

Yannick Jännsch

Elektrochemische
CO₂-Reduktion durch
gepulste Elektrolyse:
Entwicklung und Optimierung
eines Ethen-selektiven,
langzeitstabilen und
skalierbaren Prozesses

Elektrochemische CO₂-Reduktion durch gepulste Elektrolyse: Entwicklung und Optimierung eines Ethen-selektiven, langzeitstabilen und skalierbaren Prozesses

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Yannick Jännsch, M. Sc.

aus

Köln

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Dr. habil. Maximilian Fleischer

Tag der mündlichen Prüfung: 02. August 2022

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2022

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 18

Yannick Jännsch

**Elektrochemische CO₂-Reduktion durch
gepulste Elektrolyse: Entwicklung und
Optimierung eines Ethen-selektiven,
langzeitstabilen und skalierbaren Prozesses**

Shaker Verlag
Düren 2022

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2022

Copyright Shaker Verlag 2022

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8770-3

ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

Die Speicherung von vor allem im Sommer vorhandener Überschussenergie ist essentiell, um den Anteil erneuerbarer Energien am Gesamtenergieverbrauch in Deutschland erhöhen und die CO₂-Emissionen senken zu können. Daher bietet es sich an, aus Überschussstrom mittels der sogenannten elektrochemischen Reduktion, die eine Form der Elektrolyse darstellt, kohlenstoff- und/oder wasserstoffhaltige chemische Energieträger zu erzeugen. Kommerziell verfügbar sind zu diesem Zweck Wasserelektrolyseure, bei denen Wasser elektrochemisch zu Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten wird.

Jüngste Forschungsanstrengungen versuchen, Kohlenstoffdioxid (CO₂) direkt elektrochemisch zu reduzieren, um daraus Methan (CH₄) oder Kohlenmonoxid (CO) zu gewinnen. Allerdings kann der Preis dieser „grünen“ Energieträger nicht mit fossilen Energieträgern konkurrieren. Ethen, ein wichtiger Grundstoff in der chemischen Industrie erzielt hingegen wesentlich höhere Verkaufserlöse.

Hier setzte bereits die in Band 13 dieser Reihe erschienene Vorgängerarbeit von Engelbrecht an. Dort wurde an einfachen Laboraufbauten, die allerdings nicht in der Lage waren, große Stromdichten, wie sie für den industriellen Einsatz notwendig sind, zu liefern, gezeigt, dass es möglich ist, CO₂ elektrochemisch mit großen Ethen-Ausbeute zu reduzieren.

Auf diesen Arbeiten baut die vorliegende Schrift auf. Es wird Schritt für Schritt aufgeführt, wie es möglich ist, einen Aufbau so darzustellen, dass stabil mindestens 100 Stunden lang bei einer Faraday-Effizienz bzgl. Ethen von über 50% Ethen-Teilstromdichten von über 150 mA/cm² erreicht werden können. Dazu wurde nicht nur eine Flusszelle mit einer Gasdiffusionselektrode aufgebaut, sondern es wurde auch ein neuer Aufbau in Kombination mit einem Betrieb mit (nahezu) anodischen Regenerationspulsen erprobt. Der neue Aufbau in Kombination mit dem Pulsbetrieb sorgte auch dafür, dass sich die Faraday-Effizienz bzgl. Ethen über die Versuchszeit von 100 Stunden nicht zugunsten der Wasserstoffentwicklung verringerte.

Bayreuth im August 2022

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die elektrochemische CO₂-Reduktion zum Wertstoff Ethen unter Verwendung von Gasdiffusionselektroden in einem Flusszellen-Elektrolyseur. Die CO₂-Elektrolyse stellt im Zuge der Klimawende ein potentielles Werkzeug dar, um mithilfe von (erneuerbarem Überschuss-) Strom CO₂ aus Abgasen oder der Atmosphäre zu Brenn- oder Wertstoffen umzusetzen und somit den CO₂-Kreislauf zu schließen. Ethen im Speziellen ist ein attraktives Produkt der Elektrolyse, da es als Basischemikalie der chemischen Industrie hohe Marktpreise erzielt. Am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien ist bereits Expertise im Bereich der CO₂-Reduktion vorhanden, diese gilt es im Zuge dieser Arbeit auf das anwendungsnahe System mit Gasdiffusionselektrode und Flusszelle zu übertragen. Mit dem neuen System sollen über einen Zeitraum von 100 h eine Faraday-Effizienz für Ethen von 35 % und eine Ethen-Teilstromdichte von 100 mA/cm² erreicht werden.

Die Arbeit kann inhaltlich in drei Abschnitte eingeteilt werden. Im ersten Abschnitt wird der Übergang von der CO₂-Reduktion an Kupferblechen in der H-Zelle zur Flusszelle behandelt. Während ein vorhandenes System für Elektrolysen in der H-Zelle verwendet werden konnte, wurde für die Verwendung der Flusszelle ein neuer Laboraufbau entwickelt. Es konnte gezeigt werden, dass sich Kupferblechelektroden bei Elektrolysen in H-Zelle und Flusszelle vergleichbar verhalten. Zudem konnte gezeigt werden, dass die am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien entwickelte Pulsmethode zur Erhöhung der Ethen-Selektivität und Langzeitstabilität der Elektrolyse ihre Wirkung durch den Wechsel des Zellkonzepts nicht einbüßt.

Im zweiten Abschnitt wurden kohlenstoffbasierte Gasdiffusionselektroden zur CO₂-Elektrolyse eingesetzt. Da diese Art der Elektrode im Gegensatz zur Kupferblechelektrode eine direkte, gasförmige CO₂-Zufuhr benötigt, wurde der neue Aufbau nochmals angepasst. Da die erwarteten Stromdichten unter Verwendung von Gasdiffusionselektroden um Größenordnungen höher liegen als bei konventionellen Elektroden, wurden vor den eigentlichen Experimenten einige theoretische Betrachtungen angestellt, um die Konsequenzen der hohen Ströme abzuschätzen. Anschließend wurden galvanostatische Versuche an den kohlenstoffbasierten Gasdiffusionselektroden durchgeführt. Aufgrund des nicht konstanten Potentials bei der

galvanostatischen Betriebsweise erwies sich dies jedoch als ungeeignet. Um potentiostatische Versuche durchzuführen, musste der Aufbau um einen Kühlkreislauf erweitert werden, um die bei der Elektrolyse entstehende Wärme abzuführen. Letztendlich konnten erfolgreiche Elektrolysen mit hoher Ethen-Selektivität durchgeführt werden. Die Langzeitstabilität war zwar erwartungsgemäß gering, konnte jedoch durch die bereits erwähnte Pulsmethode signifikant erhöht werden.

Während des zweiten Abschnitts wurde deutlich, dass sich kohlenstoffbasierte Elektroden nur bedingt zur CO₂-Elektrolyse eignen, da der Kohlenstoff zur Produktion des Nebenprodukts Wasserstoff beiträgt. Deshalb wurde im dritten Abschnitt mit Polytetrafluorethylen ein neues Material für die Gasdiffusionslage eingeführt. Da dieses im Gegensatz zum Kohlenstoff nichtleitend ist, musste eine neue Methode zur Kontaktierung der Katalysatorschicht entwickelt werden. Letztendlich konnte durch den Wechsel des Materials die Langzeitstabilität bereits ohne Anwendung der Pulsmethode noch einmal deutlich gesteigert werden. Die Pulsmethode verbesserte den Prozess weiter, wodurch die Elektrolyse stabil über 100 h gehalten werden konnte. Sowohl Teilstromdichte als auch Selektivität der CO₂-Reduktion zu Ethen waren dabei mit 152 mA/cm² und 50 % Faraday-Effizienz in einem relevanten Bereich in Bezug auf eine industrielle Anwendung.

Zusammenfassend wurde die CO₂-Elektrolyse im Zuge dieser Arbeit erfolgreich und unter Erhöhung von Langzeitstabilität, Stromdichte und Ethen-Selektivität von einem grundlagenorientierten Forschungsaufbau auf ein skalierbares, industriell anwendbares System übertragen. Damit ist die Technologie der elektrochemischen CO₂-Reduktion einen weiteren Schritt näher in Richtung der industriellen Anwendung gerückt.

Summary

The herein presented work attends to the electrochemical CO₂ reduction to ethylene as a valuable chemical using gas diffusion electrodes in a flow cell electrolyser. In the context of climate change, CO₂ electrolysis is a promising method to convert CO₂ from exhaust gases or the atmosphere into fuels or valuable chemicals using (renewable excess) energy, thus closing the CO₂ cycle. Ethylene in particular is an attractive product of the electrolysis, because it reaches high market prices as a basic chemical in the chemical industry. The Department of Functional Materials has already gathered expertise in the field of electrochemical CO₂ reduction, which now has to be transferred to an application-oriented system based on gas diffusion electrodes and a flow cell reactor in the course of this work. With the new system, a faradaic efficiency for ethylene of 35% and an ethylene partial current density of 100 mA/cm² over a 100 h period is aimed for.

The work can be divided into three main sections. The first section deals with the transition from CO₂ reduction on copper sheet electrodes in an H-cell to the flow cell. While an existing system was used for electrolysis in the H-cell, a new setup was developed for the incorporation of a flow cell. It was shown, that copper sheet electrodes behave comparably during electrolyses in both H-cell and flow cell. In addition, it could be shown, that the pulse method developed at the Department of Functional Materials for increasing ethylene selectivity and long-term stability of the electrolysis does not lose its beneficial effect due to the change of the cell concept.

In the second section, carbon-based gas diffusion electrodes were used for CO₂ electrolysis. Since this type of electrode, unlike the copper sheet electrode, requires a direct gaseous CO₂ feed, the new setup was adapted once more. Since the expected current densities using gas diffusion electrodes are orders of magnitude higher compared to conventional electrodes, some theoretical considerations were made to estimate the consequences of the high currents. Subsequently, galvanostatic experiments were conducted on the carbon-based gas diffusion electrodes. However, due to the potential changes using the galvanostatic operation mode, this proved to be unsuitable. In order to perform potentiostatic experiments, a cooling circuit had to be implemented to the setup in order to dissipate the heat generated during electrolysis experiments. This way,

successful electrolyses with high ethylene selectivity could be conducted. The long-term stability was low, as expected, but could be significantly increased by the application of the pulse method mentioned earlier.

During the second section, it became evident that carbon-based electrodes are not ideally suited for CO₂ electrolysis, since the carbon contributes to the production of the by-product hydrogen. Therefore, in the third section polytetrafluoroethylene was introduced as a new material for the gas diffusion layer. Since the material is non-conductive, unlike carbon, a new method of contacting the catalyst layer had to be developed. Ultimately, the change of material led to a significantly improved long-term stability, even without using the pulse method. The pulse method achieved further improvement, allowing the electrolysis to be kept stable for more than 100 h. With values of 152 mA/cm² and 50 % faradaic efficiency, both partial current density and selectivity of the CO₂ reduction towards ethylene were in a relevant range in terms of an industrial application.

In summary, CO₂ electrolysis was, in the course of this work, successfully transferred from a basic research setup to a scalable, industrially applicable system, while increasing long-term stability, current density and ethylene selectivity. This is another step for the technology of electrochemical CO₂ reduction towards industrial application.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort der Herausgeber	i
Zusammenfassung	ii
Summary	v
Inhaltsverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Grundlegende Begriffe der Elektrochemie und Elektrolyse	5
2.2 Stand der Technik – Elektrochemische CO ₂ -Reduktion	11
2.2.1 Kupfer als Katalysator	13
2.2.2 Die Pulsmethode	17
2.2.3 Elektrolyse-Zellen für die CO ₂ -Reduktion	19
2.2.4 Gasdiffusionselektroden	21
2.2.5 Der Karbonat-Puffer	24
2.2.6 Kennzahlen bisheriger Arbeiten zur CO ₂ -Reduktion	24
3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit	26
4 Experimentelle Durchführung	29
4.1 Vorbehandlung von Nafion-Membranen	29
4.2 Vorbehandlung von Kupferblechen zum Einsatz als Elektroden	29
4.3 Dropcasting Verfahren zur Präparation von Gasdiffusionselektroden	30
4.4 On-Line-Gaschromatographie	31
4.5 Potential- und Stromkontrolle	32
4.6 Elektrolyse Versuche	32
5 Elektrolyse-Versuche an Kupferblechen in der H-Zelle	35
5.1 Charakterisierung der verwendeten Kupferbleche	35
5.2 Aufbau der H-Zelle	37
5.3 Potentialabhängigkeit der Produktverteilung während der Elektrolyse	39
6 Aufbau und Anwendung eines Flusszellen-Setups für die CO₂-Elektrolyse an Kupferblechen	43
6.1 Aufbau und Funktionsweise der Flusszelle für den Einsatz von Kupferblechen	43

6.2 Potentialabhängigkeit der CO ₂ -Elektrolyse im Vergleich zur H-Zelle	46
6.3 Langzeitversuche an Kupferblechen	47
6.3.1 Versuche bei konstantem Potential	47
6.3.2 Anwendung der Pulsmethode auf Blechelektroden in der Flusszelle	49
7 Vorbereitungen zum Einsatz von Gasdiffusionselektroden	53
7.1 Erweiterung des Aufbaus für den Einsatz von Gasdiffusionselektroden	53
7.2 Grundlegende Betrachtungen zum Einsatz von Gasdiffusionselektroden	56
8 Elektrolysen zur CO₂-Reduktion unter Anwendung von kohlenstoffbasierten Gasdiffusionselektroden	63
8.1 Präparation der kohlenstoffbasierten Gasdiffusionselektroden	63
8.2 Charakterisierung des Katalysators	63
8.3 Potentialabhängigkeiten bei der CO ₂ -Elektrolyse an Gasdiffusionselektroden	65
8.4 Galvanostatische Langzeitversuche	68
8.5 Potentiostatische Versuche an kohlenstoffbasierten Gasdiffusionselektroden	75
8.5.1 Erweiterung des Aufbaus zur Temperaturkontrolle	77
8.5.2 Verlauf der Elektrolyse bei konstantem Potential	81
8.5.3 Erhöhung der Langzeitstabilität durch Anwendung der Pulsmethode	85
8.5.4 Einfluss der Kohlenstoff-Gasdiffusionslage auf die Elektrolyse	91
9 Anwendung von PTFE-basierten Gasdiffusionselektroden zur elektrochemischen CO₂-Reduktion	95
9.1 Erzeugung eines Ableiters und Kontaktierung der GDE	96
9.2 Untersuchung der Funktionalität der Einzelkomponenten	100
9.3 Einfluss der Pulsmethode auf die CO ₂ -Reduktion an PTFE-basierten Gasdiffusionselektroden	107
10 Technische Bewertung des Prozesses	115
10.1 Kennzahlen der Ethen-Erzeugung	115
10.2 Techno-ökonomische Einordnung	117
11 Fazit und Ausblick	123
Anhang	127
A Zusätzliche Abbildungen	127
B Verwendete Materialien und Chemikalien	131

Abkürzungen, Symbole und chemische Formeln	135
Literaturverzeichnis	139
Verzeichnis eigener Publikationen	151
Urheberrechtshinweise	152
Danksagung	153