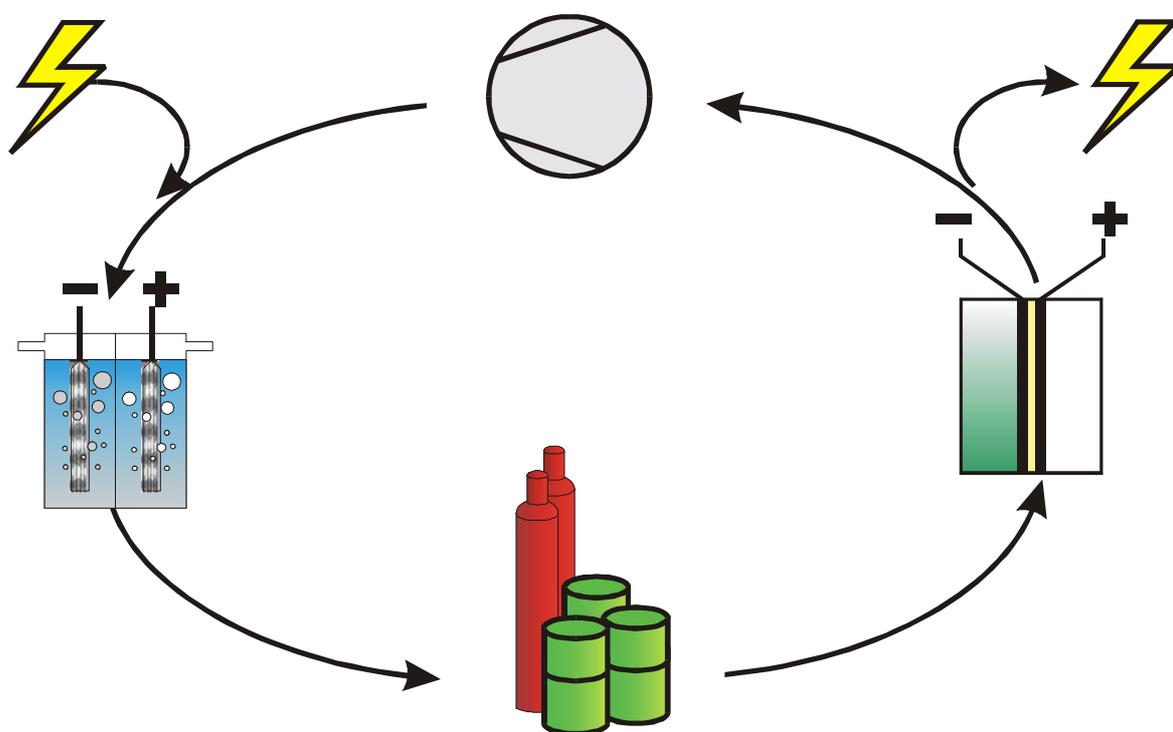


# ADSORPTION UND REDUKTION VON KOHLENDIOXID AN ÜBERGANGSMETALLEN



## DISSERTATION

an der Freien Universität Berlin,  
Fachbereich Chemie

eingereicht von

**PETER FRIEBE**

Berlin, September 1998

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Tributsch

2. Gutachter: Prof. Dr. J. K. Dohrmann

Tag der Disputation: 10. 12. 1998

# INHALTSVERZEICHNIS

---

<b>1</b>	<b>EINFÜHRUNG</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ZIELSETZUNG</b>	<b>4</b>
2.1	REAKTIONSWEG	4
2.2	ADSORPTION	5
2.3	QUANTIFIZIERUNG DER CO <sub>2</sub> -ADSORPTION	6
<b>3</b>	<b>PLANUNG DER ARBEIT</b>	<b>7</b>
3.1	AUSWAHL DER METALLE	7
3.2	AUSWAHL DER TECHNIKEN	8
<b>4</b>	<b>GRUNDLAGEN</b>	<b>10</b>
4.1	CHEMIE DES CO <sub>2</sub>	11
4.1.1	EIGENSCHAFTEN, VORKOMMEN UND ANWENDUNGEN	11
4.1.2	CO <sub>2</sub> IN WÄBRIGER LÖSUNG	12
4.2	ELEKTROCHEMISCHE GRUNDLAGEN	13
4.2.1	ADSORPTION AN DER ELEKTRODE	14
4.2.2	DIE STROMDURCHFLOSSENE ELEKTRODE	15
4.3	EINGESETZTE TECHNIKEN	15
4.3.1	CYCLOVOLTAMMETRIE	16
4.3.2	DIFFERENTIELLE ELEKTROCHEMISCHE MASSENSPEKTROSKOPIE (DEMS)	16
4.3.3	INFRAROT-SPEKTROSKOPIE	18
4.3.3.1	Lichtreflexion an Metallen	18
4.3.3.2	Die Oberflächenauswahlregel	19
4.3.3.3	Die Infrarotbanden von CO <sub>2</sub>	19
4.3.3.4	Meßtechniken	20
4.3.4	ELEKTROCHEMISCHE QUARZ-MIKROWAAGE	21
4.3.4.1	Kontakt des Schwingquarzes mit flüssigen Medien	22
4.3.5	DIE ELEKTROCHEMISCHE DRUCKMESSZELLE (EDMZ)	24
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLES</b>	<b>27</b>
5.1	TECHNIKEN UND DEREN GRUNDLAGEN	27
5.1.1	DIFFERENTIELLE ELEKTROCHEMISCHE MASSENSPEKTROSKOPIE (DEMS)	27
5.1.2	INFRAROTSPEKTROSKOPIE (FTIR)	29
5.1.3	ELEKTROCHEMISCHE QUARZ-MIKROWAAGE	30
5.1.4	ELEKTROCHEMISCHE DRUCKMEßZELLE (EDMZ)	32
5.2	ELEKTROCHEMIE	36
5.2.1	ELEKTRODENPRÄPARATION	36
5.2.2	ELEKTROLYT: PH-KORREKTUR	37

---

<b>6</b>	<b>RESULTATE UND DISKUSSION</b>	<b>39</b>
<b>6.1</b>	<b>I/U-KENNLINIEN</b>	<b>39</b>
6.1.1	PLATIN	40
6.1.2	RHENIUM	41
6.1.3	KUPFER	42
<b>6.2</b>	<b>DIFFERENTIELLE ELEKTROCHEMISCHE MASSENSPEKTROSKOPIE (DEMS)</b>	<b>44</b>
6.2.1	BEOBACHTUNG VON SORPTIONSPROZESSEN MIT DEMS	44
6.2.1.1	Sorption im Potentialsprung	44
6.2.1.2	Sorption in der Cyclovoltammetrie	49
6.2.1.3	Elektrochemische CO <sub>2</sub> -Adsorption an Aktivkohle-Elektroden	55
6.2.2	PRODUKTANALYSE MIT DEMS	56
6.2.3	ZUSAMMENFASSUNG DER DEMS-ERGEBNISSE	60
<b>6.3</b>	<b>DIE ELEKTROCHEMISCHE QUARZ-MIKROWAAGE (EQMB)</b>	<b>61</b>
6.3.1	PLATIN	62
6.3.1.1	Platin / Stickstoff	62
6.3.1.2	Platin / Kohlendioxid	64
6.3.2	RHENIUM	65
6.3.3	KUPFER	67
6.3.4	ZUSAMMENFASSUNG DER EQMB-ERGEBNISSE	69
6.3.4.1	Umrechnung der Schwingungsantwort in Massenänderung	69
6.3.4.2	Kritische Betrachtung der Ergebnisse	70
<b>6.4</b>	<b>FTIR-SPEKTROSKOPIE</b>	<b>71</b>
6.4.1	PLATIN	71
6.4.2	RHENIUM	77
6.4.3	KUPFER	77
6.4.4	ZUSAMMENFASSUNG DER FTIR-ERGEBNISSE	79
<b>6.5</b>	<b>DIE ELEKTROCHEMISCHE DRUCKMEßZELLE (EDMZ)</b>	<b>81</b>
6.5.1	CHARAKTERISIERUNG DER ZELLEIGENSCHAFTEN	81
6.5.2	QUANTIFIZIERUNG DER MEßSIGNALE	90
6.5.3	BESTIMMUNG DER ELEKTRODENFLÄCHE AUS DEM STROMVERHÄLTNIS	92
6.5.4	CO <sub>2</sub> -OBERFLÄCHENKONZENTRATION $\Gamma$ AN PLATIN, RHENIUM UND KUPFER	94
6.5.4.1	Platin	94
6.5.4.2	Rhenium	96
6.5.4.3	Kupfer	97
6.5.5	ERMITTLUNG DER MONOLAGENBEDECKUNG	99
6.5.5.1	Abschätzung des Platzbedarfs	99
6.5.5.2	Berechnung der CO <sub>2</sub> -Bedeckung in Monolagen	101
6.5.6	REVERSIBILITÄT DER CO <sub>2</sub> -ADSORPTION AN AKTIVKOHLE	102
6.5.7	ZUSAMMENFASSUNG DER EDMZ-ERGEBNISSE	104

---

<b>6.6</b>	<b>VERGLEICH DER ERGEBNISSE DER ANGEWENDETEN TECHNIKEN</b>	<b>106</b>
6.6.1	VERGLEICH DER EINSATZPOTENTIALE	106
6.6.2	VERGLEICH DER QUANTITATIVEN ERGEBNISSE VON EQMB UND EDMZ	108
6.6.3	VERGLEICH ZWISCHEN ADSORBATMENGE UND ÜBERGEGANGENER LADUNG	110
<b>6.7</b>	<b>BEEINFLUSSUNG DES ONSET-POTENTIALS DER CO<sub>2</sub>-REDUKTIONSPRODUKTE</b>	<b>112</b>
6.7.1	KOMBINATION VON KUPFER MIT ANDEREN ÜBERGANGSMETALLEN	112
6.7.2	VERBESSERUNG DER KATALYSE DURCH COADSORPTION VON CO <sub>2</sub>	113
6.7.3	ELEMENTARANALYSE DER ELEKTRODE	117
6.7.4	THERMODYNAMISCHE UND MECHANISTISCHE BETRACHTUNGEN	121
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>125</b>
<b>8</b>	<b>AUSSICHTEN</b>	<b>127</b>
<b>9</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>128</b>

---

---

# KURZFASSUNG

---

Die elektrochemische Adsorption und Reduktion von Kohlendioxid wurde an den Metallen Platin, Rhenium und Kupfer untersucht.

Im Hinblick auf einen geschlossenen Kohlenstoff-Energiekreislauf wurde der Reversibilität der Adsorption und der Reduktionskatalyse besondere Beachtung geschenkt.

Die eingesetzten Techniken DEMS (Differenzielle Elektrochemische Massenspektroskopie), EQMB (Elektrochemische Quarz-Mikrowaage), FTIR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie zeigten im wesentlichen übereinstimmend eine potentialabhängige Unterteilung der CO<sub>2</sub>-Metall-Wechselwirkung in Physisorption und Chemisorption.

Mit Doppelpotentialsprüngen an DEMS konnte ein Reversibilitätskoeffizient der CO<sub>2</sub>-Adsorption eingeführt werden. Es zeigte sich an Rhenium ein sehr hohe Reversibilität. Platin zeigte eine deutlich weniger reversible Wechselwirkung mit CO<sub>2</sub>. Die Adsorption an Kupfer war kaum reversibel. In Vergleichsuntersuchungen erwies sich Aktivkohle als interessantes Substrat für eine reversible elektrochemische CO<sub>2</sub>-Adsorption.

Die FTIR-Spektroskopie zeigte bei kathodischer Polarisierung an allen untersuchten Metallen eine Absorptionsbande um 1350 - 1400 cm<sup>-1</sup>. Diese wurde adsorbiertem Kohlendioxid zugeordnet, das unter Verlust der linearen Konfiguration an die Elektrode anlagert.

EQMB-Messungen ergaben eine maximale Bedeckung von 6,8 (Platin), 5,4 (Rhenium) bzw. 7,0 (Kupfer) nmol/cm<sup>2</sup> CO<sub>2</sub>. Unter Berücksichtigung des Platzbedarfs von CO<sub>2</sub> ergaben sich Bedeckungen von 8,5, 6,8 bzw. 8,8 Monolagen. An Kupfer konnte mit Hilfe dieser Technik die geflossenen Ladungen mit der Adsorbatmenge verglichen werden. Es wurde ein Anhaltswert von 1 übergegangenem Elektron pro adsorbiertem Molekül CO<sub>2</sub> beobachtet.

Zur besseren Quantifizierung wurde eine neue Technik, die Elektrochemische Druckmeßzelle (EDMZ) entwickelt, konstruiert und eingeführt. Mit ihr gelang es, CO<sub>2</sub>-Bedeckungs/Potential-Diagramme für Platin, Rhenium und Kupfer aufzunehmen und miteinander zu vergleichen. Es ergaben sich Bedeckungen von 8,0 (Platin), 8,8 (Rhenium) und 11,0 Monolagen (Kupfer).

EDMZ lieferte den wichtigen Beweis, daß sich über die Adsorption auch Druckunterschiede aufbauen lassen können.

Durch eine gleichzeitige elektrochemische Deposition von Kupfer und Kohlendioxid konnte die CO<sub>2</sub>-Reduktionskatalyse drastisch verbessert werden. Das Onsetpotential für die Ethenproduktion wurde um 500 mV in positive Richtung verschoben. Dieser selektive anodische Shift des Einsatzpotentials von -1,6 V NHE auf etwa -1,1 V NHE entspricht einer Verbesserung um fast 40 % bezogen auf das theoretische Redoxpotential. EDX-Untersuchungen ergaben, daß das an Kupfer adsorbierte CO<sub>2</sub> teilreduziert als Kohlenstoff in der Probe vorlag. Der inhomogen in der Kupfermatrix verteilte Kohlenstoff ist offensichtlich für die verbesserte Katalyse mitverantwortlich.

---

## ABSTRACT

---

The electrochemical adsorption and reduction of carbon dioxide on platinum, rhenium and copper was examined.

Special emphasis was laid on the reversibility of the adsorption and on the reduction catalysis.

The applied techniques DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectroscopy), EQMB (Electrochemical Quartz Microbalance), FTIR spectroscopy and cyclic voltammetry showed in general agreement a potential-dependent distinction of the CO<sub>2</sub>/metal interaction into physisorption and chemisorption.

Using double potential steps on DEMS, a reversibility coefficient was introduced showing a very high reversibility of the CO<sub>2</sub> adsorption on rhenium, which was remarkably lower on platinum. The CO<sub>2</sub> adsorption on copper was almost irreversible.

In comparative measurements active carbon proved to be an interesting substrate for a highly reversible electrochemical adsorption of carbon dioxide.

FTIR spectroscopy revealed absorption peaks at 1350 – 1400 cm<sup>-1</sup> on all investigated metals during cathodic polarization. These bands were assigned to CO<sub>2</sub> which adsorbs on the metal losing its linear configuration.

EQMB measurements produced a maximum CO<sub>2</sub> coverage of 6.8 (platinum), 5.4 (rhenium) and 7.0 (copper) nmol/cm<sup>2</sup>. With respect to the space required for each molecule, these values were converted to 8.5, 6.8 and 7.0 monolayers of carbon dioxide. Using this technique, the flown charge on copper could be compared with the amount of adsorbed CO<sub>2</sub>. This comparison gave an approximate maximum value of one transferred electron per CO<sub>2</sub> molecule.

In order to achieve a more reliable quantification, a new method, the Electrochemical Pressure-Monitoring Cell (EDMZ) was developed, constructed and tested. With this technique, CO<sub>2</sub>-coverage/potential diagrams of platinum, rhenium and copper could be recorded and compared with each other. They showed a maximum CO<sub>2</sub> coverage of 8.0, 8.8 and 11 monolayers, respectively.

In addition, EDMZ proved that pressure gradients can be generated and controlled by the adsorption and desorption of CO<sub>2</sub>.

With a simultaneous electrochemical deposition of copper and carbon dioxide, the reduction catalysis of CO<sub>2</sub> to ethene could be improved drastically. The onset potential for the ethene production was shifted in anodic direction by 500 mV. This selective potential shift from -1.6 to -1.1 V NHE corresponds to an improvement of almost 40 % with respect to the thermodynamic redox potential.

EDX investigations showed that the in situ-deposited CO<sub>2</sub> is partially reduced to carbon and is dispersed inhomogeneously on the electrode. Apparently, carbon domains in the copper matrix are responsible for an improved CO<sub>2</sub> reduction catalysis.