

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 118**

51 Int. Cl.:

**C25B 11/03** (2006.01)

**C25B 11/04** (2006.01)

**C25B 3/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2016 PCT/EP2016/067165**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.02.2017 WO17025285**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2016 E 16741915 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 3307924**

54 Título: **Técnica de preparación de electrodos de difusión de gas selectivos a los hidrocarburos, a base de catalizadores que contienen Cu**

30 Prioridad:

**11.08.2015 DE 102015215309**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**04.03.2020**

73 Titular/es:

**SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)  
Werner-von-Siemens-Strasse 1  
80333 München, DE**

72 Inventor/es:

**KRAUSE, RALF;  
MALTENBERGER, ANNA;  
RELLER, CHRISTIAN;  
SCHMID, BERNHARD y  
SCHMID, GÜNTER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 746 118 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Técnica de preparación de electrodos de difusión de gas selectivos a los hidrocarburos, a base de catalizadores que contienen Cu

5 La presente invención se refiere a un electrodo de difusión de gas que comprende un soporte que preferiblemente contiene cobre y una primera capa que comprende al menos cobre y por lo menos un aglutinante, en el que la (primera) capa comprende poros y/o canales hidrofílicos e hidrófobos, que comprende además una segunda capa que contiene cobre y por lo menos un aglutinante, en el que la segunda capa se encuentra sobre el soporte y la primera capa sobre la segunda capa, en el que el contenido de aglutinante en la primera capa es menor al de la segunda capa, un procedimiento para la fabricación de un electrodo tal de difusión de gas así como una celda de electrólisis que comprende un electrodo tal de difusión de gas.

10 Mediante la combustión de combustibles fósiles actualmente se cubre aproximadamente 80% de la necesidad mundial de energía. Por estos procesos de combustión se emitieron a la atmósfera en el año 2011 a nivel mundial aproximadamente 34.032,7 millones de toneladas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Esta liberación es la ruta más simple para disponer también grandes cantidades de CO<sub>2</sub> (grandes estaciones de energía de carbón marrón más de 50000 t por día).

15 La discusión sobre los efectos negativos del gas de efecto invernadero CO<sub>2</sub> sobre el clima, ha conducido a que se considere un reciclaje de CO<sub>2</sub>. Visto desde el punto de vista termodinámico, el CO<sub>2</sub> es muy bajo y por ello puede ser reducido sólo difícilmente de nuevo hasta productos útiles.

20 En la naturaleza, el CO<sub>2</sub> es transformado mediante fotosíntesis hasta carbohidratos. Este proceso dividido en muchas etapas temporalmente y en el plano molecular espacialmente, puede ser copiado sólo muy difícilmente a escala técnica. La reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> representa la ruta actualmente más eficiente, en comparación con la fotocátalisis pura. Como para la fotosíntesis, en este proceso mediante suministro de energía eléctrica, la cual es obtenida preferiblemente a partir de fuentes regenerativas de energía como el viento o el sol, se transforma CO<sub>2</sub> en un producto de alto valor energético (como CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, etc.). La cantidad de energía necesaria para esta reducción corresponde en el caso ideal a la energía de combustión del combustible y debería provenir sólo de fuentes regenerativas o usar electricidad, que no puede ser tomada de la red. Sin embargo, una sobreproducción de energías renovables no está disponible de manera continua, sino actualmente sólo a veces con fuerte radiación solar y/o fuerte viento. Sin embargo, en el futuro cercano esto se fortalece o focaliza adicionalmente con el desarrollo adicional de energías renovables, puesto que las instalaciones están en diferentes lugares.

30 Ya en los años 1970 se multiplicaron las investigaciones sistemáticas de la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>. A pesar de muchos esfuerzos, hasta ahora no se ha tenido éxito en el desarrollo de un sistema electroquímico, con el cual pudiera reducirse, para densidad de corriente suficientemente alta y aceptable rendimiento, el CO<sub>2</sub> de modo estable en el largo plazo y conveniente energéticamente, hasta portadores competitivos de energía. Debido a la creciente escasez de recursos de combustibles y materias primas fósiles y la volátil disponibilidad de fuentes regenerativas de energía, la investigación de la reducción de CO<sub>2</sub> se mueve siempre de modo más fuerte al foco del interés.

35 La reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> hasta hidrocarburos, en particular hasta la materia prima C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> químicamente valiosa (~ 1000€/t) está descrita en la literatura desde los años 1990. En los últimos años han aumentado fuertemente las actividades de investigación, porque por la disponibilidad de energía eléctrica en exceso a partir de fuentes no fósiles de generación, como solar o eólica, parece sensato el almacenamiento/uso de esta energía, desde puntos de vista económicos.

40 Para la electrólisis de CO<sub>2</sub>, como catalizadores se usan por regla general metales, de los cuales se muestran algunos ejemplos en la tabla 1, tomados de Y. Hori, Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on metal electrodes, en: C. Vayenas, et al. (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Springer, Nueva York, 2008, pp. 89-189.

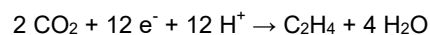
45 En la tabla 1 se muestran las eficiencias típicas de Faraday (FE) de diferentes cátodos metálicos. De este modo, se reduce CO<sub>2</sub> por ejemplo en Ag, Au, Zn, y con limitaciones en Pd, Ga, casi exclusivamente hasta CO, mientras en cobre se observa una multiplicidad de hidrocarburos como productos de reducción. Aparte de los metales puros, son de interés también aleaciones de metales así como también mezclas de metal y óxido de metal, que son eficaces de modo cocatalítico, puesto que éstas pueden elevar la selectividad de un determinado hidrocarburo. Sin embargo, en el estado de la técnica esto no es muy pronunciado.

Tabla 1: eficiencias de Faraday para dióxido de carbono en diferentes electrodos metálicos

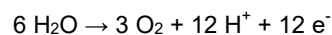
Electrodo	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	CO	HCOO <sup>-</sup>	H <sub>2</sub>	Total
Cu	33.3	25.5	5.7	3.0	1.3	9.4	20.5	103.5
Au	0.0	0.0	0.0	0.0	87.1	0.7	10.2	98.0
Ag	0.0	0.0	0.0	0.0	81.5	0.8	12.4	94.6
Zn	0.0	0.0	0.0	0.0	79.4	6.1	9.9	95.4
Pd	2.9	0.0	0.0	0.0	28.3	2.8	26.2	60.2
Ga	0.0	0.0	0.0	0.0	23.2	0.0	79.0	102.0
Pb	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	97.4	5.0	102.4
Hg	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.5	0.0	99.5
In	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	94.9	3.3	100.3
Sn	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	88.4	4.6	100.1
Cd	1.3	0.0	0.0	0.0	13.9	78.4	9.4	103.0
Tl	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	95.1	6.2	101.3
Ni	1.8	0.1	0.0	0.0	0.0	1.4	88.9	92.4
Fe	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	94.8	94.8
Pt	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	95.7	95.8
Ti	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.7	99.7

En las siguientes igualdades de reacción se representan a modo de ejemplo reacciones en un ánodo y un cátodo para la reducción en un cátodo de cobre. Para ello es de particular interés la formación del etileno de elevado precio. Las reducciones en otros metales surgen como resultado de manera análoga a esta.

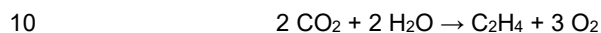
5 Cátodo:



Anodo:



Suma de la igualdad:



15 Las igualdades individuales de electrodo muestran que aquí transcurren procedimientos muy complejos, hasta ahora no aclarados en detalle con, por ejemplo, etapas intermedias de CO o formiato. Para cada una de estas etapas intermedias debería ser necesaria una posición preferida de modo particular en y/o sobre los cátodos de cobre. Esto significa que la actividad catalítica es modificada, dependiendo de la orientación cristalográfica de la superficie de cobre, como se muestra en por ejemplo Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi, "Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes"; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 199 (2003) 39-47; o M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, "A review of the aqueous electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons at copper"; Journal of Electroanalytical Chemistry 594 (2006) 1-19.

Para poder poner a disposición todas estas superficies cristalográficas para una elevada eficiencia de formación de etileno con elevada densidad de corriente, no debe permitirse que el electrodo consista en una chapa lisa, sino que debería tener una micro- a nanoestructura.

5 La accesibilidad de tales centros con actividad catalítica limita la formación de etileno a una eficiencia de Faraday de aproximadamente 20% o limita la densidad de corriente que puede ser alcanzada a +/- 10 mA/cm<sup>2</sup>, como se describe en K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram, y T. F. Jaramillo, *Energy and Environmental Science* 5, 7050 - 7059 (2012).

10 Además, H. Yano, T. Tanaka, M. Nakayama, K. Ogura, "Selective electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to ethylene at a three-phase interface on copper(I) halideconfined Cu-mesh electrodes en acidic solutions of potassium halides"; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 565 (2004) 287-293, alcanzaron densidades de corriente en el intervalo de 100 mA/cm<sup>2</sup>, aunque sin embargo aquí el etileno en el procedimiento de circulación de sustancias gaseosas se acumuló a una eficiencia de Faraday (FE) de aproximadamente 80%, de modo que la eficiencia "intrínseca" de Faraday del electrodo no puede ser determinada.

15 Resumiendo, las densidades de corriente en el método conocido hasta ahora en el estado de la técnica, están ampliamente por debajo de los valores relevantes para una realización económica.

20 Para la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> hasta etileno, con ayuda de catalizadores de Cu separados in-situ, pudieron alcanzarse densidades de corriente de 170 mA/cm<sup>2</sup> con una eficiencia de Faraday >55% durante duración de electrólisis de 60 min, como se determinó en algunos trabajos. Para electrodos fabricados de este modo, sin embargo puede disminuir la selectividad del electrodo con la duración, lo cual puede conducir a un incremento de la producción de hidrógeno. Una modificación temporal de la selectividad puede tener correlación con un engrosamiento estructural del material, lo cual fue observable también por ejemplo mediante tomas microscópicas. Como catalizador selectivo se identificaron estructuras de Cu nano-dendríticas, que contienen tanto CuO como también CuI en forma de Cu<sub>2</sub>O.

25 Pueden alcanzarse densidades de corriente técnicamente relevantes mediante el uso de electrodos de difusión de gas (GDE). Esto es conocido a partir del estado existente de la técnica, por ejemplo para electrólisis alcalina de cloro operada a escala industrial. El uso de electrodos a base de cobre para difusión de gas en celda de electrólisis parece ventajoso para una transformación química eficiente en energía, de CO<sub>2</sub> hasta hidrocarburos. Como rasgo específico de electrodo es de interés particular por un lado la selectividad (eficiencia de Faraday en %) y la transformación de sustancia (densidad de corriente en mA/cm<sup>2</sup>).

30 Los electrodos de difusión de gas a base de plata/óxido de plata/ PTFE (politetrafluoretileno) fueron usados a escala industrial en tiempo reciente para la generación de soda cáustica en el proceso existente de electrólisis alcalina de cloro (electrodos de consumo de oxígeno). En contraste con los electrodos convencionales, la eficiencia del proceso de electrólisis alcalina de cloro pudo ser aumentada en 30-40%. La metodología de incorporación de catalizador con PTFE es conocida a partir de una multiplicidad publicaciones y patentes.

35 Los procedimientos conocidos de incorporación se agrupan en tres diferentes rutas de proceso:

1. Procedimientos húmedos con uso de una microemulsión de PTFE estabilizada con tensioactivo.
2. Procedimientos húmedos con uso de una micro emulsión de Nafion® estabilizada con tensioactivo.
3. Procedimientos secos mediante calandrado de mezclas previamente mezcladas de catalizador/PTFE.

40 El primer procedimiento húmedo mencionado puede exhibir con ello las desventajas mencionadas a continuación, excepto que los ejemplos de electrodos de difusión de gas conocidos en la literatura, contienen el catalizador sólo como aditivo y consisten principalmente en carbón conductor unido (para elevados rendimientos, la carga de catalizador debería ser alta):

45 Las suspensiones o pastas aplicadas mayormente mediante inyección o aplicación con rasqueta exhiben en general prolongados tiempos de secado, mediante lo cual no es posible de manera económica una producción continua con elevadas superficies de electrodo (técnicamente relevantes). Un secado muy rápido conduce a una formación de grietas, la denominada "ruptura de lodo", dentro de las capas aplicadas, con lo cual el electrodo es inutilizable.

50 La porosidad de la capa aplicada es determinada (generada) para el método de mezcla en húmedo casi exclusivamente por la evaporación del solvente. Este proceso es fuertemente dependiente del solvente o punto de ebullición y puede conducir a una elevada tasa de rechazo de los electrodos así fabricados, puesto que no puede asegurarse la evaporación consistente sobre la totalidad de la superficie. Como otra desventaja central se menciona el uso de sustancias con actividad de superficie (tensioactivos) o espesantes, plastificantes, que son

usados para la estabilización de las suspensiones de partículas, puesto que estos no pueden ser eliminados libres de residuos por las correspondientes fases de secado o el proceso de entrecruzamiento térmico.

El segundo paso de incorporación, en el cual en lugar de PTFE se usa Nafion® (ácido perfluorsulfónico; *perfluorosulfonic acid*, PFSA) como aglutinante, exhibe así mismo desventajas correspondientes, puesto que aquí se aplica también un método de química húmeda usando tensioactivos correspondientes. Nafion® en sí mismo es un ionómero hidrofílico, el cual dispone de grupos R-HSO<sub>3</sub> fuertemente ácidos, que en algunos catalizadores pueden conducir a una indeseada corrosión ácida o una disolución parcial del metal. Las capas unidas a Nafion® exhiben además una porosidad con mucho más baja que el PTFE unido. Así mismo, pueden ser desventajas las propiedades hidrofílicas puras de Nafion®, puesto que debido a las propiedades hidrofílicas Nafion® no es adecuado para la formación de canales hidrófobos, que son ventajosos para el transporte de gases dentro de un electrodo de difusión de gas. Por ello, los electrodos utilizables que comprenden Nafion® deberían consistir en varias capas, para poder realizar las propiedades esenciales de un GDE. Sin embargo, los procesos de recubrimiento de varias capas son, desde puntos de vista económicos, menos atractivos. Además, los que se basan en Nafion® pueden conducir a la formación indeseable de hidrógeno.

El tercer procedimiento de secado se basa en un proceso de calandrado por rodillos, por ejemplo de PTFE/polvo de catalizador. La técnica correspondiente es trazada hasta el documento EP 0297377 A2, según la cual se fabricaron electrodos a base de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para baterías. En el documento DE 3710168A1 se alude por primera vez a la aplicación del proceso en seco respecto a la preparación de electrodos de electrocatalizador metálico. La técnica fue usada además en patentes para la fabricación de electrodos de difusión de gas (electrodos de consumo de oxígeno) a base de plata (óxido de plata (I) o de plata (II)). En los documentos EP 2444526 A2 o DE 10 2005 023615 A1 se mencionan mezclas que exhiben una fracción de aglutinante de 0,5-7%. Como soporte se mencionaron Ag o redes de níquel con un diámetro de alambre de 0,1- 0,3mm y un ancho de malla de 0,2 - 1,2 mm. La entrega del polvo ocurre directamente sobre la red antes de que sea presentado para el calandrado con rodillos. Los documentos DE 10148599 A1 o EP 0115845 B1 describen un proceso similar, en el cual se extruye una mezcla de polvo primero hasta una membrana o película, que en otra etapa es comprimida sobre la red.

Debido a la menor estabilidad mecánica, este último método es menos adecuado que el proceso de una etapa indicado anteriormente. El documento EP 2410079 A2 describe el procedimiento de una etapa para la fabricación de un electrodo de consumo de oxígeno a base de plata con el complemento de agregados de óxido metálico como TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, WO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> así como espinelas como CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> así como espinelas inversas como (Co, Ni, Zn)<sub>2</sub>(Ti, Al)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, perowskitas como LaNiO<sub>3</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Se encontró que así mismo son adecuados agregados de nitruro de silicio, nitruro de boro, TiN, AlN, SiC, TiC, CrC, WC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TiCN y se identificaron como adecuados de modo particular óxidos del tipo ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>. Los materiales son declarados expresamente como materiales de relleno sin efecto catalítico. Aquí, es objetivo expresamente la disminución del carácter hidrófobo del electrodo.

A partir del documento DE 10335184 A1 se conocen catalizadores que pueden ser usados de modo alternativo para electrodos de consumo de oxígeno: metales nobles, por ejemplo Pt, Rh, Ir, Re, Pd, aleaciones de metales nobles, por ejemplo Pt-Ru, compuestos que tienen metales nobles, por ejemplo sulfuros y óxidos que tienen metales nobles, así como fases de Chevrel, por ejemplo MO<sub>4</sub>Ru<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> o MO<sub>4</sub>Ru<sub>2</sub>S<sub>8</sub>, en los que éstos pueden contener también Pt, Rh, Re, Pd etc.

Por ejemplo en los trabajos de R. Cook [J. Electrochem. Soc., vol. 137, No. 2, 1990, S. 607-608] se mencionan electrodos de difusión de gas conocidos a base de Cu para la generación de hidrocarburos desde la base de CO<sub>2</sub>. Allí se describe un procedimiento de química húmeda a base de una mezcla de PTFE 30B (suspensión)/Cu(OAc)<sub>2</sub>/Vulkan XC 72. El método describe cómo en virtud de tres ciclos de recubrimiento, se aplica una capa hidrófoba de transporte de gas y en virtud de otros tres recubrimientos se aplica una capa que incluye catalizador. Después de cada capa ocurre una fase de secado (325°C) con subsiguiente procedimiento de presión estática (1000- 5000Psi).

Para los electrodos obtenidos se indicó una eficiencia de Faraday de >60% y una densidad de corriente de >400mA/cm<sup>2</sup>. Los experimentos de reproducción, que son citados a continuación como ejemplos de comparación, prueban sin embargo que el procedimiento de presión estática descrito no conduce a electrodos estables. Se estableció así mismo una influencia desventajosa del Vulkan XC 72 mezclado, de modo que así mismo no se obtuvieron hidrocarburos.

En K.-R. Lee et al., Korean Journal of Chemical Engineering, vol. 16, 1999, pp. 829-836 se describen mediciones para la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> usando electrodos de difusión de gas asociados de Cu/PTFE, con los cuales se investigó el efecto del solvente, relación Cu/C y concentración de electrolitos, sobre las características de los productos de reacción.

5 El documento DE 101 30 441 A1 divulga un sistema poroso de bioporos en un electrodo de difusión de gas, sin embargo ninguna construcción de dos capas. Para una construcción de una capa así, en ensayos previos propios se observó un flujo de los electrodos. Por ejemplo del documento DE 10 2010 031 571 A1 puede tomarse también una construcción de una capa. De acuerdo con el documento DE 101 30 441 A1 se sobrelamina un soporte metálico en una lámina de catalizador fabricada allí.

10 El documento US 2013/0280625 A1 divulga una construcción de dos capas de un electrodo de difusión de gas, el cual sin embargo no divulga poros hidrófobos, sino sólo poros en la capa de difusión como capa hidrofílica. Allí se usa obligatoriamente un material de sacrificio ("*sacrificial material*"), que es necesario para la formación de poros. Ensayos previos propios han mostrado sin embargo que esto no es productivo.

10 Con ello existe una necesidad por cátodos para la electrólisis de dióxido de carbono, en los cuales pueda transformarse dióxido de carbono de manera efectiva en hidrocarburos. Además, es un objetivo de la invención suministrar un concepto de catalizador que no se base en una separación in-situ de Cu, sino que suministre un electrodo de Cu de difusión de gas, que pueda ser procesado hasta un electrodo. Además, un objetivo de la presente invención es el desarrollo de electrocatalizadores selectivos estables en el largo plazo así como su incorporación en electrodos de difusión de gas que pueden hacer contacto eléctrico.

15 Se ha encontrado que los electrodos de difusión de gas particularmente activos y selectivos frente a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> deberían satisfacer una multiplicidad de parámetros, que son necesarios para una formación de etileno. A continuación se presentan propiedades específicas de la invención de un electrodo de acuerdo con la invención. Además, se ha encontrado que son necesarios requerimientos específicos del catalizador, con los que los electrodos pueden formar etileno. Estos criterios no son evidentes a partir del estado de la técnica y representan la base para el desarrollo de tales electrodos selectivos a hidrocarburos.

20 Se encontraron los siguientes parámetros y requerimientos específicos importantes para un electrodo de difusión de gas selectivo a los hidrocarburos:

25 • Buena capacidad de humectación de la superficie de los electrodos, con ello los electrolitos o iones H<sup>+</sup> acuosos pueden entrar en contacto con el catalizador. (Es necesario H<sup>+</sup> para etileno o alcoholes como etanol, propanol o glicol).

• Elevada conductividad eléctrica de los electrodos o del catalizador así como una distribución homogénea del potencial en toda la superficie de los electrodos. (Selectividad del producto dependiente del potencial).

30 • Elevada estabilidad química y mecánica en la operación de la electrólisis. (Inhibición de formación de grietas y corrosión).

• Porosidad definida con una relación adecuada entre canales o poros hidrofílicos e hidrófobos. (Aseguramiento de disponibilidad de CO<sub>2</sub> para presencia simultánea de iones H<sup>+</sup>).

Estos pueden ser alcanzados o satisfechos de acuerdo con la invención.

35 De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se refiere a un electrodo de difusión de gas, que comprende un soporte que preferiblemente contiene cobre, preferiblemente en forma de una estructura plana, y una primera capa que comprende al menos cobre y opcionalmente por lo menos un aglutinante, en el que la primera capa comprende poros y/o canales hidrofílicos e hidrófobos, que comprende además una segunda capa que contiene cobre y por lo menos un aglutinante, en el que la segunda capa se encuentra sobre el soporte y la primera capa sobre la segunda capa, en el que el contenido de aglutinante en la primera capa es inferior al de la segunda capa, en el que la segunda capa exhibe 3 - 30 % en peso de aglutinante, preferiblemente 10 - 30 % en peso de aglutinante, más preferiblemente 10 - 20 % en peso de aglutinante, referido a la segunda capa, y la primera capa exhibe 0 - 10 % en peso de aglutinante, más preferiblemente 0,1 - 10 % en peso de aglutinante, aún más preferiblemente 1 - 10 % en peso de aglutinante, de modo particular preferiblemente 1 - 7 % en peso de aglutinante, en particular preferiblemente 3 - 7 % en peso de aglutinante, referido a la primera capa.

45 De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un electrodo de difusión de gas, que comprende

- fabricación de una primera mezcla que comprende al menos cobre y opcionalmente por lo menos un aglutinante,

- fabricación de una segunda mezcla que comprende al menos cobre y por lo menos un aglutinante,

50 - aplicación de la segunda mezcla que comprende al menos cobre y por lo menos un aglutinante sobre un soporte que preferiblemente contiene cobre, preferiblemente en forma de una estructura plana,

- aplicación de la primera mezcla que comprende al menos cobre y opcionalmente por lo menos un aglutinante sobre la segunda mezcla,

- aplicación opcional de otras mezclas sobre la primera mezcla, y

5 - laminado en seco de la segunda y primera mezcla y dado el caso otras mezclas, sobre el soporte, para formar una segunda y una primera capa y dado el caso otras capas,

10 en el que la fracción de aglutinante en la segunda mezcla es 3-30 % en peso, preferiblemente 10-30 % en peso, más preferiblemente 10-20 % en peso, referido a la segunda mezcla, y en el que la fracción de aglutinante en la primera mezcla es 0-10 % en peso, preferiblemente 0,1-10 % en peso, más preferiblemente 1-10 % en peso, aún más preferiblemente 1-7 % en peso, todavía más preferiblemente 3-7 % en peso, referido a la primera mezcla, en el que el contenido de aglutinante en la primera mezcla es inferior al de la segunda mezcla.

Además, de acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a una celda de electrólisis, que comprende el electrodo de difusión de gas de acuerdo con la invención.

Otros aspectos de la presente invención se toman de las reivindicaciones dependientes y la descripción detallada.

15 Los dibujos adjuntos deberían ilustrar formas de realización de la presente invención y promover un entendimiento más amplio de ésta. En relación con la descripción, sirven para aclarar conceptos y principios de la invención. Otras formas de realización y muchas de las ventajas mencionadas surgen respecto a los dibujos.

Los elementos de los dibujos no están representados necesariamente a escala mutua. Los elementos, rasgos y componentes iguales, con la misma función y el mismo efecto están, en tanto no se cite de otro modo, dotados en cada caso con los mismos signos de referencia en las figuras de los dibujos.

20 La figura 1 muestra una representación esquemática de un electrodo de difusión de gas de acuerdo con la invención, con zonas o canales hidrofílicos e hidrófobos.

La figura 2 muestra una representación esquemática para la fabricación de un electrodo de difusión de gas a base de un catalizador ejemplar asociado de PTFE.

25 La figura 3 representa esquemáticamente otra forma de realización de un electrodo de difusión de gas de acuerdo con la invención, en forma de una preparación de varias capas.

En las figuras 4 a 6 se muestran de manera esquemática representaciones ejemplares de una construcción posible de una celda de electrólisis de acuerdo con una forma de realización de la presente invención.

30 Las figuras 7 y 8 muestran formas de diseño a modo de ejemplo, para una cámara de distribución de gas detrás de un electrodo de difusión de gas de acuerdo con la invención, en una celda de electrólisis de acuerdo con la invención.

La figura 9 muestra los resultados de eficiencias de Faraday de la celda de electrólisis del ejemplo 3 comparativo.

Las figuras 10 y 11 muestran los resultados de eficiencias de Faraday de la celda de electrólisis del ejemplo 4 comparativo.

#### Definiciones

35 En el marco de la presente invención se entiende como hidrófobo, que repele al agua. Poros y/o canales hidrófobos son de acuerdo con la invención por consiguiente aquellos que repelen al agua. En particular las propiedades hidrófobas de acuerdo con la invención están asociadas con sustancias o moléculas con grupos apolares.

Contrario a ello, se entiende como hidrofílica la capacidad para tener interacción con agua y otras sustancias polares.

40 En el documento los datos de cantidades están referidos a % en peso, en tanto no se indique de otro modo o sea evidente a partir del contexto.

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a un electrodo de difusión de gas, que comprende un soporte que preferiblemente contiene cobre, preferiblemente en forma de una estructura plana, y

45 una primera capa que comprende al menos cobre y por lo menos un aglutinante, en el que la (primera) capa comprende poros y/o canales hidrofílicos e hidrófobos, que además comprende una segunda capa que contiene cobre y por lo menos un aglutinante, en el que la segunda capa se encuentra sobre el soporte y la primera capa sobre la segunda capa, en el que el contenido de aglutinante en la primera capa es inferior al de la segunda capa,

5 en el que la segunda capa exhibe 3 - 30 % en peso de aglutinante, preferiblemente 10 - 30 % en peso de aglutinante, más preferiblemente 10 - 20 % en peso de aglutinante, referido a la segunda capa, y la primera capa exhibe 0 - 10 % en peso de aglutinante, más preferiblemente 0,1 - 10 % en peso de aglutinante, aun más preferiblemente 1 - 10 % en peso de aglutinante, de modo particular preferiblemente 1 - 7 % en peso de aglutinante, en particular preferiblemente 3 - 7 % en peso de aglutinante, referido a la primera capa.

La segunda capa puede, así mismo como la primera capa, comprender poros y/o canales hidrofílicos y/o hidrófobos.

También se describe un electrodo de difusión de gas, que comprende un soporte que preferiblemente contiene cobre, preferiblemente en forma de una estructura plana, y

10 una primera capa que comprende al menos cobre y por lo menos un aglutinante, en el que la capa comprende poros y/o canales hidrofílicos e hidrófobos.

15 La figura 1 ilustra la relación entre zonas hidrofílicas e hidrófobas de un GDE, que puede alcanzar una buena relación de tres fases líquida, sólida, gaseosa. Para ello, en los electrodos sobre el lado del electrolito se encuentran canales o zonas 1 hidrófobos y canales o zonas 2 hidrofílicos, en los que en las zonas 2 hidrofílicas se encuentran centros 3 de catalizador con baja actividad. Además, se encuentran centros 5 de catalizador inactivos en los lados del gas.

20 Los centros 4 de catalizador particularmente activos están en el campo de tres fases en forma líquida, sólida, gaseosa. Un GDE ideal exhibe con ello una penetración máxima del material a granel con canales hidrofílicos e hidrófobos, para obtener tantos campos de tres fases como sea posible para centros de catalizador activo, en tanto se asegure de acuerdo con la invención que la primera capa comprende poros y/o canales hidrofílicos e hidrófobos. Mediante el ajuste adecuado de la primera capa puede alcanzarse que están presentes tantos centros activos como sea posible de catalizador en el electrodo de difusión de gas, lo cual es explicado adicionalmente en las otras formas de realización preferidas en particular y/o las reivindicaciones dependientes.

25 Para electrodos de difusión de gas selectivos para hidrocarburos, para la reducción de dióxido de carbono son necesarias en consecuencia más propiedades intrínsecas, que las que ofrecen los sistemas conocidos. De acuerdo con ello, el electrocatalizador y el electrodo están en una interacción estrecha.

30 Para ello, el soporte no está limitado de modo particular, en tanto sea adecuado para un electrodo de difusión de gas y preferiblemente contenga cobre. Por ejemplo, en caso extremo, también pueden formar un soporte alambres paralelos. De acuerdo con determinadas formas de realización, el soporte es una estructura plana, más preferiblemente una red, muy preferiblemente una red de cobre. Mediante ello pueden asegurarse tanto una suficiente estabilidad mecánica como también funcionalidad como electrodo de difusión de gas, por ejemplo respecto a una elevada conductividad eléctrica. De acuerdo con determinadas formas de realización, el soporte puede ser ajustado también de manera adecuada respecto a la conductividad eléctrica de la primera capa. Mediante el uso de cobre en el soporte puede suministrarse una conductividad adecuada y reducirse el peligro de una introducción de metales extraños indeseados. De acuerdo con formas preferidas de realización, el soporte consiste por ello en cobre. Un soporte preferido que contiene cobre es de acuerdo con determinadas formas de realización una red de cobre con un ancho  $w$  de malla de  $0,3 \text{ mm} < w < 2,0 \text{ mm}$ , preferiblemente  $0,5 \text{ mm} < w < 1,4 \text{ mm}$  y un diámetro  $x$  de alambre de  $0,05 \text{ mm} < x < 0,5 \text{ mm}$ , preferiblemente  $0,1 \text{ mm} \leq x \leq 0,25 \text{ mm}$ .

40 Además, mediante ello puede asegurarse que la primera capa comprende cobre, también una elevada conductividad eléctrica del catalizador así como, en particular en unión con una red de cobre, una distribución homogénea de potencial sobre toda la superficie de los electrodos (selectividad de producto dependiente del potencial).

45 De acuerdo con formas preferidas de realización, una red que contiene preferiblemente cobre, preferiblemente la red de cobre que es usada como soporte, tiene un ancho de malla del soporte entre 0,3 y 2,0 mm, preferiblemente entre 0,5-1,4 mm, para alcanzar una buena conductividad y estabilidad.

50 De acuerdo con determinadas formas de realización, el aglutinante contiene un polímero, por ejemplo un polímero hidrofílico y/o hidrófobo, por ejemplo un polímero hidrófobo, en particular PTFE. Mediante ello puede alcanzarse un ajuste adecuado de los poros o canales hidrófobos. En particular para la fabricación de la primera capa se usan partículas de PTFE con un diámetro de partícula entre 5 y 95  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 8 y 70  $\mu\text{m}$ . los polvos adecuados de PTFE comprenden por ejemplo Dyneon® TF 9205 y Dyneon TF 1750. Las partículas de aglutinante adecuado, por ejemplo partículas de PTFE, pueden ser por ejemplo aproximadamente esféricas, por ejemplo esféricas, y pueden ser fabricadas por ejemplo mediante polimerización en emulsión. De acuerdo con determinadas formas de realización, las partículas de aglutinante están libres de sustancias con actividad de superficie. Para ello, el tamaño de partícula puede ser determinado por ejemplo de acuerdo con ISO 13321 o D4894-98a y puede corresponder por ejemplo a los datos del fabricante (por ejemplo TF 9205: promedio de tamaño de partícula 8 $\mu\text{m}$  de



acuerdo con ISO 13321; TF 1750: promedio de tamaño de partícula 25µm de acuerdo con ASTM D4894-98a).

Aparte de ello, la primera capa comprende al menos cobre, que puede estar presente por ejemplo en forma de cobre metálico y/u óxido de cobre y el cual actúa como centro de catalizador.

5 De acuerdo con determinadas formas de realización, la primera capa contiene cobre metálico en el estado de oxidación 0.

De acuerdo con determinadas formas de realización la primera capa contiene óxido de cobre, en particular Cu<sub>2</sub>O. Con ello el óxido de cobre puede contribuir a estabilizar el estado de oxidación +1 del cobre y así obtener la selectividad para el etileno de modo estable en el largo plazo. Bajo las condiciones de electrólisis puede reducirse hasta cobre.

10 De acuerdo con determinadas formas de realización, la primera capa comprende por lo menos 40 % atómico (porcentaje de átomos), preferiblemente por lo menos 50 % atómico, más preferiblemente por lo menos 60 % atómico de cobre, referido a la capa. Mediante ello pueden asegurarse tanto una adecuada estabilidad mecánica como también una adecuada actividad catalítica de esta primera capa, que sirve como capa de catalizador (*catalyst layer*, CL). De acuerdo con determinadas formas de realización se suministra el cobre como partículas para la  
15 fabricación del electrodo de difusión de gas de acuerdo con la invención, lo cual se define en detalle a continuación.

Aparte de ello, la primera capa puede contener también otros promotores, que en acción conjunta con el cobre mejoran la actividad catalítica del GDE. De acuerdo con determinadas formas de realización, la primera capa contiene por lo menos un óxido metálico que es elegido de entre ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO<sub>2</sub>, y MgO; y/o por lo  
20 menos una fase intermetálica rica en cobre, preferiblemente por lo menos una fase rica en Cu, que es elegida de entre el grupo de los sistemas binarios Cu-Al, Cu-Zr, Cu-Y, Cu-Hf, CuCe, Cu-Mg y los sistemas ternarios Cu-Y-Al, Cu-Hf-Al, Cu-Zr-Al, Cu-Al-Mg, Cu-Al-Ce con contenidos de Cu > 60 % atómico; y/o perowskitas y/o perowskitas defectuosas que contienen cobre y/o La<sub>1,85</sub>Sr<sub>0,15</sub>CuO<sub>3,930</sub>Cl<sub>0,053</sub> y/o (La,Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, preferiblemente YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, en las que 0 ≤ δ ≤ 1 (correspondiente a YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-5X<sub>0</sub></sub>), CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, La<sub>1,85</sub>Sr<sub>0,15</sub>CuO<sub>3,930</sub>Cl<sub>0,053</sub>, (La,Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. Se describe que la primera capa contiene por lo menos un óxido metálico, que exhibe preferiblemente un potencial de  
25 reducción más bajo que el de la generación de etileno.

Preferiblemente como promotores para ello están los óxidos metálicos.

De acuerdo con determinadas formas de realización el óxido metálico usado es insoluble en agua, con ello pueden usarse electrolitos acuosos en una electrólisis, usando el electrodo de difusión de gas de acuerdo con la invención. Mediante ello puede asegurarse que el potencial redox del óxido metálico es menor al de la generación de etileno,  
30 que puede fabricarse etileno a partir de CO<sub>2</sub> por medio del GDE de acuerdo con la invención. De acuerdo con determinadas formas de realización, en una reducción de dióxido de carbono tampoco deberían reducirse los óxidos. Por ejemplo el hierro y níquel son inadecuados, puesto que aquí se forma hidrógeno. Además, preferiblemente los óxidos metálicos no son inertes, sino que deberían representar preferiblemente centros hidrofílicos de reacción, que pueden servir para el suministro de protones.

35 Los promotores, en particular el óxido metálico, pueden con ello facilitar la función y fabricación de electrocatalizadores estables en el largo plazo, en lo cual estabilizan nanoestructuras de Cu catalíticamente activas. Para ello los promotores estructurales pueden disminuir las elevadas movilidades de superficie de las nanoestructuras de Cu y con ello su tendencia a la sinterización. El concepto proviene de la catálisis heterogénea y es usado exitosamente dentro de procesos a elevada temperatura.

40 Como promotores para la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> pueden usarse en particular los siguientes óxidos metálicos, que en la ventana electroquímica no pueden ser reducidos hasta metales: ZrO<sub>2</sub> (E=-2,3V), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (E=-2,4V), CeO<sub>2</sub> (E=-2,3V), MgO (E=-2,5). Para ello debe considerarse que los óxidos mencionados no son añadidos como aditivos, sino que son parte del catalizador en sí mismo. Aparte de su función como promotor, el óxido satisface también aun el rasgo de estabilizar cobre en el estado de oxidación I y además también productos  
45 intermedios para la reducción de dióxido de carbono como CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (u OH). Existen muchos complejos de Cu(I) del CO y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, lo cual sugiere una estabilidad de estos productos intermedios postulados (véase por ejemplo H. Tropsch, W.J. Mattox J.Am. Chem Soc. 1935, 57, 1102-1103; T. Ogura, Inorg. Chem., 1976, 15 (9), 2301-2303; J. S. Thompson, R. L. Harlow, J.F. Whitney J. Am. Chem. Soc., 1983, 105 3522-3527; y V.A.K. Adiraju, J.A. Flores, M. Yousufuddin, H.V. Rasika Dias Organometallics, 2012, 31, 7926-7932.

50 De acuerdo con determinadas formas de realización, el catalizador exhibe los siguientes rasgos técnicos de la invención: a diferencia de los catalizadores heterogéneos conocidos y usados técnicamente, para la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>, se usan Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ZrO<sub>2</sub>, Cu/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a la conductividad eléctrica requerida de acuerdo con determinadas formas de realización, preferiblemente sólo catalizadores muy ricos en cobre con una fracción de cantidad de sustancia >60 % atómico Cu.

En particular en electrodos de difusión de gas de acuerdo con la invención se prefieren estructuras de catalizador de óxido metálico-cobre, que son fabricados como sigue.

Para la fabricación de los óxidos metálicos, la precipitación de acuerdo con determinadas formas de realización no puede ocurrir como se describe frecuentemente en un régimen de pH entre pH= 5,5-6,5, sino en un intervalo entre 8,0-8,5, de modo que como precursor no surgen malaquita ( $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2|\text{CO}_3]$ ), azurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) o auricalcita ( $(\text{Zn,Cu})_5[(\text{OH})_6|(\text{CO}_3)_2]$ ) similares a hidróxido-carbonatos, sino hidrotalcita ( $\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ), que pueden ser obtenidos en rendimientos elevados. Así mismo son adecuados hidróxidos dobles recubiertos (hidróxidos con doble capa, LDHs) con una composición  $\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2[\text{X}^{n-}]_{q/n}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , en la que  $\text{M}^{1+} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ,  $\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$  y  $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Ga}$ . Los precursores correspondientes pueden ser precipitados con control de pH, mediante codosificación de una solución de sal metálica y una solución básica de carbonato. Un rasgo particular de estos materiales es la presencia de modo particular de cristalitas finas de cobre con un tamaño de 4-10 nm, que son estabilizadas estructuralmente por el óxido presente.

Pueden alcanzarse los siguientes efectos: debido a su elevada superficie específica, el óxido metálico puede conducir a mejor distribución del metal del catalizador; los centros metálicos altamente dispersos pueden ser estabilizados mediante el óxido metálico; la quimiosorción de  $\text{CO}_2$  puede ser mejorada mediante el óxido metálico; los óxidos de cobre pueden ser estabilizados.

Después de la precipitación puede ocurrir un secado con subsiguiente calcinación en la corriente de gas  $\text{O}_2/\text{Ar}$ . Los precursores de óxido generados pueden, dependiendo del método, también a continuación ser reducidos directamente en una corriente de gas  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , en la cual sólo se reduce el  $\text{Cu}_2\text{O}$  o  $\text{CuO}$  hasta  $\text{Cu}$  y se preserva el promotor de óxido. La etapa de activación puede ocurrir también después de manera electroquímica. Para mejorar la conductividad eléctrica de la capa aplicada antes de la activación electroquímica, pueden mezclarse también parcialmente precursores de óxido y precursores activados. Para elevar la conductividad básica puede añadirse mezclando también 0-10 % en peso de polvo de cobre en tamaños similares de partícula.

Así mismo, de acuerdo con la invención no se excluye que el electrodo listo calandrado sea sometido a una calcinación/tratamiento térmico posterior, antes de ejecutar la activación electroquímica.

Otra posibilidad de fabricación de electrocatalizadores adecuados se basa en la formulación de la generación de fases intermetálicas ricas en cobre como por ejemplo  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ,  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ , que pueden ser fabricadas a partir del producto fundido. Los lingotes correspondientes pueden ser molidos a continuación y calcinados completa o parcialmente en la corriente de gas  $\text{O}_2/\text{argón}$  y transformados en la forma de óxido. De particular interés son las fases ricas en Cu de los sistemas binarios Cu-Al, Cu-Zr, Cu-Y, Cu-Hf, CuCe, Cu-Mg así como los correspondientes sistemas ternarios con contenidos de Cu >60 % atómico: CuYAl, CuHfAl, CuZrAl, CuAlMg, CuAlCe.

Las fases ricas en cobre son conocidas por ejemplo a partir de E. Kneller, Y. Khan, U. Gorres, The Alloy System Copper-Zirconium, Part I. Phase Diagram and Structural Relations, Zeitschrift für Metallkunde 77 (1), pp. 43-48, 1986 para fases de Cu-Zr, a partir de Braunovic, M.; Konchits, V. V.; Myshkin, N.K.: Electrical contacts, fundamentals, applications and technology; CRC Press 2007 para fases de Cu-Al, a partir de Petzoldt, F.; Bergmann, J.P.; Schürer, R.; Schneider, 2013, 67 Metall, 504-507 (véase por ejemplo tabla 2) para fases de Cu-Al, a partir de Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry Volume 5d, 1994, pp. 1-8 para fases de Cu-Ga, y a partir de P.R. Subramanian, D.E. Laughlin, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1988, 9, 1, 51-56 para fases de Cu-Hf.

Tabla 2: fases de cobre-aluminio (tomado de Petzoldt, F.; Bergmann, J.P.; Schürer, R.; Schneider, 2013, 67 Metall, 504-507)

Fase	Cu [% en peso]	Al [% en peso]	Dureza [HV]	Resistencia el. esp. [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]
Cu	100	0	100	1,75
$\Gamma_1$ $\text{Cu}_9\text{Al}_4$	80	20	1050	14,2
$\Delta$ $\text{Cu}_3\text{Al}_2$	78	22	180	13,4
$\zeta_2$ $\text{Cu}_4\text{Al}_3$	75	25	624	12,2
$\eta_2$ $\text{CuAl}$	70	30	648	11,4
$\Theta$ $\text{CuAl}_2$	55	45	413	8,0

Fase	Cu [% en peso]	Al [% en peso]	Dureza [HV]	Resistencia el. esp. [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]
(Cont.)				
Al	0	100	60	2,9

También para estas fases intermetálicas ricas en cobre, la fracción de cobre es preferiblemente mayor a 40 % atómico, más preferiblemente mayor a 50 % atómico, de modo particular preferiblemente mayor a 60 % atómico.

5 Sin embargo, para ello no se excluye que las fases intermetálicas también contengan elementos no metálicos como oxígeno, nitrógeno, azufre, selenio y/o fósforo, por consiguiente por ejemplo óxidos, sulfuros, seleniuros, nitruros y/o fosfuros. De acuerdo con determinadas formas de realización, las fases intermetálicas están parcialmente oxidadas.

10 Además, pueden usarse las siguientes estructuras de perovskita que contienen cobre y/o perovskitas defectuosas y/o  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_{3,930}\text{Cl}_{0,053}$  y/o  $(\text{La},\text{Sr})_2\text{CuO}_4$  para electrocatalizadores, en particular para la formación de hidrocarburos:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , en la que  $0 \leq \delta \leq 1$ ,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}$ ,  $\text{CuO}_{3,930}\text{Cl}_{0,053}$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ . Además, no se excluye que puedan usarse mezclas de estos materiales para la preparación de electrodos o, dependiendo de la necesidad, se ejecuten etapas posteriores de calcinación o de activación.

15 De acuerdo con determinadas formas de realización las partículas de catalizador, que comprenden o consisten en cobre, por ejemplo partículas de cobre, que son usadas para la fabricación del GDE de acuerdo con la invención, tienen un tamaño uniforme de partícula entre 5 y 80  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 10 a 50  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente entre 30 y 50  $\mu\text{m}$ . Además, de acuerdo con determinadas formas de realización, las partículas de catalizador tienen una elevada pureza sin trazas de metales externos. Mediante la estructuración adecuada, dado el caso con ayuda de promotores, puede alcanzarse una elevada selectividad y estabilidad en el largo plazo.

Así mismo, los promotores, por ejemplo los óxidos metálicos, pueden tener un tamaño de partícula correspondiente para la fabricación.

20 Mediante los promotores anteriores pueden obtenerse o mejorarse además las siguientes propiedades:

- Buena humectabilidad de la superficie de los electrodos, con ello puede ocurrir un contacto del electrolito o iones  $\text{H}^+$  acuosos en el catalizador. (Es necesario  $\text{H}^+$  para etileno o alcoholes como etanol, propanol o glicol.)
- Elevada estabilidad química y mecánica en la operación de electrólisis. (Inhibición de formación de grietas y corrosión).
- 25 • Porosidad definida con una relación adecuada entre canales o poros hidrofílicos e hidrófobos. (Aseguramiento de disponibilidad de  $\text{CO}_2$  con simultánea presencia de iones  $\text{H}^+$ )

30 Para ajustar adicionalmente la porosidad de los electrodos, de acuerdo con determinadas formas de realización, pueden añadirse agregados de polvo de Cu con un diámetro de partícula de 50 a 600  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 100 a 450  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 100-200  $\mu\text{m}$ . De acuerdo con determinadas formas de realización, el diámetro de partícula de estos agregados es 1/3-1/10 del espesor total de capa de la capa. En lugar de Cu el agregado puede ser también un material inerte como un óxido metálico. Mediante ello puede alcanzarse una mejor formación de poros o canales.

Un electrodo de difusión de gas de acuerdo con la invención puede ser fabricado en particular mediante el procedimiento de fabricación de acuerdo con la invención, como se describe en detalle a continuación.

35 De acuerdo con determinadas formas de realización, la primera capa comprende menos de 5 % en peso, más preferiblemente menos de 1 % en peso, referido a la capa, y aún más preferiblemente no contiene materiales de relleno a base de o de tipo carbón y/o negro de carbono, por ejemplo conductores. Para ello se resalta, que en general los procedimientos conocidos de la literatura para la fabricación de GDE tanto para la aplicación en seco como también para la aplicación en húmedo se refieren a la adición de carbón activado, hollines conductores (como Vulkan XC72), negro de acetileno, u otros carbonos. Sin embargo, de acuerdo con la invención se encontró que ya trazas de carbonos y/o de negro de carbono, disminuyen claramente la selectividad del catalizador respecto a los hidrocarburos y pueden promover la formación indeseada de hidrógeno.

45 Además, de acuerdo con determinadas formas de realización, la primera capa no contiene sustancias con actividad de superficie. De acuerdo con determinadas formas de realización la primera y/o segunda capa no contiene además material de sacrificio, por ejemplo un material de sacrificio con una temperatura de liberación de aproximadamente

por debajo de 275° C, por ejemplo por debajo de 300°C o por debajo de 350°C, en particular no contiene formadores de poros, el o los que usualmente pueden permanecer al menos parcialmente en el electrodo, en la fabricación de electrodos usando un material así.

5 En virtud de experimentos propios con electrodos fabricados por química húmeda, pudo establecerse que estos residuos envenenan de manera irreversible un catalizador a base de Cu, de modo que los electrodos así fabricados no mostraron reducción de CO<sub>2</sub> hasta hidrocarburos. Por ello, de acuerdo con determinadas formas de realización, se evita el uso de sustancias con actividad de superficie o tensioactivos como por ejemplo Triton X, de modo que un procedimiento de química húmeda no es adecuado para la incorporación de catalizadores a base de Cu.

10 En la primera capa del GDE el contenido o fracción de aglutinante, por ejemplo PTFE, es de 0 - 10 % en peso, más preferiblemente 0,1 - 10 % en peso, aún más preferiblemente 1 - 10 % en peso, de modo particular preferiblemente 1 - 7 % en peso, en particular preferiblemente 3 - 7 % en peso, referido a la primera capa.

15 El GDE de acuerdo con la invención comprende además una segunda capa que contiene cobre y por lo menos un aglutinante, en el que la segunda capa se encuentra sobre el soporte y la primera capa sobre la segunda capa, en el que el contenido de aglutinante en la primera capa es inferior al de la segunda capa, en el que la segunda capa exhibe 3 - 30 % en peso de aglutinante, preferiblemente 10 - 30 % en peso de aglutinante, más preferiblemente 10 - 20 % en peso de aglutinante, referido a la segunda capa. Aparte de ello, la segunda capa puede comprender partículas grandes de Cu o material inerte, por ejemplo con diámetros de partículas de 50 a 700 µm, preferiblemente 100-450 µm, para suministrar una estructura adecuada de canal o de poros.

20 La segunda capa exhibe 3 - 30 % en peso de aglutinante, preferiblemente 10 - 30 % en peso de aglutinante, más preferiblemente 10 - 20 % en peso de aglutinante, preferiblemente > 10 % en peso de aglutinante, más preferiblemente > 10 % en peso y hasta 20 % en peso de aglutinante, referido a la segunda capa, y la primera capa exhibe 0 - 10 % en peso de aglutinante, por ejemplo 0,1 - 10 % en peso de aglutinante, preferiblemente 1 - 10 % en peso de aglutinante, más preferiblemente 1 - 7 % en peso, aun más preferiblemente 3 - 7 % en peso de aglutinante, referido a la primera capa. Con ello, el aglutinante puede ser el mismo de la primera capa, por ejemplo PTFE.

25 Aparte de ello, de acuerdo con determinadas formas de realización, las partículas para la fabricación de la segunda capa pueden corresponder a las de la primera, aunque también pueden ser diferentes de estas. Con ello, la segunda capa es una capa de partículas metálicas (*metal particle layer*, MPL), que está por debajo de la capa de catalizador (CL). Mediante un recubrimiento así pueden crearse de manera focalizada zonas fuertemente hidrófobas en la MPL y generarse una capa de catalizador con propiedades hidrofílicas. Por el carácter fuertemente hidrófobo de la MPL, puede así mismo impedirse una penetración indeseada de los electrolitos en los canales de transporte de gas, por consiguiente un flujo de ellos. Además, la segunda capa forma el contacto con el CO<sub>2</sub> y por ello debería ser también hidrófoba.

30 De acuerdo con determinadas formas de realización, la segunda capa penetra parcialmente la primera capa. Esto puede ser alcanzado por ejemplo mediante el procedimiento de acuerdo con la invención y hace posible una buena transferencia entre las capas respecto a la difusión.

35 Aparte de la segunda capa, el GDE de acuerdo con la invención exhibe aun otras capas, por ejemplo sobre la primera capa y/o sobre los otros lados del soporte.

40 Para la fabricación de un GDE de varias capas así, puede por ejemplo primero cribarse una mezcla para un MPL a base de una mezcla de Cu altamente conductora de Cu dendrítico con tamaños de partícula entre 5 - 100 µm, preferiblemente inferiores a 50 µm y partículas grandes de Cu o material inerte con tamaños de partícula de 100-450 µm, preferiblemente 100-200 µm, con un contenido de PTFE de 3-30 % en peso preferiblemente 20 % en peso, en un espesor de capa de por ejemplo 0.5 mm sobre una red de Cu con un ancho de malla de por ejemplo 1 mm (espesor por ejemplo 0,2-0,6mm, por ejemplo 0,4 mm) y pasarse sobre un marco o rascador. De modo correspondiente el cobre dendrítico puede estar presente también en la primera capa. A continuación puede

45 entonces ocurrir también otro cribado de la mezcla de catalizador/PTFE (CL), por ejemplo con un contenido de PTFE de 0,1-10 % en peso, y un pulimiento o tamizaje, por ejemplo sobre un marco de un espesor de 1 mm, de modo que puede obtenerse un espesor (Hf) total de capa de 1 mm. La capa así preparada previamente puede entonces ser suministrada a un calandrado con una amplitud de apertura H<sub>0</sub> = 0,4-0,7mm, preferiblemente 0,5-0,6mm, y ser laminada, de modo que puede obtenerse un electrodo de varias capas de difusión de gas, como se

50 representa esquemáticamente en la figura 3, con una red 8 de Cu, un MPL 9 y un CL 10. Mediante la MPL pueden alcanzarse una mejor estabilidad mecánica, una supresión adicional de la penetración de electrolito y una mejor conductividad, en particular por uso de redes como soportes.

Una fabricación en etapas del GDE mediante respectivo cribado y laminado de cada capa individual, puede conducir a una pequeña adherencia entre las capas y por ello es poco preferida.

55 De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un

electrodo de difusión de gas, que comprende

- fabricación de una primera mezcla que comprende al menos cobre y opcionalmente por lo menos un aglutinante,
- fabricación de una segunda mezcla que comprende al menos cobre y por lo menos un aglutinante,

5 - aplicación de la segunda mezcla que comprende al menos cobre y por lo menos un aglutinante sobre un soporte que preferiblemente contiene cobre, preferiblemente en forma de una estructura plana,

- aplicación de la primera mezcla que comprende al menos cobre y opcionalmente por lo menos un aglutinante sobre la segunda mezcla,

- aplicación opcional de otras mezclas sobre la primera mezcla, y

10 - laminado en seco de la segunda y primera mezcla y dado el caso otras mezclas, sobre el soporte para formar una segunda y una primera capa y dado el caso otras capas,

en el que la fracción de aglutinante en la segunda mezcla es de 3 - 30 % en peso de aglutinante, preferiblemente 10-30 % en peso, más preferiblemente 10-20 % en peso, referido a la segunda mezcla, y

15 en el que la fracción de aglutinante en la primera mezcla es de 0-10 % en peso, preferiblemente 0,1-10 % en peso, más preferiblemente 1-10 % en peso, aun más preferiblemente 1-7 % en peso, todavía más preferiblemente 3-7 % en peso, referido a la primera mezcla, en la que el contenido de aglutinante en la primera mezcla es menor que en la segunda mezcla.

Se describe también un procedimiento para la fabricación de un electrodo de difusión de gas, que comprende

- fabricación de una primera mezcla que comprende al menos cobre y por lo menos un aglutinante,

20 - aplicación de la primera mezcla que comprende al menos cobre y por lo menos un aglutinante sobre un soporte que preferiblemente contiene cobre, preferiblemente en forma de una estructura plana, y

- laminado en seco de la primera mezcla sobre el soporte, para formar una primera capa,

en el que la fracción de aglutinante en la mezcla es de 3-30 % en peso, preferiblemente 3-20 % en peso, más preferiblemente 3-10 % en peso, aun más preferiblemente 3-7 % en peso, referido a la primera mezcla.

25 Con ello, la fabricación de la primera y segunda mezclas o la primera mezcla no está limitada de modo particular y puede ocurrir de manera adecuada, por ejemplo mediante agitación, dispersión, etc.

30 Cuando se aplica la segunda mezcla, la primera mezcla puede comprender también 0 % en peso de aglutinante, por consiguiente nada de aglutinante, puesto que en el laminado, el aglutinante puede difundirse desde la segunda mezcla dentro de la primera capa que se forma de la primera mezcla y con ello también la primera capa puede exhibir un contenido de aglutinante de por ejemplo al menos 0,1 % en peso, por ejemplo 0,5% en peso, como se fabricó en los ensayos previos. De acuerdo con determinadas formas de realización, la primera mezcla contiene sin embargo aglutinante por aplicación de 2 o más mezclas.

35 De acuerdo con determinadas formas de realización, el aglutinante comprende un polímero, por ejemplo un polímero hidrofílico y/o hidrófobo, por ejemplo un polímero hidrófobo, en particular PTFE. Mediante ello puede lograrse un ajuste adecuado de los poros o canales hidrófobos. En particular, para la fabricación de la primera capa de PTFE se usan partículas con un diámetro de partícula entre 5 y 95  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 8 y 70  $\mu\text{m}$ . Los polvos adecuados de PTFE comprenden por ejemplo Dyneon® TF 9205 y Dyneon TF 1750.

40 De acuerdo con determinadas formas de realización, el cobre para la fabricación de la mezcla está presente en forma de partículas o partículas de catalizador, por ejemplo también cobre dendrítico, el cual tiene un tamaño de partícula uniforme entre 5 y 80  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 10 a 50  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente entre 30 y 50  $\mu\text{m}$ . Además de acuerdo con determinadas formas de realización, las partículas de catalizador tienen una elevada pureza sin trazas de metales extraños. Mediante la estructuración adecuada, dado el caso con ayuda de promotores, como se describió anteriormente, puede lograrse una elevada selectividad y estabilidad en el largo plazo.

45 Mediante el ajuste adecuado de los tamaños de partícula de cobre y aglutinante y dado el caso otras adiciones como promotores, pueden ajustarse de manera focalizada los poros y/o canales, por consiguiente los poros y/o canales hidrófobos e hidrofílicos del GDE, para la paso de gas y/o electrolito y con ello para la reacción catalítica.

De acuerdo con determinadas formas de realización, la primera y/o segunda mezcla no contienen material de sacrificio, por ejemplo un material de sacrificio con una temperatura de liberación de aproximadamente menos de 275° C, por ejemplo de menos de 300°C o menos de 350°C, en particular no pueden permanecer formadores de

poros, el o los cuales en la fabricación de electrodos usando un material así, usualmente pueden permanecer al menos parcialmente en el electrodo.

De acuerdo con determinadas formas de realización, la primera y/o segunda mezcla no son pastosas, por ejemplo en forma de tintas o pastas, sino en forma de mezclas de polvo.

- 5 La aplicación de una primera, segunda y otra(s) mezcla(s) no está limitada de modo particular y puede ocurrir por ejemplo espolvoreando, tamizando, aplicando con rasqueta, etc.

Así mismo, el laminado no está limitado de modo particular y puede ocurrir de modo adecuado. De acuerdo con determinadas formas de realización, expresamente se desea un laminado de la mezcla o masa (partícula) en la estructura del soporte, por ejemplo una estructura reticular, para garantizar una elevada estabilidad mecánica del electrodo.

Mediante el proceso de dos etapas mencionado anteriormente, con formación de una película, este no es el caso, aquí la película extrudida previamente descansa sólo sobre la red y posee una baja adherencia como también estabilidad mecánica.

- 15 Como consecuencia de ello, se prefiere también en la aplicación de varias capas, que la mezcla para las capas sea aplicada individualmente sobre el soporte y entonces sea laminada en su totalidad, para alcanzar una mejor adherencia entre las capas. Mediante ello pueden penetrarse las capas al menos parcialmente, por ejemplo en un espesor de 1 - 20  $\mu\text{m}$ .

La exigencia mecánica del aglutinante, por ejemplo de partículas de plástico, por el proceso de laminado conduce al entrecruzamiento del polvo mediante la formación de canales de aglutinante, por ejemplo fibrillas de PTFE. El logro de este estado es importante de modo particular, para garantizar una porosidad o estabilidad mecánica adecuadas del electrodo. El carácter hidrófobo puede ser ajustado mediante el respectivo contenido de polímero o mediante las propiedades físicas del polvo de catalizador. Para una aplicación de dos (o varias capas) se ha probado como adecuado un contenido de aglutinante en la segunda mezcla de 10-30 % en peso, preferiblemente 10-20 % en peso, referido a la segunda mezcla, y una fracción de aglutinante en la primera mezcla de 0-10 % en peso, preferiblemente 0,1-10 % en peso, más preferiblemente 1-10 % en peso, aun más preferiblemente 1-7 % en peso, todavía más preferiblemente 3-7 % en peso. En la aplicación de sólo una mezcla se ha probado como adecuado de modo particular, un contenido de aglutinante, por ejemplo PTFE, de 3-30 % en peso, preferiblemente 3-20 % en peso, más preferiblemente 3-10 % en peso, todavía más preferiblemente 3-7 % en peso de aglutinante, referido a la primera mezcla.

- 30 El grado de la formación de fibrillas del aglutinante, por ejemplo PTFE, (parámetro  $\zeta$  de estructura) tiene correlación directa con la tasa aplicada de cizallamiento, puesto que el aglutinante, por ejemplo un polímero, con el laminado se comporta como fluido que se adelgaza con el cizallamiento (pseudoplástico). Después de la extrusión, por la formación de fibrillas la capa obtenida exhibe un carácter elástico. Este cambio de estructura es irreversible, de modo que éste efecto no se refuerza más por laminado adicional subsiguiente, sino que la capa se deteriora por el comportamiento elástico por efecto adicional de fuerzas de cizallamiento. Una formación particular de fibrillas puede conducir de manera desventajosa a un laminado conjunto lateral de los electrodos, de modo que deberían evitarse contenidos muy elevados de aglutinante.

- 40 Para un laminado en seco se prefiere que el contenido de agua en el laminado corresponda por ejemplo máximo a la humedad del ambiente. Por ejemplo, el contenido de agua y solventes en el laminado es inferior a 5 % en peso, preferiblemente inferior a 1 % en peso, y por ejemplo también 0 % en peso.

De acuerdo con determinadas formas de realización el soporte que contiene cobre es una red de cobre con una amplitud  $w$  de malla de  $0,3 \text{ mm} < w < 2,0 \text{ mm}$ , preferiblemente  $0,5 \text{ mm} < w < 1,4 \text{ mm}$  y un diámetro  $x$  de alambre de  $0,05 \text{ mm} < x < 0,5 \text{ mm}$ , preferiblemente  $0,1 \text{ mm} \leq x \leq 0,25 \text{ mm}$ . Mediante un laminado en una red, por ejemplo una red de cobre, pueden omitirse por así decirlo los espacios intermedios en la red, por ejemplo red de cobre, a través de la capa que está allí (por ejemplo altamente conductora) y se hace posible un contacto completo en 3D de los electrodos. Mediante ello se hacen posibles elevados contenidos de óxido.

De acuerdo con determinadas formas de realización, la fabricación del electrodo de acuerdo con la invención de difusión de gas se basa además en la exclusión de materiales de relleno, por ejemplo conductores, a base de o de tipo carbón y/o negro de carbono. Como reemplazo del carbón sirve para ello el catalizador en sí mismo o cobre dendrítico (por ejemplo formado por activación del catalizador) o mezclas de ambos.

De acuerdo con determinadas formas de realización, además el método de acuerdo con la invención es manejado sin sustancias con actividad de superficie/tensioactivos o espesantes y aditivos (como mejoradores de fluidez), que fueron identificados como venenos para el catalizador.

- De acuerdo con determinadas formas de realización, la altura y del lecho de la primera mezcla sobre el soporte para la aplicación está en el intervalo de  $0,3 \text{ mm} < y < 2,0 \text{ mm}$ , preferiblemente  $0,5 \text{ mm} \leq y \leq 1,0 \text{ mm}$ . Para varias capas, cada capa puede tener una altura y correspondiente de lecho, en la que las alturas del lecho de todas las capas sin embargo preferiblemente no totaliza más de  $2,0 \text{ mm}$ , preferiblemente no más de  $1,5 \text{ mm}$ , más preferiblemente no más de  $1 \text{ mm}$ .
- De acuerdo con determinadas formas de realización, el ancho de abertura en el laminado  $H_0$  es la altura del soporte + 40% a 50% de la altura  $H_f$  de lecho total de las mezclas de las diferentes capas, por ejemplo la altura y de lecho de la primera mezcla, cuando se usa sólo ésta.
- De acuerdo con determinadas formas de realización, el laminado ocurre a través de una calandria.
- De acuerdo con determinadas formas de realización, el contenido de cobre en la mezcla es por lo menos 40 % atómico, preferiblemente por lo menos 50 % atómico, más preferiblemente por lo menos 60 % atómico de cobre, referido a la mezcla.
- De acuerdo con determinadas formas de realización se añade a la mezcla además por lo menos un óxido metálico, que exhibe un potencial de reducción más bajo que el de la generación de etileno, preferiblemente  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ;
- y/o se añade a la mezcla además por lo menos una fase intermetálica rica en cobre, preferiblemente por lo menos una fase rica en Cu elegida de entre los sistemas binarios Cu-Al, Cu-Zr, Cu-Y, Cu-Hf, CuCe, Cu-Mg y/o los sistemas ternarios Cu-Y-Al, Cu-Hf-Al, Cu-Zr-Al, Cu-Al-Mg, Cu-Al-Ce con contenidos de Cu > 60 % atómico;
- y/o se añade a la mezcla por lo menos un metal para la formación de una fase metálica rica en cobre, preferiblemente Al, Zr, Y, Hf, Ce, Mg, o por lo menos dos metales para la formación de fases ternarias, preferiblemente Y-Al, Hf-Al, Zr-Al, Al-Mg, Al-Ce, de modo que el contenido de Cu > 60 % atómico;
- y/o se añade a la mezcla perowskita que contiene cobre y/o perowskita defectuosa y/o  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_{3,930}\text{Cl}_{0,053}$  y/o  $(\text{La},\text{Sr})_2\text{CuO}_4$ , preferiblemente  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}\text{X}_\sigma$ ,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_{3,930}\text{Cl}_{0,053}$ ,  $(\text{La},\text{Sr})_2\text{CuO}_4$ .
- La adición del metal para la formación de una fase metálica rica en cobre, preferiblemente Al, Zr, Y, Hf, Ce, Mg, o por lo menos dos metales para la formación de fases ternarias, preferiblemente Y-Al, Hf-Al, Zr-Al, Al-Mg, Al-Ce, de modo que el contenido de Cu > 60 % atómico, puede ocurrir por ejemplo de modo que para la fabricación del electrodo de difusión de gas, por ejemplo mediante fundido conjunto y oxidación térmica, se forman fases intermetálicas, que entonces pueden ser reducidas de manera selectiva, por ejemplo por vía electroquímica. Un fundido conjunto así en la mezcla ocurre con ello sin embargo, antes de añadir el aglutinante. En un caso así, resulta por consiguiente una secuencia, en la que primero se añade el metal y se funde con cobre, antes de añadir a la mezcla el aglutinante y dado el caso otras sustancias.
- De acuerdo con determinadas formas de realización, con ello puede ocurrir el procedimiento de acuerdo con la invención mediante un proceso de calandrado, como se muestra esquemáticamente en la figura 2. Para ello se laminan las partículas 6 de catalizador y las partículas 7 de aglutinante, por ejemplo partículas de PTFE, con ayuda de la calandria 11 sobre el soporte 8, aquí en forma de una red de cobre.
- De acuerdo con determinadas formas de realización, el laminado o calandrado es ejecutado a un número de revoluciones de laminado entre 0,3 a 3 rpm, preferiblemente 0,5-2 rpm. De acuerdo con determinadas formas de realización, la tasa de flujo o velocidad Q de avance (del GDE en longitud por tiempo, por ejemplo en el calandrado) está en el intervalo de 0,04 a 0,4 m/min, preferiblemente 0,07 a 0,3m/min.
- Para ajustar más la porosidad de los electrodos, de acuerdo con determinadas formas de realización, pueden añadirse agregados de polvo de Cu con un diámetro de partícula de 50 a 600  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 100 a 450  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente 100 a 200  $\mu\text{m}$ , en particular en la segunda mezcla para aplicación de varias capas. De acuerdo con determinadas formas de realización, el diámetro de partícula de estos agregados es 1/3-1/10 del espesor de capa total de la capa. En lugar de Cu, el agregado puede ser también un material inerte como un óxido metálico. Mediante ello puede alcanzarse una formación mejorada de poros o canales.
- Un procedimiento para la fabricación de un electrodo de difusión de gas puede ocurrir por consiguiente por ejemplo como sigue:
- Para la fabricación del GDE puede usarse un procedimiento de calandrado en seco, en el cual se fabrica una mezcla de un polímero que fluye en frío (preferiblemente PTFE) y el respectivo polvo de catalizador calcinado previamente, que comprende Cu y dado el caso un promotor, en un dispositivo de mezcla intensa o a escala de laboratorio con un molino de cuchillos (IKA). El procedimiento de mezcla puede seguir por ejemplo la siguiente forma de operar, aunque no está limitado a ella: 30seg de molienda/mezcla y 15 seg de pausa para en total 6 min,

en lo cual éstos datos se refieren por ejemplo al molino de cuchillos con carga total de 50g. El polvo mezclado alcanza, después del procedimiento de mezcla, una consistencia ligeramente pegajosa, en lo cual aquí ocurre por ejemplo un deshilachado del aglutinante, por ejemplo PTFE. Dependiendo de la cantidad de polvo o polímero elegido o longitud de cadena, puede variar también la duración de mezcla, hasta que se alcanza este estado.

5 La mezcla obtenida de polvo es a continuación espolvoreada o tamizada sobre una red de cobre con una amplitud de malla de >0,5 mm y <1,0 mm y un diámetro de alambre de 0,1-0,25 mm en un espesor de lecho de 1 mm. Después de ello, la mezcla de polvo aplicada es rectificada por ejemplo con una rasqueta. Este procedimiento puede ser repetido varias veces, hasta que se obtiene una capa uniforme. De modo alternativo puede granularse la mezcla en polvo durante o a continuación del procedimiento de mezcla, para obtener un material que tiene la capacidad de ser llenado, por ejemplo con un diámetro de aglomerado de 0,05 a 0,2 mm.

10 Con ello el polvo no se desliza a través de la red, puede sellarse el lado posterior de la red de Cu con una lámina, que no está más limitada. La capa preparada previamente es comprimida con ayuda de un dispositivo de laminado de dos rodillos (calandria). El proceso de laminado se caracteriza en sí mismo porque antes del laminado se forma un reservorio de material. El número de revoluciones del rodillo está entre 0,5-2 rpm y la amplitud de abertura fue ajustada a la altura del soporte + 40% a 50% de la altura  $H_f$  de lecho del polvo, o corresponde casi al espesor de la red +0,1-0,2mm.

Adicionalmente, las calandrias pueden ser calentadas. Se prefieren temperaturas en el intervalo de 20 - 200 °C, preferiblemente entre 20 - 50°C.

20 El catalizador en sí mismo puede ser procesado antes de la aplicación en el estado calcinado, por ejemplo también como precursor de óxido de metal, o ya en el estado reducido. Son posibles mezclas de ambas formas. Esto es válido también para el caso de las fases o aleaciones intermetálicas descritas, de modo que éstas así mismo pueden ser usadas en la forma de óxido o en el estado metálico. Además, no se excluye calcinar los electrodos calandrados después de ello, por ejemplo por 5 a 15 min a 300-360°C.

25 Para el electrodo de acuerdo con la invención de difusión de gas es ventajoso, en particular en el caso de electrodos de catalizador de cobre selectivos a los hidrocarburos, para el mejor contacto de materiales en nanoescala, con simultánea preservación de una elevada porosidad, aplicar una capa base de cobre-PTFE como segunda capa. La capa base puede estar caracterizada por una muy elevada conductividad, por ejemplo 7 mOhm/cm o más y exhibe preferiblemente una elevada porosidad, por ejemplo de 50-70%, y un carácter hidrófobo. El contenido de aglutinante, por ejemplo PTFE, puede ser elegido entre 3- 30 % en peso, por ejemplo 10-30 % en peso. La capa intermedia de cobre como segunda capa puede ser catalíticamente activa en sí misma en el intervalo la zona de traslapamiento para la capa de catalizador como primera capa, y sirve en particular para la mejor unión eléctrica de superficie del electrocatalizador y, debido a la elevada porosidad, puede mejorar la disponibilidad de CO<sub>2</sub>. Con ayuda de este método puede reducirse la cantidad necesaria de catalizador, en un factor de 20-30. La mezcla correspondiente de electrocatalizador/aglutinante (por ejemplo PTFE) puede ser tamizada y calandrada en una primera etapa sobre el lado lateral del distribuidor de corriente. Además, también es posible aplicar la variante descrita de 2 capas, como capa doble. El aglutinante usado, en particular PTFE, debería ser tratado previamente de acuerdo con determinadas formas de realización, con anterioridad en un molino de cuchillos, para lograr una formación de fibras. Como polvos adecuados de PTFE se han establecido de modo particular por ejemplo Dyneon® TF 9205 y Dyneon® TF 1750. Para promover este efecto pueden mezclarse sustancias duras abrasivas en el intervalo entre 0-50 % en peso. Son adecuados por ejemplo los siguientes materiales: SiC, B<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corindón noble), SiO<sub>2</sub> (ruptura de vidrio), preferiblemente en un grano de 50-150 µm. La fabricación del electrodo de difusión de gas con barrera de difusión a base de aglutinante (por ejemplo PTFE) se basa en varias capas, que no debe ser consideradas aisladas una de otra, sino que exhiben preferiblemente en las zonas de interfaz una zona de traslapamiento tan amplia como sea posible, por ejemplo de 1-20 µm.

45 El método de construcción de dos capas involucra además la posibilidad de renunciar a materiales de aglutinante dentro de la capa de catalizador como primera capa, mediante lo cual puede alcanzarse una mejor conductividad eléctrica. Así mismo se dejan procesar partículas de polvo muy dúctiles o quebradizas. Esto no es posible en una construcción de una capa. Para catalizadores mecánicamente sensibles puede renunciarse a la etapa de proceso del molino de cuchillos, mediante lo cual el catalizador permanece inmodificado, puesto que puede evitarse un esfuerzo mecánico por el procedimiento de mezcla.

50 Dado el caso puede ejecutarse una activación electroquímica posterior de los electrodos obtenidos de acuerdo con determinadas formas de realización, por ejemplo mediante activación química o electroquímica, y no está limitada de modo particular. Puede conducirse un procedimiento de activación electroquímica, para que cationes de la sal conductora del electrolito (por ejemplo KHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> NaHCO<sub>3</sub>, KBr, NaBr) penetren en los canales hidrófobos de GDE y con ello se creen zonas hidrofílicas. Este efecto es de modo particular ventajoso y no fue descrito hasta ahora en la literatura.



De acuerdo con todavía otro aspecto, la presente invención se refiere a una celda de electrólisis que comprende un electrodo de acuerdo con la invención de difusión de gas, en la que este es usado preferiblemente como cátodo. De acuerdo con determinadas formas de realización, los electrodos de acuerdo con la invención de difusión de gas pueden ser operados especialmente en equipos de electrólisis en placas.

5 Los otros componentes de la celda de electrólisis como por ejemplo los ánodos, dado el caso una o varias membranas, tubería(s) de alimentación y tubería(s) de descarga, las fuentes de tensión, etc., así como otros dispositivos opcionales como dispositivos de enfriamiento o calentamiento, no están limitados de modo particular de acuerdo con la invención, como tampoco los anolitos y/o catolitos, que son usados en una celda de electrólisis así, en la que para la reducción de dióxido de carbono, la celda de electrólisis de acuerdo con determinadas formas de  
10 realización es usada sobre el lado del cátodo.

Del mismo modo, en el marco de la invención, el diseño del espacio del ánodo y del espacio del cátodo, no está limitado de modo particular.

En las figuras 4 a 6 se representan ejemplos de diseños para una construcción ejemplar de una celda típica de electrólisis, así como de posibles espacios de ánodo y cátodo.

15 Una reducción electroquímica de por ejemplo CO<sub>2</sub> tiene lugar en una celda de electrólisis, la cual consiste usualmente en un ánodo y un espacio de cátodo. En las siguientes figuras 4 a 6 se representan ejemplos de un arreglo posible de celdas. Para cada uno de estos arreglos de celda puede usarse un electrodo de acuerdo con la invención de difusión de gas, por ejemplo como cátodo.

A modo de ejemplo, el espacio II de cátodo en la figura 4 está diseñado de modo que un catolito es suministrado desde abajo y entonces abandona hacia arriba el espacio II de cátodo. De modo alternativo, el catolito puede ser suministrado también desde arriba, como por ejemplo para electrodos de película descendente. En el ánodo A, que está unido de modo eléctrico con el cátodo K mediante una fuente de corriente, para suministrar la tensión para la electrólisis, tiene lugar en el espacio I de ánodos la oxidación de una sustancia, que es suministrada desde abajo por ejemplo con un anolito, y el anolito con el producto de oxidación abandona entonces el espacio de ánodos. En la construcción de 3 cámaras mostrada en la figura 4 puede además proveerse un gas de reacción como por ejemplo dióxido de carbono a través del electrodo de difusión de gas en el espacio II de cátodo, para la reducción. Aunque no representadas, sin embargo son imaginables también formas de realización con ánodos porosos. En la figura 4 los espacios I y II están separados por una membrana M. Contrario a ello, en la construcción PEM (membrana de intercambio de protones o iones) de la figura 5, el electrodo K de difusión de gas y un ánodo A poroso están directamente sobre la membrana M, con lo cual el espacio I de ánodo está separado del espacio II de  
20 cátodo. La construcción en la figura 6 corresponde a una forma mixta de la construcción de la figura 4 y la construcción de la figura 5, en la cual sobre el lado del catolito se suministra una construcción con el electrodo de difusión de gas, como se representa en la figura 4, mientras en el lado del anolito se suministra una construcción como en la figura 5. Evidentemente son imaginables también formas mixtas u otros diseños de los espacios de electrodo representados a modo de ejemplo. Además son imaginables formas de realización sin membrana. De acuerdo con determinadas formas de realización, el electrolito del lado del cátodo y el electrolito del lado del ánodo pueden con ello ser idénticos, y puede manejarse la celda de electrólisis/unidad de electrólisis, sin membrana. Sin embargo, no se excluye que en tales formas de realización la celda de electrólisis exhiba una membrana, aunque esto está asociado con coste adicional respecto a la membrana como también a la tensión aplicada. El catolito y  
25 anolito pueden ser opcionalmente mezclados de nuevo también fuera de la celda de electrólisis.

Las figuras 4 a 6 son representaciones esquemáticas. Las celdas de electrólisis de las figuras 4 a 6 pueden ser unidas también para variantes mixtas. Por ejemplo, el espacio de los ánodos puede ser conducido como semicelda PEM, como en la figura 5, mientras el espacio de los cátodos consiste en una semicelda, que incluye un cierto volumen de electrolito entre membrana y electrodo, como se representa en la figura 4. De acuerdo con determinadas formas de realización, la separación entre los electrodos y la membrana es muy pequeña o es 0, cuando la membrana es porosa e incluye un suministro del electrolito. La membrana puede ser ejecutada también en varias capas, de modo que se hace posible el suministro separado de anolito o catolito. Se alcanzan efectos separados para electrolitos acuosos por ejemplo mediante el carácter hidrófobo de capas intermedias. A pesar de ello puede garantizarse la conductividad, cuando se integran grupos conductores en tales capas separadas. La membrana puede ser una membrana que conduce iones, o un separador, que causa sólo una separación mecánica y es permeable a cationes y aniones.  
30

Mediante el uso del electrodo de acuerdo con la invención de difusión de gas es posible construir un electrodo de tres fases. Por ejemplo puede conducirse un gas desde atrás al lado frontal del electrodo eléctricamente activo, para ejecutar allí una reacción eléctrica-química. De acuerdo con determinadas formas de realización, el electrodo de difusión de gas puede tener también sólo flujo desde atrás, es decir un gas como CO<sub>2</sub> es dirigido al lado posterior del electrodo de difusión de gas en relación con los electrolitos, en las que entonces el gas puede penetrar a través de los poros del electrodo de difusión de gas y el producto puede ser descargado por detrás.  
35

Preferiblemente, en el flujo desde atrás, el flujo de gas es inverso al flujo del electrolito, con ello puede evacuarse líquido que eventualmente sea empujado transversalmente. También aquí es ventajosa una abertura entre el electrodo de difusión de gas y la membrana, como reservorio de electrolito.

5 Mediante la porosidad suficiente del electrodo de difusión de gas son posibles también dos modos de operación: una variante (a) de celda hace posible un flujo transversal activo directo del GDE con un gas como CO<sub>2</sub>. Los productos que surgen son eliminados mediante la salida de catolito de la celda de electrólisis y separados de los electrolitos líquidos en un separador subsiguiente de fases. Es desventaja de este método la elevada carga mecánica del GDE así como una presión parcial o completa del electrolito hacia afuera, desde los poros. Así mismo, ha probado ser desventajosa la elevada aparición de gas en el espacio del electrolito así como un reemplazo de los electrolitos. Para la forma de operación se requiere además un elevado exceso de CO<sub>2</sub>. Para esta forma de operación son adecuados de acuerdo con determinadas formas de realización sólo electrodos de difusión de gas con una porosidad >70% y una elevada estabilidad mecánica. La segunda variante de celda describe una forma de operación, en la cual el CO<sub>2</sub> fluye en la zona posterior del GDE por una presión de gas ajustada. Para ello, la presión de gas debería ser elegida de modo que ésta sea igual a la presión hidrostática del electrolito en la celda, de modo que ningún electrolito atraviese. Una ventaja esencial de la variante de celda es un mayor rendimiento del gas de reacción usado, por ejemplo CO<sub>2</sub>, contrario a la variante de flujo transversal.

Para impedir además un paso de electrolito por el electrodo de difusión de gas, puede aplicarse una lámina, por ejemplo una red, sobre el lado del electrodo de difusión de gas, por consiguiente sobre el soporte, evitado por los electrolitos, para impedir la incorporación de los electrolitos al gas. Para ello puede proveerse de modo adecuado la lámina, y es por ejemplo hidrófoba.

En determinadas formas de realización, la celda de electrólisis exhibe una membrana que separa el espacio del cátodo y el espacio del ánodo de la celda de electrólisis, para impedir una mezcla de los electrolitos. Para ello, la membrana no está limitada de modo particular, en tanto separe el espacio del cátodo y el espacio del ánodo. En particular impide esencialmente una incorporación de los gases que surgen en el cátodo y/o el ánodo, en el espacio del ánodo o cátodo. Una membrana preferida es una membrana de intercambio iónico, por ejemplo a base de polímero. Un material preferido de una membrana de intercambio iónico es un polímero de tetrafluoretileno sulfonado como Nafion®, por ejemplo Nafion® 115. Aparte de las membranas de polímero pueden encontrar aplicación también membranas cerámicas, por ejemplo las mencionadas en el documento EP 1685892 A1 y/o polímeros cargados con óxido de circonio, por ejemplo polisulfonas.

30 Así mismo, el material del ánodo no está limitado de modo particular y depende en primera línea de la reacción deseada. Ejemplos de materiales de ánodos comprenden platino o aleaciones de platino, paladio o aleaciones de paladio y carbono vidrioso. Otros materiales de ánodos son también óxidos conductores como TiO<sub>2</sub> dotado o no dotado, óxido de estaño e indio (ITO), óxido de zinc dotado con flúor (FTO), óxido de zinc dotado con aluminio (AZO), óxido de iridio, etc. Dado el caso estos compuestos con actividad catalítica pueden también ser aplicados de manera superficial sólo en tecnología de película delgada, por ejemplo sobre un soporte de titanio.

Las celdas de electrólisis de las figuras 4 a 6 pueden ser combinadas también hasta dar variantes mixtas. Por ejemplo el espacio del ánodo puede ser operado como semicelda de membrana de intercambio de protones (*proton exchange membrane*, PEM), mientras el espacio del cátodo consiste en una semicelda que incluye un cierto volumen de electrolito entre la membrana y el electrodo. En el caso ideal, la separación entre electrodo y la membrana es muy pequeño o 0, cuando la membrana es porosa y comprende un suministro del electrolito. La membrana puede ser también operada en varias capas, de modo que se hace posible el suministro separado de anolito o catolito. Se alcanzan efectos separados para electrolitos acuosos por ejemplo mediante el carácter hidrófobo de las capas intermedias. A pesar de ello puede garantizarse la conductividad, cuando están integrados grupos conductores en tales capas de separación. La membrana puede ser una membrana conductora de iones, o un separador, que causa sólo una separación mecánica.

Para la distribución de un gas de reacción, por ejemplo CO<sub>2</sub>, detrás de un electrodo de acuerdo con la invención de difusión de gas, por consiguiente en el lado el soporte, pueden suministrarse diferentes cámaras de distribución de gases, de las cuales se representan dos ejemplos en las figuras 7 y 8. Estas pueden ser suministradas para elevar más el tiempo de residencia de un gas de reacción como CO<sub>2</sub> y el rendimiento asociado con él. Los distribuidores de gas pueden, en particular para un electrodo de difusión de gas de flujo posterior, contribuir a un intercambio fortalecido de sustancias sobre la totalidad de la superficie del electrodo.

Otros aspectos de la presente invención se refieren a una instalación de electrólisis, que comprende un electrodo de acuerdo con la invención o una celda de electrólisis de acuerdo con la invención, así como el uso del electrodo de acuerdo con la invención de difusión de gas en una celda de electrólisis o una instalación de electrólisis.

55 Los otros componentes de la instalación de electrólisis no están limitados adicionalmente y pueden ser provistos de manera adecuada.

5 Las formas de realización, modificaciones y perfeccionamientos anteriores se dejan combinar, en tanto sea útil, de cualquier manera mutua. Otras modificaciones, perfeccionamientos y formas de implementación posibles de la invención no comprenden tampoco combinaciones mencionadas explícitamente, respecto a los ejemplos de realización de rasgos de la invención descritos previamente o a continuación. En particular el experto agrega también aspectos individuales como mejoramientos o complementos a la respectiva forma básica de la presente invención.

En virtud de algunas formas de realización ejemplares, a continuación se representa la invención, las cuales sin embargo no limitan ésta.

### Ejemplos

10 La totalidad de los experimentos como también los ejemplos comparativos y ejemplos fueron ejecutados a temperatura ambiente de aproximadamente 20°C - 25°C, en tanto no se indique de otro modo.

Así mismo, tampoco varió la presión en los ejemplos comparativos y ejemplos, sino que se dejaron a presión ambiente (aproximadamente 1,013 bar).

Los otros datos detallados están indicados en los respectivos ejemplos comparativos o ejemplos.

### 15 Ejemplos comparativos (experimento negativo)

#### Ejemplo 1 comparativo

En el ejemplo 1 comparativo se fabricó un electrodo de difusión de gas en varias capas, de acuerdo con los datos de R. Cook (J. Electrochem. Soc. 1990, 137, 2).

La fabricación de la capa hidrófoba de transporte de gas ocurrió de acuerdo con esta publicación:

20 Se dispersaron 2,5 g de Vulkan XC 72 y 2,8g de Teflon 30B (Dupont) en 25 ml de agua y se aplicaron sobre una red continua de cobre (100 mesh). La capa aplicada fue secada al aire y comprimida a 344 bar por 2 min. Con este procedimiento se produjeron todas las tres capas. Después de ello ocurrió la compresión de tres otras capas que contienen catalizador con la siguiente relación de mezcla: 2,5g de Vulkan XC 72, 2,61g de  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 0,83g de Teflon 30B, dispersa en 25ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Después de la aplicación de cada capa se secó al aire y después de ello se comprimió con 69 bar. El GDE listo fue activado a 324°C en una mezcla de gas  $\text{H}_2$  10% en volumen/Ar por 3-4h y por último se comprimió una vez más con 69 bar por 30seg.

Resultado: Sobre una superficie de 3,3 cm<sup>2</sup> no se obtuvo ningún GDE con estabilidad mecánica. El procedimiento de secado condujo a la "ruptura de lodo" indeseada de la capa.

30 Para la caracterización electroquímica, se usó un ajuste experimental, que corresponde esencialmente al de la instalación de electrólisis descrita anteriormente de la figura 6, con celdas de flujo transversal para la electrólisis.

35 En las celdas de flujo se usó como cátodo el respectivo electrodo de difusión de gas (GDE) con una superficie activa de 3,3cm<sup>2</sup>, la tasa de suministro de gas de dióxido de carbono en el lado de los cátodos fue de 50 mL/min, y el flujo de electrolito en ambos lados fue 130 ml/min. El ánodo era óxido de iridio sobre un soporte de titanio con una superficie activa de 10 cm<sup>2</sup>. El catolito era una solución 1M de  $\text{KHCO}_3$  con  $\text{KHCO}_3$  en una concentración de 1M, y el anolito era  $\text{KHCO}_3$  1M, en cada caso en agua desionizada (18 M $\Omega$ ), en cada caso en una cantidad de 100 mL, y la temperatura fue de 25°C. Aparte de ello se ensayó también  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.5M como catolito y KOH 2.5M como anolito.

Para la caracterización electroquímica del GDE no se pudo detectar etileno, sino exclusivamente hidrógeno, aparte de pequeñas cantidades de CO.

#### Ejemplo 2 comparativo

40 En otro experimento se cambió el agente de dispersión agua, por etilenglicol, en el que el ejemplo 2 comparativo corresponde de otro modo al ejemplo 1 comparativo, cuando no se indique de otro modo. Mediante el uso del agente de dispersión con mayor punto de ebullición se impidió la formación de grietas, aunque a su vez no pudo establecerse una selectividad para etileno.

Para ello se usó el siguiente método:

45 Se mezclaron intensamente 1,440 g de Vulkan XC 72 (49,5 % en peso, 3,2 mg/ cm<sup>2</sup>) con 15 ml de etilenglicol con un aparato de dispersión, en un periodo de 1h. Después se añadieron 2,44 g de una suspensión de PTFE (Teflon 30B, 50,41 % en peso, 3,25 mg/cm<sup>2</sup>), bajo agitación. Se añadió la mezcla sobre una red de cobre, que correspondía a la usada en ejemplo 1 comparativo, con una rasqueta con un espesor de 100  $\mu\text{m}$  y se secó durante por lo menos

24h al aire. Entonces se aplicaron las tres otras capas que contenían catalizador como en el ejemplo 1 comparativo. A continuación se eliminó el solvente en la cámara de secado a 270°C con una rampa de 10K/min y 1h a la misma temperatura. A continuación se aplicó una capa que corresponde a la primera capa (espesor 100 µm) y nuevamente se eliminó el solvente como anteriormente y se dejó por 24h al aire. Los electrodos fueron a continuación calcinados en el horno a 350°C con una rampa de 10K/min y a la misma temperatura por 2h y se comprimieron a 5 bar y 160°C por 2 min.

### Ejemplos 3.1 - 3.5 comparativos

En el ejemplo 3.1 comparativo como sustrato se usó una tela de carbono obtenible comercialmente para electrodos de difusión de gas (Elat® LT1400W, NuVant) en forma de una capa microporosa.

10 Sobre esta capa de difusión de gas se aplicó una dispersión de Nafion® D521 como electrocatalizador, que fue preparada como sigue.

15 Se disolvieron 0,87 g de  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en aproximadamente 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Además se mezclaron 1,36 g de Vulkan XC 72 con 15 ml etilenglicol y se añadió el  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  disuelto y se dispersó por 1h. A continuación se agregaron 1,5 g de la suspensión de Nafion® D521 y se agitó con la barra de vidrio. A continuación se aplicó la mezcla sobre la capa hidrófoba de difusión de gas, se secó al aire y a continuación en la cámara de secado por 2h a 120°C. A continuación se calcinó en el horno a 250°C con una elevación de 10K/min en una atmósfera de  $\text{H}_2$  al 10% en volumen en argón, en lo cual se continuó la calcinación por un total de 240 min a la misma temperatura.

A continuación se caracterizó el electrodo así obtenido, respecto a sus propiedades electroquímicas con un diseño experimental que correspondía, excepto por el GDE, al del ejemplo 1 comparativo.

20 Para ello, se preparó el catalizador de cobre mediante reducción de  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Para la caracterización electroquímica se alcanzaron los resultados representados en la Fig. 9, en los cuales se muestra la eficiencia de Faraday en función de la densidad de corriente. Se tiene como resultado una eficiencia de Faraday de 10% para etileno, en la que sin embargo esta no es estable en el largo plazo.

25 De modo correspondiente al ejemplo 3.1 comparativo, se alcanzaron los resultados mostrados en la tabla 3 por variación del soporte (red de Cu con una amplitud de malla de 0,25 y un diámetro de alambre de 0,14 mm) y de la mezcla aplicada. En el ejemplo 3.2 comparativo se usó además PTFE en lugar de Nafion®.

Tabla 3: Datos de cantidades y resultados en ejemplos 3.2 - 3.5 comparativos

Soporte	Carbono del aglutinante [% en peso]	Nafion® [% en peso]	Precursor del catalizador	Cantidad de catalizador [ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ]	Catalizador [% en peso]	E. de F. máx. $\text{C}_2\text{H}_4$ [%]
Red de Cu d=0.14	44,5	8,94 (PTFE)	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	8,7	46,56	0,8% [ $500\text{mA}/\text{cm}^2$ ]
Red de Cu d=0.14	44,2	16,8	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	14,2	39	1,6% [ $400\text{mA}/\text{cm}^2$ ]
Elat® LT1400W	44,2	23,3	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	14,2	39	3,8% [ $400\text{mA}/\text{cm}^2$ ]
Elat® LT1400W	44	17,4	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	17,2	38,6	0,2% [ $600\text{mA}/\text{cm}^2$ ]

### Ejemplos 4.1 - 4.4 comparativos

30 Se fabricó un electrodo de difusión de gas de varias capas, como en el ejemplo 3.1 comparativo, en lo cual como catalizador se usó un catalizador de  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2$ , que fue obtenido a partir de  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$ . En los ejemplos 4.2 y 4.4 comparativos se redujo además el GDE antes de la medición, 4.3 se refiere a un electrodo activado por vía electroquímica y 4.4 se refiere a un electrodo activado con hidrógeno. Las cantidades usadas en los ejemplos 4.1 - 4.4 comparativos y resultados obtenidos son mostrados en la tabla 4, en la que para el ejemplo 4.3 comparativo se muestran los resultados además en las figuras 10 y 11. En la ilustración 10 se muestra para ello una serie de corriente, y en la ilustración 11 una medición a corriente constante.

Tabla 4: Datos de cantidades y resultados en ejemplos 4.1 - 4.4 comparativos

Soporte	Carbono en el aglutinante [% en peso]	Nafion® [% en peso]	Precursor del catalizador	Cantidad de catalizador [mg/cm <sup>2</sup> ]	Catalizador [% en peso]	E. de F. máx. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> [%]
Elat® LT1400W	29,5	1,8	CuO/ZrO <sub>2</sub>	68,7	35,5	0,5% [300mA/cm <sup>2</sup> ]
Elat® LT1400W	29,5	1,8	CuO/ZrO <sub>2</sub>	68,7	35,5	0,2% [400mA/cm <sup>2</sup> ]
Elat® LT1400W	-	2,4	CuO/ZrO <sub>2</sub>	97,6	35,5	7,3% [300mA/cm <sup>2</sup> ]
Elat® LT1400W	-	2,4	CuO/ZrO <sub>2</sub>	97,6	35,5	3,3% [300mA/cm <sup>2</sup> ]

Para el uso de Cu/ZrO<sub>2</sub> como catalizador se obtuvo un espectro de producto estable, durante un tiempo de electrólisis de 150 min.

- 5 En general, los GDE a base de carbón en ejemplos 1 a 4 comparativos mostraron elevadas eficiencias de Faraday para hidrógeno. De ello se dedujo que el carbono en forma de negro de carbono conductor o carbones activados es menos adecuado para la fabricación de electrodos de difusión de gas con selectividad frente al etileno.

#### Ejemplo 5 comparativo

- 10 Por ello, a continuación se fabricó un GDE a base de una dispersión acuosa de PTFE con polvo de cobre puro con un tamaño de grano < 45µm, siguiendo al instructivo de Chemical Engineering and Processing 52 (2012) 125- 131. Por este método se renunció básicamente al uso de carbono en forma de negro de carbono o carbones activados.

Como material se usó el siguiente:

Suspensión de PTFE: TF5035R, 58 % en peso (Dyneon<sup>MR</sup>),

Tensioactivo: Triton-100 (Fluka Chemie AG)

- 15 Espesante: Hidroxietilmetilcelulosa (WalocelMKX 70000 PP 01, Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG).

Como carga se preparó una solución como sigue, que contenía 97 % en peso de Cu y 3 % en peso de PTFE:

150 g de solución espesante (1 % en peso de metilcelulosa en H<sub>2</sub>O),

Se dispersaron 90,0 g de polvo de Cu, 53,7 g de H<sub>2</sub>O y 1,5 g de tensioactivo con un equipo de dispersión Ultra-Turrax T25 a 13500 rpm por 5 min (después de 1 min de dispersión, pausa de 2 min).

- 20 Después de ello se incorporaron agitando con una barra de vidrio 4,8 g de suspensión de PTFE y se aplicó a 100°C la suspensión obtenida sobre una red de red de cobre, como se usó en el ejemplo 3.2 comparativo.

- Se fabricó otro GDE a base de 0,5 % en peso de PTFE de acuerdo con el mismo procedimiento. Los electrodos de difusión de gas fabricados exhibieron muy malas capacidades de humectación así como malas porosidades en el caso de la fracción de 0,5% de PTFE, como fue en determinado por vía óptica y por microscopía. Además, se estableció que los GDEs contenían fracciones considerables del tensioactivo usado, que en un experimento de control fue identificado como veneno para el catalizador. El correspondiente veneno Triton X 100 ((p-tert-octilfenoxi) polietoxietanol) de catalizador, a temperaturas > 340°C no pudo tampoco ser liberado de residuos, como pudo ser constatado por microscopía de retícula de electrones.

- 30 Con los electrodos fabricados de acuerdo con este procedimiento, se obtuvo exclusivamente hidrógeno. Los experimentos enfatizan de manera inequívoca que el uso de tensioactivo es desventajoso para la formación de etileno. El método condujo así mismo a porosidades no uniformes y en el caso del 3 % en peso de PTFE condujo a una capacidad de humectación muy mala.

**Ejemplo 1 de referencia**

Fabricación de un catalizador de óxido metálico mixto mediante coprecipitación:

**Ejemplo de instructivo para Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

5 Mediante una coprecipitación se preparó un correspondiente precursor de hidrotalcita de la composición Cu<sub>0,6</sub>Al<sub>0,4</sub>(OH)<sub>2</sub> (CO<sub>3</sub>)<sub>0,4</sub>·mH<sub>2</sub>O (contenido de agua desconocido para la hidrotalcita recientemente precipitada). Ocurre la adición simultánea de una solución (A) de metal 0,41M de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (0.246mol) y Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (0.164M) y una solución (B) de hidróxido-carbonato de NaOH 0,3M (12g), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,045M (4,32g), de modo que el valor de pH estuvo entre pH 8 y 8,5.

10 Se eligió la tasa de adición de la solución de sal metálica, de 120 ml/h. Ocurrió una maduración de Oswalt por 30min. Después de ello se separó por filtración el sólido y se lavó hasta reacción neutra. Después de ello se secó el precursor a 80°C por 12h, se pulverizó y se calcinó. La etapa de calcinación ocurre en un horno de tubo con una rampa de temperatura de β=2K/min a 300°C y 4h a la misma temperatura en una atmósfera de argón-oxígeno: O<sub>2</sub> 20% en volumen/ Ar con una tasa de flujo de 200 sscm. Se tamizó el precursor preparado antes del uso.

**Ejemplos: fabricación de GDEs a base de polvo****15 Ejemplo 6 comparativo**

Se preparó un polvo de catalizador mediante coprecipitación de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O y ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O de acuerdo con el ejemplo 1 de referencia con las respectivas cantidades de sustancias (mol). Se mezcla el polvo de catalizador calcinado previamente (peso de 45g; tamaño de partícula <75 μm mediante análisis por criba) a escala de laboratorio con un molino de cuchillos (IKA) (a escala industrial por ejemplo con un dispositivo de mezcla intensa) con partículas de PTFE (peso 5g; Dyneon® TF 1750; tamaño de partícula (d<sub>50</sub>) = 8 μm conforme al fabricante). El procedimiento de mezcla sigue la siguiente forma de operar: 30seg de molienda/mezcla y 15seg de pausa para un total de 6 min. Estos datos se refieren al molino de cuchillos con 50g de carga total. Después del procedimiento de mezcla, el polvo mezclado alcanza una consistencia ligeramente pegajosa. Dependiendo de la cantidad de polvo o polímero elegido o longitud de cadenas, puede variar también la duración de mezcla, hasta que se alcanza este estado. A continuación la mezcla de polvo obtenida es espolvoreada o tamizada sobre una red de cobre con un ancho de malla de >0,5 mm y <1,0 mm y un diámetro de alambre de 0,1-0,25 mm en un espesor de lecho de 1 mm.

Con ello el polvo no se desliza a través de la red, puede sellarse el lado posterior de la red de Cu con una lámina, que no está limitada más. La capa preparada es compactada con ayuda de un dispositivo de laminado de dos rodillos (calandria). El proceso de laminado se caracteriza en sí mismo porque delante de los rodillos se forma un reservorio de material. El número de revoluciones de los rodillos está entre 0,5-2 rpm y el ancho de abertura fue ajustado a la altura del soporte + 40% a 50% de la altura H<sub>f</sub> de lecho el polvo, o corresponde casi al espesor de la red +0,1-0,2mm de aproximación.

El electrodo de difusión de gas obtenido es activado en un baño de electrólisis en una solución 1M de KHCO<sub>3</sub> por 6h a una densidad de corriente de 15mA/cm<sup>2</sup>.

**35 Ejemplo 7 comparativo**

Se mezcla polvo dendrítico de Cu (45g; tamaño de partícula <45 μm, determinado mediante cribado con correspondiente ancho de malla (45μm)) con 5g de PTFE en un molino de cuchillos IKA de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 6 comparativo y se procesa bajo las mismas condiciones hasta dar un GDE. El GDE descrito entregó después de la activación una eficiencia de Faraday de 16% a 170mA/cm<sup>2</sup>, que permaneció constante durante el tiempo de medición de aproximadamente 90 min.

**Ejemplo 8 comparativo**

45 Se calcina Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub> en un horno de tubo con una rampa de temperatura de β=2K/min hasta T=600°C y 4h a la misma temperatura en una atmósfera de argón-oxígeno (% O<sub>2</sub> 20% en volumen/ Ar con una tasa de flujo de 200 sscm). El precursor de óxido preparado es molido por 3 min antes del uso, en un molino de esferas planetarias (Pulverisette) y cribado a continuación (tamaño de partícula <75μm). Se mezclan 45g del catalizador obtenido con 5g de PTFE en un molino de cuchillos IKA de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 6 comparativo y se procesa bajo las mismas condiciones hasta dar un GDE.

Los GDEs de los ejemplos 6 a 8 comparativos pueden ser usados en una celda de electrólisis, como se describió anteriormente o a continuación, por ejemplo como cátodo, con el cual puede reducirse el CO<sub>2</sub>.

**50 Ejemplo 1**

## Fabricación de un electrodo de 2 capas

- Se mezclaron polvo de cobre con un diámetro de partícula de 100-200  $\mu\text{m}$  y PTFE TF 1750 Dyneon por 6 min en un molino de cuchillos IKA A10 (15seg de molienda, 30 seg de pausa). La capa de polvo fue entonces tamizada sobre un modelo de 0.5 mm de espesor y alineada para formar una capa base. A continuación ocurrió una extrusión con una calandria de 2 rodillos con una separación de rodillos de 0.5 mm. Sobre ella ocurrió un tamizaje de una capa de catalizador, por ejemplo en cada caso de manera análoga a los ejemplos 6 a 8 comparativos, sobre un marco de 0.2 mm, así como una nueva extrusión con una calandria de 2 rodillos con una separación de rodillos de 0.35 mm. Se tuvo como resultado una capa base altamente porosa con una porosidad > 70%, buena estabilidad mecánica y muy buena conductividad con 5 mOhm/cm. Pudieron usarse catalizadores con 40 % en peso de fracción de Cu.
- Preferiblemente los catalizadores exhibían una pureza que estaba por encima de los materiales obtenibles comercialmente o estándares de calidad, como también en el ejemplo. Esto pudo ser comprobado por medio de XPS (de superficie sensible). Tampoco los mapas REM/EDX de análisis indicaron así mismo en ningún caso contaminantes de la capa base hidrófoba.
- Se mostró además que un contenido de cobre >70% es ventajoso para hacer posible una baja resistencia eléctrica del catalizador. La influencia del contenido de aglutinante (PTFE) respecto al óxido del soporte es claramente más baja respecto a la influencia de la conductividad.

**Ejemplo de construcción de una celda típica de electrólisis:**

- La reducción electroquímica del  $\text{CO}_2$  tiene lugar en una celda de electrólisis, que usualmente consiste en un espacio de ánodo y uno de cátodo. En las figuras 4 a 6 se representan ejemplos de un arreglo posible de celda. Para cada uno de estos arreglos de celda es aplicable la idea presentada continuación.

- Las celdas de electrólisis de las figuras 4 a 6 pueden ser unidas también hasta dar variantes mixtas. Por ejemplo el espacio del ánodo puede ser operado como semicelda de membrana de intercambio de protones (*proton exchange membrane*, PEM), mientras el espacio del cátodo consiste en una semicelda, que contiene un cierto volumen de electrolito entre la membrana y el electrodo. En el caso ideal, la separación entre el electrodo y la membrana es muy pequeño o 0, cuando la membrana es porosa y comprende un suministro del electrolito. La membrana puede ser también de varias capas, de modo que se hace posible el suministro separado de anolito o catolito. Se alcanzan efectos de separación para electrolitos acuosos por ejemplo mediante el carácter hidrófobo de capas intermedias. A pesar de ello puede garantizarse la conductividad, cuando se integran grupos conductores en tales capas de separación. La membrana puede ser una membrana conductora de iones, o un separador, que causa sólo una separación mecánica.

- La presente invención suministra la posibilidad de fabricar electrodos de difusión de gas estables en su forma, selectivos al etileno, a base de polvo de catalizador. Esta técnica representa la base para la producción de electrodos a gran escala, que pueden alcanzar densidades de corriente  $>170\text{mA}/\text{cm}^2$  dependiendo de la forma de operación. Todos los métodos conocidos hasta ahora para la fabricación de electrodos de Cu selectivos al etileno no son adecuados para un aumento de escala o no tienen forma estable. En contraste, los electrodos de acuerdo con la invención de difusión de gas pueden ser obtenidos mediante ajuste adecuado de un proceso de laminado, en particular un proceso de calandrado.

- De acuerdo con la invención, pueden obtenerse catalizadores de Cu con alta conductividad eléctrica, en particular estabilizados con óxido metálico, con nanoestructuras de Cu, que hacen posible intercambio de oxidación entre  $\text{Cu(I)}/\text{Cu(0)}$ .

- De acuerdo con determinadas formas de realización, la fabricación de los electrodos de acuerdo con la invención de difusión de gas se basa además en la exclusión de material de relleno conductor a base de carbones o negros de carbono. Como reemplazo del carbón sirve al respecto el catalizador en sí mismo o cobre dendrítico o mezclas de los dos. Además, el método de acuerdo con la invención, de acuerdo con determinadas formas de realización es manejado sin sustancias con actividad de superficie/tensioactivos o espesantes y aditivos (como mejoradores de flujo), que fueron identificados como venenos del catalizador.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo de difusión de gas, que comprende  
un soporte que preferiblemente contiene cobre, preferiblemente en forma de una estructura plana, y  
una primera capa que comprende al menos cobre y opcionalmente por lo menos un aglutinante, en el que la  
5 primera capa comprende poros y/o canales hidrofílicos e hidrófobos, que comprende además una segunda capa  
que contiene cobre y por lo menos un aglutinante, en el que la segunda capa se encuentra sobre el soporte y la  
primera capa sobre la segunda capa, en el que el contenido de aglutinante en la primera capa es inferior al de la  
segunda capa, en el que la segunda capa exhibe 3 - 30 % en peso de aglutinante, preferiblemente 10 - 30 % en  
10 peso de aglutinante, más preferiblemente 10 - 20 % en peso de aglutinante, referido a la segunda capa, y la primera  
capa exhibe 0 - 10 % en peso de aglutinante, más preferiblemente 0,1 - 10 % en peso de aglutinante, aun más  
preferiblemente 1 - 10 % en peso de aglutinante, de modo particular preferiblemente 1 - 7 % en peso de aglutinante,  
en particular preferiblemente 3 - 7 % en peso de aglutinante, referido a la primera capa.
2. Electrodo de difusión de gas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la primera capa no comprende  
materiales de relleno a base de carbones y/o negros de carbono.
- 15 3. Electrodo de difusión de gas de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la primera capa no contiene  
sustancias con actividad de superficie.
4. Electrodo de difusión de gas de acuerdo con una de las reivindicaciones previas, en el que la primera capa  
comprende por lo menos 40 % atómico, preferiblemente por lo menos 50 % atómico, más preferiblemente por lo  
menos 60 % atómico de cobre, referido a la capa.
- 20 5. Electrodo de difusión de gas de acuerdo con una de las reivindicaciones previas, en el que el soporte que  
contiene cobre es una red de cobre.
6. Electrodo de difusión de gas de acuerdo con una de las reivindicaciones previas, en el que la primera capa  
contiene por lo menos un óxido metálico, que es elegido de entre  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $ZnO_2$ , y  $MgO$ ; y/o en el  
que la primera capa contiene por lo menos una fase intermetálica rica en cobre, preferiblemente por lo menos una  
25 fase rica en Cu que es elegida de entre el grupo de los sistemas binarios Cu-Al, Cu-Zr, Cu-Y, Cu-Hf, CuCe, Cu-Mg y  
los sistemas ternarios Cu-Y-Al, Cu-Hf-Al, Cu-Zr-Al, Cu-Al-Mg, Cu-Al-Ce con contenidos de Cu > 60 % atómico; y/o  
en el que la primera capa contiene perovskita que contiene cobre y/o perovskita defectuosa y/o contiene  
 $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_{3,930}Cl_{0,053}$  y/o  $(La,Sr)_2CuO_4$ , preferiblemente  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , en el que  $0 \leq \delta \leq 1$ ,  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ,  
 $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_{3,930}Cl_{0,053}$ , y/o  $(La, Sr)_2CuO_4$ .
- 30 7. Electrodo de difusión de gas de acuerdo con una de las reivindicaciones previas, en el que la segunda capa  
penetra parcialmente la primera capa.
8. Procedimiento para la fabricación de un electrodo de difusión de gas, que comprende
  - fabricación de una primera mezcla que comprende al menos cobre y opcionalmente por lo menos un aglutinante,
  - fabricación de una segunda mezcla que comprende al menos cobre y por lo menos un aglutinante,
  - 35 - aplicación de la segunda mezcla que comprende al menos cobre y por lo menos un aglutinante sobre un soporte  
que preferiblemente contiene cobre, preferiblemente en forma de una estructura plana,
  - aplicación de la primera mezcla que comprende al menos cobre y opcionalmente por lo menos un aglutinante  
sobre la segunda mezcla,
  - aplicación adicional de otras mezclas sobre la primera mezcla, y
  - 40 - laminado en seco de la segunda y primera mezcla y dado el caso otras mezclas, sobre el vehículo para formar una  
segunda y una primera capa y dado el caso otras capas,
en el que la fracción de aglutinante en la segunda mezcla es de 3 - 30 % en peso de aglutinante, preferiblemente 10  
- 30 % en peso, más preferiblemente 10 - 20 % en peso, referida a la segunda mezcla,  
y en el que la fracción de aglutinante en la primera mezcla es de 0 - 10 % en peso, preferiblemente 0,1 - 10 % en  
45 peso, más preferiblemente 1 - 10 % en peso, aún más preferiblemente 1 - 7 % en peso, todavía más  
preferiblemente 3 - 7 % en peso, referido a la primera mezcla, en el que el contenido de aglutinante en la primera  
mezcla es inferior al de la segunda mezcla.



9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el soporte que contiene cobre es una red de cobre con un ancho  $w$  de malla de  $0,3 \text{ mm} < w < 2,0 \text{ mm}$ , preferiblemente  $0,5 \text{ mm} < w < 1,0 \text{ mm}$  y un diámetro  $x$  de alambre de  $0,05 \text{ mm} < x < 0,5 \text{ mm}$ , preferiblemente  $0,1 \text{ mm} \leq x \leq 0,25 \text{ mm}$ .
- 5 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 y 9, en el que la altura  $y$  del lecho de la primera mezcla sobre el vehículo en la aplicación, está en el intervalo de  $0,3 \text{ mm} < y < 2,0 \text{ mm}$ , preferiblemente  $0,5 \text{ mm} \leq y \leq 1,0 \text{ mm}$ .
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones referidas previamente al procedimiento, en el que el ancho de abertura en el laminado  $H_0$  es la altura del vehículo + 40% a 50% de la altura  $H_f$  total del lecho de la primera mezcla y dado el caso otras mezclas.
- 10 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones referidas previamente al procedimiento, en el que el laminado ocurre a través de una calandria.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones referidas previamente al procedimiento, en el que el contenido de cobre en la primera mezcla es por lo menos 40 % atómico, preferiblemente por lo menos 50 % atómico, más preferiblemente por lo menos 60 % atómico de cobre, referido a la mezcla.
- 15 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones referidas previamente al procedimiento, en el que a la primera mezcla se añade además por lo menos un óxido metálico, que exhibe un potencial de reducción menor al de la generación de etileno, preferiblemente  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ;
- y/o en el que a la primera mezcla se añade además por lo menos una fase intermetálica rica en cobre, preferiblemente por lo menos una fase rica en Cu elegida de entre los sistemas binarios Cu-Al, Cu-Zr, Cu-Y, Cu-Hf, CuCe, Cu-Mg y/o los sistemas ternarios Cu-Y-Al, Cu-Hf-Al, Cu-Zr-Al, Cu-Al-Mg, Cu-Al-Ce con contenidos de Cu > 60 % atómico;
- 20 y/o en el que a la primera mezcla se añade por lo menos un metal para la formación de una fase metálica rica en cobre, preferiblemente Al, Zr, Y, Hf, Ce, Mg, o por lo menos dos metales para la formación de fases ternarias, preferiblemente Y-Al, Hf-Al, Zr-Al, Al-Mg, Al-Ce, de modo que el contenido de Cu > 60 % atómico;
- 25 y/o en el que a la primera mezcla se añaden perowskitas que contienen cobre y/o perowskitas defectuosas y/o  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_{3,930}\text{Cl}_{0,053}$  y/o  $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ , preferiblemente  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , en la que  $0 \leq \delta \leq 1$ ,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_{3,930}\text{Cl}_{0,053}$ , y/o  $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ .
15. Celda de electrólisis, que comprende un electrodo de difusión de gas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 30

FIG 1



FIG 2

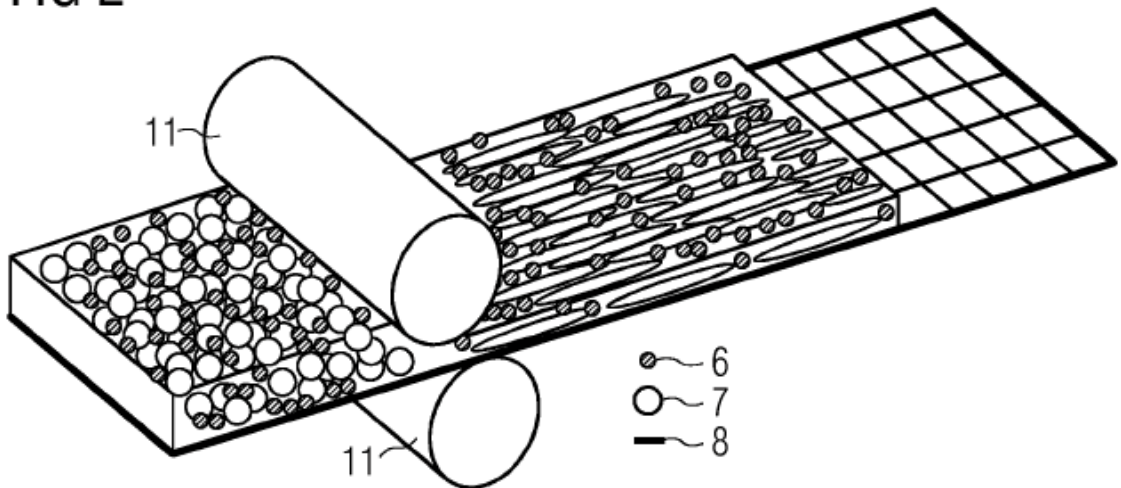


FIG 3

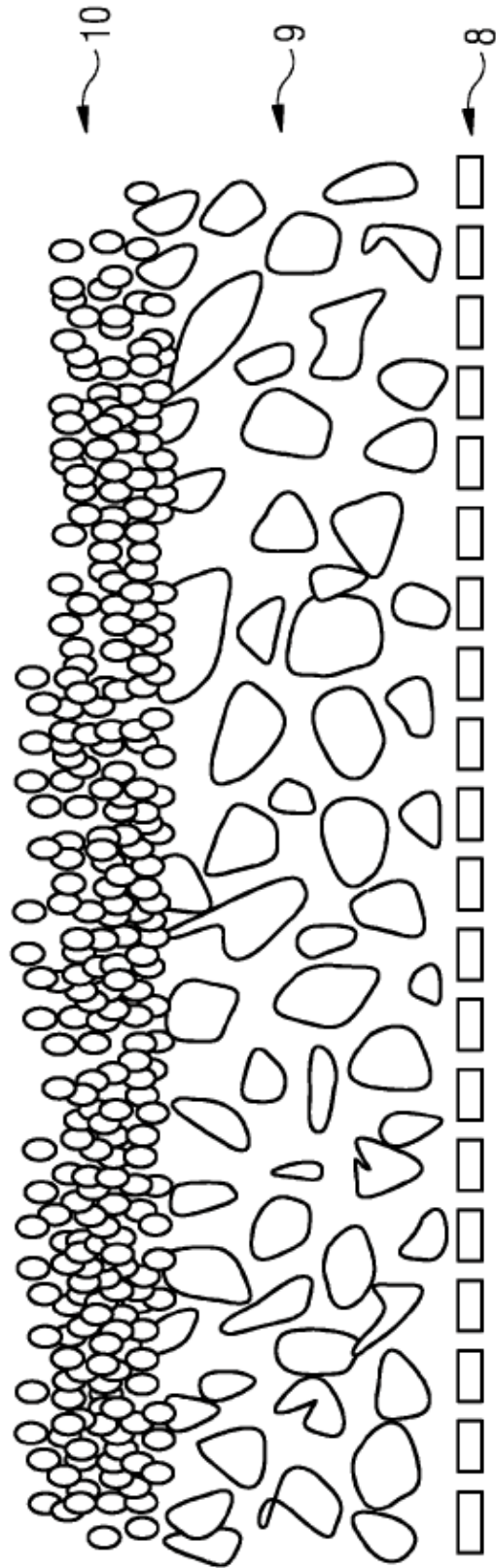


FIG 6

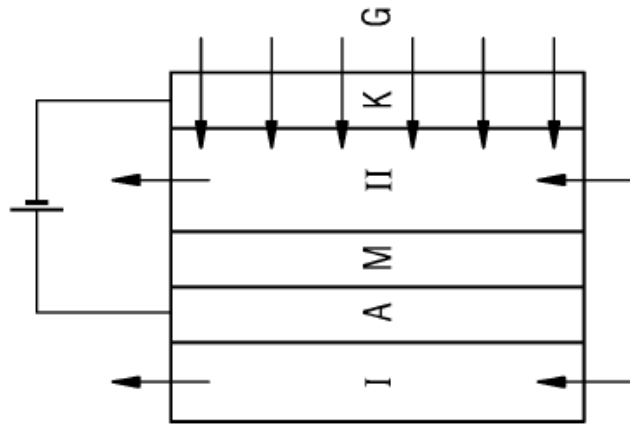


FIG 5

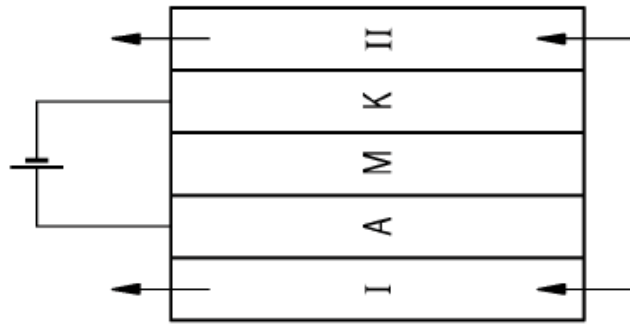


FIG 4

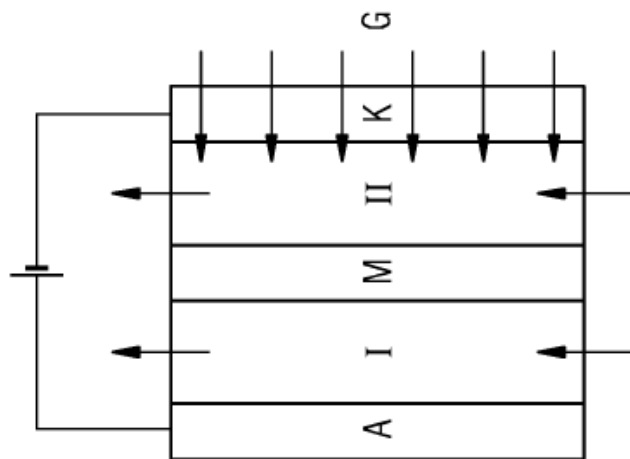


FIG 7

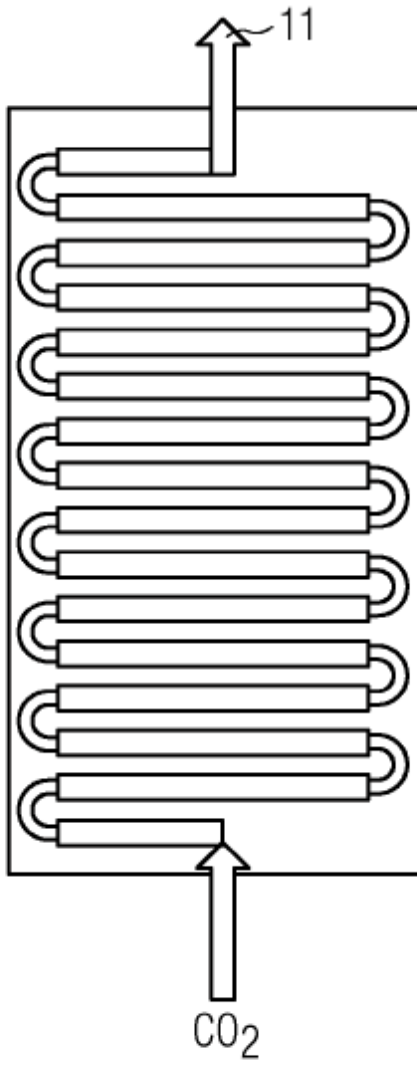


FIG 8

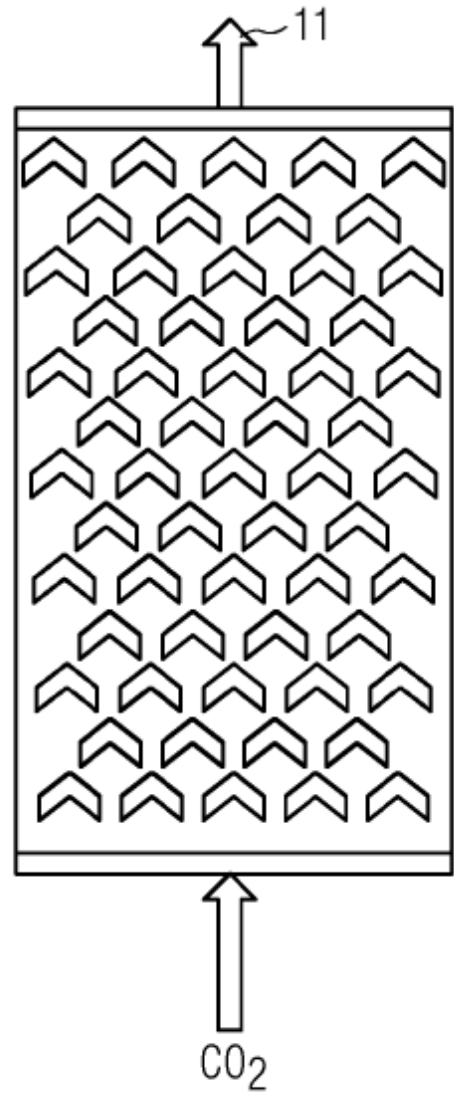


FIG 9

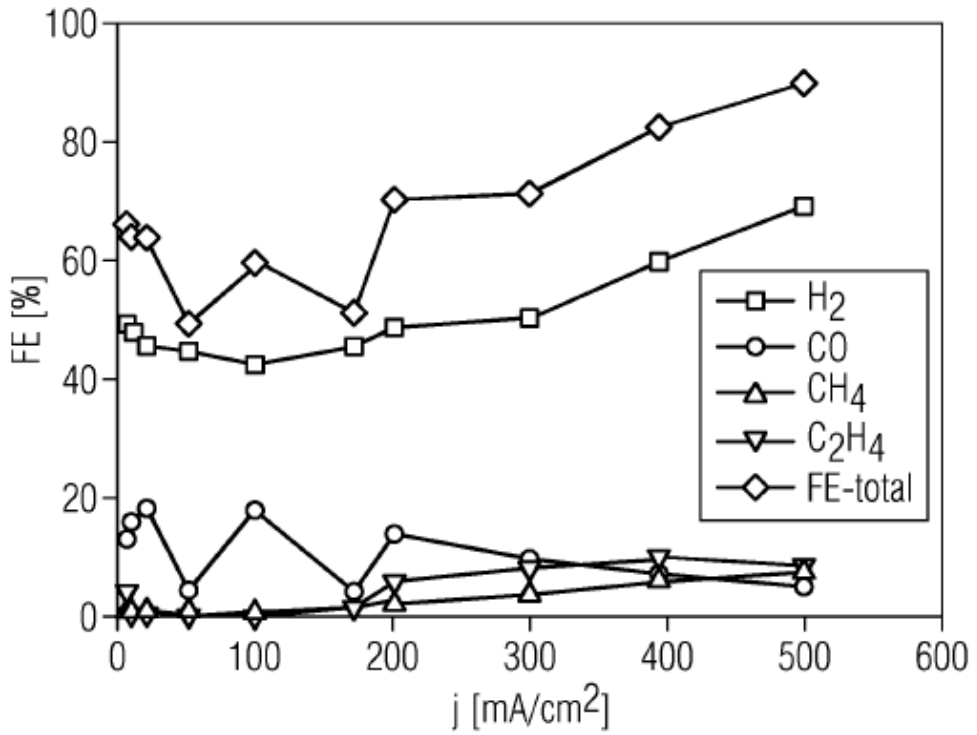


FIG 10

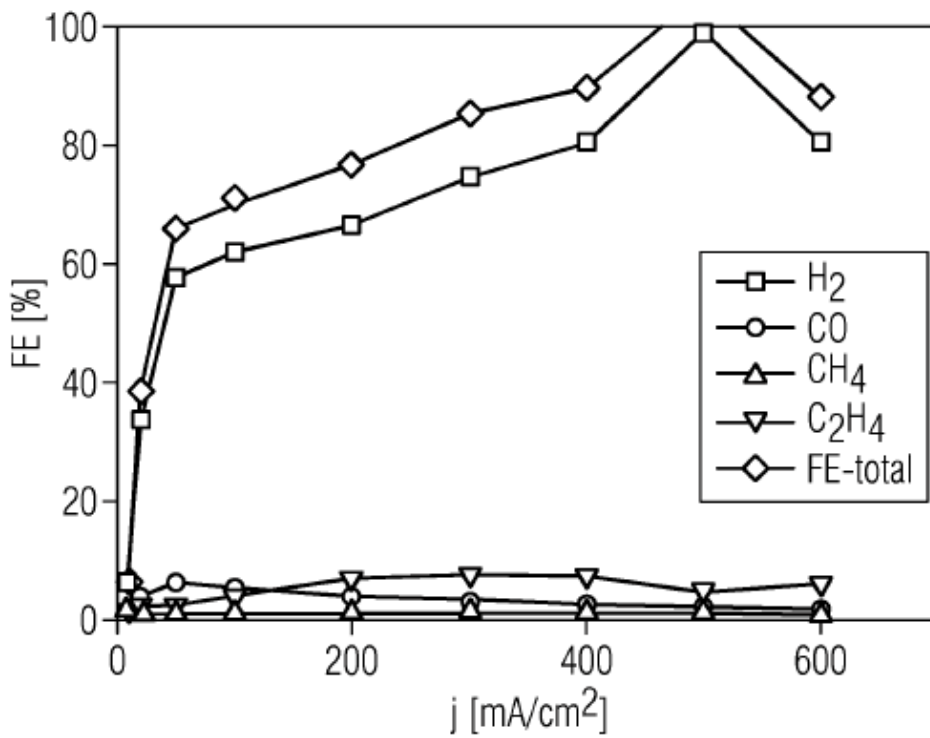


FIG 11

