
4 GRUNDLAGEN

Der Gesamt Ablauf einer elektrochemischen Reaktion lässt sich in mehrere Teilschritte unterteilen, von denen die wichtigsten, Adsorption, Elektronentransfer und Desorption hier am Beispiel der Reduktion kurz erwähnt werden sollen:

Adsorption:

Dieser Vorgang entspricht einer Anlagerung des entsprechenden Moleküls an das negativ polarisierte Substrat und ist Voraussetzung für die nachfolgenden Schritte. Abhängig von äußeren Parametern wie Druck oder Elektrodenpotential kann das Molekül wieder desorbieren, wobei wieder das Edukt in seiner ursprünglichen Form frei wird. Auf diesen Prozeß wird in Kap. 4.2.1 ausführlicher eingegangen.

Ladungstransfer und Weiterreaktion:

Auf das Adsorbat wird ein Elektron übertragen bzw. das negativ geladene Adsorbat reagiert unter Elektronenaufnahme weiter, beim CO_2 beispielsweise durch Protonierung oder Abspalten von Sauerstoff.

Die Geschwindigkeit des Ladungsüberganges hängt wesentlich von der Adsorptionsenthalpie des Moleküls ab. In einem sogenannten Vulcano-Plot (Abbildung 2) lässt sich die katalytische Aktivität gegen die Adsorptionsenthalpie auftragen. Die Form der Kurve erinnert an einen Vulkan: ist die Adsorptionsenthalpie zu klein, kann aufgrund zu geringer Wechselwirkung kein Elektronentransfer stattfinden (linke Flanke).

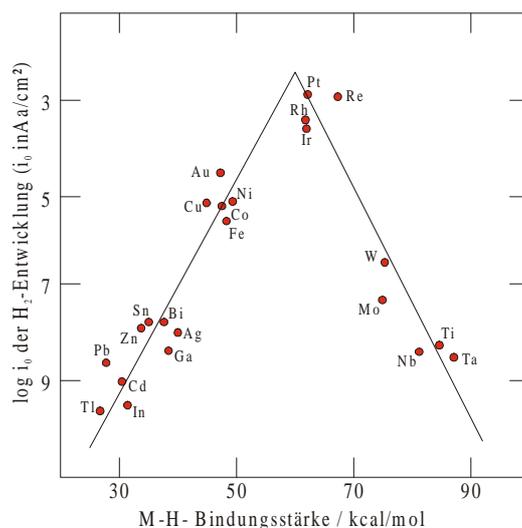


Abbildung 2: Austausch-Stromdichte der H_2 -Entwicklung verschiedener Metalle als Funktion ihrer M-H-Bindungsstärke. [34].

Desorption:

Bei zu starker Wechselwirkung mit der Elektrode können zwar Elektronen transferiert werden, die Desorption ist aber wegen der hohen Bindungsstärke gehemmt (rechte Flanke des

Vulcano-Plots). Das Zwischenprodukt wird also bis zu einem gewissen Zustand reduziert, bleibt dann aber "stecken". Das Intermediat desorbiert nicht und blockiert die Adsorptionsplätze, was zu einer Vergiftung des Katalysators führen kann. Diese Passivierung kann ebenfalls reversibel - z.B. durch Änderung des Potentials - oder irreversibel sein.

Nur, wenn alle drei Teilschritte Adsorption, Reduktion und Desorption ungehindert ablaufen können, reduziert das elektrochemische System CO_2 zu einem oder mehreren Produkten. Dabei ist jedoch noch keine Aussage über die Energetik getroffen worden. Auch wenn die CO_2 -Reduktion an einem bestimmten Elektrodenmaterial theoretisch möglich ist, kann dies aufgrund von Überspannungen bei Potentialwerten geschehen, die eine technische Anwendung unattraktiv machen.

4.1 Chemie des CO_2

4.1.1 Eigenschaften, Vorkommen und Anwendungen

Kohlendioxid ist ein farbloses, reaktionsträges Gas, das 1577 von Van Helmont sowohl als Produkt der Fermentierung als auch bei der Kohleverbrennung entdeckt wurde. Es ist linear gebunden und thermodynamisch sehr stabil ($\Delta G_f^\circ = -394 \text{ kJ/mol}$). Das MO-Diagramm ist in Abbildung 3 ersichtlich.

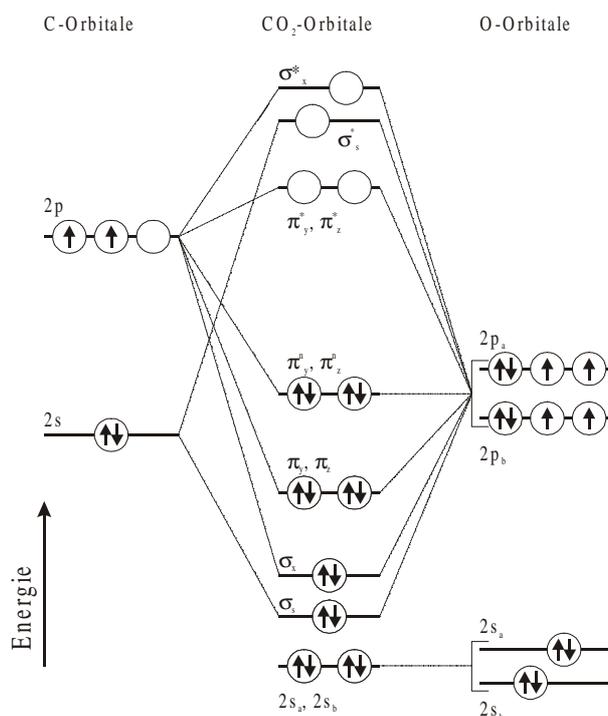


Abbildung 3: Molekül-Orbital-Schema des CO_2 -Moleküls [35].

Aus dem Molekül-Orbital-Schema ist ersichtlich, daß das CO₂ Molekül zwei bindende σ -Molekülorbitale sowie je zwei bindende und nichtbindende π -MO's besitzt. Die antibindenden Molekülorbitale sind nicht besetzt. Bei einer kathodischen Adsorption können diese MO's jedoch gefüllt und die O-C-O-Bindungen hierdurch gelockert werden

Kohlendioxid ist zu 0,03 % Bestandteil der Erdatmosphäre. Wegen dieser hohen Verdünnung erfolgt die technische Gewinnung von CO₂ aus anderen industriellen Bereichen. Große Mengen an Kohlendioxid fallen beispielsweise bei Gärprozessen und beim Brennen von Kalk an, CO₂ ist auch Nebenprodukt bei der Ammoniakgewinnung (Wassergasreaktion zur Herstellung von H₂).

Die Anwendungen sind vielfältig: Die Lebensmittelindustrie benutzt Trockeneis zur Kühlung, überkritisches Kohlendioxid zur Extraktion –z.B. von Koffein aus Kaffeebohnen- und gasförmiges CO₂ zur Herstellung von Limonaden. In der Industrie gilt es als preiswertes Schutzgas, beispielsweise beim Elektroschweißen. Aufgrund seiner Reaktionsträgheit findet es als Löschmittel in Feuerlöschern Einsatz. Die chemische Industrie benutzt CO₂ jedoch auch als Ausgangsprodukt, wie bei der Wassergas-Reaktion, der Fischer-Tropsch-Synthese oder zur Herstellung von Salicylsäure (Carboxylierung von Phenol nach Kolbe), einem Zwischenprodukt bei der Herstellung von Acetyl-Salicylsäure.

In der Natur ist CO₂ Quelle allen pflanzlichen und damit auch tierischen Lebens. Durch Photosynthese der grünen Pflanzen wird Kohlendioxid in Biomasse umgewandelt, die als Energiequelle das Leben der atmenden Lebewesen ermöglicht.

Unterschiedliche Reaktionen von Kohlendioxid und deren freie Reaktionsenthalpie sind in Tabelle 1 gezeigt.

4.1.2 CO₂ in wäßriger Lösung

Eine wäßrige Lösung von Kohlendioxid reagiert schwach sauer, was auf folgende Reaktionen zurückzuführen ist:



Diese beiden Reaktionen lassen sich zusammenfassen, da H₂CO₃ lediglich zu etwa 0,2% vorliegt:



Gleichung 1: Dissoziation von aquatisiertem Kohlendioxid

Die zweite Deprotonierung erfolgt im stärker alkalischen Milieu:



Aus den Werten der Standardbildungsenthalpien ΔG_f° sowie über die Gleichung

$$\Delta G^\circ = -nF \cdot E^\circ$$

Gleichung 2: ΔG° : freie Standardreaktionsenthalpie; n : Zahl der Elektronen; F : Faraday-Konstante; E° : Standard-Potential

läßt sich das Standardpotential E° für folgende Reaktionen berechnen:

Reaktion	$\Delta G^\circ / \text{kJ/mol}$	$E^\circ / \text{V vs. NHE}$
$2 \text{CO}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	+91,8	-0,475
$\text{CO}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}_{(\text{aq})}$	+38,4	-0,199
$\text{CO}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$	+19,9	-0,103
$\text{CO}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{HCHO}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$	+27,5	-0,071
$\text{CO}_{2(\text{g})} + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-17,3	+0,030
$\text{CO}_{2(\text{g})} + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-130,8	+0,169

Tabelle 1: Thermodynamische Standardreaktionsenthalpien und Standardpotentiale einiger Reduktions-Reaktionen von CO_2 [27].

4.2 Elektrochemische Grundlagen

Taucht man eine Metallelektrode in eine Lösung mit dem entsprechenden Metallion M^{Z+} , so läuft die Reaktion



ab, bis ein dynamisches elektrochemisches Gleichgewicht erreicht ist. Je nach Richtung dieser Reaktion lädt sich die Elektrode positiv oder negativ auf, da dem Metall Kationen abgezogen oder aufgedrängt werden. An der Oberfläche lagern sich Ionen entgegengesetzten Vorzeichens bevorzugt an und es entsteht so eine elektrochemische Doppelschicht.

Im einfachsten Modell von Helmholtz (Mitte 19. Jahrh.) wird angenommen, daß sich die negative Ladungsschicht direkt an der Elektrodenoberfläche befindet, während die positive Schicht parallel dazu durch die Ladungsschwerpunkte der solvatisierten Kationen läuft, die sich der Oberfläche zu nähern versuchen. Dadurch ergibt sich ein Abstand der Ladungsschichten vom halben Durchmesser der solvatisierten Metallionen. Die Annahme einer starren Doppelschicht ergibt einen linearen Potentialabfall innerhalb dieser Schicht, während im Metall und im Elektrolyten das Potential konstant bleibt.

Aufgrund der Wärmebewegung versuchen die Ionen jedoch, die starre Anordnung aufzuheben. Es ergibt sich nach Gouy-Chapman (1913) eine der Maxwell-Boltzmann-Statistik entsprechende Verteilung der Ionen in der Lösung. Entsprechend verläuft das Profil der Ladungsverteilung bzw. der Potentialverlauf vor der Elektrode.

Da die höchstmögliche Annäherung der solvatisierten Ionen ihrem Radius ($d/2$) entspricht, ist die der Realität am nächsten kommende Potentialverteilung wohl eine Mischform aus der starren (Helmholtz) und diffusen (Gouy-Chapman) Doppelschicht.

Stern beschrieb als erster 1926 einen gemischten Verlauf der Doppelschicht mit linearem Anteil zwischen der Elektrodenoberfläche und der äußeren Helmholtz-Ebene (im Abstand des halben Durchmessers der solvatisierten Ionen), sowie einem von der Ionenstärke abhängigen, Boltzmann-ähnlichen Potentialverlauf ab der äußeren Helmholtz-Fläche.

4.2.1 Adsorption an der Elektrode

Ionen, Lösungsmitteldipole und neutrale Moleküle können mit der Elektrodenoberfläche in Wechselwirkung treten und adsorbieren. Die Adsorption ist Voraussetzung für alle elektrokatalytischen Prozesse. Man unterscheidet, ebenso wie bei Oberflächenreaktionen aus der Gasphase zwischen zwei Arten:

- physikalische Adsorption (Physisorption) mit Adsorptionsenthalpien um 20 kJ/mol, die üblicherweise nicht dazu ausreichen, um Bindungen innerhalb des Moleküls zu spalten. So behält das Adsorbat im wesentlichen seine Geometrie bei.
- chemische Adsorption (Chemisorption), hier treten stärkere Bindungen zwischen Adsorbens und Adsorbat auf, dementsprechend sind die Adsorptionsenthalpien größer (um 200 kJ/mol) und die intramolekularen Bindungen des Adsorbats werden geschwächt bzw. brechen auf.

Man unterscheidet ebenfalls zwischen unspezifischer Adsorption, bei der das Molekül oder das Ion seine Solvathülle behält und (in der äußeren Helmholtz-Schicht) adsorbiert sowie der spezifischen Adsorption, bei der die Spezies ihre Hülle elektrodenseitig abstreift, um näher an der Elektrode in der inneren Helmholtz-Schicht eine stärkere Bindung einzugehen.

Die Adsorption wird vom Elektrodenpotential je nach Vorzeichen unterstützt, geschwächt oder aufgehoben, so daß man über das Potential wesentlichen Einfluß nicht nur auf das Potentialniveau der Elektrode, sondern unmittelbar auch auf die Struktur der Doppelschicht nehmen kann.

4.2.2 Die stromdurchflossene Elektrode

In einem elektrochemischen System mit einem Redoxpaar $Ox \longleftrightarrow Red^{Z+} + ze^-$ hängt –im einfachsten Fall– der faradaysche Strom nach Butler-Volmer exponentiell vom angelegten Zellpotential ab:

$$i = i_O * \left[\exp\left(\eta_D \frac{\alpha n F}{RT}\right) - \exp\left(\eta_D \frac{(1-\alpha)n F}{RT}\right) \right]$$

Gleichung 3: Abhängigkeit des faradayschen Stroms vom Zellpotential. I: Stromdichte; i_O : Austauschstromdichte; η_D : Durchtrittsüberspannung, n: Zahl der übergehenden Elektronen; α : Durchtrittsfaktor.

Diese Gleichung gilt unter der Voraussetzung, daß die Transportvorgänge der Reaktanden schnell sind gegenüber dem Ladungsdurchtritt. Sie besagt, daß die faradaysche Stromdichte i exponentiell mit dem Potential η_D zunimmt. Darüber hinaus wird klar, daß der Strom um so stärker ansteigt, je größer die Austauschstromdichte i_o ist. In der Tat ist i_o ein Maß für die katalytische Aktivität eines Elektrodenmaterials, da es die Steilheit des Stromanstiegs bestimmt. Doch auch der Durchtrittsfaktor α hat wesentliche Auswirkung auf die Strom-Spannungs-Charakteristik und damit auf die Elektrokatalyse: α nahe 1 bedeutet eine große Potentialabhängigkeit der freien Aktivierungsenergie der anodischen Reaktion und eine schwache Abhängigkeit der kathodischen Reaktion. Dies hätte eine asymmetrische Auswirkung auf das I/U-Diagramm: der anodische Ast würde steiler, wogegen der kathodische Ast abflachen würde. Näheres unter [36].

4.3 Eingesetzte Techniken

Aufgrund der relativ hohen Anzahl der Techniken muß im Rahmen dieser Arbeit eine kurze Beschreibung der einzelnen Methoden genügen. Am Ende des jeweiligen Kapitels sind einige Quellen genannt, aus denen detailliertere Information bezogen werden kann.

4.3.1 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie ist die klassische elektrochemische Untersuchungsmethode. Der zu untersuchenden (Arbeits-) Elektrode wird ein sich zeitlich linear änderndes Potential aufgezwungen, das nach Erreichen des Umkehrpotentials wieder zurück auf den Ausgangswert geführt wird. Die Arbeitselektrode reagiert auf das sich stetig ändernde Potential mit einem Stromfluß. Dieser setzt sich aus faradayschen, kapazitiven und adsorptiven Anteilen zusammen. Trägt man nun den Strom gegen das aufgezwungene Potential auf, so erhält man ein Cyclovoltammogramm. Dessen Form ist abhängig von den elektrischen Parametern wie Potentialbereich und Vorschubgeschwindigkeit, sowie von der Art der Arbeitselektrode, dem Elektrolyten und der Temperatur. Wegen des hohen Bekanntheitsgrades einerseits und der Vielfalt der Anwendungsbeispiele andererseits soll hier nicht näher auf diese Technik eingegangen werden. Einführungen in die Cyclovoltammetrie finden sich unter [34] [36].

4.3.2 Differentielle elektrochemische Massenspektroskopie (DEMS)

Die Differentielle Elektrochemische Massenspektroskopie entspricht einer Kopplung von elektrochemischen Untersuchungen mit der Massenspektroskopie. So können simultan zu Strom/Spannungs-Kennlinien Produktspektren aufgenommen werden oder der zeit- bzw. spannungsabhängige Verlauf einzelner Massensignale verfolgt werden.

Dies geschieht, indem eine speziell für diese Meßtechnik konstruierte Zelle über eine gasdurchlässige, hydrophobe Membran mit dem Massenspektrometer verbunden wird.

Die Arbeitselektrode, an der die zu untersuchenden Substanzen gebildet oder verbraucht werden, befindet sich in unmittelbarer Nähe zur Membran, so daß entstandene flüchtige Reaktionsprodukte mit nur geringer Zeitverzögerung (ca. 1 s) an die Membran diffundieren und dort in das Vakuum des Spektrometers übergehen.

Erste Versuche zur on-line-Massenbestimmung wurden von Bruckenstein [37] durchgeführt. Das Verfahren wurde von Wolter und Heitbaum [38] deutlich verbessert. Seither wurden auch einige neuen Zellkonstruktionen vorgestellt [39, 40, 41].

Die beiden verwendeten Zelltypen sind in [42] und [43] ausführlich erklärt, einen Überblick über die differentielle elektrochemische Massenspektroskopie gibt [44].

Massendetektion

Moleküle, die in das Hochvakuum des Massenspektrometers gelangen, werden in der Ionisationskammer ionisiert (und teilweise fragmentiert) sowie beschleunigt. Sie durchtreten daraufhin ein elektrisches Feld (beim verwendeten Gerät eine Überlappung eines elektrostatischen Felds mit einem hochfrequenten elektrischen Quadrupolfeld) und werden nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis (m/e) getrennt. Die Detektion der Massensignale erfolgt über

einen Sekundärelektronen-Vervielfacher, der proportional der pro Zeiteinheit auftreffenden Massenfragmente ein Stromsignal an den Meßcomputer weitergibt.

Das Fragmentierungsmuster eines Moleküls ist bei konstanten Parametern (Ionisationsart, -energie, etc.) charakteristisch für ein Molekül. In der Regel ist der Aufbau der an elektrochemischen Reaktionen beteiligten Substanzen so einfach, daß das Masse/Ladungsverhältnis des Moleküls oder eines ausgewählten Fragments spezifisch für diese Substanz ist. In Tabelle 2 sind einige der detektierten Massensignale und das dazugehörige Molekül (-fragment) aufgelistet:

<i>Masse/Ladungsverhältnis (m/e)</i>	<i>Molekül, -fragment</i>	<i>Bemerkung</i>
44	CO ₂	
2	H ₂	
15	CH ₃ -Fragment (Methan)	
26	C ₂ H ₂ -Fragment (Ethen)	
31	CH ₃ O-Fragment (Alkohole)	
32	O ₂	
28	CO-Fragment von CO ₂ CO (Kohlenmonoxid) N ₂	Schwierige Detektion aufgrund Überlagerung mehrerer Substanzen
18, 17, 16, 1	Fragmente von Wasser	Nicht zur Massendetektion geeignet (Kanäle übersättigt)
40 (20)	Ar (doppelt ionisiert)	

Tabelle 2: Masse/Ladungsverhältnisse sowie deren zugehöriges Molekül bzw. Molekülfragment.

Problematisch ist die Detektion des Massensignals 28: Aufgrund der in Tabelle 2 gezeigten Überlagerung mehrerer Substanzen ist einerseits die Empfindlichkeit sehr gering, andererseits die Zuordnung schwierig. In einigen Fällen ist es jedoch möglich, aufgrund anderer Faktoren wie z.B. der Potentialabhängigkeit oder mit Hilfe von Vergleichsmessungen eindeutig auf ein Produkt zu schließen.

Einen Literaturüberblick über die differentielle elektrochemische Massenspektroskopie bietet [44].

4.3.3 Infrarot-Spektroskopie

Licht mit einer Wellenlänge im mittleren Infrarot-Bereich ($4000 - 700 \text{ cm}^{-1}$) kann ein Molekül zu Schwingungen anregen. Voraussetzung hierfür ist eine Änderung des Dipolmomentes des Moleküls. Bei der Anregung der Molekülschwingungen wird das Infrarot-Licht zum Teil absorbiert. Die Absorption eines Stoffes entspricht dem Logarithmus des Verhältnisses von durchgelassener Lichtintensität zu eingestrahelter Intensität und wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben:

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Gleichung 4: Lambert-Beer'sches Gesetz. A: Absorption; I: Lichtintensität nach Probendurchgang; I₀: Intensität des eintretenden Strahls; ε: molarer Extinktionskoeffizient; c: Konzentration des absorbierenden Stoffes; Schichtdicke des durchstrahlten Mediums.

4.3.3.1 Lichtreflexion an Metallen

Infrarotstrahlung im Bereich des mittleren IR ($4000 \text{ bis } 700 \text{ cm}^{-1}$) wird an Metallen nahezu zu 100% reflektiert. Bei der Reflexion polarisierten Lichts beobachtet man eine Phasenverschiebung. Sie beträgt bei einem s-polarisierten Strahl unabhängig von Einstrahlwinkel 180° , dagegen ist die Phasenverschiebung eines p-polarisierten Strahls abhängig vom Einfallswinkel (0° bei $\varphi_1 + \varphi_2 > \pi/2$; 180° bei $\varphi_1 + \varphi_2 < \pi/2$; $\varphi_{1,2}$: Ein- bzw. Ausfallswinkel). Im üblichen Meßmodus bei der Untersuchung von Metalloberflächen wird jedoch ein so flacher Einstrahlwinkel gewählt, daß sowohl s- als auch p-polarisierter Strahl durch Reflexion um 180° phasenverschoben werden.

Aus der Interferenz von einfallendem und reflektiertem Strahl entsteht ein elektrisches Feld E auf der Metalloberfläche. Das von einem s-polarisierten Lichtstrahl erzeugte Feld geht gegen Null, weil seine Phasenverschiebung von 180° eine destruktive Interferenz an der Elektrodenoberfläche bewirkt.

Die Interferenz der p-polarisierten Strahlen jedoch kann dazu führen, daß es zu einer Verstärkung des an der Oberfläche resultierenden elektrischen Feldes in Bezug auf den Betrag des einfallenden Strahls kommt. Der Einfallswinkel des p-polarisierten Lichts ist für die Stärke des resultierenden elektrischen Feldes von großer Bedeutung. Dieser Sachverhalt ist eine der wichtigen Grundlagen für die Aufstellung einer Oberflächenauswahlregel, die von Greenler formuliert wurde [45].

4.3.3.2 Die Oberflächenauswahlregel

Im vorangehenden Abschnitt wurde bereits erwähnt, daß ein Molekül, welches zu einer Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld fähig ist, zumindest vorübergehend ein Dipolmoment haben muß, das mit der absorbierten Frequenz schwingt. Für adsorbierte Spezies ergibt sich daraus die Oberflächenauswahlregel:

Besitzt ein adsorbiertes Molekül ein permanentes Dipolmoment, das senkrecht zur Oberfläche bzw. parallel zur Richtung des elektrischen Feldvektors des p-polarisierten Lichts gerichtet ist, so kann dieses Dipolmoment mit der senkrechten Komponente des p-polarisierten Lichts an der Oberfläche wechselwirken.

Diese Tatsache läßt sich nutzen, um zwischen adsorbierten und frei im Elektrolyten befindlichen Teilchen zu unterscheiden: p-polarisiertes Licht "sieht" sowohl gelöste als auch adsorbierte Moleküle, während s-polarisiertes Licht nur mit den gelösten Molekülen vor der Reflexionsebene in der Dünnschicht wechselwirkt. Durch den Vergleich beider Spektren ist es möglich, auf rein adsorbierte Spezies zu schließen.

4.3.3.3 Die Infrarotbanden von CO₂

Die Grundschrwingungen von Kohlendioxid und ihre Frequenzlagen sind in Tabelle 3 gezeigt:

				
⇐		⇒	ν_1 (1340 cm ⁻¹)	<i>IR-inaktiv</i>
⇒	⇐	⇒	ν_3 (2350 cm ⁻¹)	
↑	↓	↑	ν_{2a} (670 cm ⁻¹)	ν_2 entartet
•	X	•	ν_{2b} (670 cm ⁻¹)	ν_2 entartet

Tabelle 3: Schwingungsmoden von Kohlendioxid und zugehörigen IR-Absorptionsbanden.

Die symmetrische Streckschwingung ν_1 hat keine Änderung des Dipolmoments zur Folge und ist damit nicht im IR-Spektrum zu sehen. Anders ν_3 , bei der ein Dipol längs zur Molekülachse induziert wird. Die beiden Beugeschwingungen ν_{2a} und ν_{2b} unterscheiden sich nur durch ihre Schwingungskordinate, bewirken jedoch auch eine Dipolmoment-Änderung und sind IR-aktiv.

4.3.3.4 Meßtechniken

Allgemein wird zwischen interner und externer Reflexionsspektroskopie unterschieden. Bei der internen Reflexion besteht die Elektrode aus einem auf einem IR-transparenten Material aufgedampften dünnen Metallfilm. Der Lichtstrahl durchquert die Elektrode "von hinten", wird ein- oder mehrmals an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt reflektiert und tritt dann auf den Detektor (ATR-Technik, attenuated total reflection), [46].

Bei der externen Reflexion durchquert der IR-Strahl zunächst ein infrarot-transparentes Fenster sowie eine möglichst dünne Elektrolytschicht und trifft dann auf die polierte massive Metallelektrode. Nach Reflexion durchtritt der Strahl ein weiteres Mal beide Medien und erreicht dann den Detektor.

Beide Methoden besitzen systemgegeben Vor- und Nachteile. Bei der externen Reflexion stellt das zweimalige Durchqueren des lichtabsorbierenden wäßrigen Elektrolyten ein großes Problem dar. Dem gegenüber stehen die Schwierigkeiten bei der internen Reflexion, die die Dicke des Metallfilms betreffen: Um metallischen Charakter zu haben, muß ein prinzipiell metallisch leitendes Material eine Schichtdicke von mehreren Monolagen besitzen. Dann ist jedoch immer noch der Schichtwiderstand zu hoch, um die Schicht als Elektrode zu benutzen, erst ab etwa 50 - 100 nm wird sie hinreichend leitend. Auf der anderen Seite wird eine leitende Schicht ab etwa 1/10 der eingestrahnten Wellenlänge für das IR-Licht undurchsichtig (genauer unter [47]).

Diese gegenläufigen Anforderungen der internen Reflexion führten dazu, daß, obwohl diese Technik in der eigenen Arbeitsgruppe angewendet wird, die Arbeiten an einem Versuchsaufbau mit externer Reflexion an der TU Chemnitz durchgeführt wurden.

Die externe Reflexion bietet den weiteren Vorteil der praktischen Handhabung einer massiven Elektrode gegenüber einem Metallfilm in Bezug auf Reinigung und Wiederverwendbarkeit im Falle irreversibler Adsorption.

Des Weiteren lassen sich die Meßtechniken nach verschiedenen Modulationsarten einteilen. Auf die Polarisationsmodulation mit der beispielsweise selektiv adsorbierte Spezies beobachtet werden können, soll hier nicht weiter eingegangen werden, da sie in der vorliegenden Arbeit nicht benutzt wurde. Die beiden verwendeten Methoden der Potentialmodulation sollen im folgenden kurz vorgestellt werden:

SPAIRS (Single Potential Alteration Infrared Spectroscopy)

Bei dieser Aufnahmetechnik wird ein Referenzspektrum bei einem ausgesuchten Potentialwert (Referenzpotential), beispielsweise im adsorbatfreien Zustand der Elektrode aufgenommen. Dieses Spektrum wird von den "Meß"-Spektren, die bei einem anderen Potential aufgenommen wurden, abgezogen. So läßt sich untersuchen, ob zu den "Meß"-Potentialen eine Veränderung der Elektrode stattgefunden hat.

Üblicherweise werden zur Signalverbesserung mehrere Interferogramme beim jeweiligen Potential hintereinander aufgenommen. Da bei dieser Aufnahmetechnik nur ein Potentialwechsel durchgeführt wird, werden hier sowohl reversible als auch irreversible Prozesse gleichermaßen registriert.

SNIFTIRS (Subtractively Normalized Interfacial FTIR Spectroscopy)

Die Meßmethode SNIFTIRS wurde 1983 von Pons et al. [48] entwickelt und beinhaltet eine wiederholte Messung bei zwei verschiedenen Elektrodenpotentialen: dem Bezugspotential (in diesem Fall ein Potential mit entweder der geringsten oder mit der höchsten Adsorbatbedeckung) und dem Meßpotential mit einer zum Bezugswert unterschiedlichen Bedeckung.

Durch den mehrmaligen Potentialwechsel und die Differenzbildung läßt sich ein sehr gutes Signal/Rausch-Verhältnis erzielen und die Grundlinie wird, im Gegensatz zu SPAIRS sehr flach. Dies erleichtert die Auswertung der Spektren wesentlich. Da jedoch bei SNIFTIRS mehrmals zwischen Meß- und Referenzpotential hin- und hergewechselt wird, sind in diesen Spektren lediglich reversible Sorptionsprozesse zu beobachten. Dies ist ein entscheidender Unterschied zu SPAIRS, wo erst die Spektren am Bezugspotential akkumuliert werden, daraufhin der Potentialsprung erfolgt, wieder gemessen wird und am Schluß die Spektren voneinander subtrahiert werden.

4.3.4 Elektrochemische Quarz-Mikrowaage

Kristalle, die in ihrer Gitterstruktur kein Inversionszentrum aufweisen, können eine elektrische Polarisierung zeigen, wenn sie mechanisch deformiert werden. Dieser sogenannte piezoelektrische Effekt wurde erstmals 1880 von J. und P. Curie [49] beobachtet. Er tritt bei Materialien auf, deren kristalliner Aufbau azentrisch ist, d.h. der Schwerpunkt der positiven Ladungen in der Elementarzelle liegt nicht mit dem der negativen überein.

Sämtliche Kristalle mit dieser Eigenschaft zeigen auch den "inversen" piezoelektrischen Effekt. Hier erzeugt ein äußeres elektrisches Feld eine mechanische Deformation. Legt man nun ein elektrisches Wechselfeld an einen piezoelektrischen Kristall an, so läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen eine mechanische Schwingung erzeugen.

Das bekannteste Material dieser Art ist Quarz, der nicht nur ein niedriges Verhältnis von Energieverlust zur Schwingungsenergie (also eine hohe "Güte", [50]) aufweist, sondern auch chemisch sehr beständig ist.

Die Art der elektrisch erzeugten, mechanischen Schwingung hängt stark vom Kristallschnitt ab. Es lassen sich durch unterschiedliche Schnitte zahlreiche Schwingungsmoden erzielen, von denen jedoch lediglich die Scherschwingung von größerem Interesse ist. Hierfür wird der Kristall im sogenannten AT-Schnitt geschnitten, bei der erzeugten Schwingung bewegen sich dann zwei gegenüber liegende Oberflächen parallel zueinander in jeweils entgegengesetzte Richtungen hin und her. Die bisweilen mit den Scherschwingungen überlagerten Biegeschwingungen sind unerwünscht und müssen verhindert werden [51] [52], da sie zu Instabilitäten der Resonanz führen.

Die Beziehung zwischen der Änderung der Resonanzfrequenz und Massenänderung eines Schwingquarzes läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\Delta f = -2f_0^2 \cdot \frac{1}{\sqrt{\mu_Q \cdot \rho_Q}} \cdot \frac{\Delta m}{A}$$

Gleichung 5: Sauerbrey-Gleichung. Δf : Änderung der Resonanzfrequenz; f_0 : Ausgangsfrequenz; μ_Q : Schermodul des Quarzes ($2,947 \cdot 10^{11} \text{ g/(cm} \cdot \text{s}^2)$); ρ_Q : Dichte des Quarzes ($2,648 \text{ g/cm}^3$); Δm : Massenänderung; A : schwingende Fläche des Quarzes

Diese, von Sauerbrey 1959 formulierte lineare Abhängigkeit von Masse- und Frequenzänderung [53] läßt sich unter Umständen auch für eine Belegung des Kristalls durch eine fremde Substanz anwenden. Sie ist die Grundlage für eine Massenberechnung auf Basis der Quarzschwingung, gilt jedoch nur für eine starre Belegung und für einen unendlich ausgedehnten Kristall. Für eine dünne Belegung und ein ausreichendes Verhältnis von Längsdurchmesser und Dicke einer Quarzscheibe (> 20), sind die resultierenden Fehler kleiner als 1 %. Bei höheren Belegungen müssen Korrekturen vorgenommen werden, deren Ausmaß sich nach den physikalischen Eigenschaften (Schermodul, Dichte) des betreffenden Beschichtungsmaterials richtet [54].

4.3.4.1 Kontakt des Schwingquarzes mit flüssigen Medien

Die Sauerbrey-Gleichung gilt für einen piezoelektrischen Kristall im Vakuum und näherungsweise in Gasen. Bei einseitigen Kontakt zu einem flüssigen Medium läßt sich jedoch auch eine stabile Resonanz eines Schwingquarzes aufrecht erhalten. Eine Beschreibung der Ankopplung einer Scherschwingung an eine Newton'sche Flüssigkeit wurde von Kanazawa und Gordon [55] vorgeschlagen. Sie setzt voraus, daß die Flüssigkeit unmittelbar am Kristall starr mit dem Resonator verbunden ist sowie Dichte und Viskosität der Flüssigkeit an der Grenzfläche identisch mit denen im Volumen sind:

$$v_x(z, t) = v_0 \cdot e^{-k_{FL} \cdot z} \cdot e^{i(k_{FL} \cdot z - \omega t)}$$

Gleichung 6: Amplitude der Schergeschwindigkeit einer Flüssigkeit im Kontakt mit einem Schwingquarz: z : Abstand von der flüssigkeitsseitigen Quarzoberfläche; x : Richtung der Scheramplitude; v_0 : maximale Geschwindigkeit der Quarzoberfläche; ω : Kreisfrequenz des fundamentalen Schwingungsmodus.

k_{FL} ist die Ausbreitungskonstante für die gilt:

$$k_{FL} = \sqrt{\frac{\omega \cdot \rho_{FL}}{2\eta_{FL}}} \quad \text{Abklingtiefe } \delta = \frac{1}{k_{FL}}$$

Gleichung 7: ρ_{FL} : Dichte der Flüssigkeit; η_{FL} : Viskosität der Flüssigkeit

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4 das Geschwindigkeitsprofil der Flüssigkeit an der Grenzfläche im Kontakt zu einem Schwingquarz gezeigt:

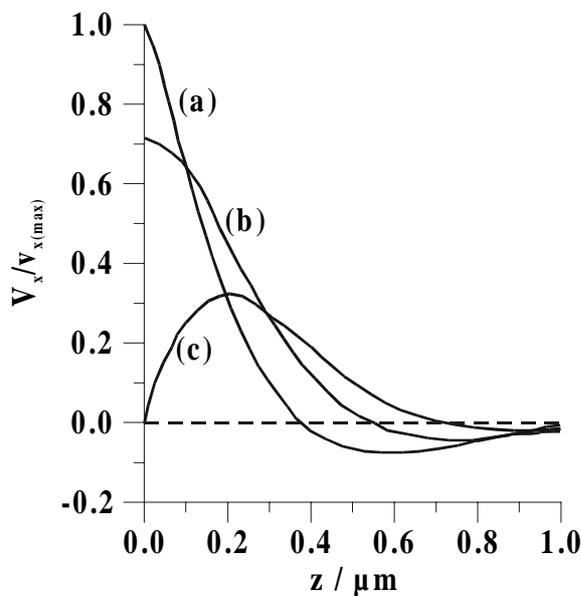


Abbildung 4: Normierte Schergeschwindigkeit v_x der Flüssigkeitsschicht an der Grenzfläche für drei verschiedene Zeitpunkte: a: maximale Geschwindigkeit der Quarzoberfläche; b: mittlere Geschwindigkeit; c: Geschwindigkeit der Oberfläche gleich Null.

Das mitschwingende Medium verursacht eine Erniedrigung der Resonanzfrequenz, die sich durch folgende Gleichung ausdrücken läßt [55]:

$$\Delta f = -f_0^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{\eta_{FL} \cdot \rho_{FL}}{\pi \cdot \mu_Q \cdot \rho_Q}}$$

Gleichung 8: Frequenzerniedrigung Δf bei einseitigem Kontakt des Schwingquarzes mit einer Flüssigkeit. f_0 : Grundschiwingung des Quarzes.

Mit einer Abklingtiefe δ von 2300 Å in Wasser ergibt sich bei einem Quarz mit einer Grundschiwingung von 6 MHz eine Frequenzabnahme von 900 Hz. Zwar ist bei einem AT-geschnittenen Quarz die Resonanzfrequenz kaum temperaturabhängig. Dennoch muß bei

Kontakt mit einem flüssigen Medium auf konstante Temperatur geachtet werden, da diese über die (temperaturabhängige) Viskosität und Dichte der Flüssigkeit die Frequenzerniedrigung beeinflusst (Gleichung 8)

Nach der Sauerbrey-Gleichung beträgt die Empfindlichkeit eines elektrodenbeschichteten 6-MHz-Schwingquarzes 12,86 ng/(cm² Hz). Im Kontakt mit dem Elektrolyten verringert sich diese jedoch auf 18,73 ng/(cm² Hz), bei einer aktiven Elektrodenfläche von 28,3 mm also etwa 5,3 ng /Hz (7,5 ng/Hz für einen 5 MHz-Quarz).

Eingehendere Information über die Grundlagen der Quarz-Mikrowaage bieten [49, 52, 54], sowie [56, 57, 58].

4.3.5 Die elektrochemische Druckmesszelle (EDMZ)

Ein wichtiges Ziel der vorliegenden Arbeit war, eine Quantifizierung der elektrochemisch adsorbierten CO₂-Menge vorzunehmen. Da sich die Quantifizierung der Meßsignale in manchen Meßtechniken als undurchführbar (DEMS, FTIR) oder als schwierig (EQMB) erwies, wurde eine neue Technik entwickelt, deren Meßgröße der Druck im Gasraum über dem Elektrolyten sein sollte, mit dem während eines Potentialdurchlaufs in situ die potentialabhängig ad- oder desorbierte CO₂-Menge verfolgt werden kann.

Es läßt sich jedoch keine direkte Gleichgewichtsbeziehung zwischen den im Elektrolyten gelösten CO₂-Molekülen und adsorbierten Spezies formulieren. Daher müssen im wesentlichen 2 Gleichungen angewendet werden, um vom Gasdruck auf die Menge der adsorbierten Spezies rückzuschließen: Das Henry'sche Gesetz und die Stoffbilanz von CO₂. Mittels der Änderung des Gasdruckes kann - mit Hilfe des Henry'schen Gesetzes- auf die Änderung der CO₂-Konzentration im Elektrolyten geschlossen werden.

$$p = H \cdot X$$

$$\text{bzw. } \Delta p = H \cdot \Delta X$$

$$\Delta p = H \cdot \frac{\Delta n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO}_2) + n(\text{H}_2\text{O})}$$

Gleichung 9: p : Gasdruck; H : Henry-Konstante; X : Molenbruch; n : Teilchenzahl

Näherungsweise gilt:

$$\Delta p \approx H \cdot \frac{\Delta n(\text{CO}_2)}{n(\text{H}_2\text{O})} \Rightarrow \Delta n(\text{CO}_2) \approx \frac{\Delta p \cdot n(\text{H}_2\text{O})}{H}$$

Das Henry'sche Gesetz ist eine Näherung des Dalton'schen Gesetzes und gilt für Lösungen mit geringer Konzentration des betreffenden Gases. Es wird allgemein bei der Berechnung von Gaskonzentrationen in Fluiden bei geringer Löslichkeit angewendet. Die Henry-Konstante von Kohlendioxid in Wasser beträgt $H = 1.67 \cdot 10^6 \text{ mbar}$ bzw. $H = 0.034041 \frac{\text{mol}(\text{CO}_2)}{\text{l}(\text{H}_2\text{O})}$ bei 25°C. Weitere Angaben zum Mischsystem $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ finden sich in [59].

Durch die Stoffbilanz von CO_2 läßt sich auf einfache Weise über eine Differenzrechnung bestimmen, welcher Anteil der im System vorhandenen Menge an der Elektrode adsorbiert vorliegt:

$$\Delta n(\text{CO}_2(\text{gesamt})) = \Delta n(\text{CO}_2(\text{gas})) + \Delta n(\text{CO}_2(\text{solv})) + \Delta n(\text{CO}_2(\text{ads}))$$

und mit $\Delta n(\text{CO}_2(\text{gesamt})) = 0$ (geschlossenes System):

$$\Delta n(\text{CO}_2(\text{ads})) = -\{\Delta n(\text{CO}_2(\text{gas})) + \Delta n(\text{CO}_2(\text{solv}))\}$$

Gleichung 10: Stoffbilanz von CO_2 in einem geschlossenen System

Aus der idealen Gasgleichung folgt:

$$\Delta n(\text{CO}_2(\text{gas})) = \frac{\Delta p \cdot V(\text{CO}_2(\text{gas}))}{RT}$$

Gleichung 11: n : Teilchenzahl; Δp : Druckänderung; V : Gasvolumen; R : Gaskonstante; T : Temperatur

Durch Einsetzen der erhaltenen Werte für $\Delta n(\text{CO}_2(\text{gas}))$ und $\Delta n(\text{CO}_2(\text{solv}))$ in die Stoffbilanz (Gleichung 10) erhält man

$$\Delta n(\text{CO}_2(\text{ads})) \approx -\Delta p \cdot \left(\frac{V(\text{gas})}{RT} + \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{H} \right)$$

Gleichung 12: Zusammengefaßte Massenbilanz, Henry- und ideale Gasgleichung: Beziehung zwischen Druckänderung und Änderung der Adsorbatmenge.

Die gesamte Änderung der adsorbierten CO_2 -Molekel verteilt sich also auf den Gasbereich (V_{gas}/RT) und die Flüssigkeit ($n(\text{H}_2\text{O})/H$). Mit den thermodynamischen Daten

$$R = 8.3144 \cdot 10^{-2} \frac{\text{l} \cdot \text{bar}}{\text{K} \cdot \text{mol}}; \quad H = 1.67 \cdot 10^3 \text{ bar}; \quad T = 298 \text{ K}$$

und den apparatespezifischen Kenngrößen (siehe 5.1.4)

$$V(\text{gas}) = 15 \mu\text{l}; V(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ ml} \Rightarrow n(\text{H}_2\text{O}) = V \cdot \frac{\rho}{M} = 55.5 \text{ mmol}$$

ergibt sich für den ersten Term (gasseitig): $\frac{V(\text{gas})}{RT} = 6.054 \cdot 10^{-7} \text{ mol/bar}$

und für den zweiten (Flüssigkeit): $\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{H} = 3.327 \cdot 10^{-5} \text{ mol/bar}$.

Insgesamt kann man für die vorliegende Ausführung der Druckmeßzelle Gleichung 12 wie folgt zusammenfassen:

$$\Delta n(\text{CO}_2(\text{ads})) = -3.387 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{bar}} \cdot \Delta p \quad \text{bzw.}$$

$$\Delta n(\text{CO}_2(\text{ads})) = -3.387 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{mbar}} \cdot \Delta p$$

Gleichung 13: Anwendung von Gleichung 12 auf die Geometrie der konstruierten Druckmeßzelle.

Gleichung 12 stellt eine direkte, proportionale Beziehung zwischen der Druckänderung im Gasraum über dem Elektrolyten, Δp , und der an die Elektrode ad- oder desorbierten Kohlendioxid-Moleküle $\Delta n(\text{ads})$ dar. Das negative Vorzeichen beschreibt, wie zu erwarten ist, eine Druckerniedrigung bei der Adsorption und eine Erhöhung des Druckes bei der Desorption von CO_2 .

Da bei allen untersuchten Materialien die adsorbierte Menge CO_2 im kathodischen Potentialbereich größer ist als im anodischen, kann man eine Desorption durch anodische Polarisation bewirken. Da aber einerseits die Sorption nicht bei jedem Material vollständig reversibel erfolgen muß, andererseits der adsorbatfreie Zustand jenseits des elektrochemischen Stabilitätsbereiches des Elektrodenmaterials liegen kann, lassen sich nur relative Änderungen bestimmen. Im letzten Fall oxidiert die Elektrode im Verlauf des anodischen Potentialvorschubs bereits, während noch CO_2 -Moleküle auf der Oberfläche vorhanden sind bzw. von ihr desorbieren.

Die zur Ermittlung der mittleren Bedeckung nötige effektiven Elektrodenfläche wurde durch den Vergleich der Strom/Spannungs-Kennlinien berechnet. Näheres hierzu findet sich in Kap. 6.5.3.