektrode.
- 2 Mikroskopisches Profil einer katalysatorbeschichteten RRDE.
- 3 Wasserstoffperoxid-Strom-effizienzen am optimierten Katalysator.

ELEKTROKATALYSATOREN UND ELEKTRODEN FÜR DIE ELEKTROCHEMISCHE SYNTHESE

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT

Joseph-von-Fraunhofer-Straße 7
76327 Pfinztal

Ansprechpartner

Dr. Carsten Cremers
Telefon +49 721 4640-665
carsten.cremers@ict.fraunhofer.de

www.ict.fraunhofer.de

Einführung

In der Elektrosynthese kann der Energieeintrag über den Strom bzw. das Elektrodenpotential präziser gesteuert werden als auf thermischen Wege. Da zudem bestimmte Reaktionen wie die C-C-Bindungsspaltung elektrochemisch stark gehindert sind, können elektrochemisch für eine Reihe von Reaktionen wie partielle Oxidationen oder Reduktionen höhere Selektivitäten erzielt werden. Ein verbreiteter industrieller Einsatz scheiterte bislang zumeist an den strombedingt hohen Betriebskosten. Aufgrund perspektivisch sinkender Stromkosten gibt es jedoch ein steigendes Interesse an elektrochemischen Prozessen. Das Fraunhofer ICT unterstützt diese Entwicklung mit seiner Expertise in den Bereichen Elektrokatalyse, Elektroanalytik und elektrochemische Reaktoren schwerpunktmäßig im Hinblick auf kontinuierliche elektrochemische Verfahren.

Katalysatorsynthese

Das Fraunhofer ICT verfügt über die Möglichkeit der Synthese und Charakterisierung von folgenden Materialklassen für die Elektrokatalyse im Labormaßstab:

- Edelmetall- und Edelmetalllegierungs-Nanopartikel
- Core-Shell-Nanopartikel als kontinuierlicher Prozess
- Metall- und Mischoxide
- Oberflächenmodifizierte Kohlenstoffe als Träger
- Korrosionsstabile Träger auf Metalloxid oder -carbid Basis

Charakterisierung

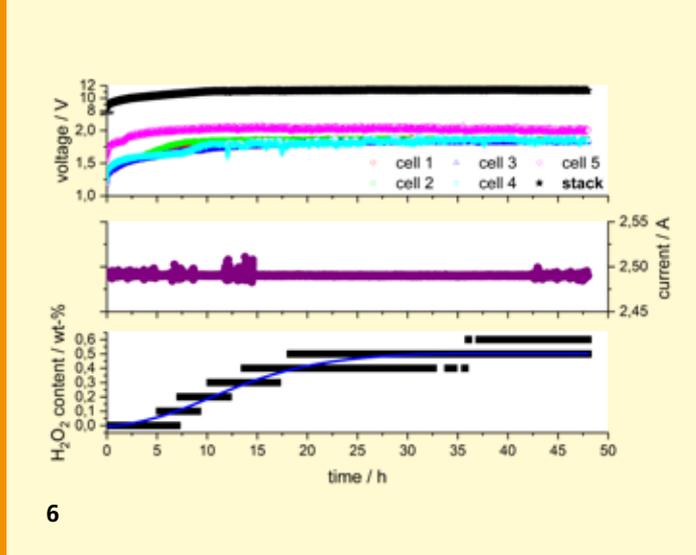
Der Schwerpunkt des Fraunhofer ICT liegt auf der elektrochemischen Charakterisierung, insbesondere der Bestimmung der Produktzusammensetzung und des Einflusses von sekundären Reaktionen.



4



5



6

Methoden umfassen unter anderem:

- rotierende (Ring-)Scheibenelektrode
- differentielle elektrochemische Massenspektrometrie
- Elektrodenreaktionen unter differentiellen Reaktionsbedingungen mit optischer Produktmessung

Elektrodendesign

Das Fraunhofer ICT hat Erfahrung in der Herstellung von Gasdiffusionselektroden (GDE), porösen Transport-Elektroden (PTE) und katalysatorbeschichteten Membranen (CCM). Die Herstellung dieser Elektroden erfolgt zum Beispiel durch Heißsprühen entsprechend formulierter Katalysator-tinten unter Kontrolle der erzielten Beladung. Alternativ ist eine Beschichtung mittels Sputtern möglich. Die Katalysatorschicht wird dabei in ihrer Struktur an die Anforderungen der Reaktion angepasst, wobei die Ergebnisse aus dem Katalysator-test einfließen. Wichtige Designparameter sind:

- Beladung mit Katalysator
- Porosität
- Geometrie der Elektrode
- Laterale Verteilung des oder der Katalysatoren
- Geometrie der Zelle

Mit hohen Beladungen sind in bestimmten Grenzen hohe Umsätze möglich. Jedoch steigern hohe Beladungen auch die Wahrscheinlichkeit von Folgereaktionen. Das Auftreten von Folgereaktionen kann auch über die Geometrie der Elektrode beeinflusst werden. So begünstigt eine lange Ausdehnung entlang der Strömungsrichtung das Auftreten von Folgereaktionen,

während eine bewusst kurze Ausdehnung diese vermeidet. Das Auftreten unerwünschter Folgereaktionen wird gleichfalls durch geometrische Faktoren der Zelle wie Spaltweite oder Größe und Struktur von Strömungskanälen beeinflusst. In Absprache mit unseren Kunden können spezifische Elektrodendesigns für bestimmte Anwendungen entwickelt werden.

Beispiele

■ Wasserstoffperoxid-Erzeugung durch partielle Reduktion von Sauerstoff:

Die partielle Reduktion von Luftsauerstoff zu Wasserstoffperoxid ist ein Prozess, der zur lokalen Erzeugung von Wasserstoffperoxid geeignet ist. Einziges mögliches Nebenprodukt ist Wasser aus der vollständigen Reduktion. Für eine hohe Ausbeute an Wasserstoffperoxid ist es erforderlich, dass eine Reduktion zu Wasser in größerem Umfang weder als primärer Schritt noch als Folgereaktion auftritt. Hierzu wurden umfangreiche RRDE-Untersuchungen durchgeführt. Es zeigte sich, dass Pd_xAu_y-Legierungen eine hohe Selektivität für die Bildung von Wasserstoffperoxid und eine geringe Aktivität für dessen Reduktion haben. Der Katalysator wurde dabei als geträgerter Katalysator auf Vulcan XC72R[®] hergestellt. Untersuchungen an Gasdiffusionselektroden ergaben, dass die Wasserstoffperoxidausbeute, die mit einer ultradünnen gesputterten Platinschicht erreichbar ist, die Ausbeute mit geträgerten PdAu/C-Katalysatoren übersteigt. Dies konnte auf eine geringere Verweilzeit zurückgeführt werden. Mit einem auf hohe Durchströmung optimierten Zelldesign

konnten in 100 cm² Zellen H₂O₂ Konzentrationen von 0.5 Gew.-% erzielt werden.

■ **Partielle Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden:** Ein einfacher Zugang zu Aldehyden führt über die Oxidation von primären Alkoholen. Die elektrochemische Ausführung vermeidet dabei Risiken, die aus der Mischung von Alkoholen mit Sauerstoff für die direkte partielle Oxidation resultieren würden. Zudem ist die Wahrscheinlichkeit einer C-C-Bindungsspaltung gering. Vermieden werden muss eine Überreaktion zur Säure. Hier konnte das Fraunhofer ICT zeigen, dass niedrige Beladungen von mit Zinn dotiertem Platin in Kombination mit kurzen Verweilzeiten und niedrigem pH zum Ziel führen.

Unser Angebot

- Analyse synthetischer Fragestellungen im Hinblick auf den Einsatz elektrochemischer (Teil-)Reaktionen
- Auswahl einer geeigneten Zelltechnologie
- Entwicklung, Erprobung und Screening von Elektrokatalysatoren
- Transfer zu Elektroden im größeren Labormaßstab bis ca. 200 cm²
- Erprobung in Einzelzellen und Kurzstapeln
- Optimierung der Betriebsführung unter Berücksichtigung von Downstreamprozessen

- 4 Einzelzelle 10 cm² für Gasdiffusionselektrodentest.
- 5 5-zelliger Zellstapel mit 100 cm² Elektroden.
- 6 Zeitlicher Verlauf der Spannungen und des Stroms im Betrieb sowie H₂O₂ Konzentration im Kreislauf.