

# SCHLUSSBERICHT ZUM PROJEKT AACID

zu Nr. 8.2 NKBF 98

Förderkennzeichen: <b>03EE5113</b>
Vorhabensbezeichnung: <b>AAcid - Elektrochemische CO<sub>2</sub>-Nutzung zu Ameisensäure</b>
Laufzeit des Vorhabens: <b>01.02.2022 bis 31.01.2025</b>
Berichtszeitraum: <b>01.02.2022 bis 31.01.2025</b>

## PROJEKTPARTNER UND AUTOREN

- Kellogg Brown & Root GmbH (KBR), ehem. Plinke GmbH, Dr.-Ing. Kevin Seibert
- DEUKUM GmbH (DEUKUM), Dr. Hans-Jürgen Rapp
- Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt (DLR), Dr.-Ing. Dennis Kopljar
- Ertel IonStream GmbH (Ertel IonStream), Dr.-Ing. Andrej Grabowski
- IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH (IoLiTec), Dr. Samuel Lorenz
- Universität Stuttgart
  - Institut für Technische Chemie (ITC), Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm
  - Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT), Dr. Vladimir Atanasov
- Covestro Deutschland AG (assoziiertes Partner)
- Fumatech BWT GmbH (assoziiertes Partner)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren

1. AUFGABENSTELLUNG

Die elektrochemische CO<sub>2</sub>-Reduktion zu Ameisensäure steht an der Schwelle zur industriellen Nutzung. Die elektrochemische CO<sub>2</sub>-Reduktion ist dabei ein Prozess, der zukünftig einen wesentlichen Beitrag zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Nutzung liefern kann. Der bevorzugte Prozess besteht dabei aus einer CO<sub>2</sub>-Elektrolyse mit saurem flüssigen Elektrolyt (Katholyt) zur Herstellung von Roh-Ameisensäure, einer Entsalzung der Roh-Ameisensäure und einer Aufkonzentrierung mittels Destillation auf 85 Gew. % (siehe Abbildung 1). Die wesentlichen Umsetzungshürden für den bevorzugten Prozess sind die erzielbare Konzentration der Ameisensäure, die Rezirkulation von ggf. notwendigen Leitsalzen und die Skalierbarkeit der Elektroden- und Membranfertigung.

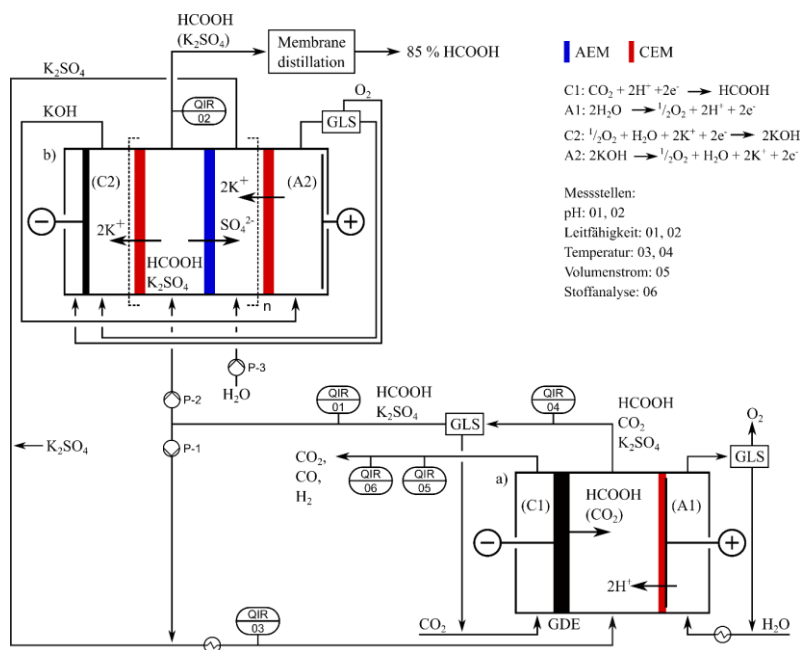


Abbildung 1: Bevorzugter Prozess zur Herstellung reiner Ameisensäure aus CO<sub>2</sub>.

Das Projekt AAcid baute auf Knowhow aus vorangegangene Forschungsvorhaben und Arbeiten der Partner auf, die es erlauben, die entscheidenden Umsetzungshürden zu adressieren und noch zusätzlich die Aufarbeitungsschritte zur Gewinnung von verkaufsfähiger Ameisensäure in die Entwicklung eines Gesamtprozesses zu integrieren. Durch die Verbesserung und Optimierung der elektrochemischen CO<sub>2</sub>-Reduktion in Arbeitspaketgruppe 1 und die gleichzeitige Berücksichtigung der Ameisensäureaufreinigung durch Elektrodialyse und alternative Trennverfahren in Arbeitspaketgruppe 2 sollten die aktuellen Hürden beseitigt werden. Durch Tests des kombinierten Systems sollte die technisch-ökonomische Bewertung und das Design einer Demonstrationsanlage vorbereitet werden.

2. VORAUSSETZUNGEN, UNTER DENEN DAS VORHABEN DURCHGEFÜHRT WURDE

Die Arbeiten basierten auf der langjährigen Zusammenarbeit mit Partnern innerhalb des Konsortiums. Dies waren unter Anderem die vom BMWi geförderten Projekte EnEIMi (FKZ 03ET1037, 1.10.2011-30.09.2014) und EnEIMi2.0 (FKZ 03ET1379A, 1.2.2016 bis 31.07.2019), sowie weitere von der EU und dem BMBF geförderten Projekte. Im Rahmen des Vorhabens sollten die verbliebenen Hürden überwunden werden, um die Wirtschaftlichkeit des Prozesses zu demonstrieren. Diese Hürden bestanden aufseiten der Elektrolyse in der Langzeitstabilität unter sauren Bedingungen, sowie deren Integration in einen wirtschaftlichen Gesamtprozess bestehend aus verschiedenen notwendigen Prozessschritten zur Entsalzung der Ameisensäure und Entfernung von Wasser / Erhöhung der Säurekonzentration.

Als interdisziplinäres Projekt hing der Erfolg stark von der Expertise unterschiedlichster Partner aus unterschiedlichen Disziplinen ab. Keiner der Partner verfügte alleine über die Expertise in allen Disziplinen oder

könnte die finanziellen Hürden für eine Eigenentwicklung aufbringen. Die Technologie hatte vor Projektstart ein Technology Readiness Level (TRL) von 3 und barg noch erhebliche wissenschaftliche sowie wirtschaftliche Risiken bei der Weiterentwicklung.

Die Aufgabenstellung hatte nur Aussicht auf eine erfolgreiche Bearbeitung als Verbundprojekt, da das komplexe System aus Elektrodialyse und Elektrolyse mit optimierten Komponenten ansonsten nicht entwickelt werden könnte. Der Mehrwert war durch den Verbund gegeben, der in seiner Gesamtheit nur durch eine öffentliche Förderung finanziert werden kann.

### 3. PLANUNG UND ABLAUF DES VORHABENS

Das Vorhaben startete mit der Arbeitshypothese, dass die saure Elektrolyse als Teil des bevorzugten Prozesses für die elektrochemische Produktion von Ameisensäure systemtechnische Vorteile mit sich bringt. Diese Fahrweise musste jedoch – trotz vielversprechender Voruntersuchungen – erst noch systematisch in ihrer Eignung untersucht werden. Zudem waren die Umsetzungshürden der Leitsalz-Rezirkulation, der Skalierbarkeit von Elektroden und Membranen, sowie der energieeffizienten Produktabtrennung zu überwinden. Entsprechend der Expertise der Projektpartner und der zu überwindenden Umsetzungshürden wurde die Aufgabenstellung in 3 Gruppen von Arbeitspaketen bearbeitet.

In Arbeitspaketgruppe 1 wurden die Elektrolyte, Membranen und Katalysatoren der CO<sub>2</sub>-Elektrolyse optimiert. Ziel war die Entwicklung von Materialien, sowie die Identifikation von optimalen Betriebsbedingungen für eine effiziente und langzeitstabile CO<sub>2</sub>-Elektrolyse zu Ameisensäure oder Formiat. In Arbeitspaketgruppe 2 wurde die notwendige Aufarbeitung der Roh-Ameisensäure aus der CO<sub>2</sub>-Elektrolyse optimiert. Hierfür waren Anpassungen der Membranmaterialien, Entwicklung von Elektrodialysezellen und die Bewertung eines energiesparenden Verfahrens zur gewünschten Produktkonzentration notwendig. Ziel war die Entwicklung eines technischen Konzepts für die Aufreinigung inkl. Kennzahlen für Energiebedarf. In Arbeitspaketgruppe 3 sollte der Gesamtprozess bestehend aus Elektrolyse und -dialyse im Labor erprobt werden. Ziel war die Optimierung des Gesamtsystems und die Ermittlung von Kennzahlen für die technoökonomische Studie und das Prozessdesign für nachfolgende Projekte. Im Laufe des Projektes gewonnene Erkenntnisse machten eine Überarbeitung des Projektplans notwendig: Bei der eingehenden Untersuchung der Elektrodialyse zur Abtrennung der Leitsalze wurde ein Verlust der Ameisensäure beobachtet, der eine wirtschaftliche Machbarkeit des Trennverfahrens zweifelhaft erscheinen ließ. Um die Abtrennung des Leitsalzes unnötig zu machen, wurde die Leitsalz-freie Elektrolyse vorgeschlagen und die dafür notwendigen ionenleitenden Füller aus einem Ionomer entwickelt und hergestellt.

Der folgende Ablaufplan zeigt die einzelnen Arbeitspakete, Meilensteile und die involvierten Partner.

AP	Inhalt	Partner	2022												2023												2024												2025																																
			Jan	Feb	März	Apr	Mai	Juni	Juli	Aug	Sep	Ok	Nov	Dez	Jan	Feb	März	Apr	Mai	Juni	Juli	Aug	Sep	Ok	Nov	Dez	Jan	Feb	März	Apr	Mai	Juni	Juli	Aug	Sep	Ok	Nov	Dez	Jan	Feb	März																														
			Start: 01.02.2022																																				Ende: 31.01.2025																																
0	Projektkoordination	PLINKE	[Green cells]																																																																				
1	<b>CO2-Elektrolyseur zur Gewinnung der Roh-Ameisensäure</b>		[Grey cells]																																																																				
1.1	Neue alkalische Polyelektrolyte	ICVT & Fumatech	[Pink cells]																																																																				
1.2	Stabilisierte Bismut-Oxid Nanopartikel	IoLiTec	[Pink cells]																																																																				
1.3	Labor-Gasdiffusionselektroden	DLR & Covestro	[Pink cells]																																																																				
1.4	CO2-Elektrolyse	ITC & Covestro	[Pink cells]																																																																				
2	<b>Aufarbeitung der Roh-Ameisensäure</b>		[Grey cells]																																																																				
2.1	Neue/modifizierte mono- und bipolare Membranen	ICVT & Fumatech	[Blue cells]																																																																				
2.2	Labor-Elektrodialyse	Ertel IonStream	[Blue cells]																																																																				
2.3	Technische Membranverfahren	DEUKUM	[Blue cells]																																																																				
3	<b>Prozess</b>		[Grey cells]																																																																				
3.1	Labortests des Systems zur salzfreien Elektrolyse	ITC & Ertel Ionstream	[Yellow cells]																																																																				
3.2	Technoökonomische Studie	Covestro	[Yellow cells]																																																																				
3.3	Design des Gesamtprozesses	Plinke	[Yellow cells]																																																																				

Abbildung 2: Projektplan des Verbundvorhabens AAcid.

#### 4. WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER STAND

Ameisensäure wird industriell durch die Carbonylierung von Methanol bei hohen Drücken (40 bar) hergestellt.<sup>1</sup> Der wesentliche Anteil der weltweiten Methanolproduktion erfolgt über Synthesegas indirekt aus fossilen Quellen wie Kohle und Erdgas<sup>2</sup>. Als Zwischenprodukt wird Methylformiat gebildet, das in nachfolgenden Prozessschritten zu Ameisensäure und Methanol hydrolysiert wird. Aufgrund des ungünstigen Reaktionsgleichgewichts, erfordert die Hydrolyse auch unter Einwirkung von Katalysatoren (z.B. saure Ionenaustauscherharze) einen Überschuss an Wasser, der zu geringen Säurekonzentrationen in der wässrigen Lösung führt<sup>3</sup>. Nachfolgende Konzentrationschritte setzen sich zusammen aus destillativen oder extraktiven Verfahren, die industriell umgesetzt oder angeboten werden. Um die Bindung der Ameisensäureproduktion an fossile Rohstoffe zu lösen und einen Kohlenstoffkreislauf über die Ameisensäure zu schließen, muss diese aus CO<sub>2</sub> gewonnen werden. Eine direkte Herstellung von Ameisensäure mittels elektrochemischer CO<sub>2</sub>-Reduktion ermöglicht die direkte Synthese und führt potentiell zu einer effizienteren Ameisensäure-Produktion.

Die direkte elektrochemische Reduktion von CO<sub>2</sub> zu Ameisensäure an einfachen metallischen Kathoden wurde bereits 1993 für mehrere Elemente wie Blei, Quecksilber, Cadmium oder Zinn demonstriert.<sup>4</sup> Dabei ist einzig Zinn aus toxischer und umweltgefährdender Sicht unbedenklich. Die intensive Entwicklung besserer Katalysatoren z.B. durch Nano-strukturierung oder Legierungsbildung führte zwar zu großen Erfolgen bei der Steigerung von Selektivität und Aktivität, konnte jedoch das Kernproblem Zinn-basierter Katalysatoren, die mangelnde Stabilität unter Reaktionsbedingungen, nicht beheben.<sup>5,6</sup> Kürzlich wurden vermehrt Bismut-basierte Katalysatoren beschrieben, welche ebenfalls eine hohe Selektivität zu Ameisensäure und gute Umweltverträglichkeit aufweisen, dabei aber deutlich stabiler sind. Forschungsbedarf besteht bei Bismut allerdings hinsichtlich dessen Aktivität, die geringer ist als bei vergleichbaren Zinn-basierten Systemen.<sup>6</sup>

Aufgrund der geringen Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in wässrigen Elektrolyten und einer damit schnell eintretenden Massentransportlimitierung können an einfachen metallischen Kathoden wie Folien oder Lochblechen keine industriell relevanten Stromdichten (> 200 mA cm<sup>-2</sup>) erreicht werden. Dieses Problem wird allgemein durch den Einsatz von hochporösen Gasdiffusionselektroden (GDEs) umgangen. Diese bestehen grundsätzlich aus einem porösen und elektrisch leitfähigen Trägermaterial, einem elektrochemisch aktiven Katalysator und einem hydrophoben Bindemittel. Unter Reaktionsbedingungen bilden sich durch diese Komponenten elektrolytfreie Bereiche für den CO<sub>2</sub>-Massentransport, sowie Bereiche, in denen der Elektrokatalysator mit einer dünnen Schicht Elektrolyt benetzt ist. Dadurch wird eine drastische Erniedrigung der Diffusionsgrenzschicht erreicht und der CO<sub>2</sub>-Massentransport beschleunigt.<sup>7</sup> Zusammen mit der stark erhöhten Oberfläche der porösen Elektrode

werden Stromdichten von mehreren hundert Milliampere möglich. GDEs können dabei grundlegend in zwei Kategorien eingeteilt werden: einlagige und mehrlagige. Einlagige GDEs sind aus der alkalischen Brennstoffzelle oder als Sauerstoffverzehrelektroden (engl. oxygen depolarized cathodes, ODC) in der Chlor-Alkali-Elektrolyse bekannt.<sup>8</sup> Hierbei sind das hydrophobe Bindemittel, das leitfähige Trägermaterial und der Elektrokatalysator homogen vermischt und in einer Schicht auf eine Trägerstruktur wie ein Metallnetz aufgedrückt. Mehrlagige GDEs sind vor allem aus der sauren Wasserelektrolyse oder PEM-Brennstoffzellen bekannt.<sup>9</sup> Hierbei wird eine poröse und stark hydrophobe Trägerschicht aus z.B. PTFE-gebundenen Kohlefasern verwendet, auf die der Elektrokatalysator mittels eines deutlich hydrophileren Bindemittels aufgebracht ist. Unterschiede zwischen den beiden Systemen bestehen zum einen in der mechanischen Stabilität, der Inkorporation des Elektrokatalysators, dem Benetzungsverhalten und der maximal möglichen Stromdichte.<sup>7,10</sup>

Je nach Produkt der CO<sub>2</sub> Reduktion werden zur Umsetzung zwar elektrochemische Zellen mit Anionentauscher- oder Kationentauschermembran verwendet, dennoch ergibt sich in den meisten Fällen ein ungewünschtes Crossover von Produkt oder Nebenprodukt zur Anode, was zu einer Erniedrigung der Energieeffizienz und Verunreinigung des anodischen Produktes führt. Membranen, die auch bei hohen Produktkonzentrationen einen selektiven Ionentransport erlauben sind noch Gegenstand aktueller Forschung.<sup>11</sup>

Die elektrochemische Reduktion von CO<sub>2</sub> zu Formiat in einem alkalischen flüssigen Elektrolyt (Katholyt) an Gasdiffusionselektroden (GDEs) wurde von uns bereits auf sehr hohe Stromdichten von bis zu 1,8 A/cm<sup>2</sup> und sehr hohe Faraday-Effizienzen (FEs) von etwa 80 % optimiert.<sup>12</sup> In unseren bisherigen Arbeiten konnten dabei Standzeiten bis 250 h erreicht werden.<sup>13</sup> Ebenso zeigt die alkalische CO<sub>2</sub>-Elektrolyse (CO<sub>2</sub>EL) fundamentale Nachteile wie einen stöchiometrischen Verbrauch von Metallhydroxiden und die Bildung von Metallformiaten als Produkt und Metallhydrogenkarbonaten als Koppelprodukt. Letzteres erhöht nicht nur den prozesstechnischen Aufwand durch CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung, sondern erhöht auch den Elektrolytwiderstand und verursacht Schäden an der Kathode.<sup>14,15</sup>

Diese Probleme können unter Verwendung von sauren flüssigen Elektrolyten umgangen werden. Allerdings ist auch bekannt, dass saure Bedingungen an der Kathode zu einer stark erhöhten Wasserstoffentwicklung und somit zu Wasserstoff als unerwünschtem Nebenprodukt führen.<sup>16</sup> Um die Kathode vor sauren Bedingungen zu schützen und den lokalen pH-Wert zu kontrollieren, können spezielle, teilweise kommerziell erhältliche basische Polyelektrolyte (auch als Anionentauscher-Ionomere bekannt) oder auch Polyelektrolyte basierend auf ionischen Flüssigkeiten verwendet werden.<sup>17,18</sup> So geschützte Kathoden zeigen bereits Standzeiten von über 1.000 h bei 200 mA/cm<sup>2</sup> und erreichen dabei 10 Gew.-% Ameisensäure bei 70 % FE.<sup>17</sup> Allerdings zeigen bisherige Zellen noch eine relativ hohe Zellspannung von etwa 3.5 V und die FE zu Ameisensäure nimmt mit weiterer Erhöhung der Ameisensäurekonzentration aus den beschriebenen Gründen ab.

Zellvarianten, die saure Festelektrolyte verwenden und so theoretisch deutlich höhere Produktkonzentrationen erlauben, sind zwar bekannt und können von der Kontrolle des lokalen pH ebenfalls profitieren, stehen aber noch weit am Anfang der Entwicklung (TRL 1 bis TRL 2).<sup>19,20</sup> Bisherige eigene Ergebnisse aus Zellen mit saurem flüssigen Elektrolyt zeigen bei Verwendung von ungeschützten Kathoden und kommerziellen CEMs eine nicht ausreichend hohe Stabilität und einen zunehmenden Verlust von gebildeter Ameisensäure durch die Membran (Crossover) bei hohen Produktkonzentrationen.

AAcid verfolgt wegen der beschriebenen Vorteile als bevorzugten Prozess die Elektrolyse mit sauren Flüssigelektrolyten mit dem Ziel die erreichbaren Ameisensäure-Konzentrationen gegenüber dem Stand des Wissens und der Technik deutlich zu erhöhen und gleichzeitig hohe Standzeiten zu erreichen. Dazu sollte zum einen der bisher auf Zinnoxid basierende Katalysator gegen das stabilere Bismutoxid ausgetauscht und dabei verschiedene Syntheserouten evaluiert werden. Zum anderen waren neue skalierbare Polyelektrolyte mit alkalischen (für die Stabilitätserhöhung und pH-Kontrolle der Kathode) und sauren Eigenschaften (für die Minimierung des Ameisensäure-Crossovers) der Schlüssel für das Erreichen der Zielgrößen.

Alkalische Polyelektrolyte können dabei nicht nur das Eindringen von Protonen, sondern auch von Kaliumionen aus Leitsalzen verhindern und damit ein Ausfällen von Kaliumhydrogenkarbonat durch lokal hohe pH-Werte unterdrücken. Letzteres ist eine Hauptursache für das unerwünschte Fluten der GDE.<sup>21</sup> Ebenso kann die Katalysatorstabilität durch die Kontrolle des lokalen pH verbessert werden. Dem Crossover der undissoziierten Ameisensäure durch die CEM oder die BPM kann durch Aufbringen dünner Sperrschichten an saurem Polyelektrolyt (auch als Kationentauscher-Ionomere bekannt) mit sehr kleinen Porenradien begegnet werden.

Besonderes Augenmerk lag im Projekt AAcid der Beachtung der Skalierbarkeit von Synthesen, Elektroden- und Membranherstellung sowie der Zellperformance, aber auch der Analyse von Skalierungseffekten (Konzentrations- und Temperaturgradienten, mechanische Stabilität, Stromverteilung, etc.) und realen Reaktionsbedingungen (Verunreinigungen im Elektrolyt- oder CO<sub>2</sub>-Strom, Druckschwankungen, etc.).

Mit Blick auf eine weitergehende Integration insbesondere mit der CO<sub>2</sub>-Elektrolyse sollten jedoch destillative Trennschritte bei deutlich niedrigeren Temperaturen betrieben werden, um die Abwärme der Elektrolyse nutzen zu können. Als innovatives Trennverfahren kann die Membrandestillation Niedertemperatur-Wärme nutzen und die Stofftrennung durch die Membran begünstigen. Frühe Studien zeigten dementsprechend auf die prinzipielle Machbarkeit und den günstigen Einfluss der Membran, jedoch noch unzureichende Trennwirkungen für eine industrielle Umsetzung.<sup>22</sup> In AAcid wurden deshalb diese fortschrittlichen Trennprozesse, sowie die Integration der Ameisensäure-Synthese in die gesamte Prozesskette untersucht.

## 5. ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN STELLEN

Im Rahmen des Projektes wurden zahlreiche Arbeitspakete in Kooperation zwischen verschiedenen Partnern bearbeitet.

Im Rahmen der Arbeitspaketgruppe 1 wurden Polyelektrolyte vom ICVT und Katalysatoren von IoLiTec synthetisiert. Die Ionomere (Polyelektrolyte) und Katalysatoren wurden den an der Elektroden-Entwicklung und Elektrolyse beteiligten Partnern zur Verfügung gestellt. Zwischen DLR und ITC bestand hierzu ein intensiver Austausch und Abstimmung hinsichtlich eingesetzter GDE und Standardbetriebsbedingungen, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Vom DLR bereitgestellte Gasdiffusionsschichten wurden vom ITC mit Katalysatorschicht beschichtet und mit unterschiedlichen Ansätzen versucht, die GDE vor den hohen Ameisensäurekonzentrationen bzw. niedrigen pH-Werten abzuschirmen. Mit Einschätzungen hinsichtlich der Skalierbarkeit der GDE-Herstellung unterstützte der assoziierte Partner Covestro. In Arbeitspaketgruppe 2 synthetisierte das ICVT Membranen und Bipolarmembranen synthetisiert, die von Ertel IonStream im entwickelten Prüfstand charakterisiert wurden. Deukum nutzte die vorläufigen Ergebnisse des ITC zur Festlegung der Konstruktionsmaterialien und Bedingungen für die Membrandestillation. Im Rahmen der Arbeitspaketgruppe 3 wurden von Ertel IonStream kationenleitenden Spacer und Spacer mit der leitenden Oberfläche aus Ionomeren hergestellt, die vom ICVT bereit gestellt wurden. Die Versuchsergebnisse aus den anderen Arbeitspaketen wurden zur techno-ökonomischen Bewertung und Design des Gesamtprozesses genutzt.

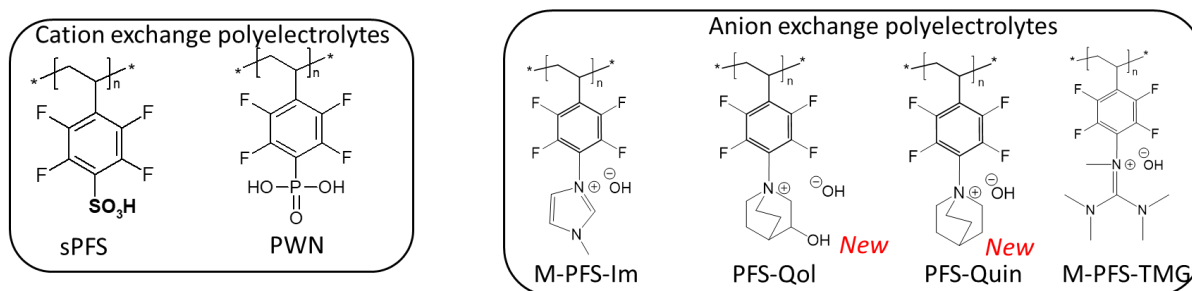
## II. EINGEHENDE DARSTELLUNG

### 6. ERZIELTE ERGEBNISSE

#### AP 1.1 NEUE ALKALISCHE POLYELEKTROLYTE (M1-M36, ICVT & FUMATECH)

Das ICVT hat in diesem Arbeitspaket sowohl Kationen- als auch Anionenaustauscher-Ionomer (Polyelektrolyte) synthetisiert, deren Strukturen in Abbildung 3 zusammengefasst sind. Es handelt sich sowohl um fluorhaltige als auch um fluorfreie Ionomere (Polyelektrolyte). Es ist zu beachten, dass die fluorhaltigen Ionomere keine poly- oder perfluorierten aliphatischen Substanzen (PFAS) in ihrer Struktur enthalten. In unserem Fall sind die F-Atome an aromatische Einheiten gebunden, die sie austauschbar und damit abbaubar machen. Daher sollten diese Ionomere nicht der Verordnung (EU) Nr. 1907/2006 („REACH“) unterliegen.

#### Fluorine-containing (but PFAS-free): poly(pentafluorostyrene) based ionomers



#### Fluorine-free: poly(vinylbenzyl chloride)

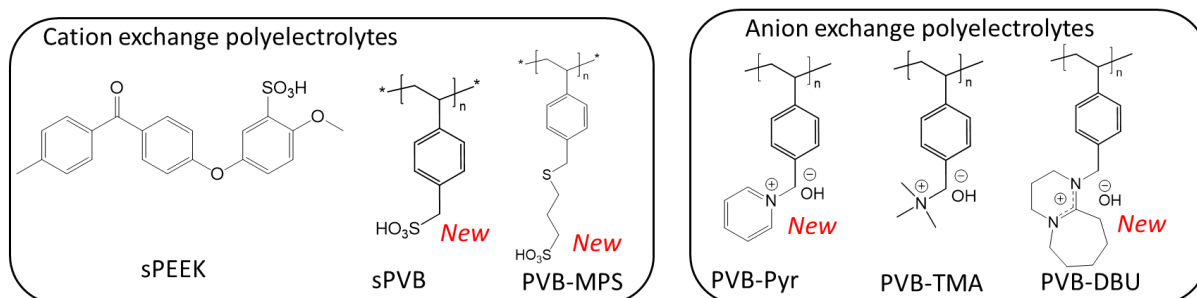


Abbildung 3: Überblick über die Struktur aller im Rahmen des AAcid-Projekts synthetisierten Ionomere, eingeteilt in vier Gruppen nach dem Fluorgehalt und der Art des Ionenaustauschs: Strukturen und Abkürzungenamen (neue Strukturen sind mit „new“ gekennzeichnet).

Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, wurden neben den bereits veröffentlichten Strukturen, von denen einige aus dem ICVT stammen, wie PWN, sPFS, M-PFS-Im und M-PFS-TMG, in diesem Projekt sechs neue Polyelektrolyte synthetisiert und charakterisiert. Die meisten dieser Ionomere befinden sich noch in der Entwicklung und werden möglicherweise nach Abschluss des Projekts veröffentlicht.

Alle Polymerstrukturen und -eigenschaften wurden charakterisiert und in den Zwischenberichten des AAcid-Projekts ausführlich beschrieben. Hier ist anzumerken, dass sowohl der Funktionalisierungsgrad als auch die Ionenaustauschkapazität gut kontrolliert werden können, um auf der Basis dieser Polyelektrolyte Polymermembranen und Ionomere mit hoher Ionenleitfähigkeit und guten Filmbildungseigenschaften zu erhalten.

Darüber hinaus wird in einem Folgeprojekt auf der Grundlage fluorfreier Anionenaustauscher-Ionomere der Einfluss der Basizität der verschiedenen funktionellen Gruppen auf ihre Leistung in elektrochemischen CO<sub>2</sub>-Reduktionszellen genauer untersucht. Dieses Projekt wird weitere grundlegende Fragen zu den pH-Verläufen in den Elektroden, die mit Ionomeren kontrolliert werden können, und zur Katalysatorumgebung für die leistungsfähigste CO<sub>2</sub>-Reduktionszelle lösen.

Da die Elektrodialyse eine unzureichende Trennwirkung und Energieeffizienz zeigt, wurde entschieden, anstelle des Systemtests von Elektrolyse und Elektrodialyse in AP3.1 die salzfreie Elektrolyse mit ionenleitenden Spacern durchzuführen. Ertel IonStream fertigt hierfür leitende Spacer aus Ionomeren, die von ICVT im Rahmen von AP

1.1 bereitgestellt werden. Die Sulfonierung von Poly(etheretherketon) PEEK ist eine sehr bekannte Methode zur Herstellung des protonenleitenden Polyelektrolyten sPEEK. Im Allgemeinen wird das PEEK bei einer bestimmten Zeit und Temperatur in konzentrierter Schwefelsäure gerührt, bis der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht ist. Hier wurde der gleiche Ansatz verfolgt und ein sPEEK mit einem Sulfonierungsgrad (SG) von 74% erhalten. Der SG wurde durch Säure-Base-Titration ermittelt und durch  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse bestätigt. Trockenes sPEEK-Polymerpulver (10 g) wurde an Ertel IonStream zur Herstellung von offenmaschigen Abstandshaltern geliefert.

## AP 1.2 STABILISIERTE BISMUT-OXID NANOPARTIKEL (M1-M36, IOLITEC)

IoLiTec sollte in diesem Arbeitspaket neue Syntheserouten für einen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Katalysators entwickeln und für größere Produktionsmengen skalieren. Hierfür wurden in der Synthese des Katalysators die verschiedenen Parameter variiert bzw. neue Syntheseverfahren erprobt. Anschließend wurden Untersuchungen zu einer möglichen Skalierung in den Kilogramm-Maßstab durchgeführt. Ergänzend wurde die Möglichkeit der Stabilisierung des Katalysators durch die in UAP 1.1 entwickelten polymerisierten ionischen Flüssigkeiten untersucht.

Da der Katalysator auf einer GDE zum Einsatz kommen sollte wurde zunächst Acetylen Black als Trägermaterial gewählt. Dabei wurde das Acetylen-Black im ersten Schritt mit SDS in Wasser dispergiert. Dabei wurde zur Benetzung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 1 Stunde im Ultraschallbad deagglomert. Nach Zugabe der Bismut-Quelle ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ ) und ansäuern mit HCl wird die Base zutropft. Bei steigendem pH-Wert fällt das Bismut dann als  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  aus und scheidet sich auf dem Acetylen Black ab. Um die eine vollständige Reaktion und Fällung zu erhalten wird 2 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend 3 Stunden bei  $90^\circ\text{C}$  gerührt. Abschließend wird der auf Acetylen Black geträgerte Katalysator abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei  $90^\circ\text{C}$  getrocknet (Abbildung 4).

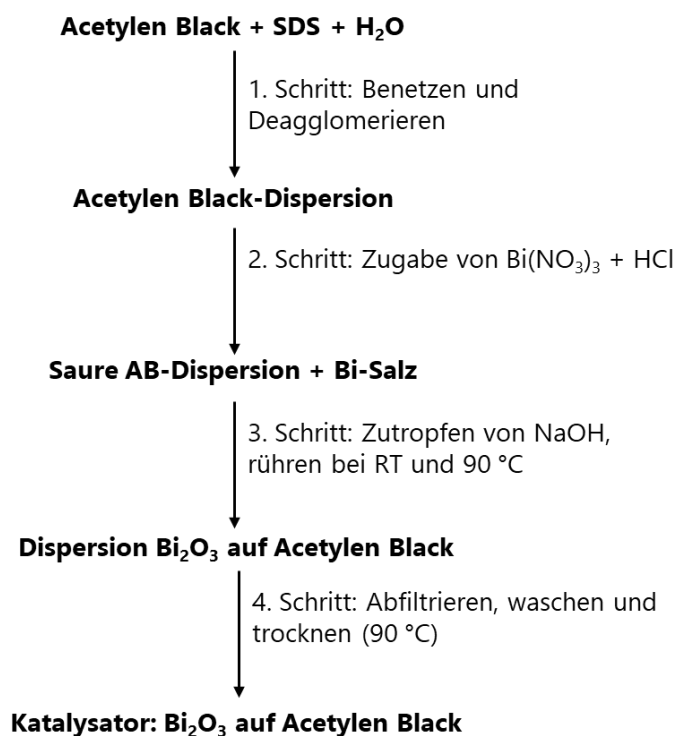


Abbildung 4: Syntheschema des Katalysators zu Beginn des Projektes.

Dabei wurden die Synthesen in einer Ansatzgröße von 3 g Acetylen Black und 640 mg  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  durchgeführt.

Für eine Bewertung sollten die so hergestellten Katalysatoren von den Partnern auf ihre Performance getestet werden. Um diese Tests zu ermöglichen, die verschiedenen Parameter und deren Variationen nach voraussichtlichem Einfluss und Komplexität der Variation in einer Versuchsmatrix priorisiert (Tabelle 1).

Tabelle 1: Versuchsmatrix zur Priorisierung der Synthesevariationen.

Variation	Einfluss	Komplexizität	Priorität
Konzentration	3	3	9
Reaktionstemperatur	2	3	6
Rührgeschwindigkeit	2	2	4
pH-Wert	1	3	3
Übernachtrühren des Bi-Salzes	1	3	3
Ofentemperatur (Trocknung)	1	3	3
Reaktionsdauer	1	3	3
Zugabegeschwindigkeit der Base	2	1	2
Ultraschallbad /-lanze	2	1	2
Säure- und Basenvariationen	1	2	2
Reinheit des Bi-Salzes	1	1	1
Anion des Bi-Salzes	3	2	6
Dispergiermittel (Ersatz von SDS)	1	2	2
Bi-Zugabe in Lösung	1	2	2
Acetylen Black-Quelle	2	1	2
Veränderungen im Gerätesetup	2	2	4

Anschließend wurden die Variationen der Synthese entsprechend der Priorisierung durchgeführt. Die Bewertung der Performance erfolgt anhand eines Stromfluss-Zeit-Diagramms welches einen Rückschluss auf die Aktivität des Katalysators erlaubt. Höhere Absolutwerte des Stromflusses korrelieren dabei mit einer höheren Aktivität des Katalysators.

Die Erprobung ergab, dass die Wahl der Säure, die Zugabegeschwindigkeit der Base im Fällungsschritt sowie die Verwendung eines Dispersionsmittels den größten Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hatten. Dabei wurde die beste Aktivität bei Verwendung von Salpetersäure, einer langsamen Zugabe der Base sowie der Verwendung von SDS als Dispergiermittel ermittelt. Geringere Effekte wurden durch Wahl des verwendeten Acetylen-Black, die Rührgeschwindigkeit im Benetzungsschritt, die Tropfengröße der zugegebenen Base im Fällungsschritt sowie die Wahl der Base festgestellt. Dabei erwiesen sich höhere Rührgeschwindigkeiten und niedrigere Tröpfchengrößen als vorteilhaft. Die anderen Variationen zeigten keine signifikanten Änderungen in der Aktivität des Katalysators. Diese Erkenntnisse ergaben ein optimiertes Syntheschema (Abbildung 5).

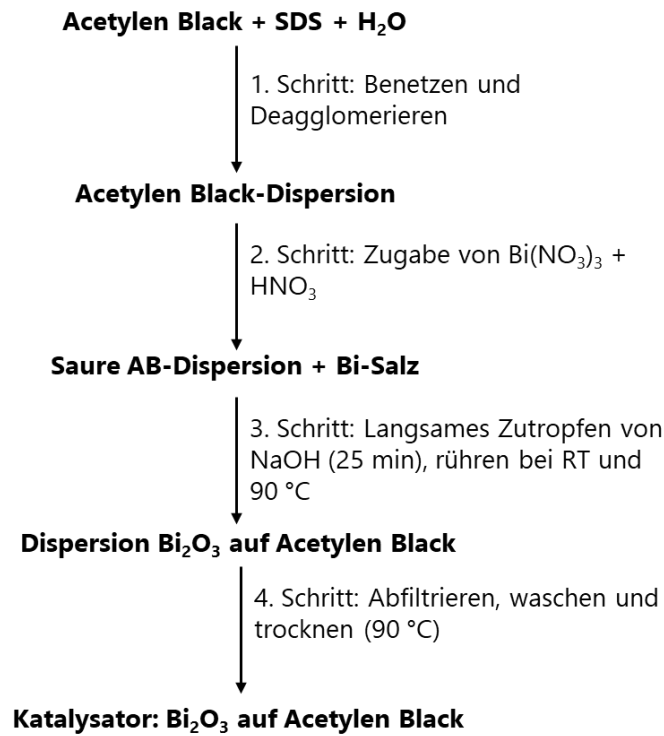


Abbildung 5: Optimiertes Syntheschema des Katalysators.

Auf dieser Syntheseroute konnte die Stromstärke von  $-105 \text{ mA/cm}^2$  auf  $-742 \text{ mA/cm}^2$  gesteigert werden, was einer Steigerung der Katalysatoraktivität um einen Faktor von 7 entspricht.

Die optimierte Synthese konnte bis auf eine Ansatzgröße von 20 g Acetylen Black und 4,3 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  skaliert werden. Dabei wurden auch bereits technische Lösungen für das langsame Zutropfen der Base mit kleiner Tröpfchengröße im Fällungsschritt erarbeitet, welche sich auch auf eine weitere Skalierung übertragen lassen. Dabei wurde keine signifikante Abnahme der Katalysatoraktivität beobachtet. Die entwickelten technischen Lösungen zum Zutropfen sollten sich ohne größere Probleme auch weiter skalieren lassen, sodass eine Herstellung im unteren Kilogramm-Maßstab ohne große Umstellungen und Neuentwicklungen möglich ist.

Um den Katalysator mit Hilfe von polymerisierten ILs stabilisieren zu können, muss der Katalysator teilweise von Polyelektrolyten umgeben sein. Bei einer Beschichtung des Acetylen Black und anschließender Beschichtung mit dem Katalysator ist keine schützende Wirkung zu erwarten, während umgekehrt bei einer vollständigen Ummantelung des Katalysators keine Aktivität mehr zu erwarten ist. Daher wurde die Möglichkeit einer Ko-Fällung von polymerisierter IL sowie Katalysator untersucht. Da die IL bei Zugabe in die wässrige Lösung direkt ausfällt und das Acetylen Black als „Beschichtung“ überzieht, muss hierzu die Abfolge der Synthese geändert werden. In der Standardabfolge wird die Base zum sauren  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  zugetropft, um dieses langsam auf das Acetylen Black auszufällen. Durch Vorlegen des Acetylen Blacks in der Base und gleichzeitiges Zutropfen der gelösten, polymerisierten IL sowie der sauren  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung können PIL und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  gleichzeitig auf das Acetylen Black gefällt werden. In einem Versuch ohne PIL konnte gezeigt werden, dass die reine Umkehrung der Zugabereihenfolge die Aktivität des Katalysators nicht beeinflusst.

Die Herstellung eines auf Acetylen Black geträgerten, teilweise von polymerisierten ILs umgebenen Bismut-Katalysators konnte als Proof-of-Concept mit vom ICVT zur Verfügung gestellten polymerisierten ILs anhand der oben beschriebenen Methode durchgeführt werden.

### AP 1.3 LABOR-GASDIFFUSIONSELEKTRODEN (M1-M36, DLR & COVESTRO)

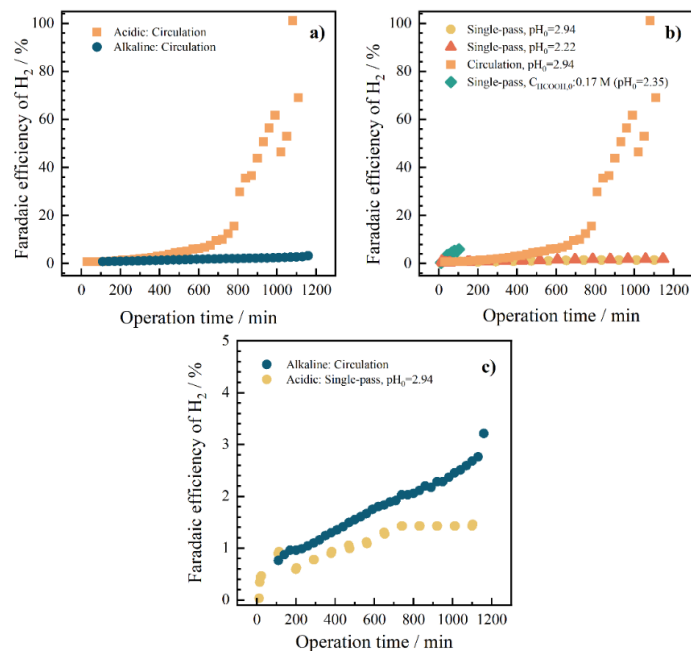
Die Aufgabe des DLR war die Weiterentwicklung der GDE für die elektrochemische Umsetzung von  $\text{CO}_2$  zu Ameisensäure sowie die Durchführung wissenschaftlicher Untersuchungen, um ein besseres Verständnis des Zusammenhangs zwischen GDE-Eigenschaften, Elektrolysebedingungen und elektrochemischen Verhalten zu erhalten. Insbesondere die Übertragbarkeit in den sauren Betrieb sowie die Langzeitstabilität und die

Aufdeckung der Ursachen für mögliche Degradationsphänomene mittels neuartiger Methoden standen dabei im Fokus.

### Untersuchungen zur sauren Elektrolyse

Von der alkalischen Elektrolyse ist bereits bekannt, dass diese sehr gute Ergebnisse hinsichtlich der erreichbaren Stromdichte, Produktselektivität und Langzeitstabilität erzielt. Dies konnte mit den von uns verwendeten Bismut-basierten GDEs demonstriert werden. Diese Ergebnisse stellen den Benchmark für die Untersuchungen unter sauren Bedingungen dar, deren Eignung in den ersten Monaten des Projekts untersucht und bewertet wurde. Die Arbeitshypothese hierfür lautet, dass sich durch die Reaktionsprodukte, die im Inneren der GDE akkumulieren (u.a. große Mengen  $\text{OH}^-$ ) die Katalysatorumgebung unter sauren Bedingungen nicht von den alkalischen Bedingungen unterscheidet, wobei die systemtechnischen Vorteile der sauren Elektrolyse (Produktaufreinigung und  $\text{CO}_2$ -Ausnutzung) erhalten bleiben. Bevor mit der im Arbeitspaket vorgesehenen Optimierung der GDE begonnen werden konnte, wurde vereinbart die Hypothese zu validieren und eine belastbare Entscheidung zu den verwendeten Betriebsbedingungen zu erwirken, da die Betriebsbedingungen einen Einfluss auf die GDE-Optimierung haben kann. Entsprechend wurden an der Benchmark Elektrode systematische Versuchsreihen bei sauren und alkalischen Bedingungen durchgeführt (Polarisierungskurven, Produktverteilung, Impedanzspektroskopie). Die Zusammensetzung der Benchmark-GDE wurde mit dem ITC abgestimmt, um reproduzierbare Ergebnisse und Aussagen sicherzustellen.

Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl im sauren als auch im alkalischen mit dem verwendeten Bismut-Katalysator hohe Faraday-Effizienzen  $>90\%$  bei Stromdichten bis zu  $500 \text{ mA/cm}^2$  erreicht werden können. Impedanzmessungen und die Auftragung der Tafelgeraden, welche mechanistische Schlussfolgerungen zulassen und beinahe identische Ergebnisse liefern, legen nahe, dass tatsächlich die selben Bedingungen am Katalysator vorliegen. In Langzeitversuchen kommt es jedoch zu einem Anstieg der Wasserstoffbildung nach ca. 10 h und einer irreversiblen Degradation der GDE, was bei alkalischen Bedingungen nicht der Fall ist. Der Anstieg der Wasserstoffentwicklung im sauren wird durch die Akkumulation von Ameisensäure hervorgerufen. Dosiert man kontinuierlich frischen Elektrolyt hinzu, wie es auch der Fall in einer Durchflusszelle in der Anwendung wäre, so verläuft die Elektrolyse auch im sauren konstant. In den Tests konnte eine stabile Performance bei 20 h Betrieb demonstriert werden ( $\text{FE zu H}_2 < 2\%$ ), was selbst die gute Stabilität im alkalischen übersteigt (siehe Abbildung 6). Während ein Zudosieren von geringen Mengen an  $\text{HCOOH}$  zu einer Abnahme der Performance führt, hat ein Absenken des pH-Werts durch Schwefelsäure auf einen vergleichbaren Wert keinen Einfluss. Dies zeigt, dass tatsächlich die Ameisensäureakkumulation und nicht die damit einhergehende pH-Wert Absenkung entscheidend ist. Diese Akkumulation führt zu einem Umverteilen des Katalysators aus dem GDE-Inneren hin zur Oberfläche, wie durch post-mortem Aufnahmen gezeigt werden konnte. Der Grund hierfür konnte nicht abschließend geklärt werden, es wird jedoch vermutet, dass dies mit einem veränderten pH-Profil im Inneren der GDE während der Elektrolyse (hervorgerufen durch die Pufferwirkung des  $\text{HCOOH/HCOO}^-$  Gemischs) zusammenhängt oder durch einen mechanistischen Einfluss der Ameisensäure am Katalysator auf der GDE-Oberfläche direkt an der Elektrolytseite (wo der pH-Wert deutlich niedriger als im GDE Inneren ist) hervorgerufen wird.



**Abbildung 6: Untersuchungen zur Langzeitstabilität der alkalischen und sauren Elektrolyse. Oben links: Vergleich der H<sub>2</sub>-Entwicklung sauer und alkalisch im Referenz Setup, oben rechts: Einfluss Betriebsführung (Durchfluss vs. Rezirkulation) und Elektrolytzusammensetzung, unten: Vergleich sauer und alkalisch best-case (Zoom)**

Die Ergebnisse, die den Vergleich der alkalischen und sauren Elektrolyse darstellen, wurden im Chemical Engineering Journal (IF = 15) eingereicht und befindet sich derzeit im Review-Prozess.

### GDE-Entwicklung

Ein wichtiges Ziel im Projekt ist es, die einlagigen GDEs in Richtung Multischicht-GDEs weiterzuentwickeln, da erstere eine undefinierte Dreiphasengrenze aufweisen, die kontinuierlich in Richtung Gasphasenseite der GDE wandert. Dies stellt ein Problem für die Langzeitstabilität und das Einstellen definierter Katalysatorumgebung dar. Zudem führt die ausgeprägte Eindringtiefe zu einer Produktdiffusionslimitierung und nicht löslicher Carbonatbildung. Die Entwicklung der Multischicht-GDEs beginnt mit der Gasdiffusionsschicht (GDL). Die GDLs wurden durch die Verwendung verschiedener Kohlenstoffmaterialien und unterschiedlicher PTFE-Gehalte weiter optimiert, wobei ein Kompromiss aus Porosität, Hydrophobie, elektrischer Leitfähigkeit und Gaspermeabilität angestrebt wurde. Auf dieser Grundschrift wurde die Katalysatorschicht (CL) aufgetragen, und der Einfluss des PTFE-Gehalts in der CL auf die elektrochemische Leistung wurde untersucht (siehe Abbildung 7). Es wurde festgestellt, dass sowohl ein zu hoher (60wt%) als auch ein zu niedriger (10wt%) Anteil an PTFE in der CL zu erheblicher Wasserstoffbildung bei allen Stromdichten führt, was auf Stofftransportbeschränkungen einer zu dichten (60wt%) oder einer zu hydrophilen Struktur (10wt%) zurückzuführen ist. Daneben wurden auch andere wichtige Parameter wie die Massenbeladung der Katalysatorschicht, die Walzgeschwindigkeit und die Temperatur der Wärmebehandlung untersucht und optimiert, wodurch es gelang eine sehr homogene und sehr dünne Schicht Katalysator ohne Risse zu sprühen. Mit den optimierten Herstellparameter lassen sich GDEs herstellen, die Stromdichten bis zu 200 mA/cm<sup>2</sup> erreichen bei einer beinahe vollständigen Unterdrückung der Wasserstoffentwicklung (siehe Abbildung 7 rechts). Zudem konnte gezeigt werden, dass die Doppelschichtkapazität bereits nach wenigen Minuten einen stationären Wert erreicht, während in den dicken, gewalzten/gepressten Elektroden dies auch nach mehreren Stunden nicht der Fall ist.

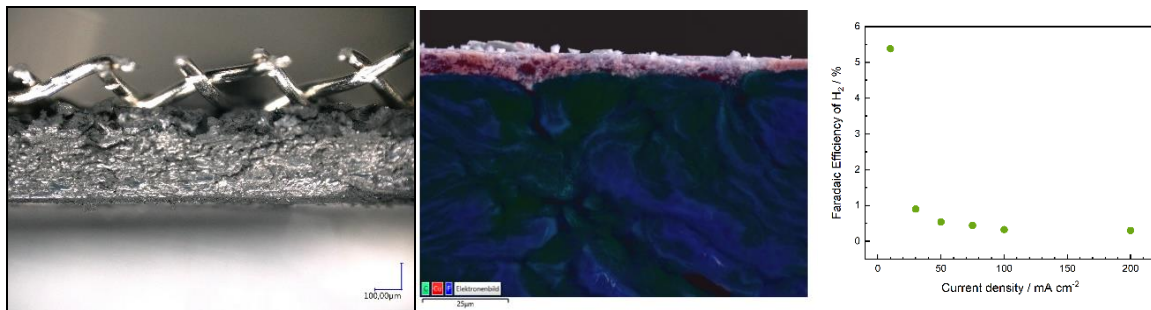


Abbildung 7: REM-Aufnahmen der Multi-Schicht-GDE mit dünner katalytischer Schicht (unten im linken Bild, oben im mittleren Bild) und Faraday-Effizienz zu H<sub>2</sub> als Funktion der Stromdichte

Mit den verbesserten Herstellungsparametern können GDEs mit dem von IoLiTec entwickelten Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator integriert und elektrochemisch getestet werden. Im letzten Zwischenbericht wurde gezeigt, dass die Elektrolyse mit einlagigen GDEs unter sauren Bedingungen langzeitstabil möglich ist sofern kontinuierlich frischer Elektrolyt zugeführt wird, anstatt diesen im Kreis zu führen. Die Multischicht-GDEs wurden unter denselben Bedingungen (bei 75 mA/cm<sup>2</sup> aufgrund gleichzeitiger Aufnahme von Impedanzspektren, s.u.) getestet, was zu ähnlichen Ergebnissen führte: Die Akkumulation von Ameisensäure erhöht die Überspannung an der Kathode und trägt zum kontinuierlichen Anstieg der Wasserstoffproduktion bei. Damit ist die Produkt-Diffusionslimitierung innerhalb der dicken einlagigen GDEs als Ursache für die Degradation ausgeschlossen. Zwar zeigt die entwickelte GDE eine gute Langzeitstabilität im Test über zwei Tage bei einer FE zu H<sub>2</sub> unter 2% bei 75 mA/cm<sup>2</sup>, jedoch ist dies nur ohne Produktakkumulation möglich. Höhere Stromdichten wurden im Rahmen des Projekts nicht systematisch untersucht, da der Fokus gegen Ende des Projekts auf die Erhöhung der erreichbaren Ameisensäurekonzentration (siehe Arbeiten des ITC) und dem Verständnis des Degradationsmechanismus gelegt wurde. Zum Vergleich konnte mit den einlagigen GDEs eine Standzeit von >20 h bei konstanter Wasserstoffbildung von 1% erreicht werden.

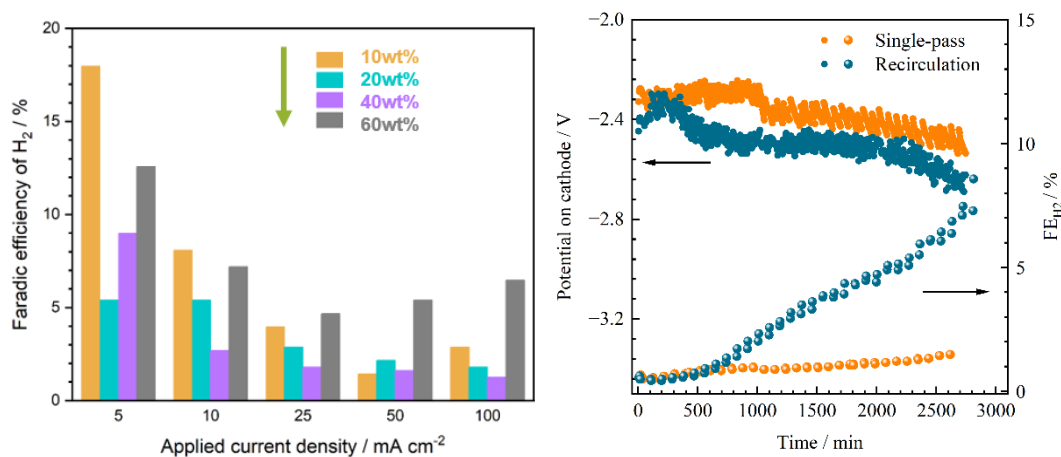


Abbildung 8: (Links) Faradische Effizienz ermittelt bei verschiedenen Stromdichten an Bismut-Elektroden mit unterschiedlichem PTFE-Gehalt in der katalytischen Schicht. (Rechts) Gemessene Wasserstoffproduktion und Kathodenüberspannung ohne ohmschen Widerstand während der Langzeitversuche an Multischichtelektroden und unterschiedlicher Fahrweise der Elektrolyse.

### Methodenentwicklung Degradationsanalyse

Zum besseren Verständnis der Ursachen der Degradation im Betrieb und dem Zusammenhang mit der Fahrweise wurde eine Methodik zur nicht-invasiven Analyse der Degradationsmechanismen entwickelt. Diese basiert auf der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) und der Auswertung mittels der Methode der 'distribution of relaxation times (DRT)'. Damit soll eine sensitive Methode etabliert werden, mit der sich im Betrieb die Auswirkungen der Elektrolysebedingungen und des GDE-Designs auf das elektrochemische Verhalten verfolgen und Rückschlüsse auf Degradationsmechanismen und die Standzeit bestimmenden Eigenschaften der GDE ziehen lassen. Die in AAcid entwickelte Methode ist mittlerweile im Journal ACS Energy Letters veröffentlicht (DOI: 10.1021/acsenerylett.4c02673).

In einer systematischen Studie wurde hierfür die einlagige Standard-GDE im Projekt Langzeittests bei verschiedenen Bedingungen unterzogen (Temperatur und Stromdichte), um unterschiedlich schnell Degradationsmechanismen und daraus folgende Zunahme der Wasserstoffbildung hervorzurufen. Hierzu musste erst eine Methodik entwickelt werden, mit der GDE-spezifische Prozesse ohne Überlagerung von Katalysatoreffekten und dergleichen untersucht werden können. Hierfür fand eine Anpassung des Katalysators (stabiler), der Gasdiffusionsschicht (kein Fluten) und eine Intensivierung der Degradation durch Wahl der Elektrolyseparameter statt (niedrige Temperaturen und geringere CO<sub>2</sub>-Löslichkeit). Letzteres war notwendig, um beschleunigte Degradation auch bei moderaten Stromdichten (bessere Signalqualität) und schnellere Ergebnisse auch mit den bereits sehr stabilen GDEs zu erhalten.

Gemeinsam mit der vorherigen Variation der Elektrolysebedingungen und früheren Untersuchungen der Reaktion mittels EIS wurde eine Zuordnung der Prozesse zu den in den Spektren sichtbaren Signalen vorgenommen (elektrochemische Reaktion, Carbonat-Gleichgewichtsreaktion, Stofftransport) und untersucht, wie sich der Beitrag dieser Prozesse im Laufe der Elektrolyse verändert. Durch komplementäre post-mortem Untersuchung (REM/EDX) konnte gezeigt werden, dass die Anstiege der Widerstände alle mit der zunehmenden Carbonatbildung (durch Reaktion von CO<sub>2</sub> mit OH<sup>-</sup>) erklärt werden können, welche elektrochemisch aktive Katalysatorfläche verringert, Zugänglichkeit und Stofftransport erschwert. Dabei war eine Veränderung der Prozesse mittels EIS/DRT schon lange sichtbar (Ansteigen der Widerstände, Absinken der Doppelschichtkapazität), bevor man eine Änderung im makroskopischen Verhalten (Zunahme H<sub>2</sub>-Bildung) erkennen konnte. Durch eine wiederholte Unterbrechung der Elektrolyse, Spülen der GDE mit Wasser zum Entfernen der Carbonate und erneutem Anfahren konnte zudem gezeigt werden, dass die Abnahme der Performance reversibel ist und somit unter gegebenen Bedingungen allein auf der Akkumulation der Carbonatabscheidungen beruht. Dies ist auch in den dabei erhaltenen Impedanzdaten sichtbar (konstante Widerstände im Fall des Spülens). Diese Studie zeigt zum einen, dass die GDE so weiterentwickelt werden sollte, dass Carbonatbildung als Hauptdegradationsmechanismus unterbunden wird. Dazu sind ein schneller Abtransport eingelösten CO<sub>2</sub> aus dem Porenvolumen unabdingbar, was durch dünnere Schichten und den Multischichtaufbau realisiert werden könnte. Die Arbeit demonstriert zudem die Eignung der Methodik zur effizienten Diagnostik von GDEs in Langzeittests, was bis dato noch nicht in der wissenschaftlichen Literatur beschrieben wurde.

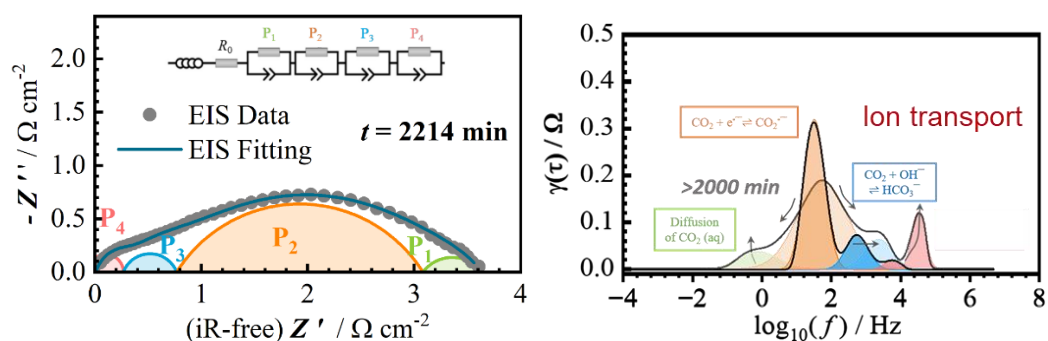


Abbildung 9: Beispielhafte Darstellung der Übertragung der Impedanzspektren (links) mittels der Methode der „distribution of relaxation times“ in eine Darstellung zur einfacheren, modellfreien Zuordnung der stattfindenden Prozesse und deren Änderung während der Elektrolyse (rechts).

Nach der Validierung der Methode wurden abschließend Langzeittests durchgeführt und die gesamten Arbeiten im Rahmen von Acid zusammengeführt (saure Elektrolyse, mehrlagige GDEs, DRT zur Degradationsdiagnostik). Da bei hohen Stromdichten und sauren Bedingungen die EIS-Messungen aufgrund der intensiven Blasenbildung gestört sind, wurde dies bei 75 mA/cm<sup>2</sup> gestartet (siehe oben). In den DRT-Spektren sieht man, wie sich ein Diffusionsprozess bei der Akkumulation von HCOOH herausbildet, während der selbe Prozess im Single-Pass Betrieb nahezu konstant bleibt. Dies könnte ein Indiz für die Hemmung der Reaktion durch HCOOH sein. In beiden Fällen sieht man, wie der Widerstand des Elektronentransfers ansteigt, wobei dies im Single-Pass deutlich weniger ausgeprägt ist. Post-Mortem Untersuchungen zeigen, dass sich Carbonatablagerungen bilden, welche wahrscheinlich den Zugang zu Katalysator verschlechtern. Auch diese Untersuchungen zeigen das hohe Potential der Methode zur operando Diagnostik an.

Elektrochemische Zelle

Eine speziell angefertigte elektrochemische Zelle (Abbildung 10), die vom ITC entworfen und hergestellt wurde, diente zur Durchführung verschiedener elektrochemischer Tests an unterschiedlichen Elektroden. Die Zelle wurde als Testplattform für die Untersuchung verschiedener Katalysator- und GDE-Eigenschaften wie Aktivität, Selektivität und Standzeit konzipiert. Das Gehäuse der Zelle ist aus Poly(methylmethacrylat) (PMMA) hergestellt, um einen visuellen Zugang zu den Kammern zu ermöglichen, damit die Gasentwicklung, der Elektrolytstand und der physikalische Zustand des GDE während der Elektrolyse beobachtet werden können. Die Zelle wurde so konzipiert, dass sie Elektroden mit einer Gesamtoberfläche von 7 cm<sup>2</sup> aufnehmen kann. Eine 3D-gedruckte Maske, die aus einem Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)-Filament (Prusa Research) hergestellt wurde, wurde verwendet, um die geometrische Oberfläche der Elektrode auf einen Kreis von 1 cm<sup>2</sup> zu begrenzen. Als Anode wurde eine 2 cm × 2 cm große Iridiumbeschichtung auf einer porösen Transportschicht auf Titanbasis verwendet. In der Zelle wird die Anode gegen die Membran gedrückt, um einen guten Kontakt zwischen beiden und den Transport von Protonen zu gewährleisten ("Zero-Gap-Anode"). Auf der Kathodenseite wird ein Nickelnetz als Stromkollektor verwendet, welches über einen Federmechanismus mit der Arbeitselektrode verbunden. Zwischen Stromabnehmer und Kathode ist ein handelsübliches Kohlepapier angebracht, um zu verhindern, dass das Netz sich in die GDEs eindrückt und diese bricht. Eine schraubbare Ag/AgCl-Bezugselektrode, Modell RE-3VT, wurde in der Katholytkammer angebracht, um das Kathodenpotenzial zu messen.

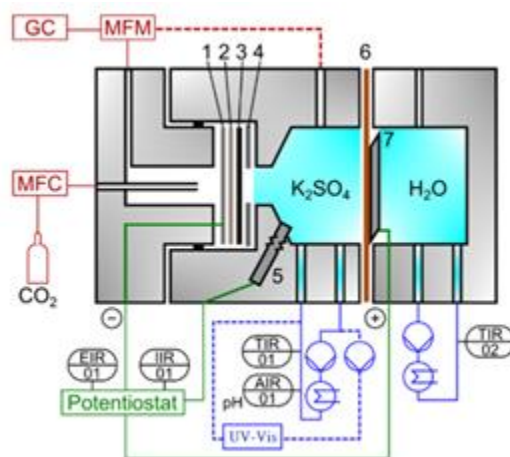


Abbildung 10: Geteilte Zelle mit Zero-Gap-Anode wie sie in diesem Projekt verwendet wurde mit 1) Nickel-Stromaufnehmer, 2) Kohlelektrode, 3) Gasdiffusionselektrode (GDE), 4) 1 cm<sup>2</sup> Maske aus ABS, 5) Ag/AgCl-Referenzelektrode, 6) Nafion-117-Membran, 7) Ir/Ti-Anode.

Der CO<sub>2</sub>-Einlass ist an der Rückseite der GDE angebracht, und die Gase werden aus der gaseitigen Kammer an der Rückseite der Kathode und aus der Katholytkammer gesammelt und nach den jeweiligen Gasauslässen zusammengeführt. Auf diese Weise wird das gesamte reagierte und nicht reagierte CO<sub>2</sub> sowie Produktgase wie CO und H<sub>2</sub> für eine präzise quantitative und qualitative Analyse gesammelt. Das Gas wird dann zur Gas/Flüssigkeits-Trennung in eine Kühlfalle geleitet und anschließend zur Analyse der Gasmenge an einen Massendurchflussmesser und zur Analyse der Gaszusammensetzung an den Gaschromatographen weitergeleitet.

Herstellung von nicht-geträgerten BiO<sub>x</sub>-Katalysatoren

Bei den nicht-geträgerten Katalysatoren handelt es sich um physikalische Mischungen aus Ruß (Vulcan®-XC72R) und BiO<sub>x</sub>-Nanopartikeln (90-110 nm von IoLiTec). Zur Herstellung dieses Katalysators wird zunächst ein Reaktionsgefäß mit 400 ml Cyclohexan beschallt und langsam die BiO<sub>x</sub>-Nanopartikel zugegeben. Dann wird der Ruß zugegeben und die Mischung wird zwei Stunden lang mit Ultraschall behandelt. Dann wird das Gemisch über Nacht gerührt. Das Gemisch wird 20 Minuten lang bei 5000 U/min zentrifugiert, um die Flüssigkeiten von den Feststoffen zu trennen. Im nächsten Schritt wird den Feststoffen erneut Cyclohexan zugesetzt, das Gemisch wird gewaschen und zentrifugiert. Dann wird das Gemisch dreimal mit Isopropanol gewaschen und

zentrifugiert. Schließlich wird das restliche Isopropanol verworfen, und das feste Katalysatorpulver (homogenes Gemisch aus Ruß und BiO<sub>x</sub>-Nanopartikeln) wird über Nacht bei 80 °C im Ofen getrocknet. Der hergestellte Katalysator wird dann mittels thermogravimetrischer Analyse an Luft untersucht, um die Zusammensetzung zu bestimmen.

#### Herstellung von geträgerten BiO<sub>x</sub>-Katalysatoren

Die in diesem Projekt verwendeten geträgerten BiO<sub>x</sub>-Katalysatoren wurden von IoLiTec unter Verwendung von Acetylene Black als Ruß hergestellt (siehe AP 1.2). Mehr als 45 verschiedene Katalysatoren wurden von IoLiTec synthetisiert, wobei schrittweise und systematische Änderungen der Herstellungsschritte vorgenommen wurden. Die resultierenden Katalysatoren wurden an das ITC übergeben, wo die im nachfolgenden Abschnitt beschriebene Technik des Trockenpressens angewandt wurde, um daraus GDEs herzustellen.

#### Herstellung von einlagigen GDEs (trockengepressten Elektroden)

Trockengepresste Elektroden sind einlagige, homogene GDEs, die aus einer Mischung von geträgertem bzw. nicht-geträgertem Katalysator und PTFE im Gewichtsverhältnis 65:35 hergestellt. Die Elektroden enthalten kein Ionomer. Das PTFE ist notwendig, damit die Elektrode ausreichend hydrophob ist, um nicht komplett zu fluten. Die Mischung aus Katalysatorpulver (geträgert oder ungeträgert) und PTFE wird in einer Messermühle vermahlen. Mindestens 3,6 g des Materials mussten in die Messermühle gefüllt werden, um eine ausreichende Durchmischung zu gewährleisten. Die Mischung wurde in drei Schritten gemahlen, wobei in jedem Schritt die Mischung 10 Sekunden lang gemahlen wurde, gefolgt von einer 5-minütigen Pause. Damit sollte zum einen verhindert werden, dass sich die Spitzen der Messermühle erhitzen, da dies beim Mischen zum Schmelzen der PTFE-Partikel führen könnte. Außerdem ermöglicht die Ruhezeit, dass sich die Staubpartikel des Rußes vor dem nächsten Mahlvorgang absetzen. 0,36 g des vorbereiteten Pulvers werden dann in eine zylindrische Edelstahlmaske mit einer geometrischen Oberfläche von 7 cm<sup>2</sup> gefüllt und in einer hydraulischen Presse 3 Minuten lang mit einem Druck von 10 kN/cm<sup>2</sup> gepresst. Dann werden die gepressten Elektroden zur Wärmebehandlung in einen Ofen mit Stickstoffatmosphäre gebracht. Die Temperatur steigt von der Umgebungstemperatur mit einer Rampe von 5 °C pro Minute bis zu einer Endtemperatur von 360 °C.

#### Herstellung von zweilagigen GDEs (sprühbeschichteten Elektroden)

Sprühbeschichtete Elektroden werden hergestellt, indem Schichten einer Mischung aus Katalysatorpulver (Ruß + Katalysator, geträgert oder physikalische Mischung) und in Isopropanol gelöstem alkalischen Polyelektrolyt (aus AP 1.1) auf die selbst hergestellten GDLs (Gas Diffusion Layer) aufgesprüht werden. Zunächst werden das Katalysatorpulver und der alkalische Polyelektrolyt auf der Grundlage des gewünschten Gewichtsanteils des Katalysators abgewogen und mit Isopropanol gemischt. Die Lösung wird für 1 Stunde in ein Ultraschallbad gegeben, um eine gut gemischte Katalysatorfarbe zu erhalten. Mit einer Sprühpistole, die an einen Luftkompressor mit 1,7 bar angeschlossen ist, wird die Katalysatorfarbe dann sehr vorsichtig und langsam Schicht für Schicht auf die GDL gesprüht. Die GDLs befinden sich dabei auf einem 80 °C warmen Heiztisch, um die Verdampfung des Isopropanols zu beschleunigen und zu verhindern, dass sich Flüssigkeitslachen auf der Oberfläche bilden und Risse auf der Oberfläche der GDL entstehen. Die Katalysatorfarbe befindet sich während des Sprühvorgangs in einem mit Eis gefüllten Ultraschallbad, um die Homogenität der Farbe während der Sprühbeschichtung zu gewährleisten. Die Elektroden werden gewogen, um das Gewicht des Katalysators für die gewünschte Endbeladung zu überprüfen. In der Regel wird eine Beladung von 1 mg/cm<sup>2</sup> auf GDLs gesprüht, die zwischen 350 und 400 Sprühschichten erfordern. In einigen Tests wurden auch Beladungen von 0,5 und 0,25 mg/cm<sup>2</sup> verwendet. Die selbst hergestellten GDLs wurden aus einer 65:35-Mischung von Vulcan<sup>®</sup>-XC72R und Teflon wie die trockenengepressten Elektroden hergestellt, nur dass im Falle der GDL kein BiO<sub>x</sub> enthalten ist.

#### Test der Katalysatoraktivität

Die geträgerten Katalysatoren von IoLiTec wurden als einlagige (trockengepresste) Elektroden in CPE- und LSV-Messungen getestet, um ihre Aktivität zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Versuche wurden regelmäßig an IoLiTec zurückgemeldet, um die Entwicklung besserer Katalysatoren zu unterstützen. Tabelle 2 fasst die Ergebnisse dieses Katalysatorscreenings zusammen. In dieser Studie wurde eine Elektrolyse mit konstantem Potenzial (Constant Potential Electrolysis, CPE) von 1,6 V für 30 Minuten verwendet. Die Probe FP-1399-TG-0018 wies im 30-minütigen CPE-Test bei 1,6 V eine sehr hohe Stromdichte auf und zeigte die beste Leistung bei

den Aktivitätstests mit einem hohen Maß an Reproduzierbarkeit. Daher wurde diese Probe als bester Katalysator angesehen und später als Standard-Trägerkatalysator für die Entwicklung von GDEs verwendet.

**Tabelle 2: Katalysatorscreening (30 min CPE bei 1.6V, Katholyt 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). In grün der gewählte beste Katalysator.**

Sample name	Current density at the end of 30 min CPE	Sample name	Current density at the end of 30 min CPE
FP-1399-TG-0018	-596	FP-1399-TG-0021	-175
FP-1399-TG-0017	-594	FP-1399-TG-0008	-167
FP-1399-TG-0051	-569	FP-1399-TG-0034	-165
FP-1399-TG-0049	-568	FP-1399-TG-0029	-161
FP-1399-TG-0047	-521	FP-1399-TG-0046	-157
FP-1399-TG-0016	-317	FP-1399-TG-0007	-156
FP-1399-TG-0011	-286	FP-1399-TG-0026	-153
FP-1399-TG-0015	-280	FP-1399-TG-0030	-150
FP-1399-TG-0014	-273	FP-1399-TG-0028	-133
FP-1399-TG-0013	-264	FP-1399-TG-0032	-133
FP-1399-TG-0012	-245	FP-1399-TG-0003	-116
FP-1399-TG-0005	-231	FP-1399-TG-0010	-113
FP-1399-TG-0009	-200	FP-1399-TG-0027	-112
FP-1399-TG-0019	-199	FP-1399-TG-0004	-108
FP-1399-TG-0006	-194	FP-1399-TG-0002	-105
FP-1399-TG-0020	-190	FP-1399-TG-0033	-105
FP-1399-TG-0021	-175	FP-1399-TG-0031	-99
FP-1399-TG-0019	-199	FP-1399-TG-0040	-90
FP-1399-TG-0006	-194	FP-1399-TG-0038	-88
FP-1399-TG-0020	-190	FP-1399-TG-0024	-82

#### Test der alkalischen Polyelektrolyte vom Partner ICVT

Vier verschiedene alkalische Polyelektrolyte, nämlich IG-201, IG-202-OH-Form, IG-202-Cl-Form, IG-202 und IG-204, wurden von ICVT erhalten und in Form von Sprühbeschichtungen (zweilagige GDEs) auf selbst hergestellten GDLs mit 25 Gew.-% alkalischem Polyelektrolytgehalt getestet. Als Katalysator wurde FP-1399-TG-0018 (auf Acetylene Black geträgertes BiO<sub>x</sub>) von IoLiTec verwendet. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Leistung dieser Elektroden in einem Konstantstrom-Elektrolyse-Test von 1 Stunde bei 200 mA/cm<sup>2</sup> vorgestellt. Bei dieser Stromdichte und nach dieser Zeit wird im Katholyt ein pH von 4 erreicht. Aus den Ergebnissen dargestellt in Abbildung 11 geht hervor, dass die Form IG-202-OH mit einer Faraday-Effizienz von 74 % die beste Leistung aufweist. Die IG-202-Cl-Form bot keine ausreichende mechanische Stabilität und band die aufgespritzten Katalysatorpartikel nicht wirksam an die GDL, so dass die Katalysatorschicht bereits bei einer Stromdichte von etwa 10 mA/cm<sup>2</sup> abplatzte.

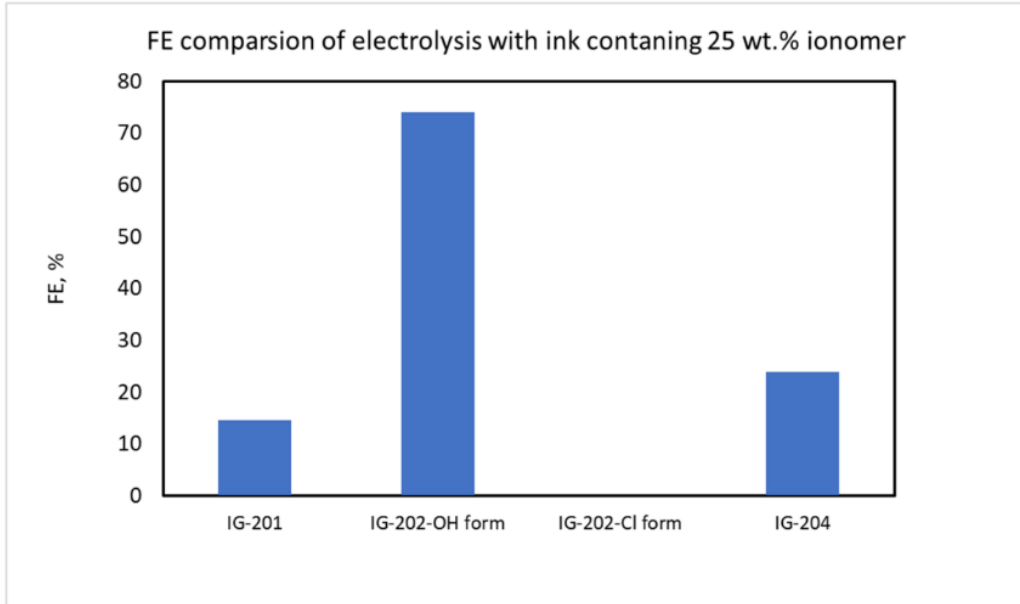
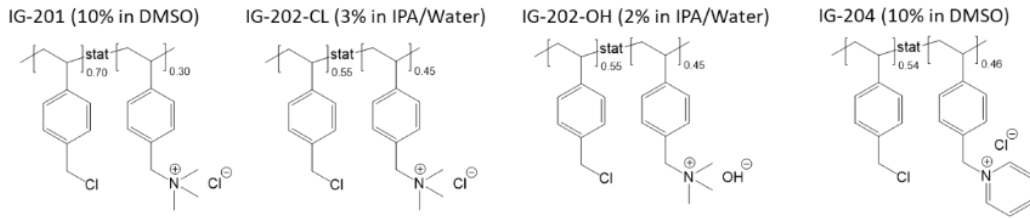
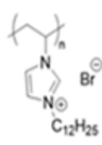


Abbildung 11: Chemische Struktur und Auswirkungen der Art des alkalischen Polyelektrolyts und des Gewichtsprozentsatzes auf die Faraday-Effizienz. 1 h konstanter Strom von 200 mA/cm<sup>2</sup> (Katholyt 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

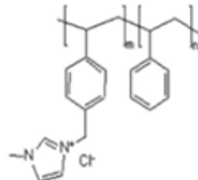
Bei der Elektrolyse in sauren Medien muss der parasitären Wasserstoffentwicklungsreaktion besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Eine Schlüsselkomponente der GDEs, die dazu beiträgt, den Katalysator in der GDE vor den H<sup>+</sup>-Ionen zu schützen, ist der alkalische Polyelektrolyt. Neben dem Schutz der GDE vor H<sup>+</sup>-Ionen im Falle von Anionenaustauschern als alkalische Polyelektrolyte (AEI) muss der alkalische Polyelektrolyt auch die mechanische Stabilität der GDE gewährleisten.

#### Test von kommerziellen sowie literaturbekannten alkalischen Polyelektrolyten als Benchmark

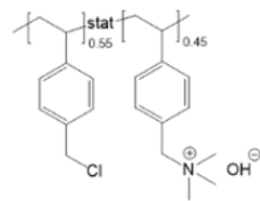
Im nächsten Schritt wurden handelsübliche sowie literaturbekannte alkalische Polyelektrolyte unter den gleichen Bedingungen wie im zuvor beschriebenen Abschnitt getestet. In Abbildung 12 sind die Auswirkungen des alkalischen Polyelektrolyts sowie des Anteils des alkalischen Polyelektrolyts auf die Elektrodenleistung in Bezug auf die Faraday-Effizienz dargestellt. Es wird deutlich, dass IG-202-OH im Vergleich zwar eine ähnliche Faraday-Effizienz liefert, dies aber bei 25 Gew. %, wohingegen PIL-3 mit nur 7.5 Gew.% eine sogar etwas bessere Faraday-Effizienz liefert. Daher wird im weiteren Verlauf der Untersuchungen PIL-3 als alkalischer Polyelektrolyt verwendet.



PIL3



Sustainion® XA7  
or XA9



IG-202-OH (2% in IPA/Water)

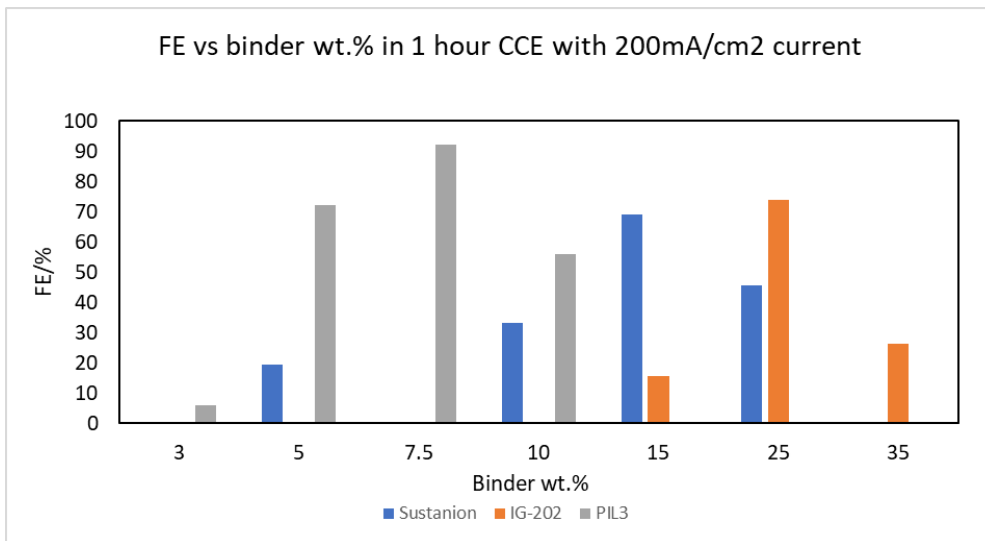


Abbildung 12: Auswirkungen des alkalischen Polyelektrolyts auf die Faraday-Effizienz. Oben: Struktur des Polyelektrolyts. Unten: Massenkonzentration und erreichte Faraday-Effizienz (FE) über 1 h bei einer konstantem Stromdichte von 200 mA/cm<sup>2</sup> (Katholyt 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

#### Auswirkungen verschiedener Ameisensäurekonzentrationen auf die Faraday-Effizienz

Im ersten Teil dieser Studie wurden trockengepresste Elektroden aus geträgertem BiO<sub>x</sub> (FP-1399-TG-0018) und mit verschiedenen anfänglichen Ameisensäurekonzentrationen von 0 (keine anfängliche Ameisensäure im Katholyten) bis zu 1,8 M getestet, um die hemmenden Auswirkungen der Ameisensäure zu untersuchen. Die Experimente umfassten eine Konstantstromelektrolyse mit 200 mA/cm<sup>2</sup>. In Abbildung 13 und Abbildung 14 sind die Ergebnisse dargestellt.

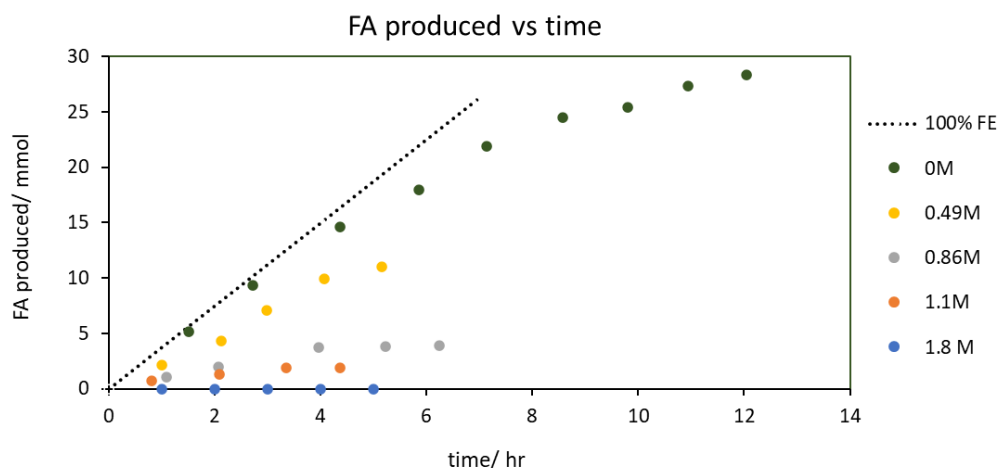


Abbildung 13: Auswirkungen verschiedener anfänglicher Ameisensäurekonzentrationen auf die produzierte Ameisensäuremenge in langen (über 5 Stunden) Konstantstrom-Elektrolyseversuchen bei einer Stromdichte von 200 mA/cm<sup>2</sup> (Katholyt 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

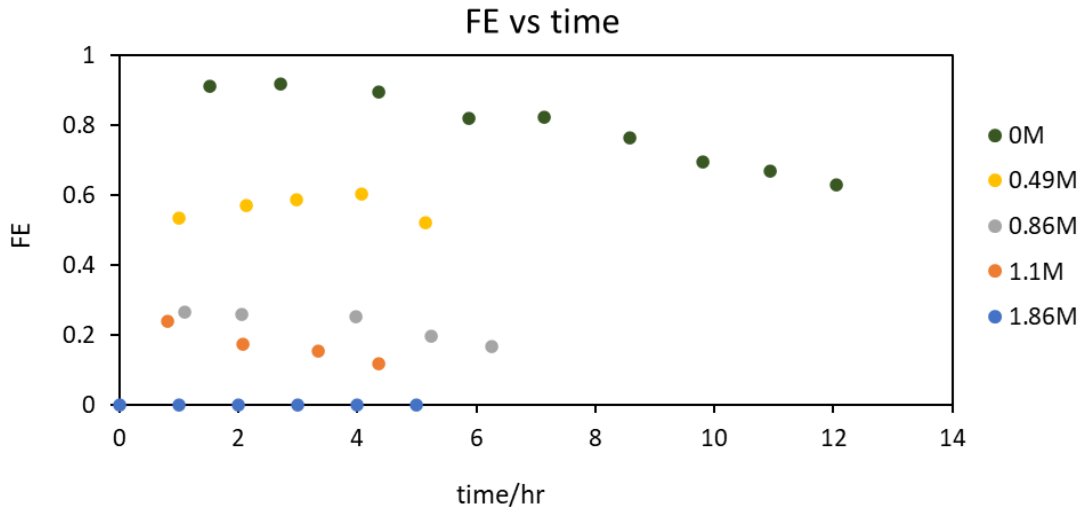


Abbildung 14: Auswirkungen verschiedener anfänglicher Ameisensäurekonzentrationen auf die Faraday-Effizienz zu Ameisensäure in langen (über 5 Stunden) Konstantstrom-Elektrolyseversuchen bei einer Stromdichte von 200 mA/cm<sup>2</sup> (Katholyt 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Wie aus den Abbildung 13 und Abbildung 14 hervorgeht, verringert eine höhere Konzentration von Ameisensäure die Faraday-Effizienz der Elektroden. Ameisensäurekonzentrationen von mehr als 1,8 mol/L (8,3 Gew.%) können momentan nicht erreicht werden. Diese Schlussfolgerung sollte jedoch mit Vorsicht betrachtet werden. Wie in AP3.1 gezeigt werden wird, spielt der Übergang (Crossover) von Ameisensäure aus dem Katholyten durch die Membran in den Anolyten bei höheren Konzentrationen von Ameisensäure eine wichtige Rolle, was zu einer scheinbaren Erniedrigung der gemessenen Faraday-Effizienz führt. Daher sind die hier gemessenen niedrigeren Faraday-Effizienzen das Ergebnis der kombinierten Auswirkungen des Crossover von Ameisensäure sowie der nachteiligen Auswirkungen von Ameisensäure auf die CO<sub>2</sub>-Elektrolyse an der Kathode (evtl. Produktdiffusionslimitierung und Verschiebung des Nernstpotential zu negativeren Werten).

Um die Auswirkungen hoher Konzentrationen von Ameisensäure im Katholyten auf die Leistung der Elektroden näher zu untersuchen, wurden vier Elektrodentypen, nämlich sprühbeschichtete Elektroden mit geträgerten BiO<sub>x</sub>-Nanopartikeln, sprühbeschichtete Elektroden mit nicht-geträgerten BiO<sub>x</sub>-Nanopartikeln, trockengepresste Elektroden mit geträgerten BiO<sub>x</sub>-Nanopartikeln und trockengepresste Elektroden mit nicht-geträgerten BiO<sub>x</sub>-Nanopartikeln, getestet. Dies erfolgte jeweils mit einer anfänglichen Ameisensäurekonzentration von 0 M und einer anfänglichen Ameisensäurekonzentration von 0,85 M. Diese Studie ermöglicht es nicht nur, die Auswirkungen der anfänglichen Ameisensäurekonzentration zu erkennen, sondern kann auch dazu verwendet werden, die Auswirkungen des Elektrodentyps (sprühbeschichtet und trockengepresst) und des Katalysators (geträgert und nicht-geträgert) zu verstehen. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Abbildung 15 (geträgerte Bi-Oxid-Nanopartikel) und Abbildung 16 (nicht-geträgerte Bi-Oxid-Nanopartikel) dargestellt.

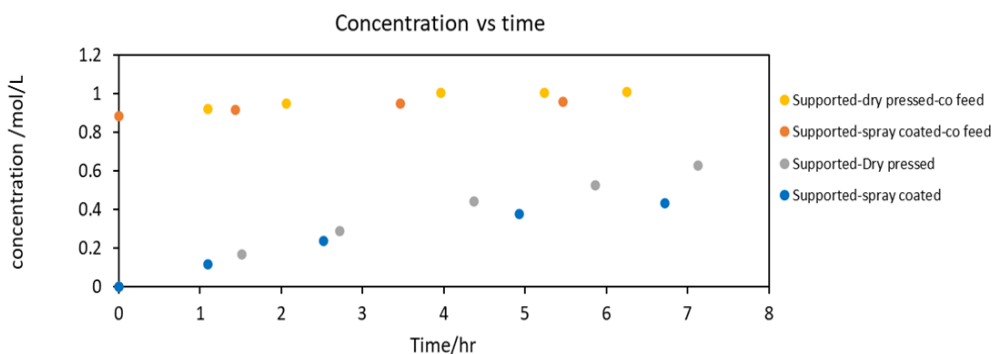


Abbildung 15: Auswirkungen des Elektrodentyps (trockengepresst oder sprühbeschichtet) und der anfänglichen Ameisensäurekonzentration für geträgerte Bi-Oxid-Nanopartikel, Konzentration vs. Zeit. Konstantstromelektrolyse 200 mA/cm<sup>2</sup> (Katholyt 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

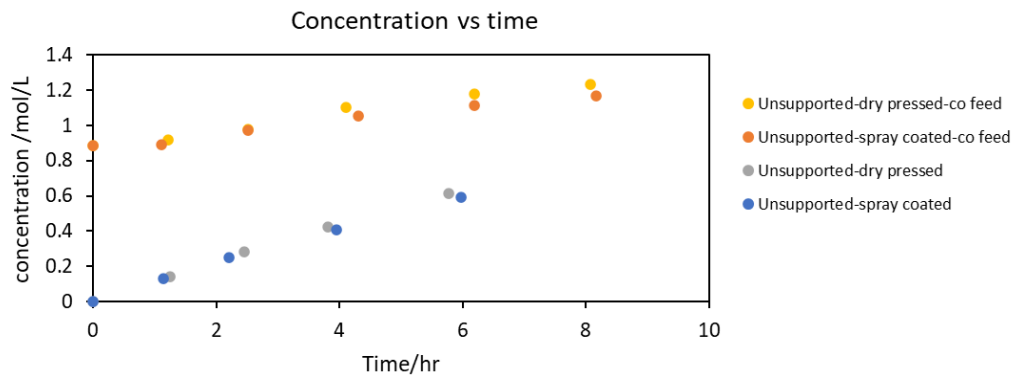


Abbildung 16: Auswirkungen des Elektrodentyps (trockengepresst oder sprühbeschichtet) und der anfänglichen Ameisensäurekonzentration auf die Konzentrations-Zeit-Kurve für nicht-geträgerte Bi-Oxid-Nanopartikel. Konstantstromelektrolyse 200 mA/cm<sup>2</sup> (Katholyt 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Wie aus den Abbildung 15 und Abbildung 16 ersichtlich ist, verhalten sich alle Elektroden sehr ähnlich. Dies bedeutet insbesondere, dass man mit 7.5 Gew.% PIL-3 als Ionomer sprühbeschichtete Elektroden erhält, die sich wie trocken gepresste Elektroden verhalten, auch bei erhöhten Ameisensäurekonzentrationen. Dies ist als großer Erfolg zu werten, denn durch Zugabe der optimalen Menge des besten Ionomers erreicht man die Performance von trocken gepressten Elektroden. Dies gibt die Hoffnung, dass man mit hydrophoberen GDLs die Dreiphasengrenze stabilisieren kann.

## AP 2.1 NEUE/MODIFIZIERTE MONO- AND BIPOLARE MEMBRANEN (M1-M36, ICVT & FUMATECH)

In diesem Arbeitspaket hat das ICVT mono- und bipolare Membranen hergestellt und charakterisiert (Abbildung 17). Im Falle der monopolaren Membranen (Abbildung 17a) wurden Polymermischungen von Kationen- und Anionenaustauschpolyelektrolyten hergestellt. Die Vermischung von Polymer Säuren mit Polymerbasen führt zu einem Protonentransfer von der Säure zur Base und zur Bildung von Ionenpaaren. Diese multiplen Ionenpaare stabilisieren die gesamte Membran und verbessern ihre mechanische Stabilität. In vielen Fällen sind die Polymermischmembranen jedoch immer noch spröde und können keine stabilen Polymerfilme bilden. Daher wurde in diesen Fällen die zusätzliche Unterstützung der Membranen durch Polymerfasern und Gewebe angewandt. Alle Membranen wiesen eine relativ geringe Ionenaustauschkapazität (IEC) auf, die zwischen 0,5 und 1,2 mmol/g lag. Diese niedrigen Werte lassen sich durch die Titrationsmethode erklären, die von einem vollständigen Ionenaustausch ausgeht, was möglicherweise nicht der Fall ist, sowie durch die starke ionische Vernetzungswirkung der gemischten Polyelektrolyte, die den Ionenüberschuss und die Diffusion in der Membran einschränken kann.

Bei einer Membran mit einer zusätzlichen Schutzschicht (Abbildung 17b) wurde Nafion 112 oder Fumasep FKE-30 als Hauptmembran verwendet und PWN70 als Schutzschicht auf die Oberseite der Membran gegossen. Diese Architektur eignet sich zur Verringerung des Säuregehalts von Membranen wie Nafion, die supersauer sind (pKa = -6) und von einer Schicht aus einer Polymer Säure mit geringerem Säuregehalt, PWN70 (pKa = -2), bedeckt werden. In diesen Fällen kann der lokale pH-Wert nicht nur durch die Auswahl eines Polyelektrolyten mit unterschiedlicher Säurestärke, sondern auch durch Verdünnung oder Konzentration seiner funktionellen Gruppe in der Schutzschicht eingestellt werden. Da PWN in den ICVT-Labors entwickelt wird, ist diese Feinabstimmung möglich und wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. In allen Fällen wurde eine gute Haftung zwischen der Hauptmembran und der Schutzschicht durch rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen der Querschnitte der Membranen nachgewiesen. Es wurden keine Risse oder Delaminationen festgestellt.

Bipolare Membranen wurden in der ICVT unter Verwendung von Polymermembranen der Firma Fumatech entwickelt (Abbildung 17c). In allen Fällen wurde Nafion112 als Protonenaustauschmembran (PEM) und Fumasep FAS-30 als Anionenaustauschmembran (AEM) verwendet. Die Katalysatorschicht zwischen den Membranen wurde mit Hilfe eines Rakelmessers auf einen vorgeklärten Polymerfilm aufgebracht. Dadurch

wurde die gute Haftung zwischen den Schichten gewährleistet. Es wurden drei verschiedene Katalysatoren (PWN), Eisenoxid-Nanopartikel-Slurry und Eisen(III)chlorid als Vorläufer für die Bildung von Eisenoxid verwendet. Im Falle von PWN erwiesen sich die bipolaren Membranen in Wasser als instabil, und bei den Diffusionsmessungen mit dem Ertel IonStream wurde eine Delaminierung festgestellt. Die bipolare Membran mit einem Eisenkatalysator überstand die Messungen und zeigte eine relativ stabile Leistung. Leider wurde die Elektrodialyse als Trennverfahren ausgeschlossen, da die Ameisensäureverluste zu hoch sind. Deshalb wurden keine weiteren Verbesserungen an den bipolaren Membranen vorgenommen.

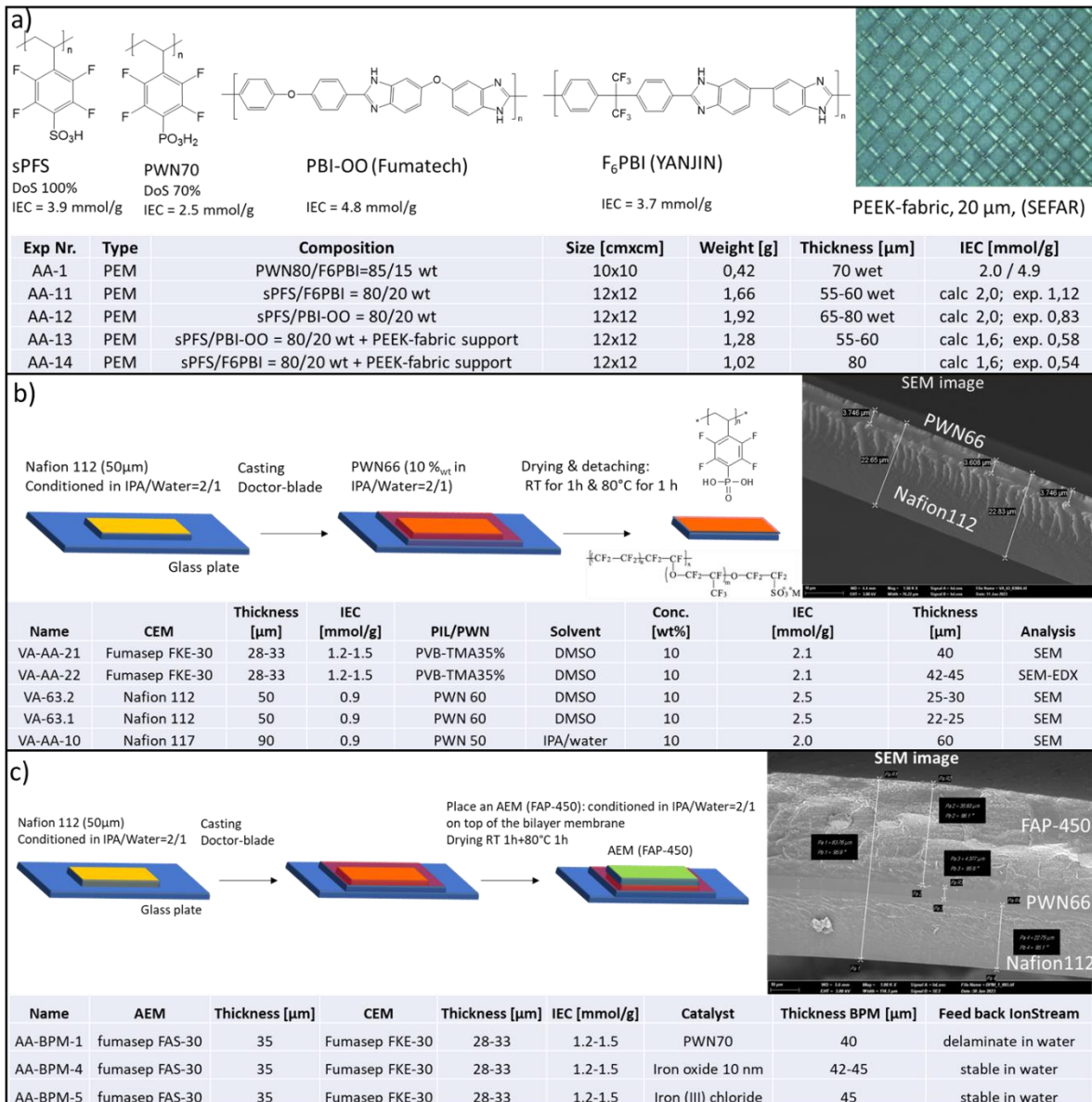


Abbildung 17: Alle im Rahmen des AACid-Projekts hergestellten Membrantypen: a) Struktur und Eigenschaften der für die Herstellung der monopolaren Membranen mit PEEK-Träger verwendeten Polymere (Mikroskopbild) sowie Zusammensetzung, Größe, Gewicht, Dicke und IEC der Membranen (Tabelle); b) Membranen mit dünner Schutzschicht: Herstellung, Polymerstrukturen, Querschnitt mit Abmessungen (REM-Bild) und Zusammensetzungen und Eigenschaften der Membranen (Tabelle); c) bipolare Membranen mit Katalysatorschicht zwischen den Polymerschichten: Herstellungsschema, Querschnittsabmessungen (REM-Bild) und Zusammensetzungen und Eigenschaften der Membranen (Tabelle).

## AP 2.2 LABOR-ELEKTRODIALYSE (M1-M24, ERTEL IONSTREAM)

Ertel IonStream untersuchte in diesem Arbeitspaket die Entsalzung der Ameisensäure mittels Elektrodialyse (ED) und sollte die Produktqualität, sowie die Einsatzgrenzen der ED beurteilen. Dafür wurde eine Testzelle für die Membrancharakterisierung entwickelt und eingesetzt. Für die ED selbst wurde der eigene Prüfstand bestehend aus einem ED-Stack für die Experimente erweitert und eingesetzt.

Der ED Stack MINI wurde mit der Ionenaustauschermembranen von Fa. FumaTech, fumasep® FKB-PK-130 und FAB-PK-130, sowie mit den integrierten Spacern aus einer 0,53 mm starken PP-Netz zusammengebaut (Abbildung 18). Die Anordnung der Anionenaustauschermembranen (AM) und Kationenaustauschermembranen (KM), sowie die von den Kammern mit Spacern ist auf der Abbildung 19 zu sehen.

Die aus den Voruntersuchungen bestimmten Betriebsparameter sind: Stack-Spannung 15 V; Durchströmung von Diluat, Konzentrat und Elektrodenpflung jeweils 15 L/h; 0,5 M  $K_2SO_4$  als Konzentrat und Elektrodenpflung; Batchvolumen 0,5 L; Zulauflösung der Diluatkammer war die wässrige Lösung mit 0,5 M  $K_2SO_4$  und 1 M Ameisensäure ( $HCOOH$ ), bzw. nur mit 0,5 M  $K_2SO_4$  zum Vergleich. Die Versuche wurden bei 25°C und 50°C (Temperatur im Elektrolyseur) durchgeführt.

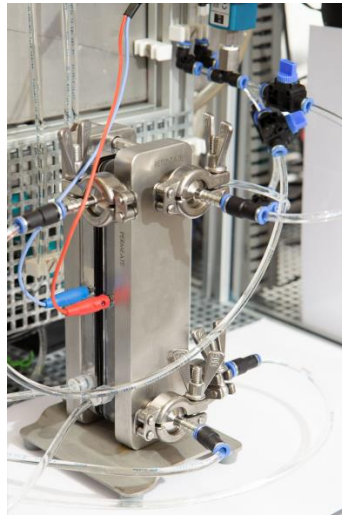


Abbildung 18: ED-Stack MINI PharmaStream mit der Elektrodenfläche von 58 cm<sup>2</sup>.

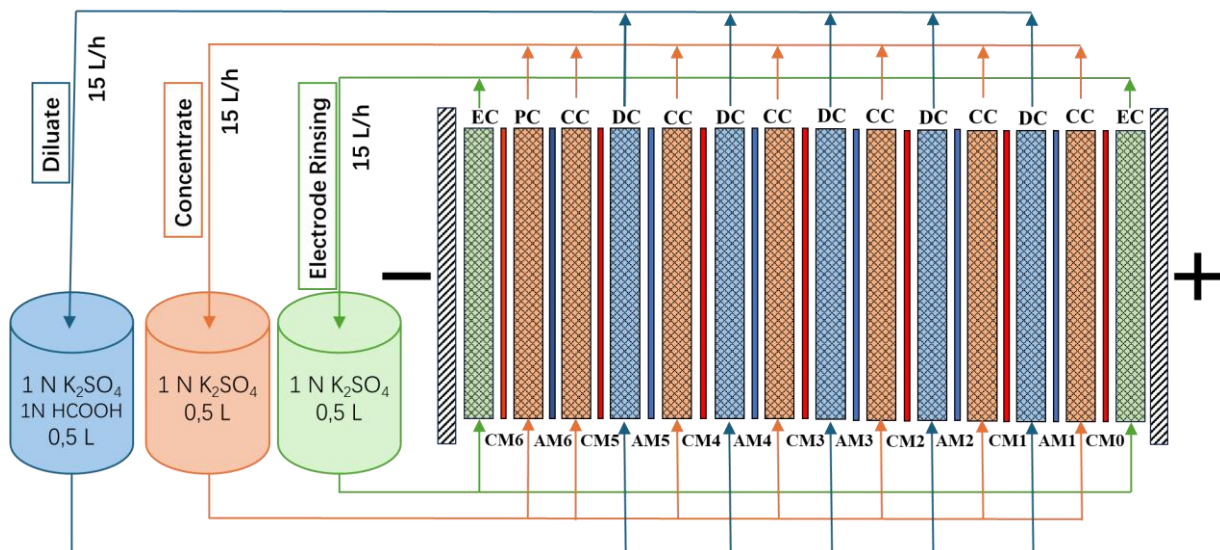


Abbildung 19: Schema des ED-Stacks mit, durch Spacern gebildeten, fünf Diluatkammern (DC), sechs Konzentratkammern (CC), einer Schutzkammer (PC) und zwei Elektrodenkammern (EC).

Während der Batch-Entsalzung aufgenommenen in Diluat Leitfähigkeit ( $\kappa$ , mS/cm) und die Ameisensäurekonzentration ( $C_{HCOOH}$ , mol/L) sind auf den folgenden Diagrammen dargestellt, wobei die Legende in der Abbildung 20 für alle Diagramme gilt.







$t, ^\circ\text{C}$	Zulauf Diluat	$U, \text{V}$	Legende
25	0.5 M $\text{K}_2\text{SO}_4$ + 1 M $\text{HCOOH}$	0	
	0.5 M $\text{K}_2\text{SO}_4$ + 1 M $\text{HCOOH}$	15	
	0.5 M $\text{K}_2\text{SO}_4$	15	
50	0.5 M $\text{K}_2\text{SO}_4$ + 1 M $\text{HCOOH}$	15	 
	0.5 M $\text{K}_2\text{SO}_4$	15	

Abbildung 20: Die Versuchstemperatur; die Zusammensetzung der Ausgangslösung, sowie die Stack-Spannung mit der Legende zu den nachfolgenden Diagrammen

Die Abbildung 21 zeigt die Diluat-Leitfähigkeit in drei Batch-Versuchen bei 25°C.

Bei der Umwälzung der 0,5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und 1 M  $\text{HCOOH}$  ohne Spannung und Strom ändert sich die Leitfähigkeit kaum (grüne Kreise). Da es für  $\text{K}_2\text{SO}_4$  kein Konzentrationsgradient über die Membran vorliegt, bleibt die  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Konzentration unverändert (Abb. 6a), was bei diesem Vergleichsversuch in der fast konstant bleibenden Leitfähigkeit resultiert. Die Konzentration der Ameisensäure fällt um 18% während dem vierstündigen Versuch (Abb. 6b). Aus der 1 M Ausgangslösung kann die Ameisensäure durch die Ionenaustauschermembranen in die Konzentratlösung diffundieren, die ursprünglich keine Ameisensäure, sondern nur  $\text{K}_2\text{SO}_4$  enthält. Dieser Vergleichsversuch zeigt mögliche Verluste der Ameisensäure rein durch die Diffusion. Die konstantbleibende Leitfähigkeit deutet darauf, dass bei diesen relativ hohen Leitsalzkonzentrationen die Leitfähigkeit fast ausschließlich durch die  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Konzentration bestimmt ist.

Bei dem eigentlichen Entsalzungsversuch der Ausgangslösung 0,5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und 1 M  $\text{HCOOH}$  mit 15 V Spannung (hellblaue Quadrate) fällt die Leitfähigkeit von 80 mS/cm stetig ab und erreicht 3 mS/cm in weniger als 4 h. Dabei fällt die Ameisensäurekonzentration von 1,00 M auf 0,08 M. Dieser ca. 92% Verlust der Ameisensäure passiert mit dem elektrischen Strom durch die Membranen. Starke Verluste der Ameisensäure zeigen, dass ED mit den ausgewählten Materialien und Bedingungen für die Entsalzung der Ameisensäure ungeeignet ist.

Bei der Entsalzung von 0,5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ohne Ameisensäure (blauen Dreiecke) fällt die Leitfähigkeit vom Ausgangswert 72 mS/cm auf 2 mS/cm in ca. 2,5 h. Diese deutlich schnellere Entsalzung als im Versuch mit der Ameisensäure bestätigt, dass ein Teil des Stromes für die Migration der Ameisensäure fließt.

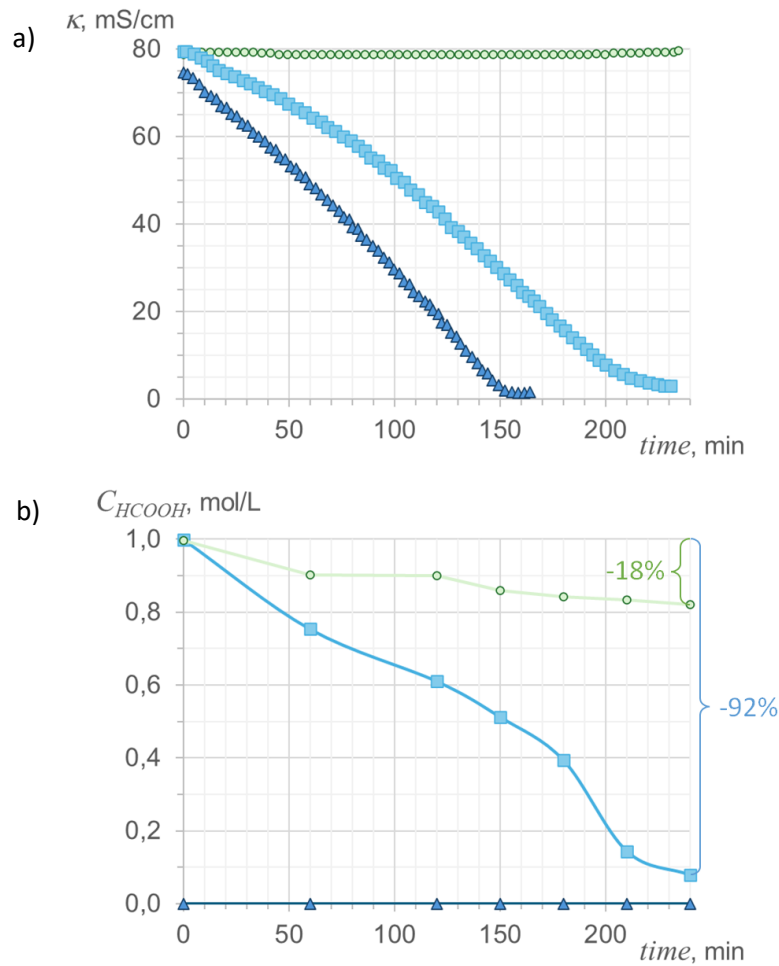


Abbildung 21: Diluat im Batch bei 25°C a) Leitfähigkeit; b) Ameisensäurekonzentration

Die Abbildung 22 zeigt die Zeitverläufe der Diluat-Leitfähigkeit und der Ameisensäurekonzentration in den Entsalzungsversuchen bei 50°C mit und ohne Ameisensäure. Die elektrodialytische Entsalzung und die Diffusion der Ameisensäure passieren ungefähr doppelt so schnell wie bei 25°C. Aus der Mischung von  $K_2SO_4$  und Ameisensäure wird am Versuchsende, die Leitfähigkeit, sprich  $K_2SO_4$ -Konzentration, ähnlich schnell wie die Ameisensäurekonzentration reduziert. Somit zeigen die Versuche bei 50°C eine Prozessbeschleunigung, aber keine Selektivitätsverbesserung und die Aussage wird bestätigt, dass ED in klassischer Form für die Entsalzung der Ameisensäure ungeeignet ist

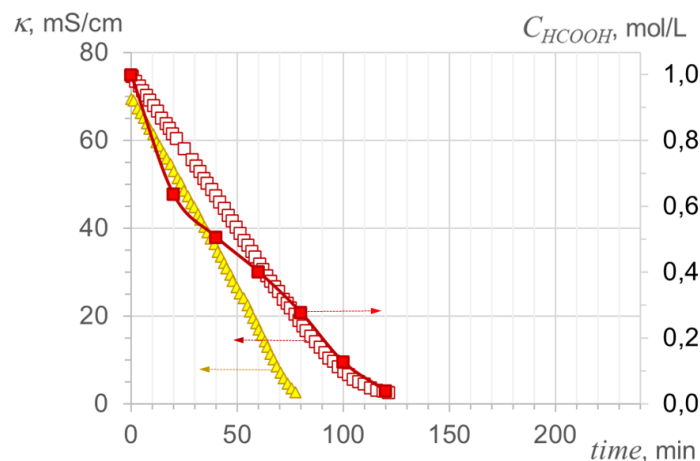


Abbildung 22: Leitfähigkeit und Ameisensäurekonzentration im Diluat in Batchentsalzung bei 50°C

In diesem Arbeitspaket untersuchte die DEUKUM die Abtrennung und Konzentrierung der Ameisensäure aus der elektrochemischen CO<sub>2</sub>-Reduktion mittels Membranverfahren. Hierbei war bei Bedarf eine Unterstützung des Projektpartners Ertel IonStream, sowie die Untersuchung der Membrandestillation vorgesehen.

Für die Membrandestillation wurden Vorversuche zur chemischen Stabilität der Modulkomponenten, vor allem der sowohl in der Elektrodialyse, als auch in der Membrandestillation eingesetzten, sogenannten „Spacer“ (Dichtelemente und gleichzeitig Abstandshalter), durchgeführt. In der Herstellung der sogenannten Spacer für die Plattenmodultechnik (Elektrodialyse, Diffusionsdialyse, Membrandestillation und Vorwärtsosmose) werden im Wesentlichen zwei verschiedenen Materialien eingesetzt. Diese sind zu einem ein Silikon mit Trinkwasserzulassung und zum anderen verschiedene sogenannte Plastisole, vorwiegend auf PVC-Basis. Die Handelsnamen der Plastisole sind Firmeneigenes Knowhow, so dass diese mit EVO1 bis EVO5 bezeichnet werden.

Bei mehrmonatigen Einlegetests (7 Monate) verschiedener Spacer bei Temperaturen von bis zu 70°C zeigte sich eine deutliche Quellung des Silikons welche sich weniger im Spacer-Gewicht als in der Spacerdicke äußerte. Silikon-Spacer mit einer Dicke von 505 – 560 µm wiesen so nach Versuchsende eine Dicke von 607 – 663 µm auf, wobei sich das Gewicht der Spacer von z.B. 10,3 g nur auf 11,0 g erhöhte. Ebenfalls getestete Spacer aus dem Plastisol EVO4 wiesen keine Quellung auf, wobei sich jedoch eine geringfügige Verfärbung des Materials von transparent auf weißlich zeigte.

Beruhend auf den Ergebnissen der Vorversuche und dem bestehenden Knowhow wurden verschiedene Module für die Membrandestillation konzipiert und hergestellt. Ziel war es die Verfahren der Direct-Contact-Membrandestillation (DCMD), der Air-Gap-Membrandestillation (AGMD) wie auch der „sweeping gas“ Membrandestillation (SWGMD) und zur Vakuum-Membrandestillation (VMD) zu erproben und zu Vergleichen. Eine Optimierung des Ein- und Auslaufbereiches der Spacer für die Membrandestillation war ebenfalls ein Bestandteil, der von der DEUKUM im Vorhaben geleisteten Arbeiten.

Die im Projektverlauf gefertigten Versuchsmodule zur Membrandestillation (Abbildung 23) wurden mit einem speziell von der DEUKUM entwickelten Verfahren, basierend auf dem Siebdruck, hergestellt. Hierbei wird die noch flüssige Dichtungsmasse (Silikon oder Plastisol) direkt auf die Membranen gedruckt, die sogenannten Membran-Spacer-Einheiten dann übereinander gestapelt und zwischen zwei Aluminiumplatten bei definiertem Anpressdruck und Temperatur im Ofen ausgehärtet. Dadurch entsteht ein in sich dichtes Membranpaket.

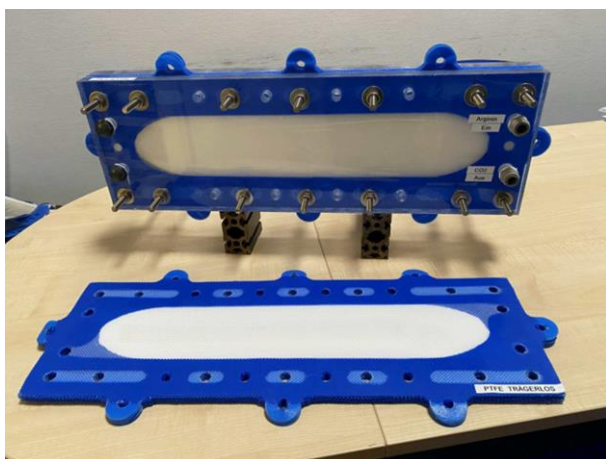


Abbildung 23: Silikon-Modul zur Membrandestillation Typ AAcid 500.



Abbildung 24: Versuch zur AGMD mit Modul Typ AAcid 500 (Silikon).

Ein durchgeführter Versuch zur AGMD mit einem Silikon-Modul des Typs AAcid 500 (Abbildung 23) im hierfür genutzten Aufbau (Abbildung 24 zeigte jedoch trotz der festgestellten Quellung des Spacermaterials Silikon keine negative Auswirkung der Materialquellung auf die Performance des Moduls.

Bei diesen Versuchen zur Membrandestillation von Ameisensäure als Feed wurde eine reine 5%-ige Ameisensäure vorgelegt. Hierbei hat sich leider gezeigt, dass eine Aufkonzentrierung der Ameisensäure auf Grund des annähernd identischen Dampfdrucks von Ameisensäure und Wasser nicht möglich ist. Ein zusätzlicher Trenneffekt der Membran wurde nicht beobachtet. Jedoch kann aus der, in der elektrochemischen Herstellung von Ameisensäure aus CO<sub>2</sub> verwendeten Salzlösung, die Ameisensäure mit sehr hoher Reinheit (nur Dampf wandert über die Membran) mittels Membrandestillation gewonnen werden. Abbildung 25 zeigt die Leistung der Membrandestillation (Transport von Wasser und Ameisensäure) gemessen während eines AGMD-Versuchs. Die Leistung liegt im üblichen Bereich von ca. 2 – 3 Liter je Quadratmeter Membranfläche und Stunde.

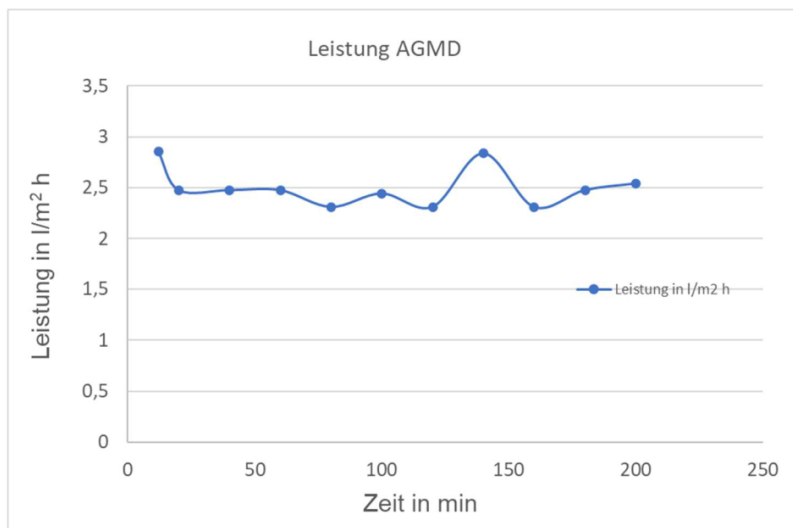


Abbildung 25: Leistung der AGMD bei der Destillation von Ameisensäure

Da eine Aufkonzentrierung der Ameisensäure mittels Membrandestillation nicht möglich ist, diese jedoch aus der im Prozess entstehenden Salzlösung abgetrennt werden kann, wurde im weiteren Verlauf des Vorhabens an der internen Abdichtung der MD-Module und an der Energieeffizienz gearbeitet. Ebenso wurden für eine später eventuell folgende Pilotphase größere Module entwickelt und getestet. Eine Optimierung der internen Dichtigkeit gelang mitunter durch die Einarbeitung von selbst hergestellten Silikonringen in die auf die Membranen gedruckten Spacer, welche die „Wanderung“ von Salzen durch das Dichtmaterial entlang der Gewebefäden des verwendeten Spacer-Gewebes verhindern. Zudem wurden die Membran-Spacer-Einheiten im Einlaufbereich durch eingelegte Formteile verstärkt (Abbildung 26).

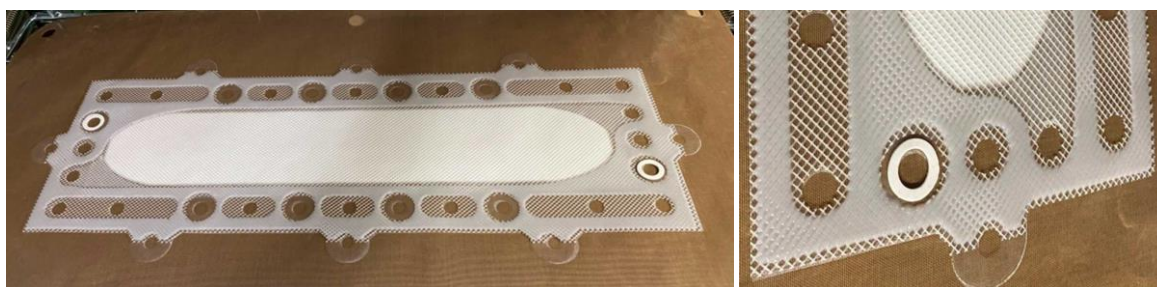


Abbildung 26: Optimierung der Internen Dichtigkeit der MD-Module. Links: Gesamtansicht, Rechts: Ausschnitt des Einlaufbereichs mit Verstärkung.

Mit der erfolgten Optimierung wurde dann ein größeres Modul „AAcid 2500“ für die AGMD mit 2500 cm<sup>2</sup> effektiver Membranfläche entworfen, hergestellt und getestet. Weiterhin wurden mit der durchgeführten Optimierung 2 Module zur DCMD genannt „DCMD 500“ und „DCMD 2100“ mit 500 und 2100 cm<sup>2</sup> effektiver Membranfläche konzipiert, hergestellt und getestet. Um die Reihe mit den möglichen Verfahrensvarianten für die Membrandestillation zu vervollständigen, wurden mit den Modulen DCMD 500 Versuche zur sogenannten „sweeping gas membrane distillation“ (SWGMD) und Vakuum-Membrandestillation (VMD) durchgeführt.

Anhand der im Versuch gewonnenen Erkenntnisse wurde zudem ein neues Modul „DECM 500 – VMD“ für die VMD entwickelt und gebaut. In diesen neuen Modultyp muss der Dampf (Wasser und Ameisensäure), entstehend über die Membran im oberen Teil des Moduls, nur einen sehr kurzen Weg zurücklegen, um in die sich darunter befindende Kondensatorkammer zu gelangen und um dort zu kondensieren.

Weiterhin erfolgte ein Vergleich zwischen den untersuchten Membrandestillationsverfahren (Abbildung 27).

### AGMD:

- Energy recovery within module
- Low distillate capacity (2 – 3 l/m<sup>2</sup> h)
- Long modules/internal paths
- High pressure drop
- Sensitive for thermal extension

### DCMD:

- Energy recovery externally
- High distillate capacity (10 – 15 l/m<sup>2</sup> h)
- Short modules/internal paths
- Low pressure drop
- Less sensitive for thermal extension

### SWGMD:

- Energy recovery externally
- Medium distillate capacity (4 – 6 l/m<sup>2</sup> h)
- Mechanical vapour compression possible
- Low pressure drop

### VMD:

- Energy recovery externally
- High distillate capacity (10 – 15 l/m<sup>2</sup> h)
- Low pressure drop
- High mechanical force on membrane

Abbildung 27: Vergleich zwischen Direct-Contact-Membrandestillation (DCMD), Air-Gap-Membrandestillation (AGMD), „sweeping gas membrane distillation“ (SWGMD) und Vakuum-Membrandestillation (VMD).

Die meisten Versuche zur Membrandestillation wurden auf der aus Eigenmitteln finanzierten Versuchsanlage (Abbildung 28) durchgeführt, da eine neue Versuchsanlage nicht im Projektbudget vorgesehen war. Diese Anlage ist sowohl mit einem starken Seitenkanalgebläse für die sogenannte Brüdenverdichtung (mechanical vapour compression), als auch mit einer leistungsstarken Vakuumpumpe ausgestattet, welche Versuche im Vakuum bis zu einem minimalen absoluten Druck von 50 mbar absolut erlaubt.

Eine abschließende Bewertung der verschiedenen Verfahrensvarianten zur Destillation von Ameisensäure aus einer Salzlösung konnte leider nicht erfolgen, da die genaue Messung des Energieverbrauchs der MD äußerst schwierig und mit der dargestellten Versuchsanlage nicht möglich ist.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass die mechanische Belastung für die Membran im Verfahren der VMD am größten, die Abdichtung der Kammern gegeneinander am schwierigsten ist und es deshalb zu einer hohen Verunreinigung des gewonnenen Destillats mit Salz aus der Feedlösung kommt.

In vergleichenden Versuchen mit einer Natriumsulfatlösung (Leitfähigkeiten zwischen 30 mS/cm und 50 mS/cm) wurden in den Destillaten von DCMD, AGMD und SWGMD Leitfähigkeiten von kleiner 5 µS/cm erzielt, während in der VMD die gemessenen Werte zwischen 200 µS/cm und 350 µS/cm lagen. Mit Leitungswasser als Feed, konnten in der SWGMD sogar Werte von 1,2 µS/cm gemessen werden, welche an der unteren Grenze des Messbereiches (1 µS/cm) lagen.



Abbildung 28: Versuchsanlage zur Membrandestillation.

### AP 3.1 LABORTESTS DES SYSTEMS ZUR SALZFREIEN ELEKTROLYSE (M25-M36, ITC & ERTEL IONSTREAM)

In diesem Arbeitspaket sollte ursprünglich am ITC eine Laboranlage aufgebaut werden, in der Elektrolyse und Elektrodialyse gekoppelt werden können. Der hierfür notwendige ED-Stack sollte dabei von Ertel IonStream zur Verfügung gestellt werden. Basierend auf den in AP 2.2 erzielten Ergebnisse, war zu erwarten, dass das Kaliumsulfat in der Konzentration 0,5 M als Leitsalz, aus der Ameisensäurelösung durch ED entfernt werden kann, allerdings die Entsalzung mit starken Verlusten der Ameisensäure verbunden ist. Die ED-Entsalzung mit anderen Membranen, Stack-Konfigurationen, oder Prozessparametern wirtschaftlich zu gestalten erschien in dem Projekt als unmöglich. Dafür mussten die Eigenschaften der Membranen grundsätzlich geändert werden, was als eine sehr langfristige und schwierige Aufgabe erscheint. Zielführender erschien es auf ein Leitsalz in der CO<sub>2</sub>-Elektrolyse zu verzichten und dabei die Ionenleitfähigkeit im Elektrolytkammer, z.B. durch einen ionenleitenden Füller zu gewährleisten.

Nach Absprachen zur Arbeitsplanänderung wurde das AP 3.1 entsprechend umgewidmet. Ertel IonStream hat hier einen kationenleitenden Spacer aus dem Ionomer entwickelt. Um die Wirkung vom ionenleitenden Spacer zu bewerten, wurden für die Vergleichsuntersuchungen auf nichtleitende und nur an der Oberfläche leitende Polymernetz in ähnlicher Stärke und Form als Spacer gefertigt und an das ITC geliefert.

Am ITC wurden wichtige Untersuchungen betreffen der exakten Bilanzierung der Stoffströme durchgeführt. Dies betrifft die Änderung von Salzkonzentrationen, Leitsalzverlust in Produktströmen, Verlust von Ameisensäure durch Crossover zur Anodenseite, Volumenänderung z.B. durch „electroosmotic drag“ durch Membranen hindurch oder Wasserverbrauch durch Reaktion.

Um die Auswirkungen des Crossovers weiter zu untersuchen, wurde zunächst eine Reihe von Tests durchgeführt, um die Menge des Crossovers von Ameisensäure bei hohen Ameisensäurekonzentrationen zu quantifizieren. GDEs aus Ruß ohne BiO<sub>x</sub>-Nanopartikel wurden in CCE-Tests mit 200 mA/cm<sup>2</sup> verwendet. Auf diese Weise war es möglich, die Menge des Crossover von Ameisensäure als Funktion der Zeit und der Ameisensäurekonzentration unter Potential zu messen. Basierend auf den Ergebnissen dieser Experimente wurden bei 1,1 M und 0,85 M Ameisensäurekonzentration Crossover-Raten von 2,24 und 2,68 mmol in 2 Stunden verzeichnet. In Anbetracht dieser Ergebnisse kann nun die Menge der Ameisensäure-Crossovers in den Tests mit hoher Ameisensäurekonzentration in AP 1.4 abgeschätzt werden. In den Abbildung 29a bis d sind der gemessene Faraday-Wirkungsgrad, der korrigierte Faraday-Wirkungsgrad auf der Grundlage des quantifizierten Ameisensäure-Crossovers und der Faraday-Wirkungsgrad ohne Ameisensäure-Cofeed grafisch dargestellt.

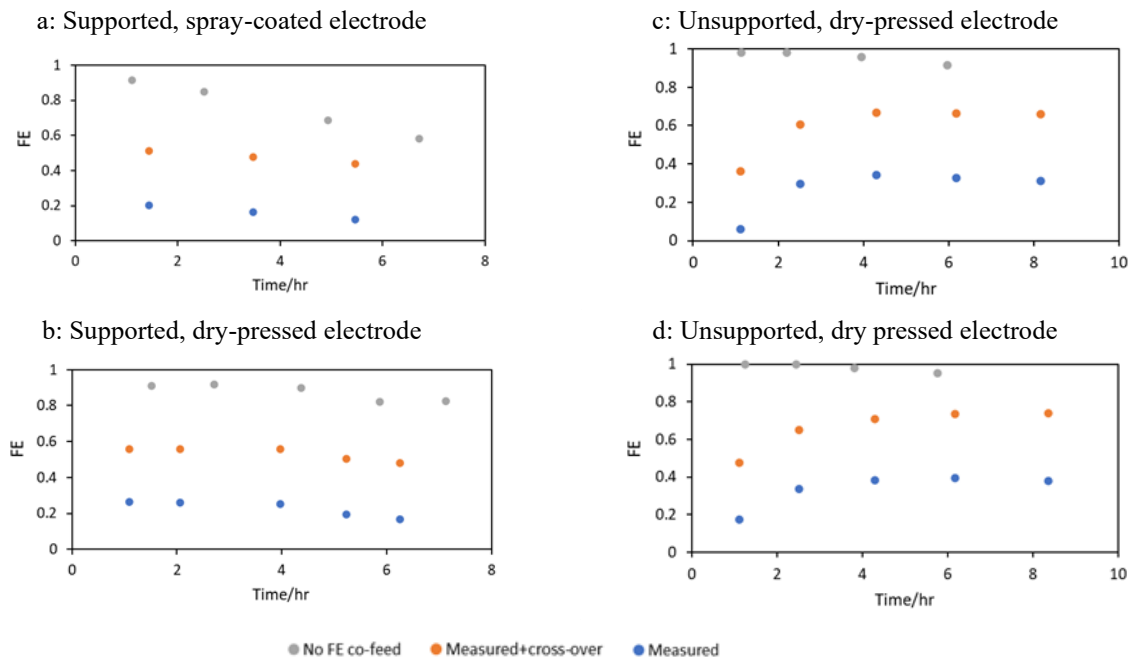


Abbildung 29: Gemessene und tatsächliche Ameisensäure-FE in Abhängigkeit von der Zeit für das Co-Feed-Experiment (blaue und orange Punkte) im Vergleich zur FE ohne Co-Feed von Ameisensäure (graue Punkte) für: a) geträgert/sprühbeschichtete, b) geträgert/trockengepresste, c) nicht-geträgert/sprühbeschichtete und d) nicht-geträgert/trockengepresste Elektroden. Konstantstrom-Elektrolyse bei einer Stromdichte von  $200 \text{ mA/cm}^2$  (Katholyt  $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ )

Aus den Abbildung 29a bis d ist ersichtlich, dass unabhängig von Elektrode und Katalysator ca. 40 bis 50 % der produzierten Ameisensäure aufgrund von Crossover vom Katholyt zum Anolyt verloren gehen. Eine unmittelbare Präventivmaßnahme zur Abschwächung des Crossovers könnte die Verwendung dickerer Membranen sein, die die Diffusion durch die Membran verringern, was jedoch mit einem höheren elektrischen Widerstand und somit einer geringeren Energieeffizienz der Elektrolysezelle einhergeht. Daher sollten die Bemühungen auf die Entwicklung von Membranen mit geringerem elektrischem Widerstand und höherem Diffusionswiderstand für Ameisensäure gerichtet sein, wobei der Kompromiss zwischen diesen beiden Faktoren zu berücksichtigen ist.

### AP 3.2 TECHNOÖKONOMISCHE STUDIE (M1-M36)

In diesem Arbeitspaket sollte die Machbarkeit des Verfahrens in einer techno-ökonomischen Studie basierend auf Ergebnissen aus den anderen Arbeitspaketen beurteilt werden. Die hier durchgeführte techno-ökonomische Studie basierte auf vertraulichen Informationen eines assoziierten Partners für einen konkreten Anwendungsfall und wurde ohne Inanspruchnahme von Fördermitteln durchgeführt. Die Ergebnisse sind vertraulich und nicht Teil dieses Berichts.

Eine Abschätzung der Produktionskosten für Ameisensäure aus  $\text{CO}_2$  und die notwendigen Investitionen für eine Produktionsanlage im Pilot- und Demonstrationsmaßstab wurde in AP 3.3 durchgeführt.

### AP 3.3 DESIGN DES GESAMTPROZESSES (M1-M36, KBR)

In diesem Arbeitspaket hat KBR die verschiedenen Teilprozesse zu Prozesskonzepten zusammengestellt und beurteilt. Es wurden Simulationen durchgeführt um Verbrauchsdaten und darauf basierend Kosten zu ermitteln.

Es wurden für die verschiedenen Prozessschritte zur 1) Ameisensäure- oder Formiat-Produktion, 2) Salzabtrennung und 3) Produktkonzentrierung die möglichen Optionen evaluiert (Abbildung 30). Aufgrund der Festlegung auf die saure Elektrolyse wurden 3 Prozessketten evaluiert. Für die ersteren beiden Prozessschritte wurden dabei Performance-Daten der Projektpartner genutzt, die um eigene Daten zu destillativen Verfahren und druckgetriebenen Membrantrennverfahren ergänzt wurden. Der Elektrizitätsbedarf für die saure

Elektrolyse wurde mit 3.8 bis 5.0 kWh pro kg Ameisensäure ermittelt. Da die Elektrodialyse in AP 2.2 eine unzureichende Trennwirkung zeigte, konnte hierfür kein Energiebedarf ermittelt werden. Für die Membrandestillation wurden 1.0 bis 12 kWh Wärme pro kg Ameisensäure abgeschätzt, während für die Umkehrosmose als druckgetriebenes Membrantrennverfahren ein geringer Energiebedarf von < 0.1 bis 0.4 kWh pro kg Ameisensäure möglich scheint. Für die Produktkonzentrierung lagen umfangreiche Literaturdaten zum Energiebedarf vor, der durch ein angepasstes und energieoptimiertes Zwei-Druck-Verfahren noch einmal unterboten werden konnte (Abbildung 31). Als maßgebliche Parameter mit Einfluss auf den Energiebedarf des Gesamtprozesses wurden dabei die Faraday-Effizienz, die Zellspannung, sowie die in der Elektrolyse erreichbare Ameisensäure-Konzentration ermittelt.

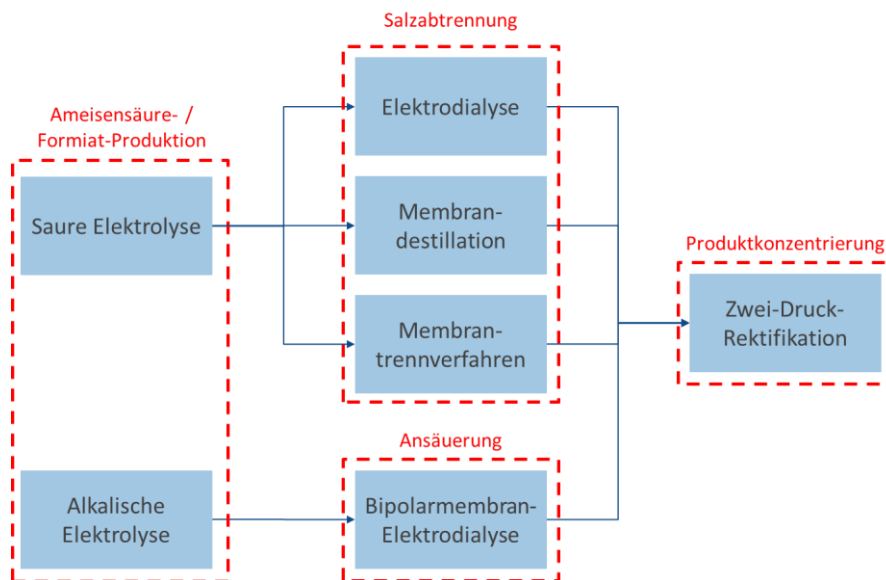


Abbildung 30: Prozessschritte und verfügbare Verfahrensoptionen für die Ameisensäureproduktion.

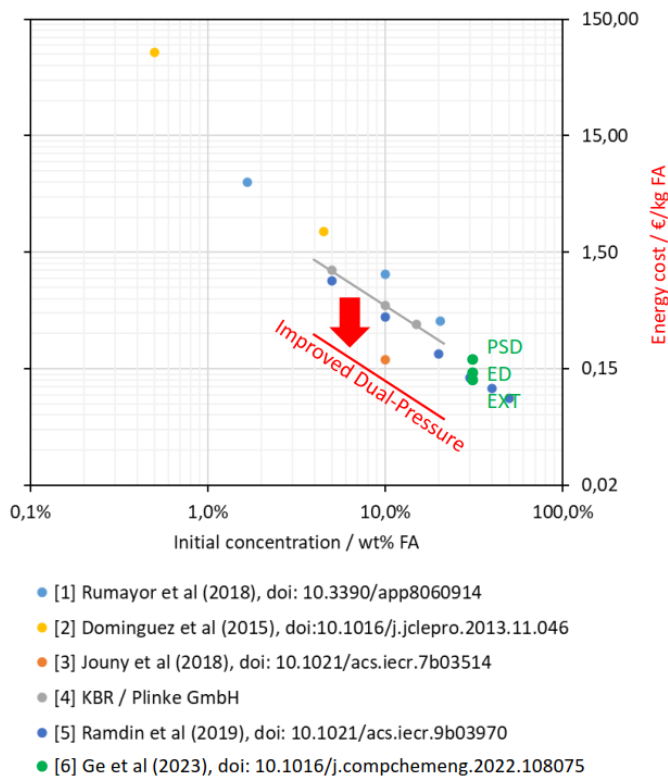


Abbildung 31: Literatur zur den Energiekosten der Separation von Ameisensäure und Wasser im Vergleich zum verbesserten Zwei-Druck-Verfahren (in rot).

Als bevorzugtes Prozesskonzept wurde aufgrund des vorteilhaften Energiebedarfs, die Verknüpfung von saurer Elektrolyse, Umkehrosmose und dem verbesserten Zwei-Druck-Verfahren ausgewählt. In Vorbereitung für eine

mögliche Umsetzung des Verfahrens in Pilot- oder Demonstrationsmaßstab wurde der Prozess in Aspen+ simuliert (Abbildung 32). Diese Simulation diente als Basis für eine Ermittlung der Verbrauchskosten und Investitionskosten. Für den Pilot- und Demonstrationsmaßstab wurden Produktionskapazitäten von 5 und 100 kg Ameisensäure pro Stunde festgelegt.

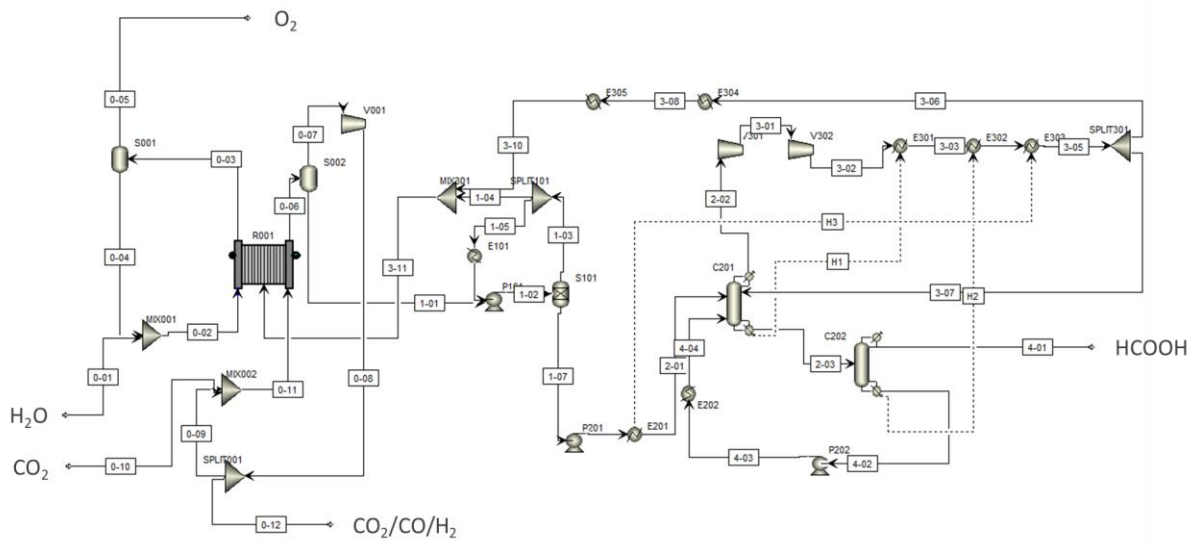


Abbildung 32: Fließbild des in Aspen+ simulierten Prozesses.

Zur Berücksichtigung der Unsicherheit bei den Performance-Parametern der Prozessschritte, sowie der darauf basierenden Kostenschätzung wurde ein Monte-Carlo-Ansatz gewählt. Bei diesem wurde für alle relevanten Parameter der erwartbare Bereich in zwischen der besten und der schlechtesten Performance festgelegt. Durch Simulation aller möglichen Kombinationen ergibt sich in Form eines Histogramms näherungsweise eine Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung für die betrachteten Verbrauchskosten. Ein äquivalenter Ansatz wurde für die Investitionskosten gewählt. Weitere Betriebskosten wie Ersatz- und Instandhaltungskosten wurden über Faktoren mit Bezug zu den Investitionskosten abgeschätzt.

Abbildung 33 zeigt die die ermittelten Betriebskosten unter der Annahme von Kosten für elektrische Energie von 0.15 €/kWh und für die CO<sub>2</sub>-Bereitstellung von 20 €/t. Die wahrscheinlichen Betriebskosten stellen sich als bimodale Verteilung dar. Die zwei Peaks ergeben sich durch die Überlagerung der Elektrolyse-Effizienz und der erreichbaren Ameisensäure-Konzentration. Es lässt sich aber feststellen, dass die Betriebskosten für den untersuchten Prozess wahrscheinlich zwischen 750 und 1250 € pro Tonne Ameisensäure liegen, wobei mit einer Optimierung der Elektrolyse auf eine hohe Effizienz oder eine hohe Ameisensäurekonzentration Betriebskosten unter 1000 € pro Tonne Ameisensäure möglich erscheinen.

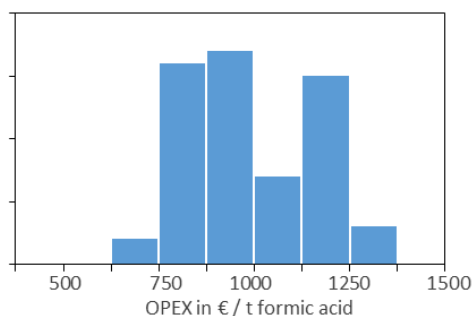


Abbildung 33: Histogramm der Betriebskostenschätzung mit dem beschriebenen Monte-Carlo-Ansatz.

## 7. VORAUSSICHTLICHER NUTZEN, INSBESONDERE DER VERWERTBARKEIT DES ERGEBNISSES

Im Projekt AAcid konnte durch die theoretischen und praktischen Arbeiten am Gesamtprozess gezeigt werden, dass die saure Elektrolyse für die elektrochemische Herstellung von Ameisensäure die einzige prinzipiell wirtschaftlich umsetzbare Fahrweise ist. Diese im Projekt gewonnene Erkenntnis ist elementar um mittelfristig zu einer technischen Realisierung des Prozesses zu gelangen und wurde über Publikationen und Präsentationen auf Tagungen auch der Fachwelt zur Verfügung gestellt. Dadurch ergibt sich ein sehr hoher Nutzen für die weiteren Arbeiten an dem Thema, welcher über das Projekt und die beteiligte Partner hinaus geht und zur besseren Allokation von Ressourcen und Mitteln führt.

Die am DLR entwickelte operando Methode zur nicht-invasiven Degradationsuntersuchung erlaubt ein zerstörungsfreies Verfolgen der stattfindenden Prozesse in Echtzeit und während des Betriebs und somit Rückschlüsse zu dominanten Degradationsmechanismen. Diese wurde im Projekt das erste Mal für die vorliegende Reaktion etabliert und wird in Zukunft Langzeituntersuchungen erleichtern. Das Multischichtdesign der GDE ist ein konsequenter Schritt in der GDE-Entwicklung mit hohem Nutzen für die weiteren Arbeiten. Eine Verwertung der Projektergebnisse vonseiten des DLR erfolgt hauptsächlich im Rahmen von Anschlussprojekten, in denen das Wissen weiter genutzt wird. Ein direktes Anschlussprojekt ist das AiF-Vorhaben Galmatrode2, in welchem die GDE-Entwicklung gemeinsam mit dem ITC der Universität Stuttgart weiterverfolgt wird.

Die von Ertel IonStream entwickelte Testzelle zur Charakterisierung der Bipolarmembranen kann sinnvoll bei der Entwicklung von neuen Bipolarmembranen eingesetzt werden. Das Konzept wird zu einer Membrantestzelle ausgearbeitet und vermarktet. Die Entwicklungsarbeiten zur Herstellung von einem ionenleitenden Spacer werden in den kommenden Monaten weiter verfolgt und können im Erfolgsfall als integrierter Spacer für die elektrochemischen Zellen angeboten vermarktet werden.

IoLiTEC kann durch die erfolgreiche Synthese des auf Acetylen Black geträgerten Katalysators, sowie dessen Optimierung und Skalierung entsprechende Katalysatoren für die Reduktion von CO<sub>2</sub> anbieten. Hierbei ist die voraussichtliche Verwertbarkeit allerdings stark von der Verwertbarkeit des Gesamtprozesses abhängig. Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse und Erfahrungen werden auf die Herstellung geträgerter Katalysatoren allgemein übertragen. Dies soll in Anschluss an das Projekt zunächst als Dienstleistung angeboten werden, um dann bei besserer Marktkennntnis mittelfristig auch proaktiv neue Produkte für andere Katalyseanwendungen anzubieten. Durch die erarbeiteten Skalierungstechniken ist hierbei auch der reibungslose Übergang von Forschungs- und Entwicklungsanwendungen zu Pilotierungen und anschließenden technischen Anwendungen gewährleistet.

Die von DEUKUM durchgeführte Entwicklung, auf dem Gebiet der Herstellung von Modulen für die Membrandestillation, kann nicht nur im Bereich der Aufreinigung von Ameisensäure, sondern auch in anderen industriellen Bereichen, z.B. der Herstellung von vollentsalztem Wasser für Elektrolyseure oder der Herstellung von Trinkwasser aus Brack- und Meerwasser eingesetzt werden. Ebenso kann die Membrandestillation zur Aufbereitung der sogenannten Zuglösung (draw solution) im Bereich der sich parallel gut entwickelnden Vorwärtsosmose genutzt werden. Die Verwertbarkeit kann also als sehr positiv beurteilt werden, wobei es weiteren Bedarf in der Untersuchung der am besten geeigneten Verfahrensvariante der Membrandestillation (DCMD, AGMD, SWGMD und VMD) hinsichtlich des Energieverbrauchs und der Membranstandzeit gibt.

Das von KBR durchgeführte Prozessdesign zeigt die Möglichkeit den hohen Energiebedarf für die Produktaufreinigung von elektrochemisch hergestellter Ameisensäure zu überwinden. Die den Stand der Technik erweiternde Lösung kann auch auf alternative Ameisensäure-Ströme angewandt werden. Im Projekt gewonnene Erkenntnisse können darüber hinaus auch für die Aufbereitung anderer verdünnter Säuren mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften genutzt werden. KBR strebt dabei eine aktive Vermarktung dieser Verfahren für die Abtrennung verdünnter Säuren und damit eine weitere Stärkung des deutschen Standorts unter Nutzung der Projektergebnisse an.

## 8. WÄHREND DER DURCHFÜHRUNG DES VORHABENS DEM ZUWENDUNGSEMPFÄNGER BEKANNT GEWORDENEN FORTSCHRITT AUF DEM GEBIET DES VORHABENS BEI ANDEREN STELLEN

Es wurden den Zuwendungsempfängern während der Projektlaufzeit keine entsprechenden Fortschritte bekannt.

## 9. ERFOLGTE ODER GEPLANTE VERÖFFENTLICHUNGEN NACH § 5 NKBF

### Publikationen:

- (1) Chen, Q.; Kube, A.; Schonvogel, D.; Kopljar, D.; Klemm, E.; Friedrich, K. A. Elucidating key mechanistic processes during acidic CO<sub>2</sub> electroreduction on gas diffusion electrodes towards stable production of formic acid. *Chemical Engineering Journal* **2023**, *476*, 146486.
- (2) Chen, Q.; Kube, A.; Rana, B.; Biswas, I.; Morawietz, T.; Kopljar, D.; Friedrich, K. A. Scalable fabrication of multi-layered Cu-based electrodes via solvent-free method for the selective electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to C<sub>2+</sub> products. *Green Chemistry* **2024**, *26* (12), 7038-7047.
- (3) Chen, Q.; Kube, A.; Kopljar, D.; Friedrich, K. A. Advanced Impedance Analysis for Performance Degradation during Low-Temperature CO<sub>2</sub> Electroreduction. *ACS Energy Letters* **2024**, *9*, 6096-6103.
- (4) Grabowski, A., Book of Abstracts Euromembrane 8.-12. September 2024, S. 354.

### Vorträge:

- Die experimentellen Untersuchungen zur Entsalzung mittels ED wurden als Poster auf der Tagung Euromembrane 2024 am 09.09.2024 in Prag vorgestellt.

## 10. REFERENZEN

- 1 D. J. Drury, (2013) Formic Acid, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.
- 2 Methanol, Chemical Economics Handbook, 2021.
- 3 Reymond H.; Vitas, S.; Vernuccio, S.; von Rohr, P. R. Reaction Process of Resin-Catalyzed Methyl Formate Hydrolysis in Biphasic Continuous Flow. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 1439–1449, DOI: 10.1021/acs.iecr.6b04820
- 4 Hori, Y.; Wakebe, H., Tsukamoto, T.; Koga, O.; Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrodes in aqueous media. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1833-1839.
- 5 Zhu, D.D.; Liu, J.L.; Qiao, S.Z.; Recent Advances in Inorganic Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3423-3452.
- 6 Bienen, F.; Löwe, A.; Hildebrand, J.; Hertle, S.; Schonvogel, D.; Kopljar, D.; Wagner, N.; Klemm, E. ; Friedrich, K.A.; Degradation study on tin- and bismuth-based gas-diffusion electrodes during electrochemical CO<sub>2</sub> reduction in highly alkaline media. *J. Energy Chem.* **2021**, *62*, 367-376.
- 7 Rabiee, H.; Ge, L.; Zhang, X.; Hu, S.; Li, M.; Yuan, Z.; Gas diffusion electrodes (GDEs) for electrochemical reduction of carbon dioxide, carbon monoxide, and dinitrogen to value-added products: a review. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14*, 1959-2008.
- 8 Kintrup, J., Millaruelo, M.; Trieu, V., Bulan, A.; Mojica, E.S.; Gas Diffusion electrodes for Efficient Manufacturing of Chlorine and Other Chemicals. *Electrochem. Soc. Interface* **2017**, *26*, 73-76.
- 9 Lopicque, F.; Belhadj, M.; Bonnet, C.; Pauchet, J.; Thomas, Y.; A critical review on gas diffusion micro and macroporous layers degradation for improved membrane fuel cell durability. *J. Power Source* **2016**, *336*, 40-53.

- 10 Löwe, A.; Schmidt, M.; Bienen, F.; Kopljar, D.; Wagner, N.; Klemm, E.; Optimizing Reaction Conditions and Gas Diffusion Electrodes Applied in the CO<sub>2</sub> Reduction Reaction to Formate to Reach Current Densities up to 1.8 A cm<sup>-2</sup>. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 4213-4223.
- 11 Wang, N.; Miao, R.K.; Lee, G.; Vomiero, A.; Sinton, D.; Ip A.H.; Liang, H.; Sargent E.H.; Suppressing the liquid product crossover in electrochemical CO<sub>2</sub> reduction. *SmartMat.* **2021**, *2*, 12-16.
- 12 Löwe, A.; Schmidt, M.; Bienen, F.; Kopljar, D.; Wagner, N.; Klemm, E. Optimizing Reaction Conditions and Gas Diffusion Electrodes Applied in the CO<sub>2</sub> Reduction Reaction to Formate to Reach Current Densities up to 1.8 A cm<sup>-2</sup>. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *1*, DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c00199.
- 13 A. Löwe. Dissertation, University of Stuttgart, Stuttgart, 2021.
- 14 Rabinowitz, J. A.; Kanan, M. W. The future of low-temperature carbon dioxide electrolysis depends on solving one basic problem. *Nature communications* **2020**, *11*, 5231, DOI: 10.1038/s41467-020-19135-8.
- 15 Blom, M. J.W.; van Swaij, W. P.M.; Mul, G.; Kersten, S. R.A. Overall mass balance evaluation of electrochemical reactors: The case of CO<sub>2</sub> reduction. *Electrochimica Acta* **2020**, *333*, 135460, DOI: 10.1016/j.electacta.2019.135460.
- 16 Yano, H.; Shirai, F.; Nakayama, M.; Ogura, K. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at three-phase (gas | liquid | solid) and two-phase (liquid | solid) interfaces on Ag electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *533*, 113–118, DOI: 10.1016/S0022-0728(02)01078-1.
- 17 Yang, H.; Kaczur, J. J.; Sajjad, S. D.; Masel, R. I. Performance and long-term stability of CO<sub>2</sub> conversion to formic acid using a three-compartment electrolyzer design. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* **2020**, *42*, 101349, DOI: 10.1016/j.jcou.2020.101349.
- 18 Spanos, I.; Neugebauer, S.; Guterman, R.; Yuan, J.; Schlögl, R.; Antonietti, M. Poly(ionic liquid) binders as ionic conductors and polymer electrolyte interfaces for enhanced electrochemical performance of water splitting electrodes. *Sustainable Energy Fuels* **2018**, *2*, 1446–1451, DOI: 10.1039/C8SE00110C.
- 19 Lee, S.; Ju, H.; Machunda, R.; Uhm, S.; Lee, J. K.; Lee, H. J.; Lee, J. Sustainable production of formic acid by electrolytic reduction of gaseous carbon dioxide. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 3029–3034, DOI: 10.1039/C4TA03893B.
- 20 Lee, W.; Kim, Y. E.; Youn, M. H.; Jeong, S. K.; Park, K. T. Catholyte-Free Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction to Formate. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2018**, *57*, 6883–6887, DOI: 10.1002/anie.201803501.
- 21 Leonard, M. E.; Clarke, L. E.; Forner-Cuenca, A.; Brown, S. M.; Brushett, F. R. Investigating Electrode Flooding in a Flowing Electrolyte, Gas-Fed Carbon Dioxide Electrolyzer. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 400–411, DOI: 10.1002/cssc.201902547.
- 22 García-Payo, M.; Rivier, C.; Marison, I.; v. Stockar, U.; Separation of binary mixtures by thermostatic sweeping gas membrane distillation II. Experimental results with aqueous formic acid solutions, “*J Mem Sci*, **198**, 2002, 197-210. DOI: 10.1016/S0376-7388(01)00649-4