

---

## 6 RESULTATE UND DISKUSSION

---

Die in diesem Kapitel gezeigten Messungen sind im wesentlichen nach den eingesetzten Techniken gegliedert. Zum einen sind die Untersuchungen annähernd in dieser Reihenfolge durchgeführt worden und früh erfolgte Messungen haben Fragen aufgeworfen, die mit späteren beantwortet werden sollten. Zum anderen sind für einige Meßtechniken die Ergebnisse einer vorher eingesetzten Methode wichtig, um nicht Gefahr zu laufen, ein Artefakt zu beobachten.

Zu Anfang dieses Kapitels werden die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie und der spezifischen Methode DEMS vorgestellt, da sich hier die spezifische Information der Massensignale mit der quantitativen Ladungsbestimmung vergleichen läßt. Anschließend folgt die quantitative Technik der Quarz-Mikrowaage (EQMB), die gravimetrisch die Änderung der Bedeckung der Elektrode potentialabhängig angibt.

Darüber hinaus sollen Strukturinformationen über das Adsorbat mit der FTIR-Spektroskopie gewonnen werden.

Da die quantitativen Methoden (Cyclovoltammetrie und EQMB) nicht hinreichend zuverlässige Ergebnisse hinsichtlich der Ermittlung der Adsorbatbedeckung lieferten, wurde versucht, diesen mit der Entwicklung einer neuen elektrochemischen Meßmethode zu bestimmen. Die Arbeiten hierzu sind am Ende dieses Abschnitts aufgeführt.

### 6.1 I/U-Kennlinien

Cyclovoltammetrische Messungen der untersuchten Metallelektroden in wäßrigem, CO<sub>2</sub>-gesättigten Elektrolyten zeigen im kathodischen Bereich leichte Unterschiede im Stromverlauf zu CO<sub>2</sub>-freien Lösungen. Im kathodischen Scan bildet sich in Anwesenheit von Kohlendioxid noch vor der Wasserstoffproduktion eine Stromschulter aus. Oft wird aufgrund dieser Beobachtung bereits von einer CO<sub>2</sub>-Reduktion gesprochen. Ein entsprechendes Produkt, in das diese Ladungen geflossen sein könnten, wurde jedoch nicht nachgewiesen.

Ein weiteres Problem beim Vergleich der I/U-Kennlinien von CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-haltigen Lösungen besteht darin, daß, ausgehend von pH-neutralen Elektrolyten, das Spülen mit Kohlendioxid durch die Reaktion von aquatisiertem CO<sub>2</sub> mit Wasser (Gleichung 1) Protonen freisetzt und den pH-Wert der Lösung erniedrigt. Dies hat beispielsweise Einfluß auf das Onset-Potential von Wasserstoff, welches mit 60 mV pro pH-Stufe verschoben wird. Inwieweit die Protonenkonzentration das Adsorptionsverhalten von CO<sub>2</sub> wiederum beeinflußt, ist zudem ungewiß.

### 6.1.1 Platin

In Abbildung 13 ist jeweils der kathodische Ast einer Strom/Spannungskurve von Platin in  $\text{CO}_2$ - bzw.  $\text{N}_2$ -gesättigter 0,5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung ( $\text{pH} = 4,3$ ) aufgetragen. Aus der Differenz der integrierten Stromkurven wurde die Ladungsmenge ermittelt, die aufgrund der Anwesenheit von Kohlendioxid geflossen ist. Da darauf geachtet wurde, daß beide Elektrolyten den gleichen  $\text{pH}$ -Wert hatten, konnte davon ausgegangen werden, daß die Ladungsberechnung nicht durch Nebeneffekte des  $\text{CO}_2$ -Einleitens (Ansäuern der Lösung) verfälscht wurde.

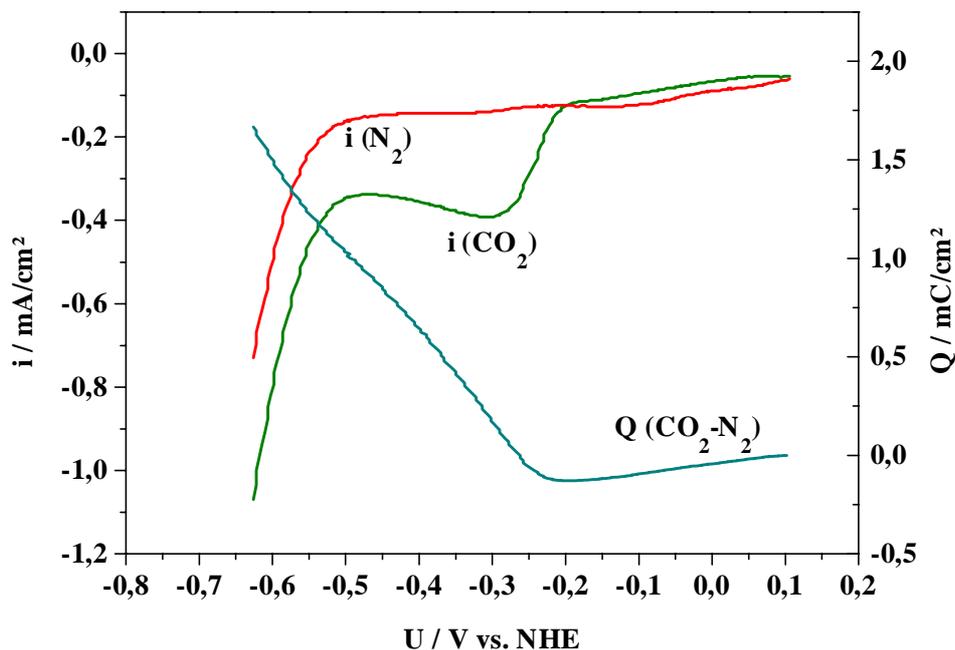


Abbildung 13:  $I/U$ -Diagramm einer polierten Pt-Elektrode in 0,5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $\text{CO}_2$ - bzw.  $\text{N}_2$ -ges.), Scanrate 50 mV/s, projizierte Fläche 3,14 mm<sup>2</sup>. Aus der Fläche zwischen beiden Kurven wurde die dem Einfluß von  $\text{CO}_2$  zuzuordnende Ladungsmenge ermittelt.

Beide Stromkurven laufen zu Beginn der Messung fast übereinander nahe der Null-Linie. Im Potentialbereich zwischen 0,1 und -0,2 V NHE fließt im  $\text{N}_2$ -gespülten Elektrolyten ein geringfügig höherer negativer Strom, so daß die Ladungsdifferenz  $Q(\text{CO}_2-\text{N}_2)$  negativ ausfällt. Ab -0,25 V jedoch steigt im  $\text{CO}_2$ -Elektrolyten die Stromdichte über die folgenden 300 mV um etwa -0,3 mA/cm<sup>2</sup>, während derjenige unter Stickstoff annähernd konstant bleibt, bis bei etwa -0,5 V bei beiden Elektrolyten die Wasserstoffbildung einsetzt. Durch die Stromschulter kommt es im  $\text{CO}_2$ -Elektrolyten zu einem höheren Ladungsfluß, der der Adsorption von Kohlendioxid zuzuschreiben ist. Der korrespondierende Strompeak der Desorption ist aus Gründen der Übersicht nicht in Abbildung 13 eingezeichnet. Er verläuft im Rückscan um ca. 70 mV anodisch verschoben.

Die Differenz der Ladungsflüsse zwischen  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2$ -Lösung steigt im Potentialbereich der Stromschulter auf etwa  $55,6 \mu\text{C}$  an, bis ab etwa  $-650 \text{ mV}$  die  $\text{H}_2$ -Bildung eine zuverlässige Adsorptions-Ladungsmessung unmöglich macht. Bei einer projizierten Elektrodenfläche von  $3,14 \text{ mm}^2$  entspricht die geflossene Adsorptionsladungsmenge einer Ladungsdichte von etwa  $1,7 \text{ mC/cm}^2$ .

### 6.1.2 Rhenium

Analog zu Platin wurden Strom/Spannungs-Messungen auch an Rhenium durchgeführt, die in Abbildung 14 dargestellt sind.

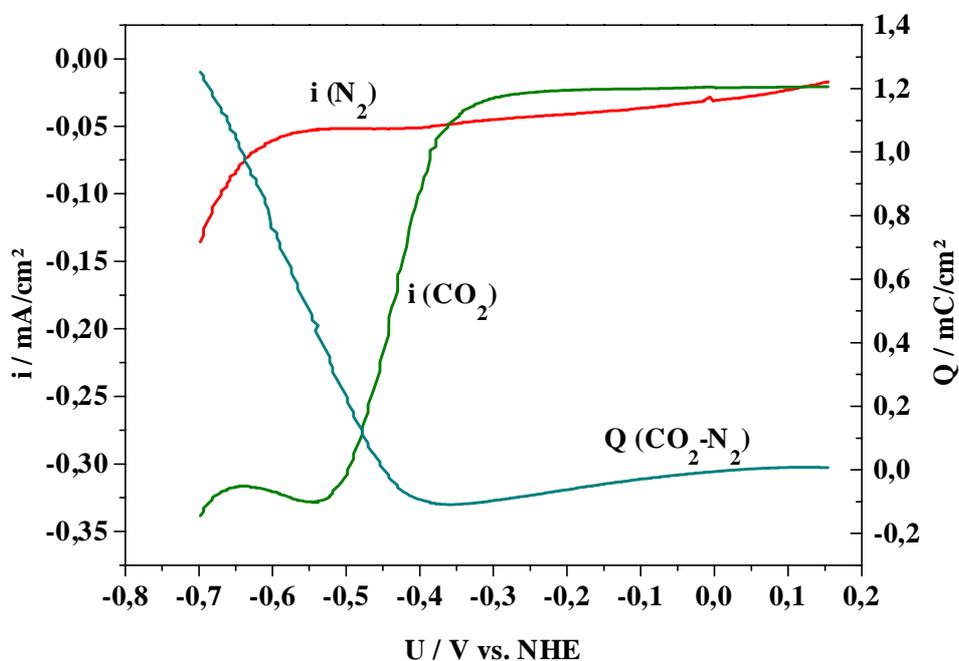


Abbildung 14: Kathodischer Scan von Rhenium in  $\text{N}_2$ - und  $\text{CO}_2$ -gesättigter  $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ -Lösung ( $\text{pH } 4,3$ ), Scanrate  $50 \text{ mV/s}$ , projizierte Fläche der polierten Elektrode  $19,6 \text{ mm}^2$ .

Im Vergleich zu Platin erkennt man, daß die Stromschulter der  $\text{CO}_2$ -Kurve erst etwa  $200 \text{ mV}$  später einsetzt ( $-0,4 \text{ V NHE}$ ). Die Überspannung für Wasserstoff ist an Rhenium ebenfalls höher, das Onsetpotential liegt bei  $-0,65 \text{ V (N}_2)$ . In Anwesenheit von Kohlendioxid wird die  $\text{H}_2$ -Bildung sogar noch etwas stärker gehemmt ( $-700 \text{ mV}$ ). Bis zum Einsetzen der Wasserspaltung fließen etwa  $250 \mu\text{C}$  durch die  $19,6 \text{ mm}^2$  große Elektrode, die der Adsorption von  $\text{CO}_2$  zugeschrieben werden können. Dies entspricht einer Flächenladungsdichte von  $1,3 \text{ mC/cm}^2$ .

### 6.1.3 Kupfer

Anders als bei den beiden vorher erwähnten Metallen kann an Kupfer der Einsatz der  $\text{CO}_2$ -Adsorption im Q/U-Diagramm nicht eindeutig einem bestimmten Potential zugeordnet werden (Abbildung 15). Zwar ist der Anstieg des Stromes bei der  $\text{CO}_2$ -haltigen Lösung bei  $-0,65$  V erkennbar, doch verläuft die Kennlinie der kohlendioxidhaltigen Lösung schon bei geringeren kathodischen Potentialen niedriger als die des  $\text{N}_2$ -gespülten Elektrolyten, was darauf hinweist, daß an Kupfer, im Gegensatz zu Rhenium und Platin,  $\text{CO}_2$  schon ab ca.  $-0,3$  V unter sehr geringem Ladungsfluß adsorbiert wird. Dies führt dazu, daß die Q/U-Kurve keinen charakteristischen Punkt des Anstiegs hat, sondern über den gesamten Potentialbereich "verschmiert".

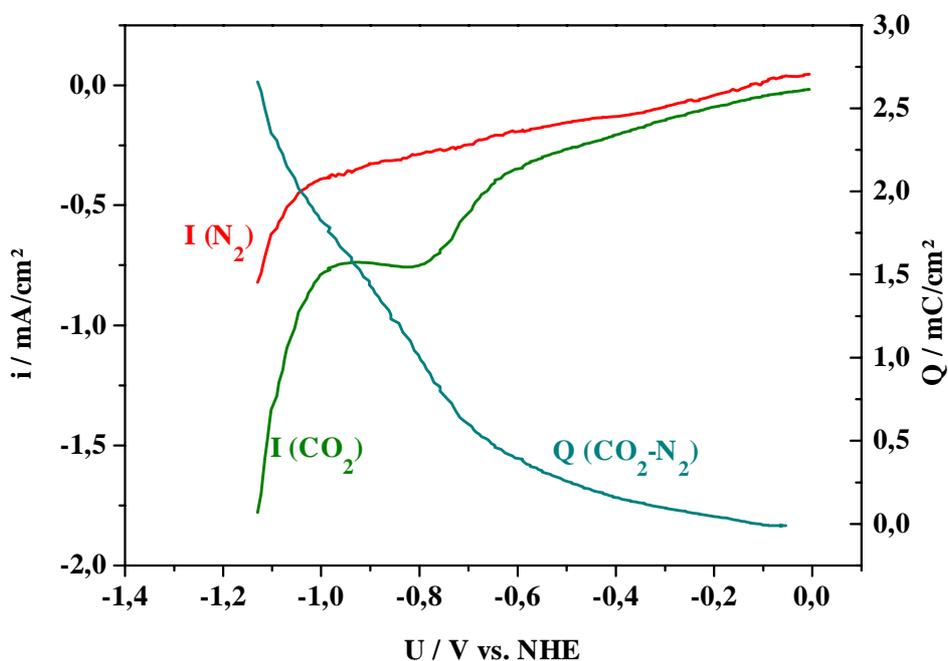


Abbildung 15: I/U-Diagramm und Ladungsverlauf an Kupfer in  $0,5$  M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  pH 4,3,  $\text{N}_2$ - und  $\text{CO}_2$ -gespült. Scanrate  $50$  mV/s, projizierte Fläche der polierten Elektrode  $7,07$  mm<sup>2</sup>. Der Potentialbereich ist gegenüber den Messungen an Platin und Rhenium verschoben.

Weiterhin fällt auf, daß das Potential, bei dem die Schulter der  $\text{CO}_2$ -Adsorption einsetzt, weiter im kathodischeren Bereich liegt als bei Rhenium und Platin. Ebenfalls ist das Einsetzen der Protonen-Entladung erst bei etwa  $-1$  -  $-1,1$  V zu beobachten. bis zu diesem Punkt fließt an der  $7,07$  mm<sup>2</sup> großen Elektrode  $\text{CO}_2$ -bedingt eine Ladung von  $191$  mC, d.h. eine Ladungsdichte von  $2,7$  mC/cm<sup>2</sup>.

In Tabelle 5 sind zu Vergleichszwecken einige charakteristische Werte der I/U-Kennlinien der untersuchten Metalle aufgelistet:

	<i>Einsetzen der CO<sub>2</sub>-Ads. / V</i>	<i>Höhe der CO<sub>2</sub>-Schulter / mA/cm<sup>2</sup></i>	<i>Einsetzen von H<sub>2</sub> / V</i>	<i>Q(CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>) bis zur H<sub>2</sub>-Entwicklung / mC/cm<sup>2</sup></i>
Platin	-0,2	-0,40	-0,5	-1,7
Rhenium	-0,4	-0,32	-0,65	-1,3
Kupfer	-0,65	-0,75	-1,05	-2,7

*Tabelle 5: Charakteristische Parameter der I/U-Diagramme von Platin, Rhenium und Kupfer bei der Adsorption von CO<sub>2</sub>.*

Im Vergleich wird ersichtlich, daß keine direkte Korrelation zwischen Potential der beginnenden CO<sub>2</sub>-Adsorption und der Adsorbatmenge besteht. An Kupfer beispielsweise setzt die schwach ausgeprägte Stromschulter mit  $-0,65$  V erst relativ spät ein, dennoch fließt an diesem Material verglichen mit Platin und Rhenium etwa die doppelte Ladungsmenge pro Flächeneinheit, die der Fixierung von Kohlendioxid zugeschrieben wird. Während Platin und Rhenium in allen in Tabelle 5 aufgeführten Werten nicht stark voneinander abweichen, fällt Kupfer auch hinsichtlich des Einsetzens der Wasserstoffbildung aus der Reihe. An Kupfer liegt die Überspannung für H<sub>2</sub> mehr als 0,5 V weiter kathodisch als an Rhenium und Platin. Der Potentialabstand zwischen beginnender CO<sub>2</sub>-Adsorption und Wasserstoff-Entwicklung ist bei allen Metallen mit 0,3 – 0,4 V ungefähr gleich.

Bei den folgenden Untersuchungsmethoden sind, wo es dem Vergleich dient, Strom/Spannungs-Kennlinien in einigen Abbildungen mit aufgezeichnet. Diese wurden simultan zur jeweiligen Messung aufgenommen und unterscheiden sich bisweilen sehr von den in diesem Kapitel gezeigten. Der Grund hierfür liegt in den spezifischen Anforderungen der Meßmethode an Parameter wie Elektrodenart, Scangeschwindigkeit, Möglichkeit der Aktivierung etc.

## 6.2 Differentielle elektrochemische Massenspektroskopie (DEMS)

Bisher wurde lediglich aus dem unterschiedlichen Verlauf der I/U-Kennlinien in CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-Atmosphäre auf die Wechselwirkung zwischen Kohlendioxid und der Elektrode geschlossen. Allein aufgrund eines erhöhten Ladungsflusses von Adsorption oder gar "partieller Reduktion" zu sprechen wäre sehr spekulativ. Mit DEMS (Differentielle elektrochemische Massenspektroskopie) wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Technik benutzt, die, wie in Kap. 4.3.2 erläutert, den Vorteil der höchst spezifischen Informationsgewinnung bietet. Sie bietet sich als Interpretationshilfe für die Auswertung anderer Messungen an, bei denen quantitative, aber weniger spezifische Techniken zum Einsatz kommen, wie z.B. die Cyclovoltammetrie. Die zur Bewertung der I/U-Diagramme aus dem vorangegangenen Kapitel nötigen Massen/Potential-Kennlinien sind im folgenden Abschnitt angeführt.

### 6.2.1 Beobachtung von Sorptionsprozessen mit DEMS

#### 6.2.1.1 Sorption im Potentialsprung

Üblicherweise werden DEMS-Messungen an massiven oder aufgedampften Metall-Elektroden angefertigt, an denen das Zellpotential weit in die Gasentwicklung gefahren werden kann, ohne daß die Elektrode zerstört wird. Allerdings reicht die Fläche einer solchen glatten Arbeitselektrode in dem verwendeten offenen elektrochemischen System nicht aus, um hinreichend empfindlich CO<sub>2</sub>-Sorptionsuntersuchungen durchführen zu können. Da bei solchen Vorgängen nach der Adsorption einer oder weniger Monolagen kein Massentransport mehr auftritt, muß die effektive Elektrodenfläche wesentlich größer als die projizierte sein. Daher mußte die Arbeitselektrode der DEMS-Zelle so präpariert werden, daß sie ein hohes Oberflächen/Volumenverhältnis aufweist (siehe Kap. 5.2.1).

In einer porösen Elektrode, die auf den Elektrodengrundkörper der DEMS-Zelle (siehe Abbildung 5) aufgetragen ist, läßt sich das Konzentrationsprofil einer kathodisch reversibel adsorbierenden Verbindung wie folgt darstellen (Abbildung 16):

Im Elektrolyten liegt die Ausgangskonzentration  $C_0$  vor, die vor dem Potentialsprung auch im Elektrodenschwamm bis kurz vor dem Übergang ins Massenspektrometer vorhanden ist. Durch die Absaugrate des Spektrometers sinkt die Konzentration von Substanzen mit einer größeren Flüchtigkeit als Wasser einige  $\mu\text{m}$  vor der Elektrode um einen bestimmten Betrag  $\Delta C_1$ .

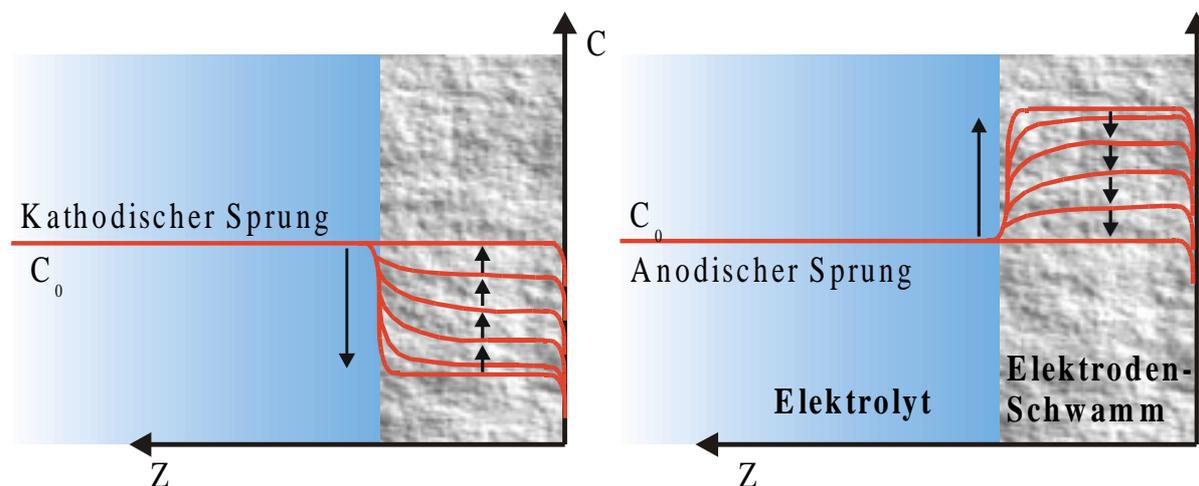


Abbildung 16: Konzentrationsprofil einer reversibel kathodisch adsorbierenden Verbindung ( $\text{CO}_2$ ) bei kathodischem und anodischem Sprung und zeitlicher Verlauf der Konzentration durch Nachdiffusion aus dem Elektrolyten.  $C$ : Konzentration an frei gelöster Spezies;  $Z$ : Abstand vom Einlaß ins Massenspektrometer.

Vor dem kathodischen Potentialsprung ist die schwammartige Elektrode nicht oder nur wenig mit Adsorbat bedeckt und ein Diffusionsgleichgewicht<sup>2</sup> zwischen Schwamm und Elektrolyt hat sich eingestellt. Das Spektrometer gibt einen Wert an, der  $C_0 - \Delta C_1$  entspricht. Zum Zeitpunkt  $t=0$  wird das Potential um einen bestimmten Betrag sprunghaft ins Kathodische geändert. Da bei diesem Potential mehr Substanz adsorbiert und die Diffusion bei einer hinreichenden Dicke des Elektrodenschwammes den Konzentrationsabfall durch die Adsorption nicht ausgleichen kann, sinkt die Konzentration der freien Spezies. Ist die Gleichgewichtsbedeckung zum neuen Potential erreicht, kommt der Adsorptionsprozeß zum Erliegen und die Diffusion kann den entstandenen Konzentrationsgradienten wieder ausgleichen. Die mittlere Konzentration an freier Spezies im Elektrodenschwamm steigt langsam wieder auf den ursprünglichen Wert und erreicht schließlich das Profil des Ausgangszustandes. Der Unterschied hierzu jedoch ist, daß die Arbeitselektrode auf einem kathodischeren Potential liegt und eine höhere Adsorbatbedeckung aufweist.

Aus dieser Position läßt sich das Adsorbat durch einen Sprung zurück auf das Ausgangspotential wieder von der Elektrode lösen. Da die Diffusion die aktuelle Konzentration im Elektrodenschwamm auf den Wert von  $C_0$  zurückgebracht hat (Abbildung 16, linke Seite bei  $t=0$ ), steigt bei der Desorption die Konzentration der freien Spezies im Schwamm über den Grundwert  $C_0$  an, bis die Diffusion, nun in entgegengesetzte Richtung, das Konzentrationsprofil auf den Ausgangszustand absenkt. Der Endzustand entspricht in Elektrodenpotential und Adsorbatbedeckung wieder dem Ausgangszustand.

<sup>2</sup> Korrekterweise sollte man eher von einem stationären Zustand sprechen, da die Absaugrate des Massenspektrometers dem elektrochemischen System einen -wenn auch geringen- Massenfluß aufzwingt

Natürlich unterliegt auch der durch die Adsorption bedingte Stofftransport innerhalb der Poren des Elektrodenschwammes Diffusionsgesetzen. Der Elektrolytraum im Schwamm wird jedoch als im Verhältnis zum Gesamtelektrolytraum sehr begrenztes Reservoir angesehen, so daß der Stofftransport innerhalb der Poren hin zur Elektrode nach einem Potentialsprung schnell zum Erliegen kommt.

Die in Abbildung 16 allgemein formulierten Ergebnisse lassen sich auf das Adsorptionsverhalten von Metallen, als Pulver in Nafionlösung dispergiert und auf eine Glaskohlenstoff-Elektrode aufgebracht, gegenüber Kohlendioxid am DEMS übertragen. Hier läßt sich der potentialabhängige und der zeitliche Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Konzentration, die unmittelbar am Inlet-System (in Abbildung 16 bei  $Z=0$ ) vorliegt, als Massensignal auftragen. Die Konzentration ist zwar am Inletsystem um  $\Delta C_1$  geringer als im Inneren des Schwammes, kann jedoch bei semiquantitativen Messungen als Anhaltspunkt für die Konzentration gelten. Als Beispiel für eine annähernd reversible Adsorption ist in Abbildung 17 der Verlauf des  $\text{CO}_2$ -Massensignals bei einem doppelten Potentialsprung an Rhenium aufgetragen:

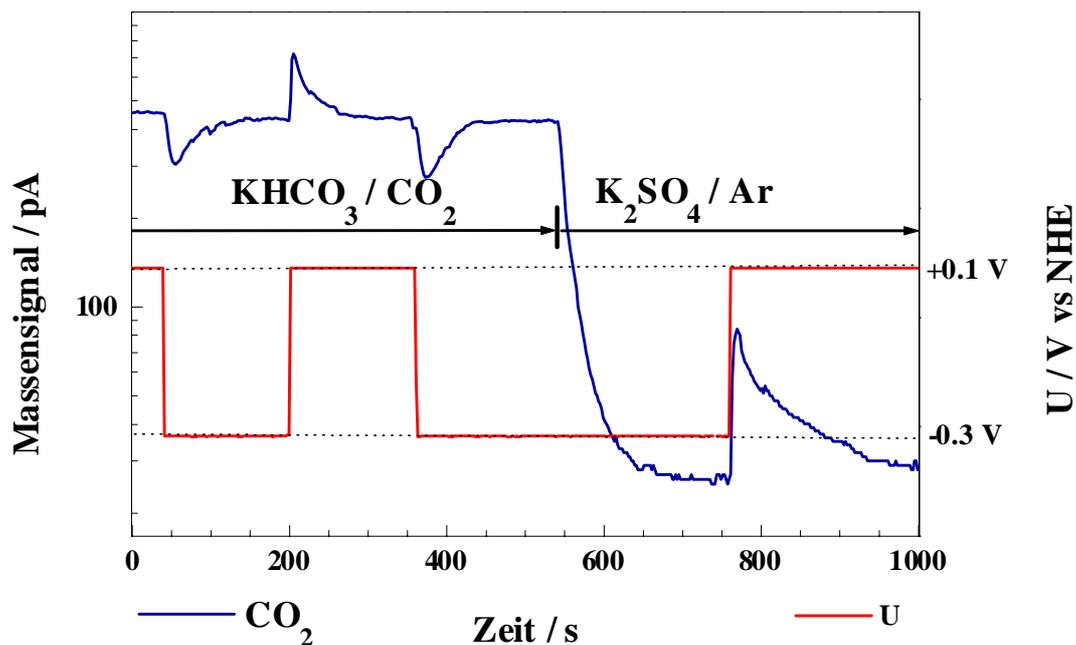


Abbildung 17: Reversible potentialkontrollierte Adsorption von  $\text{CO}_2$  an einer Rhenium-Pulverelektrode bei einem doppelten Potentialsprung. Zeitlicher Verlauf von Potential und Massensignal m/e 44 (Kohlendioxid).

Die Messung wurde in einem  $\text{CO}_2$ -gesättigten Elektrolyten bei einem Potential von +100 mV NHE gestartet. Bei gesicherter Konstanz des Massensignals wurde das Elektrodenpotential sprunghaft um  $-400$  mV geändert. Dabei sinkt das Massensignal von  $\text{CO}_2$  schnell ab und erholt sich innerhalb der folgenden 150 s wieder annähernd auf seinen Ausgangswert. Der zeitliche Verlauf der Relaxation ähnelt dem einer Exponentialkurve, wie sie bei Diffusionsprozessen üblicherweise beobachtet wird. Beim Rückstellen des Potentials steigt das

CO<sub>2</sub>-Signal über seinen ursprünglichen Grundwert hinaus und relaxiert dann wieder mit einer ähnlichen Zeitkonstante auf die Grundlinie.

Um eindeutig zu zeigen, daß sich die potentialkontrollierte Änderung des Massensignals auf Sorptionsvorgänge zurückführen läßt, wurde die Messung wiederholt; diesmal wurde nach dem Adsorptionsschritt der Elektrolyt gegen eine CO<sub>2</sub>-freie Lösung ausgetauscht. Hierbei wurde das Elektrodenpotential auf dem kathodischen Wert gehalten. Durch das Wechseln des Elektrolyten auf K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, das mit Argon gespült wurde, sinkt die CO<sub>2</sub>-Grundlinie (entsprechend C<sub>0</sub> in Abbildung 16) drastisch ab. Sobald diese wieder einen annähernd konstanten Wert erreichte, wurde die Elektrode wieder auf +100 mV NHE gebracht. Das anschließende Ansteigen des Massensignals von CO<sub>2</sub> ist eindeutig auf die Desorption von Kohlendioxid zurückzuführen, da als einzige CO<sub>2</sub>-Quelle die belegte Elektrodenoberfläche in Frage kommt. Das Desorptions-Signal in Abwesenheit von CO<sub>2</sub> ist aufgrund der logarithmischen Auftragung stark überhöht eingezeichnet.

Die Flächen unter bzw. über den Massenpeaks können in vergleichenden Messungen als ungefähres Maß für die Sorptionsmenge herangezogen werden<sup>3</sup>. Aus dem Verhältnis der desorbierten zur vorher adsorbierten Menge können Aussagen über Dynamik und Reversibilität der Sorption getroffen werden.

### Rhenium

Dieser aus Abbildung 17 ermittelte Quotient von De- zu Adsorptionsmenge  $\kappa_1$  beträgt beim ersten Potentialsprung 97,4 %, d. h. annähernd die gesamte Menge adsorbierten Kohlendioxids wurde beim Rücksprung wieder desorbiert.

Der zweite doppelte Potentialsprung, bei dem nach Adsorption auf CO<sub>2</sub>-freien Elektrolyten gewechselt wurde, weist mit 58,3 % einen wesentlich geringeren Quotienten  $\kappa_2$  auf. Offenbar sind die CO<sub>2</sub>-Moleküle unterschiedlich stark gebunden, so daß etwas weniger als die Hälfte des Adsorbats durch das Absenken der Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> die Elektrode trotz des angelegten kathodischen Potentials verläßt.

Der Einfluß des Elektrolytwechsels auf den Sorptionsquotienten legt den Schluß nahe, daß adsorbiertes CO<sub>2</sub> einem dynamischen Gleichgewicht unterliegt, das durch Änderung eines Konzentrationsgradienten, -z.B. Entfernen des gelösten Kohlendioxids aus dem Elektrolyten- beeinflusst wird.

### Platin

Analoge Untersuchung an Platin ergaben eine geringere Reversibilität der Adsorption als an Rhenium (siehe Abbildung 18). Die Massensignale hatten zwar einen ähnlichen Verlauf, der Desorptionspeak fiel jedoch wesentlich geringer aus als das Adsorptionssignal. Die zwischen +265 mV NHE und -865 mV aufgenommenen Massenverläufe ergeben einen

---

<sup>3</sup> Ein direkter Vergleich der geometrischen Flächen (Abbildung 17) erfordert jedoch eine lineare Auftragung.

Quotienten  $\kappa_1$  von 25,5 %. Bei Wechsel des Elektrolyten unter kathodischer Polarisierung beträgt  $\kappa_2$  11,5 %.

Hieraus läßt sich schließen, daß die Adsorption an Platin nicht annähernd so reversibel verläuft wie an Rhenium. Offenbar bleibt Kohlendioxid an der Elektrode haften oder ist bereits weiterreduziert (zur Bedeckung der Elektrode mit Kohlenmonoxid siehe auch Kap. 6.4.1).

### **Kupfer**

Einen qualitativ anderen Massenverlauf beim doppelten Potentialsprung als die bisher vorgestellten Metalle zeigte Kupfer.

Beim Anlegen eines kathodischen Potentials (+185 mV NHE auf -650 mV) sinkt das Massensignal auch hier zunächst schnell ab. Im Gegensatz zu Platin und Rhenium relaxiert das Massensignal an Kupfer jedoch nicht, sondern sinkt auch im weiteren Verlauf langsam ab. Beim Rücksprung auf das ursprüngliche Potential ist jedoch ein -wenn auch sehr kleiner- Peak zu erkennen, dessen Verlauf dem der anderen Metalle ähnelt.

Offenbar ist an diesem Material die kathodische Adsorption von  $\text{CO}_2$  nicht nach wenigen Sekunden abgeschlossen, sondern die Elektrode bedeckt sich weiterhin mit Adsorbat. Ein Potential, bei dem  $\text{CO}_2$  zu den bekannten Produkten Methan und Ethen durchreduziert wird, wurde hier nicht eingestellt. Es ist an Kupfer mit einer multiplen Bedeckung von  $\text{CO}_2$  bzw. teilreduzierten Zwischenprodukten zu rechnen, deren Menge die der anderen Metalle übersteigt. Andererseits ist dieses Adsorbat nicht annähernd so reversibel gebunden wie die bereits besprochenen Materialien. Während bei Platin immerhin noch etwa ein Viertel des adsorbierten Kohlendioxids wieder desorbiert, sind es bei Kupfer lediglich 5,2 % ( $\kappa_1$ ). Dieser Wert sinkt beim Elektrolytwechsel analog zu Abbildung 17 auf  $\kappa_2 \approx 0,5$  %.

Von Reversibilität der Adsorption von Kohlendioxid kann also bei Kupfer nicht die Rede sein. Es fällt auf, daß gerade dieses Metall dafür bekannt ist, Kohlendioxid bis hin zu  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  zu reduzieren. Platin, das immerhin einen signifikanten Teil des Adsorbats wieder desorbiert, produziert geringe Mengen verschiedener Reduktionsprodukte, bevor eine Adsorptionsschicht von Kohlenmonoxid die Elektrode vergiftet [14]. Rhenium, in der Thermokatalyse bei der Spaltung von C-O-Doppelbindungen eingesetzt [59], zeigt in der Elektrochemie bisher keine  $\text{CO}_2$ -Reduktionsprodukte, jedoch eine nahezu vollständig reversible Kohlendioxid-Adsorption.

Um die Unterschiede der Massenverläufe der Potentialsprung-Adsorption zu verdeutlichen, sind diese schematisch in Abbildung 18 aufgetragen. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß es sich in der Auftragung um normierte Massensignale handelt, deren Amplituden nicht untereinander verglichen werden können. Lediglich ein Vergleich der Ad- und Desorptionspeaks und deren eingeschlossene Flächen sind innerhalb der Messung eines Metalles zulässig.

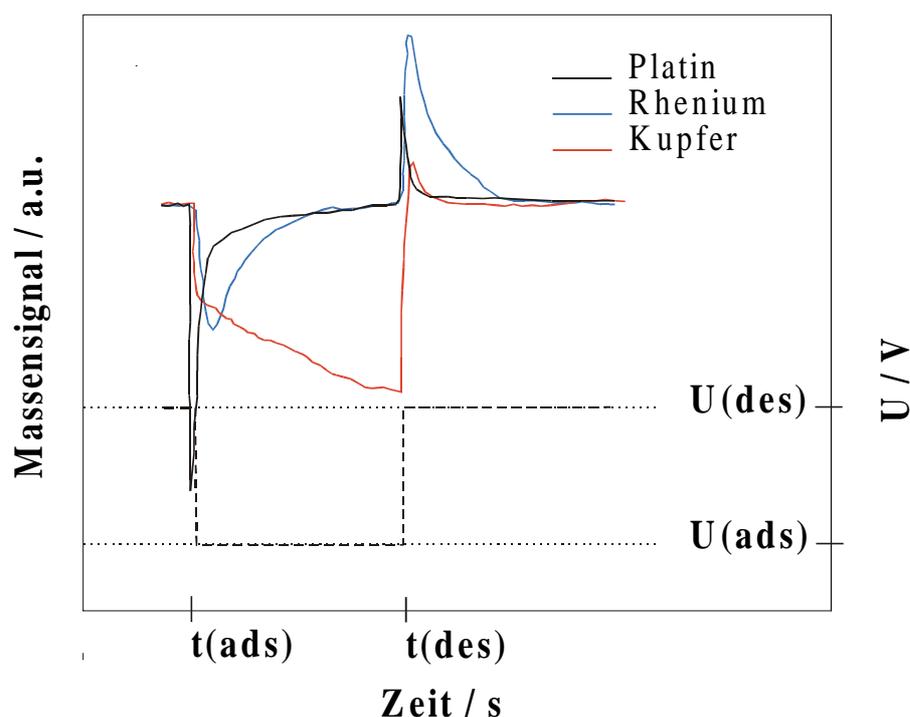


Abbildung 18: Vergleich der Massenverläufe von  $\text{CO}_2$  bei einem doppelten Potentialsprung an verschiedenen Metallen. Die Massensignale sind normiert und beziehen sich auf unterschiedliche Adsorptions- und Desorptionspotentiale.

Auch die oberen und unteren Potentialwerte sind nicht identisch. Sie wurden nach maximaler Adsorptionsmenge ausgerichtet und sind anodisch durch Korrosion bzw.  $\text{O}_2$ -Bildung sowie kathodisch durch  $\text{H}_2$ -Entstehung limitiert.

### 6.2.1.2 Sorption in der Cyclovoltammetrie

Im Gegensatz zu den DEMS-Potentialsprüngen, mit denen ein Anhaltspunkt für die Reversibilität der Adsorption gewonnen werden kann, soll im Potentialscan der Verlauf der Adsorption dargestellt und im Vergleich mit den I/U-Kennlinien (6.1) betrachtet werden.

Analog zu den Potentialsprüngen wurde auch bei den cyclovoltammetrischen DEMS-Messungen mit einer Metallpulver-Nafion-Elektrode gearbeitet. Das zeitliche Konzentrationsprofil im Elektrodenschwamm weicht jedoch von dem oben erwähnten ab, da der Potentialvorschub (üblicherweise zwischen 2 und 20 mV/s) zeitlich linear erfolgt. Dabei beeinflussen vermehrt Diffusionsprozesse den Verlauf des Massensignals.

Man kann daher bei der potentialkontrollierten Adsorption in erster Näherung von einer direkten Abhängigkeit der Höhe des Massensignals von der Konzentration der freien Spezies sprechen.

Bei vollständig reversibler Adsorption sind die Konzentrationsunterschiede und damit die Diffusion bei Hin- und Rückscan gegenläufig und ungefähr gleich groß. Abweichungen von dieser Relation sind möglicherweise auf Überlagerung von Sorptions- und Diffusionsprozessen zurückzuführen. Bei irreversibler Adsorption muß mit einem signifikanten diffusionsbedingten Stoffstrom aus dem Elektrolyten gerechnet werden.

## Platin und Rhenium

Bei diesen beiden Metallen ist der Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Adsorption in Form des Massensignals  $m/e$  44 vergleichend in Abbildung 19 dargestellt.

Der Potentialbereich ist auf der kathodischen Seite durch die Entwicklung von  $\text{H}_2$  begrenzt, der aufgrund seiner Spülwirkung  $\text{CO}_2$  vor der Elektrode verarmt und eine Adsorption vortäuschen würde.

An Platin ist ein erstes Absinken der  $\text{CO}_2$ -Massensignales bereits bei etwa  $-0.1$  V NHE zu bemerken, Rhenium folgt bei einem Wert von rund  $-0.2$  V. Beide Werte liegen deutlich anodischer als die Potentiallagen des Einsetzens der "CO<sub>2</sub>-Schulter" in den I/U-Diagrammen (Abbildung 13, Abbildung 14).

Die Grenzen der DEMS-Sorptionsmessungen sind in den I/U-Kennlinien verdeutlicht, wo an Platin bei etwa  $-0,5$  V (Rhenium  $-0,7$  V) ein Anstieg des faradayschen Stroms verzeichnet werden kann. Dieser Stromanstieg konnte mit Hilfe von DEMS der Wasserstoffentwicklung (nicht abgebildet) zugeordnet werden.

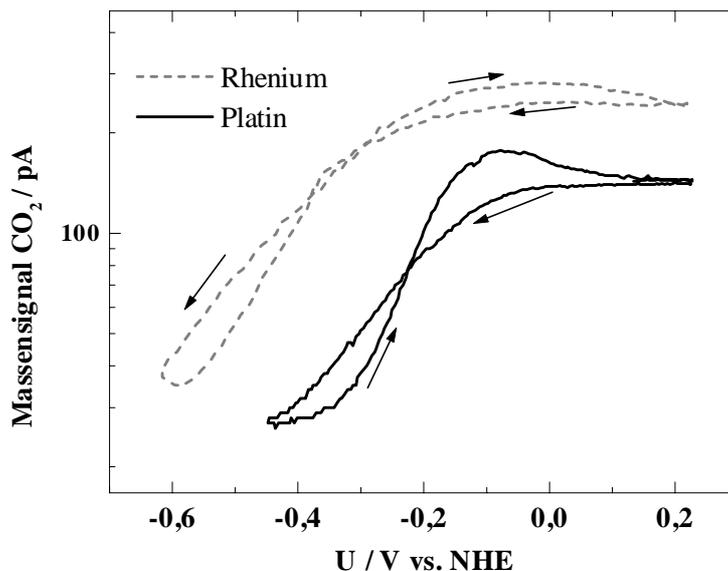


Abbildung 19: Massensignal von Kohlendioxid ( $m/e$  44) im Verlauf eines Cyclovoltammogramms an Platin und Rhenium in  $\text{CO}_2$ -gespülter  $0,5$  M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung.

Nach der Umkehr des Potentialvorschubs verläuft das Massensignal bei beiden Metallen nicht mehr exakt der Linie des kathodischen Scans, was bei einer ideal reversiblen  $\text{CO}_2$ -Adsorption ohne Diffusionseinfluß zu erwarten wäre. Vielmehr bleibt das Signal in der ersten Hälfte des anodischen Scans unterhalb dessen des kathodischen und durchläuft in der zweiten Hälfte ein Maximum, welches an Platin etwas stärker ausgeprägt ist. Die Höhe des Massensignals am Ende der Messungen stimmt mit dem Anfangswert überein und entspricht der Signalthöhe der Ausgangskonzentration  $C_0$  (Abbildung 16).

Die Abweichung der Potentiallagen bei DEMS von denen der I/U-Kennlinien ist nicht von vornherein zu erwarten, läßt sich jedoch als unterschiedliche Sorptionsprozesse interpre-

tieren. Das Absinken der CO<sub>2</sub>-Signale erfolgt an Platin wie an Rhenium um etwa 200 mV vor Einsetzen der Stromschulter in den Strom/Spannungs-Diagrammen. In diesem kurzen Potentialbereich setzt sich möglicherweise Kohlendioxid an die Elektrode, ohne daß ein Ladungsübertritt stattfindet. Dieser Vorgang, den man als Physisorption bezeichnen kann, geht wenige Millivolt kathodischer in eine stromgekoppelte Adsorption über, bei der die Massensignale wesentlich stärker abfallen. Diese Chemisorption zeigt im Potentialbereich, in dem der Strom lediglich in die CO<sub>2</sub>-Adsorption fließt, eine direkte Kopplung zwischen Massensignal und Ladungsfluß.

Die leichte Hysterese zu Beginn des Rück-Scans ist auf eine langsame Kinetik der Adsorption zurückzuführen. Offenbar verlangt die Desorption ein leicht anodischeres Potential als die Adsorption. Diese Potentialdifferenz ist zwar in erster Näherung auch ein grober Anhaltspunkt für die Reversibilität der Adsorptionsvorgänge, sie ist jedoch wesentlich stärker von den geometrischen und Strömungsverhältnissen in der Zelle abhängig und kann daher nicht annähernd so gut zur Bestimmung der Reversibilität  $\kappa$  herangezogen werden wie die Potentialsprung-Methode.

Das Maximum zum Ende des anodischen Scans zeigt den Einfluß der Diffusion von CO<sub>2</sub> aus dem Elektrolyten in den Elektrodenschwamm: Während des gesamten kathodischen Scans besteht ein CO<sub>2</sub>-Konzentrationsgefälle zwischen Elektrolyt und Elektrode. Trotz dem die durchschnittliche Dauer eines vollständigen Potentialdurchlaufs nur etwa 2 – 3 Minuten beträgt, diffundiert in dieser Zeit Kohlendioxid in den Elektrodenschwamm und verursacht mit dem anodisch desorbierenden CO<sub>2</sub> ein Konzentrationsmaximum. Dieses Massensignal-Maximum ist dem Desorptionspeak im DEMS-Potentialsprung (Abbildung 18) in seiner Entstehungsursache ähnlich.

Der in Abbildung 19 gezeigte Potentialdurchlauf wurde für die untersuchten Metalle mehrmals wiederholt um Informationen über die Stabilität bzw. die Reversibilität der Adsorption zu erhalten. An Platin und Rhenium war der Massenverlauf über eine längere Zyklenzahl stabil, auch wenn die Adsorptions-Aktivität an Platin innerhalb der ersten Scans leicht zurückging. Weiterführende Untersuchungen sind weiter unten aufgeführt.

## **Kupfer**

Anders als Platin und Rhenium zeigt Kupfer im Potentialzyklus innerhalb der ersten Durchläufe eine starke Abnahme der Adsorptions-Aktivität gegenüber CO<sub>2</sub>. Der Verlauf der Massensignale der ersten vier Durchläufe ist in Abbildung 20 verdeutlicht.

Noch ausgeprägter als bei den zuvor besprochenen Metallen zeigt Kupfer eine Trennung der Adsorptionsarten in Physisorption, die nur in geringem Maß mit einem Übergang von Ladungsträgern verbunden ist und Chemisorption, bei der offenbar die CO<sub>2</sub>-Moleküle unter einem höheren Ladungsfluß an der Elektrode fixiert werden.

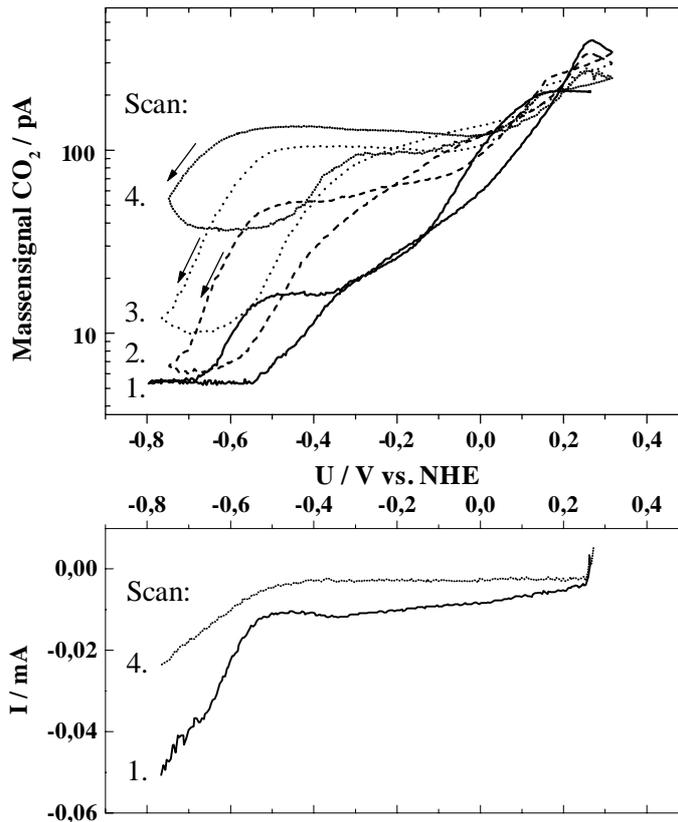


Abbildung 20: Cyclovoltammetrische DEMS-Messung von Kupfer-Pulver (Nafion) in  $\text{CO}_2$ -gespülter  $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ .

Beim ersten Potentialdurchlauf setzt die Physisorption von  $\text{CO}_2$  an Kupfer schon bald nach dem Start des kathodischen Scans (etwa  $0,1 \text{ V}$ ) ein und wird ab ca.  $-550 \text{ mV}$  von einem weiteren, stärkeren Absinken des Signal überlagert, welches der Chemisorption von Kohlendioxid zugeschrieben wird. Ab dem Einsetzen der Chemisorption ist ein stärkerer Anstieg des Stroms zu verzeichnen<sup>4</sup> (unterer Teil der Abbildung). Kurz vor der Umkehr des Potentialvorschubs sank das Massensignal auf den Wert des "Grundrauschens" des Spektrometers, eine empfindlichere Aufnahme war ohne Reduktion der Elektrodenfläche nicht möglich.

Beim Durchlaufen weiterer Zyklen läßt sich eine Abnahme des potentialabhängigen Absinkens des  $\text{CO}_2$ -Massensignales beobachten (2. – 4. Scan). Die Elektrode verliert offenbar bei zunehmender Zyklenzahl die Fähigkeit, Kohlendioxid im Kathodischen zu adsorbieren und im Anodischen wieder zu desorbieren. In diesem Zusammenhang ist auch der geringere Strom zu betrachten, sowohl im früheren Potentialbereich ( $+100 \text{ mV} - -550 \text{ mV}$ ) der Physisorption, als auch bei der Chemisorption unterhalb von  $-550 \text{ mV}$ .

Diese Passivierung betrifft in ungefähr gleichem Maß die Physisorption sowie die Chemisorption. In früheren Arbeiten [66] [29] konnte eine ähnlich verlaufende Deaktivierung von Kupfer bezüglich der  $\text{CO}_2$ -Reduktion zu Methan und Ethen gezeigt werden, die in

<sup>4</sup> Die Bildung von Wasserstoff erfolgt erst außerhalb des gewählten Potentialbereichs.

Übereinstimmung mit anderen Beiträgen steht [40, 67, 28, 68]. Es ist anzunehmen, daß die Passivierung der Katalyse unmittelbar mit der Verringerung der Adsorptionsfähigkeit verbunden ist.

Diese eindeutige Trennung in verschiedene Adsorptionsarten ist durch den Vergleich der I/U-Diagramme mit dem spezifischen, potentialabhängigen Massensignal von CO<sub>2</sub> möglich. Mit der Kombination dieser Techniken kann auf einen weiteren Unterschied zwischen den untersuchten Metallen hingewiesen werden:

An Kupfer ist, im Gegensatz zu Platin und Rhenium die Physisorption von Kohlendioxid recht ausgeprägt. Dieses Metall zeigt zudem eine relativ "hohe" Reduktionsaktivität von CO<sub>2</sub> zu Methan und Ethen im Vergleich zu geringen Mengen CO an Platin; Rhenium zeigt in der Elektrochemie kein Reduktionsprodukt. Möglicherweise steht dies im Zusammenhang mit der beobachteten starken Deaktivierung der Adsorption sowie der CO<sub>2</sub>-Reduktion.

Es ist denkbar, daß bei den Potentialen der Physisorption Kohlendioxid-Moleküle locker an die Elektrode gebunden werden, um bei kathodischeren Potentialen sowohl Ladung aufnehmen, als auch als Basis für die Adsorption weiterer Moleküle zu dienen. Diese unteren Schichten der chemisch adsorbierten Moleküle wird an Kupfer teilweise reduziert und kann nicht mehr desorbiert werden. Durch die teilweise irreversible Belegung der Kupfer-Oberfläche mit einem Adsorbat sinkt die Fähigkeit, bei darauffolgender kathodischer Polarisation im selben Umfang CO<sub>2</sub> aufzunehmen. Obendrein blockieren diese Intermediate die für die Reduktion erforderlichen Adsorptionsplätze, so daß die Stromausbeute der CO<sub>2</sub>-Reduktion bei höherer Zyklenzahl stark verringert wird.

### **Stabilität der Sorption**

Um die Unterschiede der Adsorptionsaktivität A der untersuchten Metalle in Abhängigkeit der Zyklenzahl zu verdeutlichen, wurden in einer weiteren Messung die Differenz von Grundlinie und kathodischem Minimum des CO<sub>2</sub>-Massensignals für aufeinanderfolgende Potentialdurchläufe aufgenommen und in Abbildung 21 aufgetragen. Die Werte sind jeweils auf die Differenz des ersten Zyklus ( $A_{\max}$ ) normiert.

Rhenium zeigt eine sehr geringe Abhängigkeit der Adsorptionsaktivität von der Zahl der Zyklen. Es scheint, daß die Elektrode sich im Verlauf der Messung nicht wesentlich verändert, so daß im darauffolgenden kathodischen Potential-Scan die gleiche Menge CO<sub>2</sub> adsorbieren kann, wie im vorigen anodischen Scan desorbiert wurde. Diese Beobachtung an Rhenium steht im Einklang mit der hohen Reversibilität  $\kappa$  aus vorigen Messungen.

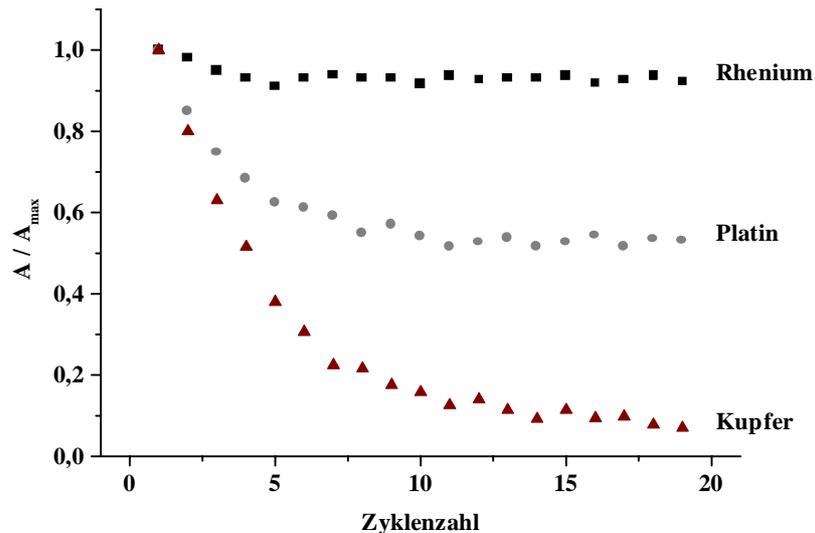
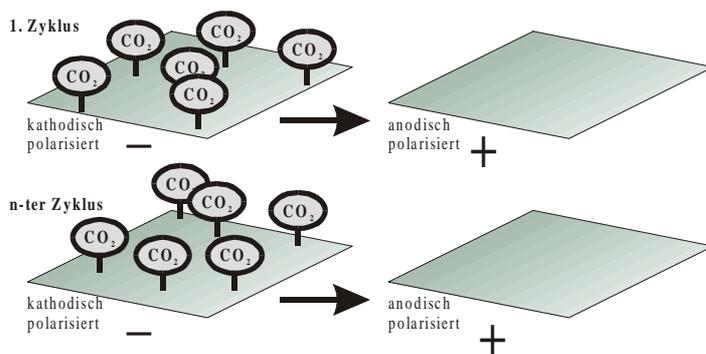


Abbildung 21: Verlauf der normierten Adsorptionsaktivität  $A/A_{max}$  (als Differenz von kathodischem Massensignal-Minimum zum Ausgangssignal) in Abhängigkeit der Zyklenzahl.

Die Adsorption an Platin hingegen ist einer leichten Deaktivierung unterworfen, die nach etwa 10 Zyklen zum Stillstand kommt. Offensichtlich wird nur an einem Teil der Adsorptionsplätze  $\text{CO}_2$  reversibel angelagert, während andere sukzessive durch die Adsorption blockiert werden. Die Adsorptionsaktivität  $A$  bleibt bei höherer Zahl der Zyklen bei 50 – 60 % der Ausgangsaktivität konstant. Dieser Wert ist signifikant höher als die über die Potentialsprünge ermittelte Reversibilität  $\kappa$  (an Platin etwa 25 %).

### Rhenium



### Platin

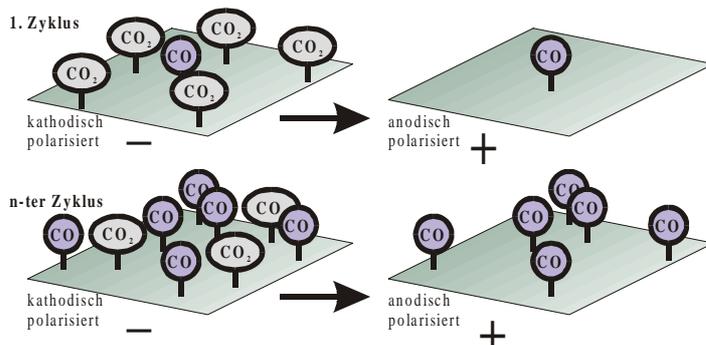


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Stabilität der Adsorption im Vergleich an Rhenium und Platin. Während die Rhenium-Elektrode über viele Potentialzyklen eine fast unveränderte Adsorptionsaktivität zeigt, läßt diese an Platin vermutlich aufgrund der Bildung eines Kohlenmonoxid-Adsorbats innerhalb der ersten 10 Zyklen nach.

Möglicherweise ist die Bildung eines irreversiblen Adsorbats -wahrscheinlich Kohlenmonoxid- ein langsamer Vorgang, der sich bei längeren Halten eines kathodischen Potentials stärker auswirkt als bei einer kurzen zyklischen Polarisation.

Im Einklang mit der Reversibilität steht der Verlauf der Adsorptionsaktivität  $A$  wiederum bei Kupfer, allerdings in anderem Ausmaß als an Rhenium. Durch die oben besprochene irreversible Bildung eines teilreduzierten Adsorbats sinkt die Fähigkeit von Kupfer,  $\text{CO}_2$  zu adsorbieren, innerhalb von wenigen Zyklen auf unter 10 % des Ausgangswertes. Nach 20 Potentialdurchläufen sinkt die Aktivität immer noch leicht, so daß bei höheren Zyklenzahlen mit einer vernachlässigbaren elektrochemischen Adsorption von  $\text{CO}_2$  an Kupfer zu rechnen ist. Dabei ist die molekulare Struktur des Adsorbats nicht hinreichend definiert, so daß für Kupfer auf eine graphische Darstellung verzichtet werden soll.

### 6.2.1.3 Elektrochemische $\text{CO}_2$ -Adsorption an Aktivkohle-Elektroden

In der Gasphasenadsorption ist Aktivkohle als Substrat für die  $\text{CO}_2$ -Adsorption bekannt [69]. Es lassen sich hier auch Adsorptionsisothermen bestimmen [70].

In der vorliegenden Arbeit konnte herausgefunden werden, daß Aktivkohle auch elektrochemisch Kohlendioxid adsorbiert. Die Adsorption an diesem Substrat ist bemerkenswert reversibel. Darüber hinaus konnten an Aktivkohle Vergleichsmessungen zwischen einer nafionhaltigen und nafionfreien Pulverelektrode durchgeführt werden. So wurden letzte Zweifel hinsichtlich des Einflusses von Nafion als Elektroden-"Leim" ausgeräumt. Die Bedenken, Nafion selber könne die Adsorptionseigenschaften des Elektrodenschwammes beeinflussen, bestätigten sich nicht. Mit Aktivkohle läßt sich durch Aufpressen auf die Glaskohlenstoff-Grundelektrode ein Schwamm mit hinreichender mechanischer Festigkeit erzeugen, daß an ihm elektrochemische Adsorptionsuntersuchungen durchgeführt werden können. Abbildung 23 zeigt einen Vergleich nafionhaltiger und nafionfrei präparierter Aktivkohle-Elektroden in  $\text{CO}_2$ -gespülter 0,5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bei einem Potentialscan mit 5 mV/s.

Bis auf einen leichten Unterschied im Desorptionsverhalten, der wahrscheinlich auf unterschiedliche Schwammdichten zurückzuführen ist, zeigen beide Elektroden ein übereinstimmendes Adsorptionsbild. Insbesondere der bei beiden Messungen zu beobachtende fast lineare Verlauf<sup>5</sup> der kathodischen Adsorption läßt auf gleich geartete Oberflächenverhältnisse schließen. Das Adsorptionsverhalten im kathodischen Scan zeigt jedoch auch einen grundlegenden Unterschied zu den untersuchten Metallelektroden: Während an Metallen trotz der höchst nichtidealen Elektrodenoberfläche einigermaßen die Potentialbereiche der Adsorption bestimmt werden konnten, ist dies an Aktivkohle nicht möglich. Die Anlagerung von Kohlendioxid an dieses Material ist höchst undefiniert und vollzieht sich über den gesamten gemessenen Bereich. Offenbar liegen an Aktivkohle eine Vielzahl energetisch unterschiedlicher Adsorptionsplätze vor, die während eines Potentialscans nach und nach besetzt und wieder freigelegt werden. Eine fehlende Stufe im I/U-Diagramm und eine über eine hohe Zahl von

<sup>5</sup> in logarithmischer Auftragung des Massensignals

Zyklen unveränderte Sorption weist auf eine vornehmlich physikalische Adsorption mit hoher Reversibilität hin.

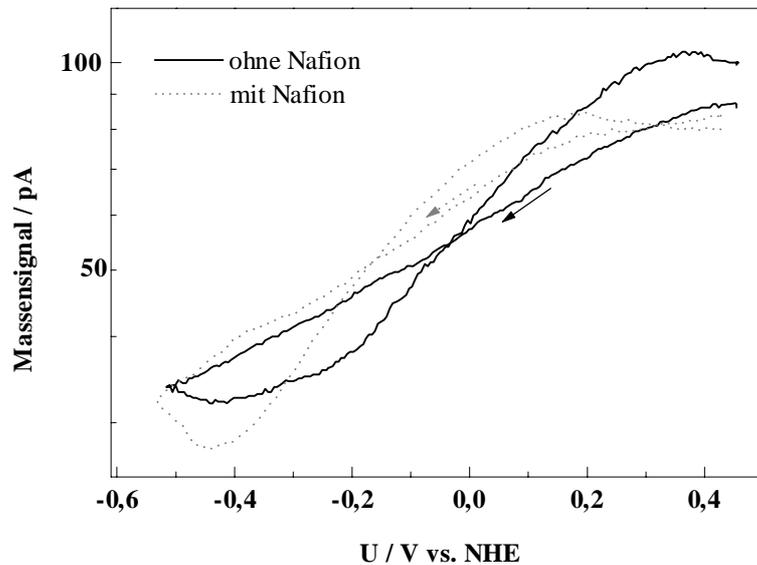


Abbildung 23:  $\text{CO}_2$ -Adsorption an Aktivkohle im Potentialscan. Vergleich des Adsorptionsverhaltens zwischen nafionhaltigem und nafionfreiem Elektrodenschwamm.

Ein  $\text{CO}_2$ -Reduktionsprodukt konnte jedoch nicht detektiert werden. Ab etwa  $-0,9 \text{ V NHE}$  entstehen, wahrscheinlich an der Glas-Kohlenstoff-Grundelektrode  $\text{H}_2$ -Gasblasen, die zu einer Zerstörung der Aktivkohle-Elektrode führen.

An dieser Stelle soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß die Reversibilität der  $\text{CO}_2$ -Adsorption einen zentralen Platz innerhalb der durchgeführten Untersuchung einnahm. Wie im vorigen Kapitel gezeigt, weist Rhenium eine sehr reversible Adsorption auf. Doch wurden vergleichbare Ergebnisse auch an Aktivkohle erzielt. Sollten sich Anwendungen ergeben, die lediglich eine hoch reversible Sorption erfordern, ist dem Material Aktivkohle gegenüber Rhenium selbstverständlich der Vorzug zu geben, da es wesentlich billiger ist, leichter zu verarbeiten ist und sich besser in hochporöser Form herstellen läßt.

Das Studium der  $\text{CO}_2$ -Adsorption an einem nicht reduzierenden Metall ist dennoch von Interesse, da die Bindung von  $\text{CO}_2$  zu Metall definierter ist als zu Aktivkohle und hinsichtlich einer katalytischen Aktivität Metall-Elektroden aussichtsreicher erscheinen.

## 6.2.2 Produktanalyse mit DEMS

Neben der für diese Untersuchungen konzipierten Methode zur Messung von Adsorptionsprozessen wurde DEMS auch für den Zweck eingesetzt, für den diese Technik entwickelt wurde [37] [38]: der Analyse von elektrochemisch erzeugten gasförmigen oder flüchtigen Produkten. Wie bereits eingangs erwähnt, ist metallisches Kupfer in der Lage, bei ausreichend kathodischen Potentialen  $\text{CO}_2$  zu Methan und Ethen zu reduzieren.

In Abbildung 24 sind ausgewählte Massenverläufe während eines kathodischen Scans an Kupfer (massiv) in  $\text{CO}_2$ -gesättigter 0,5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  aufgetragen.

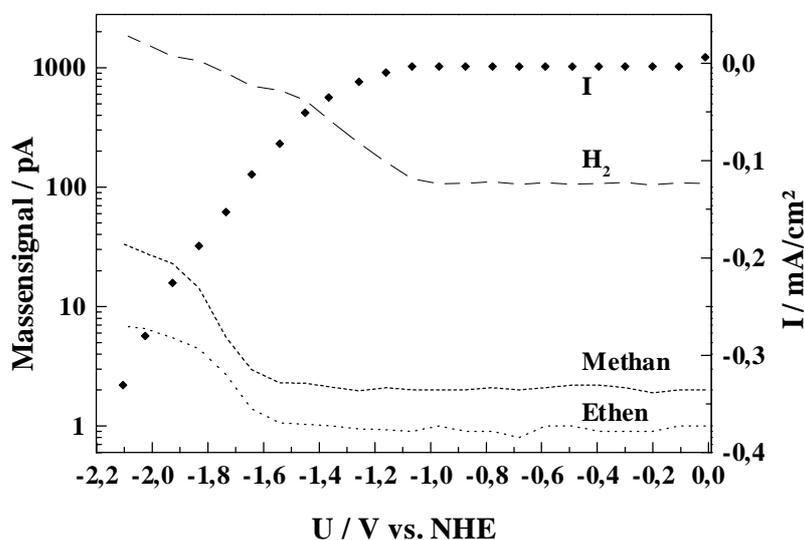


Abbildung 24: Kathodischer Scan von massivem Kupfer (in 0,5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_2$ -ges., pH 4,3) mit aufgetragenen DEMS-Massensignalen  $m/e$  2 (Wasserstoff), 15 (Methan) und 26 (Ethen).

Während etwa zeitgleich mit dem Ansteigen des kathodischen Stroms bei ca.  $-1,1$  V NHE das Massensignal von Wasserstoff ( $m/e$  2) anwächst, ist das Onsetpotential für die  $\text{CO}_2$ -Reduktionsprodukte Methan ( $m/e$  15) und Ethen ( $m/e$  26) mit etwa  $-1,6$  V NHE erst weiter im kathodischen Bereich zu beobachten.

Das äquipotentiale Entstehen von Methan und Ethen weist darauf hin, daß hier beide Reaktionsprodukte ein gemeinsames Intermediat besitzen, welches potentialbestimmend wirkt [29]. Die Metalle Platin und Rhenium weisen kein entsprechendes, mit DEMS detektierbares Reduktionsprodukt auf.

### Passivierung der Elektrokatalyse

Das bezüglich der Elektroreduktion von Kohlendioxid eingehend untersuchte Übergangsmetall Kupfer [6] [71] zeigt im zeitlichen Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Reduktion eine Verringerung der Aktivität bezüglich der Produktion von Methan und Ethen [67, 15, 28, 68, 72]. Bei längerer Elektrokatalyse beobachtet man ein Absinken der Stromausbeute für Reduktionsprodukte des  $\text{CO}_2$ , in manchen Fällen begleitet von einer Dunkelfärbung der Kupfer-Elektrode [27] [73].

Für eine genauere Untersuchung mit DEMS wurde die Arbeitselektrode einem bestimmten Potential/Zeit-Profil ausgesetzt und der Verlauf der Massensignale von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  verfolgt. In einer entsprechenden Messung (Abbildung 25) wurde an einer Kupferelektrode (in 0,5 M Hydrogencarbonat-Lösung,  $\text{CO}_2$ -ges.) das Elektroden-Potential mit 20 mV/s von 0 auf  $-2,2$  V NHE gefahren und dort gehalten. Die ab ca.  $-1,6$  V einsetzende  $\text{CO}_2$ -

Reduktion erreicht kurz nach dem Halten des Potentials auf  $-2,2$  V ein Maximum, sinkt danach wieder schnell ab und nähert sich einem Wert nahe der Ausgangs-Grundlinie.

Dabei wird deutlich, daß die Zeitkonstante für die Passivierung der  $\text{CO}_2$ -Reduktion für Methan und Ethen unterschiedlich sind. Obwohl das Massensignal von Methan anfangs wesentlich höher ist als das von Ethen, überschneiden sich beide Kurven nach etwa 4 min woraufhin das Ethensignal deutlich oberhalb von Methan bleibt.

Die in Abbildung 25 gezeigten Verläufe wurden in einem Elektrolyten gemessen, der Cäsium als Alkali-Kation enthielt. Dieses sehr große Ion bewirkt offenbar eine Stabilisierung der Katalyse in Richtung der  $\text{CO}_2$ -Reduktion zu Ethen. (Näheres zum Einfluß der Alkali-Ionen auf die Reduktion von Kohlendioxid unter [66] [17].)

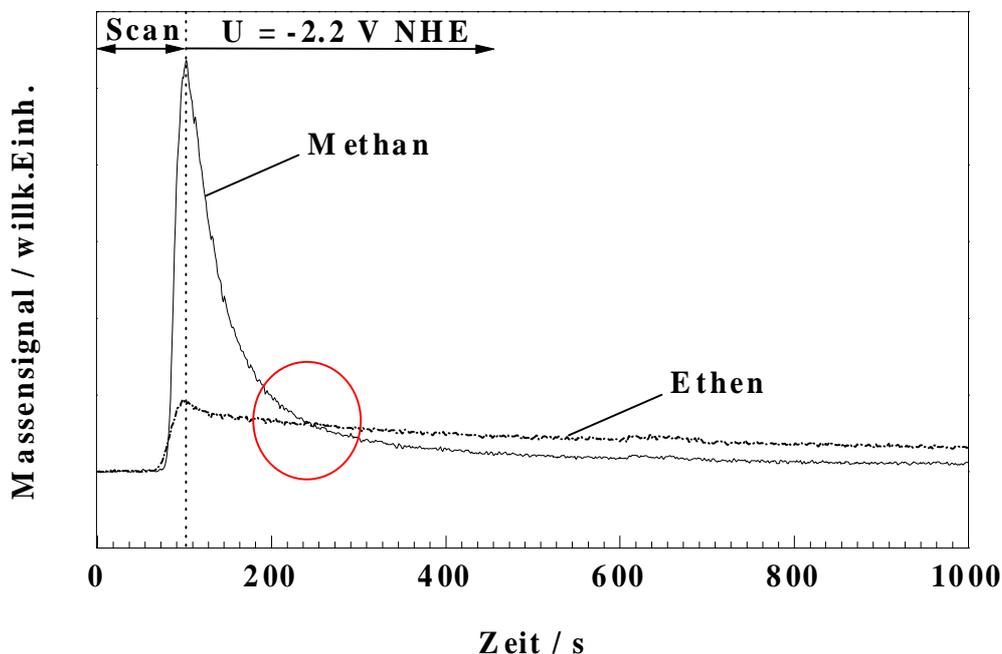


Abbildung 25: Passivierung der Elektrokatalyse durch Adsorption eines Zwischenprodukts der  $\text{CO}_2$ -Reduktion. Die Zeitkonstante der Deaktivierung ist für Methan und Ethen unterschiedlich, was auf getrennte Vergiftungsmechanismen schließen läßt.

Obwohl das Onsetpotential für beide Gase an reinem Kupfer gleich ist, zeigt die unterschiedlich schnell verlaufende Passivierung, daß prinzipielle Unterschiede im Reaktionsmechanismus vorherrschen, die mit der Bildung von passivierenden Intermediaten in Verbindung stehen.

Neben der noch nicht befriedigenden Potentiallage der  $\text{CO}_2$ -Reduktion an metallischem Kupfer ist die Vergiftung der Oberfläche eines der großen und noch nicht vollständig verstandenen Probleme dieses "Katalysators". Wohl gibt es Beispiele, bei denen eine Passivierung der Oberfläche verringert oder herausgezögert wird [68] [15]. Eine befriedigende Lösung, die eine effiziente  $\text{CO}_2$ -Reduktion mit hoher Stromausbeute bei akzeptablen Stromdichten ermöglicht, konnte jedoch bisher nicht gefunden werden. Bisher nahm man an, daß die

Passivierung der Elektrode durch Intermediate verursacht wird, die als Nebenprodukt bei der  $\text{CO}_2$ -Reduktion zu Methan und Ethen irreversibel auf der Elektrode adsorbieren und so aktive Zentren des "Katalysators" bedecken.

Mit Hilfe einer Vorrichtung, die zum Umpumpen des Elektrolyten aus der bzw. in die DEMS-Zelle dient, sollte der Alterungsprozeß des Elektrolyten von dem der Elektrode entkoppelt werden.

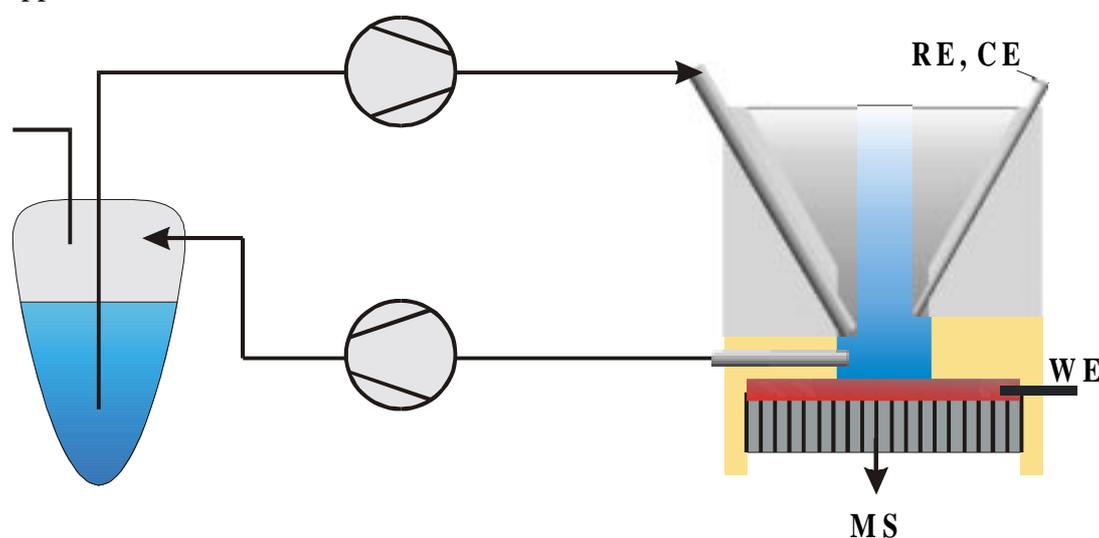


Abbildung 26: Externes Elektrolyt-Reservoir zur Ermöglichung eines Elektrodenwechsels unter Beibehaltung des Elektrolyten.

Mit dem in Abbildung 26 gezeigten Pumpsystem ist es möglich, zwischen zwei Messungen den Elektrolyten in ein separates Reservoir zu befördern, um nach dem Wechsel der Elektrode mit derselben Lösung weiterzumessen. Bei diesen Untersuchungen wurde ein anderer DEMS-Zelltyp benutzt, der in [43] näher beschrieben ist. Dieser Zelltyp ermöglicht den schnellen Wechsel der Arbeitselektrode, die hier als permeabler Film auf einer gasdurchlässigen Polymermembran gedampft vorliegt.

Das Potential der in Abbildung 27 gezeigten Messung wurde analog zu vorangegangenen Messungen mit  $20 \text{ mV/s}$  von  $0$  auf  $-2,2\text{V NHE}$  gefahren und dort gehalten.

Ein Vergleich der Produktionsraten dreier in Reihenfolge im selben Elektrolyten gemessenen identischen Kupferelektroden zeigt deutlich den Alterungsprozeß, dem der Elektrolyt unterworfen ist. Die maximale Aktivität, hier wiedergegeben in Form des Massensignals von Methan, sinkt von der ersten Messung mit frischem Elektrolyten ( $30 \text{ pA}$  Signalthöhe) um über  $85 \%$  auf  $4 \text{ pA}$ . Ein weiteres Absinken erfolgt zur dritten Elektrode auf  $2,5 \text{ pA}$  um nochmals ca.  $37 \%$ . Nachfolgende Messungen zeigten keine meßbaren Signale der  $\text{CO}_2$ -Reduktion.

Das Absinken der Reduktionsaktivität aufeinanderfolgender Kupferelektroden macht deutlich, daß die Ursache der Vergiftung nicht allein in einer irreversiblen Adsorption eines Zwischenproduktes liegt. Vielmehr entsteht bei der Bildung der Reduktionsprodukte ebenfalls

eine die Katalyse deaktivierende Verbindung mit einer signifikanten Löslichkeit, die sich im Verlauf der Messung anreichert.

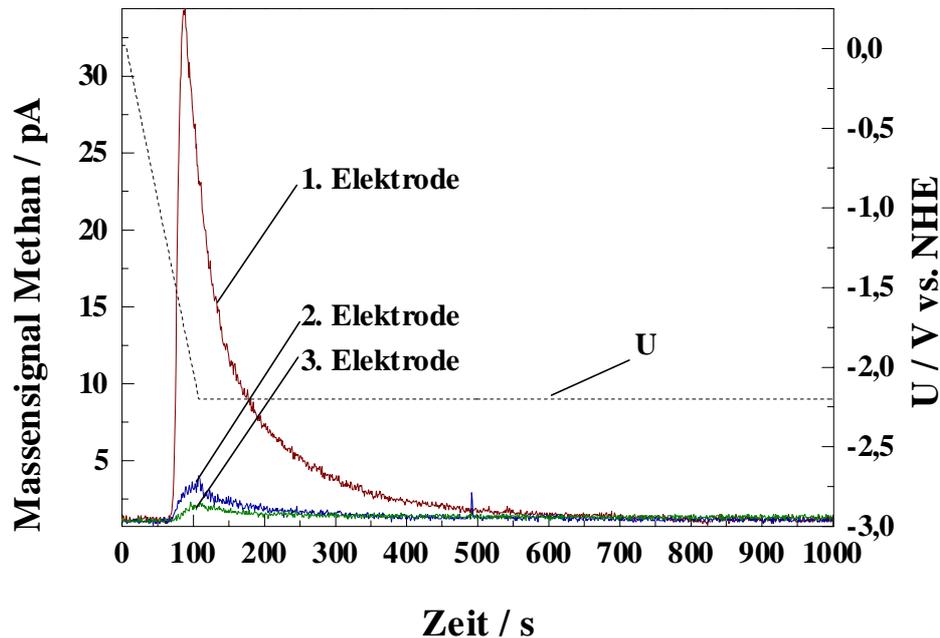


Abbildung 27: Vergleich der Produktivität bezüglich der Methanproduktion aus der Reduktion von  $\text{CO}_2$ . Zwischen dem Elektrodenwechsel wurde der Elektrolyt in einem externen Reservoir aufbewahrt und in der folgenden Messung wiederverwendet. Der Potentialverlauf entspricht dem in Abbildung 25 gezeigten.

Diese Beobachtung ist insbesondere bei der Entwicklung technischer Systeme zu beachten, die langzeitstabil Kohlendioxid reduzieren sollen. In diesem Zusammenhang müssen Konzepte mitentwickelt werden, die nicht nur den Wechsel oder die Reaktivierung des Elektrokatalysators vorsehen, sondern auch ein Regenerieren des Elektrolyten beinhalten. Dies ist beispielsweise bei der Reaktivierung des Elektrokatalysators durch anodische Oxidation der passivierenden Adsorptionsschicht [68] [15] zu berücksichtigen.

### 6.2.3 Zusammenfassung der DEMS-Ergebnisse

Mit pulverförmigen Elektroden konnten an DEMS erstmals Sorptionsprozesse verfolgt werden. Dabei konnten mit relativ geringem Aufwand die Potentiallagen der Wechselwirkung zwischen  $\text{CO}_2$  und den Elektroden bestimmt werden. Eine Quantifizierung war aufgrund der Charakteristik der DEMS-Meßzelle nicht möglich. Mit DEMS konnte an allen untersuchten Elektroden Adsorptionsprozesse in Potentialbereichen beobachtet werden, in denen keine Ladung auf  $\text{CO}_2$  übertritt. Diese Art der Wechselwirkung wurde daher der Physisorption zugeordnet. An Kupfer konnte ein weiterer Adsorptionsbereich bei Potentialen beobachtet werden, bei denen auch Ladungen übertraten.

Im Potentialscan zeigten sich an den untersuchten Metallen Unterschiede in der Reversibilität der  $\text{CO}_2$ -Adsorption, die mit der Doppel-Potentialsprung-Methode quantitativ abge-

schätzt werden konnten. Hierbei ergab sich an Rhenium eine sehr gute, an Kupfer hingegen eine schlechte Reversibilität. Platin zeigte ein ähnliches Verhalten wie Rhenium, jedoch eine etwas geringere Reversibilität.

Mit diesen Beobachtungen konnten die Untersuchungen zur Stabilität der Elektroden bezüglich der Adsorption in Übereinstimmung gebracht werden. Bei oftmals wiederholten Potentialzyklen blieb die Adsorptivität an Rhenium annähernd auf dem Anfangswert, bei Platin nahm sie um wenige Prozent ab, Kupfer zeigte nach wenigen Durchläufen kaum mehr eine CO<sub>2</sub>-Adsorption.

Zusätzliche Versuche mit Aktivkohle verdeutlichten ebenfalls eine gute Reversibilität der CO<sub>2</sub>-Adsorption. Mit diesem Material konnte auch gezeigt werden, daß Nafion als Bindemittel des Elektrodenpulvers keinen wesentlichen Einfluß auf die Adsorptionseigenschaften des untersuchten Materials hat.

Mit Hilfe eines externen Elektrolyt-Reservoirs wurde an Kupfer die Existenz eines desorbierten Zwischenprodukts der CO<sub>2</sub>-Reduktion nachgewiesen, das die Reduktionsaktivität der Elektrode beeinträchtigt.

### **6.3 Die Elektrochemische Quarz-Mikrowaage (EQMB)**

Wie eingangs erwähnt, sollte mit der elektrochemischen Quarz-Mikrowaage geprüft werden, ob gravimetrisch eine Änderung der Oberfläche durch die Adsorption von CO<sub>2</sub> festzustellen ist. Da die EQMB eine nicht spezifische, jedoch quantitative Methode ist, war zu untersuchen, ob die Signale des Schwingquarzes zu einer Bestimmung der Bedeckung der Elektrodenfläche durch CO<sub>2</sub> herangezogen werden können.

An dieser Meßtechnik wurde also, analog zur Cyclovoltammetrie, ein I/U-Diagramm durchgeführt. Simultan dazu wurde mit Hilfe der in Kap. 4.3.4 und 5.1.3 beschriebenen Technik das Schwingverhalten des metallbedampften Quarzes aufgenommen. Aus Gründen der Empfindlichkeit und des Antwortverhaltens der Resonanzschwingung wurde hierbei eine Potential-Vorschubrate von 2 – 10 mV/s eingestellt. In den Diagrammen läßt sich die Änderung der Resonanzschwingung mit Hilfe der Sauerbrey-Gleichung (Gleichung 5) in die Massenänderung umrechnen. Da nur die Änderung der Resonanzfrequenz gemessen wird, ist der Anfangswert willkürlich auf Null gesetzt worden. Negative Werte entsprechen einer Massenabnahme, positive einer Zunahme der Elektrodenmasse. Die  $\Delta f$ -Skala ist in den folgenden Abbildungen links eingezeichnet, zum Vergleich ist bei einigen Messungen der Stromverlauf (rechte Skala) mit aufgetragen.

### 6.3.1 Platin

#### 6.3.1.1 Platin / Stickstoff

An Platin in N<sub>2</sub>-gespülter Lösung zeigt sich folgendes Bild (Abbildung 28). Während des Potentialdurchlaufs steigt die Resonanzschwingung der Elektrode um etwa 13 Hz bis zu einem Potential von -0,1 V, von dem ab sie geringfügig wieder absinkt. Nach der Potentialumkehr bei -0,7 V ist ein ähnlicher Verlauf umgekehrt zu beobachten: die Frequenz der Elektrode nimmt bis etwa -0,1 V schwach zu, um dann wieder stark abzusinken, bis sie am Ende des Potentialdurchlaufs den Ausgangswert wieder erreicht hat.

Die diesem Frequenzverlauf zugehörige Massenänderung ist zunächst nicht ohne weiteres konkreten elektrochemischen Prozessen zuzuordnen. Am Fall Platin wird dies jedoch teilweise durch die Differentiation des Frequenzsignals ersichtlich. Die erste Ableitung der Frequenzänderung  $\Delta f' = d(\Delta f)/dt$  läßt sich vergleichen mit dem Strom  $i = dQ/dt$ , der bei dem Potentialdurchlauf fließt. Massenänderungen, die unter Ladungsfluß entstanden sind, sollten in etwa einen ähnlichen Verlauf von Strom- und differenziertem Frequenzsignal bewirken. Anders ausgedrückt läßt sich durch solch einen Vergleich überprüfen, inwieweit Massenänderungen mit gleichzeitigem Ladungsübertritt verbunden sind, bzw. ob ein Ladungsfluß auch eine Massenveränderung verursacht hat.

Ein Vorteil dieses Vergleichs ist, daß im Falle einer Übereinstimmung das Frequenzsignal mit Hilfe der Cyclovoltammetrie besser interpretiert werden kann. Durch Differenzieren des zunächst noch etwas unzugänglichen Frequenzverlaufs und der gemeinsamen Auftragung mit dem Strom werden Zusammenhänge im Adsorptionsverlauf am I/U-Diagramm von Platin erkennbar. In Abbildung 28 folgt das differenzierte Frequenzsignal  $\Delta f'$  bis auf den Adsorptionsbereich von Wassertstoff in etwa dem Zellstrom.

Der bei neutralen pH-Werten gering ausfallende Desorptionspeak der Oxidbedeckung von Platin (0,5-0,6 V) wird begleitet von  $\Delta f'$ , ebenso wie der darauffolgende Peak bei 0 V, hier ist die Frequenzänderung überproportional größer als der Strom. Anders der Bereich der Wasserstoff-Adsorption und -Entwicklung. Hier ist der Ladungstransfer nicht mit einer nennenswerten Zu- oder Abnahme der Elektrodenmasse verknüpft, sodaß  $\Delta f$  annähernd konstant bleibt. Beim Rück-Scan jedoch werden die beiden anodischen Peaks im I/U-Diagramm gut aufgelöst im  $\Delta f'$ -Verlauf verfolgt, etwas schlechter hingegen, aber immer noch erkennbar, der Anfang der Oxidbedeckung ab 0,4 V.

Zur Qualität der  $\Delta f'/U$ -Kurve ist anzumerken, daß das Frequenzsignal der Quarz-Mikrowaage erst vom Schreiberblatt eingescannt werden mußte, durch ein Konvertierungsprogramm in einen Datenfile umgewandelt wurde, bevor es numerisch differenziert werden konnte. Die Differentiation verstärkte die Fehler bei der graphischen Übertragung; hierin liegt die Hauptursache für das starke Rauschen der  $\Delta f'/U$ -Kurve.

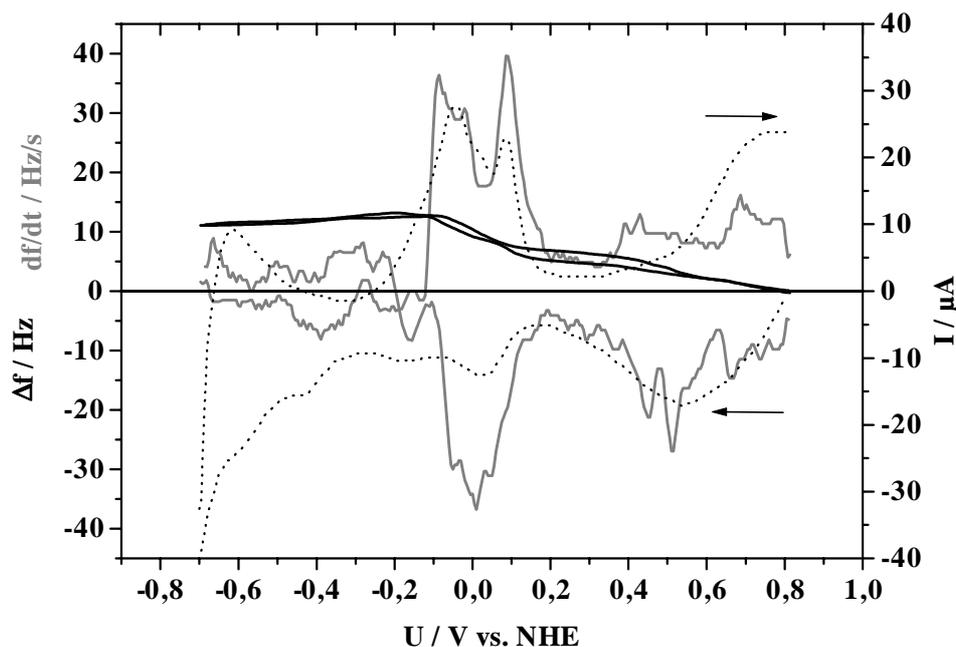


Abbildung 28: Auftragung der Änderung der Resonanzfrequenz  $\Delta f$  (schwarz) und der differenzierten Resonanzfrequenz  $\Delta f' = df/dt$  (grau) mit der I/U-Kennlinie (gepunktet) von Platin in 0,5 M  $K_2SO_4$  ( $N_2$ -ges.) pH 4,3, Scanrate der EQMB-Messung 5 mV/s,  $f_0 = 5$  MHz. Zur Hervorhebung der Adsorptionspeaks wurde das I/U-Diagramm mit 100 mV/s aufgenommen.

Der Unterschied des I/U-Diagramm von Platin in Abbildung 28 zu den sonst üblicherweise gezeigten Kurven hat seine Ursache in der Art und dem pH-Wert des Elektrolyten. Dieser bestimmt zum einen wesentlich die Lage der Onset-Potentiale von  $H_2$ - und  $O_2$ -Entwicklung sowie das Aussehen verschiedener Sorptionspeaks. Zum anderen wird üblicherweise aus Gründen der Reproduzierbarkeit bei entweder sehr hohen oder niedrigen pH-Werten gemessen, da Elektrodenprozesse an der Elektrode die Protonenkonzentration leicht verändern können. Diese wirken sich bei mittleren pH-Werten stärker auf das I/U-Diagramm aus.

Ein wesentliches Merkmal von Platin-I/U-Kennlinien bei pH 4,3 sind die beiden anodischen Peaks bei etwa  $-0,1$  und  $0,1$  V, die mit der Desorption von Wasserstoff in Verbindung stehen: fährt man das Potential kathodisch bis in den  $H_2$ -Adsorptionsbereich, so treten diese Peaks nach der Potentialumkehr auf, jedoch nicht, wenn man im kathodischen Scan bereits bei etwa  $-0,3$  V das Potential umkehrt.

Der Umstand, daß die Resonanzfrequenz nach dem Potentialdurchlauf wieder genau den Ausgangswert erreicht, zeigt, daß die in diesem System stattfindenden Elektrodenprozesse vollständig reversibel verlaufen und keine Veränderung der Elektrode auftritt.

Der Vergleich zwischen  $\Delta f'$ - und Stromverlauf macht deutlich, daß im System Platin/ $K_2SO_4$  bei bestimmten Potentialen Ladungen fließen, die mit einer Änderung der

Elektrodenmasse verknüpft sind. Dazu gehören die kathodischen Peaks bei 0,5 - 0,6 V und bei 0,0 V (Entfernung der Sauerstoffbedeckung) sowie die anodischen Peaks bei ca. -0,1, +0,1 V und der Sauerstoffbereich anodisch von 0,5 V. Im Wasserstoffbereich der Elektrode haben die im I/U-Diagramm ersichtlichen Elektrodenprozesse offenbar keinen Einfluß auf die Frequenz des Schwingquarzes. Hier sind die Änderungen der Elektrodenmasse, wahrscheinlich bedingt durch das geringe Molekulargewicht von Wasserstoff, so klein, daß sie sich nicht auf das Schwingungsverhalten des Quarzes auswirken.

### 6.3.1.2 Platin / Kohlendioxid

Die Resonanzfrequenz des platinbedampften Quarzes ändert sich jedoch im Potentialbereich unterhalb von 0,3 V, wenn der Elektrolyt statt mit Stickstoff mit  $\text{CO}_2$  gesättigt ist. Hier beobachtet man (Abbildung 29) im kathodischen Potentialvorschub ab 0 V eine Abweichung der Frequenz von der  $\text{N}_2$ -Messung und ab etwa -0,3 V eine starke Nettofrequenzabnahme der Elektrode entsprechend etwa 15 Hz, die offensichtlich durch die Adsorption von Kohlendioxid an die Platin-Elektrode hervorgerufen wird. Nach Potentialumkehr nimmt die Resonanzschwingung wieder zu, um im anscheinend  $\text{CO}_2$ -unabhängigen Bereich von 0,4 – 0,8 V annähernd an der " $\text{N}_2$ -Kurve" zu verlaufen.

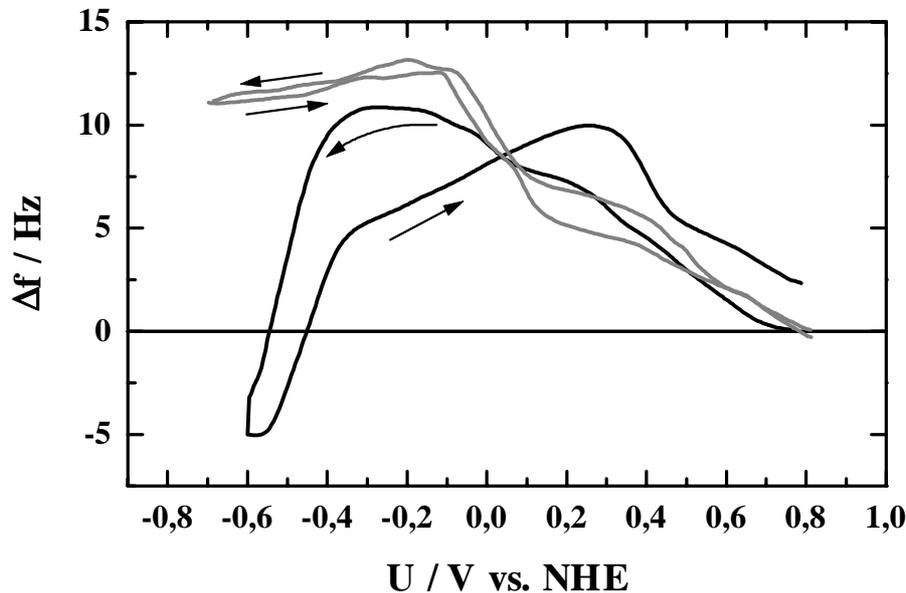


Abbildung 29: Frequenz/Spannungs-Diagramm von Platin in  $\text{N}_2$ - (grau) bzw.  $\text{CO}_2$  gesättigter (schwarz) 0,5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (pH 4,3). Scanrate 2 mV/s,  $f_0$ : 5 MHz.

Die  $\text{CO}_2$ -bedingte Massenzunahme (d.h. Frequenzabnahme) durchläuft im Potentialbereich von -0,4 bis etwa 0,4 V eine Hysterese, daraufhin deutend, daß Kohlendioxid nicht vollständig reversibel adsorbiert. Die in diesem Potentialbereich nur langsam sinkende Masse der Elektrode zeigt, daß über diesen Bereich, in dem auf dem

kathodischen Ast des Diagramms Kohlendioxid mit der Elektrode nicht wechselwirkt, es nur zögerlich von der Elektrode entfernt wird.

Trotz der Hysterese erreicht am Ende des Potentialdurchlaufs die Elektrodenmasse annähernd den Ausgangszustand. Das bedeutet, daß über den gesamten Potentialbereich gesehen, die kathodische Adsorption wieder rückgängig gemacht wird und die Elektrode den Zustand vor der Elektrolyse wieder erreicht.

Die Potentiallage der Wechselwirkung von  $\text{CO}_2$  mit der Elektrode läßt sich durch die charakteristischen Stellen im  $\Delta f/U$ -Diagramm beschreiben. Die erste Abweichung von  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2$ -Messung bei 0 V liegen in Übereinstimmung mit dem Absinken des Massensignals bei DEMS, jedoch nicht mit dem Einsetzen der Stromschulter der  $I/U$ -Kennlinie bei  $-0,25$  V. Der letzte Wert stimmt jedoch in etwa mit dem Beginn des starken Absinkens der Resonanzfrequenz in der EQMB-Messung überein.

Aus diesen beiden parallelen Verläufen läßt sich schließen, daß auch mit der Quarz-Mikrowaage an Platin zwei verschiedene Sorptionsarten von  $\text{CO}_2$  zu beobachten sind, die sich, in Übereinstimmung mit jeweils einer Meßtechnik (DEMS und Cyclovoltammetrie), der Physisorption bzw. Chemisorption von Kohlendioxid an Platin zuordnen lassen.

Im Gegensatz zur Messung unter Stickstoff-Atmosphäre deckt sich erwartungsgemäß der Verlauf der differenzierten Massenänderung nicht hinreichend mit dem Strom. Offensichtlich treten unter der Wechselwirkung mit  $\text{CO}_2$  Massenänderungen der Elektrode auf, die nicht mit einem Ladungsfluß in Verbindung stehen. Hierzu kann z.B. die Physisorption gezählt werden.

### 6.3.2 Rhenium

Der in der Platin/ $\text{N}_2$ -Messung erkennbare, charakteristische Anstieg der Elektrodenmasse zu Beginn des kathodischen Scans tritt am System Rhenium / Stickstoff nicht auf (Abbildung 30). Wie auch das zusätzlich eingezeichnete  $I/U$ -Diagramm zeigt, bildet sich an Rhenium keine Sauerstoff-Adsorptionsschicht, die an Platin für die Massenveränderung im Bereich  $0,7 - -0,1$  V verantwortlich ist. Daher ändert sich die Elektrodenmasse des Rhenium-bedampften Quarzes über den gesamten durchfahrenen Potentialbereich nur wenig.

In Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  jedoch ist zunächst ein Absinken der Elektrodenmasse (und damit ein Anstieg der Resonanzfrequenz) ab etwa  $-0,2$  V zu verzeichnen, der sich in der  $I/U$ -Kurve (oberer Teil der Abbildung) lediglich durch einen sehr leichten Stromfluß, verglichen mit der  $\text{N}_2$ -Lösung, widerspiegelt. Mit steigendem Strom durchläuft das Frequenzsignal bei ca.  $-0,5$  V ein Maximum, gefolgt von einem starken Absinken um fast 14 Hz. Gleichzeitig steigt der Strom, bedingt durch die Anwesenheit von  $\text{CO}_2$ , um etwa  $-0,5$  mA an.

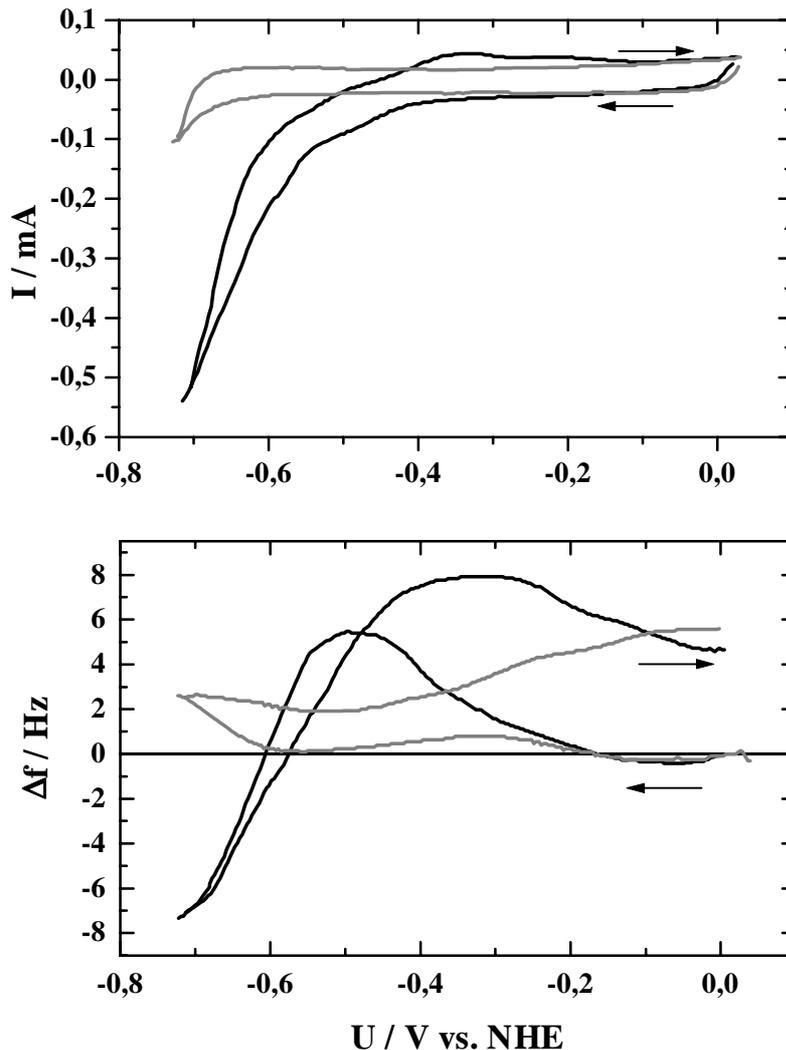


Abbildung 30: Potential-Scan von Rhenium in 0,5 M  $K_2SO_4$  ( $N_2$ - (grau) bzw.  $CO_2$ -gespült, (schwarz)) an der elektrochemischen Quarz-Mikrowaage. Scanrate: 2 mV/s,  $f_0$ : 5 MHz.

Es fällt auf, daß sich die hier gezeigten I/U-Kennlinien von denen in Kap. 6.1.2 etwas unterscheiden. Diese Diskrepanz läßt sich nur teilweise mit der unterschiedlichen Scanrate begründen. Die Messungen an der Quarz-Mikrowaage wurden mit hinreichend langsamem Potentialvorschub für die Aufnahme der Resonanzfrequenz (2 – 10 mV/s) durchgeführt, die I/U-Kennlinien jedoch zur Hervorhebung des Einflusses der  $CO_2$ -Sorption mit 50 mV/s. Ein weiterer Grund für das unterschiedliche elektrochemische Verhalten liegt in der Morphologie und Reinheit der Proben, bedingt durch den Herstellungsprozeß (siehe Kap. 5.2.1). Darüber hinaus ist die Vorbehandlung der Elektroden abhängig von ihrer Art, die wiederum von der Meßmethode bestimmt wird. Die massive Elektrode der cyclovoltammetrischen Messungen erlaubt ein Polieren der Elektrode und deren elektrochemische Aktivierung, bei der, am Beispiel des wenig edlen Rheniums ( $Re + H_2O \rightarrow ReO_4^- + 8H^+ + 7e^-$ ;  $E_0 = 0,367$  V vs. NHE) in die anodische Korrosion der Elektrode gefahren wird.

Die durch physikalisches Bedampfen hergestellte Schwingquarz-Elektrode erlaubt aufgrund der geringen Dicke (200 nm) weder ein Polieren noch eine effiziente Aktivierung. Daher müssen leichte Unterschiede im elektrochemischen Verhalten zwischen den einzelnen Techniken in Kauf genommen werden.

Jedoch zeigt auch die EQMB-Messung an Rhenium in CO<sub>2</sub>-haltigem Elektrolyten eine dem Platin ähnliche Massenzunahme bei gleichzeitigem CO<sub>2</sub>-bedingtem Stromfluß. Im Unterschied zu Platin ist hier die Hysterese im anodischen Scan geringer, außerdem ist sowohl unter N<sub>2</sub> als auch CO<sub>2</sub> am Ende des Zyklus eine Massenabnahme unabhängig von der Gasart zu beobachten.

Angesichts der nicht ermöglichten Aktivierung der Elektrode ist die Brutto-Massenabnahme nach einem vollständigen Zyklendurchlauf nicht auf eine irreversible Adsorption von CO<sub>2</sub> zurückzuführen, da sie in beiden Elektrolyten im selben Maße auftritt. Die sehr geringe Hysterese hingegen spricht für eine noch höhere Reversibilität der CO<sub>2</sub>-Adsorption als an Platin.

Wie auch an Platin lassen sich an Rhenium zwei charakteristische Potentialwerte der Wechselwirkung von CO<sub>2</sub> mit der Elektrode festhalten. Der Beginn der Abweichung des Frequenzverlaufes der Messung unter CO<sub>2</sub> von der N<sub>2</sub>-Messung liegt an Rhenium bei -0,2 V. Allerdings steigt die Frequenz mit CO<sub>2</sub> über die Vergleichsmessung mit N<sub>2</sub>. Dieser Potentialwert stimmt zwar mit der in 6.2.1.2 an DEMS vorgeschlagenen Physisorption von CO<sub>2</sub> an Rhenium (bei -0,2 V) überein, doch ist der Netto-Anstieg der Frequenz, und damit anscheinend eine Netto-Abnahme der Elektrodenmasse unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre verwunderlich.

Der zweite charakteristische Potentialwert der CO<sub>2</sub>-Wechselwirkung mit Rhenium bei -0,5 V läßt sich, auch wenn er nur grob mit dem der I/U-Kennlinie übereinstimmt (-0,4 V), besser interpretieren. Die starke Frequenzabnahme kann mit einer Chemisorption von Kohlendioxid begründet werden, die, in Analogie zu den Ergebnissen der EQMB-Messung an Platin, zu einer Massenzunahme der Elektrode führt. Der Unterschied der Potentiallage zwischen beiden Techniken von rund 100 mV muß der unterschiedlichen Beschaffenheit der Elektrode (massiv, poliert und aufgedampft) zugeordnet werden.

### 6.3.3 Kupfer

Ähnlich wie Rhenium konnte auch die EQMB-Kupfer-Elektrode nur bedingt aktiviert werden, da das Metall anodisch ab ungefähr 0,25 V vs. NHE korrodiert.

Die EQMB-Messung in N<sub>2</sub>-haltigem Elektrolyt zeigt eine nur geringe Frequenz-(Massen)-Änderung beim kathodischen Scan, die am Ende des Potentialdurchlaufs in etwa wieder auf den Ausgangswert zurückgeht. Das Zellpotential wird bis an die Wasserstoffentwicklung herangeführt, ohne daß jedoch Blasenbildung die Frequenzantwort stören kann.

Das Durchlaufen dieses Potentialbereiches bewirkt in CO<sub>2</sub>-haltigem Elektrolyten ab dem Einsetzen der CO<sub>2</sub>-bedingten Stromschulter (ab etwa -0,6 V NHE) eine Abnahme der Resonanzfrequenz, die bis zum Umkehrpotential eine Differenz von -15 Hz erreicht. Das Onset-Potential der Frequenzabnahme stimmt mit dem Einsetzen der CO<sub>2</sub>-Stromschulter im I/U-Diagramm (Abbildung 15) gut überein. Beim Rückscan steigt die Frequenz mit nur einer

geringen Hysterese an, um am Ende des Potentialdurchlaufs 10 Hz oberhalb des Ausgangswertes zu liegen.

Diese Beobachtung überrascht, da zum einem bisherige Messungen eine schlechte Reversibilität mit einer signifikanten Hysterese zeigen und zum anderen sich nach der  $\text{CO}_2$ -Adsorption Kohlenstoff auf der Elektrodenoberfläche nachweisen läßt ([73] sowie Kap. 6.7.3).

Es liegt nahe, die Frequenzänderung beim Rücklauf des Potentials auf die Überlagerung mit einem anderen Effekt als dem der Änderung der Elektrodenmasse zurückzuführen. Möglicherweise bewirkt die Belegung mit dem C-haltigen Adsorbat eine Änderung der Ankopplung von Elektrode zum Elektrolyten, auch wenn diese mit mindestens 10 Hz erstaunlich hoch wäre.

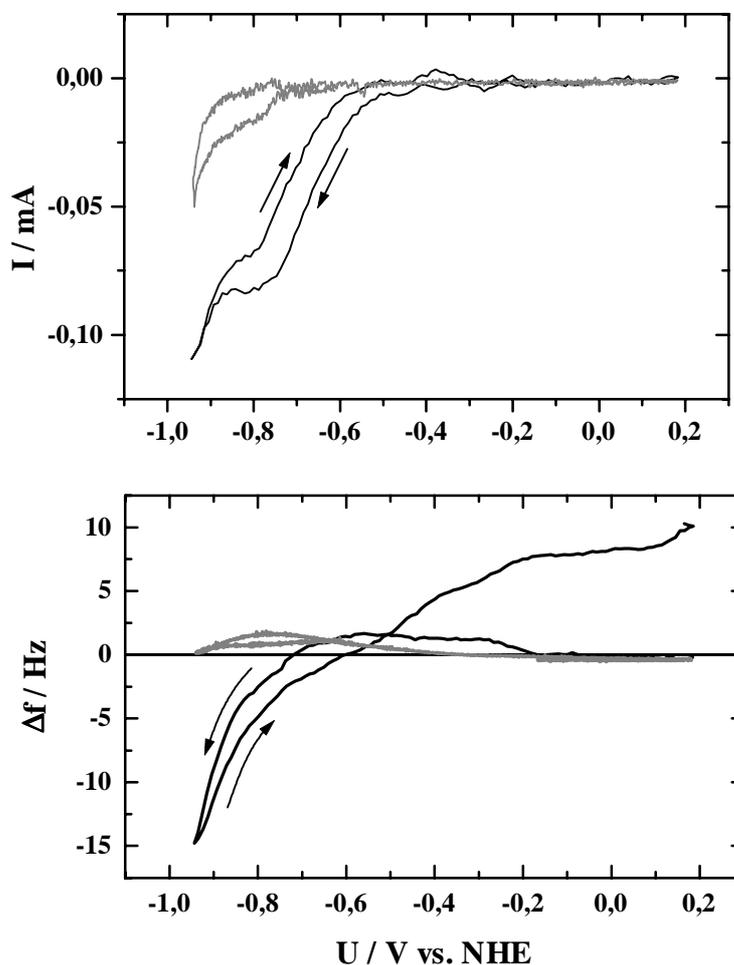


Abbildung 31: Strom/Spannungs- und korrespondierendes Frequenz/Spannungs-Diagramm von Kupfer in  $\text{N}_2$ - und  $\text{CO}_2$ -haltigem Elektrolyten (grau bzw. schwarz).

Bei der Auftragung mehrerer Potentialzyklen an Kupfer in  $\text{CO}_2$ -gespültem Elektrolyten zeigt sich, daß der Effekt beim Rücklauf, der zu einer Erhöhung der Resonanzfrequenz führt, langsam abnimmt. So macht sich während mehrerer Durchläufe nach und nach eine Hysterese zum Hin-Scan bemerkbar und der Endwert der Frequenz zeigt eine sukzessive Erhöhung der Elektrodenmasse an.

Diese Beobachtung läßt sich wiederum mit einer im Verlauf der Zyklen geringer werdenden Änderung der Kopplung zum Elektrolyten erklären. Denkbar ist hier auch zusätzlich, daß eine anfänglich noch recht reversible Adsorption zunehmend irreversibel wird und die adsorbatbedingte Massendifferenz vom Anfangs- zum Endzustand zunehmend steigt.

Diese Interpretationsmöglichkeiten sind jedoch sehr spekulativ, da die vorliegenden Elektrodenprozesse nicht eindeutig zugeordnet werden können.

Fest steht dennoch, daß eine Wechselwirkung von  $\text{CO}_2$  mit der Kupferelektrode besteht und diese im kathodischen Scan zu einer Erhöhung der Elektrodenmasse führt. Diese Wechselwirkung ändert sich im Laufe der Zyklenanzahl. Daher ist anzunehmen, daß sich der Zustand der Elektrode ebenfalls verändert. Die Wechselwirkung besteht aus mindestens zwei unterschiedlichen Prozessen, die sich mit der zwar quantitativen, jedoch unspezifischen Methode der Quarz-Mikrowaage nicht separieren lassen.

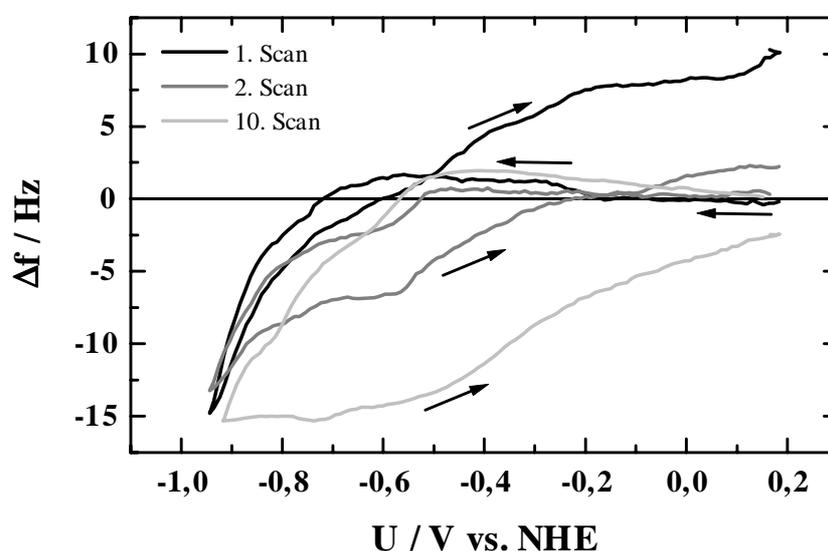


Abbildung 32: Verlauf der Frequenzänderung beim Durchlaufen mehrerer Scans an Kupfer in  $\text{CO}_2$ -gespültem  $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ -Elektrolyten. Eingezeichnet sind 1. Scan (schwarz), 2. (grau) und 10. Scan (hellgrau).

### 6.3.4 Zusammenfassung der EQMB-Ergebnisse

#### 6.3.4.1 Umrechnung der Schwingungsantwort in Massenänderung

Wie im Kapitel Grundlagen (4.3.4) erläutert wurde, beträgt nach der Sauerbrey-Gleichung die Empfindlichkeit eines elektrodenbeschichteten 6-MHz-Schwingquarzes  $12,86 \text{ ng}/(\text{cm}^2 \text{ Hz})$ . Im Kontakt mit dem Elektrolyten verringert sich diese jedoch auf  $18,73 \text{ ng}/(\text{cm}^2 \text{ Hz})$ , bei einer aktiven Elektrodenfläche von  $28,3 \text{ mm}^2$  also auf etwa  $5,3 \text{ ng}/\text{Hz}$  ( $7,5 \text{ ng}/\text{Hz}$  für einen 5 MHz-Quarz).

Die Differenz der Resonanzfrequenz zwischen Anfangs- und Endpunkt eines kathodischen Scans (halber Potentialzyklus) der untersuchten Metalle ist in Tabelle 6 aufgelistet. Unter der Voraussetzung, daß die Frequenzverschiebung ausschließlich aufgrund von Adsorptionsprozessen stattfindet, kann eine Änderung der Elektrodenmasse auf die Anlagerung von CO<sub>2</sub> an die Elektrode zurückgeführt werden.

Bei einer bekannten geometrischen Elektrodenfläche (hierbei läßt sich die schwingungsaktive Fläche der Elektrode von 28,3 mm<sup>2</sup> heranziehen) und einem willkürlich angenommenen Rauigkeitsfaktor von 1<sup>6</sup> läßt sich mit Hilfe der Massenänderung  $\Delta m$  auf die Änderung der Bedeckung  $\Delta \Gamma$  schließen.

	<i>Platin</i>	<i>Rhenium</i>	<i>Kupfer</i>
$\Delta f_{\max} / \text{Hz}$	15,9	12,7	16,4
$\Delta m_{\max} / \text{g}$	84,3	67,3	86,9
$\Delta \Gamma_{\max} / \text{nmol/cm}^2$	6,78	5,40	6,98

Tabelle 6: Werte der maximalen Frequenzänderung der EQMB-Elektroden bei einem kathodischen Scan in CO<sub>2</sub>-haltigem Elektrolyten und deren Umrechnung auf die maximale Änderung von Elektrodenmasse ( $\Delta m_{\max}$ ) und Oberflächenkonzentration ( $\Delta \Gamma_{\max}$ ).

#### 6.3.4.2 Kritische Betrachtung der Ergebnisse

Die in Tabelle 6 angegebenen Werte sind lediglich als Anhaltspunkte zu verstehen. Sie berücksichtigen nicht Parallelprozesse, die ebenfalls zu einer Frequenzverschiebung führen, ohne die Elektrodenmasse oder die Masse der Elektrode ohne CO<sub>2</sub>-Sorption zu verändern.

Darüber hinaus führt die zur Berechnung herangezogene projizierte Elektrodenfläche zu einer Ermittlung von zu großen Werten für  $\Delta \Gamma$ , da die projizierte Fläche nur ein Minimalwert der wahren Oberfläche ist. Die Werte der Bedeckungen sind also eher als Maximalwerte zu betrachten.

Die an Rhenium in CO<sub>2</sub>-haltigem Elektrolyten zu beobachtende Frequenzerhöhung bei kathodischem Scan ist nicht ohne weiteres durch eine direkte Wechselwirkung mit Kohlendioxid zu erklären, da diese zu einer Massenzunahme, also einer Frequenzabnahme führen würde. Der unerwartete Signalverlauf läßt sich durch eine verringerte Ankopplung der Elektrode an den Elektrolyten erklären, die die Fortpflanzung der Quarschwingung in den Elektrolyten stärker abklingen läßt. Diese verringerte Adsorbat-Elektrolyt-Wechselwirkung wird offenbar durch die besonderen Adsorptionseigenschaften von Rhenium verursacht und erschwert eine exakte Quantifizierung des CO<sub>2</sub>-Adsorbatmenge.

<sup>6</sup> Dieser Faktor ergibt sich, da die projizierte Elektrodenfläche als Grundlage zur Quantifizierung herangezogen wurde.

Die Untersuchungen zur CO<sub>2</sub>-Adsorption an den ausgewählten Übergangsmetallen mit der Quarz-Mikrowaage ließen dennoch erkennen, daß sich die Adsorption von Kohlendioxid über die Änderung der Elektrodenmasse verfolgen läßt. Potentialscans in CO<sub>2</sub>-haltigem Elektrolyten zeigten wesentlich andere Frequenzverläufe als solche, die in N<sub>2</sub>-gespülter Lösung durchgeführt wurden. Im kathodischen Scan war der Frequenzverlauf qualitativ mit den Ergebnissen der anderen Meßtechniken in Übereinstimmung zu bringen. Ebenfalls die Potentiallage der Frequenzänderung wurde durch die Daten von Cyclovoltammetrie und DEMS bestätigt.

Es wurde jedoch auch deutlich, daß eine Quantifizierung der Sorbatmenge nicht die erwünschte Zuverlässigkeit erbrachte. Der Grund hierfür lag in parallel zur Sorption auftretenden Prozessen, die zu einer Veränderung der Elektrodenoberfläche führten. In Frage kommen eine Veränderung der Rauigkeit oder der Ankopplung an den Elektrolyten sowie weitere Ad- und Desorptionsprozesse.

## 6.4 FTIR-Spektroskopie

Im Gegensatz zu den bisher gezeigten Messungen, deren Ziel es war, entweder quantitative oder substanzspezifische Information zur CO<sub>2</sub>-Adsorption zu gewinnen, sollte mit Hilfe der elektrochemischen Infrarotspektroskopie Strukturinformation zu dem an der Elektrode gebundenen Kohlendioxid gewonnen werden. Viele der mittels FTIR durchgeführten Arbeiten zur CO<sub>2</sub>-Reduktion befaßten sich hauptsächlich mit der Untersuchung von Reduktionsprodukten bzw. bereits teilweise reduzierten Intermediaten [74] [75].

Bei den in Kap. 4.3.3.4 erläuterten Techniken SNIFTIRS und SPAIRS, wie auch bei der EQMB und der Druckmeßzelle, ist der Potentialbereich in dem gemessen werden kann auf das Gebiet beschränkt, in dem keine Gasblasenentwicklung bzw. Korrosion stattfindet. Zusätzlich sinkt die Qualität der Grundlinie in der Nähe der Gasentwicklung rapide ab, da sich hier die Reflektivität stark ändert. In den SNIFTIRS- und SPAIRS-Messungen, die hier vorgestellt werden, wurden die Ausgangspotentiale so gewählt, daß sie entweder weit im kathodischen (maximale Adsorption) oder soweit im anodischen (minimale Adsorption) lagen, daß ein auswertbares Absorptionsspektrum erhalten wurde.

### 6.4.1 Platin

An Platinelektroden wurden zahlreiche IR-spektroskopische Untersuchungen zur CO<sub>2</sub>-Reduktion durchgeführt [23] [75]. An diesem Edelmetall kann die Reaktion von CO<sub>2</sub> zu adsorbiertem CO beobachtet werden, welches abhängig von der Koordinierung der Bindung charakteristische Absorptionsbanden zeigt. Die Bindungsverhältnisse von CO an Platin sind ausführlich untersucht worden [23] [60] und sollen hier nicht weiter diskutiert werden. Um den Effekt von CO<sub>2</sub> auf das IR-Spektrum zu verdeutlichen, ist in Abbildung 33 ein SNIFTIR-

Spektrum von Platin in  $\text{CO}_2$ -gespültem Elektrolyten, verglichen mit einer  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösung bei kathodischem Meß-Potential aufgetragen. Der aufgeführte Meßbereich erstreckt sich von 500 bis 4000 Wellenzahlen pro Zentimeter ( $\text{cm}^{-1}$ ). Der der Auswertung zugängliche Abschnitt wird jedoch durch die IR-Absorption des im Spektrometer-Raums befindlichen Wassers bzw. der Transmission des ZnSe-Fensters auf ca.  $2800 - 800 \text{ cm}^{-1}$  eingeschränkt. Die Absorptionsskala bezieht sich auf die relative Absorption zum Spektrum des Ausgangszustandes, der in Abbildung 33 bei  $+815 \text{ mV NHE}$  lag (Meßpotential  $+15 \text{ mV}$ ). Nach oben gerichtete (positive) Banden entsprechen einer stärkeren IR-Absorption als im Ausgangszustand. Bei nach unten gerichteten (negativen) Peaks wird weniger IR-Licht absorbiert.

Auffällig ist die starke negative Bande der  $\text{CO}_2$ -Messung (schwarz) bei  $2345 \text{ cm}^{-1}$ , wo das Spektrum der  $\text{N}_2$ -gespülten Lösung (grau) keine meßbare Absorption zeigt. Diese Peaklage kann, verglichen mit den Werten von freiem Kohlendioxid, der asymmetrischen Streck-schwingung von nicht adsorbiertem  $\text{CO}_2$  zugeordnet werden. Dies erklärt auch die negative Ausrichtung der Bande: bei kathodischen Potentialen sinkt die Konzentration an frei gelöstem  $\text{CO}_2$  in der etwa  $10 \mu\text{m}$  dünnen Elektrolytschicht durch Adsorption an die Elektrodenoberfläche. Diese Beobachtung wurde bereits von Kunimatsu et al. [76] beschrieben.

Die ebenfalls nur im  $\text{CO}_2$ -Spektrum vorkommende kleine Bande bei  $1980 \text{ cm}^{-1}$  wird adsorbiertem Kohlenmonoxid in linearer Koordinierung [76]. Ihre Lage ist geringfügig abhängig vom CO-Bedeckungsgrad und eventuell vorhandenen Coadsorbaten [77].

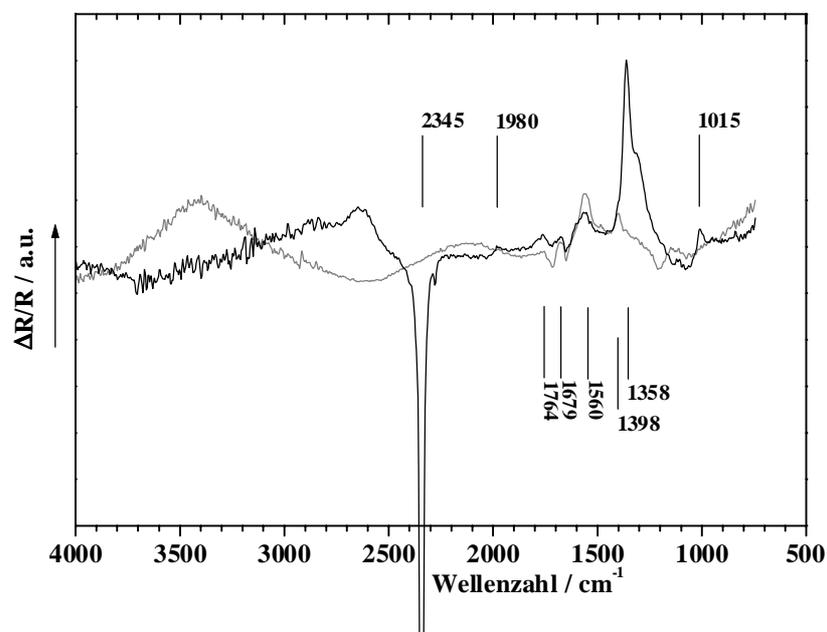


Abbildung 33: SNIFTIR-Spektrum an Platin in  $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{N}_2$ -gespült (grau) und  $\text{CO}_2$ -gespült (schwarz), aufgenommen bei  $+15 \text{ mV NHE}$  (Referenzspektrum  $+815 \text{ mV}$ ). Die charakteristischen Banden sind im Text erläutert.

Bei 1764, 1679 und 1560  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen positive Banden an beiden Elektrolyten. Diese werden Migrations- und Sorptionsprozessen von Elektrolytspezies, wie Sulfat und Wasser zugeschrieben [77].

Eine kleine Bande ist um 1015  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen, die auf eine alkoholische C-O-Streckschwingung schließen läßt.

Eine sehr starke, bei 1358  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{CO}_2$  auftretende Bande überdeckt einen kleineren, in  $\text{N}_2$  bei 1398  $\text{cm}^{-1}$  auftretenden Peak und besitzt eine Schulter bei etwa 1315  $\text{cm}^{-1}$ . Sie wird in der Literatur nicht oder nur sehr flüchtig erwähnt. Iwasita et al. [78] ordnen die Bande der O-H-Deformationsschwingung von COOH zu, ohne jedoch weiter hierauf einzugehen. Es fällt jedoch auf, daß sich die Lage der Absorption ungefähr mit der symmetrischen Streckschwingung von freiem  $\text{CO}_2$  (bei 1340  $\text{cm}^{-1}$ ) deckt, die jedoch die Auswahlregeln (siehe Kap. 4.3.3.1) nicht erfüllt und daher IR-inaktiv ist.

Eine Möglichkeit, diese Bande zu interpretieren, wäre, sie einer adsorbierten  $\text{CO}_2$ -Spezies zuzuordnen, die eventuell unter Elektronenaufnahme und unter Verlust der linearen Konfiguration an die Kathode bindet (Abbildung 34).

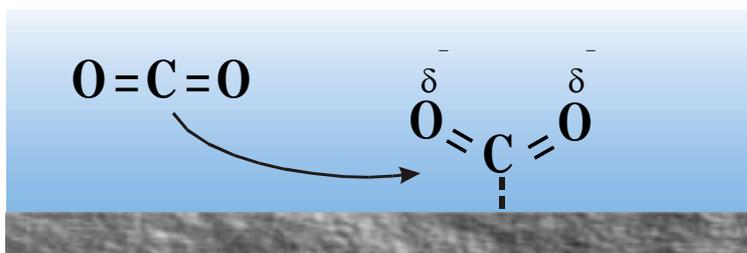


Abbildung 34: Schema zur möglichen Adsorption von Kohlendioxid auf Platin unter Verlust der linearen Symmetrie.

Die geknickte Konfiguration besitzt ein permanentes Dipolmoment, also ist eine O-C-O-Streckschwingung nach den Auswahlregeln IR-aktiv. Dieser Deutung stehen jedoch zwei Argumente entgegen:

- Die Stärke der Bande spricht eher für eine in der Dünnschicht gelöste Verbindung als für ein Adsorbat.
- Eine Vergleichsmessung mit p- bzw. s-polarisiertem Licht zeigt für beide Polarisationsrichtungen eine Absorption.

Wie bereits in Kap. 4.3.3.1 erwähnt, "sieht" p-polarisiertes Licht sowohl Adsorbate als auch gelöste Substanzen, s-polarisiertes Licht jedoch nur gelöste Moleküle. Die Feldstärke des s-polarisierten Lichts geht an der Elektrode aufgrund der Phasenversetzung von  $180^\circ$  und negativer Interferenz gegen Null, so daß adsorbierte Dipole nicht angeregt werden können.

Die Duplexbande bei 1980  $\text{cm}^{-1}$  in Abbildung 35 ist beispielsweise nur mit p-polarisiertem Licht zu beobachten, nicht jedoch mit s-polarisiertem. Dies deutet darauf hin, daß es sich hier um eine adsorbierte Spezies handelt, anderenfalls würde sie, wie die stark ausgeprägte Bande bei 1358  $\text{cm}^{-1}$  in beiden Spektren auftauchen. Zwar ist die Intensität dieser Bande bei beiden Spektren unterschiedlich, maßgebend für einen Vergleich zwischen den Polarisationsrichtungen ist jedoch lediglich Auftreten und Lage der Absorptionsbanden. Nach

den Vergleichsmessungen mit s- und p- polarisiertem Licht müßte die Substanz, die die Absorptionsbande bei  $1358\text{ cm}^{-1}$  erzeugt, eine desorbierte Verbindung sein, die gelöst in der Elektrolytschicht zwischen Elektrode und Fenster vorliegt.

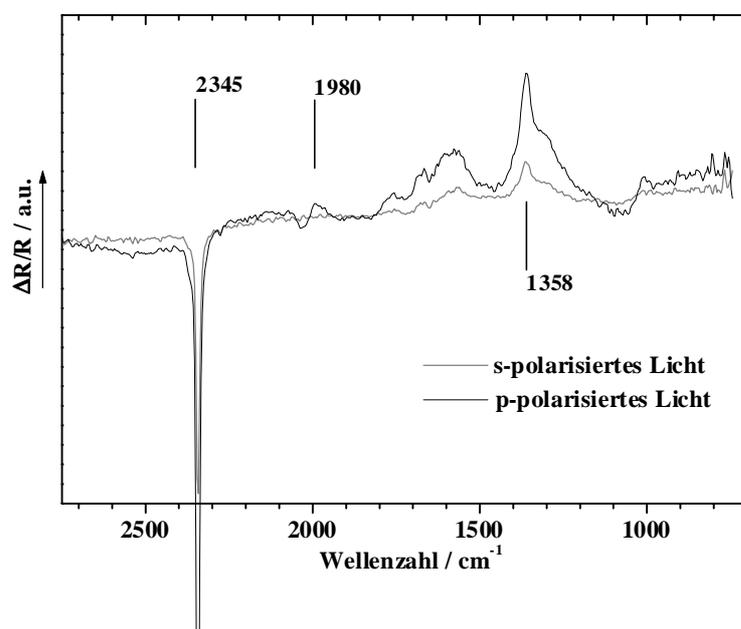


Abbildung 35: SNIFTIR-Spektren-Vergleich zwischen p- und s-polarisiertem eingestrahltm Licht. Ausschlaggebend ist nicht die Intensität der Banden, sondern lediglich Vorkommen und Lage.

Eine Zuordnung der Bande zu einer im Elektrolyten gelösten Verbindung ist jedoch nicht möglich, da jede denkbare  $C_1$ - oder  $C_2$ -Verbindung, die als Reduktionsprodukt in Frage käme, auch bei anderen Wellenlängen charakteristische Adsorptionsbanden zeigen müßte. Da das Produktspektrum der  $CO_2$ -Reduktion stark von der Reaktionsführung abhängt, sind in der Literatur unterschiedliche Angaben über die Verteilung der Produkte zu finden. Kohlenmonoxid [79], teilweise noch im adsorbierten Zustand [23] [80], Formiat, Methan und in geringeren Ausbeuten auch Ethan, Ethen und Ethanol [79] [81] sind die Hauptbestandteile des Produktspektrums der  $CO_2$ -Reduktion an Platin. In Tabelle 7 sind einige  $C_1$ - und  $C_2$ -Verbindungen mit ihren charakteristischen IR-Schwingungen aufgelistet.

Verbindung	Absorptionsbanden / $cm^{-1}$
Kohlenmonoxid (ads.)	1980, 1800, 1750
Ameisensäure	1724, 1350
Formiat (sol.)	2803, 1585, 1383, 1069, 1351
Formaldehyd	1640, 1435, 1270
Methan (g)	1306, 1534, 3020
Ethen (g)	950, 1443, 1888, 2989, 3086
Ethanol	1380, 1090, 1050

Tabelle 7: IR-Banden einfacher  $C_1$ - und  $C_2$ -Moleküle

Man erkennt, daß zu einer Bande bei etwa  $1350 - 1400\text{ cm}^{-1}$  (Ameisensäure, Formiat, Ethanol) auch andere deutliche Banden auftauchen müßten, sollte eines dieser Produkte

entstanden sein. Die Problematik der Zuordnung dieser Bande wird in der vergleichenden Diskussion weiter behandelt (Kap. 6.6).

Die Absorptionsbande bei  $1015\text{ cm}^{-1}$ , die möglicherweise der C-O-Streckschwingung einer alkoholischen Gruppe zuzuordnen ist, läßt sich ebenso wie das adsorbierte CO nur mit p-polarisiertem Licht beobachten, ist also ebenfalls eindeutig eine adsorbierte Spezies.

### Potentialabhängigkeit der Banden

In Abbildung 36 sind die SNIFTIR-Spektren von Platin in  $\text{CO}_2$ -haltigem bzw. -freiem Elektrolyten für verschiedene Meßpotentiale aufgezeichnet. Die Anordnung ist in kathodischer Richtung aufsteigend von  $+615\text{ mV}$  bis  $+15\text{ mV}$ , das Referenzpotential betrug  $+815\text{ mV}$ . Man erkennt die Ausbildung der "Elektrolyt"-Banden bei  $1764$ ,  $1679$  und  $1560\text{ cm}^{-1}$  sowie einer weiteren bei  $1398\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ -Messung), die in  $\text{CO}_2$  überdeckt wird.

Das Herauswachsen der Adsorptionsbande von CO bei  $1980\text{ cm}^{-1}$  ist ebenfalls gut erkennbar, auch wenn die Bande nicht sehr hoch ist. An der Potentialabhängigkeit der Bande bei  $1358\text{ cm}^{-1}$  läßt sich gut erkennen, daß nur unter kathodischer Polarisierung in  $\text{CO}_2$ -gesättigtem Elektrolyten ab etwa  $300\text{ mV}$  eine neue Spezies entsteht.

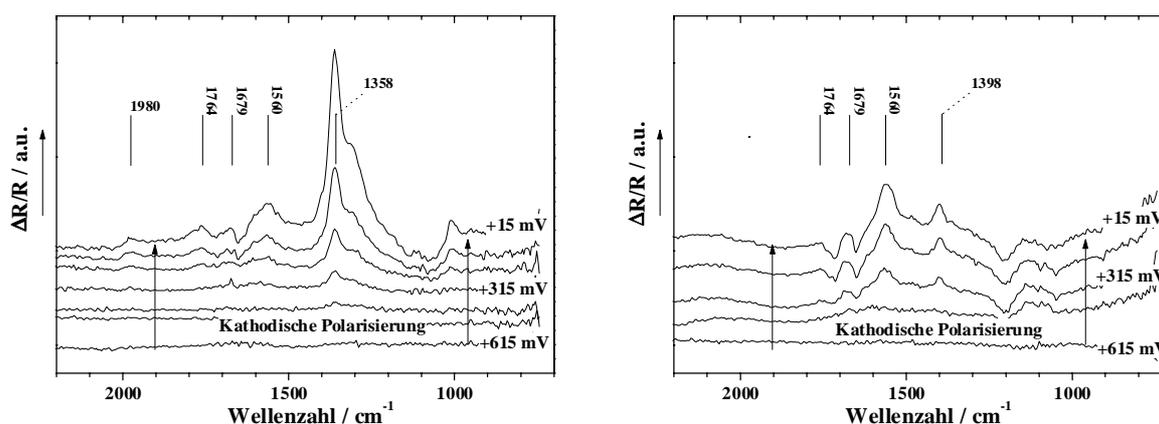


Abbildung 36: SNIFTIR-Spektren von Platin in  $\text{CO}_2$ -ges.  $0,5\text{ M K}_2\text{SO}_4$  von  $+615\text{ mV}$  in aufsteigender Folge bis  $+15\text{ mV NHE}$  (links), dazu im Vergleich in  $\text{N}_2$ -gespültem Elektrolyten (rechts).

### Reversibilität der Adsorption

Die bisher gezeigten IR-Messungen wurden mit der SNIFTIRS-Technik aufgenommen, die den Vorteil des hohen Signal-Rausch-Verhältnisses bietet und Spektren mit einer flachen Grundlinie ergibt. Allerdings lassen sich hiermit wegen der hohen Zahl der Potentialwechsel innerhalb einer Messung im wesentlichen reversible Prozesse beobachten (4.3.3.4). Bei SPAIRS hingegen wird das Potential nur einmal geändert und die dabei erfolgende Änderung der Reflektivität auch von irreversiblen Vorgängen aufgenommen. Ein Vergleich beider Meßtechniken ergibt –unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Form der Grundlinie und

der Intensität der Spektren- Aufschluß darüber, welche IR-Absorptionsbanden reversiblen Adsorptionsprozessen zuzuordnen sind und welche nicht.

In Abbildung 37 sind SPAIR- und SNIFTIR-Spektren an Platin in CO<sub>2</sub>-gespültem Elektrolyt miteinander aufgetragen. Die Meßpotentiale betragen aufsteigend +515, +315 und +15 mV NHE, das Referenzpotential lag bei allen Messungen bei +815 mV.

Die bereits in den vorangegangenen SNIFTIRS-Messungen erwähnte Bande bei 1358 cm<sup>-1</sup> ist in den SPAIR-Spektren ebenfalls deutlich zu erkennen. Allerdings ist sie hier verschmolzen mit anderen Banden und erstreckt sich von dem Bereich der IR-Absorption durch Sulfat in der Dünnschicht (ca. 1100 cm<sup>-1</sup>) bis etwa 1640 cm<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>O in der Dünnschicht). Die beiden negativen "Dünnschicht-Peaks", die durch Migration von Sulfat-Ionen und Wasser aus dem etwa 10µm dicken Elektrolytfilm, verursacht werden, treten bei SPAIRS offenbar deutlicher heraus.

Die bei SNIFTIRS noch gut erkennbare Schulter bei 1315 cm<sup>-1</sup> ist bei SPAIRS nur noch als kleiner Hügel erkennbar. Hier liegt möglicherweise eine Adsorptionsform von CO<sub>2</sub> vor, die sich nicht mehr oder nur sehr schlecht von der Platin-Elektrode löst und daher unsichtbar für SNIFTIRS ist. Allerdings wird diese Bande stark von der oben erwähnten negativen Sulfatbande überdeckt.

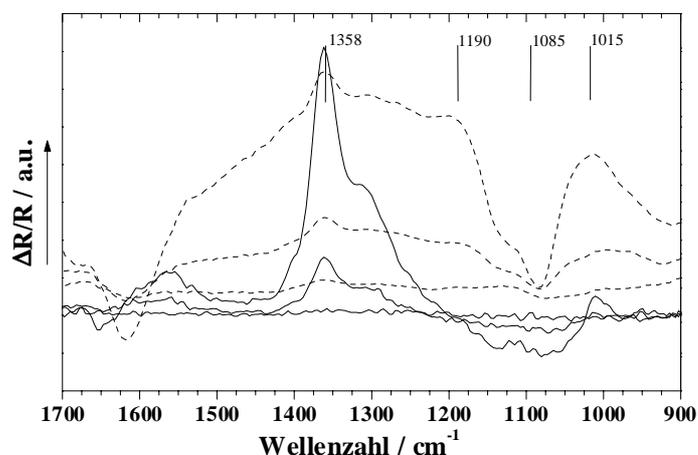


Abbildung 37: Vergleich von SPAIRS- (gestrichelt) mit SNIFTIRS- (durchgezogen) Messungen an Platin/CO<sub>2</sub> bei verschiedenen kathodischen Potentialen zur Untersuchung der Reversibilität der Adsorption.

Der kurvige Verlauf der SPAIRS-Messungen erlaubt keine zuverlässige Unterscheidung zwischen Grundlinie und Bande. Daher können auch keine konkreten Angaben über die Bande bei 1015 cm<sup>-1</sup> (evt. C-O-Streckschwingung einer adsorbierten Alkohol-Gruppe) gemacht werden.

Auch wenn aus der breiten Adsorptionsbande im SPAIR-Spektrum von 1600 - 1100 cm<sup>-1</sup> keine Rückschlüsse auf die Struktur des Adsorbats geschlossen werden können, ist dennoch ersichtlich, daß sich reversible und irreversible Adsorptionsprozesse überlagern. Das gleichzeitige Auftreten verschiedener Adsorptionsarten mit unterschiedlichen Bindungseigenschaften spricht dafür, daß an der Elektrodenoberfläche verschiedenartige Sorptionsplätze zur Verfügung stehen. Möglicherweise ist das irreversible Adsorbat ein

weiterreduziertes Intermediat der reversibel adsorbierten Form, das sich nur durch längeres Cyclen der Elektrode, z.B. beim elektrochemischen Aktivieren, von der Oberfläche lösen läßt. An dieser Stelle sei noch einmal auf die adsorbierte CO-Spezies hingewiesen.

### 6.4.2 Rhenium

Die SPAIR- und SNIFTIR-Spektren wurden, wenn auch in einem anderen Potentialbereich, analog zu den Platin-Messungen aufgenommen. Es zeigt sich auch ein ähnliches Absorptionsverhalten, allerdings mit einer deutlich schlechteren Grundlinie. Wie an Platin treten auch hier Absorptionsbanden auf, deren Erscheinen unabhängig von Kohlendioxid im Elektrolyten ist. In Abbildung 38 ist ebenfalls ersichtlich, daß die Anwesenheit von CO<sub>2</sub> bei kathodischer Polarisation eine Absorptionsbande bei 1358 cm<sup>-1</sup> erzeugt (linke Seite), die ebenfalls mit adsorbiertem Kohlendioxid in Verbindung gebracht werden kann. Allerdings verlagert sich diese Bande bei weiterer Polarisierung hin zu höheren Wellenzahlen (1400 cm<sup>-1</sup> bei -265 mV). Diese Verlagerung der Bande ist bei Platin nicht zu beobachten und zeigt, daß sich die Bindungsstärke im Verlauf der Polarisierung ändert und so die Spezies bei höheren Wellenzahlen absorbiert.

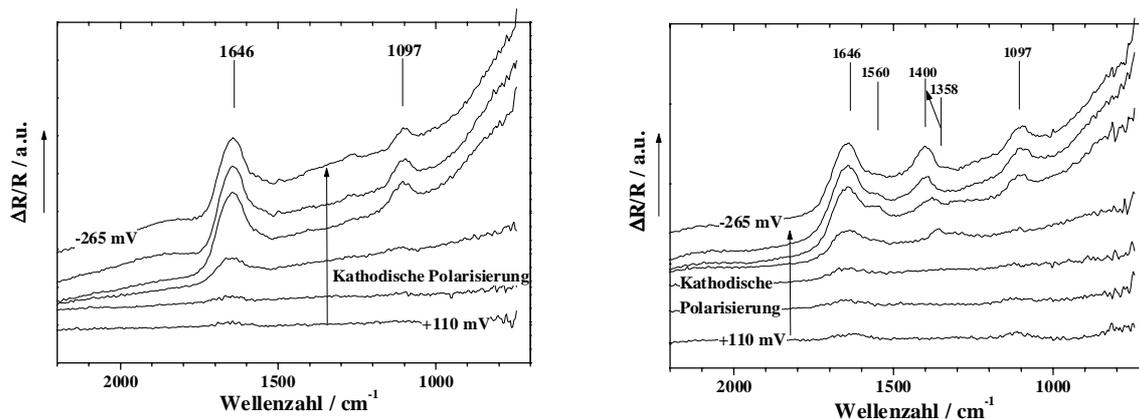


Abbildung 38: SNIFTIR-Spektren von Rhenium in CO<sub>2</sub>-ges. 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von +135 mV in aufsteigender Folge bis -264 mV NHE (links), dazu im Vergleich in N<sub>2</sub>-gespültem Elektrolyten (rechts).

### 6.4.3 Kupfer

Kupfer ist das einzige der untersuchten Metalle, welches, wenn auch noch bei sehr hohen kathodischen Potentialen CO<sub>2</sub> tatsächlich zu Produkten wie Methan und Ethen reduziert. Daher waren an die IR-Untersuchungen der Struktur der adsorbierten Zwischenprodukte einige Erwartungen geknüpft. Es sollte beispielsweise die von Sammells [71] erwähnte Molekülstruktur des carben-artigen Intermediats durch eine charakteristische Bande um 3000 cm<sup>-1</sup> (C-H-Streckschwingung) sichtbar sein. Andere Zwischenstadien der sollten

ebenfalls nach ihrer IR-Absorption nachgewiesen werden können, obwohl es in bisherigen Arbeiten ebenfalls nicht gelungen war, außer adsorbiertem CO [82] Zwischenprodukte der CO<sub>2</sub>-Reduktion an Kupfer eindeutig zu identifizieren.

Andererseits mußte jedoch auch befürchtet werden, daß die für die Vergiftung verantwortlichen Adsorbate keinen definierten Aufbau und daher keine eindeutige IR-Bandenstruktur aufweisen. Die bekannte Vergiftung der Oberfläche geht einher mit einem die Elektrode dunkel verfärbenden Film. Dieser müßte, wenn schon im sichtbaren dunkel bis schwarz, auch im infraroten Bereich breitbandig absorbieren und so möglicherweise wichtige Informationen überdecken.

Wie sich zeigte, wurde die letztgenannte Befürchtung durch die FTIR-Untersuchungen an Kupfer bestätigt. Die Grundlinie sowohl von SNIFTIR- als auch SPAIR-Spektren wurde bei kathodischer Polarisierung sehr wellig, wie in Abbildung 39 ersichtlich.

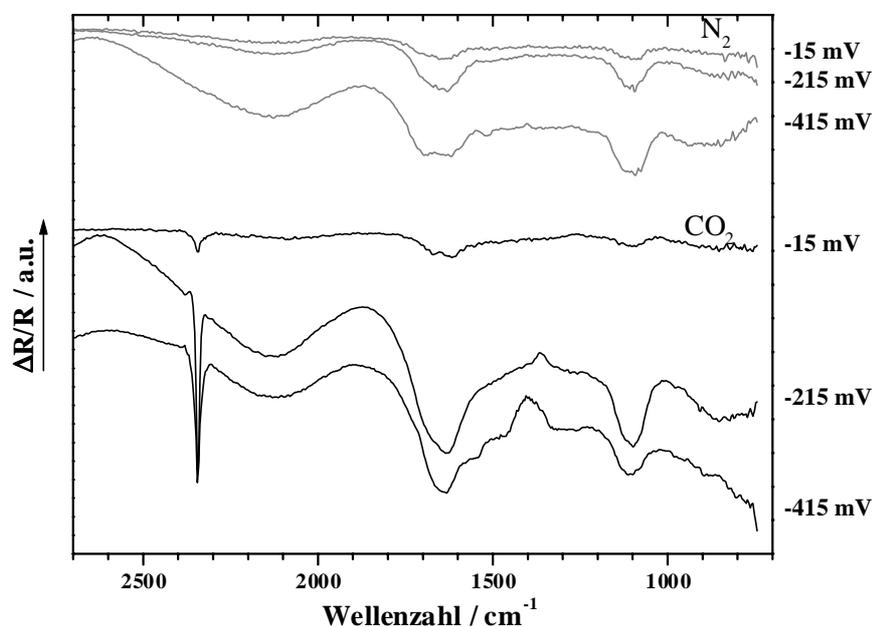


Abbildung 39: SNIFTIR-Spektren von Kupfer in N<sub>2</sub>- (grau) bzw. CO<sub>2</sub>- (schwarz) gespültem Elektrolyten in kathodisch absteigenden Potentialen. Das Referenzpotential betrug +185 mV NHE.

An Kupfer sind IR-Messungen nur bis zu einem kathodischen Potential von -415 mV NHE gezeigt, da unterhalb dieses Wertes die Banden in der Grundlinie so weit verschwammen, daß eine Auswertung unmöglich wurde.

Immerhin ist ein deutlicher Unterschied der in Abbildung 39 gezeigten Spektren zwischen den beiden Elektrolyten ( $\pm$  CO<sub>2</sub>) zu erkennen. Die negative Bande für CO<sub>2</sub> in der Dünnschicht (2345 cm<sup>-1</sup>) tritt bei der Messung im CO<sub>2</sub>-Elektrolyten hervor und fehlt bei N<sub>2</sub>. Auch bei 1355 cm<sup>-1</sup> tritt ab -215 mV in CO<sub>2</sub> eine Bande auf, die bei -415 mV zu höherer Wellenzahl (1396 cm<sup>-1</sup>) versetzt ist. Aus der Ähnlichkeit der IR-Bandenlagen des vermuteten Adsorbats an allen drei Metallen ist auf eine ähnliche Struktur der Spezies zu schließen.

Allerdings ist an Kupfer aufgrund der schlechten Qualität der Spektren diese Bande weit schwächer ausgeprägt.

Die breiten negativen Banden bei  $1644\text{ cm}^{-1}$  und  $1096\text{ cm}^{-1}$  sind den Deformationsschwingungen von  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{SO}_4^{2-}$ , die sich in der Dünnschicht befinden, zuzuordnen. Die spezifischen Adsorptionseigenschaften von Kupfer führen im Verlauf der Messung offensichtlich zu einer Migration von Wasser und Sulfat-Ionen aus der Dünnschicht.

Da an Kupfer die Qualität der Spektren mit Abstand am schlechtesten waren und sich dieses Metall auch im sichtbaren Wellenlängenbereich mit einer dunklen, deaktivierenden Adsorbatschicht belegt, kann man einen Zusammenhang zwischen beiden Prozessen vermuten. Es ist anzunehmen, daß die zumindest partielle Irreversibilität der  $\text{CO}_2$ -Adsorption an Kupfer zu einer Veränderung der Reflektivität der Elektrode führt und so die Qualität der Grundlinie der Spektren beeinträchtigt.

Ein Hinweis auf das in [71] beschriebene "Kupfer-Carben" konnte nicht gefunden werden. Die C-H-Streckschwingung in Nachbarschaft zu einer C-C-Doppelbindung würde eine scharfe Absorptionsbande um  $3000\text{ cm}^{-1}$  zeigen, die trotz der unbefriedigenden Grundlinie erkennbar sein müßte. Damit ist die Existenz eines solchen Zwischenprodukts jedoch nicht widerlegt. Möglicherweise ist die Bedeckung der Spezies aufgrund der Weiterreaktion sehr gering oder sie tritt erst bei kathodischen Potentialen auf, die mit FTIR nicht mehr zugänglich sind (z.B. durch Gasentwicklung).

Diese Mißstände hätten zumindest zum Teil gemindert werden können, wenn die Möglichkeit bestanden hätte, die Elektrode zwischen den einzelnen Messungen auszubauen, zu polieren und wieder einzubauen. Da jedoch bei einem Elektrodenwechsel das Spektrometer geöffnet werden mußte, drang dadurch feuchte Umgebungsluft in das Spektrometer ein, die über 2 Stunden ausgespült werden mußte. Diese zeitaufwendige Prozedur war wegen der begrenzten Meßzeit an der TU Chemnitz nicht realisierbar.

#### 6.4.4 Zusammenfassung der FTIR-Ergebnisse

Auch wenn die Qualität der Spektren bei den untersuchten Metallen sehr verschieden war, waren doch parallele Vorgänge zu beobachten:

Ein Absinken der Konzentration freien Kohlendioxids trat an allen drei untersuchten Materialien auf. Im gleichen Rahmen war ein Anstieg einer Absorptionsbande um  $1350\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Es konnte nicht mit letzter Sicherheit bewiesen werden, daß diese Bande durch ein  $\text{CO}_2$ -Adsorbat hervorgerufen wird (Vergleich s-, p-polarisiertes Licht), jedoch sprechen einige Anzeichen für den Zusammenhang mit adsorbiertem Kohlendioxid:

- Die leichte potentialabhängige Wellenzahl-Drift der Bande an Rhenium (Abbildung 38) läßt sich nur durch eine potentialabhängige Wechselwirkung mit der Elektrode erklären. Diese Verschiebung des Absorptionsmaximums zeigt eine Festigung des Adsorbats auf

der Elektrodenoberfläche, gleichzeitig ist jedoch keine Weiterreduktion zu beobachten. Dies steht im Zusammenhang mit den Ergebnissen der bisher erwähnten Techniken, die eine hohe Reversibilität der  $\text{CO}_2$ -Adsorption an Rhenium zeigen.

- Es ist keine desorbierte Spezies denkbar, die nicht auch bei anderen Wellenzahlen charakteristische Absorptionsbanden zeigt. Die Bildung von Carbonat aufgrund einer lokalen Änderung des pH-Wertes kann ausgeschlossen werden, da die Carbonat-Streckschwingung erst bei  $1390\text{ cm}^{-1}$  auftritt. Darüber hinaus erscheinen an allen untersuchten Materialien die Banden bereits zu Potentialen, zu denen noch keine Protonen adsorbiert werden (Abbildung 40). Daher ist nicht mit einem Anstieg des pH-Werts in der Dünnschicht zu rechnen.
- Ein Zusammenhang zwischen der Adsorptionsbande um  $1350 - 1400\text{ cm}^{-1}$  und der an sich IR-inaktiven O-C-O-Streckschwingung drängt sich auf. Ebenso plausibel ist der Verlust der linearen Symmetrie bei der Adsorption durch eine Wechselwirkung mit der Elektrodenoberfläche bei kathodischen Potentialen.

Im Vergleich der Einsatzpotentiale der vermutlichen Adsorbat-Bande mit den bisher vorgestellten Ergebnissen zeigt sich, daß die charakteristischen Potentiale mit denen von DEMS, nicht jedoch mit denen der I/U-Kennlinien übereinstimmen. Das überrascht, da das Adsorbat offensichtlich bereits unter den Bedingungen der Physisorption seine Molekülgeometrie geändert hat, also ohne daß ein Ladungsfluß aufgetreten ist.

Abbildung 40 zeigt das Einsetzen der Bande, die dem  $\text{CO}_2$ -Adsorbat an den untersuchten Metallen Platin, Rhenium und Kupfer zugeordnet wird. Die aufgetragenen Absorptionsmaxima wurden für Platin und Rhenium aus den jeweiligen SNIFTIR-Spektren ermittelt. Da die Grundlinien der SNIFTIR-Spektren von Kupfer keine zuverlässige Ermittlung der Peakhöhen zuließen, wurden hier die Daten der SPAIRS-Messungen herangezogen.

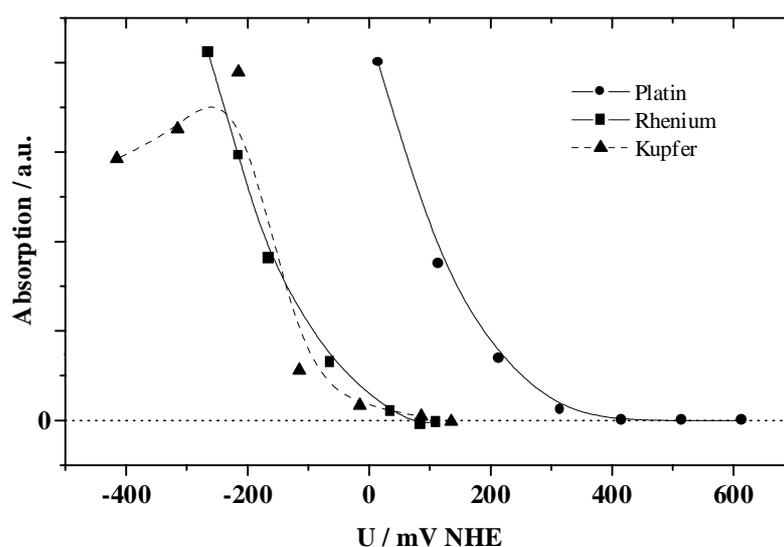


Abbildung 40: Einsatzpotentiale der Absorptionsbande um  $1300\text{ cm}^{-1}$ , die dem gewinkelten  $\text{CO}_2$ -Adsorbat zugeordnet wird, für Platin, Rhenium und Kupfer. Die Daten wurden für Pt und Re aus SNIFTIRS-, für Cu aus SPAIRS-Messungen herangezogen.

Die Einsatzpotentiale der Banden liegen bei Kupfer und Rhenium mit  $-0,1$  V bzw.  $0$  V im Bereich derjenigen der DEMS-Messung. Allein bei Platin setzt die Absorptionsbande um  $1350\text{ cm}^{-1}$  bereits etwas mehr als  $100$  mV vor dem Absinken des DEMS-Massensignals ein.

Die Form des Anstiegs der Banden in Abbildung 40 steigt zunächst für alle drei Metalle ähnlich einer Exponentialkurve an. Bei tieferen kathodischen Potentialen ist jedoch an Kupfer –und nur dort- ein Abknicken der Bandenhöhe ab etwa  $-300$  mV zu beobachten. Dies weist wiederum auf einen Vergiftungseffekt hin, der die Adsorption von  $\text{CO}_2$  und damit die Ausprägung der Bande entsprechend verringert. Die Daten in Abbildung 40 wurden aus bereits erwähnten Gründen für Kupfer zwar aus einer anderen Meßserie (SPAIRS) herangezogen als Platin und Rhenium (SNIFTIRS). Es ist jedoch anzunehmen, daß ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten von Kupfer der Grund für das Einknicken der IR-Bandenhöhe ab  $-200$  mV ist.

## 6.5 Die elektrochemische Druckmeßzelle (EDMZ)

### 6.5.1 Charakterisierung der Zelleigenschaften

Beim Einmessen des in Abbildung 41(a) (1. Prototyp) gezeigten Zelltyp traten einige Anfangsprobleme auf, die leichte Modifikationen des Aufbaus erforderten: während der Elektrolyse führten, bedingt durch das sehr hohe Flächenverhältnis, kapazitive und Sorptionsumladungen an der Arbeitselektrode zu faradayischen Strömen an der Gegenelektrode. Bei einem Potentialvorschub in kathodischer Richtung verursacht dies Oxidationsprozesse an der Gegenelektrode. Im vorliegenden Elektrolyten wurde also Wasser zu Sauerstoff oxidiert, wie auch an Gasblasen erkennbar war. Dieser Vorgang war natürlich unerwünscht, da er sich sehr stark auf die Druckänderung auswirkte.

Eine Vergrößerung der Fläche der Gegenelektrode, um die Stromdichte und damit das Potential der Gegenelektrode herabzusetzen (siehe folgenden Abschnitt), kam für die in Abbildung 41(a) gezeigte Zelle nicht in Frage, da dies auch zu einer hohen Adsorptivität der Gegenelektrode geführt hätte.

Rein theoretisch wäre eine isochore Verbindung zu einem offenen System die ideale Lösung gewesen, was jedoch an der praktischen Durchführbarkeit scheiterte. Ein dünner Elektrolytfilm, wie er bisweilen als Verbindung zur Referenzelektrode benutzt wird, ist unbrauchbar zwischen Arbeits- und Gegenelektrode, wo hohe Ströme auftreten können.

Das Problem wurde schließlich mittels eines Zwischenelektrolyten gelöst, der einen Redoxpartner enthält. Dieser hatte die Aufgabe, das Potential, das an der Gegenelektrode eingeregelt wurde, unterhalb dem der Wasserspaltung zu halten. Es wurden mehrere Redox-

systeme getestet, die diese Bedingung erfüllen, u.a.  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $E_0 = 0,770 \text{ V vs. NHE}$ ) und  $\text{J}_2/\text{J}^-$  ( $E_0 = 0,534 \text{ V vs. NHE}$ )

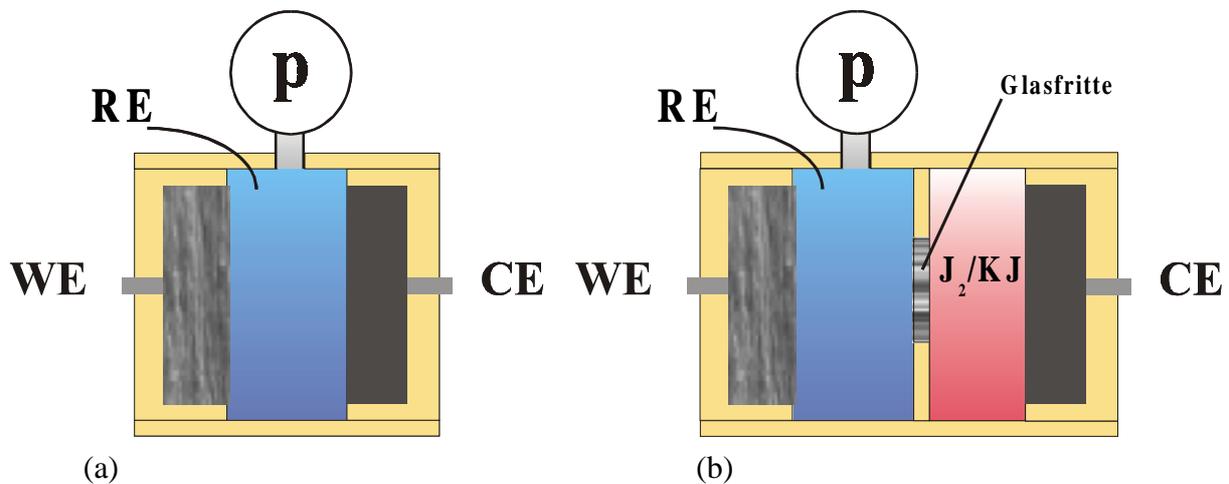


Abbildung 41: Entwicklung des Aufbaus der Druckmeßzelle (schematisch). Die erste Version führte zu unerwünschtem Druckanstieg aufgrund von Gasentwicklung an der Gegenelektrode (a). Dies wurde in der zweiten Version (b) umgangen, indem eine Zwischenkammer mit eigenem Redoxpartner (hier  $\text{J}_2/\text{KJ}$ ) eingesetzt wurde.

### Der Regelmechanismus des Potentiostaten

Da die Prozesse an der Gegenelektrode im geschlossenen System der Druckmeßzelle mit in Betracht gezogen werden müssen, soll an dieser Stelle kurz das Regelprinzip des verwendeten Potentiostaten betrachtet werden.

Vordergründig stellt ein Potentiostat bei einer Drei-Elektroden-Anordnung das Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode ein, und läßt hierüber den Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließen. Regelungstechnisch verläuft die elektrochemische Kontrolle jedoch anders: der Potentiostat regelt den Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode, bis das erforderliche Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode mit dem Sollwert übereinstimmt. So wird die Referenz stromlos geführt und kann ihr Potential während der Messung immer konstant halten.

Die Gegenelektrode fungiert hingegen als "Mülleimer" der Zelle. Über sie wird die Strombilanz aufrecht erhalten. Das Potential zwischen Gegen- und Referenzelektrode sowie die elektrochemischen Prozesse, die an der Gegenelektrode ablaufen, interessieren in der Regel nicht.

Ist aber die Gegenelektrode Bestandteil eines geschlossenen, druckdichten Systems, müssen ihr Potential und die an ihr stattfindenden Prozesse im Auge behalten werden, da der Drucksensor, anders als der Potentiostat, nicht zwischen der "gewünschten" Reaktion (an der Arbeitselektrode) und der "Abfallreaktion" (an der Gegenelektrode) unterscheidet.

In Abbildung 42 ist der Potentialverlauf zwischen Referenz und Gegenelektrode als Funktion der eingestellten Spannung (Referenz - Arbeitselektrode) in der elektrochemischen Druckmeßzelle (ohne Zwischenelektrolyten) dargestellt.

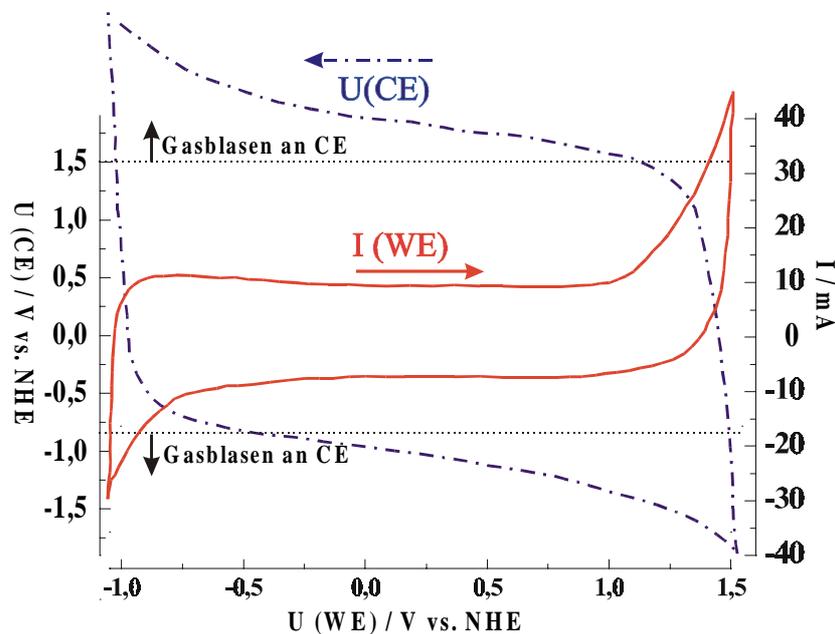


Abbildung 42: Verlauf von Strom ( $I_{WE}$ ) und Potential der Gegenelektrode ( $U_{CE}$ ) in Abhängigkeit der Spannung der Arbeitselektrode ( $U_{WE}$ ) an einem Zellaufbau entsprechend Abbildung 41(a). Druckanstieg und Blasenbildung an der Gegenelektrode sind außerhalb eines bestimmten Gegenelektrodenpotentials zu beobachten ( $U_{CE} \cong -0,8 - 1,5 \text{ V NHE}$ ) Arbeitselektrode: Aktivkohle; Elektrolyt:  $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{N}_2$ -ges,  $\text{pH } 4,3$ .

Ab einem bestimmten eingestellten Arbeitspotential ist dasjenige der Gegenelektrode so hoch, daß an ihr die Wasserzersetzung eintritt (thermodynamisch bei  $1,23 \text{ V vs. NHE}$ ).

Hat jedoch die Gegenelektrode Kontakt zu einem Zwischenelektrolyten, der sich in einer Kammer zwischen der Elektrode und dem eigentlichen Elektrolytraum befindet, kann ein im Zwischenelektrolyt befindlicher Redoxpartner unterhalb der Zersetzungsspannung des Wassers eine Reaktion eingehen, und so das Potential "abpuffern". Denn nicht das Potential oder die spezifische Reaktion an der Gegenelektrode ist wichtig, sondern allein der Stromfluß, um das Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode aufrechtzuerhalten.

In Abbildung 43 sieht man, analog zu Abbildung 42, den Potentialverlauf der Gegenelektrode in Anwesenheit eines Zwischenelektrolyten.

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Sulfat ( $E_0 = 0,770 \text{ V vs. NHE}$ ;  $0,05 \text{ molare}$  Lösung des Grundelektrolyten) zeigt an Platin bei den auftretenden Strömen eine zu hohe Überspannung, die depolarisierende Wirkung reicht nicht aus, um die Sauerstoffbildung ganz zu unterbinden. Daraus folgt eine Gasblasenbildung an der Gegenelektrode, die nun nicht nur den Gesamtdruck erhöht, sondern auch den Zwischenelektrolyten in die Hauptkammer drückt und so mit Eisen kontaminiert. Offenbar ist die Umsetzung von Eisen an der polierten Platinelektrode kinetisch gehemmt, so

daß es nicht zu der erzielten Depolarisierung der Gegenelektrode kommt. Also mußte ein anderes Redoxsystem gefunden werden, das an Platin schneller reagiert. Schließlich erwies sich  $J_2/J^-$  ( $E_0 = 0,534$  V vs. NHE) als aussichtsreich, zumal dieser Redoxpartner bereits in anderen, photoelektrochemischen Systemen Anwendung findet [83].

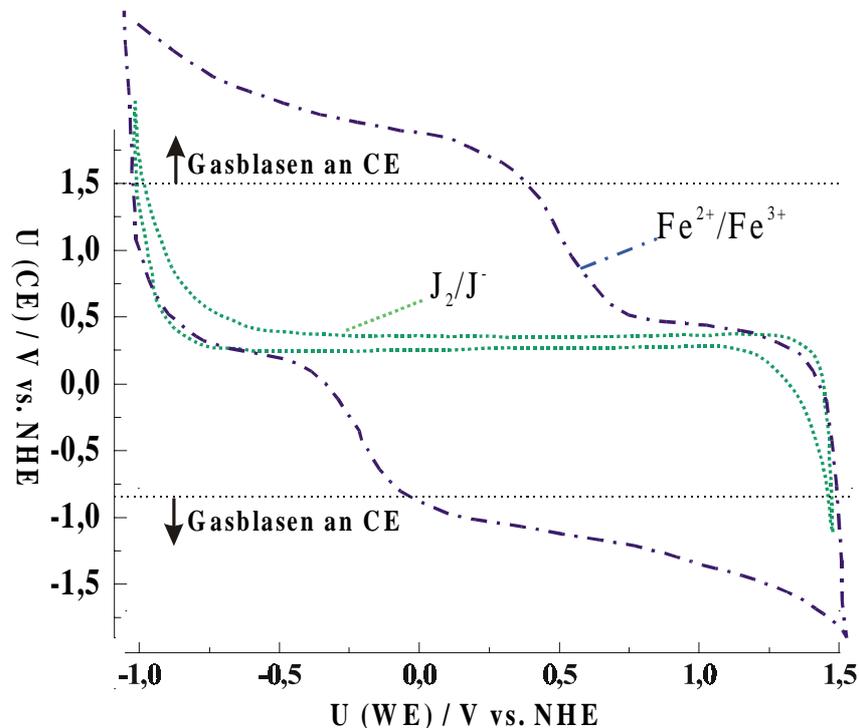


Abbildung 43: Verlauf der Gegenelektrodenpotentials bei einem Zellaufbau nach Abbildung 41(b) mit  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  (— · — ·) bzw.  $J_2/J^-$  (.....) - Zwischenelektrolyten. Stromverlauf wie Abbildung 42. Arbeitselektrode: Aktivkohle; Elektrolyt: 0,5 M  $K_2SO_4$ , pH 4,3.

Mit einer 0,04/0,12 molaren  $J_2/J^-$ -Lösung im Grundelektrolyten ließ sich bei weitaus höheren Stromdichten messen, als dies mit Eisen der Fall war. Jedoch traten auch hier Probleme auf, die eine weitere Änderung der Konstruktion erforderten.

Die Glasfritte, die beide Elektrolyten voneinander trennen sollte, erwies sich als zu durchlässig für Jod. Im Verlauf der Meßzeit diffundierte der Zwischenelektrolyt in die Hauptkammer, was sich durch eine leichte Verfärbung des Hauptelektrolyten sowie durch ein charakteristisches Stromsignal im I/U-Diagramm bemerkbar machte. Um eine Diffusion zu verhindern, wurde fortan beim Zusammenbau der Zelle vor die Glasfritte eine Membran aus Nafion 115 gelegt. Dieses Material ist selektiv protonenleitend und hält größere Atome oder Ionen zurück. Dabei wies die Membran eine erstaunlich hohe Leitfähigkeit (0,1 S/cm [84]) auf. Die Strom-Spannungs-Kennlinien unterschieden sich nicht von denen, die ohne Membran aufgenommen wurden.

Die Einrichtung der zweiten Elektrolyt-Kammer erwies sich zwar als äußerst hilfreich, der Potentialbereich der Gegenelektrode, der zur Gasblasenbildung führt, wurde jedoch auch bei diesem System überschritten (Abbildung 43). In weiteren Testmessungen zeigte sich, daß auch mit dem Jod/Jodid-Elektrolyt beim Standardsystem Pt /  $K_2SO_4$  / Pt nicht bis in die

anodische Sauerstoffentwicklung gefahren werden konnte, ohne daß noch bei der Oberflächen-Oxidbedeckung ( $O_2$ -Adsorption) bereits der Druck anstieg. Das hieß, daß selbst für den gewählten  $J_2/J$ -Elektrolyten die vom Potentiostaten aufgezwungenen Stromdichten für eine ausschließliche Jod-Umsetzung zu hoch war.

Zwar wäre es durchaus möglich gewesen, die Menge des eingesetzten Metallpulvers der Arbeitselektrode und damit den Gesamtstrom zu reduzieren. Allerdings würde damit die Druckempfindlichkeit sinken, da die Adsorbatmenge direkt proportional zur Elektrodenfläche ist.

Sinnvoller war es, um die Stromdichte an der Gegenelektrode zu erniedrigen, nicht, den Gesamtstrom zu verkleinern, sondern die Elektrodenfläche zu erhöhen. Mit der Trennung der Elektrolyten war es inzwischen nicht mehr nötig, das Verhältnis von Arbeits- zu Gegenelektrode klein zu halten, da jetzt keine druckrelevanten Adsorptionsprozesse mehr stattfinden konnten. So konnte auf die Gegenelektrode Aktivkohle aufgebracht werden, die ebenfalls in Nafion/Ethanol-Lösung dispergiert wurde. Dies bewirkte ein starkes Absinken des faradayschen Anteils am Gesamtstrom der Gegenelektrode. Es hatte jedoch keinen Einfluß auf den Druckverlauf, da im Gegenelektrolyten kein Kohlendioxid vorhanden war.

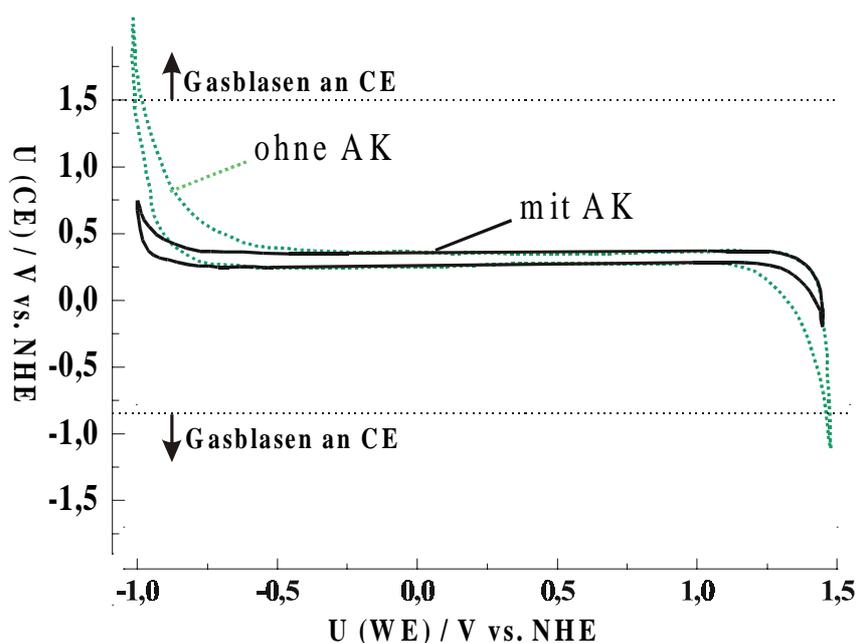


Abbildung 44: Vergleich der Profile der Gegenelektrodenpotentiale mit und ohne Aktivkohlebeschichtung (AK) der Gegenelektrode. Die Aktivkohleschicht bewirkt durch die Erhöhung der Elektrodenfläche eine Verringerung der Stromdichte. Demzufolge muß das Potential der Gegenelektrode nicht so hoch geregelt werden. Der kritische Bereich der Gasblasenbildung wird so nicht erreicht.

Durch eine Versuchsanordnung, wie sie in Abbildung 45 gezeigt ist, konnte erstmals an Platin das gesamte Strom-Spannungsdiagramm durchgeföhren werden, ohne daß es zu einem unkontrollierten Druckanstieg kam.

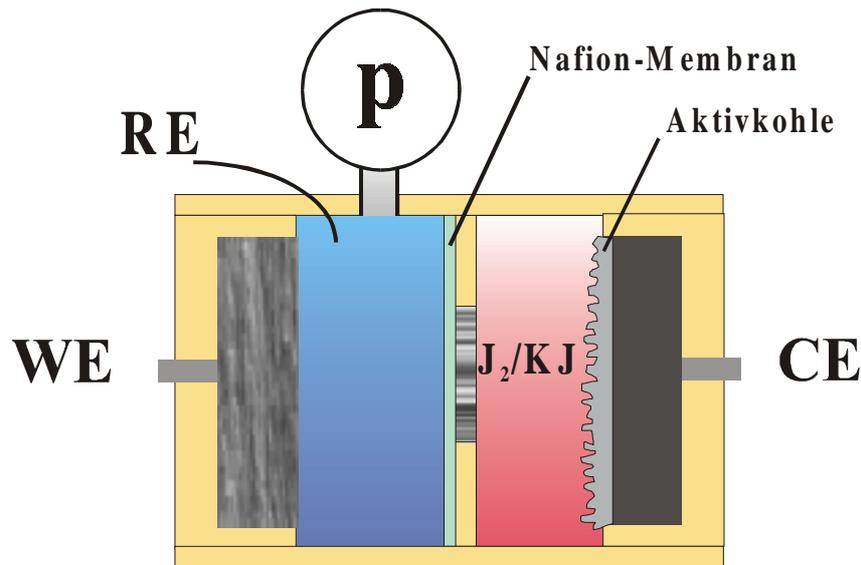


Abbildung 45: Schematischer Aufbau der endgültigen Version der Druckmeßzelle. Der Zwischenlektrolyt und die Aktivkohlebeschichtung verhindern effektiv die Gasblasenentwicklung an der Gegenelektrode. Die Nafionmembran hindert einerseits  $J_2$  und  $J$  daran, in die Hauptkammer zu gelangen, andererseits hält es  $CO_2$  davon ab, an der Gegenelektrode unerwünscht zu ad- oder desorbieren.

Am Beispiel Platin ist der Druckanstieg aufgrund Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung gezeigt. In Abbildung 46 sind Strom-, Druck-, sowie Massensignale (DEMS) einer Pt-Elektrode (in 0,5 M  $K_2SO_4$ , pH 4,3) in einem Potentialbereich zwischen  $H_2$ - und  $O_2$ -Entwicklung aufgetragen. Die Messung wird bei einem Potential von 0,2 V NHE in kathodische Richtung gestartet, bei Erreichen eines starken Druckanstiegs gegen Ende des elektrochemischen Fensters wird die Vorschubrichtung geändert.

Zu Beginn des Scans bleibt der Druck vorerst weitgehend konstant, es treten keine druckrelevanten Veränderungen der Elektrode auf. In einem Potentialbereich, der ungefähr dem der Wasserstoffadsorption an Platin entspricht, ist eine leichte Druckerhöhung zu erkennen, die ab einem Potential von  $-0,7$  V NHE sprunghaft ansteigt. Gleichzeitig steigt der kathodische Strom stark an und mit einer identischen Elektrode ist bei DEMS-Messungen das Onset-Potential von Wasserstoff (m/e 2) erreicht. Der starke Druckanstieg ist also auf das Entstehen von Wasserstoff an der Arbeitselektrode zurückzuführen.

Das schwache Ansteigen des Zelldruckes im Wasserstoff-Adsorptionsbereich ist nicht über DEMS zu kontrollieren. Unwahrscheinlich ist, daß hier bereits gasförmiges  $H_2$  gebildet wird, da bekanntermaßen bei diesen Potentialen nur Adsorptionsströme fließen. Es ist jedoch denkbar, daß die Adsorption von Protonen die Platinoberfläche in ihrer Benetzbarkeit beeinflusst. Hieraus ergäben sich unterschiedliche Volumina eingeschlossener Gasbläschen. Eine Verringerung der Benetzbarkeit hätte also eine Druckerhöhung zur Folge. Quantitative Aussagen sind in diesem Fall jedoch sehr schwer zu treffen.

Nach der Potentialumkehr durchläuft der Zelldruck ein Maximum und fällt dann auf ein Plateau mit geringer Änderung, um, wenn das Stromsignal zwei charakteristische Peaks

aufweist, wieder stärker abzufallen, bis in etwa die Baseline zu Beginn der Messung erreicht ist.

Offenbar wird, wenn an der Elektrode größere Mengen gasförmigen Wasserstoffs gebildet werden, dieser im elektrodennahen Bereich des Elektrolyten gelöst, was zu einem Abfall des Druckes unmittelbar nach der Potentialumkehr führt. Die beiden anodischen Strompeaks um 0,1 und 0,2 V treten an Platin bei Elektrolyten mit mittlerem pH-Wert auf und entsprechen der Desorption von Wasserstoff. Analoge Peaks treten z.B. in schwefelsaurer Lösung unmittelbar nach der Wasserstoffentwicklung auf. Offensichtlich sind diese Peaks mit dem zweiten stärkeren Druckabfall verbunden. Bei ca. 600 mV im anodischen Scan ist die Elektrode wieder annähernd adsorbatfrei und der Druck wieder auf sein Ausgangsniveau zurückgekehrt. Letzterer ändert sich auch im Bereich der Sauerstoff-Adsorption (ab etwa 1,0 V), die an der Adsorptions-Schulter im I/U-Diagramm zu erkennen ist. Bei etwa 1,3 V steigen potentialgleich der faradaysche Strom, der Zelldruck und das Massensignal von Sauerstoff im DEMS an. Dies zeigt, daß die Oxidbedeckung von Platin nicht mit einer geänderten Benetzbarkeit der Elektrodenoberfläche einhergeht, wie etwa bei der Wasserstoffadsorption. Das Drucksignal der Zelle in der Sauerstoffentwicklung zeigt eine ähnliche Empfindlichkeit wie Strom- und Massensignale.

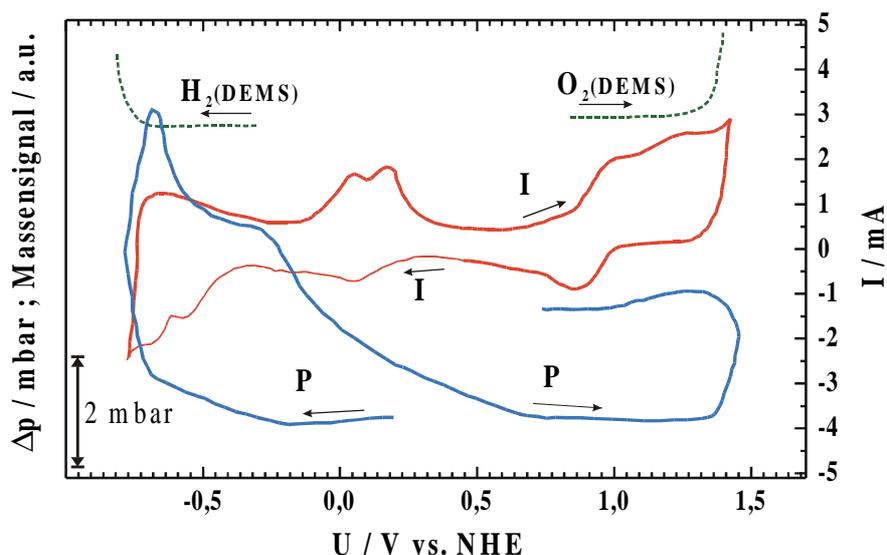


Abbildung 46: Druckverlauf der EDMZ im Vergleich zu Strom- und Massensignal am Beispiel Pt(Pulver) / 0,5 M  $K_2SO_4$  pH 4,3. Scanrate 2 mV/s.

Nach der anodischen Potentialumkehr wird ein weiterer Unterschied zum kathodischen Bereich deutlich. Das Drucksignal geht beim Rückscan nicht mehr auf seinen ursprünglichen Wert zurück, sondern bleibt annähernd auf dem gleichen Niveau. Offenbar wird der gebildete Sauerstoff weder hinreichend im Elektrolyten gelöst, noch von der Elektrode wieder reduziert. Es ist bekannt, daß Platin für die Sauerstoff-Reduktion ein weitaus schlechteres Katalysator-Material ist, als für die Reduktion von Protonen. Hier zeigt sich, daß das Überpotential für die Reduktion von Sauerstoff Einfluß auf das Druck/Spannungs-Profil nimmt.

Zum I/U-Diagramm ist anzumerken, daß es nur in den Grundzügen dem einer sauberen Platinoberfläche ähnelt. Dies hat mehrere Gründe:

- Die Elektrode besteht, wie in Kap. 5.2.1 erwähnt, aus einem Platin/Nafion-Schwamm. Bei der Herstellung dieses Schwammes adsorbiert sicher nicht nur Nafion am Metall, sondern auch Ethanol, in dem das Nafion gelöst ist. Das Platin ist also von vornherein nicht so sauber wie eine frisch polierte Elektrode.
- Bei der elektrochemischen Aktivierung wird üblicherweise weit in die Gasentwicklung gescant, insbesondere werden unter Sauerstoffbildung Adsorbate oxidiert und so von der Elektrode entfernt. Die Bildung von Gasblasen zerstört jedoch das Pulver/Nafion-Gefüge und führt zu einer Ablösung vom Glaskohlenstoff-Elektrodenrundkörper. Daher konnten die Nafion/Pulver-Elektroden nicht in dem Maße aktiviert werden wie eine massive Metall-Elektrode.

Insgesamt ist aus Abbildung 46 ersichtlich, daß die Informationen der Druckmeßzelle im Einklang mit herkömmlichen Strom/Spannungs-Diagrammen sowie DEMS-Messungen stehen und diese noch vervollständigen können.

Am obigen Beispiel wurde die Zelle am Standardmaterial Platin getestet und Adsorptions- sowie faradaysche Vorgänge untersucht, die mit der Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff in Verbindung stehen. Aus der ursprünglichen Aufgabenstellung ergibt sich die Frage, ob eine Druckmessung möglich ist, bei der CO<sub>2</sub> als druckrelevantes Gas eine Rolle spielt. Als Beispiel hierfür sei die anodische Oxidation von glasartigem Kohlenstoff gezeigt. Dieses Material, das ohnehin als Elektrodenrundkörper in der verwendeten Zelle dient, oxidiert bei anodischen Potentialen direkt zu Kohlendioxid, noch bevor Sauerstoff entsteht. Abbildung 47 zeigt einen kathodischen und anodischen Scan an Glaskohlenstoff in 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 4,3 mit einer Scanrate von 2 mV/s. In einer analogen Messung am DEMS wurden die Verläufe der Massensignale von Wasserstoff (m/e 2), Sauerstoff (m/e 32) und CO<sub>2</sub> (m/e 44) aufgenommen und in Abbildung 47 zusätzlich mit eingetragen.

Im kathodischen Scan erkennt man leicht versetzt zum Massensignal m/e=2 (-0.7 V) das Ansteigen des Druckes (-0,85 V) bei der Bildung von Wasserstoff, jedoch ohne die an Platin beobachteten Adsorptionsvorgänge. Im anodischen Potentialvorschub steigt ab etwa 1,2 V das Massensignal von CO<sub>2</sub> an, der Druck jedoch erst ab 1,65 V, gefolgt vom Sauerstoffsignal bei 1,95 V. Ab dem Einsetzen der Sauerstoffentwicklung steigt der Druck noch stärker an.

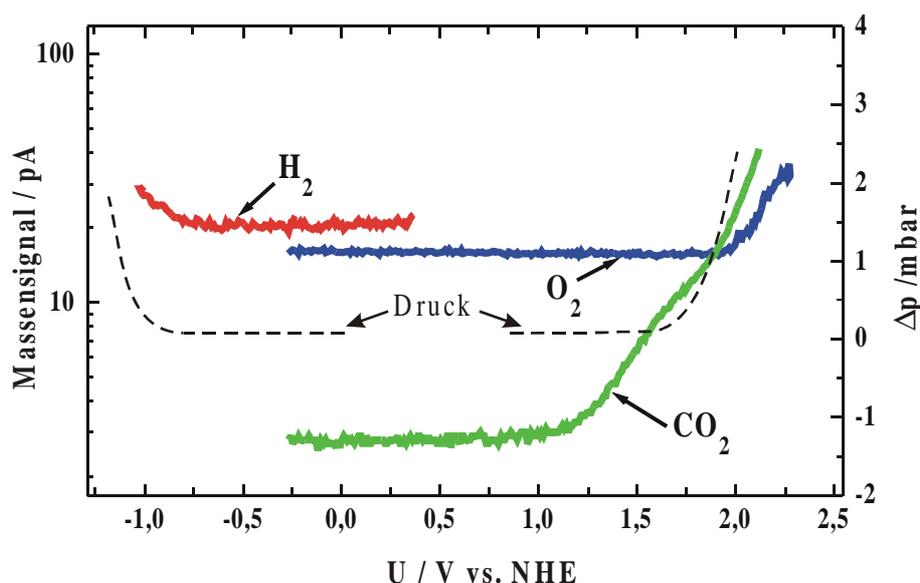


Abbildung 47: Anodische Oxidation von Glaskohlenstoff zu  $\text{CO}_2$  und damit verbundener Druckanstieg. Zu Vergleichszwecken sind die DEMS-Massensignale aus analogen Messungen mit aufgetragen. Elektrolyt:  $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{N}_2$ -gespült. Scanrate  $2 \text{ mV/s}$

Zunächst ist das Drucksignal keinem der Massensignale eindeutig zuzuordnen. Dennoch ist eindeutig, daß der Druckanstieg deutlich vor dem des Sauerstoff-Massensignals erfolgt. Die Zuordnung wird möglich, wenn man den Einfluß der unterschiedlichen Löslichkeiten der Gase bedenkt. Kohlendioxid löst sich im Vergleich zu  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  relativ gut in Wasser:

Gasart:	Löslichkeit in $l(\text{Gas})/100l(\text{H}_2\text{O})$ :
$\text{H}_2$	2,15
$\text{O}_2$	4,91
$\text{CO}_2$	170

Tabelle 8: Löslichkeit von  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  in Wasser bei  $0^\circ\text{C}$

Die hohe Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  bewirkt, daß sich das an der Elektrode gebildete Kohlendioxid vollständig im Elektrolyt löst und sich durch Diffusion verteilt. Wenn sich die gelösten  $\text{CO}_2$ -Molekülen mit der gasförmigen Spezies im Gleichgewicht befinden, stellt sich über dem Elektrolyten entsprechend dem Henry'schen Gesetz der entsprechende Druck ein. Die Bildung eines nicht oder nur schlecht löslichen Gases an der Elektrode läßt dieses in Form von Blasen an der Elektrode entstehen ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), während ein gut lösliches Gas ( $\text{CO}_2$ ) schnell genug vom Elektrolyten absorbiert wird.

Dies weist darauf hin, daß der Druckanstieg durch die Oxidation von Kohlenstoff zu  $\text{CO}_2$  bewirkt wird. Durch die Trägheit des Systems ist jedoch die Ansprechzeit des Drucksensors - bedingt durch die Diffusion im Elektrolyten - höher als die von DEMS.

Die EDMZ-Untersuchungen an der anodischen Korrosion von Glaskohlenstoff zeigen, daß sich Änderungen des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes des Elektrolyten ohne weiteres durch Druckmessungen untersuchen lassen, wenn man eine bestimmte Scan-Geschwindigkeit nicht überschreitet. Bevor nun die Untersuchungen zur Adsorption von Kohlendioxid vorgestellt werden, soll die quantitative Berechnung der Drucksignale erläutert werden.

### 6.5.2 Quantifizierung der Meßsignale

Wie bereits oben erläutert (Kap. 4.3.5), läßt sich - mit Hilfe des Henry'schen Gesetzes sowie des idealen Gasgesetzes und der Massenbilanz von  $\text{CO}_2$  - von der Änderung des Zelldruckes auf die Adsorptionsmenge schließen. Es gilt:

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

*Gleichung 12*

bzw. für die gewählte Geometrie der Meßzelle:

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

*Gleichung 13*

Um jedoch Materialien untereinander vergleichen zu können, ist es erforderlich, die Menge des Adsorbats auf die Elektrodenfläche zu beziehen. Da nicht nur Aussagen über die Potentiallage der Adsorption, die Reversibilität etc. gemacht werden sollen, sondern auch über die Flächendichte der Adsorbatbelegung, ist neben der adsorbierten Menge auch die der Adsorption zur Verfügung stehende Elektrodenfläche von Interesse.

Unter normalen Umständen stellt die Ermittlung der Elektrodenoberfläche kein größeres Problem dar. Üblicherweise werden polierte Elektroden benutzt (Tabelle 9), deren tatsächliche Oberfläche nicht wesentlich größer als die projizierte Fläche ist. Ein "Rauhigkeitsfaktor", von dem man von der projizierten Fläche auf die tatsächliche schließen kann, läßt sich z.B. mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) ermitteln.

Bei der in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Präparation der Elektroden für die Druckmeßzelle ("Nafiontechnik") läßt sich solch eine Methode jedoch nicht anwenden. Die verwen-

deten Metallpulver besitzen eine Korngröße im Mikrometer-Bereich, so daß die Elektrode einen regelrechten Schwamm bildet.

Das Ergebnis einer Flächenmessung ist maßgeblich abhängig von der Meßmethode [85]. Daraus wird offensichtlich, daß die Methode zur Bestimmung der Fläche in ihrer Art derjenigen Technik, in der die Elektrode verwendet wird, möglichst gleichen sollte. So sind im konkreten Fall elektrochemische Methoden bildgebenden Darstellungsverfahren (wie z.B. Rasterkraft-Mikroskopie (AFM) oder Rasterelektronen-Mikroskopie (REM)) vorzuziehen.

Grundlage für eine elektrochemische "Flächenmessung" ist die Tatsache, daß sowohl der Ladungsfluß zur Umladung der Doppelschicht als auch faradaysche und Adsorptionsströme in einem elektrochemischen System direkt proportional zur Elektrodenfläche sind.

Um eine Abschätzung zur Elektrodenfläche durchzuführen, ist es möglich, im I/U-Diagramm die Ströme, die sich proportional zur Elektrodenfläche verhalten, auf eine bekannte Fläche zu beziehen, um so einen "elektrochemischen Rauigkeitsfaktor" der porösen Elektrode zu erhalten. Die bekannte Fläche sei hier die einer polierten Elektrode desselben Materials, deren Rauigkeit vernachlässigt werden soll, weil sie gegenüber der hochporösen Elektrode sehr gering ist. Aus den Verhältnissen der kapazitiven Ströme ergibt sich also ein Verhältnis der Elektrodenflächen:

$$\frac{I_{\text{rauh}}(U)}{I_{\text{glatt}}(U)} = \frac{F_{\text{rauh}}}{F_{\text{glatt}}}$$

*Gleichung 14*

bei bekanntem  $F_{\text{glatt}}$  läßt sich also die Fläche der rauhen Elektrode berechnen.

Die Oberflächenkonzentration  $\Gamma$  einer Spezies ist definiert als

$$\Gamma = \int_0^{\infty} (C - C^0) dx$$

*Gleichung 15*  $\Gamma$ : Oberflächenkonzentration;  $C$ : Konzentration der Spezies;  $C_0$ : Konz. der Spezies im Bulk;  $x$ : Abstand von der Grenzfläche

$\Gamma$  entspricht der Menge pro Flächeneinheit, die sich zusätzlich zur Elektrolytkonzentration an der Grenzfläche befindet. (Genauer unter [34]). Sie wird in mol/cm<sup>2</sup> angegeben und läßt sich in unserem konkreten Fall durch den Quotienten aus berechneter adsorbierten Menge Kohlendioxid  $n(\text{CO}_2(\text{ads}))$  und der ermittelten Elektrodenfläche beschreiben:

$$\Gamma = \frac{n(\text{CO}_2(\text{ads}))}{F_{\text{rauh}}}$$

*Gleichung 16*

Hieraus läßt sich nun ohne weiteres der Bedeckungsgrad  $\Theta$  ermitteln:

$$\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{max}}$$

*Gleichung 17  $\Theta$ : Bedeckungsgrad;  $\Gamma_{max}$ : maximale Oberflächenkonzentration*

Bei der Angabe von  $\Gamma_{max}$  ist zu beachten, daß es sich hierbei nicht um die sonst angegebene "Oberflächenkonzentration bei vollständiger Bedeckung" handelt. Beim vorliegenden System der kathodischen Adsorption ist das elektrochemische Fenster auf der reduktiven Seite durch das Einsetzen der Wasserstoffentwicklung begrenzt. Da nicht ausgeschlossen werden kann, daß ohne  $H_2$ -Bildung noch mehr  $CO_2$  adsorbiert werden könnte, muß zwischen "maximaler" und "vollständiger" Bedeckung unterschieden werden.

Üblicherweise wird der Bedeckungsgrad bei elektrochemischen Adsorptionen durch konzentrationsabhängige Messungen bestimmt. Die Ermittlung von  $\Gamma$  und  $\Theta$  mit Hilfe der EDMZ ist für die  $CO_2$ -Adsorption von großer Bedeutung, da es für die elektrochemische Adsorption von Gasen außerordentlich schwierig ist, genaue Gaskonzentrationen bzw. Partialdrucke im Elektrolyten einzustellen.

### 6.5.3 Bestimmung der Elektrodenfläche aus dem Stromverhältnis

Die zur Berechnung der Oberflächenkonzentration  $\Gamma$  zentrale Größe, die Elektrodenfläche ( $F_{rauh}$ ) der schwammartigen Elektrode läßt sich mit Gleichung 14 aus dem Verhältnis der Ströme anhand des I/U-Diagramms ermitteln.

Beispielsweise läßt sich zu einem bestimmten Potential jeweils ein einzelner Stromwert aus beiden Kurven entnehmen und aus beiden Werten das Strom- und so das Flächenverhältnis bestimmen. Um einzelne Ungenauigkeiten auszugleichen ist es ratsam, das Verhältnis der Ströme an mehreren Stellen zu mitteln. Für unendlich viele Wertepaare führt dies zu einem Vergleich der geflossenen Ladungen über das gesamte Cyclovoltammogramm (vorausgesetzt, die Scanrate  $v = \partial U / \partial t$  sowie der Potentialbereich und demzufolge die Scandauer sind in beiden Messungen identisch). Das entspricht einem Vergleich der durch die Stromkurven eingeschlossenen Flächen.

Obwohl theoretisch auch der faradaysche Strom linear proportional zur Elektrodenfläche ist, sollten die Umkehrpotentiale nicht weit im Bereich der faradayschen Stromentwicklung sein. Unterschiedliche Morphologien der Elektroden haben bei größerem Stoffumsatz Einfluß auf die Diffusionshemmung und dadurch auf die Linearität der Strom/Flächen-Beziehung.

In Abbildung 48 sind am Beispiel von Rhenium die I/U-Diagramme einer blank polierten sowie einer Pulver-Elektrode aufgetragen.

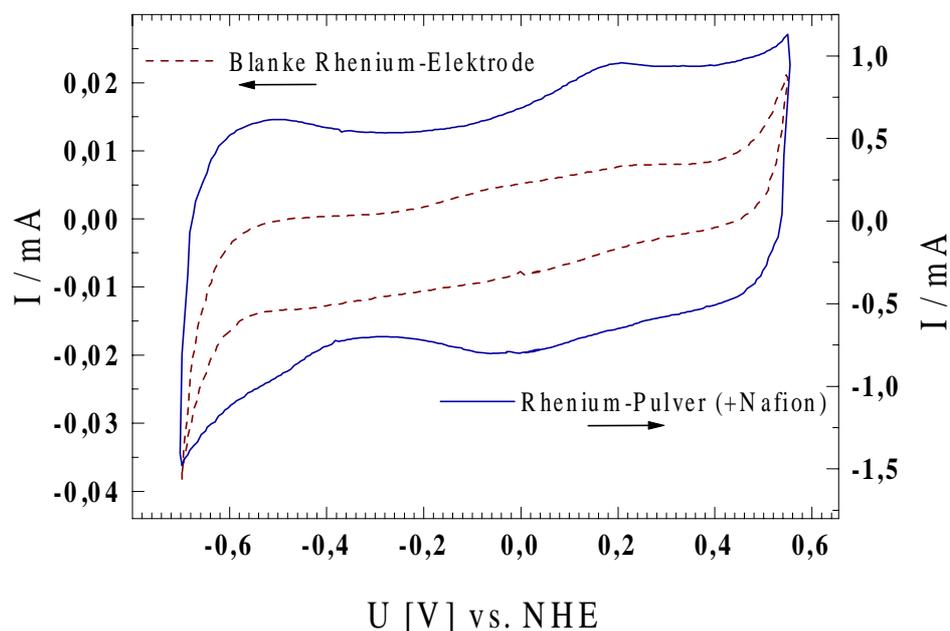


Abbildung 48:  $I/U$ -Diagramm einer blanken Rhenium-Elektrode und von pulverförmigem Rhenium in  $0,5\text{ M K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH } 4,3$  ( $\text{N}_2$ -gespült) zur Ermittlung der Elektrodenfläche der Pulverelektrode. Aufgrund des großen Unterschiedes der Ströme sind diese in verschiedenen Skalierungen aufgetragen.

Der Stromverlauf der Rhenium-Elektroden in Abbildung 48 zeigt keine ausgeprägten Adsorptionspeaks, wie man es z.B. bei Platin gewohnt ist. Allerdings zeigt die pulverartige Elektrode zwei leichte Wellen bei  $+0,2\text{ V}$  (anodischer Scan) und bei  $-0,05\text{ V}$  (kathodischer Scan). Da diese Wellen bei poliertem Rhenium nicht zu beobachten sind, ist deren Ursache in der Art der Elektrodenpräparation zu suchen. Möglicherweise ist das Metallpulver noch mit Adsorbaten belegt, die sich auch durch mehrmaliges Cyclen nicht vollständig entfernen lassen. Es könnte prinzipiell auch das umkleidende Nafion Ursache für die Stromwellen sein. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da die übrigen mit Nafion hergestellten Elektroden diesen Peak nicht zeigen.

Generell müssen solche unterschiedlichen Kurvenformen als eine Fehlerquelle bei der Flächenbestimmung betrachtet werden, da sie in die Ladungsbilanz eingreifen und so die entsprechende Fläche vermeintlich vergrößern. Im vorliegenden Fall läßt sich, da die gesamte Form nicht wesentlich verändert wurde, das Ausmaß des Einflusses abschätzen. Dieser wird für Rhenium auf weniger als 5% geschätzt.

Nachfolgend sind in Tabelle 9 die analog bestimmten Werte für die Flächen der rauhen (pulverartigen) Elektroden für die übrigen Metalle Kupfer und Platin angegeben.

	<i>Verhältnis der Ladungen <math>Q_{\text{rauh}}/Q_{\text{glatt}}</math></i>	<i>Fläche der glatten Elektrode / mm<sup>2</sup></i>	<i>Fläche der rauhen Elektrode / mm<sup>2</sup></i>	<i>Abgeschätzter Fehler</i>
Platin	1120	3,1	3518	ca. 10 %
Rhenium	91	19,6	1786	ca. 5 %
Kupfer	181	7,1	1282	ca. 5 %

*Tabelle 9: Flächen der glatten und pulverartigen Elektroden und abgeschätzter Fehler bei der Ermittlung durch Stromintegration.*

Die relativ große Streuung der ermittelten Flächen der rauhen Elektrode zeigt deutlich, wieviel größer der Fehler wäre, wenn für alle Pulverelektroden der gleiche Rauigkeitsfaktor benutzt worden wäre. Mit Hilfe der Elektrodenflächen läßt sich nun nach Gleichung 13 das Drucksignal in die potentialabhängige Änderung der Oberflächenkonzentration  $\Delta\Gamma$  umrechnen.

## 6.5.4 CO<sub>2</sub>-Oberflächenkonzentration $\Gamma$ an Platin, Rhenium und Kupfer

### 6.5.4.1 Platin

Im unteren Teil der Abbildung 49 ist für Platin in CO<sub>2</sub>-gesättigter 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung der Verlauf von  $\Delta\Gamma$  in Abhängigkeit des Zellpotentials dargestellt. Diese mit Hilfe der Elektrodenfläche und des Henry'schen sowie des idealen Gasgesetzes aus den Drucksignalen ermittelten Werte sind im Vergleich zu Massensignalen aus DEMS-Messungen aufgetragen (oberer Teil der Abbildung).

Bei einer Pt-Elektrodenfläche von ca. 35 cm<sup>2</sup> entspricht im  $\Delta\Gamma/U$ -Diagramm ein Druckanstieg von 1 mbar etwa einer Änderung der Oberflächenkonzentration von 0,97 nMol/cm<sup>2</sup> (Vgl. Gleichung 13). In beiden Diagrammen ist der erste Potentialdurchlauf getrennt von den folgenden aufgetragen. Außerdem ist bei den Druckmessungen der Druckverlauf der N<sub>2</sub>-gespülten Elektrolytlösung zusätzlich mit eingezeichnet.

DEMS-Messung und Druckmeßzelle zeigen an Platin im ähnlichen Potentialbereich ein Absinken des Signals. Ein sinkendes Massensignal entspricht einem Druckabfall: beide Signale rührten daher, daß im kathodischen Potentialvorschub freies, im Elektrolyten gelöstes Kohlendioxid an der pulverförmigen Elektrode gebunden wird. Bei beiden Meßtechniken ist die erste Messung gegenüber den weiteren um wenige Millivolt verschoben; bei DEMS ist eine geringfügig stärkere Verschiebung zu beobachten. Die nachfolgenden Potentialdurchläufe zeigen sowohl untereinander (innerhalb einer Meßtechnik) als auch unter den Meßtechniken etwa ein gleiches Bild: Ein Absinken des Massen- bzw. Drucksignals

zwischen +0,25 und -0,4 V NHE, nach der Potentialumkehr eine leichte Hysterese von 400-500 mV, gefolgt von einem Signalanstieg auf ungefähr den Ausgangswert.

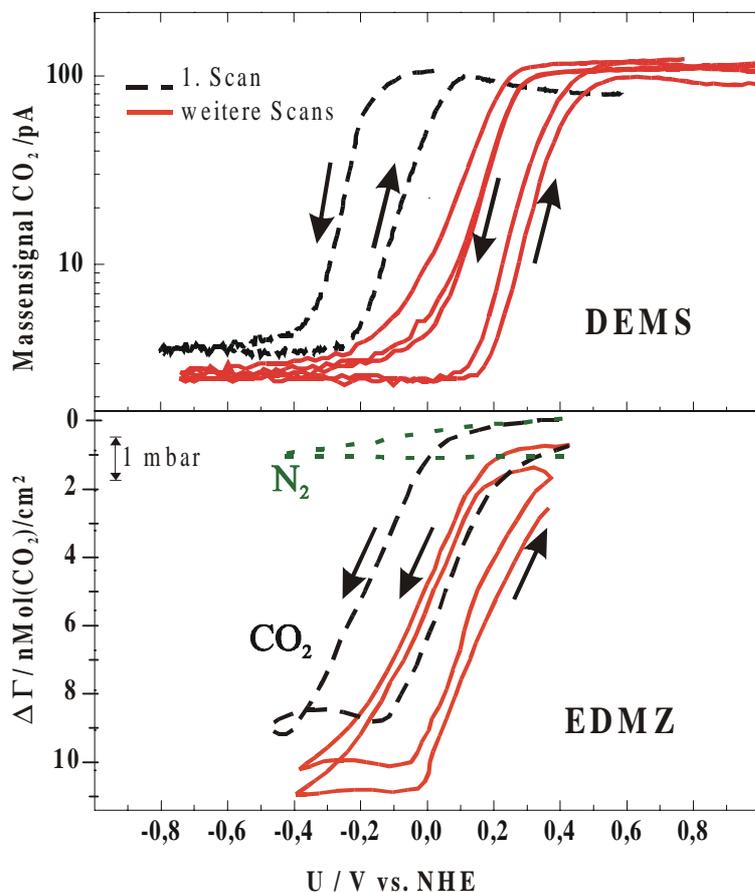


Abbildung 49: Verlauf der Änderung der Oberflächenkonzentration  $\Delta\Gamma$  von  $\text{CO}_2$  an Platin im Vergleich mit DEMS-Massensignalen. Die Elektroden wurden gleichzeitig präpariert, in beiden Messungen betrug die Scanrate 2 mV/s.

Die erfreulich gute Übereinstimmung der Meßgrößen beider Techniken demonstriert, wie diese beiden Verfahren sich ergänzen: Mit DEMS ist über das Massensignal m/e 44 spezifisch auf die Beteiligung von  $\text{CO}_2$  zu schließen und mittels der Druckmeßzelle läßt sich erstmals das Massensignal quantitativ bewerten.

Dieses Vorgehen wird durch die relative Einfachheit des gewählten Systems  $\text{CO}_2$ -Elektrolyt/Pulverelektrode ermöglicht. Zum einen ist im benutzten Elektrolyten kein weiteres Molekülfragment denkbar, welches das Masse/Ladungsverhältnis 44 aufweisen könnte, zum anderen adsorbiert in wäßriger 0,5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  lediglich  $\text{CO}_2$  potentialkontrolliert mit Einfluß auf den Gesamtdruck der Zelle. Letzteres ist am  $\text{N}_2$ -gespülten Elektrolyten zu verdeutlichen: Hier ist die Druckänderung innerhalb eines Potentialdurchlaufs im Bereich von 1 mbar. Das konstante Absinken auch beim Durchlaufen mehrerer Cyclen läßt eher auf eine Drift schließen als auf potentialkontrollierte Sorptionsvorgänge.

Mit den gewählten Parametern läßt sich auf Platin bei einem Potential von -0,4 V NHE eine multimolekulare Bedeckung von etwa 11 Monolagen erreichen.

Die in Abbildung 49 gezeigte DEMS-Messung wurde parallel zum Druck/Spannung-Diagramm mit gleicher Scanrate (2 mV/s) aufgenommen. Die Elektroden wurden gleichzeitig auf identische Art hergestellt, die aufgetragene Pulvermenge bei der DEMS-Messung war hier etwas größer als bei der in Abbildung 19 gezeigten. So sind die leichten Unterschiede zwischen den hier und in 6.2.1.2 gezeigten Massenverläufen zu erklären.

#### 6.5.4.2 Rhenium

Ähnliche Bedeckungen wie an Platin werden mit Rhenium innerhalb des untersuchten Potentialbereiches beobachtet. Allerdings ist an diesem Material keine so gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der differentiellen Massenspektroskopie zu erkennen wie an Platin (vgl. Abbildung 19). Während das Massensignal bei DEMS beim kathodischen Potentialvorschub bis etwa  $-0,1$  V konstant bleibt und in den folgenden  $0,5$  V in die  $\text{CO}_2$ -Adsorption eintritt, ist mit der Druckmeßzelle ein  $\text{CO}_2$ -bedingter Druckabfall schon kurz nach Beginn des Scans zu beobachten. Als möglicher Grund seien hier die unterschiedlichen Scanraten und Dicken des Elektrodenschwammes genannt, die ein unterschiedliches Konzentrationsprofil in und vor der porösen Elektrode verursachen.

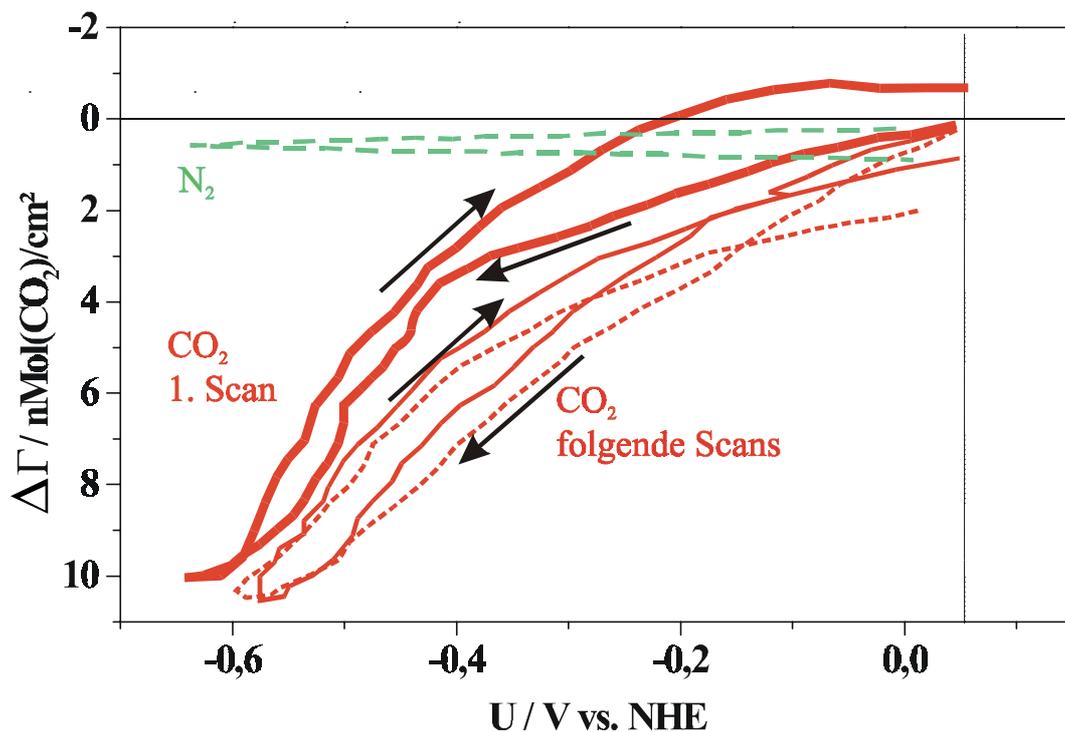


Abbildung 50:  $\Delta\Gamma/U$ -Diagramm von Rhenium in  $0,5$  M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $\text{CO}_2$ - bzw.  $\text{N}_2$ -gespült).

Der Verlauf des Drucks der Rhenium-Messungen ist, zunächst einen Vergleich mit DEMS außer acht lassend, wie folgt zu interpretieren: Das Material zeigt in Anwesenheit von Kohlendioxid bereits kurz nach dem Start des Cyclovoltammogramms einen Druckabfall, der offenbar durch physikalische Adsorption verursacht wird. Während sich bei der  $\text{N}_2$ -gespülten

Lösung der Zelldruck nur minimal ändert, zeigt die CO<sub>2</sub>-Druckmessung ab etwa -0,4 V NHE einen deutlich stärkeren Druckabfall als zu Beginn der Messung. Hier läßt sich eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der I/U-Diagramme (Abbildung 14) und dem bereits erwähnten DEMS-Massensignal/Potentialverlauf erkennen: der ab -0,4 V einsetzende stärkere Druckabfall ist mit einem zusätzlichen Übergang von Ladungsträgern sowie einem Absinken des Massensignals von CO<sub>2</sub> verbunden. Bei etwa -0,6 ist, in Analogie zu den Platin-Druckmessungen, mit dem Einsetzen von Wasserstoff ein Druckanstieg zu verzeichnen, der das adsorptionsbedingte Absinken kompensiert.

Nach der Potentialumkehr folgt das Drucksignal dem Hinweg mit einer leichten negativen Hysterese, die wahrscheinlich auf die Entstehung geringer Mengen Wasserstoffs zurückzuführen ist. Es zeigt sich, wie auch in den folgenden Scans, eine geringere Hysterese als an Platin. Diese Beobachtung bestätigt die Befunde aus den doppelten Potentialsprüngen an DEMS.

Interessant ist die Tatsache, daß an Platin und Rhenium eine ähnliche CO<sub>2</sub>-Oberflächenkonzentration beobachtet werden konnte (10 nmol/ cm<sup>2</sup> bei -0,6 V NHE an Rhenium). Die beiden Metalle unterscheiden sich also kaum hinsichtlich der flächenbezogenen adsorbierten Menge Kohlendioxids, jedoch in geringem Maße in der Reversibilität und stärker hinsichtlich der charakteristischen Adsorptionspotentiale.

Bei wiederholtem Cyclen wird der mit der Druckmeßzelle ohnehin nicht leicht zu erkennende Übergang zwischen Physi- und Chemisorption bei etwa -0,4 V NHE weiter verwischt und geht in einen kontinuierlichen kathodischen Druckabfall über. Die gut reversibel adsorbierende Rhenium-Oberfläche wird offenbar doch durch aufeinanderfolgende Ad- und Desorptionsvorgänge leicht verändert. Warum diese Veränderung mit DEMS-Messungen nicht zu beobachten war, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Möglicherweise hängen die unterschiedlichen Beobachtungen von der Art des Konzentrationsprofils ab. Dieses ist bei DEMS aufgrund des Massenstroms in das Inletsystem dynamisch und offen, während bei dem geschlossenen System der Druckmeßzelle ein "statisches" Konzentrationsprofil vorliegt.

#### 6.5.4.3 Kupfer

Das Druck/Potential-Diagramm von Kupfer in CO<sub>2</sub>-haltiger 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unterscheidet sich deutlich von den beiden anderen Metallen. Der Druckverlauf zeigt zwar ebenfalls potentialabhängig die beiden Phasen der Physi- und Chemisorption, die mit geringem bzw. stärkeren Druckabfall im kathodischen Potentialscan verbunden sind. Beim Rückscan jedoch verläuft der Druck nicht mehr in der Nähe des Wegs des kathodischen Scans: solange sich das Potential noch im Bereich der Chemisorption unterhalb von etwa -0,6 befindet, sinkt der Druck weiter stark ab, um nach Übergang in den Bereich der Physisorption etwas schwächer abzusinken. Über den gesamten Potentialdurchlauf ist mit der Druckmeßzelle kein Anstieg des Druckes, also keine Desorption von CO<sub>2</sub> zu beobachten. Beim Potential-Umkehrpunkt

(-0,7 V NHE) ist eine Änderung der  $\text{CO}_2$ -Oberflächenkonzentration  $\Delta\Gamma$  von  $7,5 \text{ nmol/cm}^2$  zu beobachten, die am Ende des Potentialdurchlaufs auf  $14 \text{ nmol/cm}^2$  ansteigt.

Ein Vergleich mit den anderen Techniken zeigt, daß der stärkere Druckabfall ab etwa -0,6 V begleitet ist vom Einsetzen der  $\text{CO}_2$ -Stromschulter (I/U-Diagramm, Abbildung 15) und der zweiten Stufe des Absinkens des  $\text{CO}_2$ -Massensignals bei DEMS (Abbildung 20). Eine Besonderheit zeigt sich jedoch bei den Druckmessungen an Kupfer:

Unterhalb von etwa -0,7 - -0,8 V (nicht eingezeichnet) steigt der Druck sprunghaft an und stört so die weitere Messung empfindlich. Dieses, mit faradayschen Prozessen nicht zu erklärende Phänomen tritt bei den anderen eingesetzten Materialien ebenfalls (bei anderen Potentialen) auf, ist jedoch nicht so ausgeprägt. Eine optische Kontrolle der Elektrode war wegen der kompakten Bauweise schwierig. Es konnten jedoch kleine Gasbläschen gefunden werden, wenn das Potential weit kathodisch gefahren wurde. Da diese störenden Blasen noch vor der Entwicklung von  $\text{H}_2$  auftreten, lautet die Vermutung, daß sich unter den entsprechenden Bedingungen Keime an der Elektrode bilden, die zu einem Ausperlen des Kohlendioxids führen. In  $\text{N}_2$ -gespülter Lösung, die über den gesamten Potentialbereich kaum Druckänderung zeigt, läßt sich die Zellspannung bis an die  $\text{H}_2$ -Entwicklung fahren, bevor es zu einem Anstieg des Druckes kommt.

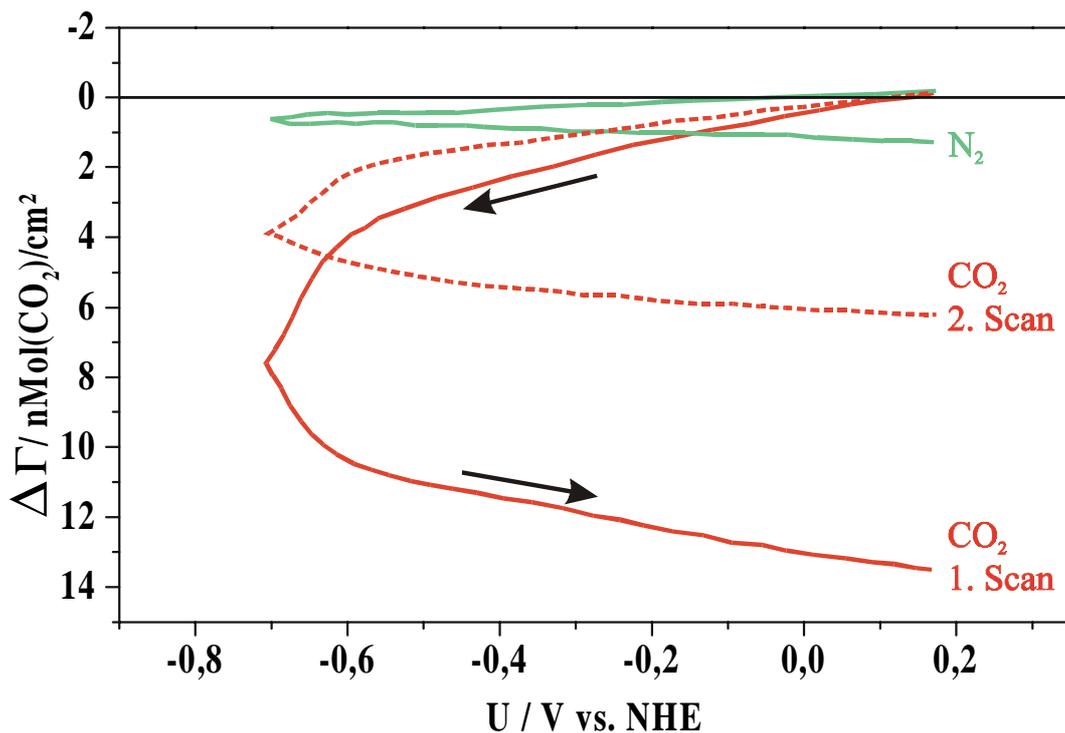


Abbildung 51: Änderung der Oberflächenbedeckung  $\Gamma$  durch  $\text{CO}_2$ -Adsorption an Kupfer in  $\text{CO}_2$ -gesättigter  $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ .

Die Druckkurve von Kupfer in  $\text{CO}_2$ -Lösung zeigt in Analogie zu den vorigen Messungen einen stark irreversiblen Adsorptionsverlauf. Dieser ist, ebenfalls im Einklang mit DEMS-Beobachtungen, von einer Verringerung der Adsorptionsaktivität bei aufeinanderfolgenden Potentialdurchläufen gekennzeichnet. In Abbildung 51 sind erster und

zweiter Scan einer CO<sub>2</sub>-Druckmessung dargestellt. Die Form des Druck/Potential-Profiles beider Messungen gleichen einander sehr, doch ist der Endwert der Bedeckung des zweiten Durchlaufs gegenüber dem ersten um mehr als die Hälfte gemindert. Bei nachfolgenden Scans, die aus Übersichtsgründen nicht eingezeichnet sind, verringert sich die Fähigkeit des Kupfers weiterhin, CO<sub>2</sub> zu adsorbieren, bis nach einigen Zyklen die Form der N<sub>2</sub>-Kurve erreicht ist.

Das gemeinsame Auftreten von fehlender Desorption und Verringerung der Adsorptionsaktivität legen auch in der Druckmessung einen Zusammenhang zwischen beiden Phänomenen nahe.

Das Fehlen eines Druckanstiegs bei anodischem Potentialvorschub legt die Vermutung nahe, daß das adsorbierte Kohlendioxid weiterreagiert und so einer anodischen Desorption nicht mehr zu Verfügung steht. Im Einklang mit der Beobachtung des dunkel gefärbten Zwischenprodukts [27] [73] wird der Druckverlauf in Abbildung 51 der Bildung eines nicht näher charakterisierbaren Zwischenprodukts zugeschrieben.

Es ergibt sich die Frage, welche Adsorptionsmenge einer Monolagenbedeckung entspricht. Die zusätzlich zur Elektrodenfläche benötigte zentrale Größe ist hierbei der Platzbedarf des Adsorbats.

Um den Platzbedarf einer Spezies abzuschätzen und so auf die für die Bildung einer Monolage benötigte Teilchenzahl pro Flächeneinheit zu schließen, lassen sich mehrere Wege verfolgen, die im folgenden Abschnitt erläutert werden sollen.

## 6.5.5 Ermittlung der Monolagenbedeckung

### 6.5.5.1 Abschätzung des Platzbedarfs

#### über die Dichte kondensierter Materie

Man denke sich einen Einheitswürfel und berechne, wieviel Moleküle sich an einer Fläche des Würfels befinden. Diese Zahl ermittelt man rechnerisch aus der Dichte und der Molmasse:

$$\sigma = \left( \frac{\rho \cdot N_A}{M} \right)^{\frac{2}{3}}$$

*Gleichung 18*  $\sigma$ : Zahl der Moleküle pro Fläche;  $\rho$ : Dichte;  $N_A$ : Avogadro-Zahl;  $M$ : Molmasse

Speziell bei der Berechnung des Platzbedarfs von CO<sub>2</sub> ist diese Methode nicht eindeutig, da die Dichte von Kohlendioxid aus flüssigem bzw. festem CO<sub>2</sub> herangezogen wird. Diese ist einerseits stark temperatur- und druckabhängig, andererseits ist anzunehmen, daß adsorbiertes CO<sub>2</sub> andere Phaseneigenschaften hat als seine kondensierte Form. Die Dichte von CO<sub>2</sub> beträgt am kritischen Punkt 0,464 g/cm<sup>3</sup> (31°C, 76,26 bar), bei Raumtemperatur

ändert sie sich bei flüssigem CO<sub>2</sub> von 0,766 g/cm<sup>3</sup> (57,7 bar) auf 0,848 g/cm<sup>3</sup> (101,3 bar). Festes Kohlendioxid hat bei Normaldruck im Temperaturbereich von -80 - -183°C Dichten von 1,565 – 1,669 g/cm<sup>3</sup>.

Am plausibelsten erscheint der Dichtewert von 0,766g/cm<sup>3</sup> für kondensiertes CO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur. Man erhält mit Gleichung 18 eine laterale Teilchendichte  $\sigma$  von  $4,79 \times 10^{14}$  /cm<sup>2</sup>, dies entspricht einer Monolagenbedeckung von 0,79 nMol/cm<sup>2</sup>.

### über die Ausdehnung des einzelnen CO<sub>2</sub>-Moleküls

Eine weitere Methode zur Berechnung des Platzbedarfs verläuft nicht makroskopisch über die Eigenschaften einer großen Menge Teilchen, sondern betrachtet die laterale Ausdehnung eines einzelnen Moleküls. Die beiden zentralen Kenngrößen sind hier der Ionenradius und der Abstand zwischen den Atomen.

Der C-O-Abstand beträgt bei Kohlendioxid 116 pm. Zum Gesamtabstand beider Sauerstoffatome kann man aufgrund des linearen Aufbaus die doppelte C-O-Distanz heranziehen. Hinzu kommt jeweils pro Sauerstoffatom noch einmal der Ionenradius (138 pm bei einer Oxidationszahl von -2 und einer Koordinationszahl von 4). Der Ionenradius des mittig liegenden C-Atoms (15 pm) ist hier ohne Belang, da die Bindungslängen von den Atomzentren gerechnet werden.

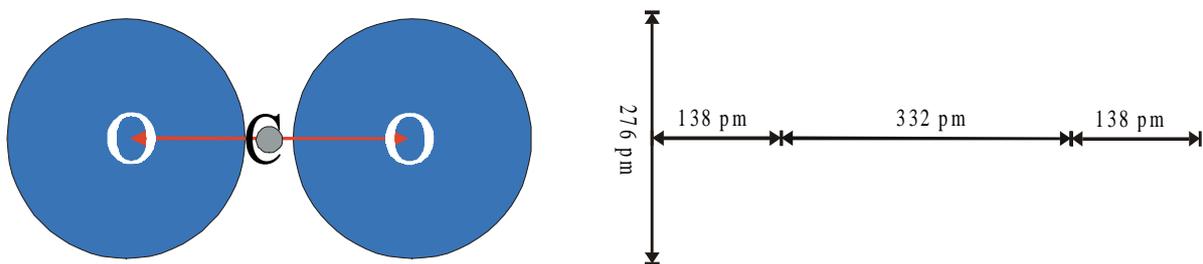


Abbildung 52: Abschätzung des lateralen Platzbedarfs aufgrund atomarer Kenngrößen.

Der so ermittelte Platzbedarf eines CO<sub>2</sub>-Moleküls beläuft sich auf 16,78 Å<sup>2</sup>. Eine monomolekulare Bedeckung entspräche damit etwa  $5,96 \times 10^{14}$  Teilchen/cm<sup>2</sup> bzw. 0,98 nMol/cm<sup>2</sup>.

Der aus dem mikroskopischen Modell errechnete Wert (0,98 nMol /cm<sup>2</sup>) ist geringfügig höher als derjenige der mit Hilfe des Einheitswürfels ermittelt wurde (0,79 nMol /cm<sup>2</sup>). Diese etwa 19 % Volumenbedarf sind offenbar auf die Molekularbewegung bei Umgebungstemperatur zurückzuführen, der eine Flüssigkeit unterliegt, die aber beim starren Modell der Teilchengrößenabschätzung nicht in Betracht gezogen wird.

Da ein elektrochemisch erzeugtes Adsorbat bei Raumtemperatur mit Sicherheit auch eine gewisse Beweglichkeit besitzt, liegt der anzunehmende Wert einer potentialkontrolliert

adsorbierten vollständigen Monolage näher am unteren Wert der berechneten lateralen Teilchendichten.

### 6.5.5.2 Berechnung der CO<sub>2</sub>-Bedeckung in Monolagen

Mit einer angenommenen Monolagenbedeckung von 0,8 nMol/cm<sup>2</sup> läßt sich nun die Änderung der Bedeckung  $\Delta\Gamma$  auf den Anteil einer bzw. die Anzahl mehrerer Monolagen umrechnen. Auf eine neue graphische Darstellung der Druckprofile soll hier verzichtet werden, da eine Veränderung lediglich die Achsenskalierung betreffe.

Wie oben bereits erwähnt sind die Werte der maximalen Oberflächenkonzentrationen für alle drei untersuchten Metalle in einem recht engen Bereich von 10 – 14 nMol/cm<sup>2</sup>. Hieraus folgt, daß an allen Metallen eine maximale Bedeckung von 8 – etwa 11 Monolagen (ML) vorliegt<sup>7</sup>. Dabei zeigen Rhenium und Platin deutliche Parallelen sowohl vom Ausmaß der Hysterese und der Stabilität der Adsorption als auch von der Adsorbatmenge (Rhenium: 10 nMol/cm<sup>2</sup> bzw. 8,0 ML, Platin 11 nMol/cm<sup>2</sup> bzw. ca. 8,8 ML).

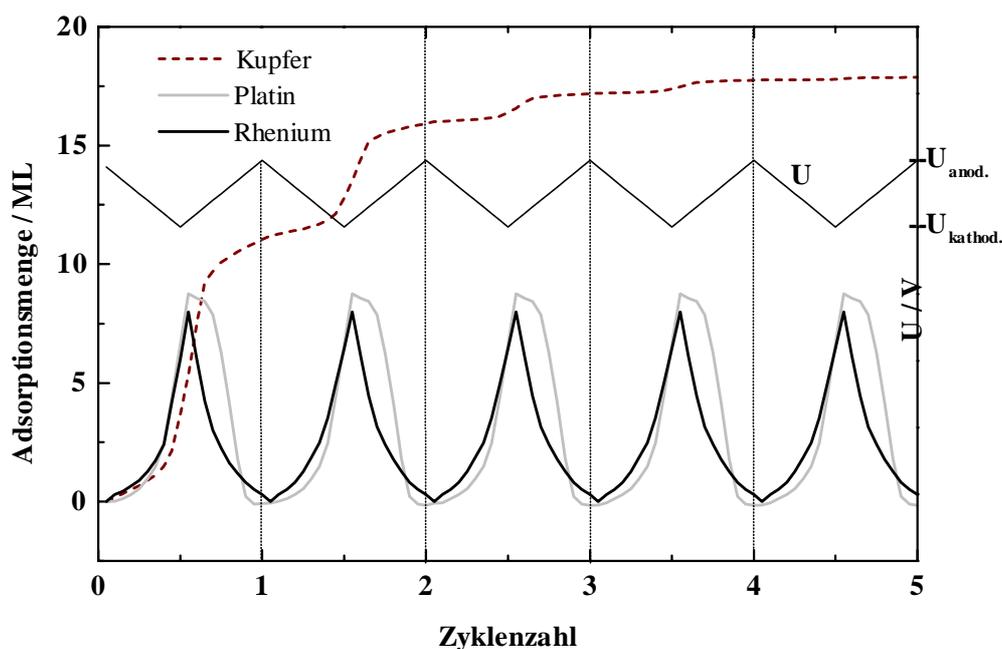


Abbildung 53: Änderung der CO<sub>2</sub>-Bedeckung (in Monolagen) im Verlauf der Zyklenzahl bei verschiedenen Metallen.

Hiervon heben sich die Adsorptionseigenschaften von Kupfer deutlich ab. Im ersten Potentialdurchlauf trägt die adsorbierte CO<sub>2</sub>-Menge 14 nMol/cm<sup>2</sup> (etwa 11 ML). Im Gegensatz zu den anderen beiden Metallen desorbiert dieses CO<sub>2</sub> an Kupfer nicht mehr bei anodischer Polarisierung. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund, weshalb die

<sup>7</sup> Diese Bedeckung wird an Platin und Rhenium nach einem halben Potentialdurchlauf erreicht, an Kupfer jedoch erst nach Ende des gesamten Scans.

Adsorptionsmenge im darauffolgenden Scan wesentlich geringer ausfällt (6 nMol/cm<sup>2</sup>, bzw. 4,8 ML). Das bedeutet aber auch, daß die Bedeckung an Kupfer mit jedem Potentialdurchlauf größer wird, und sich die Oberfläche sukzessive mit einer adsorbierten oder teilreduzierten kohlenstoffhaltigen Schicht belegt.

Aus Abbildung 53 wird ebenfalls deutlich, daß aufgrund der sinkenden Adsorptionsfähigkeit von Kupfer dessen Bedeckung an einen Grenzwert läuft: Die Maximalbedeckung scheint bei einer Adsorptionsmenge zu liegen, die etwa 18 Monolagen CO<sub>2</sub> entspricht. Dabei muß davon ausgegangen werden, daß der Hauptteil des Adsorbats nicht mehr die Molekülstruktur von Kohlendioxid hat, sondern bereits partiell reduziert ist [73].

### 6.5.6 Reversibilität der CO<sub>2</sub>-Adsorption an Aktivkohle

Ursprünglich wurde Aktivkohle als Elektrodenmaterial für die Druckmeßzelle lediglich dazu benutzt, um die Tauglichkeit der Zelle zu überprüfen bzw. zu optimieren. Für das Einmessen der Zelle wurde ein preiswertes, poröses und leitfähiges Material benötigt. Die Metallpulver konnten nur bedingt wiederverwendet werden und standen aufgrund des hohen Preises speziell von Platin und Rhenium nur in begrenzter Menge zur Verfügung.

Aktivkohle, die analog zur Präparation der Metall-Schwamm-Elektroden in Nafion dispergiert wurde, erwies sich jedoch als außerordentlich interessant hinsichtlich der Reversibilität der CO<sub>2</sub>-Adsorption. Hier wurden sehr reversible elektrochemische Druckänderungen beobachtet und trotz einer geringeren verwendeten Dispersionsmenge wurden an Aktivkohle die größeren Druckunterschiede gemessen als mit Metallen.

Eine Ermittlung der absoluten Oberflächenkonzentration  $\Gamma$  wie bei den untersuchten Metallen war jedoch nicht möglich. Der Grund hierfür war einfach das Fehlen einer geeigneten Elektrode mit abschätzbarer Fläche. Der Vergleich der Metallpulver mit dem entsprechenden polierten Metall beinhaltet sicher eine gewisse Ungenauigkeit. Doch ist das elektrochemische Verhalten dieser Flächen durchaus ähnlich. Zum Vergleich der Aktivkohle mit einer glatten Elektrode war denkbar, glasartigen Kohlenstoff, Graphit oder pyrolytischen Graphit zu verwenden. Doch muß davon ausgegangen werden, daß die elektrochemischen Eigenschaften und so auch das Adsorptionsverhalten dieser Materialien nicht denen von Aktivkohle gleichen [86]. Eine andere zuverlässige Möglichkeit, die effektive Fläche der Aktivkohle-Elektrodenoberfläche zu ermitteln, stand im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht zur Verfügung.

Aus diesem Grund mußte auf eine Ermittlung der Oberflächenkonzentration  $\Gamma$  an Aktivkohle verzichtet werden, dies wird jedoch in weiterführenden Messungen hinsichtlich der Optimierung der effektiven reversiblen CO<sub>2</sub>-Adsorption eine zentrale Stelle einnehmen. Zunächst soll jedoch das elektrochemische Adsorptionsverhalten von Aktivkohle gegenüber CO<sub>2</sub> an Druckmessungen gezeigt werden. Der in

Abbildung 54 dargestellte potentialabhängige Druckverlauf der Zelle mit Aktivkohle-Elektrode ist daher nicht bereits auf die Oberflächenkonzentration umgerechnet sondern in mbar angegeben.

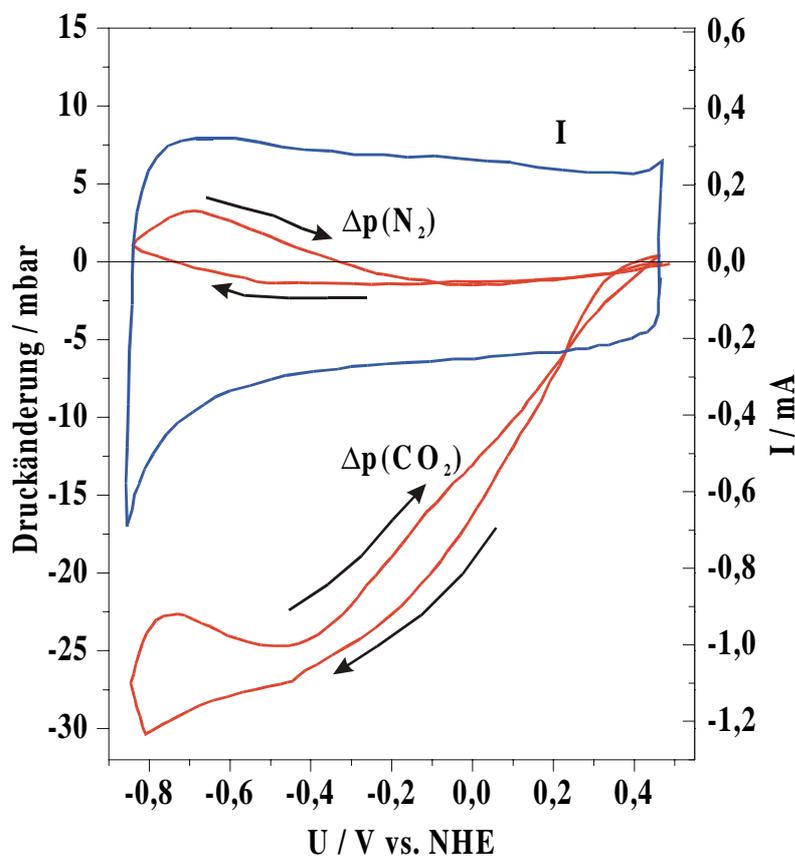


Abbildung 54: Druck- und Stromverlauf von Aktivkohle/Nafion in  $N_2$ - bzw.  $CO_2$ -gespültem  $0,5\text{ M } K_2SO_4$ . Die Druckmessung zeigt eine gleichmäßige Adsorption von  $CO_2$  über den gesamten Potentialbereich, überlagert von Protonen-Prozessen unterhalb etwa  $-0,5\text{ V}$ .

Das Drucksignal wurde nicht auf die Bedeckung umgerechnet, da die effektive Fläche der Aktivkohle-Elektrode nicht zuverlässig auf dem herkömmlichen Weg ermittelt werden konnte.

Die Druckantwort in

Abbildung 54 zeigt einen eindeutigen Unterschied zwischen  $N_2$ - und  $CO_2$ -gespültem Elektrolyten. Während unter  $N_2$ -Atmosphäre der Druck nur sehr schwach absinkt, um nahe der  $H_2$ -Entwicklung wieder anzusteigen, läßt sich mit  $CO_2$  über den gesamten Potentialbereich ein Abfallen des Druckes beobachten. Unterhalb von etwa  $-0,5\text{ V NHE}$  sinkt nach einem leichten Knick der Druck schwächer ab. In der  $N_2$ -Messung zeigt sich bei ungefähr diesem Potential ein leichter Anstieg. Es liegt nahe, daß hier der gleiche Prozeß stattfindet, der bei  $CO_2$  nur vom Druckabfall der  $CO_2$ -Adsorption überlagert wird. Der leichte Druckanstieg kurz von der  $H_2$ -Entwicklung kann analog zu den Untersuchungen an Platin (Abbildung 46) als Anlagerung und partielle Reduktion von Protonen an der Elektrodenoberfläche interpretiert werden. Der plötzlich auftretende starke Druckanstieg unmittelbar vor der Potentialumkehr ab etwa  $-0,8\text{ V}$  geht einher mit einem Stromanstieg im I/U-Diagramm und beruht auf der Bildung von  $H_2$ -Gasbläschen, die zu Beginn des Rück-Scans wieder resorbiert werden. In beiden Messungen folgt das Drucksignal auf dem anodischen Scan demselben Weg wie in kathodischer Richtung. Bei der stickstoffhaltigen Lösung ist dies aufgrund fehlender Sorptionsvorgänge und geringer Druckänderungen nicht weiter verwunderlich. Die

Desorption von Kohlendioxid im CO<sub>2</sub>-gespülten Elektrolyten verläuft offenbar ohne merkliche Hysterese. Scheinbar desorbiert CO<sub>2</sub> auf dem Rückweg schon bei kathodischeren Potentialen, dies ist jedoch auf die offensichtlich recht langsame H<sub>2</sub>-Blasenrückbildung zurückzuführen, die in der ersten Hälfte des anodischen Scans den Zelldruck noch leicht oberhalb dem des kathodischen Scans hält.

Ein deutliches Zeichen für eine gute Reversibilität ist ebenfalls die exakte Übereinstimmung des Anfangs- und Endwertes des Drucks. Eine Überlagerung irreversibler CO<sub>2</sub>-Adsorption mit nicht vollständig rückreduziertem Wasserstoff ist unwahrscheinlich. Diese wäre bei verschiedenen Messungen bei unterschiedlichen Umkehrpotentialen nicht immer gleich ausgefallen.

Die maximale Änderung des Drucksignals dieser Messungen läßt sich nicht unmittelbar mit den Ergebnissen der CO<sub>2</sub>-Adsorption an Metallen vergleichen, da die Werte der Metallmessungen schon auf die Oberflächenbedeckung umgerechnet wurden. Es sei aber erwähnt, daß trotz der um etwa 2/3 reduzierten Dispersionsmenge an Aktivkohle eine ähnlich hohe Druckänderung auftritt. Der Grund hierfür liegt mit Sicherheit an der wesentlich höheren spezifischen Oberfläche von Aktivkohle gegenüber dem Metallpulver. Für die technische Anwendung einer hochreversiblen CO<sub>2</sub>-Adsorption ist jedoch die massenbezogene Sorptionsmenge die entscheidende Größe bei der Materialwahl. Diese ist bei Aktivkohle wesentlich höher als an den untersuchten Metallpulvern.

### **6.5.7 Zusammenfassung der EDMZ-Ergebnisse**

Es konnte gezeigt werden, daß die Änderung des Gasdrucks über dem Elektrolyten bei der Beobachtung von CO<sub>2</sub>-Adsorptionsprozessen wichtige Information zur Ermittlung der Bedeckung der Elektrodenoberfläche enthält. Mit Hilfe einer speziell gefertigten elektrochemischen Zelle mit einem einfachen, jedoch empfindlichen Drucksensor wurden die Adsorptionscharakteristika der untersuchten Materialien aufgenommen und konnten mit den Ergebnissen der anderen verwendeten Techniken gut in Einklang gebracht werden. Darüber hinaus wurde mit der EDMZ eine Quantifizierung der Adsorptionssignale möglich. Diese ergab für alle Metalle eine multimolekulare CO<sub>2</sub>-Bedeckung mit unterschiedlichem Reversibilitätsgrad: Rhenium und Platin zeigen in der Druckmeßzelle eine reversible CO<sub>2</sub>-Adsorption, während Kupfer keine merkliche anodische Desorption aufweist. Durch einen Rückgang der Adsorptionsaktivität von Kupfer konvergiert die Bedeckung auf einen Maximalwert, der einer Adsorption von etwa 23 nMol/cm<sup>2</sup> (18 Monolagen) entspricht. Die an Platin und Rhenium reversibel adsorbierte CO<sub>2</sub>-Menge beträgt 8,8 bzw. 8,0 Monolagen CO<sub>2</sub> (siehe Abbildung 53).

Eine sehr reversible CO<sub>2</sub>-Adsorption könnte in technischen Prozessen Einsatz finden. Eine mögliche praktische Anwendung bestünde darin, die Adsorption von CO<sub>2</sub> in einer anderen Kammer durchzuführen als die Desorption. So ließe sich ein selektiver Transfer von Kohlendioxid realisieren (nähere Erläuterungen sind in Kap. 8 aufgeführt). Um diesen Prozeß

möglichst effektiv durchführen zu können, ist neben der Reversibilität auch die auf das Volumen der porösen Elektrode bezogene Menge CO<sub>2</sub> von Bedeutung. Diese setzt sich zusammen aus der Bedeckung und der spezifischen Oberfläche des Elektrodenmaterials.

Ebenfalls wichtig sind selbstverständlich Verfügbarkeit und Preis sowie die Verarbeitbarkeit des Materials.

Ein direkter Vergleich des sehr reversibel adsorbierenden Rheniums mit Aktivkohle ist schwierig, da die elektrochemische Ermittlung der Fläche von Aktivkohle nicht zuverlässig durchgeführt werden konnte.

Was jedoch möglich und vom Aspekt der technischen Anwendung noch interessanter scheint, ist eine Bezugnahme der Druckänderung auf die Elektrodenmasse. Diese kann auf recht einfache Weise durch Auswiegen ermittelt werden. In einer möglichen späteren Anwendung der reversiblen Adsorption von CO<sub>2</sub> ist neben dem zentralen Punkt des Reversibilitätsgrads nicht unbedingt die Oberflächenbedeckung wichtig, sondern vielmehr die pro eingesetzte Menge Elektrodenschwamm adsorbierte Menge CO<sub>2</sub>. Diese Größe läßt sich auch durch die auf die Elektrodenmasse bezogene Druckänderung beschreiben. Dabei spielt natürlich die volumenspezifische Oberfläche des Elektrodenmaterials eine zentrale Rolle. Bei dem Vergleich der massenbezogenen Adsorbatmenge zwischen Rhenium und Aktivkohle ist daher für Aktivkohle ein wesentlich höherer Wert zu erwarten<sup>8</sup>.

Der in Abbildung 50 gezeigte Potentialverlauf der CO<sub>2</sub>-Bedeckung an Rhenium weist einen Maximalwert von  $\Delta\Gamma = 10 \text{ nmol/cm}^2$ , entsprechend einer Druckdifferenz von 24 mbar, auf. Die Maximaldruckdifferenz an der Aktivkohle-Elektrode ist mit 30 mbar nicht viel höher. Jedoch war die zur Elektrodenherstellung eingesetzte Menge Rheniumpulver mit 38,4 mg mehr als dreimal so hoch wie die von Aktivkohle (12,2 mg). Vermutlich führt also die hohe spezifische Oberfläche der Aktivkohle zu einer deutlich höheren massenbezogenen Belegungsdichte von CO<sub>2</sub>.

Bei dieser Abschätzung wurde das durch die Materialwahl vorgegebene Potentialfenster berücksichtigt, das bei Aktivkohle eine höhere kathodischere Polarisierung um etwa 200 mV erlaubt. Für eine wirtschaftliche Betrachtung muß jedoch der hohe Preisunterschied der beiden Materialien berücksichtigt werden. Derzeit kostet 1 g Aktivkohle wenige Pfennige, der Preis von Rhenium hingegen beläuft sich auf 200 – 300 DM pro Gramm.

---

<sup>8</sup> Volumenspezifische Betrachtungen, bei denen der große Dichteunterschied zwischen Rhenium (21.03 g/cm<sup>3</sup>) und Kohlenstoff (3.51 g/cm<sup>3</sup>) zum Tragen kommt, sollen hier nicht angestellt werden.

## 6.6 Vergleich der Ergebnisse der angewendeten Techniken

### 6.6.1 Vergleich der Einsatzpotentiale

Wie bereits bei der Besprechung der Ergebnisse der einzelnen Techniken angedeutet wurde, konnte die potentialabhängige Adsorption von  $\text{CO}_2$  an den untersuchten Metallen in zwei Arten unterschieden werden. Ein Adsorptionsvorgang findet bei geringeren kathodischen Potentialen statt und ist nicht oder nur mit geringem Ladungstransfer verbunden. Weiter kathodisch schließt sich bei allen drei Metallen ein weiterer Adsorptionsschritt an, bei dem eine signifikante Ladungsmenge übertragen wird. Der erste Adsorptionsschritt läßt sich als physikalische Adsorption beschreiben, da ohne Ladungsübertritt mit nur geringen Bindungsenergien zu rechnen ist. Da beim zweiten, kathodischeren Adsorptionsvorgang Ladungen übertragen werden, ist eine stabilere Bindung anzunehmen, man kann deswegen hierbei von einer Chemisorption sprechen. An Kupfer führt diese Elektronenübertragung zu einer Weiterreaktion des Adsorbats, die bis zur Produktbildung verlaufen kann.

Die Einsatzpotentiale für beide Adsorptionsarten sind, strukturiert nach Metall und eingesetzter Meßtechnik, in Abbildung 55 aufgetragen.

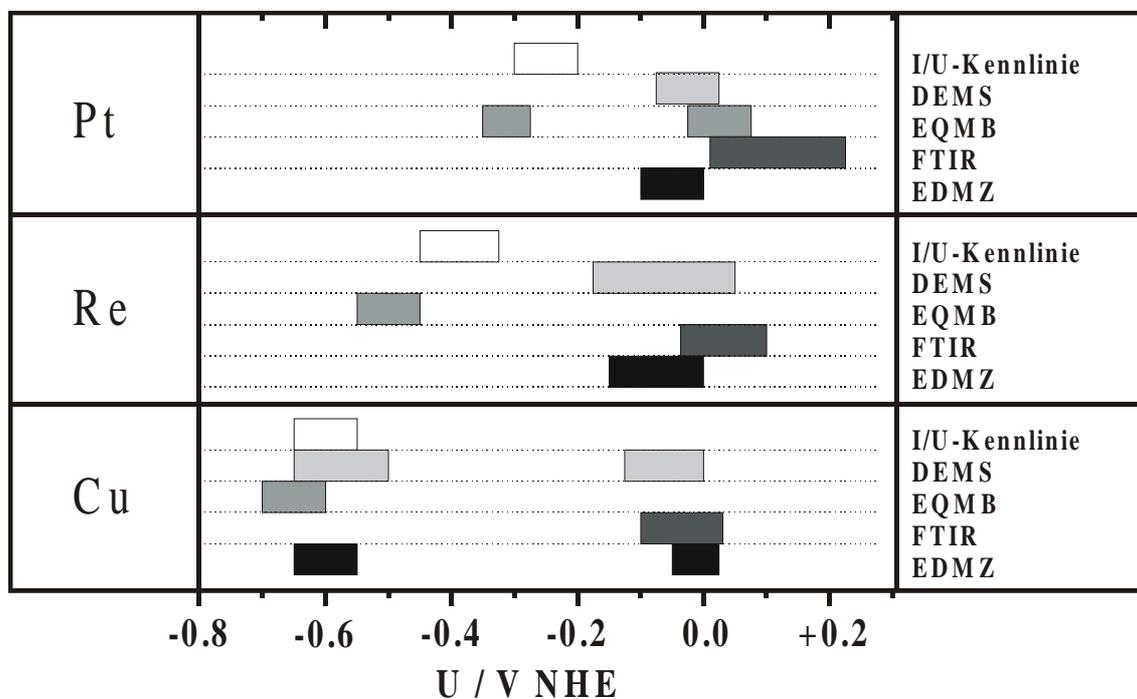


Abbildung 55: Vergleich der charakteristischen Einsatzpotentiale der Wechselwirkung zwischen Elektrode und  $\text{CO}_2$ .

Man erkennt, daß sich für alle untersuchten Metalle die beiden Sorptionsarten deutlich voneinander trennen. Die Potentialdifferenz zwischen beiden Sorptionen ist dabei abhängig vom Metall. Sie ist an Platin mit 0,25 V am geringsten, beträgt bei Rhenium 0,4 V und hat an Kupfer mit 0,55 V den höchsten Wert. Dabei fällt auf, daß das Einsatzpotential der Physisorption bei allen drei Metallen ungefähr gleich zwischen 0 und  $-0,1$  V NHE liegt. Die oben angeführte metallspezifische Differenz wirkt sich ausschließlich auf die Chemisorption aus.

Diese Beobachtungen veranschaulichen, daß für die physikalische Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Substrat dessen elektronische Struktur keine wesentliche Rolle spielt. Die Anlagerung von  $\text{CO}_2$  an das Metall beruht hier offenbar lediglich auf elektrostatischen Anziehungskräften. Die bei kathodischeren Potentialen erfolgende chemische Adsorption hingegen deutet auf eine spezifischere Wechselwirkung hin. Die zum Austausch von Ladungen erforderliche Überlappung von Elektronenorbitalen machen deutlich, daß die elektronische Struktur des Elektrodenmetalls wesentlichen Einfluß auf die Potentiallage der Adsorption hat. Die untersuchten Metalle besitzen in der äußeren Elektronenhülle besetzte d-Orbitale (Platin:  $4f^{14} 5d^9 6s$ ; Rhenium:  $4f^{14} 5d^5 6s^2$ ; Kupfer:  $3d^{10} 4s$ ), die die elektronische Struktur der Elektrode prägen uns so einen starken Einfluß auf deren Verhalten bei chemischen Adsorptionsvorgängen ausüben [87].

Die Gliederung der Einsatzpotentiale zeigt, welche Technik welchen Vorgang "sieht". An einer genaueren Betrachtung von Abbildung 55 läßt sich das Bild der verschiedenen Adsorptionsarten überprüfen:

- Die Cyclovoltammetrie ("I/U-Kennlinie") mißt die von der Elektrode übergegangenen Ladungen und kann daher nur die Chemisorption registrieren.  $\text{CO}_2$ -Moleküle, die sich im Zuge der Physisorption ohne Ladungstransfer an die Elektrode anlagern, werden durch die I/U-Kennlinie nicht erfaßt.
- DEMS und die Elektrochemische Druckmeßzelle messen das frei im Elektrolyten gelöste Kohlendioxid. Auch wenn das Meßprinzip und die Versuchsanordnung völlig verschieden sind, zeigen beide Techniken eine Änderung des Signals, wenn die Konzentration von solvatisiertem  $\text{CO}_2$  sinkt oder steigt. Dies geschieht bereits bei der physikalischen Adsorption. Der Ladungsübertrag stellt bei beiden Meßtechniken an sich keine Meßgröße dar, auch wenn üblicherweise der Strom simultan aufgenommen wird. Ändert sich die Menge der adsorbierenden Substanz vom Übergang von Physis- zu Chemisorption stark, so können beide Techniken über die Stärke der Signaländerung zwischen beiden Adsorptionsarten unterscheiden, wie am Beispiel von Kupfer erkennbar ist.
- Die Quarz-Mikrowaage "sieht" über die Verschiebung der Resonanzfrequenz des metallbedampften Schwingquarzes das mit der Elektrode verbundene Kohlendioxid. Dabei muß offenbar der Ladungstransfer bei der Chemisorption für eine gewisse Bindungsstärke sorgen, da sonst die Kraftkopplung nicht ausreicht, um das adsorbierte  $\text{CO}_2$  mitschwingen

zu lassen. So ist ersichtlich, daß mit der Quarz-Mikrowaage nur chemisorbierte Teilchen gemessen werden.

- Aus der Potentialabhängigkeit des Absorptionssignals der in Abbildung 34 vorgeschlagenen Spezies der IR-Spektroskopie läßt sich ebenfalls schließen, daß mit dieser Technik bereits die Physisorption von CO<sub>2</sub> beobachtet wird. Mit Ausnahme von Platin stimmen die Einsatzpotentiale der FTIR-Spektroskopie mit den übrigen Techniken sehr gut überein. Dies ist ein weiteres Zeichen dafür, daß es sich bei der charakteristischen Absorptionsbande um adsorbiertes Kohlendioxid handelt. Allerdings ist sehr erstaunlich, daß eine Änderung der Molekülgeometrie ohne gleichzeitige Übertragung von Ladungen einhergeht. Offenbar reicht ein induziertes Dipolmoment aus, um die lineare Geometrie des CO<sub>2</sub>-Moleküls zu stören und so die O-C-O-Streckschwingung IR-aktiv zu machen.

Man sollte vermuten, daß ein ungehemmter Ladungsübertritt auf das Adsorbat, also eine geringe Potentialdifferenz zwischen physikalischer und chemischer Adsorption, ein Indiz für eine effektive Katalyse ist. Das Gegenteil scheint jedoch der Fall zu sein: gerade Kupfer, mit dem größten Potentialabstand zwischen den Sorptionsarten ist von den untersuchten Metallen der geeignetste CO<sub>2</sub>-Reduktions-"Katalysator". Allerdings ist diese Tatsache auch mit der leichten Vergiftung der Elektrode in Verbindung zu bringen, die bei Platin weit geringer und bei Rhenium quasi nicht vorhanden ist.

Die Sonderrolle von Kupfer offenbart sich auch in der anscheinend hohen Adsorptionskapazität dieses Metalls (siehe Abbildung 53), die offensichtlich in der Chemisorption bzw. in einer partiellen Reduktion begründet liegt. Auf diese Weise läßt sich interpretieren, daß mit DEMS und Druckmeßzelle eine der Chemisorption zuzuschreibende Signalstufe beobachtet wird.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß die Chemisorption auch eine teilweise Reduktion des Adsorbats beinhalten kann. Hierbei sei noch nichts über die Reversibilität dieses Vorgangs ausgesagt. Während von der Physisorption zu erwarten ist, daß die sehr lockere Bindung ohne weiteres wieder durch Umkehrung des Potentials gelöst werden kann, ist die Chemisorption von CO<sub>2</sub> nicht zwangsläufig reversibel. Es ist sogar sehr wahrscheinlich, daß der Ladungsübertrag von Kupfer auf das adsorbierte CO<sub>2</sub> einen ersten Schritt zu einem Zwischenprodukt der Elektrode darstellt.

### **6.6.2 Vergleich der quantitativen Ergebnisse von EQMB und EDMZ**

Die beiden quantitativen Meßmethoden, Quarz-Mikrowaage und Druckmeßzelle liefern, wie in Tabelle 10 ersichtlich ist, unterschiedliche Werte der maximalen Oberflächenkonzentrationen  $\Delta\Gamma_{\max}$  bei einem Potentialdurchlauf:

$\Delta\Gamma_{\max}(\text{CO}_2) / \text{nmol}(\text{cm}^2)$	<i>Platin</i>	<i>Rhenium</i>	<i>Kupfer</i>
EQMB	6,8	5,4	7,0
EDMZ	11	10	14 (7,5 <sup>9</sup> )

Tabelle 10: Mit EQMB und EDMZ gemessene maximale Oberflächenkonzentrationen  $\Delta\Gamma_{\max}(\text{CO}_2)$  der untersuchten Metalle.

Die gefundenen Werte sind bei der Druckmeßzelle etwa doppelt so hoch wie an der Quarz-Mikrowaage. Es fällt jedoch auf, daß der Quotient der  $\Delta\Gamma_{\max}(\text{CO}_2)$ -Werte beider Techniken bei allen Metallen ungefähr gleich ist (Faktor  $1,85 \pm 0,25$  ( $\text{EDMZ}/\text{EQMB}$ )) und die Unterschiede der Bedeckungen unter den Metallen zum einen sehr gering sind und bei beiden Meßtechniken ungefähr gleich berücksichtigt werden.

Diese systematischen Abweichungen dürfen jedoch nicht zu falschen Schlüssen verleiten. Die Maximalwerte der Bedeckung wurden am kathodischen Umkehrpotential ermittelt. Dieses Potential ist aufgrund der  $\text{H}_2$ -Entwicklung nicht nur potentialabhängig, sondern auch je nach eingesetzter Technik und Art der Arbeitselektrode (aufgedampft bzw. Pulver) unterschiedlich. Das elektrochemisch meßbare Fenster war auf der kathodischen Seite für die Druckmeßzelle wesentlich kleiner als bei der Mikrowaage, da sich kleinste, durch "Ausperlung" bildende Gasblasen offenbar an Pulver/Nafion-Elektrode leichter bilden als an glatten Flächen. Daher scheint es um so verwunderlicher, daß die Druckmessungen höhere Bedeckungswerte liefern als die EQMB. Daher sollen im folgenden die möglichen Meßfehler beider Techniken zusammengefaßt werden:

In 6.3 wurde bereits erwähnt, daß die  $\text{CO}_2$ -Adsorptionsmessung mit der Quarz-Mikrowaage von parallel ablaufenden Elektrodenprozessen überlagert und damit verfälscht wird. Aus Abbildung 29 zeigt sich, daß die Physisorption bereits vor dem Durchlauf des Maximums einsetzt und daher berücksichtigt werden müßte. Diese Parallelprozesse konnten bei Platin mit Hilfe des I/U-Diagramms besser zugeordnet werden als bei Rhenium und Kupfer. Während an Kupfer die  $\text{CO}_2$ -Adsorption im kathodischen Scan ausschließlich zu einer Abnahme der Resonanzfrequenz, also einer Zunahme der Elektrodenmasse führte, bewirkte die Wechselwirkung von  $\text{CO}_2$  mit Rhenium bei geringen kathodischen Potentialen zunächst eine Frequenzzunahme. Die eindeutige Zuordnung dieses Signalverlaufs und damit eine exakte Quantifizierung war nicht möglich.

<sup>9</sup> am kathodischen Umkehrpotential

Ein Makel der EDMZ liegt sicherlich darin, daß es sich hierbei noch nicht um eine etablierte Meßmethode handelt, die für mehrere unterschiedliche Systeme getestet und verglichen wurde. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Empfindlichkeit der Meßanordnung bezüglich der CO<sub>2</sub>-Adsorption geprüft. Über z.B. galvanostatische Untersuchungen ließe sich diese Technik auch an anderen Systemen (z.B. H<sub>2</sub>-Entwicklung,) testen.

### 6.6.3 Vergleich zwischen Adsorbatmenge und übergegangener Ladung

Die Realisierung des eingangs erwähnten Ziels, die adsorbierte Menge auf die geflossenen Ladungen zu beziehen, gestaltete sich schwieriger als anfangs vermutet. Zwar stehen die cyclovoltammetrischen Daten sowie die Daten der quantitativen Methoden EQMB und EDMZ zur Verfügung, es könnten so zumindest Vergleiche angestellt werden, welche Ladungsmenge bei welchem Potential pro adsorbiertem CO<sub>2</sub>-Molekül geflossen ist.

Doch gerade ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit zeigt, daß die Ermittlung eines Quotienten von Adsorbatmenge und Ladung wohl nur trügerische Information beinhalten würde: die Unterteilung der elektrochemischen Wechselwirkung von CO<sub>2</sub> mit der Metalloberfläche in Physisorption und Chemisorption demonstriert, daß unterschiedliche Bindungsarten mit unterschiedlichen Ladungsstrukturen existieren. Es wurde beobachtet, daß im Potentialbereich der Chemisorption bereits CO<sub>2</sub> physisorbiert vorliegt. Auf eine weitere der Chemisorption überlagerten physikalischen Adsorption weisen die teilweise starken Signaländerungen im entsprechenden Potentialbereich hin.

Daher entspräche eine Quotientenbildung von Menge zu Ladung nur einer groben Mittelung über physi- und chemisorbiertes CO<sub>2</sub>, die nicht der wahren Ladungsverteilung im Adsorbat gerecht würde.

Zwar "sieht" die Elektrochemische Quarz-Mikrowaage hinsichtlich der Wechselwirkung mit CO<sub>2</sub> lediglich Chemisorptionsprozesse. Hier bestünde prinzipiell die Möglichkeit, die ladungsbezogene chemische Adsorption gegen das Potential aufzutragen. Jedoch ist, wie bereits in 6.3.2 und 6.3.2 erwähnt, der Signalverlauf besonders bei Platin und Rhenium von anderen Prozessen so überlagert, daß eine sinnvolle Quotientenbildung nicht möglich war. An Kupfer jedoch konnte ein entsprechender Versuch durchgeführt werden, da hier im kathodischen Scan bis zur CO<sub>2</sub>-Chemisorption keine Frequenzveränderungen beobachtet wurden (Abbildung 51). Der mengenbezogene Ladungsübertrag ist in Abbildung 56 dargestellt.

Da ein Vergleich mit den anderen Elektrodenmaterialien Platin und Rhenium nicht möglich war, muß dieses Ergebnis für sich besprochen werden. Es wird, wie erwartet, bis zum Einsatzpotential der CO<sub>2</sub>-Chemisorption keine Ladung auf ein CO<sub>2</sub>-Molekül übertragen. Ab -0,6 V jedoch steigt die Ladungsmenge pro Molekül an, um bei etwa -0,9 V noch stärker bis auf nominell über 3 Elektronen pro CO<sub>2</sub>-Molekül zuzunehmen. Dieser Wert ist jedoch unrealistisch, da im Potentialbereich ab -0,9 V bereits mit einer Protonen-Adsorption und nachfolgender H<sub>2</sub>-Entwicklung gerechnet werden muß. Der für die Ermittlung des Elektronen-

übertrags heranzuziehende Potentialbereich erstreckt sich also im kathodischen Scan vom Einsetzen der Chemisorption bei  $-0,6$  V bis zur Überlagerung durch die Protonen-Reduktion bei etwa  $-0,9$  V.

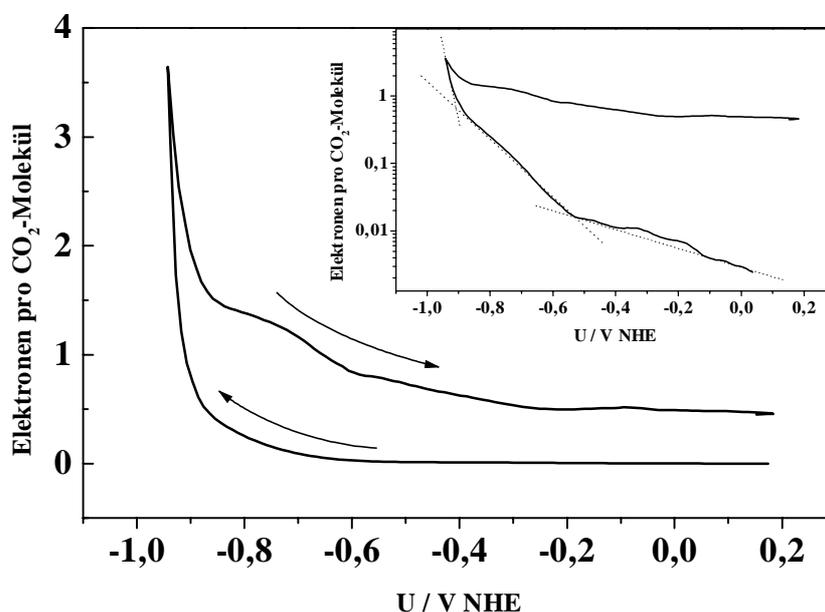


Abbildung 56: Auf die  $\text{CO}_2$ -Stoffmenge bezogene Ladungsübertragung bei der Chemisorption von  $\text{CO}_2$  an einer Kupfer-Elektrode. Die gleiche Kurve ist zur Verdeutlichung des  $\text{CO}_2$ -Adsorptionsbereichs im Ausschnitt mit logarithmischer y-Achse aufgetragen.

Dieser Bereich kennzeichnet sich in logarithmischer Auftragung (Ausschnitt Abbildung 56) durch einen linearen Anstieg der Meßkurve. Hier läßt sich auch das Einsetzen der Protonen-Adsorption und -Reduktion durch den Übergang in eine steilere Gerade deutlicher erkennen. Dieser Übergang findet bei einem Ladungswert von 1 Elektron pro  $\text{CO}_2$ -Molekül statt. Ob dieser Wert charakteristisch für die elektrochemische Adsorption von  $\text{CO}_2$  ist oder nur zufällig erreicht wurde, kann ohne Vergleich mit anderen Messungen nicht eindeutig geklärt werden.

Beim Rücklauf des Potentials verläuft die Ladungskurve in Abbildung 56 über ein nur gering ausgeprägtes Plateau in der Höhe von knapp 1,5 Elektronen pro Molekül auf einen konstanten Wert von 0,5. Die Ladungsstufe ist zu diffus, um eindeutig einer Adsorbatspezies zugeordnet zu werden. Der erreichte Endwert der mengenbezogenen Ladung hingegen weist wiederum auf die nicht vollständig reversible Adsorption von  $\text{CO}_2$  an Kupfer hin. Offenbar befindet sich zwischen Adsorbat und Adsorbens noch eine schwache Bindung entsprechend einem kupferseitigen Elektronenäquivalent von  $\frac{1}{2}$ , welches zu einer Haftung des  $\text{CO}_2$ -Moleküls beiträgt.

Die hier diskutierten Ergebnisse sind zugegebenermaßen sehr spekulativ und beruhen auf einer großen Zahl von Annahmen. Zum Beispiel wurde vorausgesetzt, daß an allen Adsorptionsplätzen die gleiche Ladungsmenge übertritt, was der Annahme einer Adsorption entsprechend der Langmuir'schen Isotherme entspricht. Dies ist bei einer in Nafion dispergierten pulverförmigen, nur wenig aktivierten Elektrode eine recht grobe Näherung.

## 6.7 Beeinflussung des Onset-Potentials der CO<sub>2</sub>-Reduktionsprodukte

### 6.7.1 Kombination von Kupfer mit anderen Übergangsmetallen

Es wurde die Frage erörtert, ob es durch Kombination von Platin, Rhenium und Kupfer mit Metallen der Nebengruppe gelingt, die CO<sub>2</sub>-Katalyse zu verbessern. Dabei wurde sowohl die Potentiallage der bekannten Produkte Methan und Ethen sowie die Entstehung möglicher neuer C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Moleküle wie Methanol, Formaldehyd, Ameisensäure, Ethan, Ethanol etc. untersucht.

Aus anderen Gebieten der chemischen und elektrochemischen Katalyse ist der kooperative Effekt verschiedener Metalle bekannt:

- Promotoren, die die Wirkung eines Katalysators vervielfältigen, bestehen oft aus Alkali- oder Erdalkalimetallen [88] [89], wie bei K/Ca-Fe-Katalysatoren in der Ammoniak-Synthese.
- Der sogenannte Spillover-Effekt entspricht einer Wanderung kleiner Molekülgruppen von einem Adsorptionsplatz der Elektrode zum nächsten, der von einer anderen Phase angeboten wird. Hierdurch wird die Katalyse in vielen Fällen entscheidend unterstützt [90]. Der bei der elektrochemischen Methanol-Oxidation bisher favorisierte Katalysator ist ein Gemisch aus Ruthenium und Platin. Ruthenium bewahrt durch Weiteroxidation des Zwischenprodukts CO Platin vor der Vergiftung durch Kohlenmonoxid [91].

Um eine hochaktive Oberfläche und eine feine Partikelverteilung zu erhalten, wurden die zu untersuchenden Metalle in organischen Lösungsmitteln aus ihren Carbonylverbindungen thermisch zersetzt. Bei der Zersetzung ihrer Carbonyle scheiden sich die Metalle feinkristallin auf das im Reaktor dispergierte pulverförmige Substratmetall ab. Diese Präparation führt zu hochaktiven Metalloberflächen, [92] ist jedoch auf Elemente beschränkt, die Carbonyl-Komplexe bilden [93]. Die Produktuntersuchungen erfolgten durch Cyclovoltammetrische Messungen mit DEMS.

*Zur Kombination mit Kupfer eingesetzte Metalle:*

Chrom	Mangan	Eisen Ruthenium Osmium	Cobalt
-------	--------	------------------------------	--------

*Tabelle 11: Mit Kupfer kombinierte Metalle. Auf die Verwendung von Nickel mußte aufgrund des hohen Sicherheitsrisikos des Carbonyls verzichtet werden.*

Leider zeigte keines der hergestellten Proben eine katalytische Aktivität, die über eines der beiden jeweils eingesetzten Metalle herausging. Daher soll hier auf eine Darstellung der I/U-Kennlinien und DEMS-Daten verzichtet werden.

### 6.7.2 Verbesserung der Katalyse durch Coadsorption von CO<sub>2</sub>

Um die Strom- und Energieausbeute des bei der Elektrokatalyse gewünschten Produkts zu erhöhen, lassen sich mehrere Wege beschreiten, die am Beispiel der CO<sub>2</sub>-Reduktion an Kupfer zu Methan und Ethen erläutert werden sollen:

- Die produktbezogene faradaysche Stromdichte muß optimiert werden. Dies erfolgt über eine Maximierung der charakteristischen Größe, die Austauschstromdichte  $i_0$  in der Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung 3). Eine hohe Austauschstromdichte führt zu einem starken Anstieg des exponentiellen Stromverlaufs. Veranschaulichen läßt sich dies beispielsweise an den Massenverläufen bei DEMS (Abbildung 24): Je aktiver die Elektrode gegenüber diesem Produkt ist, desto steiler steigen die Massensignale nach Erreichen der jeweiligen Onsetpotentiale an. An Kupfer setzt jedoch die H<sub>2</sub>-Entwicklung um rund 0,6 V vor Methan und Ethen ein, so daß hier auch durch eine Erhöhung der Austauschstromdichte  $i_0$  die Wasserstoffbildung über andere Produkte dominiert.
- Daher wurden verstärkt Metalle untersucht, die gegenüber H<sub>2</sub> eine mittlere bis hohe kinetische Hemmung aufweisen wie Quecksilber, Blei, Indium [94], Antimon, Wismut, [94] oder Ruthenium [95]. Die Methode, das Onsetpotential von Wasserstoff hinter das der CO<sub>2</sub>-Reduktionsprodukte zu verschieben, erhöht zwar die Stromausbeute von Methan und Ethen, ändert jedoch nichts an der Energieausbeute, da die Potentiallage des erwünschten Produktes unverändert bleibt.
- Der eleganteste Weg die Elektrokatalyse zu verbessern ist daher, selektiv die kinetischen Hemmungen bezüglich des gewünschten Produktes zu verringern und das Onsetpotential der Reaktion in die Nähe des thermodynamischen Potentials zu verschieben. Einen solchen Potentialshift erreicht beispielsweise die photoassistierte CO<sub>2</sub>-Reduktion an Halbleitern, bei der die Energie des Lichts genutzt wird, um das Reduktionspotential zu verringern [5 29, 96, 97, 98] oder ganz zu ersetzen [8, 99, 100, 101]. Es konnte auch gezeigt werden, daß sich dieser Photoshift selektiv auf ein Produkt einsetzen läßt und so nicht nur die (elektrische) Energieausbeute, sondern auch die Stromausbeute verbessern läßt [29]. Doch erfordert der Einsatz von Halbleitern in den meisten Fällen glatte Elektroden, um Rekombinationsprozesse an der Oberfläche gering zu halten. Dies steht der Anforderung an eine große spezifische Elektrodenfläche für eine hohe geometrische Stromdichte entgegen.

Durch geeignete Präparation der Elektrode konnte jedoch die Elektrokatalyse der  $\text{CO}_2$ -Reduktion an Kupfer entsprechend dem zuletzt erwähnten Punkt verbessert werden. Hierzu wurden die bisher gewonnenen Kenntnisse über die Adsorptionsvorgänge von  $\text{CO}_2$  an Metallen genutzt:

Während der Elektrodeposition von Kupfer verbessert das Spülen des Elektrolyten mit Kohlendioxid die darauffolgende Reduktion von Kohlendioxid dahingehend, daß selektiv das Onsetpotential für Ethen in den anodischen Bereich geschoben wird. In Abbildung 57 ist der Massenverlauf der  $\text{CO}_2$ -Reduktion an Kupfer für  $\text{H}_2$ , Methan und Ethen für verschiedene Elektrodenpräparationen zu sehen. Im einen Fall wurde auf die massive Kupferelektrode elektrochemisch Kupfer aus 0,5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (pH 4,3) + 0,1 M  $\text{CuSO}_4$  unter Spülung mit Stickstoff abgeschieden. Anschließend wurde die Lösung durch einen  $\text{CO}_2$ -haltigen,  $\text{Cu}^{2+}$ -freien Elektrolyten ersetzt und die Elektrode, wie in den vorigen Messungen beschrieben, kathodisch polarisiert. Diese Vorgehensweise wird im folgenden als "ex situ" bezeichnet.

Im anderen Fall wurde die Stickstoffspülung durch Kohlendioxid ersetzt und unter Anwesenheit von Kohlendioxid Kupfer abgeschieden (in situ). In beiden Fällen war das Potentialprofil der Cu-Deposition analog dem eines kathodischen Scans eines üblichen Voltammogramms: Das Potential wurde mit 5 mV/s von 0 V NHE bis etwa -2 V gefahren.

Der Unterschied der elektrochemischen Aktivität der so hergestellten Elektroden ist in Abbildung 57 gezeigt.

Am Stromverlauf ist schon bei niedrigen kathodischen Potentialen die Anwesenheit von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in der Lösung der in-situ-Messung zu erkennen: Da das Normalpotential von  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  bei +0,34 V NHE liegt, ist bereits zu Beginn der Messung bei -0,6 V ein signifikanter Abscheidestrom zu verzeichnen. Im Gegensatz dazu ist bei der ex-situ-Messung, bei der die  $\text{CO}_2$ -Reduktion im Cu-freien Elektrolyten verläuft, bis etwa -1 V kaum ein Ladungsfluß zu beobachten.

Auch die Form der Stromkurve ist bei beiden Messungen unterschiedlich. Während die Kurve unter Abwesenheit von  $\text{Cu}^{2+}$  einen glatten Verlauf hat, schwankt sie sehr bei der in-situ-Aufnahme. Der Grund hierfür ist offensichtlich das Einleiten von Gas ( $\text{CO}_2$ ), das einen unregelmäßigen Stofftransport der Kupfer-Ionen an die Kathode zur Folge hat. Dadurch schwankt die  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration unmittelbar an der Elektrode und deshalb die Höhe des Abscheidestroms.

Die gleichzeitige Anwesenheit von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen und Kohlendioxid wirkt sich ebenfalls auf die Aktivität gegenüber der Wasserstoff-Bildung aus. Dessen Onsetpotential wird zwar nur um wenige Millivolt, aber dennoch signifikant in kathodische Richtung verschoben und die Steigung des Massenanstiegs verringert sich. Beide Umstände sprechen für eine Hemmung der Wasserspaltung sowohl über die Stromdichte als auch über die Überspannung.

Ähnliches geschieht mit der Methan-Produktion, die ab etwa -1,6 V einsetzt und ebenfalls durch die Codeposition von  $\text{CO}_2$  und Kupfer etwas gehemmt wird. Wie bei Wasserstoff läßt sich an Methan ein geringerer Anstieg des Massensignals nach dem Erreichen des Onset-

potentials beobachten. Dies ist im Gegensatz zu  $H_2$  als unerwünschter Effekt zu werten, da  $CH_4$  doch als attraktives Produkt der  $CO_2$ -Reduktion gilt.

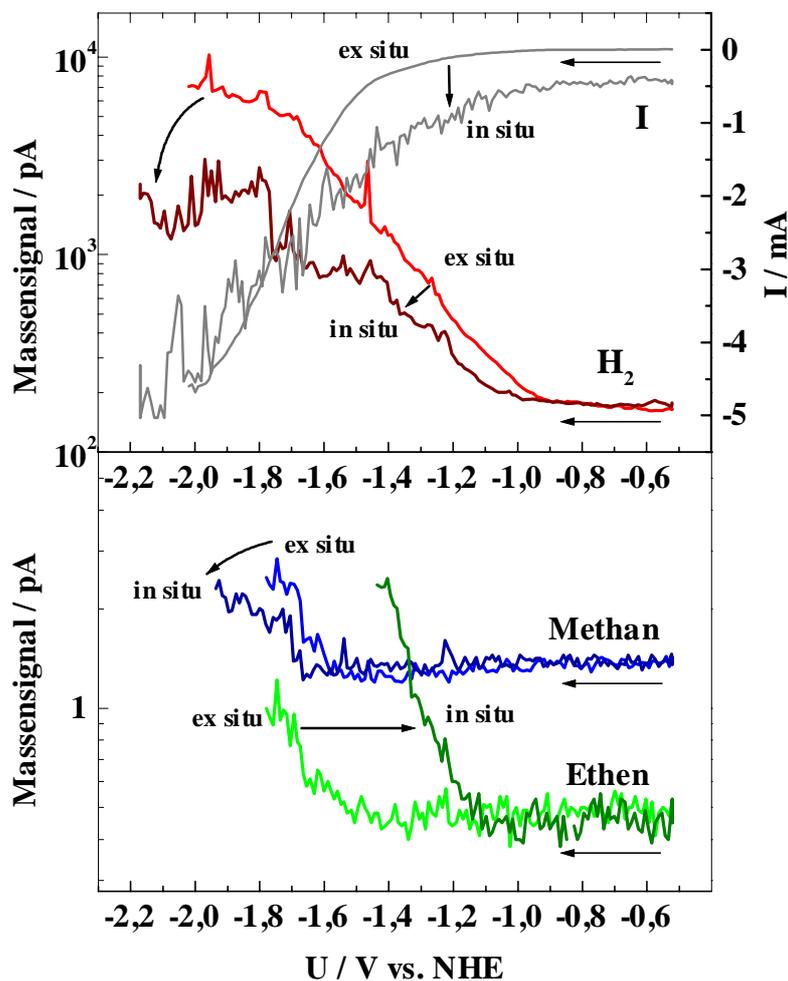


Abbildung 57: Selective Beeinflussung des Onsetpotentials durch Co-adsorption von  $CO_2$  während der elektrochemischen Deposition von Kupfer. Das Onsetpotential von Ethen wird um etwa 500 mV in anodische Richtung verschoben, während das von Methan und  $H_2$  annähernd konstant bleibt.

Dieser Nachteil wird jedoch durch einen sehr hohen Potentialshift der Ethen-Produktion um fast 500 mV in anodische Richtung mehr als ausgeglichen. Ethen, das unter "normalen" Umständen an Kupfer zusammen mit Methan ab etwa  $-1,6$  V NHE entsteht, wird bei der Codeposition von Kupfer und  $CO_2$  von diesem Produkt entkoppelt und bevorzugt gebildet. Der Potentialgewinn bewirkt sogar, daß das Einsetzen von Ethen nahe an das Onsetpotential von Wasserstoff gerückt ist. Auch wenn die Größenordnungen der Bildungsrate von Ethen und Wasserstoff offenbar noch sehr unterschiedlich sind (logarithmische Skalierung der Massensignale), kann man von einem eindeutigen positiven und selektiven katalytischen Effekt sprechen, den die Anwesenheit von  $CO_2$  bei der Kupferdeposition bewirkt.

Es sei noch angemerkt, daß nach der Codeposition von Kupfer und  $CO_2$  und einem Elektrolytwechsel auf  $Cu^{2+}$ -freie  $CO_2$ -Lösung das Onsetpotential von Ethen bei dem verschobenen Wert von ca.  $-1,1$  V verbleibt. Dies ist aus Gründen der Übersicht nicht in Abbildung 57 eingezeichnet.

Auch der Vergiftungsprozeß (siehe Kap.6.2.2) ist an der  $CO_2$ -Cu-codeponierten Elektrode geringer. Dieser Effekt war jedoch nicht ausreichend reproduzierbar, hierzu ist noch

eine größere Zahl an Messungen erforderlich, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten.

Fest steht, daß elektrochemisch abgeschiedenes Kupfer ein anderes, wesentlich besseres Verhalten bezüglich der Stromausbeute bei der CO<sub>2</sub>-Reduktion aufweist, wenn Kohlendioxid im Elektrolyten anwesend ist. Grund hierfür ist ein Potentialshift von Ethen um etwa 500 mV in anodische Richtung.

Aus den vorangegangenen Untersuchungen wurde ersichtlich, daß CO<sub>2</sub> ab einem Potential von 0,0 V NHE an Kupfer adsorbiert. Diese Adsorption ist, wie diese Arbeit zeigt, stark unterschiedlich zu den anderen untersuchten Metallen Rhenium und Platin hinsichtlich des zeitlichen Adsorptionsverhaltens und der Reversibilität.

Wird nun CO<sub>2</sub> an der Kupferelektrode adsorbiert, während weiteres Kupfer elektrochemisch abgeschieden wird, so ist zu vermuten, daß ein Zwischenprodukt der CO<sub>2</sub>-Reduktion in die entstehende Elektrode eingebaut wird und die Elementarzusammensetzung verändert. Dies ist möglicherweise ein Grund für die veränderten katalytischen Eigenschaften.

Ebenso besteht die Möglichkeit, daß adsorbiertes CO<sub>2</sub> für das elektrochemisch abzuschneidende Kupfer die Keimbildung oder deren Wachstum beeinflußt, so daß die Elektrodenoberfläche eine andere Morphologie erhält als unter Stickstoffspülung des Elektrolyten. Die Oberflächenstruktur hat im wesentlichen Einfluß auf den Rauheitsfaktor und so auf die Stromdichte der projizierten Elektrodenfläche. Doch ist es ebenfalls denkbar, daß durch die Anwesenheit von CO<sub>2</sub> Oberflächenstrukturen auftreten, die lediglich aus Kupfer bestehen, an denen jedoch bevorzugt Ethen gebildet wird. Als Reaktionsplätze kommen einerseits Kristalloberflächen in Frage, die durch die Anwesenheit des Adsorbats bevorzugt gebildet werden und eine hohe Aktivität bezüglich der Reduktion von CO<sub>2</sub> zu Ethen aufweisen. Andererseits ist denkbar, daß durch die Codeposition von CO<sub>2</sub> und Kupfer Korngrenzen und Gitterversetzungen mit hoher Reaktionsaktivität gebildet werden, an denen die Reduktionskatalyse bevorzugt abläuft.

Die in Abbildung 58 gezeigten rasterelektronenmikroskopischen (REM-) Aufnahmen zeigen vergleichbare Probenausschnitte der unterschiedlich präparierten Elektroden. Die Probenausschnitte entsprechen jeweils einer Fläche von etwa 17×13 µm.

Im Vergleich der beiden Aufnahmen sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Man erkennt, daß sich unter CO<sub>2</sub>-Spülung bei der Kupferabscheidung die Kristalle zu größeren Inseln agglomerieren. Das zeigt, daß die Art des Spülgases einen Einfluß auf die Morphologie der Elektrodenoberfläche hat. Die Bilder zeigen, daß die Größe der Kristallite unterhalb von 100 nm liegt, im vorliegenden Bild also nicht aufgelöst werden

Leider war es aus Zeitgründen nicht möglich, das abgeschiedene Material mittels TEM (Transmissions-Elektronen-Mikroskopie) zu untersuchen. Dies hätte durch eine wesentlich

höhere Auflösung Information über die Kristallite (Korngrößenverteilung, Grenzflächen und Elementverteilung) geben können. Mit Kenntnissen über die Kristallinität und der Größenverteilung könnte wesentlich sicherer auf einen Zusammenhang mit der veränderten katalytischen Aktivität geschlossen werden.

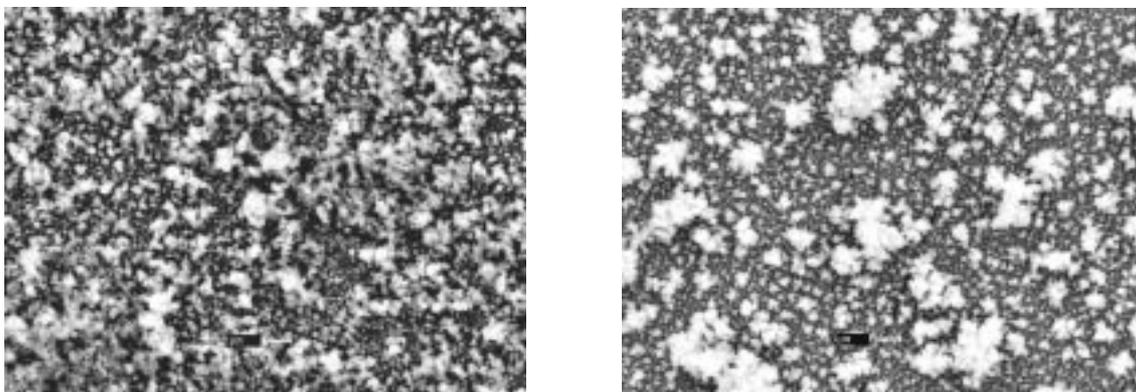


Abbildung 58: Elektrochemisch abgeschiedene Kupfer-Elektroden in einer REM-Aufnahme. Vergleich zwischen  $N_2$ -gespültem Elektrolyten (links) und  $CO_2$ -Spülung (rechts).

### 6.7.3 Elementaranalyse der Elektrode

Zur Klärung der Elementarzusammensetzung wurden analog zu den oben vorgestellten Messungen Elektroden präpariert und EDX-Spektren aufgenommen (Abbildung 59). Hierbei wurden die Elektroden Elektronenstrahlen von 10 keV ausgesetzt und das resultierende Röntgenspektrum von 0 bis 10 keV aufgenommen. Bei Beschuß von Elektronen in diesem Energiebereich werden die kernnahen Elektronen der zu untersuchenden Substanz aus dem Atomverbund entfernt. Beim Übergang weiter vom Kern entfernter Elektronen auf die durch den Beschuß entstandenen freien Plätze werden Röntgenquanten emittiert, deren Energie spezifisch für das jeweilige Element ist. Leider hat diese Methode den Nachteil, daß leichte Elemente weniger gut nachgewiesen werden können, was zur Folge hat, daß für sie eine rechnerische Quantifizierung für einen zuverlässigen Vergleich zu fehlerbehaftet ist. Wie Abbildung 59 zeigt, läßt jedoch auch ein relativer Vergleich Schlüsse auf die Elektrodenzusammensetzung zu. Bei dieser Aufnahme wurden die Spektren auf die  $Cu-K\alpha_1$ -Linie des Spektrums (bei 8,041 keV, hier nicht mit eingezeichnet) normiert, um den Kohlenstoffgehalt vergleichen zu können. Das von 0 – 10 keV gemessene Spektrum ist hier im Bereich von 0 - 1,3 keV wiedergegeben.

Die Eindringtiefe bei dieser Meßtechnik ist begrenzt durch das Austreten der aufgenommenen Röntgenstrahlung aus der Probe und liegt bei den gewählten Parametern und Materialien bei etwa 1  $\mu m$  (genauerer siehe unter [102]). Die Messung ist oberflächenempfindlich und kann durch Adsorbate aus der Umgebungsluft verfälscht werden. Die Proben wurden daher nach der elektrochemischen Präparation unter Inertgasatmosphäre auf den

Träger montiert. Leider konnte nicht vermieden werden, daß sie bei der Montage in das Elektronenmikroskop kurz der Luft ausgesetzt wurden. Es wird jedoch angenommen, daß die Menge kohlenstoffhaltiger Adsorbate aus der Umgebungsluft bei den untersuchten Elektroden gleich und zudem sehr gering ist.

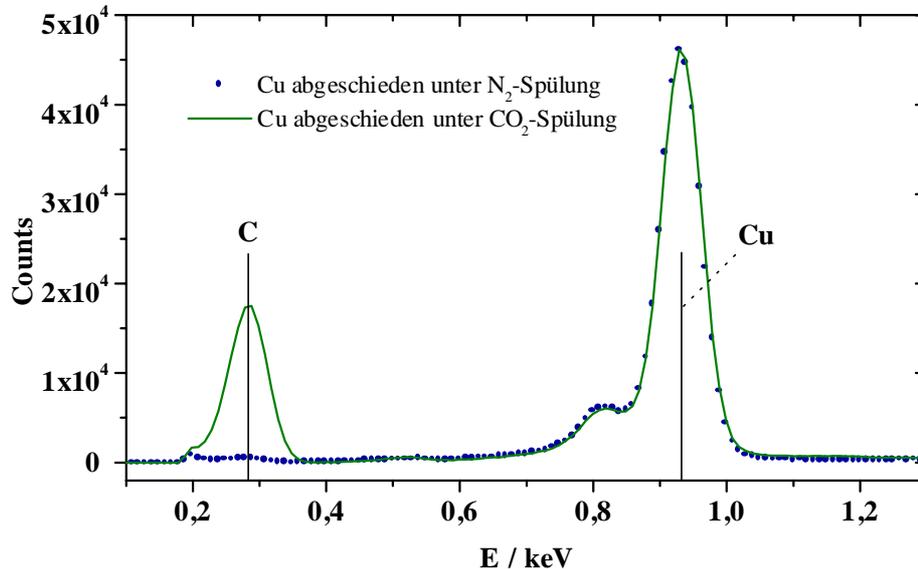


Abbildung 59: Niederenergetischer Ausschnitt eines EDX-Spektrums von unterschiedlich präparierten Cu-Elektroden. Unter  $N_2$ -Spülung abgeschiedenes Kupfer (Punkte) zeigt nur einen sehr schwachen Kohlenstoff-Peak (0,282 keV), im Gegensatz zu einer analog hergestellten Kupferelektrode, bei der der Elektrolyt jedoch mit  $CO_2$  gespült wurde (durchgezogen). Ein signifikantes Auftreten von Sauerstoff (0,523 keV) ist nicht zu erkennen.

Da die Zählraten der Spektren der Proben (unter  $N_2$  bzw.  $CO_2$ -Spülung abgeschiedenes Kupfer) über die Höhe der Cu- $K\alpha_1$ -Linie normiert wurden, ist es nicht weiter verwunderlich, daß auch die Signalhöhe der Cu- $K\alpha_1$ -Linie (8,041 keV) bei allen Proben ungefähr gleich hoch ausfällt. Daher stellt die eigentlich beobachtete Größe des im weiteren Verlauf diskutierten Kohlenstoff-Peaks im Grunde das Verhältnis von Kohlenstoff zu Kupfer dar.

Bei der Adsorption von  $CO_2$  müßte, falls dieses unzersetzt eingelagert würde, ein dem Kohlenstoffsignal korrespondierender Peak bei 0,523 keV für Sauerstoff auftreten. Da dies nicht der Fall ist, kann man davon ausgehen, daß bei der Codeposition von Kupfer und Kohlendioxid die C-O-Bindungen aufgebrochen werden. Somit stellt der eingelagerte Kohlenstoff in sich schon ein Reaktionsprodukt der  $CO_2$ -Reduktion dar, welches jedoch nicht wieder von der Oberfläche desorbiert.

Die in der Literatur oftmals erwähnte Verfärbung der Kupferelektrode während der  $CO_2$ -Reduktion [73] [71] wurde dort sowie in eigenen Arbeiten [29] mit der Desaktivierung der  $CO_2$ -Katalyse in Verbindung gebracht. Bei der hier vorliegenden Einlagerung ist jedoch das Gegenteil zu beobachten, da hier offensichtlich durch die Anwesenheit von Kohlenstoff die Katalyse erst verbessert wird.

Das Signal bei 0,238 keV, das Kohlenstoff zugeordnet wird, ist stark abhängig von der Art der Elektrodenpräparation: die Grundelektrode sowie die unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre elektrochemisch hergestellte Cu-Elektrode zeigen nur einen sehr kleinen Peak, der offenbar auf geringe Adsorbatmengen durch Kontamination zurückzuführen ist. Das unter CO<sub>2</sub>-Bedingungen elektrodeponierte Kupfer hingegen weist einen Kohlenstoff-Peak auf, dessen Höhe auf einen relativ großen Kohlenstoffanteil in der Probe schließen läßt.

Um den Grad der Homogenität, mit der Kohlenstoff in der Elektrode eingebaut ist, abzuschätzen, wurden zwei verschiedene Bereiche der Elektrode, die sich durch ihren Helligkeitsgrad unterschieden, mit EDX untersucht:

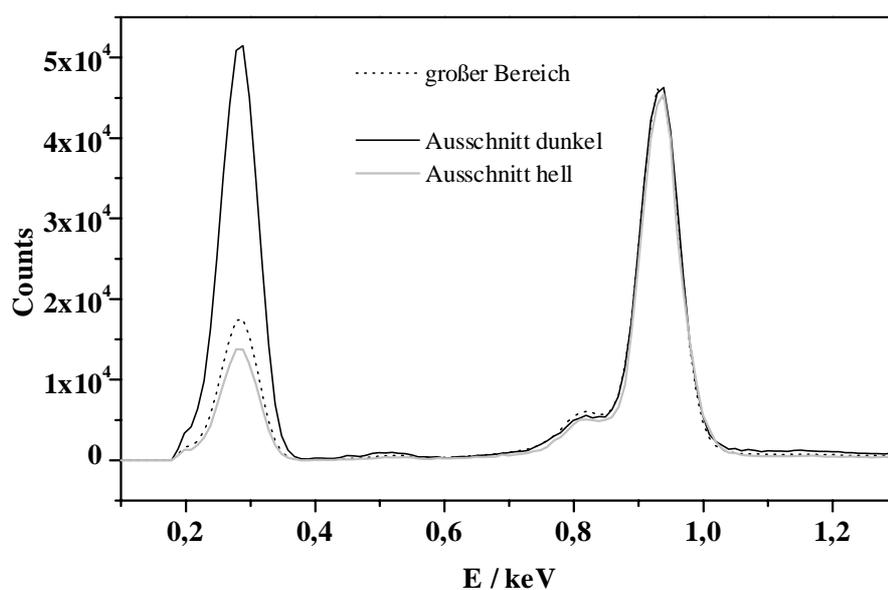


Abbildung 60: Vergleich verschiedener Ausschnitte der unter CO<sub>2</sub> hergestellten Kupferelektrode.

Der Vergleich dieser unterschiedlichen Probenausschnitte mit dem Spektrum eines größeren Probenbereichs zeigt, daß die Kohlenstoffverteilung offenbar nicht homogen über die Probe verteilt ist. Vielmehr offenbart sich in den relativen Abweichungen des C-Gehalts der Probenausschnitte vom "Durchschnitt", daß sich der in bzw. an der Elektrode enthaltene Kohlenstoff auf wenige Bereiche konzentriert.

Die Vermutung liegt nahe, daß diese kohlenstoffreichen Domänen ursächlich mit der Verbesserung der Katalyse verknüpft sind. Um ein genaueres Bild von der Kohlenstoffverteilung zu bekommen, wurde eine spezielle Aufnahmetechnik bei EDX angewendet, die eine laterale Häufigkeit der betrachteten Elemente angibt. Bei diesem "Mapping" wird ein kleiner Energiebereich, der den zu untersuchenden Peak umgibt ( $\Delta E \cong 0,1 - 0,3$  keV), detektiert und die Zählrate der rückgestreuten Elektronen in Abhängigkeit von der Position des Elektronen-Sondenstrahls registriert. Man erhält ein Bild, in dem die lateral aufgelöste Zählrate einen Eindruck über die Verteilung der Häufigkeit des jeweiligen Elementes gibt. Ein Vergleich simultan für verschiedene Elemente aufgenommener "Karten" gibt Aufschluß über die relative Verteilung der in der Probe vorhandenen Elemente (siehe Abbildung 61)

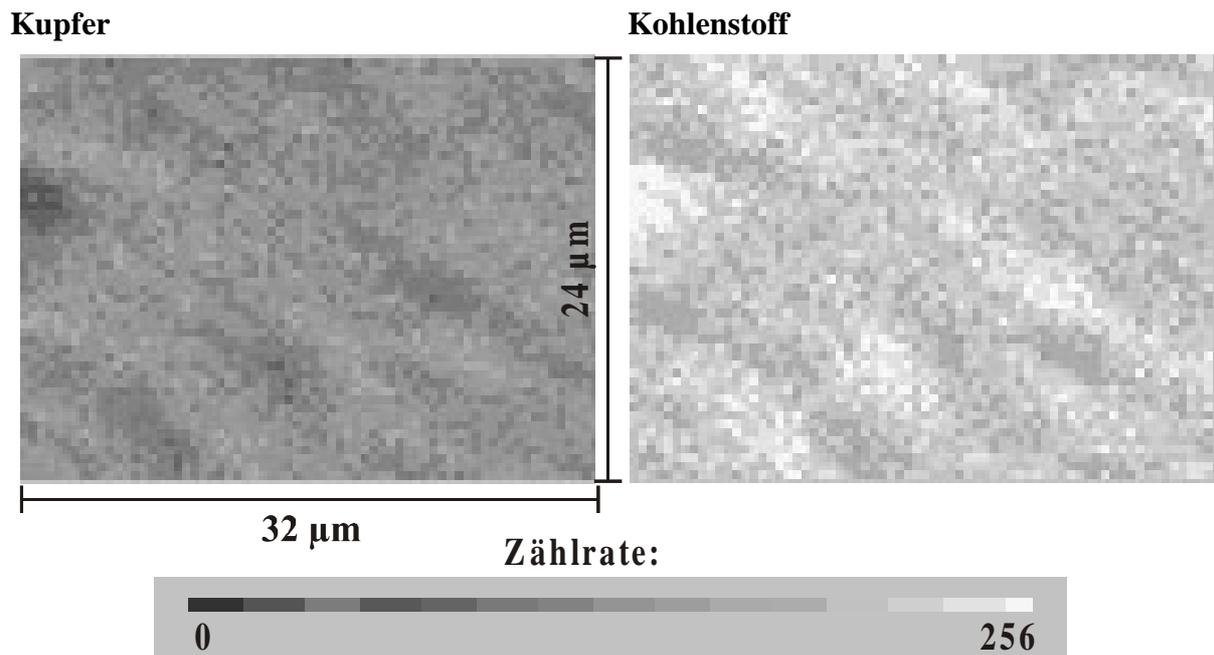


Abbildung 61: Laterale Verteilung von Kupfer und Kohlenstoff in einem  $24 \times 32 \mu\text{m}$  großen Probenausschnitt, aufgenommen mit EDX. Die Energiebereiche der Aufnahme umschließt den Bereich  $0,20 - 0,36 \text{ keV}$  (Kohlenstoff) und  $0,87 - 1,10 \text{ keV}$  (Kupfer).

Man erkennt eine inhomogene Verteilung von Kohlenstoff auf der rechten Bildseite in Abbildung 61, die –invertiert- ebenfalls bei der Kupferverteilung (linke Seite) zu beobachten ist<sup>10</sup>. Dies zeigt, daß, wenn auch möglicherweise nur in geringem Maße, die Einlagerung von Kohlenstoff Kupfer regelrecht verdrängt. Dieser Verdrängungsprozeß verläuft nicht gleichmäßig über die Elektrode verteilt, sondern ist anscheinend vom Verhältnis Abscheiderate Kupfer / Adsorptionsrate Kohlenstoff abhängig. Man erkennt in Abbildung 61 diffus eine lineare Struktur, die von oben links nach unten rechts durch das Bild läuft. Die einzelnen wellenartigen Gebilde sind etwa  $10 \mu\text{m}$  voneinander entfernt. Möglicherweise haben hier Unebenheiten und Kratzer in der Elektrode, die durch das Polieren der Elektrode entstanden sind, zu unterschiedlichen Adsorptions- bzw. Abscheideverhältnissen geführt.

Die inhomogene Verteilung steht im Einklang mit der Nichtmischbarkeit von Kupfer und Kohlenstoff. In festem Kupfer ist Kohlenstoff praktisch unlöslich, wie aus Untersuchungen von Baukloh et al. hervorgeht [103]. Eine mögliche binäre Verbindung aus Kupfer und Kohlenstoff ist das Kupferacetylenid, dessen Bildung jedoch unwahrscheinlich erscheint, da es explosiv ist und zu dessen Herstellung hohe Temperaturen erforderlich sind [93] [59].

Die Einlagerung von C-Atomen unter den oben genannten Bedingungen zeigt aus katalytischer Sicht eine gänzlich andere Eigenschaft als ein  $\text{CO}_2$ -Adsorbat, das ohne Codeposition von Kupfer auf der Elektrode haften bleibt und so die Adsorptionsplätze blockiert.

<sup>10</sup> Die Zählraten der Messungen untereinander sind jedoch aufgrund unterschiedlich gewählter EDX-Aufnahme-Integrale nicht miteinander zu vergleichen.

Somit hat ein Teil des Kohlendioxids im Reduktionsablauf nicht mehr nur die Funktion als Reaktand, sondern als Promotor der Katalyse. Aus anderen Bereichen der chemischen Katalyse sind Beispiele bekannt, bei denen über Austauschreaktionen ein oder mehrere Atome zwischen Reaktand und Katalysator wechselt [104] [105]. Ob dies auch im vorliegenden System der Fall ist, kann ohne weitere Untersuchungen, z.B. durch Isotopenmarkierung, nicht eindeutig geklärt werden.

Es ergibt sich die Frage, inwieweit die Art der Verteilung von Kohlenstoff auf der Elektrode Einfluß auf das Onsetpotential und auf die auf Ethen bezogene Reduktions-Stromdichte nimmt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten keine umfangreichen Untersuchungen zur Optimierung des Potentialshifts durchgeführt werden. Doch wird dieser Punkt in weiterführenden Arbeiten noch zu verfolgen sein.

#### 6.7.4 Thermodynamische und mechanistische Betrachtungen

Auch wenn die CO<sub>2</sub>-Reduktion an Kupfer als "CO<sub>2</sub>-Katalyse" bezeichnet wird, ist diese Reaktion noch weit von einem katalytischen Vorgang im Sinne hoher Umsatzraten und geringer Aktivierungsenergie bzw. Überpotential entfernt. Die eigentlich erwünschten Produkte entstehen bei einem kathodischen Potentialscan gewöhnlich erst weit nach der Wasserstoffentstehung und sind nur mit empfindlichen Nachweismethoden wie DEMS, GC oder HPLC zu detektieren [106] [107] [108] [109].

Der oben vorgestellte Potentialgewinn muß in diesem Zusammenhang natürlich in Bezug auf das Onsetpotential von Wasserstoff sowie dem thermodynamischen Potential der CO<sub>2</sub>-Reduktion zu Ethen betrachtet werden.

Aus Abbildung 57 ist ersichtlich, daß durch den Potentialshift die Ethen-Produktion nun im gleichen Potentialbereich wie H<sub>2</sub> einsetzt (um -1,1 VNHE). Daraus kann man auf eine entscheidende Verbesserung der Stromausbeute schließen, insbesondere, wenn sich durch Optimierung der Codepositions-Parameter das Onsetpotential noch vor die Wasserstoffentwicklung schieben läßt.

Die in Tabelle 1 angegebenen berechneten Potentialwerte der CO<sub>2</sub>-Reduktion zu unterschiedlichen C<sub>1</sub>-Produkten beinhalten die Annahme, daß die an der Reaktion beteiligten Elektronen gemeinsam in einem Schritt von der Elektrode auf den Reaktand übergehen, die Reaktion also ohne Zwischenschritte stattfindet. Dieser theoretische Reaktionsweg entspricht nur in den seltensten Fällen der Realität. Bei solch komplexen Reaktionen, in denen mehrere C-O-Bindungen gelöst, sowie mehrere C-H-Bindungen geschaffen werden, kann die Angabe eines thermodynamischen Redoxpotentials lediglich als Richtwert gelten. In der Realität verlaufen diese Reaktionen über mehrere Zwischenschritte, bei denen jeweils eines oder wenige Elektronen übertragen werden.

Dieser Umweg über Zwischenprodukte birgt schon in sich eine der Ursachen für eine Potentialerhöhung: Nach Gleichung 1.1 (Grundlagen) ist das thermodynamische Potential

proportional zur Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G^\circ$  und zum Kehrwert der übergegangenen Elektronen:

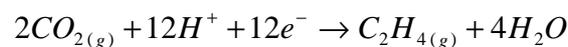
$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF}$$

Bei einem Reaktionablauf über mehrere Zwischenschritte muß diese Gleichung für jede Teilreaktion aufgestellt werden. Auch wenn sich hierbei die Standardreaktionsenthalpien ändern, wird ersichtlich, daß eine Erhöhung der Zahl der Reaktionsteilschritte eine Abweichung vom idealen Potentialwert bewirkt, weil die Zahl der Elektronen reziprok in die Gleichung eingeht.

Die Erforschung des Mehrelektronen-Transfers ist ein zentraler Bereich des Forschungsinteresses der Elektrokatalyse [110]. Die Natur vermag mit Hilfe hochentwickelter Enzymsysteme, solche Reaktionen durchzuführen und so den Energiehaushalt zu optimieren [111] [112]. Es wurden zahlreiche Versuche angestellt, Enzyme und Organismen in der Elektrokatalyse einzusetzen [113] [114] [115]. Ob solche Versuche zu einer technischen Anwendung finden, bleibt abzuwarten.

Bei dieser Potentialerhöhung durch den Transfer einzelner oder weniger Elektronen ist noch nicht berücksichtigt, daß Aktivierungsenergien ebenfalls Potentialbarrieren darstellen. Ebenfalls müssen die in der Elektrochemie bekannten Phänomene der Ladungsdurchtrittshemmung, der Diffusionshemmung und insbesondere der Reaktionshemmung berücksichtigt werden.

Dennoch soll hier das Standard-Redoxpotential der  $\text{CO}_2$ -Reduktion zu Ethen als Anhaltspunkt herangezogen werden, um den Potentialgewinn der Ethen-Produktion zu beurteilen. Die Werte der Standardbildungsenthalpien  $\Delta G_f^\circ$ , die zur Ermittlung von  $\Delta G^\circ$  und so von  $E^\circ$  nötig sind, sind in [116] verfügbar. Für die Halbreaktion



ergibt sich ein  $\Delta G^\circ$  von 362,62 kJ/mol und damit ein Standardredoxpotential von  $E^\circ = -0,31$  V.

Der Potentialgewinn um rund 500 mV von etwa  $-1,6$  V auf etwa  $-1,1$  V entspricht also einer Reduzierung des Überpotentials gegenüber dem thermodynamischen Wert um fast 40 %. Die schematischen Massenverläufe sind zum Vergleich in Abbildung 62 aufgetragen.

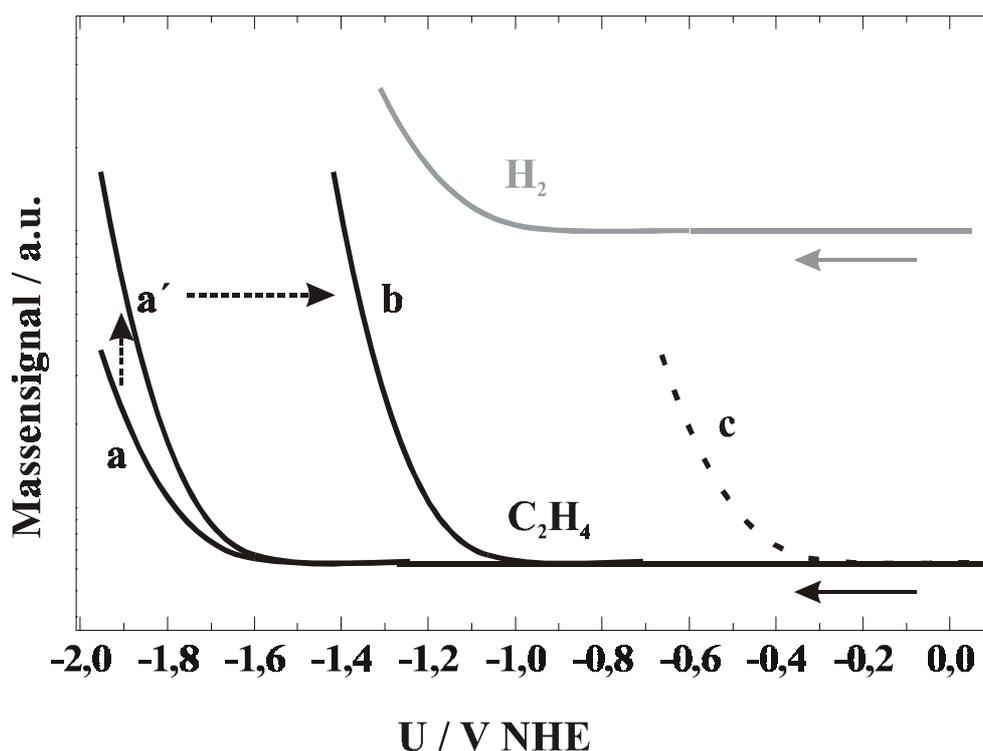


Abbildung 62: Schematisches Massensignal/Potentialprofil für Ethen und  $H_2$  bei der  $CO_2$ -Reduktion an verschiedenen präparierten Kupferelektroden: polierte Elektrode (a), elektrochemisch abgeschiedenes Kupfer ( $a'$ ), elektrochemisch abgeschiedenes Kupfer unter Codeposition von  $CO_2$  (b). Aufgetragen ist der hypothetische Verlauf unter thermodynamisch reversiblen Bedingungen (c).

Die (geometrische) Stromdichte, und damit das Massensignal von Ethen erhöht sich durch kathodisches Abscheiden von Kupfer von dem durch (a) gekennzeichneten Verlauf auf ( $a'$ ). Dies liegt zum einen daran, daß durch elektrochemisches Abscheiden ohne entsprechende Additive die Rauigkeit der Elektrode erhöht wird, also bei gleicher projizierter Fläche und Stromdichte mehr Material umgesetzt wird. Zum anderen ist die katalytische Aktivität elektrochemisch präparierter Oberflächen höher als von polierten oder aufgedampften Elektroden, was unter anderem an der Reinheit des Materials liegt.

Die elektrochemische Deposition von Kupfer allein bewirkt jedoch keine Änderung des Onset-Potentials. Lediglich die Steilheit des Anstiegs nach dem Einsetzen des Signals kann hierdurch positiv beeinflusst werden. Eine Verschiebung des Potentials, also ein eindeutiger Energiegewinn läßt sich durch die Anwesenheit und Codeposition von  $CO_2$  bei der Kupferabscheidung bewirken (b). Die Frage, ob sich die Verbesserung des Einsatzpotentials um 38 % durch Optimierung der Codeposition weiter erhöhen läßt, muß in weiterführenden Arbeiten noch geklärt werden. Ebenfalls müssen quantitative Untersuchungen Auskunft über die Erhöhung der Stromausbeute geben.

Zahlreiche Autoren schlagen als möglichen Übergangszustand bei der  $CO_2$ -Reduktion an Kupfer eine als Kupfer-Carben bezeichnete Struktur vor [71]. Dieser Komplex wird als gemeinsames Zwischenprodukt von Methan und Ethen bezeichnet, dessen Hydrierung und

Desorption zu  $\text{CH}_4$  führen soll, eine Rekombination zweier Carbene führt dagegen ohne weitere Hydrierung zur Ausbildung der C-C-Doppelbindung und so zu Ethen. In früheren Arbeiten wurde auf den Einfluß der Elektrolytzusammensetzung auf die Reaktionsrichtung des Kupfer-Carbens hingewiesen [66].

Da der Mechanismus der  $\text{CO}_2$ -Reduktion an Kupfer noch nicht endgültig geklärt ist, ist auch die Beurteilung eines Einflusses der modifizierten Elektrodenoberfläche auf den Reaktionsmechanismus sehr spekulativ.

Es ist jedoch anzunehmen, daß der in der Elektrode vorliegende Kohlenstoff eine Bindung zum  $\text{CO}_2$  oder einem Zwischenprodukt eingeht und so das Potentialprofil der Reaktion  $\text{CO}_2 \rightarrow \rightarrow \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  insoweit beeinflußt, daß geschwindigkeitslimitierende Potentialbarrieren verringert werden.

So wäre die Beobachtung zu erklären, daß sich der Potentialgewinn lediglich auf die Reduktion zu Ethen auswirkt. Offenbar begünstigt die Kopplung des teilreduzierten  $\text{CO}_2$  an den eingebauten Kohlenstoff den Aufbau einer C-C-Doppelbindung, nicht jedoch einer C-H-Bindung, die zur Bildung von Methan führen würde.