
2 ZIELSETZUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Beitrag zur Entwicklung eines geschlossenen Kohlenstoff-Energiekreislaufs zu liefern. Wie oben bereits angeführt wurde, ist der Reduktionsvorgang noch wesentlich weniger bekannt als die Verbrennung.

Während die thermische Reduktion von Kohlendioxid schon früh erforscht wurde, kam es erst in den 70er Jahren vermehrt zu systematischen Untersuchungen der elektrochemischen Reduktion von CO_2 . Mitte der 80er Jahre erhielt die Entwicklung neuen Anschub durch Arbeiten von Hori [7], in denen neben anderen Metallen auch Kupfer als Elektrokatalysator zur CO_2 -Reduktion eingehend untersucht wurde. Seither konzentrieren sich weltweit viele Gruppen auf die Anwendung von Kupfer zur Elektroreduktion von Kohlendioxid. Die Tätigkeiten auf diesem Forschungsgebiet stiegen in den folgenden Jahren stetig an, bis gegen Anfang der 90er Jahre Ernüchterung eintrat. Trotz vielfacher Bemühungen (z.B. [8, 9]) war es nicht gelungen, ein elektrochemisches System zu entwickeln, mit dem bei hinreichend hoher Stromdichte und akzeptabler Ausbeute CO_2 langzeitstabil und energetisch günstig zu konkurrenzfähigen Energieträgern reduziert werden konnte.

2.1 Reaktionsweg

So scheint es nötig, die Frage nach Art und Menge des Reduktionsproduktes vorerst zurückzustellen, da offenbar noch Kenntnisse über den Reaktionsverlauf erforderlich sind. Daher wird in dieser Arbeit verstärkt auf den Verlauf der CO_2 -Reduktion geachtet. Die selbstverständlich wichtige Frage nach den Reaktionsprodukten darf zwar nicht vernachlässigt werden, ist jedoch nicht allein zielführend.

Es sind bereits zahlreiche Untersuchungen zur Verfolgung des Reaktionsweges der CO_2 -Reduktion durchgeführt worden [10, 11, 12] u.v.m. Es läßt sich jedoch nicht ein einheitlicher Mechanismus postulieren, da dieser stark vom eingesetzten Katalysator und dessen Oberflächenbeschaffenheit abhängt. Das Produktspektrum und die Energetik des Reaktionsablaufes an verschiedenen Elektrokatalysatoren zeigen, daß die Zusammenhänge zwischen Materialeigenschaften und Elektronentransfer zu komplex sind, als daß eine empirische, allein an Reduktionsprodukten orientierte Forschung langfristig erfolgreicher sein kann als eine Aufklärung des Reaktionsweges.

So soll hier in gewissem Sinne ein Schritt "zurück" getan werden, so daß durch ein besseres Verständnis der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Elektrode die darauffolgende Reduktion optimiert werden kann.

2.2 Adsorption

Die Adsorption des Reaktanden ist der erste Schritt im Reaktionsverlauf bei der heterogenen Katalyse. Sie geht dem Reaktionsschritt mit Elektronentransfer und eventuellen Umlagerungen des Adsorbats voraus. Die Weiterreaktion des Adsorbats ist stark von der katalytischen Aktivität des Elektrodenmaterials abhängig. Sind die ersten Teilschritte der Reaktion reversibel, so läßt sich das teilreduzierte Adsorbat durch eine Umkehrung des Elektrodenpotentials wieder von der Elektrode lösen. Dies entspricht einer reversiblen potentialabhängigen Ad- und Desorption des Eduktes.

Bei irreversiblen Elektrodenreaktionen, oft verursacht durch Umlagerungen oder starke Adsorbat-Substrat-Bindungen ist eine Desorption des Ausgangsstoffes nur schlecht oder nicht möglich.

Daher sollen im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen zur Reversibilität der CO₂-Adsorption durchgeführt werden.

Der auf die Reaktion folgenden Desorption ist insofern Beachtung zu schenken, als daß nur durch die Entfernung der Reaktionsprodukte die elektrochemisch aktiven Adsorptionsplätze der Elektrode wieder der Reaktion zur Verfügung stehen. Endet die Reaktion, ohne daß eine Desorption erfolgt, belegt sich die Elektrode mit dem Zwischenprodukt und verliert ihre Reaktionsaktivität. In der chemischen Katalyse ist die Deaktivierung des Katalysators, beispielsweise als Folge einer unerwünschten Nebenreaktion ein verbreitetes Problem. Auch bei der CO₂-Reduktion ist die Verringerung der Aktivität der Elektrode bekannt [13, 14, 15, 16].

Ein weiterer Grund der Untersuchung der Reversibilität der CO₂-Adsorption ist, daß Kohlendioxid als Edukt bei der CO₂-Reduktion in hinreichend hohen Konzentrationen bzw. Partialdrücken vorliegen muß, um die ohnehin noch hohen Überpotentiale nicht durch eine große Diffusionsüberspannung zu erhöhen und so die Stromausbeute zu verschlechtern [17, 18, 19].

Nach der Verbrennung wird das entstandene CO₂ meist in die Atmosphäre geblasen und dort auf etwa 0,03% verdünnt. Werden nicht andere Quellen zur CO₂-Reduktion herangezogen (z.B. Abgase bei der Ammoniakgewinnung), muß das in der Atmosphäre enthaltene Kohlendioxid vor der Reduktion aufkonzentriert und gegebenenfalls komprimiert werden [20]. Das üblicherweise angewendete Absorptionsverfahren in alkalischen Lösungen ist aufwendig und energieintensiv [21]. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die Reversibilität der CO₂-Adsorption im Hinblick auf die Anwendung als "CO₂-Pumpe" untersucht. Ein geschlossener, Kohlenstoff-Energiekreislauf ist schematisch in Abbildung 1 gezeigt.

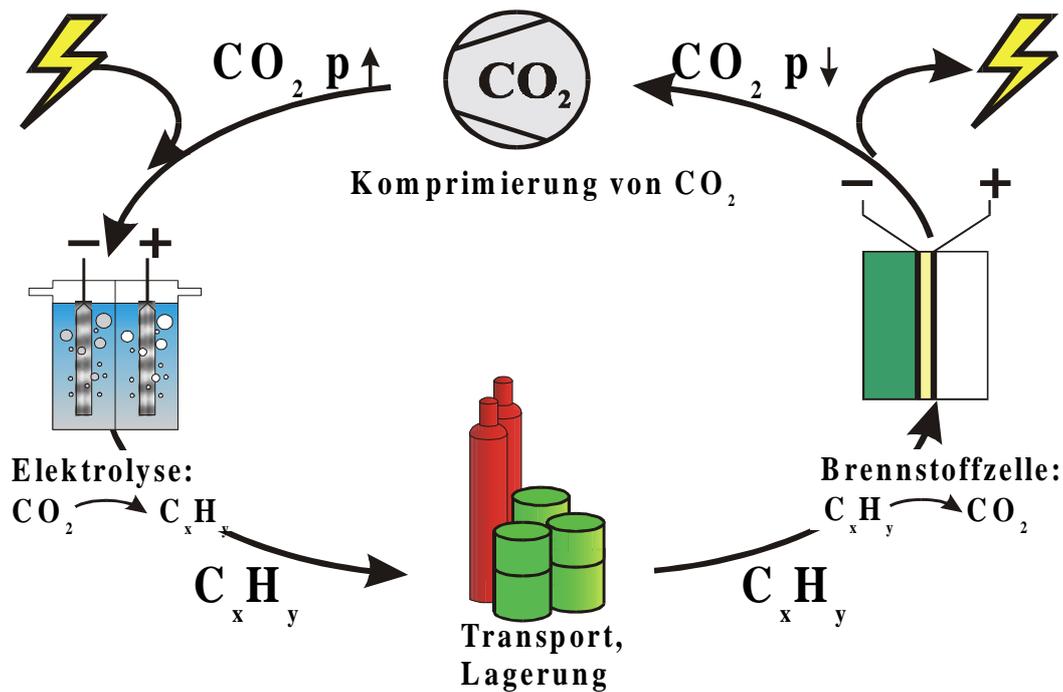


Abbildung 1: Konzept eines geschlossenen, auf Kohlenstoff-Verbindungen basierenden Energiekreislaufts mit Komprimierungsschritt des bei der Verbrennung entstandenen CO_2 .

2.3 Quantifizierung der CO_2 -Adsorption

Gerade im Hinblick auf eine mögliche technische Anwendung der CO_2 -Adsorption ist es notwendig, die Belegungsdichte von Kohlendioxid auf verschiedenen Elektroden miteinander zu vergleichen. Die Ermittlung von Adsorptionsisothermen auf herkömmliche Art war nicht möglich, da hierfür konzentrationsabhängige Messungen durchgeführt werden müssen. Die exakte Einstellung der CO_2 -Konzentration über den Partialdruck konnte nicht mit hinreichender Genauigkeit erreicht werden. Daher wurde für eine quantitative Untersuchung der CO_2 -Adsorption auf gravimetrische Messungen mit der Elektrochemischen Quarz-Mikrowaage (EQMB) zurückgegriffen.

Aus Gründen, auf die im folgenden noch eingegangen wird, wurde eine neue, ebenfalls quantitative Methode entwickelt. Die Elektrochemische Druckmeßzelle (EDMZ) erlaubt aus der Änderung des CO_2 -Druckes über dem Elektrolyten Rückschlüsse auf die Änderung der Adsorbatmenge.