

Kinetische Untersuchungen der elektrokatalytischen Chlorevolution auf Ru/Ir/Ti-Oxidnanoden

vorgelegt von
Diplom-Chemieingenieurin
Nadine Menzel
Luckenwalde

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktorin der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Michael Gradzielski
Berichter/Gutachter: Prof. Dr. Peter Strasser
Berichter/Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Schuhmann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 07. Dezember 2012

Berlin 2012

D83

Man sieht nur mit dem Herzen gut.
Das Wesentliche ist für die Augen unsichtbar.

(Antoine de Saint-Exupéry)

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit einer kinetischen Untersuchung der elektrochemischen Chlorevolution an industriellen und neuartigen dimensionsstabilen Ru-Ir-Ti-Oxidelektroden. Dazu wurde zunächst eine elektrochemische Zweikammertestzelle entwickelt, die den enormen Stabilitätsansprüchen der Chloreelektrochemie genügt. Der Einfluss der Temperatur, Chlorid-Konzentration, des pH-Wertes sowie des Chlorpartialdrucks des Elektrolyten auf die Chlorevolutionrate wurde experimentell gemessen und die entsprechenden kinetischen Exponenten abgeschätzt. Tafel-Analysen ergaben darüber hinaus Werte für die exponentiellen Abhängigkeiten der Reaktionsraten vom angelegten elektrischen Überpotential. Mit den ermittelten kinetischen Parametern wurde dann ein experimentelles Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz aufgestellt und die experimentellen Befunde mit den Vorhersagen einfacher Elementarmechanismen verglichen. Die experimentellen Befunde legen den Erenburg-Mechanismus für die Chlorevolution nahe, der neben der molekularen Adsorption eines ersten Chloridions eine Koadsorption einer sauerstoffhaltigen Spezies beinhaltet. Das dabei gebildete Zwischenprodukt Hypochlorit reagiert mit einem zweiten Chloridion zu bimolekularem Chlor.

Weiterhin wurde der Effekt der Einführung von kontrollierter Elektrodenporosität auf die resultierende elektrokatalytische Aktivität von Mischoxidelektroden, bestehend aus Ru, Ir und Ti, für die Chlorevolutionreaktion untersucht. Die hoch porösen Elektrokatalysatoren wurden durch Selbstorganisation (EISA) unter Verwendung des Templates Pluronic®F127 und Metallpräkursoren (TiCl_4 , Ru- und Ir-Acetat) als dünner Film auf einem Titan-Substrat abgeschieden. Die Schichtdicke der katalytischen Coatings wurde systematisch variiert und korreliert mit der resultierenden Aktivität. Diese Katalysatoren besitzen eine größere absolute Oberfläche, eine verbesserte Homogenität in Dicke und Phasenzusammensetzung und zeigen insgesamt eine stark erhöhte katalytische Aktivität für die Chlorevolutionreaktion.

Abstract

This work investigates the kinetics of the electrochemical chlorine evolution reaction on dimensionally stable industrial and novel Ru-Ir-Ti oxide electrodes. To this end, a novel electrochemical two-compartment test cell was first developed, which met the highly demanding, corrosive conditions of the electrochemical chlorine evolution reaction. The influence of temperature, chloride concentration, pH value as well as the partial pressure of chlorine of the electrolyte on the chlorine evolution rate was determined experimentally and the corresponding kinetic exponents were estimated. Analysis of the Tafel slope resulted in values for the exponential dependence of the reaction rate from applied electrical overpotential. Using the experimentally determined kinetic parameters an experimental reaction rate law could be established and the experimental results were compared with predictions of simple elementary reaction mechanisms. The experimental results are consistent with the so called Erenburg mechanism for the chlorine evolution, which couples the initial chloride adsorption to an oxygenated surface species forming a hypochlorite intermediate which reacts with a second chloride anion to chlorine.

Furthermore, the effect of controlled electrode porosity on the electrocatalytic activity of mixed oxide electrodes made from Ru, Ir and Ti were investigated for the chlorine evolution reaction. Mesoporous and highly active electrocatalysts were prepared by an evaporation-induced self assembly by utilization of Pluronic[®]F127 templates and metal precursors (TiCl₄, Ru and Ir acetate) on Titan substrates as thin film. The layer thickness of the catalytic coating was systematically varied and correlated with the activity for the evolution of chlorine. The coating approach provides higher surface areas, improved homogeneity in thickness and phase composition, and shows overall a violent enhanced catalytic activity for the chlorine evolution reaction.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	XII
Abkürzungsverzeichnis	XIV
Symbolverzeichnis	XVI
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	6
2.1 <i>Chlor-Alkali-Elektrolyse</i>	6
2.1.1 Elektrodenreaktionen	6
2.1.2 Verfahren zur Chlorherstellung aus Natriumchloridlösungen	8
2.1.2.1 Amalgamverfahren	8
2.1.2.2 Diaphragmaverfahren.....	9
2.1.2.3 Membranverfahren.....	10
2.1.3 Entwicklung der Anodenmaterialien	12
2.1.4 Verwendung der Produkte.....	13
2.1.5 Mechanismen der Chlorentwicklung	14
2.2 <i>Elektrochemie</i>	15
2.2.1 Elektrochemische Zellen	15
2.2.2 Faraday'sche Gesetze	16
2.2.3 Nernst-Gleichung	17

2.2.4	Überspannung.....	19
2.2.5	Butler-Volmer- und Tafel-Gleichung	20
3.	Experimenteller Teil.....	24
3.1	<i>Elektrochemische Messungen</i>	<i>24</i>
3.1.1	Versuchsaufbau / Materialien und Geräte	24
3.1.1.1	Beschreibung der elektrochemischen Messzelle	25
3.1.1.2	Elektroden.....	27
3.1.1.3	Potentiostat	30
3.1.1.4	Autotitrator	30
3.1.1.5	Massenspektrometer.....	31
3.1.1.6	Chemikalien	31
3.1.2	Versuchsdurchführung bei den elektrochemischen Messungen	32
3.1.2.1	Impedanzmessungen	32
3.1.2.2	Galvanostatische Messungen	33
3.1.2.3	Zyklovoltammetrie.....	34
3.1.2.4	Massenspektrometrie.....	34
3.2	<i>Synthese der verwendeten Katalysatoren.....</i>	<i>35</i>
3.2.1	Synthese der Standardkatalysatoren der Chlorevolution.....	35
3.2.2	Synthese von definiert porösen TiO ₂ -basierten Metalloxidschichten ...	36
3.3	<i>Messparameter und -einstellungen bei den strukturellen Analysen</i>	<i>38</i>
3.3.1	Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	38

3.3.2	Röntgenstrahlbeugung (XRD)	39
3.3.3	Physisorptionsmessungen (BET)	40
3.3.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	40
3.3.5	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	40
4.	Ergebnisse und Diskussion	41
4.1	<i>Theoretische Ermittlungen der Butler-Volmer-Gleichung für drei ausgewählte Reaktionsmechanismen der Chlorevolution.....</i>	<i>41</i>
4.2	<i>Elektrochemische Messungen zur Bestimmung der kinetischen Parameter der Chlorevolution.....</i>	<i>45</i>
4.2.1	Strukturelle Untersuchungen an Ru-Ir-Ti-Oxidkatalysatoren	45
4.2.1.1	Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenspektroskopie.....	45
4.2.1.2	Röntgenstrahlbeugung.....	49
4.2.1.3	Zusammenfassung strukturelle Analysen	52
4.2.2	Elektrochemischer Vergleich der Katalysatoren	52
4.2.3	Temperaturabhängigkeit.....	56
4.2.4	Abhängigkeit von der Chlorid-Konzentration	59
4.2.5	Abhängigkeit vom pH-Wert	66
4.2.6	Abhängigkeit vom Chlorpartialdruck.....	69
4.3	<i>Zusammenfassung der experimentellen Untersuchungen und Vergleich mit den theoretischen Betrachtungen</i>	<i>71</i>
4.4	<i>Poröse TiO₂-basierende Metalloxid-Katalysatoren</i>	<i>74</i>
4.4.1	Strukturelle Analysen.....	74

4.4.1.1	Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenspektroskopie und Physisorptionsmessungen	75
4.4.1.2	Transmissionsmikroskopie	77
4.4.1.3	Röntgenstrahlbeugung.....	79
4.4.1.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	80
4.4.1.5	Zusammenfassung strukturelle Analysen	82
4.4.2	Elektrokatalytische Aktivität der geordneten mesoporösen auf TiO ₂ -basierten Metalloxidschichten während der Chlorevolution.....	82
4.4.2.1	Einfluss des Edelmetallgehaltes auf die elektrokatalytische Aktivität	82
4.4.2.2	Einfluss der Schichtdicke und der Porosität auf die katalytische Aktivität.....	86
4.4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der mesoporösen TiO ₂	88
5.	Schlussfolgerungen	89
	Literaturverzeichnis	i
	Danksagung	viii
	Anhang	x
A.1	<i>Chemikalienliste</i>	<i>x</i>
A.2	<i>Anpassungen</i>	<i>xi</i>
A.2.1	strukturelle Analysen von Standard- und mesoporösen Katalysatoren bestehend aus RuO ₂ , IrO ₂ und TiO ₂ - XRD	xi
A.2.2	Bestimmungen kinetischer Parameter	xiv
A.2.2.1	Anstiege zur Ermittlung der Aktivierungsenergie	xiv
A.2.2.2	Ermittlung der Reaktionsordnung a der Cl ⁻ -Konzentration.....	xiv

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Potential-Stromdichte-Diagramm für die Elektrolyse einer wässrigen NaCl-Lösung mit den möglichen elektrochemischen Reaktionen. ²	7
Abbildung 2: Prinzip des Amalgamverfahrens. ²	8
Abbildung 3: Prinzip des Diaphragmaverfahrens. ²	10
Abbildung 4: Prinzip des Membranverfahrens. ²	10
Abbildung 5: Prinzip der Chloralkalielektrolyse nach dem Membranverfahren: a) konventionelle Zelle und b) Zelle mit Sauerstoffverzehrelektrode (Gasdiffusionselektrode, GDE). ²	11
Abbildung 6: Verwendung von A) Chlor und B) Natriumhydroxid in den westeuropäischen Industrienationen. ²	13
Abbildung 7: Teilschritte einer elektrochemischen Reaktion. ⁵²	19
Abbildung 8: Durchtritts-Stromdichte-Spannungskurven für unterschiedliche Symmetriefaktoren α . ⁵³	21
Abbildung 9: Halblogarithmische Auftragung der Stromdichte j gegen die Überspannung η für unterschiedliche Symmetriefaktoren α und Austauschstromdichten j_0 . ^{2, 49}	22
Abbildung 10: Verfahrensfliessbild der elektrochemischen Messapparatur.....	24
Abbildung 11: A) Schematische und B) verwendete elektrochemische Einkammerzelle.....	26
Abbildung 12: A) Schematische und B) verwendete elektrochemische Zweikammerzelle.....	26
Abbildung 13: A) Wasserstoffreferenzelektrode, B) Ag/AgCl-Referenzelektrode und C) Rotator.	28

Abbildung 14: Elektrodenschäfte und -halter für A) 5 mm Proben und B) 15 mm Proben.....	28
Abbildung 15: Herstellung eines Lötkontaktes auf der Rückseite der Katalysatorproben.	29
Abbildung 16: A) Potentiostat ⁵⁶ und B) Autotitrator.	30
Abbildung 17: Massenspektrometer.	31
Abbildung 18: Impedanzmessung am Katalysator KAT-1.....	33
Abbildung 19: Ersatzschaltbild mit Induktion und konstantem Phasenelement.	33
Abbildung 20 A) Galvanostatische Messung bei 200 mA/cm ² und B) Zyklovoltammetrie am Katalysator KAT-1 vor (rot) und nach (schwarz) Widerstandskorrektur.....	34
Abbildung 21: Schematische Darstellung zur Herstellung von mesoporösen Schichten.....	37
Abbildung 22: SEM-Bilder von A) KAT-1 und B) KAT-2 mit 5 mm Substratdurchmesser sowie C) KAT-3 und D) KAT-4 mit 15 mm Durchmesser. KAT-1 bis KAT-3 (Ru _{0.17} Ir _{0.09} Ti _{0.74} O ₂) wurden durch Pinseln und KAT-4 (Ru _{0.17} Ir _{0.11} Ti _{0.72} O ₂) durch Pipettieren hergestellt.....	46
Abbildung 23: EDX-Übersichtsspektren der vier Katalysatoren sowie die Lage der Emissionslinien der Elemente Ti, Ir, Ru, O, Na, Cl, C, Sn, F und Si.	47
Abbildung 24: Gewichtsverhältnisse von Ru/O-, Ir/O, (Ru+Ir)/O- und Ru/Ir für die vier Katalysatoren KAT-1 bis KAT-4.....	48
Abbildung 25: Diffraktogramme für A) 5 mm und B) 15 mm Ru-Ir-Ti-Oxidkatalysatoren sowie die theoretischen Lagen der Reflexe von Titan (PDF-Nr. 00-044-1294) und TiO ₂ in Rutil- (PDF-Nr. 00-021-1276) sowie Anatas-Struktur (PDF-Nr. 00-021-1272).	49

- Abbildung 26: Diffraktogramme von A) 5 mm und B) 15 mm Ru-Ir-Ti-Oxidkatalysatoren mit den dazugehörigen Gitterebenen (hkl) sowie die theoretischen Lagen der Reflexe von TiO_2 in Rutil-Struktur (PDF-Nr. 00-021-1276), RuO_2 (PDF-Nr. 00-040-1290) und IrO_2 (PDF-Nr. 00-015-0870). 50
- Abbildung 27: Zyklovoltamogramme von 1.3 bis 1.8 V vs. RHE der vier Katalysatoren bei 40°C in 20 gew.-%iger NaCl-Lösung, pH = 3, 100 ml/min N_2 -Spülung. A) geometrische Stromdichte j und B) Stromdichte j bezogen auf die Gesamtbeladung an Edelmetall. 53
- Abbildung 28: Elektrokatalytische Aktivität j bei 1.55 V vs. RHE A) bezogen auf die geometrische Oberfläche und B) bezogen auf den gesamten theoretischen Edelmetallgehalt. Gemessen in 20 gew.-%iger NaCl-Lösung bei 40°C, pH = 3 und 100 ml/min N_2 -Spülung. 54
- Abbildung 29: Tafelauftragungen des Rückscans der vier Katalysatoren im Bereich von 1.3 bis 1.7 V vs. RHE bei 40°C in 20 gew.-%iger NaCl-Lösung, pH = 3, 100 ml/min N_2 -Spülung. A) KAT-1, B) KAT-2, C) KAT-3 und D) KAT-4. 55
- Abbildung 30: A) Zyklovoltamogramme und B) Tafelauftragungen des Rückscans bei verschiedenen Temperaturen (25, 40 und 60°C) für den Katalysator KAT-2 von 1.3 bis 1.7 V vs. RHE in 20 gew.-%iger NaCl-Lösung, pH = 3, 100 ml/min N_2 -Spülung. . 57
- Abbildung 31: Elektrokatalytische Aktivität aller vier Katalysatoren bei 1.55 V vs. RHE und verschiedenen Temperaturen (25, 40, 60 und 80°C) A) bezogen auf die geometrische Oberfläche und B) bezogen auf den gesamten theoretischen Edelmetallgehalt. 20 gew.-%ige NaCl-Lösung, pH = 3, 100 ml/min N_2 -Spülung. 58
- Abbildung 32: A) elektrokatalytische Aktivität in Abhängigkeit von der Temperatur und B) $\log j$ gegen $1/T$ bei 1.55 V vs. RHE des Katalysators KAT-2. 20 gew.-%ige NaCl-Lösung, pH = 3, 100 ml/min N_2 -Spülung. 58
- Abbildung 33: A) Zyklovoltamogramme und B) Tafelauftragungen des Rückscans bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen im Elektrolyten (0.02, 0.2, 1, 2, 3 und 4 mol/l) für den Katalysator KAT-1 von 1.3 / 1.4 bis 1.9 V vs. RHE bei T = 40°C, pH = 3 und 100 ml/min N_2 -Spülung. 60

- Abbildung 34: A) Elektrokatalytische Aktivität des KAT-1 bei 1.55 V vs. RHE bei verschiedenen NaCl-Konzentration im Elektrolyten (0.02, 0.2, 1, 2, 3 und 4 mol/l) sowie B) $\log j$ gegen $1/T$ bei 1.55 V vs. RHE KAT-1 bei NaCl-Konzentrationen von 0.2, 1 und 2 mol/l. $T = 40^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, 100 ml/min N_2 -Spülung..... 61
- Abbildung 35: Elektrokatalytische Aktivität der Katalysatoren KAT-1, KAT-2 und KAT-4 bei 1.55 V vs. RHE und verschiedenen NaCl-Konzentration im Elektrolyten (0.02, 0.2, 1, 2, 3 und 4 mol/l) A) bezogen auf die geometrische Oberfläche und B) bezogen auf den gesamten theoretischen Edelmetallgehalt. $T = 40^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, 100 ml/min N_2 -Spülung. 61
- Abbildung 36: A) elektrokatalytische Aktivität des KAT-1 in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration im Elektrolyten und B) $\log j$ gegen $1/T$ bei 1.55 V vs. RHE des Katalysators KAT-1. $T = 40^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, 100 ml/min N_2 -Spülung. 62
- Abbildung 37: gemessene Konzentrationen in Vol.-% für A) Stickstoff, B) Chlor, C) Sauerstoff und D) umgerechnete Volumenströme in ml/min für Sauerstoff und Chlor. Gemessen am KAT-4 bei 25°C , $\text{pH} = 3$ und 100 ml/min N_2 für eine Stunde bei 400 mA/cm^2 63
- Abbildung 38: A) Zyklovoltamogramme und B) Tafelauftragungen des Rückscans bei verschiedenen pH-Werten (0, 3, 6, 9 und 12) für den Katalysator KAT-1 von 1.0 bis 2.5 V vs. RHE bei $T = 25^\circ\text{C}$ in 4 molarer NaCl-Lösung und 100 ml/min N_2 -Spülung. 66
- Abbildung 39: A) Zyklovoltamogramme von 1.05 bis 1.75 V vs. NHE und B) Ausschnitt des Diagramms von 1.05 bis 1.55 V vs. NHE bei verschiedenen pH-Werten (0, 3, 6, 9 und 12) für den Katalysator KAT-1 bei $T = 25^\circ\text{C}$ in 4 molarer NaCl-Lösung und 100 ml/min N_2 -Spülung. 68
- Abbildung 40: A) elektrokatalytische Aktivität des KAT-1 in Abhängigkeit des pH-Wertes und B) $\log j$ gegen pH bei 1.37 V vs. NHE des Katalysators KAT-1. 4 molare NaCl-Lösung, $T = 25^\circ\text{C}$ und 100 ml/min N_2 -Spülung. 69
- Abbildung 41: A) Zyklovoltamogramme und B) Tafelauftragungen des Rückscans bei verschiedenen Chlorpartialdrücken (0, 0.2, 0.4 und 0.8 bar) für den Katalysator KAT-2 von 0.8 bis 1.7 V vs. RHE bei $T = 25^\circ\text{C}$ in 4 molarer NaCl-Lösung bei $\text{pH} = 3$ 69

Abbildung 42: A) elektrokatalytische Aktivität des KAT-2 in Abhängigkeit des Chlorpartialdruckes und B) $\log j$ gegen $\log p$ bei 1.55 V vs. RHE des Katalysators KAT-2. 4 molare NaCl-Lösung, T = 25°C, pH = 3. 70

Abbildung 43: SEM-Aufnahmen von Pluronic®F127 templatierten TiO₂-Filmen dotiert mit 10 gew.-% Ru (A), 15 gew.-% Ir (B) und 7.5 gew.-% Ru + 7.5 gew.-% Ir (C) und einem untemplatierten Film dotiert mit 15 gew.-% Ir (D) bei einer Vergrößerung von 100 000 (Reihe 1) inklusive der resultierenden FFT-Bilder. Korrespondierende SEM-Aufnahmen bei einer Vergrößerung von 1000 zeigt Reihe 2, sowie dazugehörige EDX-Linienanalysen (Position vs. Atomverhältnisse von Edelmetall zu Sauerstoff, Reihe 3)..... 75

Abbildung 44: Querschnitts-SEM-Aufnahmen von untemplatierten (A) und Pluronic®F127 templatierten (B) TiO₂-Filmen dotiert mit 15 gew.-% Iridium aufgenommen bei einer Vergrößerung von 40 000 (A) und 100 000 (B). Die Dipgeschwindigkeiten sind 30 (1), 60 (2) und 150 mm/min (3)..... 76

Abbildung 45: TEM-Aufnahmen von Pluronic®F127 templatierten kristallinen TiO₂-Filmen dotiert mit 5 gew.-% Ru, 15 gew.-% Ir und 5 gew.-% Ru + 5 gew.-% Ir (von links nach rechts). Die in der oberen Reihe gezeigten SAED-Bilder wurden aus den TEM-Aufnahmen gewonnen. In der unteren Reihe sind links die HR-TEM-Aufnahmen gezeigt und rechts die daraus generierten FFT-Bilder. 78

Abbildung 46: XRD-Diagramme von Pluronic®F127 templatierten TiO₂-Filmen (a) dotiert mit 15 gew.-% Ir (b), 7.5 gew.-% Ir + 7.5 gew.-% Ru (c) und 15 gew.-% Ru (d) sowie die Lagen der Reflexe von TiO₂ in Rutil- (PDF-Nr. 00-015-0870) sowie Anatas-Struktur (PDF-Nr. 00-021-1272), Ti (PDF-Nr. 00-044-1294), IrO₂ (PDF-Nr. 00-015-0870). und RuO₂ (PDF-Nr. 00-040-1290). Die Diffraktogramme in A wurden an einem Ti-Zylinder (0.196 cm² Oberfläche) und in B an einem Ti-Blech (2.7 cm² Oberfläche) aufgenommen..... 79

Abbildung 47: XPS-Spektren verschiedener Pluronic®F127 templatierten TiO₂-Filme, A) dotiert mit 7.5 gew.-% Ir + 7.5 gew.-% Ru, Ru 3d Region, B) dotiert mit 15 gew.-% Ir, Ir 4f Region und C) dotiert mit 15 gew.-% Ir, Ti 2p Region. 81

- Abbildung 48: Zyklische Voltamogramme von mesoporösen A) Ir, B) Ir + Ru und C) Ru dotierten Pluronic®F127 templatierten TiO₂-Filmen. 40°C, 4 M NaCl-Lösung, pH = 3, 5 mV/s, 3500 U/min, 150 ml/min N₂-Spülung..... 83
- Abbildung 49: Tafel-Auftragungen von mesoporösen A) Ir, B) Ir + Ru und C) Ru dotierten Pluronic®F127 templatierten TiO₂-Filmen. 40°C, 4 M NaCl-Lösung, pH = 3, 5 mV/s, 3500 U/min, 150 ml/min N₂-Spülung..... 84
- Abbildung 50: Elektrokatalytische Aktivität A) als Balkendigramm und B) als Punktdigramm von mesoporösen Ir, Ir + Ru und Ru dotierten Pluronic®F127 templatierten TiO₂-Filmen bei 1.55 V vs. RHE mit verschiedenen Gehalten an Dotierungen. 40°C, 4 M NaCl-Lösung, pH = 3, 5 mV/s, 3500 U/min, 150 ml/min N₂-Spülung. 85
- Abbildung 51: Zyklische Voltamogramme bei unterschiedlichen Schichtdicken von A) untemplatierten und B) Pluronic®F127 templatierten TiO₂-Filmen mit einer Dotierung von 15 gew.-% Ir. 40°C, 4 M NaCl-Lösung, pH = 3, 5 mV/s, 3500 U/min, 150 ml/min N₂-Spülung..... 86
- Abbildung 52: Elektrokatalytische Aktivität A) bei 1.55 V und B) 1.75 V vs. RHE von untemplatierten (schwarz) und Pluronic®F127 templatierten (blau) TiO₂-Filmen mit einer Dotierung von 15 gew.-% Ir. 40°C, 4 M NaCl-Lösung, pH = 3, 5 mV/s, 3500 U/min, 150 ml/min N₂-Spülung..... 88
- Abbildung 53: Diffraktogramm des Katalysators KAT-4 mit allen Lagen, Intensitäten und Gitterebenen (hkl) der bei der Anpassung verwendeten Reflexe..... xi
- Abbildung 54: Diffraktogramme der Katalysatoren KAT-1 (A) und KAT-2 (B) mit einem Substratdurchmessern von 5 mm und die angepassten Reflexe. Misch-Rutil steht in diesem Falle für ein Mischoxid aus Ru, Ir und Ti. xii
- Abbildung 55: Diffraktogramme der Katalysatoren KAT-1 (A) und KAT-2 (B) mit einem Substratdurchmessern von 15 mm und die angepassten Reflexe. Misch-Rutil steht in diesem Falle für ein Mischoxid aus Ru, Ir und Ti. xii
- Abbildung 56: Diffraktogramme und angepasste Reflexe eines Pluronic®F127 templatierten TiO₂-Films ohne Dotierung (A) und mit 15 gew.-% Ir dotiert (B)

gemessen auf einem Ti-Zylinder (Oberfläche: 0.196 cm²). Misch-Rutil steht für ein Mischoxid aus Ir und Ti. xiii

Abbildung 57: Diffraktogramme und angepasste Reflexe eines Pluronic®F127 templatierten TiO₂-Films mit 7.5 gew.-% Ir + 7.5 gew.-% Ru (A) und mit 15 gew.-% Ru dotiert (B) gemessen auf einem Ti-Blech (Oberfläche: 2.7 cm²) sowie (C) ein oxidiertes Ti-Blech zur Ermittlung der Reflexe des Substrates. Misch-Rutil steht für ein Mischoxid aus Ir und Ti. xiii

Abbildung 58: log j gegen 1/T und ermittelte Anstiege m für A) KAT-1, B) KAT-3 und C) KAT-4 in 4 molarer NaCl-Lösung, pH = 3 und 100 ml/min N₂-Spülung. xiv

Abbildung 59: log j gegen log c für A) KAT-2 und B) KAT-4 bei 40°C, pH = 3 und 100 ml/min N₂-Spülung. xiv

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Potential E_0 vs. NHE nach Gl. (2-27) für verschiedene NaCl-Konzentrationen im Elektrolyten bei $T = 40^\circ\text{C}$ und $p_{\text{Cl}_2} = 10^{-2}$ bar.	18
Tabelle 2. Potential E_0 vs. NHE nach Gl. (2-27) für verschiedene Chlorpartialdrücke im Elektrolyten bei $T = 25^\circ\text{C}$ und $C_{\text{NaCl}} = 4$ mol/l.	18
Tabelle 3: Übersicht der vier untersuchten Ru-Ir-Ti-Oxidkatalysatoren.....	36
Tabelle 4: Theoretische Tafel-Anstiege und daraus errechnete Werte b in mV/dec bei $0.2 < \alpha < 0.8$ und $T = 40^\circ\text{C}$ nach dem Ansatz von Oldham und Myland.	44
Tabelle 5: Theoretische Konzentrationsabhängigkeiten nach dem Ansatz von Oldham und Myland.	45
Tabelle 6: Mittlere Rissbreite der Katalysatoren KAT-1 bis KAT-4. Die mittlere Rissbreite wurde aus 40 Messpunkten der SEM-Bilder bestimmt.	46
Tabelle 7: Theoretische Beladungen von Ru und Ir, sowie die Verhältnisse von Ru/Ir aus den berechneten und ermittelten Daten für die Katalysatoren KAT-1 bis KAT-4.	49
Tabelle 8: Theoretische und experimentell ermittelte Gitterkonstanten für die 110-, 101 und 211-Gitterebenen sowie die ermittelte Kristallitgröße B für die Katalysatoren KAT-1 bis KAT-4.	51
Tabelle 9: Tafelanstiege b und Faktor x der vier Katalysatoren bei 40°C in 4 molarer NaCl-Lösung, $\text{pH} = 3$ und 100 ml/min N_2 -Spülung.	56
Tabelle 10: Tafelanstiege b sowie die ermittelten Faktoren x des Katalysators KAT-2 für verschiedene Temperaturen. 4 molare NaCl-Lösung bei $\text{pH} = 3$ und 100 ml/min N_2 -Spülung.	57
Tabelle 11: Ermittelte Anstiege m aus der Temperaturabhängigkeit sowie die daraus bestimmten Aktivierungsenergien E_A für die einzelnen Katalysatoren.	59

Tabelle 12: Tafelanstieg b , Faktor x und Aktivierungsenergie E_A des Katalysators KAT-1 bei 40°C für verschiedene Elektrolytkonzentrationen. pH = 3 und 100 ml/min N ₂ -Spülung.	60
Tabelle 13: Selektivität, Effizienz und Stromausbeute der Chlorevolution bei 400 mA/cm ² am Katalysator KAT-4 bei 25°C, pH = 3 und 100 ml/min N ₂ -Spülung.	65
Tabelle 14: Tafelanstiege b des Katalysators KAT-1 bei 25°C für verschiedene pH-Werte. 4 molare NaCl-Lösung bei pH = 3 und 100 ml/min N ₂ -Spülung.	67
Tabelle 15: Tafelanstiege b und Faktor x des Katalysators KAT-2 bei 25°C für verschiedene Chlorpartialdrücke. 4 molare NaCl-Lösung bei pH = 3.	70
Tabelle 16: Schichtdicke der untemplatierten und Pluronic®F127 templatierten Ti-Ir-O ₂ -Filme (15 gew.-% Ir) in Abhängigkeit von der Dipgeschwindigkeit.	77
Tabelle 17: Schichtdicke und Kr-BET-Oberfläche (absolute Oberfläche) in m ² Film / m ² poliertes Substrat von Pluronic®F127 templatierten TiO ₂ -Filmen dotiert mit 15 gew.-% Iridium	77
Tabelle 18: Tafelanstiege b der Ir, Ir + Ru und Ru dotierten Pluronic®F127 templatierten TiO ₂ -Filme. 4 molare NaCl-Lösung bei pH = 3, T = 40°C und 150 ml/min N ₂ -Spülung.	84

Abkürzungsverzeichnis

BET	Brunauer-Emmett-Teller (Analyseverfahren)
BMS	Bayer Material Science
CE	Gegenelektrode (<i>Counter Electrode</i>)
CIER	Chlorevolutionsreaktion
DFM	Durchflussmesser
DSA	dimensionsstabile Anoden
EDX	energiedispersive Röntgenmikrobereichsanalyse (<i>Energy Dispersive X-ray</i>)
EISA	Selbstorganisation durch Verdampfung (<i>Evaporation Induced Self-Assembly</i>)
EZ	elektrochemische Zelle
FFT	schnelle Fourier-Transformation (<i>Fast Fourier Transform</i>)
HR-TEM	Hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie (<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>)
KAM	Kationenaustauschermembran
MDFS	Massendurchflusssteuerung
MS	Massenspektrometer
MZ	Mischzelle
NIST	National Institute of Standards and Technology
NHE	Normalwasserstoffelektrode (<i>Normal Hydrogen Electrode</i>)
OCP	Gleichgewichtspotential (<i>Open Circuit Potential</i>)

PDF	Pulverbeugungsdatei (<i>powder diffraction file</i>)
PEEK	Polyetheretherketon
PTFF	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
RDE	rotierende Scheibenelektrode (<i>Rotating Disk Electrode</i>)
rds	geschwindigkeitsbestimmender Schritt (<i>rate determining step</i>)
Ref	Referenzelektrode
RHE	reversible Wasserstoffelektrode (<i>Reversible Hydrogen Electrode</i>)
RT	Raumtemperatur
RV	Rückschlagventil
SAED	Feinbereichsbeugung (<i>Selected Area Electron Diffraction</i>)
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
WE	Arbeitselektrode (<i>Working Electrode</i>)
WF	Waschflasche
2WH	2-Wegehahn
3WH	3-Wegehahn
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	Röntgenstrahlbeugung (<i>X-ray Diffraction</i>)

Symbolverzeichnis

a_i		Aktivität eines Teilchens i
a_k		Gitterkonstante für die Komponente k
\ddot{A}_e	[g/A h]	elektrochemisches Äquivalent
b	[mV/dec]	Tafel-Anstieg
c	[mol/L]	Konzentration
C	[nm]	Kristallitgröße
E_A	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie
E	[V]	Spannung, Potential
E_0	[V]	Gleichgewichtspotential
E_{EMK}	[V]	elektromotorische Kraft
E_{KI}	[V]	Klemmenspannung, Zellspannung
E^\ominus	[V]	Standardpotential
F	[C/mol]	Faraday-Konstante ($F = 96485,309 \text{ C/mol}$)
FWHM		Halbwertsbreite der Beugungsreflexe
ΔG	[kJ/mol]	freie Reaktionsenthalpie
i	[A]	elektrischer Strom
j	[A/cm ²]	Stromdichte
j_+	[A/cm ²]	anodische Stromdichte
j_-	[A/cm ²]	kathodische Stromdichte

j_0	[A/cm ²]	Austauschstromdichte
k	[m/s]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_+	[m/s]	anodische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_-	[m/s]	kathodische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
K		Gleichgewichtskonstante
m	[kg]	Masse
M	[g/mol]	molare Masse
n	[mol]	Anzahl der übertragenen Elektronen
p	[Pa]	Partialdruck
Q	[C]	Ladungsmenge
R	[J/(K mol)]	universelle Gaskonstante ($R = 8,314510 \text{ J/(K mol)}$)
R_D	[Ω]	Durchtrittswiderstand
R_M	[Ω]	Widerstand des Messaufbaus
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
V	[l]	Volumen
\dot{V}	[l/s]	Volumenstrom
x		Faktor der abhängig von α ist
x_k		prozentualer Anteil der Komponente k
z		Elementarladung eines Teilchens

α		Symmetriefaktor
η	[V]	Überspannung
η_{ad}	[V]	Adsorptionsüberspannung
η_{D}	[V]	Durchtrittsüberspannung
η_{diff}	[V]	Diffusionsüberspannung
$\eta_{\text{krist.}}$	[V]	Kristallisationsüberspannung
θ	[°]	Phasenwinkel
λ	[m]	Wellenlänge
μ_i	[J/mol]	chemisches Potential eines Teilchens i
μ_i^0	[J/mol]	chemisches Standardpotential eines Teilchens i
μ_i^*	[J/mol]	elektrochemisches Potential eines Teilchens i
ν_i		Reaktionsordnung der Komponente i

1. Einleitung

Die Chlorherstellung mittels des Chlor-Alkali-Prozesses ist eine der wichtigsten praktischen Anwendungen von elektrochemischen Reaktionen im industriellen Maßstab.¹ Bei dieser Reaktion wird Natriumchlorid elektrolysiert, wobei an der Anode Chlorgas und an der Kathode Natriumhydroxid und Wasserstoff entstehen. Ungefähr 55 Mio. t Chlor werden pro Jahr weltweit produziert.² Chlor wird hauptsächlich als Zwischenprodukt bei der Synthese von Polymeren, Desinfektionsmitteln und Pharmaka verwendet.² Da bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse der Energieverbrauch sehr hoch ist, sind neue energieeffiziente Katalysatoren gefragt.

Die industrielle Chlorevolution findet an so genannten „Dimensionsstabilen Anoden“ (DSA), d.h. korrosionsstabilen Elektroden unter elektrochemischen Reaktionsbedingungen, statt.^{3, 4} Für die Chlor-Alkali-Elektrolyse erwiesen sich RuO₂-TiO₂/Ti-Elektrokatalysatoren als besonders geeignet.⁵ Grund dafür ist, dass an diesen Elektroden die eigentlich thermodynamisch bevorzugte Sauerstoffevolution ($E_0 = 1.26\text{V vs. NHE}$) aufgrund der hohen Überspannung an diesen Materialien gegenüber der Chlorevolution ($E_0 = 1.36\text{V vs. NHE}$) unterdrückt wird. Zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit dieser Elektroden wird IrO₂ zugegeben.^{6, 7}

Aus der Literatur sind zahlreiche Untersuchungen zur Chlorevolution (CIER) in elektrochemischen Messzellen mit einer Kammer bekannt.^{6, 8, 9} Durch das gleichzeitige Ablaufen der Anoden- und Kathodenreaktion in einer Zelle kann es zu vielen Störungen während der Chlorevolution kommen. Neben dem Anstieg des pH-Wertes und dem damit verbundenen Vorzug der Sauerstoffevolution können auch Nebenreaktionen wie die Bildung von Hypochlorit aus dem an der Anode gebildeten Chlor mit dem an der Kathode gebildeten Natriumhydroxid ablaufen. In einem weiteren Schritt reagiert das Hypochlorit dann zum Chlorat.^{10, 11} Zur Vermeidung dieser Nebenreaktionen werden daher heutzutage in der Praxis der Anoden- und Kathodenraum durch eine Membran separiert.¹² Dabei geht es um eine Erhöhung der Stromeffizienz. Aber auch bei kinetischen Untersuchungen ist die Separierung wichtig und notwendig, um sicher zu gehen, dass die experimentell ermittelten kinetischen Parameter auch einzig und allein der Chlorentstehung zugeschrieben werden können. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die Eigenentwicklung einer Zwei-Kammerzelle beschrieben.

Weiterhin ist bei elektrochemischen Untersuchungen ein kontinuierlicher und konstanter Stofftransport wichtig. Gerade bei der Erzeugung von Gasen, wie in diesem Falle das Chlor, ist ein vernünftiger Stoffabtransport von der Elektrode notwendig. Durch die Verwendung von rotierenden Scheibenelektroden wird in dieser Arbeit eine stationäre Konzentrationsverteilung gewährleistet. Häufig wurden in der Literatur jedoch vertikale Anodenanordnungen in einem Elektrolyten verwendet.^{13, 14} Bei dieser vertikalen Anodenanordnung kann es jedoch dazu kommen, dass das Chlorgas nicht vollständig von der Elektrode abtransportiert wird, was zu einer Verringerung der katalytischen Oberfläche und damit erhaltenen Stromdichte führt.

Einer der wichtigsten kinetischen Parameter elektrochemischer Reaktionen ist der Tafelanstieg b . Mit Hilfe von diesem können Aussagen über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (rds) des Reaktionsmechanismus getroffen werden. Daher wurde der Tafelanstieg in der Literatur an zahlreichen unterschiedlichen Katalysatormaterialien wie RuO_2 , IrO_2 , $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ oder weiteren Mischoxiden bestehend aus Ti, Ir, Ru, Sn experimentell ermittelt. In den meisten Fällen wurde ein Tafelanstieg um die 30 mV/dec bestimmt.^{9, 14, 15} Jedoch sind auch einige Arbeiten bekannt, in denen ein Tafelanstieg von ca. 40 mV/dec erhalten wurde.^{16, 17} Weiterhin wurden auch Untersuchungen zur Abhängigkeit der CIER vom pH-Wert des Elektrolyten an verschiedenen Katalysatormaterialien durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse und Aussagen dazu sind jedoch sehr widersprüchlich und wurden oft nur in einem pH-Wert-Bereich von null bis drei durchgeführt.^{16, 17} Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Chloridkonzentration im Elektrolyten an unterschiedlichen Katalysatormaterialien wurde fast ausschließlich eine einheitliche Aussage getroffen.^{1, 18-20} Mit steigender Cl^- -Konzentration wurde eine Erhöhung der Stromdichte erhalten. Die daraus resultierende Reaktionsordnung beträgt damit eins. Über die Abhängigkeit vom Chlorpartialdruck und der Temperatur wurde bis jetzt wenig in der Literatur berichtet. Aus der Temperaturabhängigkeit kann die nötige Aktivierungsenergie der Chlorevolutionsreaktion ermittelt werden. Janssen et al.²¹ ermittelten hierfür einen Wert von ca. 28 kJ/mol an einem $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ -Katalysator.

Mittels der oben genannten kinetischen Parameter ist es nun möglich, Rückschlüsse auf den am Katalysator ablaufenden Reaktionsmechanismus und die Kinetik bei der Chlorevolution zu schließen. Die drei meist untersuchten und diskutierten Mechanismen der Chlorevolution sind der Volmer-Tafel-,^{22, 23} Volmer-Heyrowsky-²¹

und Erenburg-Mechanismus.^{24, 25} Beim Volmer-Tafel-Mechanismus adsorbieren als erstes Cl^- -Ionen auf der Katalysatoroberfläche und bilden dann durch eine Kombination der adsorbierten Ionen das bimolekulare Chlor (Cl_2). Im Unterschied dazu reagiert beim Volmer-Heyrowsky-Mechanismus das adsorbierte Cl^- -Ion mit einem Cl^- -Ion aus der Lösung. Beim Erenburg-Mechanismus wird angenommen, dass als erstes die Katalysatoroberfläche mit Hydroxidionen bedeckt ist. Diese modifizierte Oberfläche kann dann mit den Cl^- -Ionen aus der Lösung reagieren. Es wird ein adsorbiertes Cl^- -Ion gebildet, welches dann wieder mit den in der Lösung befindlichen freien Cl^- -Ionen zum Produkt Chlor reagiert.

Die Auftragung des Katalysatorfilms auf das Substrat erfolgt in den meisten Fällen durch Pinseln.^{21, 26, 27} Dadurch werden kompakte Schichten mit „mud-cracked“-Struktur erhalten. Diese Struktur kann durch die Beschichtungstechnik wie Pinseln, Dippen (Tauchen) oder Spinnen (Schleudern) beeinflusst werden.¹³ Die resultierenden katalytischen Schichten besitzen typischerweise Mikroporen, die durch die strukturelle Porosität zwischen den Oxidkristalliten entstehen. Das elektrochemische Verhalten dieser „mud-cracked“ Oxidelektroden wurde von Evdokimov^{28, 29} und Gorodetskii³⁰ theoretisch modelliert und von Panic⁹ experimentell untersucht. Es wurde festgestellt, dass bei hohen Stromdichten die Gasevolution nicht nur an der Elektrodenoberfläche sondern auch in den Poren des Elektrodenkatalysators stattfindet. Weiterhin schlussfolgern sie, dass Poren für einen Chlorabtransport bei hohen Stromdichten notwendig sind, da durch die Ausbildung von Gaskanälen in den Poren der Abtransport noch beschleunigt wird. Bis jetzt wurde in der Literatur noch nicht über die Synthese von CIER-Katalysatoren mit einer kontrollierten und einstellbaren Porenstruktur berichtet. Es erfolgte jedoch schon ein Chlor-Aktivitätsvergleich von rissfreien, aus Nanopartikeln bestehenden, porösen $\text{Ru}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{O}_2$ -Schichten mit einem kommerziellen, aus $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ bestehenden, „mud-cracked“-Katalysator. Dabei erzielten die rissfreien porösen Schichten eine bessere Performance.³¹ Auch für andere elektrochemische Reaktionen sind Synthesen von Katalysatoren mit einer definierten Porenstruktur bekannt. Bei diesen Reaktionen wird die elektrokatalytische Aktivität durch das Einführen der mesoporösen Struktur verbessert und das elektrochemische Überpotential verringert.^{32, 33} Die verbesserte Aktivität wird drei Gründen zugeschrieben, (i) dem Anstieg der elektrochemisch aktiven Oberfläche durch die Mesoporen, (ii) der verbesserten Diffusion des Elektrolyten zur Elektrodenoberfläche und (iii) dem

schnelleren Abtransport des entwickelten Gases von der reaktiven Porenoberfläche durch die verbesserte Porenkonnektivität.

Durch die Zugabe von strukturdirigierenden Materialien während der Synthese können Oxidschichten mit kontrollierter Porengröße und -konnektivität erhalten werden. Mizellen und amphiphile Block-Copolymere sind die meist verwendeten Template zur Erzeugung von mesoporösen Metalloxiden. Typischerweise wird eine Lösung mit mizellenerzeugenden Block-Copolymeren zusammen mit den Metallpräkursoren und einem flüchtigen Lösemittel auf dem Substrat abgeschieden und kalziniert. Unter angemessenen Katalysatorbedingungen verdampft das Lösemittel während der Filmabscheidung. Durch die Selbstorganisation (EISA-Prozess) wandeln sich die verbliebenen Templatmoleküle in mizellare Strukturen um. Die Mizellen bauen zusammen mit dem teilweise hydrolysierten und kondensierten Präkursor eine geordnete Mesophase auf. Durch die anschließende thermische Behandlung werden die Metallrahmen oxidiert und das Porentemplat entfernt. Dies führt zu einer mesoporösen Oxidschicht mit enger Porengrößenverteilung und nanokristallinen Wänden.^{34, 35}

Auf den EISA-Prozess basierende Synthesen wurden in der Literatur für eine Reihe von Metalloxiden³⁶ wie TiO_2 ,³⁷ RuO_2 ³⁸ und IrO_2 ³⁹ beschrieben. Auch über die Synthese von Mischoxiden wie $\text{SrTiO}_3 \cdot \text{MgTa}_2\text{O}_6$ ⁴⁰ wurde berichtet. Es sind jedoch keine Literaturen über die mizellen-templatierte Synthese von Mischoxiden mit geeigneten Zusammensetzungen für die CIER bekannt.

In dieser Arbeit wurde, durch eine Kooperation mit der Nachwuchsgruppe von Dr.-Ing. R. Krähnert, das erste Mal die Synthese von Ru/Ir/Ti-Mischoxidelektroden mit mizellenkontrollierter mesoporöser Struktur beschrieben. Bei der entwickelten Synthese wird der EISA-Prozess unter Verwendung von Metallchloriden und -acetaten als Präkursoren sowie einem kommerziellen Block-Copolymer der Pluronic Familie angewandt. Physikalische und chemische Materialeigenschaften werden mittels BET, SEM, EDX, XRD und XPS untersucht. Außerdem wird die elektrokatalytische Aktivität der synthetisierten mesoporösen Katalysatoren für die CIER eigens getestet. Unter Anwendung der entwickelten Strategie wird die Schichtdicke und Katalysatorzusammensetzung variiert sowie Filme mit und ohne

Poren hergestellt, um den Einfluss dieser Parameter auf die Funktion der Elektrode während der CIER zu untersuchen.

Weiterhin war es im Rahmen eines BMBF-geförderten Verbundprojekts „Effizienzsteigerung bei der Chlorherstellung“ (FKZ: 033R018F) Aufgabe die Reaktionskinetiken der CIER unter definierten idealisierten und realen Bedingungen zu untersuchen und aufzuklären. Dazu wurden in dieser Arbeit Messungen an Standardkatalysatoren ($\text{Ru}_{0.17}\text{Ir}_{0.09}\text{Ti}_{0.74}\text{O}_2$) bei verschiedenen pH-Werten, Cl^- -Konzentrationen, Temperaturen und Chlorpartialdrücken durchgeführt. Mittels der durchgeführten Experimente wurden dann die Reaktionsordnungen in Bezug auf die Cl^- -Konzentration, H^+ -Konzentration und den Chlorpartialdruck im Elektrolyten ermittelt. Weiterhin wurden die Aktivierungsenergie der Chlorevolution und der Tafelanstieg bestimmt. Aus diesen Ergebnissen konnte ein Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz für die Chlorevolutionsreaktion erhalten werden. Mit Hilfe von diesem konnte der rds während der Chlorevolutionsreaktion bestimmt und eine Aussage über den ablaufenden Gesamtmechanismus getroffen werden.

2. Theoretische Grundlagen

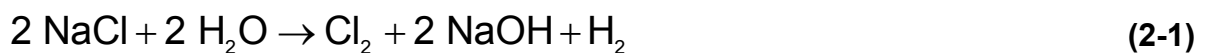
In diesem Abschnitt wird auf die wichtigsten theoretischen Grundlagen eingegangen. Dazu ist das Kapitel in zwei Abschnitte eingeteilt. Kapitel 2.1 befasst sich mit dem wichtigen elektrochemischen Prozess der Chlorherstellung. Wichtige Grundlagen der Elektrochemie werden in Kapitel 2.2 behandelt.

2.1 Chlor-Alkali-Elektrolyse

Die Chlor-Alkali-Elektrolyse ist ein wichtiges Verfahren zu elektrochemischen Produktion der Grundstoffe Chlor und Natronlauge aus einer wässrigen Natriumchloridlösung. Die weltweite Jahresproduktion von Chlor liegt bei ca. 55 Mio. t und einem Energieverbrauch von 150000 GWh. Um 1880 wurde die Elektrolyse wässriger Kalium- und Natriumchloridlösungen als Alternative zur Herstellung von Natriumhydroxid aus Soda (Na_2CO_3) und gelöschtem Kalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) entwickelt. In der heutigen Zeit ist jedoch Chlor das wichtigere Produkt, da es unentbehrlich für die chemische Synthese geworden ist² (vgl. dazu Kapitel 2.1.3). Die einzelnen Verfahren zur Chlorherstellung werden in Kapitel 2.1.1 vorgestellt. Die an den Elektroden ablaufenden Reaktionen sowie mögliche Mechanismen der Chlorevolution werden in den Kapiteln 2.1.1 und 2.1.5 genauer erläutert.

2.1.1 Elektrodenreaktionen

Bei der Elektrolyse von Chlor aus einer wässrigen NaCl-Lösung entstehen neben Chlor noch Natriumhydroxid und Wasserstoff. Es gilt folgende Gesamtreaktion:



An der Anode kann neben der Chlor- (Gl. (2-2)) auch die Sauerstoffentwicklung (Gl. (2-3)) stattfinden. Jedoch ist diese durch die geringe Austauschstromdichte der Sauerstoffelektrode kinetisch gehemmt.



Die Kathodenreaktion ist in (Gl. (2-4)) dargestellt. Die entstandenen Hydroxid-Ionen reagieren dann mit den Natriumionen zu Natriumhydroxid. Die Reduktion von Na^+ -Ionen ist in wässrigen Lösungen thermodynamisch nicht möglich.



Abbildung 1 fasst alle möglichen elektrochemischen Reaktionen sowie ihre Standardpotentiale in einem Potential-Stromdichte-Diagramm zusammen. Welches Potential praktisch erhalten wird, hängt stark vom Material der Anoden und Kathoden ab.

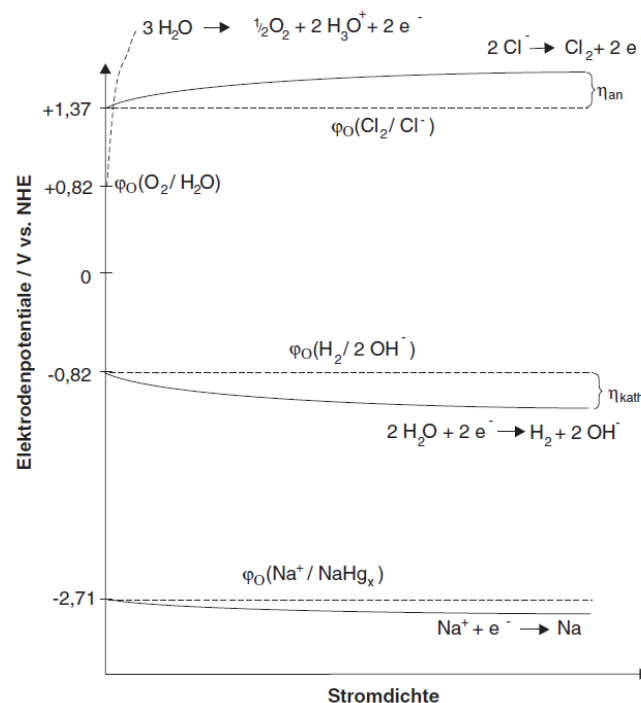
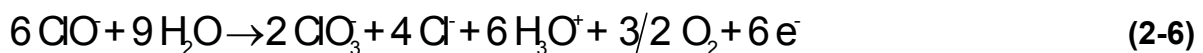


Abbildung 1: Potential-Stromdichte-Diagramm für die Elektrolyse einer wässrigen NaCl-Lösung mit den möglichen elektrochemischen Reaktionen.²

Während der Elektrolyse von NaCl-Lösungen treten außerdem unerwünschte Nebenreaktionen auf, die zur Bildung von Hypochlorit und Chlorat führen (Gl. (2-5) und Gl. (2-6)).¹¹



Durch diese Nebenreaktionen wird die Chlor- und Stromausbeute herabgesetzt. Daher ist es nötig den Anoden- und Kathodenraum voneinander zu trennen. In Kapitel 2.1.2 werden verschiedene Verfahren vorgestellt, die dies realisieren.

2.1.2 Verfahren zur Chlorherstellung aus Natriumchloridlösungen

Für die Herstellung von Chlor aus wässrigen Natriumchloridlösungen wurden in den letzten 150 Jahren folgende drei Verfahren entwickelt: das Amalgam- (Kapitel 2.1.2.1), Diaphragma- (Kapitel 2.1.2.2) und Membranverfahren (Kapitel 2.1.2.3). Beim Amalgamverfahren wird durch die Verwendung von Quecksilber-Kathoden die Bildung von H_2 und OH^- -Ionen verhindert, während bei den anderen Verfahren der Anoden- und Kathodenraum durch einen Separator getrennt werden. Mit diesen drei Verfahren werden 95% des gesamten Chlorbedarfs gewonnen. Der verbleibende Anteil an Chlor wird hauptsächlich mit Hilfe der Salzsäureelektrolyse erzeugt.

2.1.2.1 Amalgamverfahren

Entwickelt wurde das Amalgamverfahren 1892. Das Prinzip ist schematisch in Abbildung 2 gezeigt.

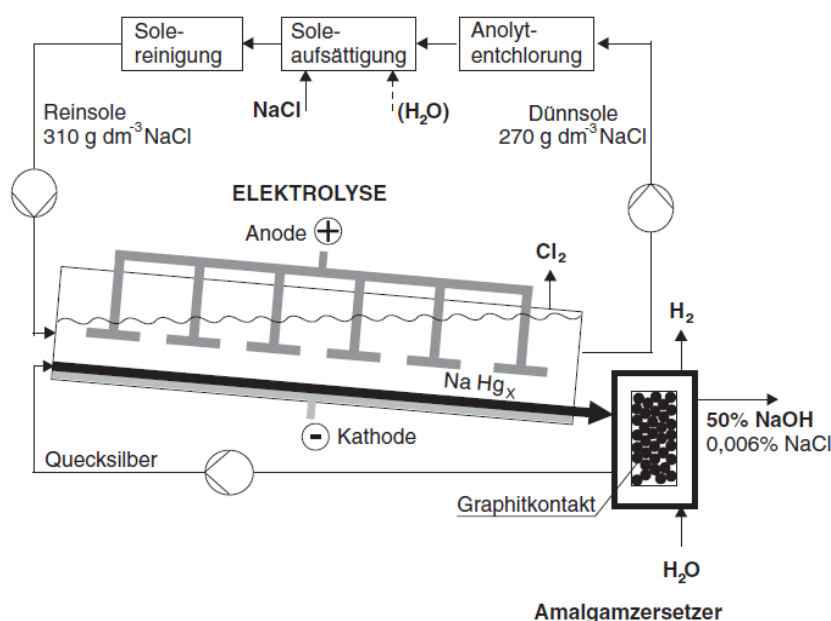
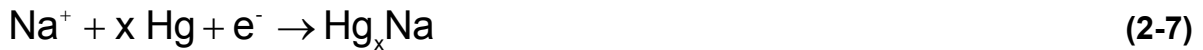


Abbildung 2: Prinzip des Amalgamverfahrens.²

Aufgrund der hohen Überspannung für die H₂-Entwicklung werden beim Amalgamverfahren Quecksilberkathoden verwendet. An diesen findet nun, anstelle der Reaktion in Gl. (2-4) die Bildung von Natriumamalgam statt (Gl. (2-7)), welches außerhalb der Elektrolysezelle mit Wasser zu Natronlauge und Wasserstoff zersetzt wird.

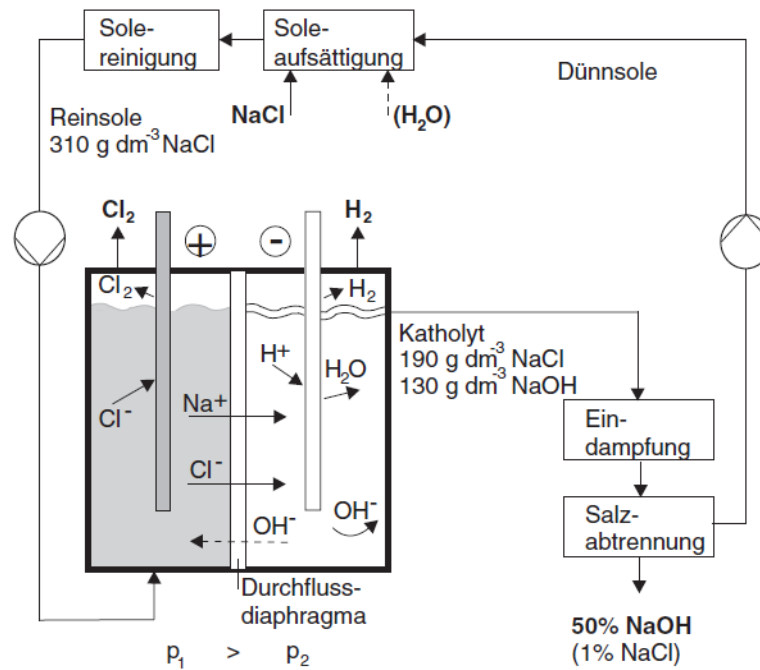


Die Elektrolysezelle besteht aus horizontal angeordneten Zellen. Flüssiges Quecksilber fließt durch die leicht geneigten wannenförmigen Zellen auf dem negativ gepolten Zellenboden. Der Elektrolytkreislauf besteht aus gereinigter NaCl-Lösung, die über das Quecksilber fließt. Die Temperatur der Zelle liegt zwischen 70 und 100°C. Am Zellausgang fließt das Na-Amalgam in den Amalgamzersetzer, in dem durch Zugabe von Wasser Natronlauge und Wasserstoff entstehen.

Als Anoden werden seit etwa 1972 die von Beer entwickelten dimensionsstabilen Anoden (DSA) verwendet.^{3, 4} Diese lösten die zuvor verwendeten korrosionsanfälligen Graphitelektroden ab. Auch das Amalgamverfahren verliert aufgrund der giftigen Eigenschaften des Quecksilbers immer mehr an Bedeutung. Es ist so gut wie vollständig durch das Membranverfahren ersetzt worden.

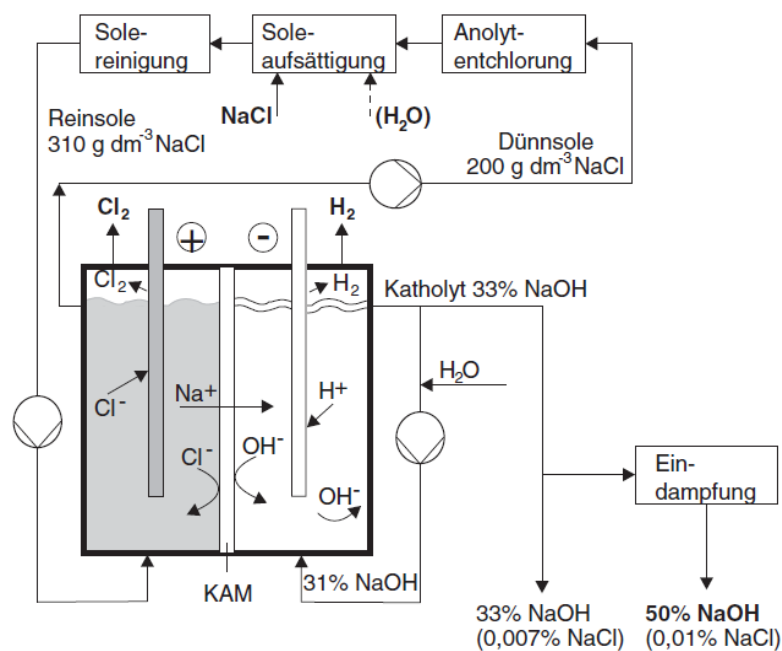
2.1.2.2 Diaphragmaverfahren

Das Diaphragmaverfahren wurde das erste Mal 1890 technisch eingesetzt und ist damit das älteste Verfahren zur Elektrolyse von Chlor. An den Elektroden laufen hauptsächlich die Reaktionen Gl. (2-2) und Gl. (2-4) ab. Mit Hilfe eines Separators wird die Zelle in einen Anoden- und Kathodenraum geteilt. So werden die Bildung von Hypochlorit und Chlorat unterdrückt. Als Separator wird ein Asbestdiaphragma eingesetzt. Wie in Abbildung 3 zu sehen, tritt die NaCl-Lösung im Anodenraum in die Zelle ein und im Kathodenraum wieder aus der Zelle aus. Die aus dem Kathodenraum austretende Lösung ist eine alkalische Mischung aus NaCl und NaOH. Die sogenannte Zelllauge wird anschließend auf 50% NaOH eingedampft und das enthaltene NaCl abgetrennt. Obwohl alternative Materialien für Diaphragmen, anstelle des gesundheitsbedenklichen Asbests getestet sind, hat das Verfahren langfristig jedoch keine Zukunft.

Abbildung 3: Prinzip des Diaphragmaverfahrens.²

2.1.2.3 Membranverfahren

Beim Membranverfahren sind der Anoden- und Kathodenraum durch eine Kationenaustauschermembran (KAM) getrennt, die eine Wanderung der OH⁻-Ionen von der Kathode zur Anode verhindert (siehe Abbildung 4).

Abbildung 4: Prinzip des Membranverfahrens.²

Als Membran werden speziell entwickelte Nafion-Membranen verwendet, die den extremen Bedingungen, wie Chlor und stark alkalischen NaOH-Lösungen, standhalten. Die an der Kathode gewonnene NaOH-Lösung ist im Vergleich zum Diaphragmaverfahren sehr konzentriert und rein. Durch die Einführung der Membrantechnologie sind die Anforderungen an die Reinheit der NaCl-Lösung stark gestiegen, da die Lebensdauer der Membranen in starkem Maße von der Reinheit des Elektrolyten und den Betriebsbedingungen abhängt. Die Belastungen für die Umwelt bei diesem Verfahren sind sehr gering. Die Betriebstemperaturen liegen bei etwa 90°C. Die NaCl-Lösung wird auf der Anodenseite im Kreis geführt. Als Anodenmaterialien werden dimensionsstabile Anoden verwendet und als Kathode poröse Raney-Nickel-Elektroden eingesetzt. Durch die Verwendung von Membran-Elektroden-Einheiten wird der Elektrolytwiderstand im Vergleich zu den anderen Verfahren deutlich gesenkt.

Zudem kann die Zellspannung durch einen Austausch der Zellreaktion an der Kathode gesenkt werden. An der Kathode kann die unerwünschte Bildung von Wasserstoff durch die elektrochemische Reduktion von Sauerstoff aus der Luft ersetzt werden. Die Elektroden werden dann Sauerstoff- oder Luftverzehrkathoden genannt. Dieses Zellkonzept ist im Vergleich zur konventionellen Technik in Abbildung 5 gezeigt.

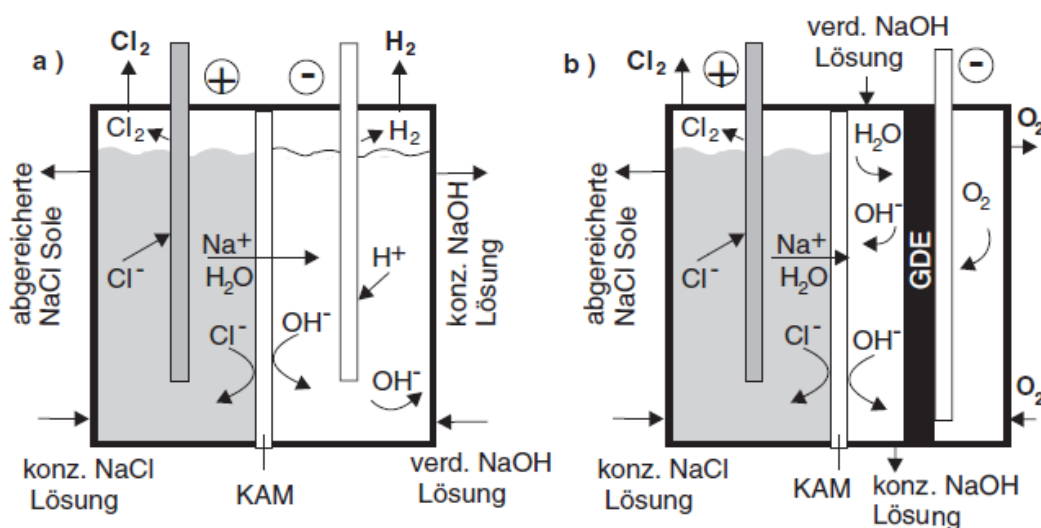
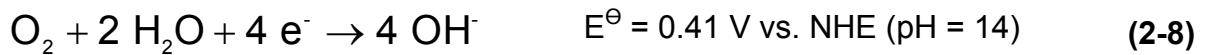


Abbildung 5: Prinzip der Chloralkalielektrolyse nach dem Membranverfahren: a) konventionelle Zelle und b) Zelle mit Sauerstoffverzehrelektrode (Gasdiffusionselektrode, GDE).²

Die Raney-Nickel-Elektrode wird also durch eine Gasdiffusionselektrode, an der Sauerstoff reduziert wird, ersetzt (Gl. (2-8)). Dadurch kann eine Verminderung der Zellspannung um ca. 1 V erreicht werden.



Thermodynamisch betrachtet ist dieses Konzept sehr ansprechend, da der Energieaufwand drastisch gesenkt werden könnte. Jedoch ist die Überspannung für die Sauerstoffentwicklung sehr hoch, was eine Entwicklung entsprechender Elektrokatalysatoren erfordert.

2.1.3 Entwicklung der Anodenmaterialien

Als Anoden bei der Chlorproduktion wurden bis zur Entwicklung der dimensionsstabilen Anoden (DSA) in den 50er Jahren Graphitelektroden verwendet. Diese waren jedoch nicht sehr korrosionsbeständig und besaßen größere Überspannungen. Graphitelektroden wurden daher weitreichend in den 70er Jahren durch die von H. Beer entwickelten dimensionsstabile Anoden abgelöst.^{3, 4} Diese Entwicklung ging einher mit der Entwicklung des Membranverfahrens, da sich dadurch auch die Arbeitsbedingungen an der Anode änderten, wie z.B. die Stromdichte und der pH-Wert des Zulaufs und Ablaufs.

Eine gute Anodenbeschichtung sollte folgende Bedingungen erfüllen: (i) eine geringe Überspannung für die Chlorentwicklung, (ii) gutes Gasablöseverhalten und (iii) eine lange Lebensdauer bei geringen Kosten.

Dimensionsstabile Anoden bestehen aus einem Titgrundkörper, welcher mit einem Oxidgemisch aus Edelmetallen (RuO_2 und IrO_2) bedeckt ist. Sie werden daher auch als Verbundelektroden bezeichnet. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit dieser Elektroden gegen eine Stromumkehr, was zu starken Korrosionen der Elektroden führte, wurde eine Stabilisierung durch die Zugabe von TiO_2 (bis zu 70 mol%) zum Oxidgemisch erreicht.^{41, 42} Die typische Zusammensetzung der DSA ergab sich damit zu $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$.⁴³

Die in der Chlor-Alkali-Elektrolyse verwendeten dimensionsstabilen Anoden bestanden anfangs aus einer Mischung aus Ruthenium- und Titanoxid. In neuester Zeit wird dieser Mischung noch Iridiumoxid beigemischt, um die Stabilität der Anoden

weiter zu erhöhen.⁶ Zahlreiche Untersuchungen zur Stabilität der Katalysatoren haben jedoch ergeben, dass nicht der Verlust an Ru die Hauptursache für den Aktivitätsverlust ist, sondern die Bildung einer TiO_2 -Zwischenschicht zwischen dem Substrat und der Katalysatorschicht.^{6, 13}

Zur Erhöhung der elektrokatalytischen Aktivität und einer damit verbundenen Verringerung des elektrochemischen Überpotentials wurden in den letzten Jahren außerdem Katalysatorsynthesen entwickelt, die zu einer Erhöhung der absoluten Oberfläche des Katalysators beitragen. Besonders erwähnenswert erscheint dabei die Synthese von in-situ hergestellten $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -Nanopartikeln (ca. 3 nm) auf inerten Anatas- TiO_2 -Partikeln (ca. 20 nm).⁴⁴ Mittels dieser Schichten wurde das Überpotential der CIER um 60 mV bei einer Stromdichte von 100 mA/cm^2 im Vergleich zu einem herkömmlich präparierten $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ -Katalysator gesenkt.

2.1.4 Verwendung der Produkte

In der Anfangszeit der Chlor-Alkali-Elektrolyse war die Erzeugung von Natron- bzw. Kalilauge der wichtigste Grund zur Optimierung des Prozesses. Heutzutage hat sich jedoch das Verhältnis gedreht, da chlorhaltige Zwischenprodukte in der chemischen Synthese unentbehrlich geworden sind. Der bei der Elektrolyse entstehende Wasserstoff ist ein unerwünschtes Nebenprodukt, da er kostengünstiger durch die Reformierung von Erdgas hergestellt werden kann. Die Verwendung von Chlor und Natronlauge ist in Abbildung 6 zusammenfassend dargestellt.

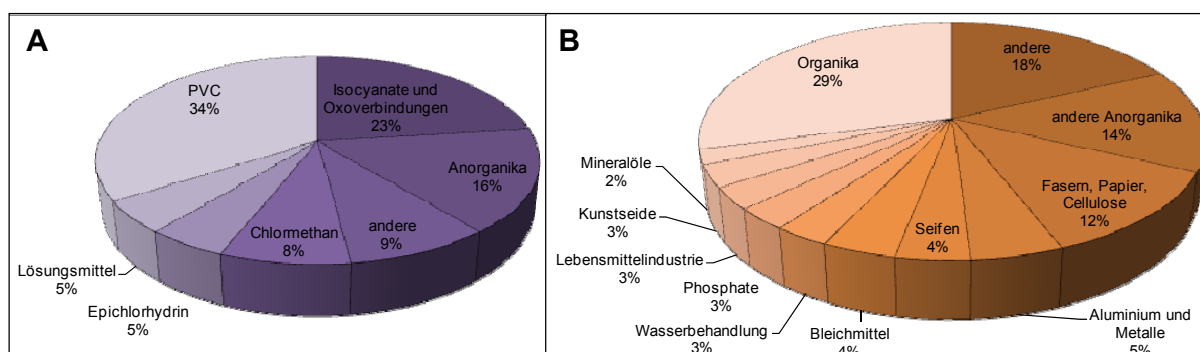


Abbildung 6: Verwendung von A) Chlor und B) Natriumhydroxid in den westeuropäischen Industrienationen.²

Die größte Verwendung findet Chlor bei der Herstellung von Polyvinylchlorid (PVC), Isocyanaten und Oxoverbindungen sowie Anorganika. Isocyanate und

Oxoverbindungen werden in Polstermaterialien, Isolierungen, Schuhen, Automobilteilen etc. angewendet. Anorganika finden z.B. Anwendung als Desinfektionsmittel und in Silizium-Wafern. Der größte Teil der erzeugten Natronlauge wird für Organika, Anorganika, Fasern und Papier verwendet.²

2.1.5 Mechanismen der Chlorentwicklung

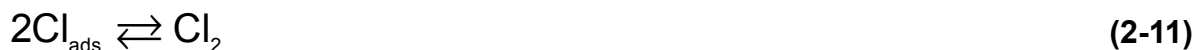
In dieser Arbeit ist die Chlorentstehung an der Anode von größter Bedeutung, daher soll in diesem Kapitel auf einige der möglichen Reaktionsmechanismen bei der Chlorherstellung an der Anode eingegangen werden.

Die Chlorevolution ist eine bekannte einfache Elektrodenreaktion mit einem positiven Standardpotential von 1.36 V vs. NHE (Gl. (2-9)).



Für diese sind in der Literatur zahlreiche Reaktionsmechanismen bekannt.^{18, 45, 46} Die wahrscheinlichsten und meist diskutierten Mechanismen davon sind a) der Volmer-Tafel-, b) der Volmer-Heyrowsky- und c) der Erenburg-Mechanismus:

a) Volmer-Tafel-Mechanismus



b) Volmer-Heyrowsky-Mechanismus



c) Erenburg-Mechanismus



Der erste Schritt (Gl. (2-10) und Gl. (2-12)) der Mechanismen a) und b) ist die Bildung eines adsorbierten Zwischenproduktes an der Elektrodenoberfläche. Dieser Schritt ist eine reine Durchtrittsreaktion und wird auch Volmer-Schritt genannt. Der

zweite Schritt (Gl. (2-11)) des Mechanismus a) ist die Kombination von zwei adsorbierten Chloratomen zu bimolekularem Chlor. Dies ist eine rein chemische Reaktion. Bei Mechanismus b) schließt sich an den Volmer-Schritt die Heyrowsky-Reaktion (Gl. (2-13)) an. Hier reagiert ein, in der Lösung befindliches, Chlorid-Ion mit dem auf der Metalloberfläche adsorbierten Chloratom zu bimolekularem Chlor. Es handelt sich erneut um eine Durchtrittsreaktion, da es dabei zu einer Entladung kommt. Diese Mechanismen sind komplett pH-Wert unabhängig.

Ein weiterer vielversprechender Mechanismus wurde von Erenburg postuliert. Dabei spielt der pH-Wert der Lösung eine große Rolle. Im ersten Schritt (Gl. (2-14)) wird aus dem Wasser entstehendes OH an der Elektrodenoberfläche adsorbiert, welches in einer weiteren Durchtrittsreaktion mit einem Chlorid-Ion zu adsorbierter hypochloriger Säure reagiert (Gl. (2-15)). Anschließend findet eine rein chemische Reaktion (Gl. (2-16)) statt, in der die hypochlorige Säure mit einem Chlorid-Ion der Lösung zu Chlor und Wasser reagiert.

2.2 Elektrochemie

Die Elektrochemie befasst sich weitestgehend mit der Wanderung von Ionen in der Lösung, der Struktur der Phasengrenzflächen und den an den Elektroden ablaufenden Prozessen. Auf die zuletzt genannten Vorgänge soll in diesem Abschnitt kurz eingegangen werden.

2.2.1 Elektrochemische Zellen

Eine elektrochemische Zelle ist ein, mit einem Elektrolyten gefülltes, Gefäß, wobei mindestens zwei Elektroden in den Elektrolyten tauchen. In den Elektroden findet ein Elektronen- und im Elektrolyten ein Ionenfluss statt. An der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt erfolgt ein Übergang von Ionen- zu elektrischer Leitung. Aufgrund ihrer Ladung wird die Elektrode, an der die Reduktion abläuft, als Kathode und die Elektrode, an der die Oxidation abläuft, als Anode bezeichnet.⁴⁷ Der elektrische Strom fließt dabei von der Anode zur Kathode.⁴⁸

Sind die Elektroden stromlos miteinander verbunden, kann zwischen diesen eine Zellspannung gemessen werden. Diese gemessene Zellspannung wird als

elektromotorische Kraft E_{EMK} bezeichnet und ist mit der Reaktionsenthalpie ΔG über die in Gl. (2-17) angegebene Beziehung verknüpft.

$$E_{EMK} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (2-17)$$

Im elektrochemischen Gleichgewicht ist die Spannung zwischen den Elektroden E_{KI} (Klemmspannung) gleich der elektromotorischen Kraft E_{EMK} .

Entsprechend den bekannten Relationen der Thermodynamik läuft eine Reaktion freiwillig ab, wenn $\Delta G < 0$ ist. Dies ist der Fall, wenn $E_{KI} < E_{EMK}$ ist. Dabei handelt es sich um ein galvanisches Element oder eine Batterie, welche chemische in elektrische Energie umwandeln. Im Gegensatz dazu wird bei $E_{KI} > E_{EMK}$ eine chemische Reaktion erzwungen und elektrische in chemische Energie umgewandelt. In diesem Fall wird von einer Elektrolysezelle gesprochen.⁴⁹

Im Batteriebetrieb ist die Anode der Minus- und die Kathode der Pluspol. Bei einer Elektrolysezelle ist es genau umgekehrt. Es fließt somit definitionsgemäß ein positiver Strom $i > 0$, wenn oxidiert wird und ein negativer Strom $i < 0$, wenn eine Reduktion abläuft.⁵⁰

2.2.2 Faraday'sche Gesetze

Die zur Abscheidung eines Elementes nötige Energie wurde als erstes von Faraday untersucht.⁵¹ Seine Untersuchungen führten zu zwei unabhängigen Gesetzen. Das erste Faraday'sche Gesetz sagt, dass die Menge der abgeschiedenen Masse m eines Elementes direkt proportional zur fließenden Ladungsmenge Q und dem Äquivalent \ddot{A}_e ist (Gl. (2-18)).

$$m = Q \cdot \ddot{A}_e = i \cdot t \cdot \frac{M}{z \cdot F} \quad (2-18)$$

Die Ladungsmenge Q entspricht dabei dem pro Zeiteinheit t geflossenen Strom i . Das elektrochemische Äquivalent \ddot{A}_e ergibt sich aus der molaren Masse M der Substanz geteilt durch die Elementarladung z dieser und der Faraday-Konstante F . F gibt die Ladungsmenge an, die für den Umsatz von einem Mol benötigt wird.

Mit dem zweiten Faraday'schen Gesetz wird beschrieben, dass sich, durch gleiche Ladungsmengen aus verschiedenen Elektrolyten abgeschiedene Massen m proportional zu ihren molaren Massen M dividiert durch die Elementarladung z verhalten (Gl. (2-19)).⁴⁹

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1/z_1}{M_2/z_2} \quad (2-19)$$

2.2.3 Nernst-Gleichung

Durch Eintauchen einer inerten Elektrode in einen Elektrolyten bildet sich an der Phasengrenze eine Gleichgewichtsspannung aus, wenn im Elektrolyten Substanzen S enthalten sind, die durch Elektronenabgabe oder –aufnahme ineinander übergehen können. An dieser so bezeichneten Redoxelektrode läuft folgende Reaktion ab:



Die Inertelektrode dient in diesem Fall als Elektrokatalysator und übernimmt die Rolle als Elektronendonator oder –akzeptor. Es findet also ein Austausch von n Elektronen zwischen dem Elektrolyten (L) und der Metallelektrode (Me) statt. Im elektrochemischen Gleichgewicht sind die elektrochemischen Potentiale μ_i^* der beteiligten Phasen i gleich. Daraus ergibt sich die in Gl. (2-21) angegebene Gleichgewichtsbedingung.

$$0 = \mu_{e^-,L}^* - \mu_{e^-,Me}^* \quad (2-21)$$

Das elektrochemische Potential μ_i^* eines geladenen Teilchens setzt sich aus dem chemischen Potential μ_i dieses Teilchens und einem Beitrag seiner Elementarladung z_i , der universellen Gaskonstante R und dem in der Phase i herrschenden Potential E_i zusammen (Gl. (2-22)). Das chemische Potential μ_i eines Teilchens hängt dabei vom Standardpotential μ_i^0 und der Aktivität a_i des Teilchens ab. Für Elektronen im Metall ist die Aktivität a gleich eins. Durch Einsetzen der Gl. (2-22) in Gl. (2-21) wird Gl. (2-23) erhalten. Nach Umstellen dieser Gleichung nach dem Gleichgewichtspotential E_0 und Ersetzen der Aktivität $a_{e^-, Me}$ der Elektronen im Metall durch eins ergibt sich Gl. (2-24).

$$\mu_{e^-,i}^* = \mu_{e^-,i} + z_i \cdot F \cdot E_i = \mu_{e^-,i}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i + z_i \cdot F \cdot E_i \quad (2-22)$$

$$0 = \mu_{e^-,L}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{e^-,L} + z_{e^-,L} \cdot F \cdot E_{e^-,L} - (\mu_{e^-,Me}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{e^-,Me} + z_{e^-,Me} \cdot F \cdot E_{e^-,Me}) \quad (2-23)$$

$$E_0 = E_{e^-,Me} - E_{e^-,L} = \frac{\mu_{e^-,L}^0 - \mu_{e^-,Me}^0}{z \cdot F} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{e^-,L} \quad (2-24)$$

Die Aktivität der Elektronen in Lösung kann im chemischen Gleichgewicht mit dem Massenwirkungsgesetz beschrieben werden (Gl. (2-25)), wobei K die Gleichgewichtskonstante ist. Durch Umstellen dieser Gleichung nach $a_{e^-,L}$ und Ersetzen von $z_{e^-,i}$ mit -1 wird die in Gl. (2-26) angegebene Nernst-Gleichung für Redoxelektroden erhalten. Die Gleichgewichtskonstante K und die Standardpotentiale μ_i^0 sind hierbei im Standardpotential E^\ominus enthalten.

$$K = \frac{a_{ox} \cdot (a_{e^-,L})^n}{a_{red}} \quad (2-25)$$

$$E_0 = E^\ominus + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (2-26)$$

Für die CIER lässt sich mittels dieser Gleichung das Gleichgewichtspotential E_0 in Abhängigkeit von der Konzentration des NaCl-Elektrolyten c_{Cl^-} und des Chlorpartialdrucks p_{Cl_2} berechnen. Unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Faktoren in Gl. (2-9) und Ersetzen der Aktivitäten mit dem Chlorpartialdruck und der Konzentration des NaCl-Elektrolyten ergibt sich Gl. (2-27).⁴⁹

$$E_0 = E^\ominus + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{Cl_2}}{c_{Cl}^2} \quad (2-27)$$

Tabelle 1 und Tabelle 2 fassen beispielhaft die Gleichgewichtspotentiale E_0 für verschiedene NaCl-Konzentrationen und Chlorpartialdrücke im Elektrolyten zusammen. Das Standardpotential E^\ominus beträgt 1.36 V gegen eine NHE. Es gilt bei N_2 -Spülung die Annahme, dass p_{Cl_2} zu Beginn der Messung ungefähr 0.01 bar ist.

Tabelle 1. Potential E_0 vs. NHE nach Gl. (2-27) für verschiedene NaCl-Konzentrationen im Elektrolyten bei $T = 40^\circ C$ und $p_{Cl_2} = 10^{-2}$ bar.

c_{NaCl} [mol/l]	1	2	3	4
E_0 [V]	1.298	1.279	1.268	1.260

Tabelle 2. Potential E_0 vs. NHE nach Gl. (2-27) für verschiedene Chlorpartialdrücke im Elektrolyten bei $T = 25^\circ C$ und $c_{NaCl} = 4$ mol/l.

p_{Cl_2} [bar]	0.01	0.2	0.6	1
E_0 [V]	1.265	1.304	1.318	1.324

2.2.4 Überspannung

Die Überspannung η ist die Abweichung des Elektrodenpotentials bei Stromfluss vom Gleichgewichtspotential E_0 (Gl. (2-28)).

$$\eta = E - E_0 \quad (2-28)$$

Sie setzt sich additiv aus einer Reihe von Überspannungen zusammen. Diese können den einzelnen Teilschritten einer elektrochemischen Reaktion zugeschrieben werden (siehe Abbildung 7).

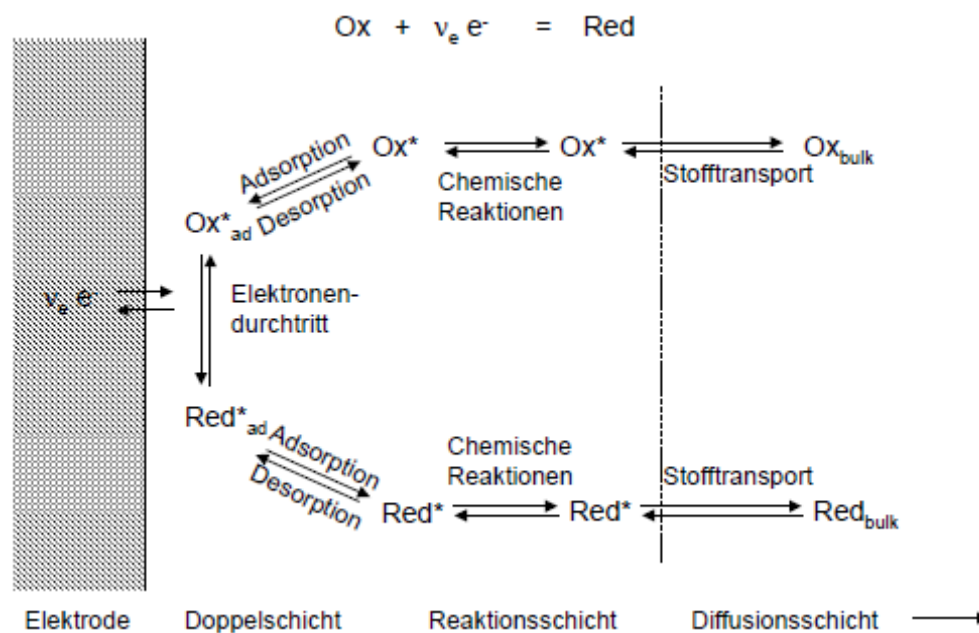


Abbildung 7: Teilschritte einer elektrochemischen Reaktion.⁵²

Die einzelnen Überspannungen sind:

- die Diffusionsüberspannung η_{diff} , die durch einen gehemmten Stofftransport entsteht,
- die Reaktionsüberspannung η_r , welche durch eine vor- oder nachgelagerte chemische Reaktion erhalten wird,
- die Adsorptionsüberspannung η_{ad} ,
- die Durchtrittsüberspannung η_D , erzeugt durch einen gehemmten Ladungsdurchtritt und
- die Kristallisationsüberspannung η_{krist} .

2.2.5 Butler-Volmer- und Tafel-Gleichung

Eine elektrochemische Potentialdifferenz tritt zwischen zwei Phasen auf, wenn elektrisch geladene Teilchen (Ionen, Elektronen) von einer in die andere Phase übergehen. Die Potentialdifferenz dieser Durchtrittsreaktion hängt unmittelbar von den Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Substanzen ab sowie von der Gesamtstromdichte j . Diese setzt sich additiv aus den anodischen j_+ und kathodischen j_- Teilstromdichten zusammen (Gl. (2-29)).

$$j = j_+ + j_- \quad (2-29)$$

Im dynamischen Gleichgewicht kommt diese Reaktion makroskopisch gesehen zum Stillstand. Kinetisch betrachtet laufen die Hin- und Rückreaktion jedoch gleich schnell ab. Die Teilstromdichten der Hin- und Rückreaktion besitzen also den gleichen Betrag. Dieser Betrag wird als Austauschstromdichte j_0 bezeichnet.⁵³

Die anodische j_+ und kathodische Teilstromdichte j_- sind definiert als:

$$j_+ = n \cdot F \cdot k_+ \cdot c_{\text{red}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot F}{R \cdot T} E} \quad (2-30)$$

$$j_- = -n \cdot F \cdot k_- \cdot c_{\text{ox}} \cdot e^{\frac{\alpha \cdot F}{R \cdot T} E} \quad (2-31)$$

Die Konstanten k_+ und k_- sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der anodischen und kathodischen Teilreaktionen und enthalten die Aktivierungsenergie E_A . Der Symmetriefaktor ist α , n die Anzahl der übertragenen Elektronen und E die Potentialdifferenz. Unter Verwendung des Gleichgewichtspotentials E_0 gehen die Teilstromdichten in die Austauschstromdichte j_0 über (Gl. (2-32)).

$$j_0 = j_+ = |j_-| = n \cdot F \cdot k_+ \cdot c_{\text{red}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot F}{R \cdot T} E_0} = n \cdot F \cdot k_- \cdot c_{\text{ox}} \cdot e^{\frac{\alpha \cdot F}{R \cdot T} E_0} \quad (2-32)$$

$$j = j_0 \cdot \left[e^{\frac{(1-\alpha) \cdot F}{R \cdot T} \eta} - e^{-\frac{\alpha \cdot F}{R \cdot T} \eta} \right] \quad (2-33)$$

Durch Ersetzen des Potentials durch das Gleichgewichtspotential sowie die Überspannung wird die in Gl. (2-33) angegebene Beziehung erhalten. Diese Gleichung wird als Butler-Volmer-Gleichung bezeichnet und besitzt nur dann

Gültigkeit, wenn die Konzentrationen c_{ox} und c_{red} unabhängig vom Potential und der Stromdichte sind, d.h. eine reine Durchtrittsüberspannung vorliegt.⁵⁰

Abbildung 8 zeigt das Verhalten der Butler-Volmer-Gleichung in Abhängigkeit vom Symmetriefaktor α .

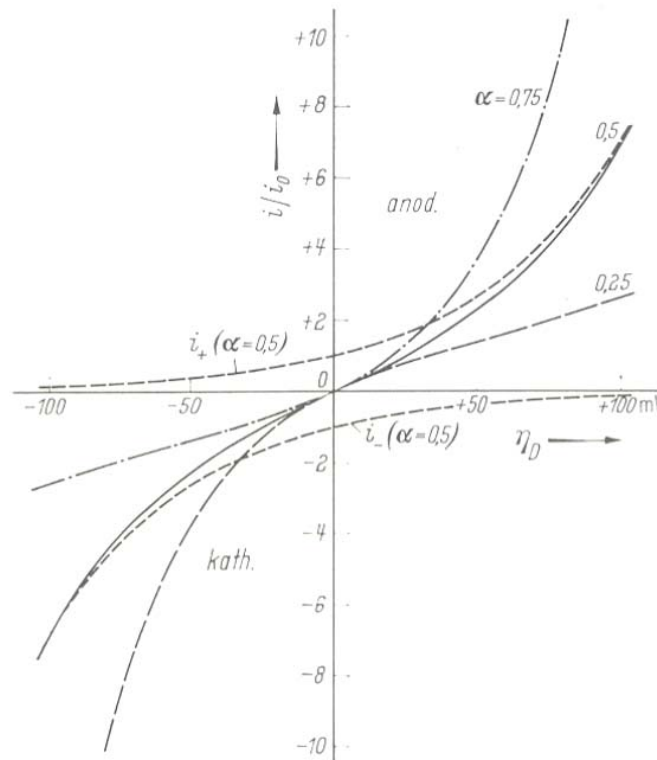


Abbildung 8: Durchtritts-Stromdichte-Spannungskurven für unterschiedliche Symmetriefaktoren α .⁵³

Für große anodische und kathodische Durchtrittsüberspannungen $|\eta_D| \gg R \cdot T / (n \cdot F)$ kann ein Glied der Butler-Volmer-Gleichung vernachlässigt werden. Es besteht dann ein linearer Zusammenhang zwischen der Überspannung η und dem dekadischen Logarithmus der Stromdichte j (siehe Abbildung 9). Dieser lineare Zusammenhang wird als Tafel-Gleichung bezeichnet und kann Gl. (2-34) für eine anodische Reaktion und Gl. (2-35) für eine kathodische Reaktion entnommen werden.

$$\eta = -\frac{R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot F} \cdot \ln j_0 + \frac{R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot F} \cdot \ln j = a + b \cdot \log |j| \quad (2-34)$$

$$\eta = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot F} \cdot \ln j_0 - \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot F} \cdot \ln |j| = a + b \cdot \log |j| \quad (2-35)$$

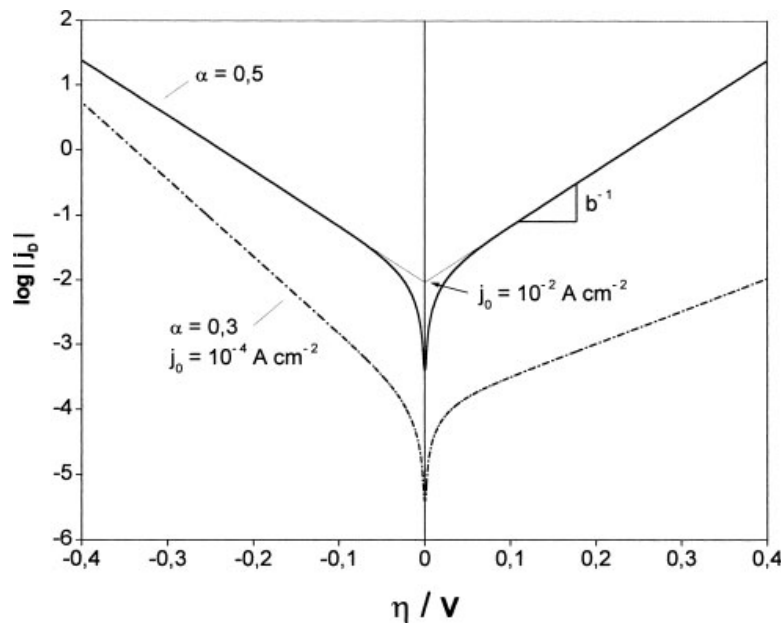


Abbildung 9: Halblogarithmische Auftragung der Stromdichte j gegen die Überspannung η für unterschiedliche Symmetriefaktoren α und Austauschstromdichten j_0 .^{2, 49}

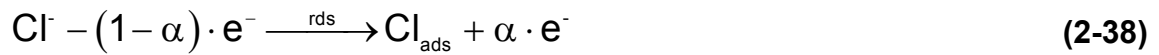
Aus dem Achsenabschnitt a kann die Austauschstromdichte j_0 bestimmt werden, welche von der Aktivierungsenergie E_A , der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und den Konzentrationen c_i der an der Elektrodenreaktion beteiligten Spezies abhängt. Der Anstieg b wird auch als Tafel-Anstieg bezeichnet. Mit Hilfe von diesem kann der Symmetriefaktor α ermittelt werden, welcher die Änderungen der freien Aktivierungsenthalpie ΔG in Abhängigkeit vom angelegten Potential beschreibt.^{2, 49}

Diese Gleichungen gelten jedoch nur für einfache Elementarreaktionen. Die Anzahl der aufeinanderfolgenden Elektrodenreaktionen, sowie die elektrochemische Reaktionsordnung beeinflussen außerdem die Butler-Volmer-Gleichung (siehe Gl. (2-33)). Zur Aufstellung der Butler-Volmer-Gleichung und der daraus folgenden Bestimmung des Tafel-Anstieges sowie der Reaktionsordnungen von gekoppelten Mehrelektronenprozessen müssen daher folgende Regeln (beschrieben von Oldham und Myland) beachtet werden:^{54, 55}

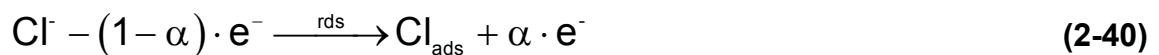
1. Der elektrochemische Reaktionsmechanismus wird als erstes in der normalen Form aufgeschrieben (siehe Gl. (2-36) und Gl. (2-37) am Beispiel des Volmer-Tafel-Mechanismus der Chlorevolution).



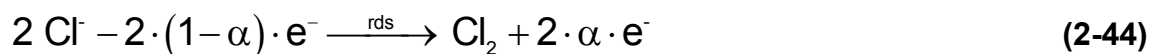
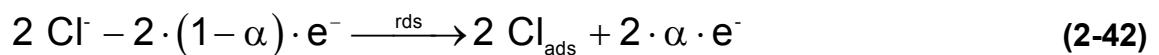
2. Wenn ein elektrochemischer Schritt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (rds) ist, wird dieser in der in Gl. (2-38) angegebenen Form geschrieben. Ist der reine chemische Schritt geschwindigkeitsbestimmend, dann wird Gl. (2-39) verwendet.



3. Alle Schritte vor dem rds werden auf die linke Seite und alle Schritte nach dem rds auf die rechte Seite der Reaktionsgleichung unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten geschrieben (siehe Gl. (2-40) und Gl. (2-41)).



4. Durch Multiplizieren oder Dividieren jeder Gleichung mit einer kleinstmöglichen ganzen Zahl, werden die einzelnen Teilschritte so angepasst, dass nach dem Zusammenfassen der gesamten Teilschritte die Gesamtreaktionsgleichung erhalten wird (siehe Gl. (2-42) bis Gl. (2-44)).



5. Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (Butler-Volmer-Gleichung) kann jetzt mit Hilfe der Gl. (2-44) erhalten werden. Dazu werden die aus den „Elektronenkonzentrationen“ kalkulierten Tafel-Anstiege und die stöchiometrischen Koeffizienten als Reaktionsordnungen verwendet (siehe Gl. (2-45)).

$$j = F \cdot k \cdot \left[c_{\text{Cl}^-}^2 \cdot e^{\frac{2(1-\alpha)F}{R \cdot T} \eta} - c_{\text{Cl}_2} \cdot e^{\frac{2\alpha F}{R \cdot T} \eta} \right] \quad (2-45)$$

3. Experimenteller Teil

Im experimentellen Teil wird sowohl auf den Versuchsaufbau mit allen dazugehörigen Materialien, Geräten und Chemikalien sowie auf die Versuchsdurchführung der elektrochemischen Messungen eingegangen (Kapitel 3.1). Weiterhin werden die experimentellen Parameter der durchgeführten strukturellen Analysen (Kapitel 3.3) und die Synthesen der untersuchten Katalysatoren beschrieben (Kapitel 3.2).

3.1 Elektrochemische Messungen

In diesem Abschnitt wird als erstes auf den Versuchsaufbau bei den elektrochemischen Messungen eingegangen (Kapitel 3.1.1) und anschließend die Versuchsdurchführung diskutiert (Kapitel 3.1.2).

3.1.1 Versuchsaufbau / Materialien und Geräte

Für die elektrochemischen Untersuchungen der Chlorevolution wurde der in Abbildung 10 dargestellte Verfahrensaufbau entwickelt.

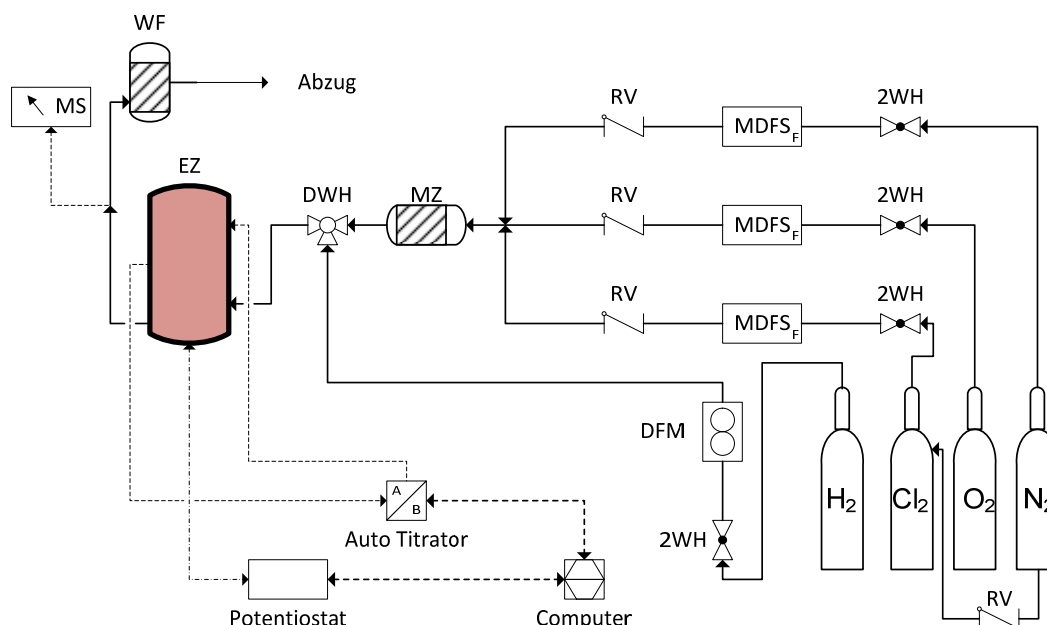


Abbildung 10: Verfahrensflißbild der elektrochemischen Messapparatur.

DFM - Durchflussmesser, EZ – elektrochemische Zelle, MDFS - Massendurchflußsteuerung,
 MZ - Mischzelle, MS – Massenspektrometer, RV- Rückschlagventil, WF – Waschflasche,
 2WH - 2-Wegehahn, 3WH – 3-Wegehahn.

Das Kernstück des Aufbaus ist die elektrochemische Messzelle (EZ), in der die Chlorevolution stattfindet. Diese Messzelle ist weiterhin mit einem Potentiostaten und einem Autotitrator verbunden, welche über einen Computer gesteuert werden können. Die elektrochemische Zelle besitzt zudem einen Gasein- sowie Gasauslass. Über den Gasauslass können mit Hilfe eines dort angeschlossenen Massenspektrometers (MS) Aussagen über die Selektivität und Effizienz der elektrochemisch katalytischen Reaktion getroffen werden. Am Ende des Auslasses befindet sich eine Waschflasche (WF), die mit gesättigter KOH gefüllt ist. Sie dient zur Zersetzung des entstandenen Chlors. Über den Gaseinlass besteht die Möglichkeit Sauerstoff (O_2), Stickstoff (N_2), Chlor (Cl_2) sowie Mischungen dieser Gase in die elektrochemische Zelle zu leiten. Außerdem kann die Zelle auch mit Wasserstoff begast werden. Über Massendurchflusssteuerungen (MDFS, Fa. Bronkhorst Mättig GmbH) oder Durchflussmesser (DFM, Fa. Swagelok) kann der Gasfluss eingestellt und gesteuert werden.

3.1.1.1 Beschreibung der elektrochemischen Messzelle

Als elektrochemische Messzellen wurden doppelwandige Ein-Kammer- (im Falle der porösen Materialien, siehe Kapitel 4.4) oder Zwei-Kammerzellen (im Falle der Ru-Ir-Ti-Mischoxide, siehe Kapitel 4.1) verwendet. Mit Hilfe eines Haake Fisons F3 oder MGW Lauda M3 Thermostaten konnte die Messzelle temperiert werden. Schematische Darstellungen und Bilder der verwendeten Zellen sind in Abbildung 11 und Abbildung 12 gezeigt. Die Nummerierungen in den Abbildungen sind auch im Text an den erforderlichen Stellen angegeben.

Beide Zellen sind, wie in Abbildung 11 B und Abbildung 12 B gezeigt, aus Glas gebaut und doppelwandig. Weiterhin besitzen beide Zellen eine Flansch-Öffnung mit einem Durchmesser von 25 mm für die Arbeitselektrode (WE, 3). Über einen seitlich eingebauten NS14-Schliff kann eine Haber-Luggin-Kapillare direkt unter die Arbeitselektrode geführt werden. Diese Kapillare reduziert den Abstand der Referenzelektrode (REF, 1) zur Arbeitselektrode.

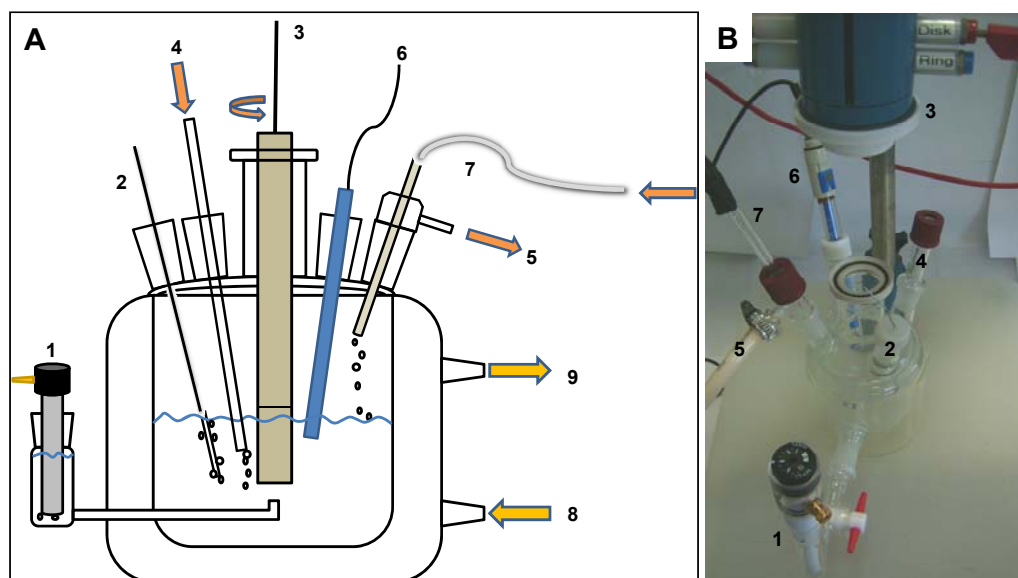


Abbildung 11: A) Schematische und B) verwendete elektrochemische Ein-Kammerzelle.

1 - Referenzelektrode, 2 - Gegenelektrode, 3 - Arbeitselektrode, 4 - Gaseinlass, 5 - Gasauslass,
6 - pH-Elektrode, 7 - Dosierpipette des Autotitrators, 8 - Kühlwassereinlass,
9 - Kühlwasserauslass.

Die Ein-Kammerzelle (siehe Abbildung 11) besitzt weiterhin vier Öffnungen (NS14), von denen eine Öffnung für die Gegenelektrode (CE, 2) und eine als Gaseinlass (4) verwendet werden. Außerdem werden die pH-Elektrode (6) sowie die Dosierpipette des Autotitrators (7) über die verbliebenen zwei Öffnungen mit der Zelle verbunden.

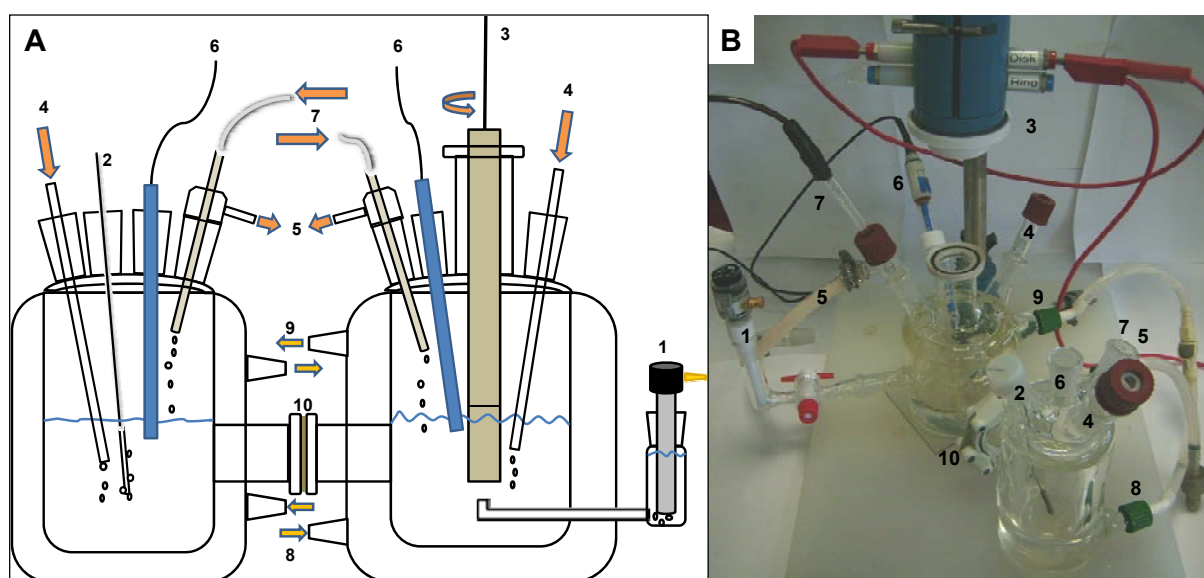


Abbildung 12: A) Schematische und B) verwendete elektrochemische Zwei-Kammerzelle.

1 - Referenzelektrode, 2 - Gegenelektrode, 3 - Arbeitselektrode, 4 - Gaseinlass, 5 - Gasauslass,
6 - pH-Elektrode, 7 - Dosierpipette des Autotitrators, 8 - Kühlwassereinlass,
9 - Kühlwasserauslass, 10 - Nafion-Membran.

Bei der Zwei-Kammerzelle (siehe Abbildung 12) wird eine Separation der Arbeits- von der Gegenelektrode vorgenommen. Über zwei Flanschöffnungen mit einem Durchmesser von 40 mm, zwischen denen sich die Nafion-Membran befindet, sind die Kammer der Arbeitselektrode und Gegenelektrode miteinander verbunden. An der Kammer der Arbeitselektrode befinden sich weiterhin drei Öffnungen (NS14), für den Gaseinlass, den Gasauslass mit Dosierpipette des Autotitrators, und die pH-Elektrode. An der Kammer der Gegenelektrode befinden sich vier NS14-Öffnungen für den Gaseinlass, den Gasauslass mit Pipette des Autotitrators sowie die Gegen- und pH-Elektrode.

3.1.1.2 Elektroden

Als Gegenelektrode wurde ein Platinnetz, welches mit einem Platindraht durch Punktschweißen kontaktiert wurde, verwendet. Das Platinnetz ist 25 x 25 mm groß, besitzt eine Metallreinheit von 99,9% und wurde von der Fa. Alfa Aesar GmbH & Co. KG bezogen. Das Netz ist aus Platindrähten mit einem Durchmesser von 0.0762 mm gewoben und besitzt 100 Maschen. Das obere Ende des Platindrahtes wird durch ein Septum geführt. Das Septum dient als Halterung für den Draht und sorgt gleichzeitig für einen luftdichten Verschluss der Kammer.

Als Referenzelektrode kam eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) HydroFlex der Fa. Gaskatel GmbH zum Einsatz. Diese ist in Abbildung 13 A dargestellt. Sie ist 12 cm lang und besteht aus einem PTFE-Rohr (2), mit einem Durchmesser von 8 mm, und einem Kopf (3). Am Kopf der Elektrode befindet sich ein Steckmodul, welches Wasserstoff erzeugt, der durch einen Kanal zur Pt-Elektrode am unteren Ende des PTFE-Rohres gelangt. Der Vorteil der Hydroflex ist die Möglichkeit diese in vielen verschiedenen Elektrolyten (sowohl Säuren als auch Basen) anzuwenden. Außerdem kann sie bei Temperaturen bis zu 210°C und Drücken von bis zu 10 bar eingesetzt werden. Nachteilig ist jedoch, dass sie in einem pH-Bereich von 5 bis 9 nicht eingesetzt werden kann. Daher wurde zur Untersuchung der pH-Abhängigkeit eine Ag/AgCl-Elektrode der Fa. Pine Research Instruments verwendet (siehe Abbildung 13 B). Sie besteht aus einem Silberdraht, der mit Silberchlorid überzogen ist und in eine 4 molare KCl-Lösung taucht (Abbildung 13-5), die einen kleinen Vorrat an festem AgCl enthält. Über ein Diaphragma (Abbildung 13-6) ist die KCl-Lösung mit der zu untersuchenden Probenlösung in Verbindung. Die Elektrode kann bis 80°C

verwendet werden. Das Potential der Ag/AgCl-Referenzelektrode ist temperaturabhängig und beträgt bei 25°C 207 mV gegen NHE.

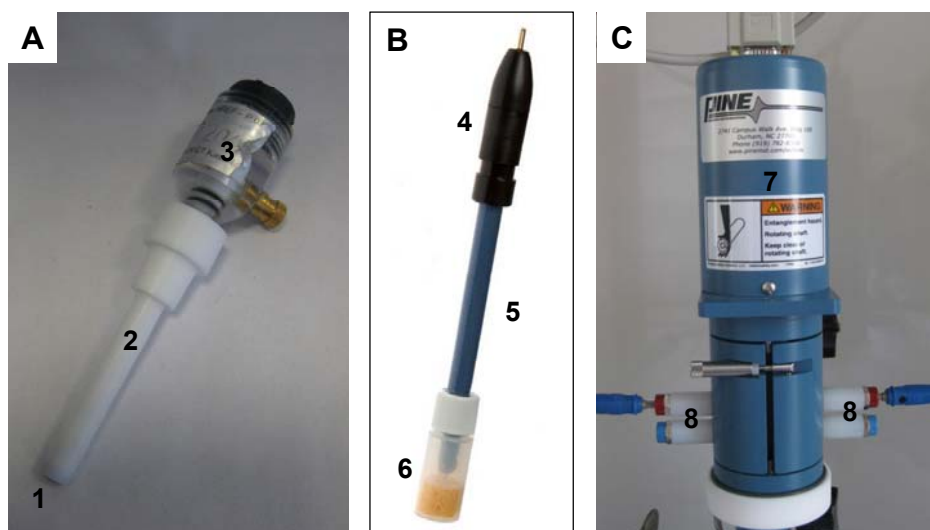


Abbildung 13: A) Wasserstoffreferenzelektrode, B) Ag/AgCl-Referenzelektrode und C) Rotator. 1 - Pt-Netz, 2 - PTFE-Körper, 3- Kopf mit Wasserstoffsteckmodul, 4 – Entlüftung, 5 – Silberdraht sowie KCl-Lösung, 6 - Diaphragma, 7 - Motor der RDE, 8 – Kohlenstoffschleifkontakte.

Als Arbeitselektroden wurden rotierende Scheibenelektroden (RDE) verwendet. Diese werden an einem Rotator mit Geschwindigkeitskontrolle der Fa. Pine Research Instruments (siehe Abbildung 13 C) befestigt. Um den Rotator resistenter gegen das bei der Reaktion entstehende oder eingesetzte Chlorgas zu machen, wurden Keramiklager verwendet. Weiterhin ist zwischen den Kugellagern ein Wellendichtring (Simmerring) aus Viton eingesetzt worden.

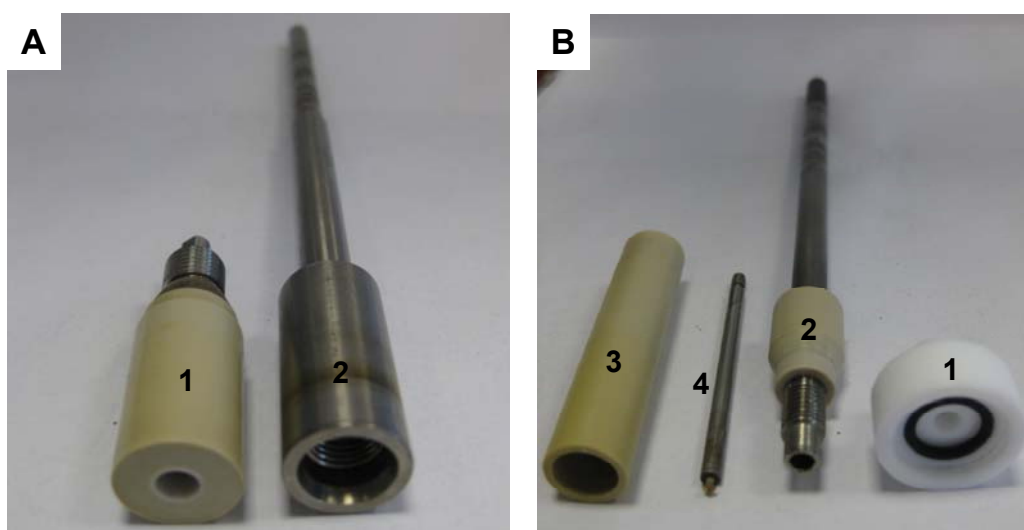


Abbildung 14: Elektrodenschäfte und -halter für A) 5 mm Proben und B) 15 mm Proben. 1 – RDE Tip, 2 – Titanschaft, 3 – Verbindungsstück Schaft-Tip, 4 – Goldkontakt.

Bei den Reaktionen wurden selbstgefertigte Schäfte aus Titan (siehe Abbildung 14, 2) verwendet. An diesen können dann Elektrodenhalter (RDE-Tip, 1) mit einem Durchmesser von 5 und 15 mm befestigt werden. Der RDE-Tip für die 5 mm Proben ist ein kommerziell erworbener Hochtemperaturhalter aus PEEK (Polyetheretherketon) der Fa. Pine Research Instruments. Der Halter für die 15 mm Proben wurde selbst angefertigt und besteht aus Teflon oder PEEK.

Die Kontaktierung der 15 mm Katalysatoren erfolgte auf zwei verschiedene Arten. Die einfachste Kontaktierung bestand aus einem gefederten Goldkontakt (siehe Abbildung 14 B, 4). Der Nachteil dieser Kontaktierung ist ein sehr hoher Widerstand des Messaufbaus. Daher wurde eine zweite Methode der Kontaktierung entwickelt. Dazu wurde ein Lötkontakt auf der Rückseite des Katalysators hergestellt. Dieser Prozess sowie die dafür verwendete Zelle ist in Abbildung 15 dargestellt.

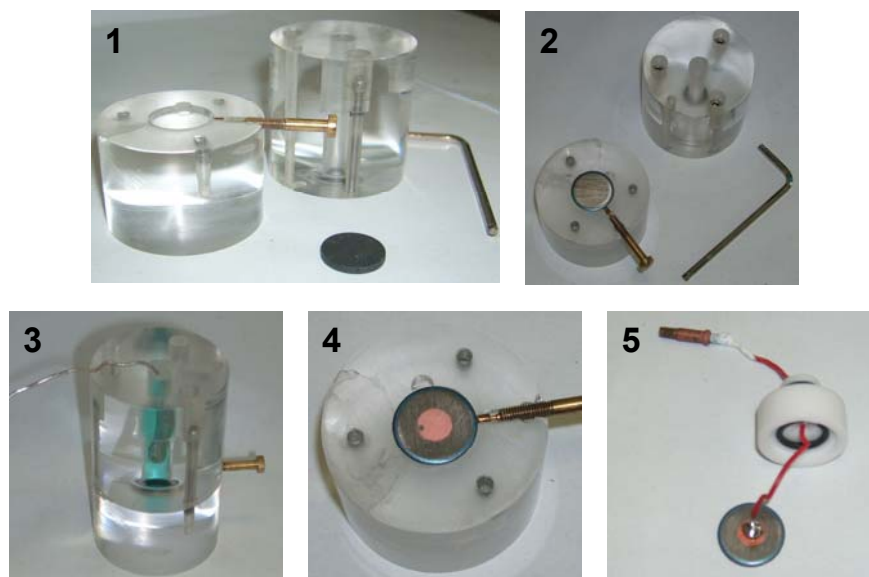


Abbildung 15: Herstellung eines Lötkontaktes auf der Rückseite der Katalysatorproben.

1 - verwendete Zelle, 2 - Zelle mit kontaktierter Probe, 3 - Zelle gefüllt mit CuSO_4 -Lösung, 4 - Probe mit abgeschiedener Kupferschicht, 5 - fertig gelötete Verbindung.

Die Probe wurde mit der Rückseite nach oben in die Zelle eingelegt, verschlossen und über einen seitlichen Goldstift kontaktiert (Abbildung 15-1 und 2). Anschließend wurde 0.5 molare Kupfersulfatlösung in die Zelle gefüllt und bei einem angelegten Strom von 10 mA für 2 Minuten Kupfer abgeschieden (Abbildung 15-3 und 4). Danach wurde ein 0.42 mm dicker Kupferdraht angelötet, der auf der anderen Seite

an einem Metallstift befestigt ist (Abbildung 15-5). Dieser konnte dann in den Titanschiff geschraubt werden.

3.1.1.3 Potentiostat

Zur Aufnahme von galvanostatischen, zykelvoltammetrischen und Impedanzmessungen diente ein Gamry Reference 3000 Potentiostat (siehe Abbildung 16 A) der Fa. C3 Prozess- und Analysetechnik. Die Steuerung des Potentiostaten sowie die Messdatenerfassung und –aufzeichnung erfolgte mit Hilfe der Software Gamry Instruments Framework 5.6.

3.1.1.4 Autotitrator

Mit Hilfe des Autotitrators TitroLine alpha (siehe Abbildung 16 B) der Fa. SCHOTT AG konnte der pH-Wert während der Messungen in der Arbeits- und Gegenelektrodenkammer konstant gehalten werden. Zum Messen des pH-Wertes wurde eine pH Blue Line 11 Elektrode (5) der Fa. SCHOTT Instruments eingesetzt. Über eine integrierte Dosierpumpe (3) wurde Salzsäure- oder Natriumhydroxidlösung mit geeigneter Konzentration in die Zelle gepumpt. Über die Software TitrSoft 2.6 ließ sich der Titrator steuern und die Messdaten erfassen.

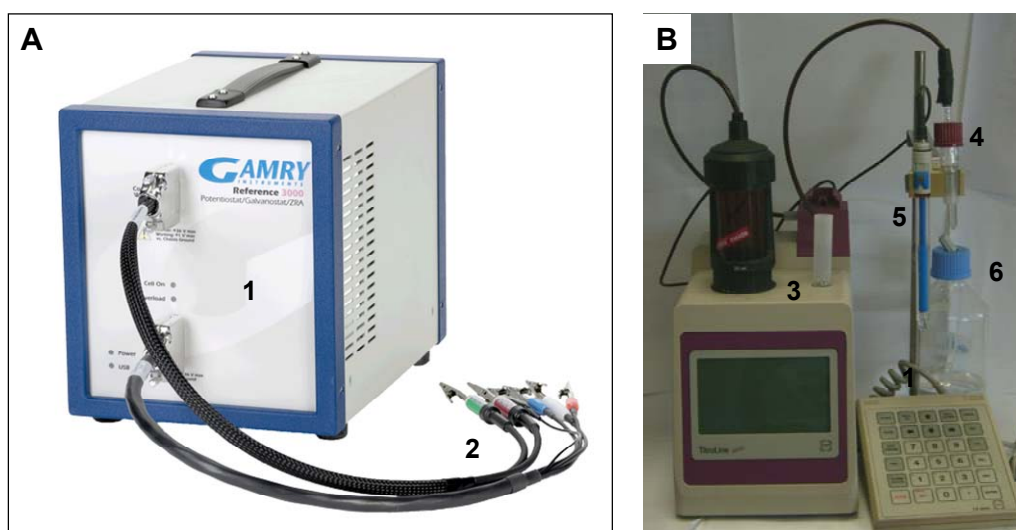


Abbildung 16: A) Potentiostat⁵⁶ und B) Autotitrator.

1 – Potentiostat, 2 – Kabel, 3 – Dosierpumpe, 4 – Dosierpipette, 5 – pH-Elektrode,
6 - Vorratsgefäß.

3.1.1.5 Massenspektrometer

Zur Bestimmung der entstanden Chlor- und Sauerstoffmenge wurde am Gasauslass ein Massenspektrometer der Fa. Pfeiffer Vacuum angeschlossen. In dieses Spektrometer ist das Gasanalysensystem OmniStar GSD 301 C integriert. Das komplette Massenspektrometer ist in Abbildung 17 dargestellt. Eine Quarzkapillare mit einem Innen- und Außendurchmesser von 150 und 220 μm wurde mit dem Gasausgang der elektrochemischen Zelle verbunden. Das Massenspektrometer wurde vor Verwendung mit Hilfe von voreingestellten Volumenströmen für Stickstoff (100 ml/min), Sauerstoff und Chlor (je 50 ml/min) kalibriert.



Abbildung 17: Massenspektrometer.

3.1.1.6 Chemikalien

Als Elektrolyt wurde 1 bis 4 molare Natriumchloridlösung verwendet. Zur Herstellung der Natriumchloridlösung wurde 99.5% reines Natriumchlorid der Fa. ChemPur (Artikelnr. 007010) verwendet. Zur Titration und Einstellung des pH-Wertes der Elektrolytlösung wurden je nach Bedarf 0.1 bis 3 molare Salzsäurelösung, hergestellt aus 37%iger HCl (VWR, Artikelnr. 20252.335DB), und 0.1 molare Natriumhydroxidlösung, hergestellt aus NaOH (>99%, Roth, Artikelnr. 6771.2), verwendet. Zur Untersuchung des Einflusses des Chlorpartialdrucks auf die Chlorevolution wurde in die Messzelle Chlor N28 (≥ 99.8 Vol.-%, Fa. Air Liquide Deutschland GmbH) geleitet.

3.1.2 Versuchsdurchführung bei den elektrochemischen Messungen

Standardmäßig wurden alle Messungen in 20 gew.-%iger Natriumchloridlösung ($c = 3.89 \text{ mol/l}$) mit einem pH-Wert von drei durchgeführt. Vor Beginn einer jeden Messung wurde der Elektrolyt ca. 30 Minuten mit Stickstoff gespült ($\dot{V} = 100 \text{ ml/min}$ für die Standardkatalysatoren und $\dot{V} = 150 \text{ ml/min}$ bei den mesoporösen Filmen) und anschließend die Zelle während der gesamten Messung mit Stickstoff mit demselben Volumenstrom begast. 5 mm Proben wurden bei 3500 U/min und 15 mm Proben bei 2000 U/min rotiert, um einen hinreichend schnellen Abtransport des entstehenden Chlors von der Elektrodenoberfläche zu realisieren.

Das Messprotokoll für die Ru-Ir-Ti-Standardkatalysatoren setzte sich aus folgenden Schritten zusammen: Galvanostatisches Einfahren des Katalysators (Kapitel 3.1.2.2), anschließend zykelvoltammetrische Messungen (Kapitel 3.1.2.3) sowie die Bestimmung der Impedanz durch eine Widerstandsmessung der Zelle vor, zwischen und nach jedem Schritt (Kapitel 3.1.2.1). Bei den porösen Materialien wurde nur eine zykelvoltammetrische Messung durchgeführt mit einer Impedanzmessung zuvor und danach.

3.1.2.1 Impedanzmessungen

Zur Gesamtüberspannung eines elektrochemischen Prozesses tragen alle Teilschritte wie Stofftransport, Elektronendurchtritt (R_D), chemische Teilschritte sowie Adsorptionsschritte bei. Zusätzlich beeinflussen aber auch die Widerstände des Messaufbaus (R_M) wie der Elektrolyt-, Leitungs- und Kontaktwiderstand das gemessene Potential im Gleichstromkreis. Liegt ein Wechselstrom an, so muss zwischen ohmschen Widerständen und Wechselstromwiderständen unterschieden werden. Nur R_M und R_D sind frequenzunabhängig.⁴⁹ Daher ist es möglich mittels Impedanzmessungen R_M zu ermitteln und das gemessene Potential mit diesem Wert zu korrigieren.

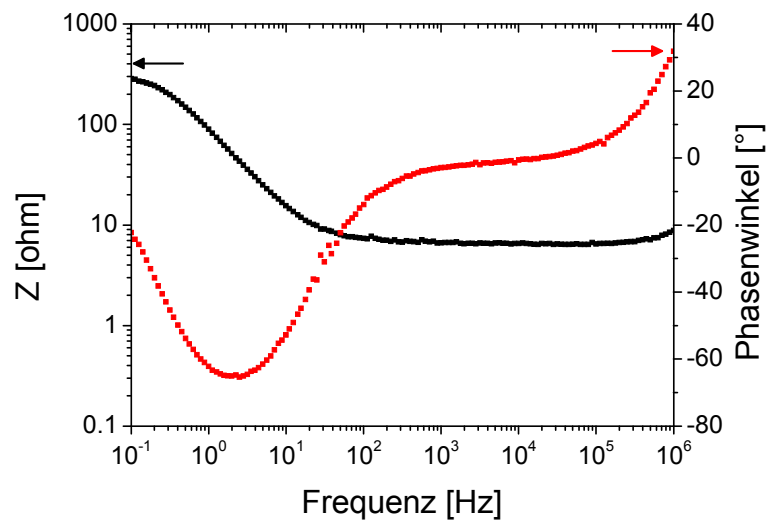


Abbildung 18: Impedanzmessung am Katalysator KAT-1.

Exp. Bedingungen: 20 gew.-%ige NaCl-Lösung, 40°C, 3500 U/min, pH = 3 und 100 ml/min N₂.

Zur Bestimmung des Widerstandes R_M wurden Impedanzmessungen bei einem Potential von 1.4 V vs. RHE aufgenommen. Dabei wurde die Frequenz zwischen 0.1 bis 10⁶ Hz variiert. Eine Beispielmessung zeigt Abbildung 18. Mit Hilfe der Software Gamry Echem Analyst Version 5.58 wurde das in Abbildung 19 gezeigte Ersatzschaltbild an den Kurvenverlauf angepasst. Dazu wurde die im Programm vorgegebene „Simplex Method“ verwendet. In diesem Beispiel beträgt $R_M = 6.65 \Omega$.

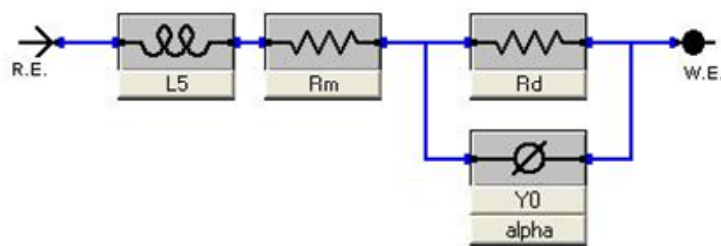


Abbildung 19: Ersatzschaltbild mit Induktion und konstantem Phasenelement.

3.1.2.2 Galvanostatische Messungen

Bei dieser stationären Messmethode wird ein über die Zeit konstanter Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode angelegt. Das sich einstellende Potential der Arbeitselektrode gegenüber dem Potential der Referenzelektrode wird als Spannung gemessen. Bei allen Versuchen wurde eine Stromdichte von 200 mA/cm² für 30 Minuten angelegt, um den Katalysator einzufahren, wie beispielhaft in Abbildung 20 A gezeigt.

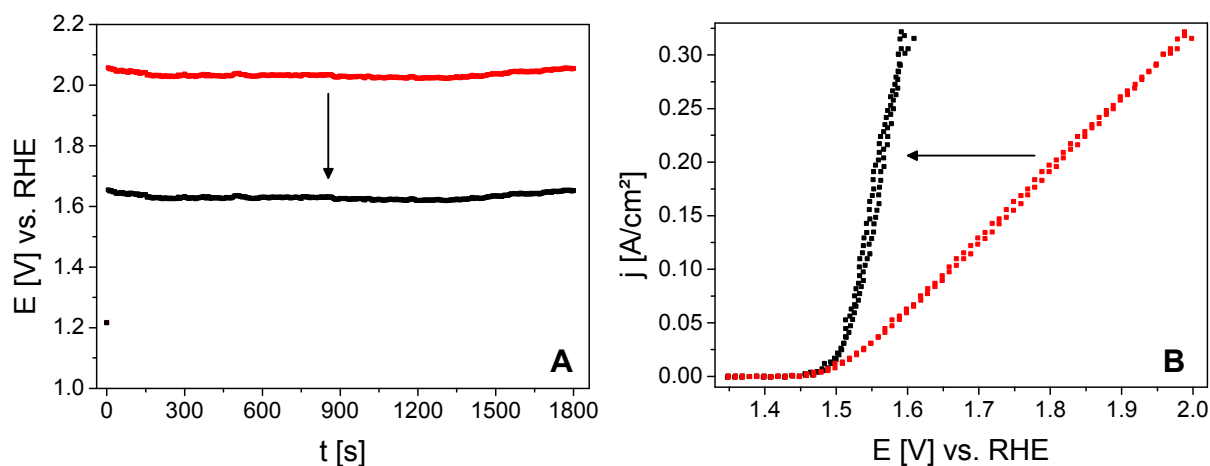


Abbildung 20 A) Galvanostatische Messung bei 200 mA/cm^2 und B) Zyklovoltammetrie am Katalysator KAT-1 vor (rot) und nach (schwarz) Widerstandskorrektur.

Exp. Bedingungen: 20 gew.-%ige NaCl-Lösung, 40°C , 3500 U/min , $\text{pH} = 3$ und 100 ml/min N_2 .

3.1.2.3 Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammetrie, welche auch Dreiecksspannungsmethode genannt wird, ist eine potentialkontrollierte elektrochemische Messmethode. Mit ihrer Hilfe können thermodynamische und kinetische Informationen von an der Elektrode stattfindenden Elektronentransferprozessen gewonnen werden.⁵⁷ Das Potential der Arbeitselektrode wird dabei zyklisch zwischen zwei definierten Potentialen, den Umkehrpotentialen, variiert. Aus dieser dreieckförmigen Potentialvorgabe an der Arbeitselektrode und dem gemessenen Strom resultiert ein Strom-Potential-Diagramm oder auch Stromdichte-Potential-Diagramm.

In den durchgeführten Versuchen wurde die Geschwindigkeit der Potentialänderung auf 5 (bei den mesoporösen Filmen) oder 20 mV/s (bei den Standardkatalysatoren) eingestellt. Die Umkehrpotentiale lagen bei 0.9 V und 2.0 V vs. RHE . Es wurden fünf Zyklen aufgenommen. Anschließend wurden die aufgenommenen Potentiale mit den aus den Impedanzmessungen erhaltenen Widerständen R_M korrigiert (siehe Abbildung 20 B).

3.1.2.4 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist ein Verfahren zum Messen der Masse von Atomen und Molekülen, welche in die Gasphase überführt und ionisiert werden. Damit ist es

möglich Aussagen über die Chlor- und Sauerstoffselektivität bei der elektrochemischen Chlorevolution zu machen.

Um ausreichende Mengen an zu analysierendem Gas zu erzeugen, wurden galvanostatische Messungen an 15 mm Proben bei 400 mA/cm² für eine Stunde durchgeführt. Die entstandenen Gasmengen an Chlor und Sauerstoff in ml/min wurden am Gasauslass detektiert. Nach einer Anfangsphase stellte sich ein konstantes Verhältnis zwischen Stickstoff, Chlor und Sauerstoff ein. Aus diesem Verhältnis konnte dann die entstandene Chlor- und Sauerstoffmenge ermittelt werden.

3.2 Synthese der verwendeten Katalysatoren

In den folgenden zwei Kapiteln wird nun die Synthese der verwendeten Katalysatoren beschrieben. Zur Bestimmung der kinetischen Parameter der Chlorevolution wurden Standardkatalysatoren aus Ruthenium, Iridium und Titan hergestellt (siehe Kapitel 3.2.1). Bei der Untersuchung des Poreneinflusses auf die Chlorevolution wurden Ru-Ti-, Ir-Ti- und Ru-Ir-Ti-Katalysatoren mit einem maximalen Gesamtedelmetallgehalt (Ru+Ir) von 15 gew.-% bezogen auf TiO₂ erzeugt. Die Porenstruktur konnte durch Verwendung von Templaten erhalten werden (siehe Kapitel 3.2.2).

3.2.1 Synthese der Standardkatalysatoren der Chlorevolution

Neben den drei von Bayer Material Science (BMS) zur Verfügung gestellten Standardkatalysatoren, bestehend aus vier Ru_{0.17}Ir_{0.09}Ti_{0.74}O₂-Schichten, wurde außerdem ein vergleichbarer Standardkatalysator selbst hergestellt.

Die Ru_{0.17}Ir_{0.09}Ti_{0.74}O₂-Schichten von BMS wurden auf zwei Titanzylindern mit 5 mm Durchmesser und einer Höhe von 4 mm sowie auf einen Titanzylinder mit 15 mm Durchmesser und einer Höhe von 2 mm aufgebracht. Es wurden insgesamt vier Schichten auf die Zylinder durch Pinseln aufgetragen.

Für den in Eigenarbeit hergestellten Katalysator wurden folgende Arbeitsschritte angewandt: Zur Herstellung der Beschichtungslösung wurden 11 mg RuCl₃·xH₂O (99.9%, 38% Ru, Alfa Aesar, Artikelnr. 11043), 9 mg IrCl₃·xH₂O (99.9%, 53.35 % Ir,

Alfa Aesar, Artikelnr. 11030), 6.6 μl konz. HCl (37 gew.-%ig, VWR, Artikelnr. 20252.335DB) und 60 μl $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ (Titantrabutanolat, Fluka, Artikelnr. 86910-250ML) in 2.5 ml 1-Butanol (99.4+%, A.C.S. Reagenz, Sigma Aldrich, Artikelnr. 360465-2Ltr.) gelöst. Die Suspension wurde anschließend 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Vier mal 100 μl Beschichtungslösung wurden anschließend auf einen Titanzylinder mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Höhe von 2 mm aufpipettiert. Nach jedem Aufpipettieren wurde die Probe 15 Minuten bei 80°C im Muffelofen getrocknet und zehn Minuten bei 470°C unter Luft kalziniert. Nach dem Auftragen von vier Schichten wurde die Probe zum Schluss eine Stunde lang nochmals bei 470°C unter Luft im Muffelofen kalziniert. Es wurde ein Film mit einer Zusammensetzung von $\text{Ru}_{0.17}\text{Ir}_{0.11}\text{Ti}_{0.72}\text{O}_2$ erhalten.

In Tabelle 3 sind die Substratgrößen und Zusammensetzungen der untersuchten Katalysatoren zusammengefasst. Zur Vereinfachung werden in den folgenden Abschnitten die in Tabelle 3 aufgeführten Katalysatorbezeichnungen verwendet.

Tabelle 3: Übersicht der vier untersuchten Ru-Ir-Ti-Oxidkatalysatoren

Katalysator	KAT-1	KAT-2	KAT-3	KAT-4
Synthese	BMS	BMS	BMS	selbst hergestellt
Substratgröße [mm]	5	5	15	15
Ru [mol%]	0.17	0.17	0.17	0.17
Ir [mol%]	0.09	0.09	0.09	0.11
Ti [mol%]	0.74	0.74	0.74	0.72

3.2.2 Synthese von definiert porösen TiO_2 -basierten Metalloxidschichten

Die Herstellung der periodisch geordneten porösen Mischoxid-Schichten erfolgte durch Anwendung von templatbasierten Methoden. Es wurden mesoporöse TiO_2 -Filme mit folgenden Zusammensetzungen hergestellt: Ir/ TiO_2 , Ru/ TiO_2 und Ir+Ru/ TiO_2 . Die Edelmetallbeladung betrug dabei 0, 5, 10 und 15 gew.-% Ir, Ru oder Ir+Ru in Bezug auf TiO_2 . Weiterhin wurden kompakte und poröse 15 gew.-% Ir dotierte TiO_2 -Filme mit unterschiedlichen Schichtdicken hergestellt.

Nach Herstellen einer Precursorlösung durch Zugabe von 1.0 g Titan(IV)-tetrachlorid (99.9%, Acros, Artikelnr. 197232500) in 5 ml Ethanol (Absolut, VWR, Artikelnr. 20821.321) wurde das Templat Pluronic[®]F127 ($\text{PEO}_{106}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{106}$, $M_w = 12860$ g/mol, 0.75 g, Sigma Aldrich, Artikelnr. P2443-250G) in einem

Ethanol/Wasser-Gemisch (5 ml / 0.8 ml) gelöst und mit der Präkursorlösung vereint. Weiterhin wurde die benötigte Menge (5, 10 oder 15 gew.-% Edelmetall in Bezug auf TiO_2) Ruthenium(III)-acetat (42.23% Ru, Heraeus, Artikelnr. 89720017), Iridium(III)-acetat (48.76% Ir, Heraeus, Artikelnr. 89720014) oder beide Salze zur Beschichtungslösung gegeben (siehe Abbildung 21 A). Die Beschichtungslösung für die Synthese von untemplatierten Mischoxid-Schichten wurde durch Lösen von 1.0 g Titan(IV)-tetrachlorid in 5.0 ml Ethanol und 0.83 ml destilliertem Wasser sowie der Zugabe der benötigten Menge Iridium(III)-acetat hergestellt.

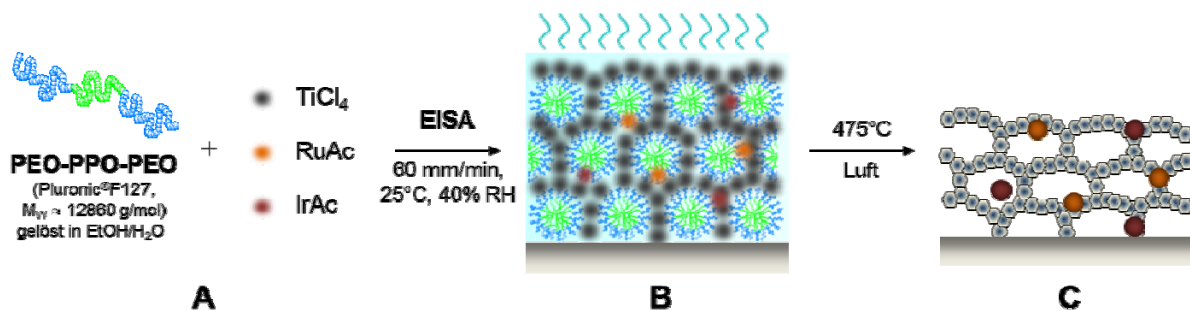


Abbildung 21: Schematische Darstellung zur Herstellung von mesoporösen Schichten.

Die Beschichtung des Substrates erfolgte durch Tauchbeschichtung (Dip-Coating). Als Substrate wurden Si-Wafer und Ti-Folien für die strukturellen Analysen verwendet. Diese wurden vorm Dip-Coating mit Ethanol gereinigt. Ein polierter und gereinigter Titanzylinder mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Höhe von 4 mm wurde für die elektrochemische Charakterisierung benutzt. Die Tauchbeschichtung wurde bei einer Temperatur von 25°C und einer relativen Luftfeuchte von 40% durchgeführt. Die Dipgeschwindigkeit des Substrates betrug üblicherweise 60 mm/min. Um den Einfluss der Schichtdicke zu untersuchen wurde die Dipgeschwindigkeit variiert (30 mm/min und 150 mm/min). Mit zunehmender Dipgeschwindigkeit nahm ebenfalls die Schichtdicke des Films zu.⁵⁸ Bei der Tauchbeschichtung läuft der so genannte EISA-Prozess (Evaporation Induced Self-Assembly) ab. Bei diesem findet durch Selbstorganisation eine Mesostrukturierung der anorganischen Materialien während der Verdampfung des Lösungsmittels statt.^{34, 35} Dies ist in Abbildung 21 B dargestellt.

Nach der Tauchbeschichtung wurden die Proben vier Stunden bei 80°C im vorgeheizten Rohrofen unter Luftstrom getrocknet. Dabei wurde das restliche Lösemittel verdampft und die Schicht stabilisiert. Die getrockneten Proben wurden

anschließend im gleichen Rohrofen unter Luftstrom mit 1 K/min auf 475°C erhitzt, 20 Minuten bei dieser Temperatur kalziniert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei kommt es zum Ausbrennen des Templates und der übrigen Substanzen. Der Film schrumpft dabei senkrecht zum Substrat aufgrund des Volumenverlustes (siehe Abbildung 21 C).

3.3 Messparameter und -einstellungen bei den strukturellen Analysen

Zur strukturellen Analyse der von BMS erhaltenen und hergestellten standardisierten Ru-Ir-Ti-Oxidkatalysatoren wurde die Rasterelektronenmikroskopie (SEM) mit integrierter energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) angewandt. Außerdem wurden die Katalysatoren mittels Röntgenstrahlbeugung (XRD) untersucht. Die Porenmorphologie sowie -ordnung und -kristallinität der gedopten mesoporösen TiO₂-Filme wurden mit Hilfe von SEM, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), und XRD untersucht. Die Zusammensetzung der TiO₂-Filme wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und EDX ermittelt, wobei die XPS-Analyse oberflächensensitiv ist. Physisorptionsmessungen (BET) dienen zur Bestimmung der absoluten Katalysatoroberfläche.

3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Oberflächenstruktur der Ru-Ir-Ti-Oxidkatalysatoren wurde mittels SEM (JEOL 7401F) bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV, einer Vergrößerung von 2000 und einer Arbeitsdistanz von 12 mm untersucht. Aus den SEM-Bildern wurde die mittlere Breite der Risse mittels der Software Image J Version 1.42q bestimmt. Es wurden insgesamt 40 Messpunkte ausgewertet. Parallel dazu wurde mittels EDX (Bruker Quantax 400) die chemische Zusammensetzung der Ru-Ir-Ti-Oxidkatalysatoren bei der gleichen Arbeitsdistanz und Beschleunigungsspannung sowie einer Vergrößerung von 500 und 2000 ermittelt. Aus den erhaltenen EDX-Übersichtspektren der Katalysatoren KAT-1 bis KAT-4 konnten mittels der Software QM100 von der Fa. Bruker die normierten Gewichtsprozente errechnet werden. Mit diesen wurden die Gewichtsverhältnisse für Ru/O-, Ir/O-, (Ru+Ir)/O- und Ru/Ir ermittelt, da das Verhältnis zu Titan aufgrund der Verwendung von Titan als Substrat nicht möglich war.

Die Oberflächenstruktur der templatierten und untemplatierten mesoporösen dotierten Titan-Mischoxide wurde mit dem gleichen Rasterelektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und einer Arbeitsdistanz von 4 mm charakterisiert. Zur Bestimmung des Porendurchmessers und zur Erzeugung der FFT-Bilder (FFT – schnelle Fourier-Transformation) aus den SEM-Aufnahmen wurde ebenfalls die Software Image J Version 1.42q verwendet. Die elementare Zusammensetzung der frisch beschichteten Titanzylinder wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV mittels EDX innerhalb des Mikroskops bestimmt. Aus den aufgenommenen EDX-Spektren wurde das atomare Verhältnis des Edelmetalls (Ru, Ir oder beide) zum Sauerstoff gebildet. Aufgrund des Titansubstrates und der sehr dünnen Schichten im nm-Bereich war es auch hier nicht möglich ein Verhältnis von Edelmetall zu Titan zu ermitteln.

3.3.2 Röntgenstrahlbeugung (XRD)

Für die kristallographische Charakterisierung aller Katalysatoren wurde ein Bruker D8 Advance in streifender Einfall-Konfiguration verwendet. Die streifende Einfall-Geometrie eignet sich sehr gut für die Untersuchung von dünnen Filmen, da so die Reflexe vom Substrat reduziert werden und eine Verlängerung des Weges der Röntgenstrahlung durch die Probe erreicht wird. Für Messungen im streifenden Einfall wurde an die Primäroptik ein Göbelspiegel montiert, welcher die divergente Strahlung in einen nahezu parallelen Strahl transformiert. Die Sekundäroptik bestand aus einem Soller (Lamellenblende) mit einem Öffnungswinkel von 0.23° und einem Szintillationsdetektor. Der Soller dient dazu, dass nahezu nur gebeugte parallele Röntgenstrahlung den Detektor erreicht. Die Proben wurden auf einem Si(110)-Wafer positioniert und ihre Höhe justiert. Die Beugungsmuster wurden bei einem Einfallswinkel θ von 1° aufgenommen, wodurch sichergestellt wurde, dass die komplette katalytische Beschichtung von der Röntgenstrahlung durchdrungen wurde. Der Messbereich erstreckte sich von 2θ gleich 20° bis 60° und wurde mit einer Schrittweite von 0.05° und 90 s Messzeit pro Schritt vermessen. Die Kupferanode der Röntgenröhre wurde bei einer Spannung von 40 kV und einem Röhrenstrom von 40 mA betrieben. Mittels der Software MDI Jade 8 wurden die Gitterkonstanten und Kristallitgrößen ausgewählter Reflexe bestimmt. Zur Berechnung der Kristallitgrößen wurde die Scherrer-Gleichung verwendet.⁵⁹ Als Referenzen wurden PDF-Dateien (Powder Diffraction Files) aus der NIST-Datenbank angewandt.⁶⁰

3.3.3 Physisorptionsmessungen (BET)

Zur Bestimmung der absoluten Oberfläche der porösen Ti-Mischoxide wurden Krypton-Physisorptionsmessungen (BET-Messungen) in Abhängigkeit von der Schichtdicke durchgeführt. Dazu wurden Krypton-Adsorptionsisothermen der porösen Oxidfilme bei 77 K mit einem Quantachrome Autosorb-1-C aufgenommen. Vor der Adsorptionsmessung wurden die Proben zwei Stunden bei 80°C entgast. Die absolute Oberfläche in m² wurde mittels der Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET) bestimmt.⁶¹ Die absolute Oberfläche wurde bezogen auf die geometrische Oberfläche [m²] des beschichteten Substrates.

3.3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Weiterhin wurde die Porenmorphologie und -kristallinität der porösen dotierten Filme mittels niedrig- und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (TEM und HR-TEM) untersucht. Die Aufnahmen wurden mit einem FEI Tecnai G² 20 S-TWIN Gerät bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV gemacht. Dafür wurden die porösen Schichten vom Substrat gekratzt.

3.3.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Zur Analyse der Oberflächenzusammensetzung der porösen dotierten Filme als auch der chemischen Struktur der dotierten Ti-Mischoxide wurden diese mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Die Analyse wurde mit Hilfe des Physical Electronics Model 5700 XPS Instrument (Al-K α Röntgenquelle, 1486.6 eV) bei 350 W gemacht. Die untersuchte Fläche betrug 800 μ m, die Blendenweite 5° und der Probenwinkel 45°. Die angelegte „Pass-Energie“ (Energie auf die Elektronen im Analysator abgebremst werden) von 11.75 keV ermöglicht eine bessere Energieauflösung als 0.51 eV. Alle Spektren wurden aufgenommen nachdem ein Vakuum von $5 \cdot 10^{-9}$ Torr oder besser erreicht wurde. Mit Hilfe des Unifit 2005 Software Pakets⁶² wurden die Daten ausgewertet und die Analyse von überlappenden Peaks ermöglicht. Eine Shirley-Hintergrund Korrektur wurde angewendet und die Peaks mittels einer iterativen Gauss-Lorentz-Funktion analysiert.

4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Teil der Arbeit werden die experimentell erhaltenen Ergebnisse zur Untersuchung von Standardkatalysatoren bestehend aus Ru, Ir und Ti sowie die Messungen an den porösen Katalysatormaterialien beschrieben und diskutiert.

Es wurden theoretische Butler-Volmer-Gleichungen für drei ausgewählte Reaktionsmechanismen ermittelt (Kapitel 4.1) sowie elektrochemische Messungen an Standardkatalysatoren, bestehend aus Ru-Ir-Ti-Mischoxiden, bei verschiedenen Temperaturen, Cl⁻-Konzentrationen, pH-Werten und Chlorpartialdrücken mittels RDE durchgeführt (Kapitel 4.2). Ziel dieser Untersuchungen war die Bestimmung kinetischer Parameter bei der Chlorevolution, um diese mit den ermittelten Parametern aus den theoretischen Betrachtungen zu vergleichen (Kapitel 4.3).

Weiterhin wurden poröse, strukturierte, Ru-, Ir- oder Ru-Ir-dotierte TiO₂-Filme als Elektrokatalysatoren für die Chlor-Alkali-Elektrolyse hergestellt und untersucht, um erste Ergebnisse zum Einfluss der Schichtdicke und Porengröße zu erhalten. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4.4 vorgestellt.

4.1 Theoretische Ermittlungen der Butler-Volmer-Gleichung für drei ausgewählte Reaktionsmechanismen der Chlorevolution

Die theoretische Ermittlung der Butler-Volmer-Gleichung in Abhängigkeit vom rds für den Volmer-Tafel-, Volmer-Heyrowsky- und Erenburg-Mechanismus erfolgte mittels des in Kapitel 2.2.5 beschriebenen Ansatzes von Oldham und Myland.⁵⁵

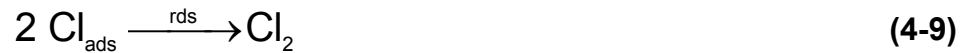
Für den Volmer-Tafel-Mechanismus (Gl. (4-1) und Gl. (4-2)) ergab sich unter der Annahme, dass der erste elektrochemische Schritt der rds ist, folgende Gleichung (Herleitung siehe Kapitel 2.2.5):

a) *Volmer-Tafel-Mechanismus*



$$j = F \cdot k \cdot \left[c_{\text{Cl}^-}^2 \cdot e^{\frac{2 \cdot (1-\alpha) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} - c_{\text{Cl}_2} \cdot e^{\frac{2 \cdot \alpha \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} \right] \quad (4-3)$$

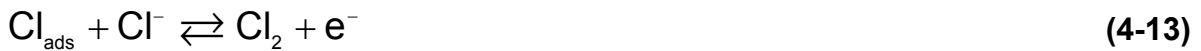
Mit der Annahme, dass der zweite chemische Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist (Herleitung von Gl. (4-4) bis Gl. (4-10)), wurde Gl. (4-11) erhalten.



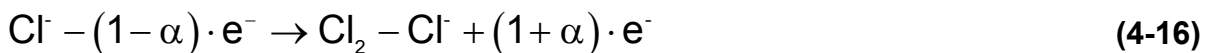
$$j = F \cdot k \cdot \left[c_{\text{Cl}^-}^2 \cdot e^{\frac{2 \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} - c_{\text{Cl}_2} \right] \quad (4-11)$$

Auf die gleiche Weise konnten auch die Butler-Volmer-Gleichungen in Abhängigkeit des rds für den Volmer-Heyrowsky- (Gl. (4-12) und Gl. (4-13)) und Erenburg-Mechanismus (Gl. (4-22) bis Gl. (4-24)) hergeleitet werden (Gl. (4-14) bis Gl. (4-21) für Volmer-Heyrowsky und von Gl. (4-25) bis Gl. (4-39) für Erenburg).

b) Volmer-Heyrowsky-Mechanismus

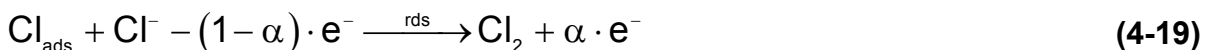


1. Schritt geschwindigkeitsbestimmend



$$j = F \cdot k \cdot \left[c_{\text{Cl}^-} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} - \frac{c_{\text{Cl}_2}}{c_{\text{Cl}^-}} \cdot e^{-\frac{(1+\alpha) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} \right] \quad (4-17)$$

2. Schritt geschwindigkeitsbestimmend



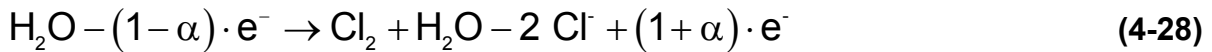
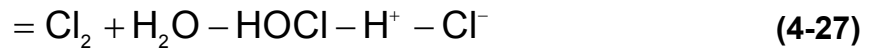
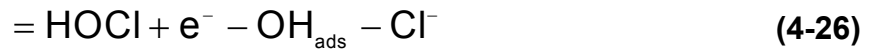
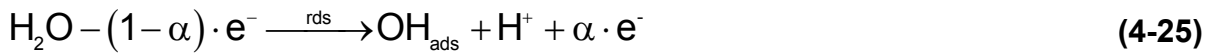


$$j = F \cdot k \cdot \left[c_{\text{Cl}^-}^2 \cdot e^{\frac{(2-\alpha) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} - c_{\text{Cl}_2} \cdot e^{\frac{\alpha \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} \right] \quad (4-21)$$

c) Erenburg-Mechanismus

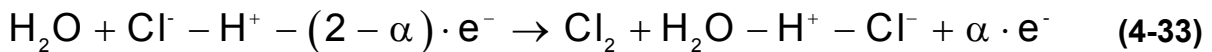
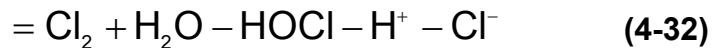


1. Schritt geschwindigkeitsbestimmend



$$j = F \cdot k \cdot \left[c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} - \frac{c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{Cl}^-}^2} \cdot e^{\frac{(1+\alpha) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} \right] \quad (4-29)$$

2. Schritt geschwindigkeitsbestimmend



$$j = F \cdot k \cdot \left[\frac{c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{Cl}^-}}{c_{\text{H}^+}} \cdot e^{\frac{(2-\alpha) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} - \frac{c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-}} \cdot e^{\frac{\alpha \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} \right] \quad (4-34)$$

3. Schritt geschwindigkeitsbestimmend



$$j = F \cdot k \cdot \left[\frac{c_{\text{Cl}^-}^2}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot e^{\frac{2F}{R \cdot T} \cdot \eta} - c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \right] \quad (4-39)$$

Zusammenfassend für alle drei Mechanismen zeigt Tabelle 4 nochmals die theoretischen Tafel-Anstiege und Tabelle 5 die Konzentrationsabhängigkeiten der anodischen (Oxidation) und kathodischen Teilstromdichten (Reduktion). Chemische Schritte sind dabei mit cs abgekürzt und elektrochemische Schritte mit ecs. Weiterhin wurden theoretische Tafel-Anstiege b in mV/dec für einen Symmetriefaktor α von 0.2 bis 0.8 und einer Temperatur von $T = 40^\circ\text{C}$ berechnet (siehe Tabelle 4).

Die ermittelten Tafel-Anstiege der Oxidation unterscheiden sich bei jedem Mechanismus in Abhängigkeit vom geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Es ist durch Ermittlung von diesem möglich zwischen dem Volmer-Tafel- und Volmer-Heyrowsky-Mechanismus zu unterscheiden. Jedoch wurden für den Erenburg-Mechanismus die gleichen Tafel-Anstiege für die Oxidation und Reduktion erhalten wie für den Volmer-Heyrowsky-Mechanismus, wenn der erste oder zweite Schritt rds ist (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Theoretische Tafel-Anstiege und daraus errechnete Werte b in mV/dec bei $0.2 < \alpha < 0.8$ und $T = 40^\circ\text{C}$ nach dem Ansatz von Oldham und Myland.

Mechanismus		Volmer-Tafel		Volmer-Heyrowsky		Erenburg	
		rds					
1 ecs	Oxidation	$\frac{2.3 \cdot R \cdot T}{2 \cdot (1 - \alpha) \cdot F}$	39 bis 155	$\frac{2.3 \cdot R \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot F}$	49 bis 310	$\frac{2.3 \cdot R \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot F}$	49 bis 310
	Reduktion	$-\frac{2.3 \cdot R \cdot T}{2 \cdot \alpha \cdot F}$	-155 bis -39	$-\frac{2.3 \cdot R \cdot T}{(1 + \alpha) \cdot F}$	-52 bis -34	$-\frac{2.3 \cdot R \cdot T}{(1 + \alpha) \cdot F}$	-52 bis -34
2 cs oder ecs	Oxidation	$\frac{2.3 \cdot R \cdot T}{2 \cdot F}$	31	$\frac{2.3 \cdot R \cdot T}{(2 - \alpha) \cdot F}$	34 bis 52	$\frac{2.3 \cdot R \cdot T}{(2 - \alpha) \cdot F}$	34 bis 52
	Reduktion			$-\frac{2.3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot F}$	-199 bis -49	$-\frac{2.3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot F}$	-199 bis -49
3 cs	Oxidation					$\frac{2.3 \cdot R \cdot T}{2 \cdot F}$	31

Durch Bestimmung der Reaktionsordnungen mittels der Untersuchung der Abhängigkeiten vom pH-Wert der Lösung und der Chlorid-Konzentration können diese Mechanismen eventuell unterschieden werden, da durch den Ansatz von Oldham und Myland unterschiedliche Reaktionsordnungen für die ausgewählten Mechanismen ermittelt wurden (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Theoretische Konzentrationsabhängigkeiten nach dem Ansatz von Oldham und Myland.

Mechanismus rds		Volmer-Tafel	Volmer-Heyrowsky	Erenburg
		1 ecs	Oxidation	$C_{Cl^-}^2$
Reduktion	C_{Cl_2}		$\frac{C_{Cl_2}}{C_{Cl^-}}$	$\frac{C_{Cl_2} \cdot C_{H_2O}}{C_{Cl^-}^2}$
2 cs oder ecs	Oxidation	$C_{Cl^-}^2$	$C_{Cl^-}^2$	$\frac{C_{H_2O} \cdot C_{Cl^-}}{C_{H^+}}$
	Reduktion	C_{Cl_2}	C_{Cl_2}	$\frac{C_{Cl_2} \cdot C_{H_2O}}{C_{H^+} \cdot C_{Cl^-}}$
3 (cs)	Oxidation			$\frac{C_{Cl^-}^2}{C_{H_2O}}$
	Reduktion			$C_{Cl_2} \cdot C_{H_2O}$

4.2 Elektrochemische Messungen zur Bestimmung der kinetischen Parameter der Chlorevolution

Ru-Ir-Ti-Oxid-basierende Katalysatoren mit unterschiedlichen Substratdurchmessern und Beladungen wurden zur Bestimmung der kinetischen Parameter der Chlorevolution verwendet. Eine Übersicht der verwendeten Katalysatoren gibt Tabelle 3 im Kapitel 3.2.1. In den folgenden Kapiteln werden nun strukturelle (Kapitel 4.2.1) und elektrochemische Untersuchungen (Kapitel 4.2.2 bis 4.2.6) an diesen Katalysatoren dargestellt und untereinander sowie mit der Literatur verglichen.

4.2.1 Strukturelle Untersuchungen an Ru-Ir-Ti-Oxidkatalysatoren

In diesem Kapitel werden die elementaren Zusammensetzungen und strukturellen Eigenschaften der Standardkatalysatoren genauer mittels SEM und EDX (Kapitel 4.2.1.1) sowie XRD (Kapitel 4.2.1.2) charakterisiert.

4.2.1.1 Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenspektroskopie

Die Oberflächenstruktur der Ru-Ir-Ti-Oxidkatalysatoren wurde mittels SEM untersucht. In Abbildung 22 sind die SEM-Bilder bei gleicher Vergrößerung der vier Katalysatoren KAT-1 bis KAT-4 dargestellt.

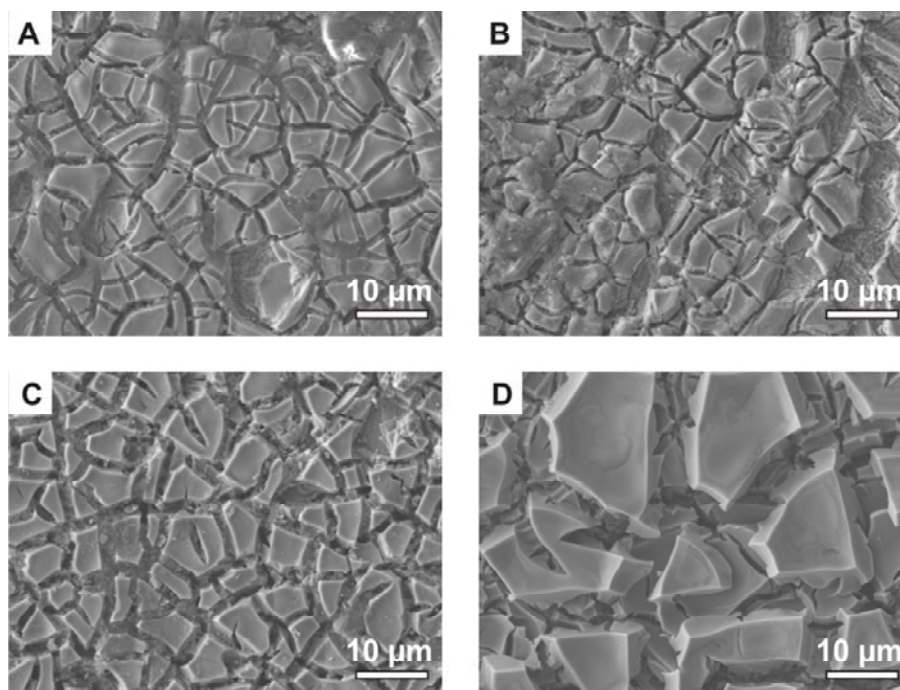


Abbildung 22: SEM-Bilder von A) KAT-1 und B) KAT-2 mit 5 mm Substratdurchmesser sowie C) KAT-3 und D) KAT-4 mit 15 mm Durchmesser. KAT-1 bis KAT-3 ($\text{Ru}_{0.17}\text{Ir}_{0.09}\text{Ti}_{0.74}\text{O}_2$) wurden durch Pinseln und KAT-4 ($\text{Ru}_{0.17}\text{Ir}_{0.11}\text{Ti}_{0.72}\text{O}_2$) durch Pipettieren hergestellt.

Es ist zu erkennen, dass alle Katalysatoren Inseln mit größeren und kleineren Rissen dazwischen aufweisen. Diese Struktur wird als „mud-cracked“-Struktur bezeichnet. Sie ist typisch für Ru-Ir-Ti-Oxidkatalysatoren und wurde schon oft in der Literatur beschrieben.^{13, 22, 27, 63} In Tabelle 6 sind die mittleren Rissbreiten der verschiedenen Katalysatoren zusammengefasst.

Tabelle 6: Mittlere Rissbreiten der Katalysatoren KAT-1 bis KAT-4. Die mittlere Rissbreiten wurden aus 40 Messpunkten der SEM-Bilder bestimmt.

Katalysator	Rissbreite [μm]	Abweichung [μm]
KAT-1	1.37	0.26
KAT-2	1.08	0.39
KAT-3	1.46	0.25
KAT-4	6.05	1.52

Im Rahmen des Fehlers sind die Risse der Katalysatoren KAT-1 und KAT-2 (5 mm Proben) mit $1.37 \pm 0.26 \mu\text{m}$ und $1.08 \pm 0.39 \mu\text{m}$ sowie des Katalysators KAT-3 (15 mm) mit $1.46 \pm 0.25 \mu\text{m}$ annähernd gleich. Die mittleren Rissbreiten, für die Katalysatoren, die durch Pinseln hergestellt wurden, liegen unter $2 \mu\text{m}$ und stimmen mit den von Panić et al.²⁷ ermittelten Rissbreiten, für einen $\text{Ru}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ -Katalysator, überein. Anders verhält es sich mit dem Katalysator KAT-4 (15 mm), bei dem die

Beschichtungslösung aufpipettiert wurde. Hier wurde eine mittlere Rissbreite von $6.05 \pm 1.52 \mu\text{m}$ ermittelt. Die starken Schwankungen lassen sich dadurch erklären, dass die Probe nicht homogen ist. Die Preparationstechnik der Katalysatorschichten hat damit einen wesentlichen Einfluss auf die Rissbreiten der „mud-cracked“-Struktur. Dies bestätigen auch die Untersuchungen von Shrivastava et al.¹³. Sie haben unterschiedliche Rissgrößen bei den verschiedenen Preparationstechniken Pinseln, Dip-Coating und Spin-Coating ermittelt.

Mittels EDX wurde die chemische Zusammensetzung der Ru-Ir-Ti-Oxidkatalysatoren bestimmt. Die EDX-Übersichtsspektren der vier Katalysatoren sind in Abbildung 23 gezeigt.

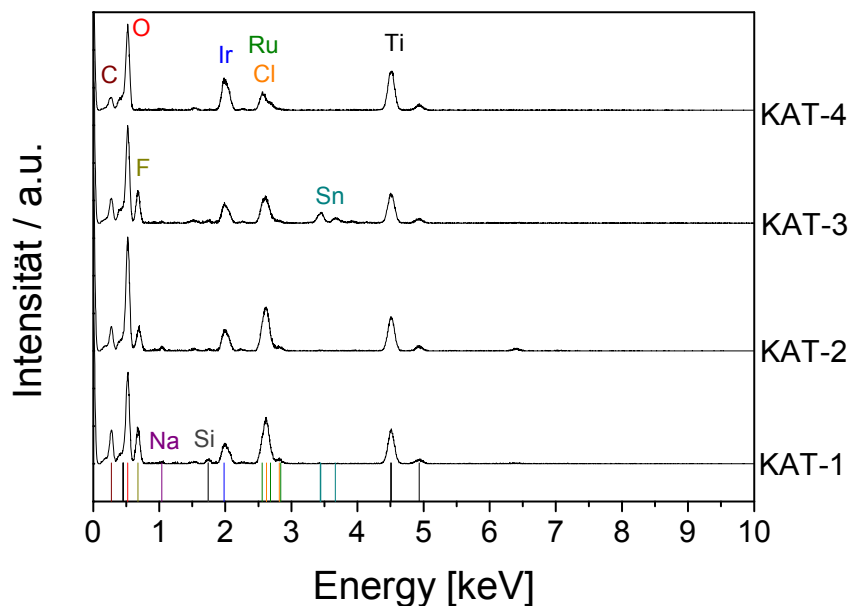


Abbildung 23: EDX-Übersichtsspektren der vier Katalysatoren sowie die Lage der Emissionslinien der Elemente Ti, Ir, Ru, O, Na, Cl, C, Sn, F und Si.

Die EDX-Spektren weisen folgende Elemente als Hauptbestandteile auf: Titan (Ti), Iridium (Ir), Ruthenium (Ru) und Sauerstoff (O). Weiterhin wurden geringe Anteile an Kohlenstoff (C), Fluor (F), Natrium (Na), Chlor (Cl), Silizium (Si) und Zinn (Sn) detektiert. Das Fluor kommt als Verunreinigung aufgrund der Verwendung von Teflonband zur Abdichtung während der elektrochemischen Messungen oder durch Zusammenbauen der Proben mit Hilfe eines Teflonblocks vor, während Natriumchlorid als Elektrolyt verwendet wurde. Weiterhin könnten Reste an Chlorid als Verunreinigung nach der Synthese übrig geblieben sein, da als Präkursoren

Ruthenium- und Iridiumchloridsalze eingesetzt wurden. Zinn wurde zum Herstellen der Lötkontakte verwendet (siehe Kapitel 3.1.1.2). Silizium ist im Glas (Aufbewahrung der Proben) und als Kohlenstoff in der Luft enthalten.

Aus den erhaltenen EDX-Übersichtspektren der Katalysatoren KAT-1 bis KAT-4 konnten mit Hilfe der normierten Gewichtsprozente die Ru/O-, Ir/O-, (Ru+Ir)/O- und Ru/Ir-Verhältnisse ermittelt werden (siehe Abbildung 24).

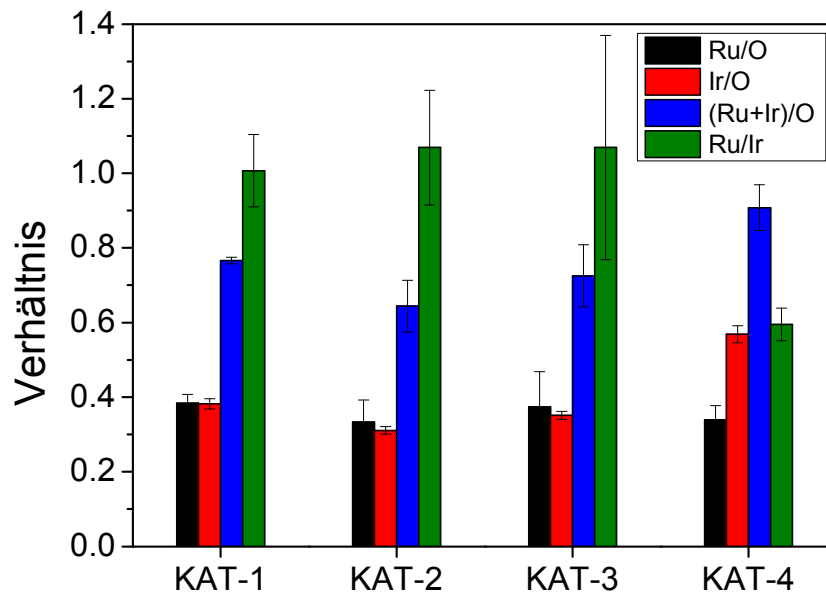


Abbildung 24: Gewichtsverhältnisse von Ru/O-, Ir/O-, (Ru+Ir)/O- und Ru/Ir für die vier Katalysatoren KAT-1 bis KAT-4.

Es ist zu erkennen, dass die Katalysatoren KAT-1 bis KAT-3, sehr ähnliche Verhältnisse für Ru/O ($\sim 0.36 \pm 0.03$), Ir/O ($\sim 0.35 \pm 0.04$), (Ru+Ir)/O ($\sim 0.71 \pm 0.06$) und Ru/Ir ($\sim 1.05 \pm 0.04$) aufweisen. Der Katalysator KAT-4 zeigt ein vergleichbares Ru/O-Verhältnis ($\sim 0.34 \pm 0.04$), jedoch ist das Ir/O- ($\sim 0.57 \pm 0.02$) und damit auch das (Ru+Ir)/O-Verhältnis ($\sim 0.91 \pm 0.06$) größer. Das Verhältnis von Ruthenium zu Iridium beträgt im Falle des Katalysators KAT-4 nur 0.60 ± 0.04 . Das zeigt, dass der Rutheniumgehalt in allen Proben gleich ist, der Iridiumgehalt jedoch variiert.

Aus den aufgetragenen Mengen an Beschichtungslösung konnten die theoretischen Beladungen an Ruthenium und Iridium in mg/cm^2 berechnet werden. Daraus ließ sich ebenfalls ein Ru/Ir-Verhältnis ermitteln. Tabelle 7 zeigt die theoretisch errechneten Ru/Ir-Verhältnisse sowie die aus den EDX-Daten ermittelten Verhältnisse.

Tabelle 7: Theoretische Beladungen von Ru und Ir, sowie die Verhältnisse von Ru/Ir aus den berechneten und ermittelten Daten für die Katalysatoren KAT-1 bis KAT-4.

Katalysator	Oberfläche Substrat [cm ²]	Ru-Beladung theoretisch [mg/cm ²]	Ir-Beladung theoretisch [mg/cm ²]	Verhältnis Ru/Ir theoretisch	Verhältnis Ru/Ir aus EDX
KAT-1	5	0.601	0.596	1.01	1.07 ± 0.15
KAT-2	5	0.428	0.423	1.01	1.07 ± 0.30
KAT-3	15	0.277	0.274	1.01	1.01 ± 0.10
KAT-4	15	0.368	0.423	0.87	0.60 ± 0.04

Für die von Bayer Material Science durch Aufpinseln hergestellten Katalysatoren KAT-1 bis KAT-3 stimmen die theoretischen Verhältnisse (1.01) sehr gut mit den Experimentellen (~ 1.05) überein. Signifikante Abweichungen können jedoch beim KAT-4, welcher durch Pipettieren hergestellt wurde, beobachtet werden. Weiterhin ist die nominelle Beladung der vier Katalysatoren unterschiedlich. Folgende Reihenfolge für die Menge an gesamter Edelmetallbeladung (Ru+Ir) wurde erhalten: KAT-1 > KAT-2 > KAT-4 > KAT-3.

4.2.1.2 Röntgenstrahlbeugung

Die kristallographische Charakterisierung der Ru-Ir-Ti-Oxidkatalysatoren wurde mittels XRD in streifender Einfall-Konfiguration durchgeführt. In Abbildung 25 sind die Diffraktogramme der Katalysatoren KAT-1 bis KAT-4 dargestellt. Abbildung 25 A zeigt dabei die Katalysatoren, die auf einem Substrat mit 5 mm Durchmesser aufgetragen wurden und Abbildung 25 B die Katalysatoren mit einem Durchmesser von 15 mm.

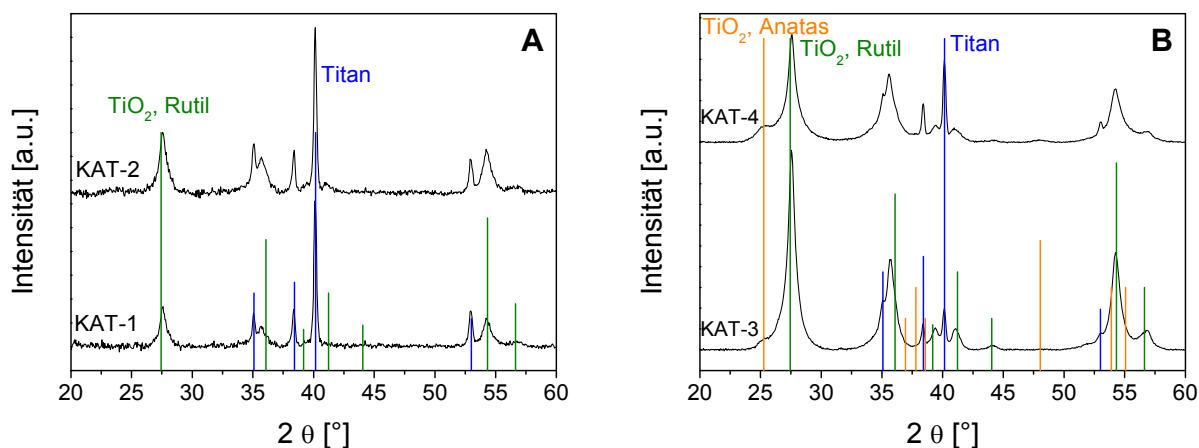


Abbildung 25: Diffraktogramme für A) 5 mm und B) 15 mm Ru-Ir-Ti-Oxidkatalysatoren sowie die theoretischen Lagen der Reflexe von Titan (PDF-Nr. 00-044-1294) und TiO₂ in Rutil- (PDF-Nr. 00-021-1276) sowie Anatas-Struktur (PDF-Nr. 00-021-1272).

Es sind in allen Fällen Reflexe bei 2θ -Werten von ungefähr 27.5 , 36 , 54 und 57° von TiO_2 in Rutil-Struktur (PDF-Nr. 00-021-1276) zu erkennen. Diese sind jedoch leicht verschoben. Neben den Titanreflexen (PDF-Nr. 00-044-1294) bei ca. 35 , $38,40$ und 53° des Substrates sind für KAT-3 und KAT-4 außerdem kleine Reflexe von TiO_2 in Anatas-Struktur (PDF-Nr. 00-021-1272) bei 2θ -Werten von ca. 25 und 47° sichtbar. Aufgrund der geringen Intensität dieses Reflexes und der kleinen Oberfläche bei den 5 mm Proben sind diese in diesem Falle nicht sichtbar.

Die Verschiebungen der TiO_2 -Reflexe in der Rutil-Struktur kommen durch das in der Katalysatorschicht enthaltene Ruthenium- und Iridiumoxid zustande. Abbildung 26 zeigt nochmals die Diffraktogramme für die vier Katalysatoren sowie diesmal die Lage der TiO_2 -Reflexe in Rutil-Struktur in Abhängigkeit von der Intensität sowie die Reflexe für RuO_2 (PDF-Nr. 00-040-1290) und IrO_2 (PDF-Nr. 00-015-0870). Weiterhin sind die Gitterebenen (Miller Indizes, hkl) der genauer untersuchten Reflexe angegeben. Für die 110-, 101- und 211-Gitterebene wurden die Gitterkonstanten und auch die Kristallitgrößen bestimmt.

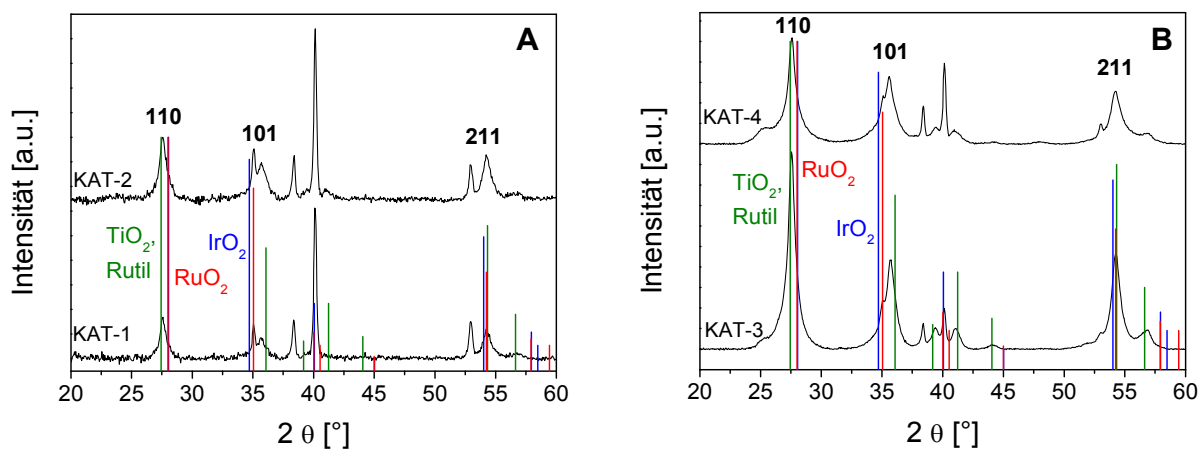


Abbildung 26: Diffraktogramme von A) 5 mm und B) 15 mm Ru-Ir-Ti-Oxidkatalysatoren mit den dazugehörigen Gitterebenen (hkl) sowie die theoretischen Lagen der Reflexe von TiO_2 in Rutil-Struktur (PDF-Nr. 00-021-1276), RuO_2 (PDF-Nr. 00-040-1290) und IrO_2 (PDF-Nr. 00-015-0870).

Aufgrund der kompositionellen Zusammensetzung der Katalysatoren liegen die experimentell erhaltenen Reflexe für die Gitterebenen 110, 101 und 211 (sowie auch die nicht gezeigten Gitterebenen) in allen Fällen zwischen den theoretischen Reflexen von RuO_2 (PDF-Nr. 00-040-1290), IrO_2 (PDF-Nr. 00-015-0870) und TiO_2 in Rutil-Struktur. Das deutet darauf hin, dass bei allen Katalysatoren ein Mischoxid aus Titan, Ruthenium und Iridium entstanden ist. Dies ist auch in der Literatur zahlreich

für Ru-Ti-Mischoxide belegt.^{27, 44, 45, 63-66} Durch Anwendung der Vegard'schen Regel kann dies zusätzlich bestätigt werden.⁶⁷ Mittels dieser ist es möglich, die Gitterkonstante a_M für Mischoxide mathematisch zu ermitteln (siehe Gl. (4-40)). Hierbei sind a die Gitterkonstanten der einzelnen Komponenten und x der prozentuale Anteil dieser Komponente.

$$a_M = a_{\text{RuO}_2} \cdot x_{\text{RuO}_2} + a_{\text{IrO}_2} \cdot x_{\text{IrO}_2} + a_{\text{TiO}_2} \cdot x_{\text{TiO}_2} \quad (4-40)$$

Mit Hilfe der Gl. (4-40) wurden für die drei Gitterebenen die in Tabelle 8 angegebenen theoretischen Gitterkonstanten für die Mischoxide erhalten. Die aus dem 110-, 101- und 211-Reflex durch Anpassung experimentell ermittelten Gitterkonstanten (siehe Anhang Abbildung 53 bis Abbildung 55), betragen gemittelt für alle vier Katalysatoren $3.231 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $2.515 \pm 0.007 \text{ \AA}$ und $1.689 \pm 0.001 \text{ \AA}$. Damit stimmen diese, wenn die schlechte Anpassung des 101-Reflexes des KAT-4 nicht berücksichtigt wird (siehe Tabelle 8 und Abbildung 55 im Anhang), sehr gut mit den theoretischen Gitterkonstanten überein. Die Bildung eines Mischoxides ist damit eindeutig nachgewiesen.

Tabelle 8: Theoretische und experimentell ermittelte Gitterkonstanten für die 110-, 101 und 211-Gitterebenen sowie die ermittelte Kristallitgröße B für die Katalysatoren KAT-1 bis KAT-4.

	$a_{M,110} [\text{Å}]$	$a_{M,101} [\text{Å}]$	$a_{M,211} [\text{Å}]$	B [nm]
Theoretisch $\text{Ru}_{0.17}\text{Ir}_{0.09}\text{Ti}_{0.74}\text{O}_2$	3.230	2.508	1.689	
KAT-1	3.230 ± 0.002	2.512 ± 0.003	1.688 ± 0.001	11.2 ± 2.6
KAT-2	3.232 ± 0.005	2.510 ± 0.009	1.688 ± 0.002	10.3 ± 1.2
KAT-3	3.233 ± 0.001	2.511 ± 0.001	1.690 ± 0.001	11.7 ± 1.9
KAT-4	3.230 ± 0.001	2.526 ± 0.002	1.689 ± 0.001	8.4 ± 0.2

Weiterhin konnten aus den experimentellen Daten die Kristallitgrößen für die vier Katalysatoren ermittelt werden. Dazu wurde die Debye-Scherrer-Gleichung (Gl. (4-41)) verwendet.⁵⁹

$$C = \frac{0.89 \cdot \lambda}{\text{FWHM} \cdot \cos \theta} \quad (4-41)$$

Hierbei ist die Wellenlänge der Röntgenquelle $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$. FWHM ist die Halbwertsbreite des Reflexes im Bogenmaß und θ der Winkel des ermittelten

Maxima des Reflexes. Der instrumentelle Einfluss auf die ermittelten Halbwertsbreiten wurde durch Messung eines Korundstandards (NIST SRM 1976) korrigiert. Die erhaltenen Mittelwerte der Kristallitgrößen, bestimmt aus den 110-, 101- und 211-Reflexen, sind ebenfalls in Tabelle 8 angegeben. Sie liegen zwischen 8 und 12 nm. Die ermittelten Kristallitgrößen sind etwas kleiner als die von Shrivastava für einen $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -Film ($x = 20, 30, 50$ and 75 mol%) ermittelten Größen von etwa 14-19 nm.¹³

4.2.1.3 Zusammenfassung strukturelle Analysen

Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass die durch Aufpinseln hergestellten Katalysatoren KAT-1 bis KAT-3 unabhängig vom Durchmesser des Substrates gleiche strukturelle Eigenschaften, wie Rissbreite (1 – 1.5 μm) der „mud-cracked“-Struktur, Verhältnis von Ruthenium zu Iridium (1.01 – 1.07), sowie Kristallitgrößen (10 - 12 nm) aufweisen. Der durch Pipettieren hergestellte Katalysator KAT-4 weist Unterschiede in der Rissbreite (~ 6 μm) und dem Verhältnis von Ruthenium zu Iridium (~ 0.6) auf, besitzt aber ähnliche Kristallitgrößen (~ 8 nm). Ob diese strukturellen Unterschiede Einfluss auf die katalytische Aktivität haben, soll nun in den folgenden Kapiteln geklärt werden.

4.2.2 Elektrochemischer Vergleich der Katalysatoren

Als erstes sollen die vier Katalysatoren bezüglich ihrer katalytischen Aktivität verglichen werden. Da es sich in allen vier Fällen um Katalysatoren mit einer ähnlichen oder gleichen molaren Zusammensetzung ($\text{Ru}_{0.17}\text{Ir}_{0.09}\text{Ti}_{0.74}\text{O}_2$ und $\text{Ru}_{0.17}\text{Ir}_{0.11}\text{Ti}_{0.72}\text{O}_2$) handelt, kann eine ähnliche elektrokatalytische Aktivität erwartet werden. In Abbildung 27 sind als Beispiel Zyklovoltamogramme im Potentialbereich von 1.3 bis 1.8 V vs. RHE aller vier Katalysatoren gezeigt. Die Stromdichte j bezieht sich hierbei in Abbildung 27 A auf die geometrische Oberfläche des Katalysatorträgers und in Abbildung 27 B auf die Gesamtbeladung an Edelmetall.

Wie in Abbildung 27 A zu erkennen ist, weisen die Katalysatoren KAT-1, KAT-2 und KAT-4 einen ähnlichen, jedoch keinen gleichen Kurvenverlauf auf. KAT-3 weicht sogar relativ stark, verschoben zu höheren Potentialen, von den anderen Kurvenverläufen ab.

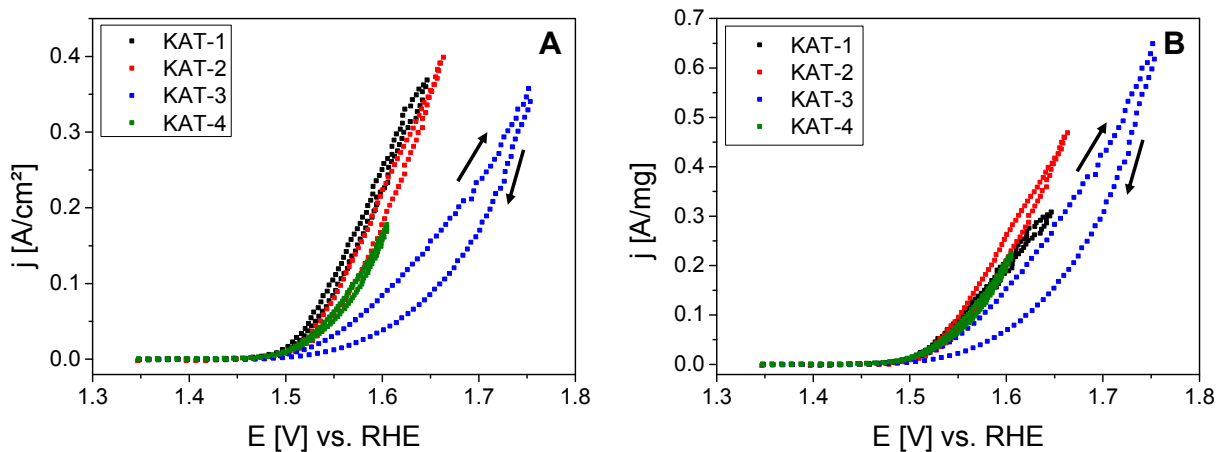


Abbildung 27: Zykelvoltammogramme von 1.3 bis 1.8 V vs. RHE der vier Katalysatoren bei 40°C in 20 gew.-%iger NaCl-Lösung, pH = 3, 100 ml/min N₂-Spülung. A) geometrische Stromdichte j und B) Stromdichte j bezogen auf die Gesamtbeladung an Edelmetall.

Außerdem können Hysteresen, wie in der Literatur beschrieben,²¹ in den Kurvenverläufen beobachtet werden. Diese sind im Falle des Katalysators KAT-3 stärker ausgeprägt und im Falle des Katalysators KAT-4 fast gar nicht vorhanden. Ursache für das Auftreten der Hysteresen waren das schlechte und zu langsame Ablösen der entstanden Chlorgasblasen. Da die Breite der Risse der „mud-cracked“-Struktur bei KAT-4 mindestens 4 mal so groß ist, können sich hier die Gasblasen besser ablösen und es kam zu keiner oder einer nur geringen Ausbildung von Hysteresen. Die Hysteresen der Katalysatoren KAT-1 und KAT-2 waren ebenfalls nicht so stark ausgeprägt, da hier aufgrund der Elektrodengeometrie und der schnelleren Rotation das entstandene Chlorgas ebenfalls besser abtransportiert werden konnte.

Wird das Potential gegen die Stromdichte, bezogen auf die Beladung, aufgetragen (siehe Abbildung 27 B), rutschen die Kurvenverläufe der verschiedenen Katalysatoren näher zusammen. In diesem Falle gibt es dann auch keine so starke Abweichung des KAT-3 mehr. Einziger Nachteil ist nur noch das Auftreten der starken Hysterese. Der Hinscan des KAT-3 zeigt einen annähernd gleichen Kurvenverlauf wie die Katalysatoren KAT-1, KAT-2 und KAT-4, nur der Rückscan zeigt eine deutliche Abweichung.

Aus den in Abbildung 27 A gezeigten Zykelvoltammogrammen wurde die geometrische elektrokatalytische Aktivität bei 1.55 V vs. RHE bestimmt. In Abbildung 28 A sind die Ergebnisse grafisch dargestellt. Auch hier ist wieder zu erkennen, dass

alle Katalysatoren eine andere Aktivität zeigen. Diese liegt zwischen 0.05 und 0.11 A/cm². KAT-3 zeigt dabei die niedrigste Aktivität und KAT-1 die Höchste.

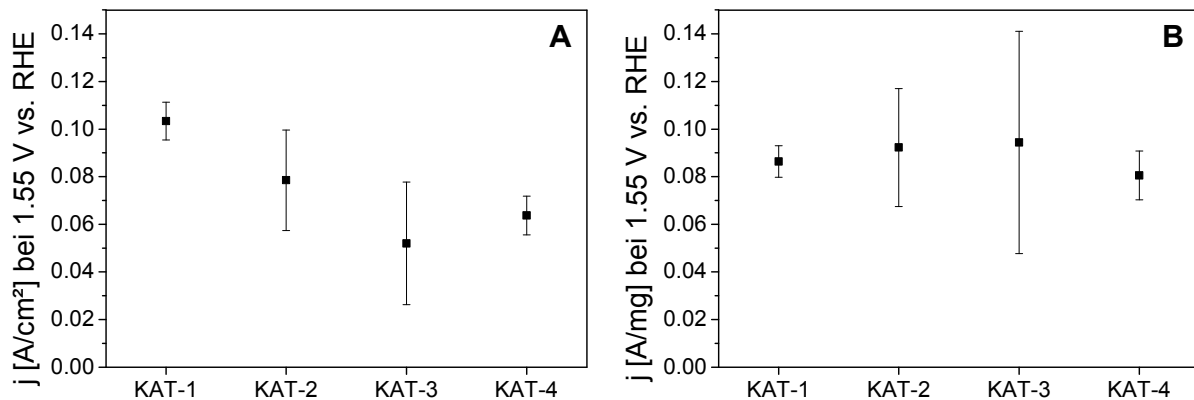


Abbildung 28: Elektrokatalytische Aktivität j bei 1.55 V vs. RHE A) bezogen auf die geometrische Oberfläche und B) bezogen auf den gesamten theoretischen Edelmetallgehalt. Gemessen in 20 gew.-%iger NaCl-Lösung bei 40°C, pH = 3 und 100 ml/min N₂-Spülung.

Der Katalysator KAT-3 besitzt die gleiche Zusammensetzung wie die Katalysatoren KAT-1 und KAT-2 (siehe Tabelle 3) und weist keine größere Rissbreite in der „mud-cracked“-Struktur im Vergleich zu diesen Katalysatoren auf (vergleiche dazu Kapitel 4.2.1). Daher kann die schlechtere Aktivität nicht auf diese Faktoren zurückgeführt werden. Dies wird auch durch das Aktivitätsverhalten des Katalysators KAT-4 bestätigt. Hier scheinen die abweichende Zusammensetzung und die breiteren Risse in der „mud-cracked“-Struktur keinen positiven Einfluss auf die katalytische Aktivität zu haben, sondern nur auf das Ablöseverhalten der Gasblasen.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die experimentell ermittelte geometrische Stromdichte von KAT-1 am größten ist und über KAT-2 zu KAT-4 bis hin zu KAT-3 abnimmt. Dieser Aktivitätsverlust der einzelnen Katalysatoren korreliert mit der Beladung an Edelmetall (KAT-1 > KAT-2 > KAT-4 > KAT-3.). Mit Hilfe der theoretischen Beladung kann für die vier Katalysatoren die geometrische elektrokatalytische Aktivität j in A/cm² auch in die elektrokatalytische Aktivität j in A/mg, bezogen auf die gesamte Edelmetallbeladung (Ru + Ir), umgerechnet werden (siehe Abbildung 28 B). Wie aus Abbildung 28 B zu erkennen ist, besitzen die vier Katalysatoren dann eine ähnliche katalytische Aktivität zwischen 0.8 – 1.0 A/mg Edelmetall. Damit können die unterschiedlichen Aktivitäten bei der Auftragung der geometrischen Stromdichte durch Beladungseffekte erklärt werden. Daher ist es beim Vergleich von Katalysatoren mit gleicher Zusammensetzung wichtig, nicht nur

auf die geometrische Aktivität zu achten, sondern auch die Aktivität auf die Beladung zu beziehen, wenn nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Beladung unterschiedlich ist.

Durch die Auftragung des Potentials gegen den Logarithmus der Stromdichte kann der Tafel-Anstieg b erhalten werden (siehe Kapitel 2.2.5). In der Nähe des Gleichgewichtspotentials (OCP) vermischen sich die Chloroxidation sowie -reduktion. Die Bestimmung von b ist in diesem Bereich also nicht durch eine lineare Regression möglich. Bei Überpotentialen $\eta \gg$ als $R \cdot T / (F)$ ($\eta \approx 27$ mV bei 40°C) kann jedoch die Chlorreduktion vernachlässigt werden und durch einen einfachen linearen Zusammenhang b bestimmt werden (vergleiche dazu Kapitel 2.2.5). Oberhalb dieses Bereiches nimmt die Diffusionskontrolle stark zu, weshalb eine Auswertung des Tafel-Anstieges in diesem Bereich nicht mehr sinnvoll ist. Abbildung 29 zeigt den Verlauf der Kurven im Bereich von 1.35 bis 1.70 V vs. RHE sowie die Tafelauftragungen der vier Katalysatoren.

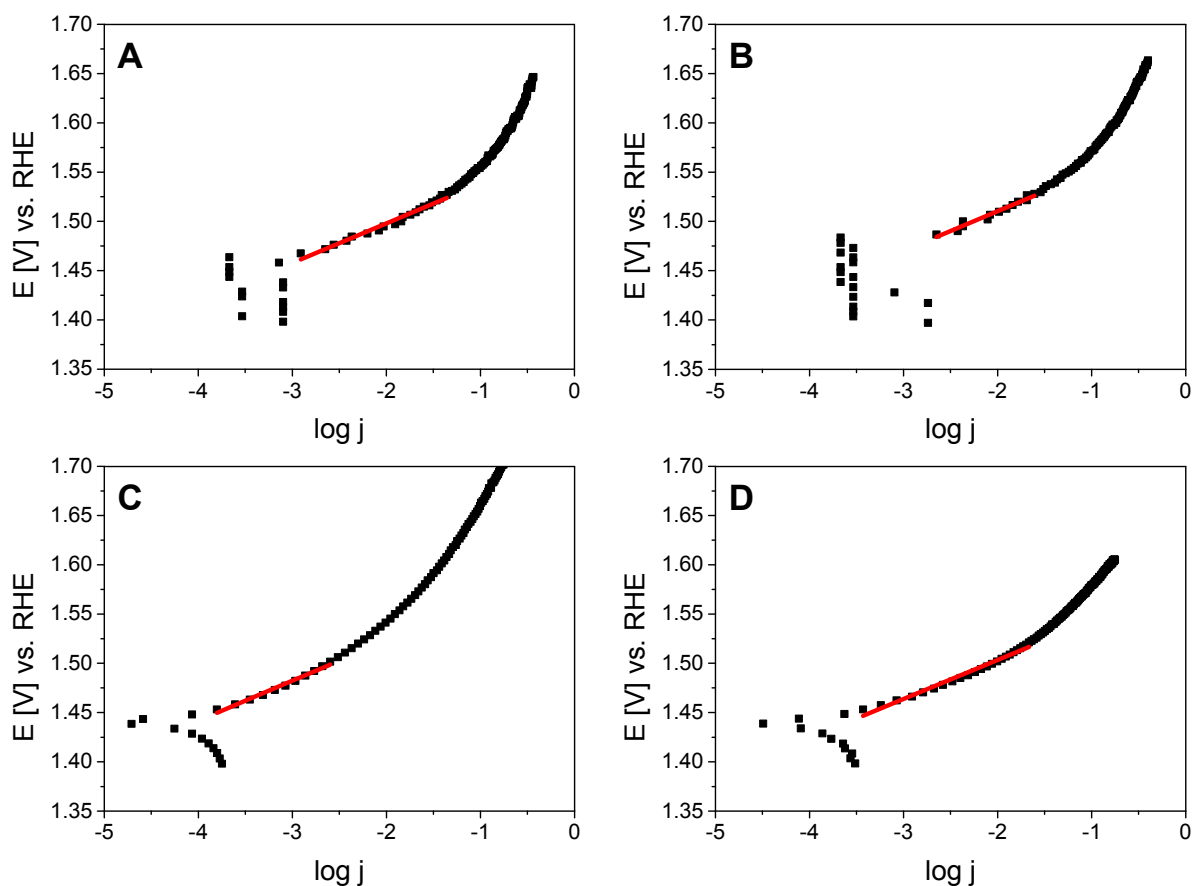


Abbildung 29: Tafelauftragungen des Rückscans der vier Katalysatoren im Bereich von 1.3 bis 1.7 V vs. RHE bei 40°C in 20 gew.-%iger NaCl-Lösung, pH = 3, 100 ml/min N_2 -Spülung. A) KAT-1, B) KAT-2, C) KAT-3 und D) KAT-4.

Für die Tafel-Anstiege b der Katalysatoren KAT-1 bis KAT-4 ergab sich ein Wert von ca. 40 mV/dec. Tabelle 9 fasst die einzelnen Werte für die vier Katalysatoren zusammen. Dieser Wert stimmt mit bereits in der Literatur ermittelten Tafelanstiegen für RuO_2 und IrO_2 ¹⁶ überein und deutet wie im Kapitel 4.3 noch ausführlich diskutiert darauf hin, dass der zweite elektrochemische Schritt der Chlorevolutionsreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Tabelle 9: Tafelanstiege b und Faktor x der vier Katalysatoren bei 40°C in 4 molarer NaCl-Lösung, pH = 3 und 100 ml/min N_2 -Spülung.

Katalysator	KAT-1	KAT-2	KAT-3	KAT-4
b [mV/dec]	40.33 ± 1.43	40.27 ± 2.29	40.75 ± 1.63	39.65 ± 1.11
x	1.54	1.54	1.52	1.57

Aus dem Tafelanstieg kann weiterhin der Faktor x nach Gl. (4-42) ermittelt werden.

$$b = \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{x \cdot F} \quad (4-42)$$

Dieser ist im Falle eines elektrochemischen Schrittes (ecs) proportional zum Symmetriefaktor α (vergleiche dazu Kapitel 4.1, Im Falle, dass der zweite Schritt des Volmer-Heyrowsky-Mechanismus der rds ist, wäre x zum Beispiel $(2-\alpha)$). x liegt für die Katalysatoren zwischen 1.52 und 1.57 (siehe Tabelle 9). Auf die Relation zu α wird im Kapitel 4.3 nochmal genauer eingegangen.

4.2.3 Temperaturabhängigkeit

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurden Messungen in 20gew.-%iger NaCl-Lösung bei einem pH-Wert von 3 und Temperaturen von 25, 40, 60 und 80°C durchgeführt. Die Elektrolytlösung wurde mit 100 ml/min N_2 gespült. In Abbildung 30 A sind als Beispiel die Zyklovoltammogramme von KAT-2 in einem Potentialbereich von 1.35 bis 1.75 V vs. RHE gezeigt. Wie zuvor schon erwähnt, sind wieder die typischen Hysteresen sichtbar. Weiterhin ist der Abbildung 30 A zu entnehmen, dass mit steigender Temperatur die Kurvenverläufe zu niedrigeren Potentialen verschoben werden.

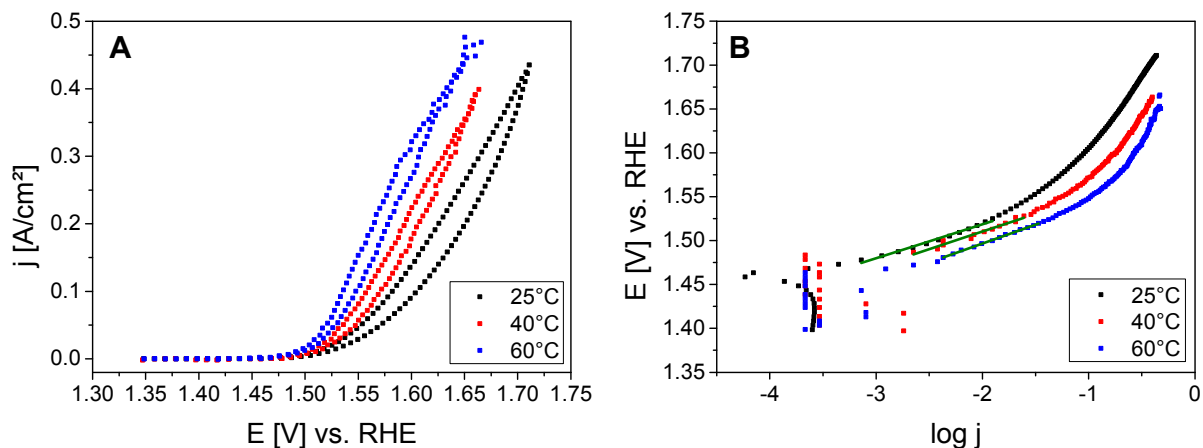


Abbildung 30: A) Zyklovoltammogramme und B) Tafelauftragungen des Rückscans bei verschiedenen Temperaturen (25, 40 und 60°C) für den Katalysator KAT-2 von 1.3 bis 1.7 V vs. RHE in 20gew.-%iger NaCl-Lösung, pH = 3, 100 ml/min N_2 -Spülung.

Abbildung 30 B zeigt die Tafel-Auftragungen der Rückscans der in Abbildung 30 A gezeigten Zyklovoltammogramme. Durch eine lineare Anpassung konnte ein Tafel-Anstieg von 38.66 ± 1.53 mV/dec für 25°C erhalten werden, der mit steigender Temperatur zunimmt und bei 60°C 43.04 ± 0.60 mV/dec beträgt (siehe Tabelle 10). Der sich daraus ergebene Faktor x beträgt wiederum ca. 1.53.

Tabelle 10: Tafelanstiege b sowie die ermittelten Faktoren x des Katalysators KAT-2 für verschiedene Temperaturen. 4 molare NaCl-Lösung bei pH = 3 und 100 ml/min N_2 -Spülung.

T [°C]	25	40	60
b [mV/dec]	38.66 ± 1.53	40.27 ± 2.29	43.04 ± 0.60
x	1.53	1.54	1.53

Aus den Zyklovoltammogrammen für die vier Katalysatoren wurde die mittlere elektrokatalytische Aktivität bei einem Potential von 1.55 V vs. RHE für die verschiedenen Temperaturen bestimmt. Abbildung 31 A zeigt die Aktivität bezogen auf die geometrische Oberfläche. Die Aktivität bezogen auf die Gesamtbeladung ist in Abbildung 31 B dargestellt. Anhand der beiden Abbildungen ist zu erkennen, dass die elektrokatalytische Aktivität mit steigender Temperatur zunimmt. Jedoch ist es schwierig anhand von Abbildung 31 A einen gemeinsamen Trend für alle Katalysatoren zu schlussfolgern. Durch die Auftragung von j in A/mg ist dies einfacher. Hier ist deutlich zu sehen, dass der Trend für alle Katalysatoren der gleiche ist. Abweichungen treten nur im Fall von KAT-3 bei 60°C und leicht für alle Temperaturen beim KAT-4 auf.

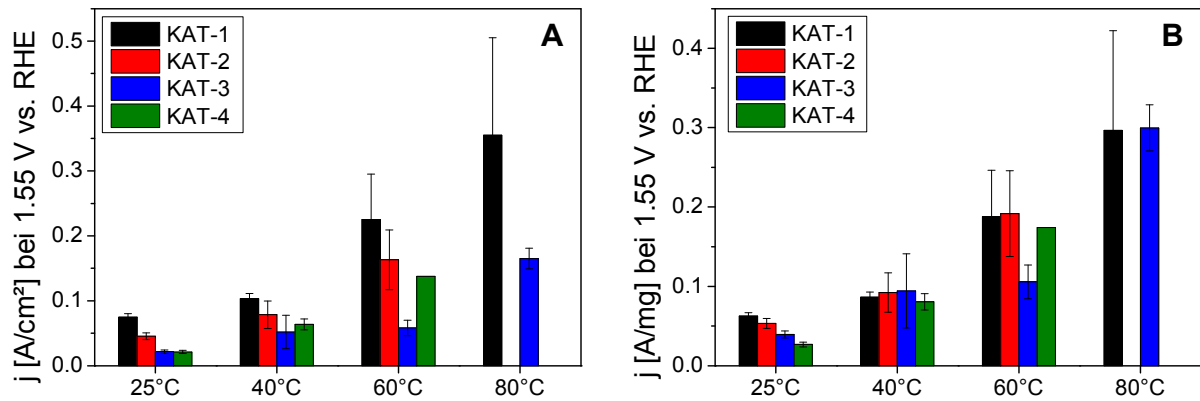


Abbildung 31: Elektrokatalytische Aktivität aller vier Katalysatoren bei 1.55 V vs. RHE und verschiedenen Temperaturen (25, 40, 60 und 80°C) A) bezogen auf die geometrische Oberfläche und B) bezogen auf den gesamten theoretischen Edelmetallgehalt. 20 gew.-%ige NaCl-Lösung, pH = 3, 100 ml/min N_2 -Spülung.

Abbildung 32 A zeigt nochmal die elektrokatalytische Aktivität des Katalysators KAT-2 bei einem Potential von 1.55 V vs. RHE. Durch logarithmische Auftragung der Stromdichte j gegen $1/T$ wurde Abbildung 32 B erhalten.

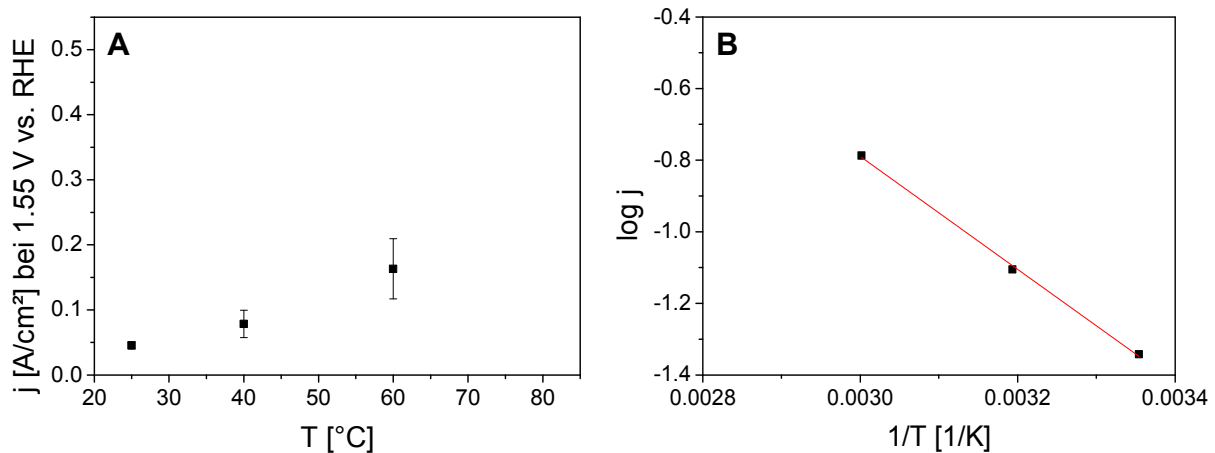


Abbildung 32: A) elektrokatalytische Aktivität in Abhängigkeit von der Temperatur und B) $\log j$ gegen $1/T$ bei 1.55 V vs. RHE des Katalysators KAT-2. 20 gew.-%ige NaCl-Lösung, pH = 3, 100 ml/min N_2 -Spülung.

Aus der Auftragung von $\log j$ über $1/T$ kann die Aktivierungsenergie der Chlorevolution ermittelt werden. Dazu muss die Gl. (4-43) logarithmiert und nach $1/T$ umgestellt werden, wobei Gl. (4-44) erhalten wird. Nach Ermittlung des Anstieges m kann durch Umstellen die Aktivierungsenergie berechnet werden (Gl. (4-45)).

$$j_{\text{Ox}} = j_0 \cdot e^{\frac{x \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} = F \cdot c_{\text{Cl}^-}^{v_{\text{Cl}^-}} \cdot c_{\text{H}^+}^{v_{\text{H}^+}} \cdot k \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{x \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} \quad (4-43)$$

$$\log j_{\text{Ox}} = \log \left(F \cdot c_{\text{Cl}^-}^{v_{\text{Ox}}} \cdot c_{\text{H}^+}^{v_{\text{H}^+}} \cdot k \right) + \frac{(x \cdot F \cdot \eta) - E_A}{2.3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4-44)$$

$$E_A = (x \cdot F \cdot \eta) - m \cdot 2.3 \cdot R \quad (4-45)$$

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie werden zusätzlich das Überpotential η und der Symmetriefaktor α benötigt. α wurde aus dem Tafel-Anstieg berechnet und η ergibt sich aus der Differenz von E und E_0 (siehe Kapitel 2.2.3). E_0 beträgt bei 40°C und Umrechnen auf einen pH-Wert von 3 der RHE-Skala 1.45 V (vergleiche dazu Kapitel 2.2.3) und E ist 1.55 V vs. RHE. In Tabelle 11 sind die ermittelten Anstiege m (siehe Abbildung 32 B und im Anhang Abbildung 58 A - C) sowie die daraus resultierenden Aktivierungsenergien zusammengefasst.

Tabelle 11: Ermittelte Anstiege m aus der Temperaturabhängigkeit sowie die daraus bestimmten Aktivierungsenergien E_A für die einzelnen Katalysatoren.

Katalysator	KAT-1	KAT-2	KAT-3	KAT-4
Anstieg m [K]	-1487.59 ± 173.33	-1577.41 ± 51.70	-1516.29 ± 331.05	-1745.17
E_A [kJ/mol]	19.00	19.75	19.17	21.25

Für die Aktivierungsenergie ergibt sich ein Mittelwert von 19.79 ± 1.03 kJ/mol. Im Vergleich zum bereits in der Literatur ermittelten Wert von ca. 28 kJ/mol²¹ an einer vertikalen $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ -Anode, bei einem Überpotential von 60 mV, ist die hier, bei einem Überpotential von 100 mV, bestimmte Aktivierungsenergie um ca. 8 kJ/mol kleiner. Eine Ursache dafür könnte der bessere Abtransport des erzeugten Chlorgases von der Elektrodenoberfläche durch die Rotation sein.

4.2.4 Abhängigkeit von der Chlorid-Konzentration

Durch Variation der NaCl-Konzentration im Elektrolyten konnte der Einfluss dieser auf die elektrokatalytische Aktivität der Chlorevolution untersucht werden. Abbildung 33 zeigt die erhaltenen Zyklovoltammogramme und Tafelauftragungen für den Katalysator KAT-1 bei 40°C. Wie erwartet, wurden mit steigender Cl^- -Konzentration steiler verlaufende Kurven erhalten. Bei Konzentrationen ab 2 mol/l ist der Unterschied im Kurvenverlauf jedoch nicht mehr sehr stark ausgeprägt.

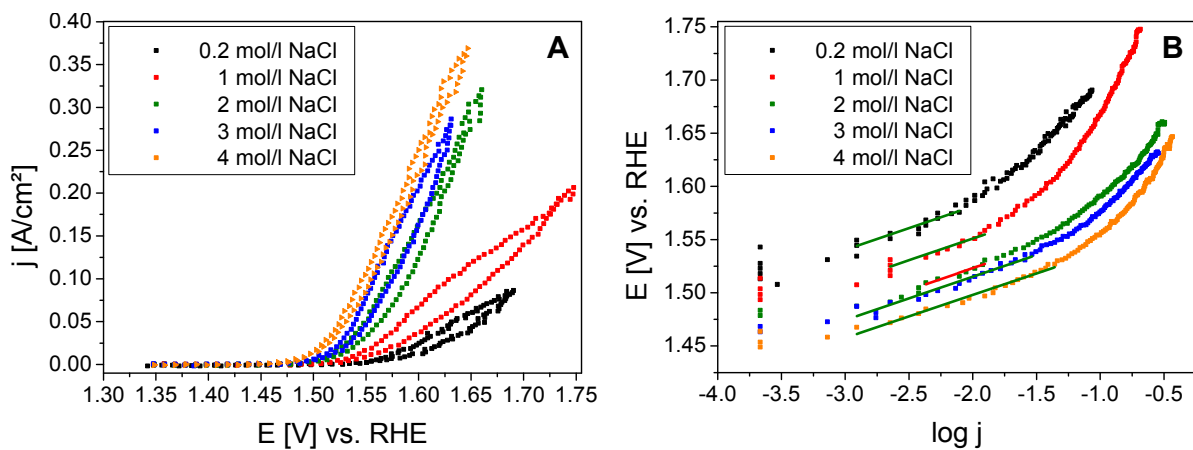


Abbildung 33: A) Zyklovoltammogramme und B) Tafelauftragungen des Rückscans bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen im Elektrolyten (0.02, 0.2, 1, 2, 3 und 4 mol/l) für den Katalysator KAT-1 von 1.3 bis 1.9 V vs. RHE bei $T = 40^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$ und 100 ml/min N_2 -Spülung.

Aus dem Anfangsbereich der Tafelauftragung (siehe Abbildung 33 B) konnten erneut die Tafelanstiege ermittelt werden. Tabelle 12 fasst die ermittelten Werte zusammen. Der Mittelwert des Anstieges bei 40°C beträgt $40.73 \pm 0.27 \text{ mV/dec}$. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der Tafelanstieg nicht von der Cl^- -Konzentration im Elektrolyten abhängt. Für den Faktor x konnte ein Wert von 1.52 ± 0.01 bestimmt werden. Dieser sowie der Tafelanstieg b stimmen mit den zuvor ermittelten Werten (siehe Kapitel 4.2.2 und 4.2.3) überein.

Tabelle 12: Tafelanstieg b , Faktor x und Aktivierungsenergie E_A des Katalysators KAT-1 bei 40°C für verschiedene Elektrolytkonzentrationen. $\text{pH} = 3$ und 100 ml/min N_2 -Spülung.

c_{NaCl} [mol/l]	b [mV/dec]	x	Anstieg m [K]	E_A [kJ/mol]
0.2	40.83 ± 4.76	1.52	-1840.71	21.85
1	40.68 ± 3.61	1.53	-1605.54 ± 102.53	19.92
2	41.08 ± 5.74	1.51	-1223.80 ± 37.66	16.68
3	40.73 ± 1.97	1.52	-	-
4	40.33 ± 1.43	1.54	-1487.59 ± 173.33	19.00

Weiterhin wurde neben der Cl^- -Konzentration auch die Temperatur variiert. Abbildung 34 A zeigt die Aktivitäten des KAT-1 bei verschiedenen Temperaturen für die unterschiedlichen Konzentrationen. Bei allen Konzentrationen, außer bei 3 mol/l , kann ein Anstieg der Aktivität in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet werden. Dadurch konnte ebenfalls die Aktivierungsenergie der Chlorevolution bei verschiedenen Cl^- -Konzentrationen erhalten werden.

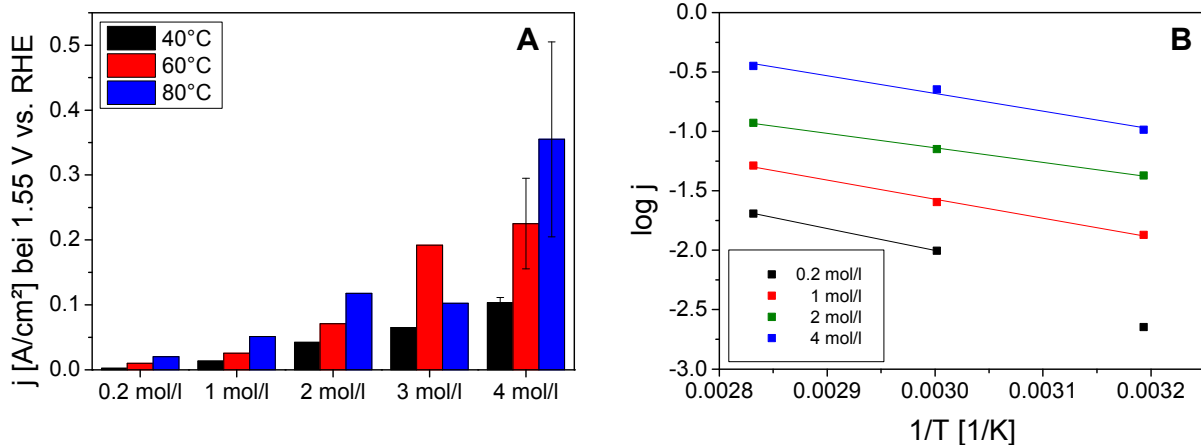


Abbildung 34: A) Elektrokatalytische Aktivität des KAT-1 bei 1.55 V vs. RHE bei verschiedenen NaCl-Konzentration im Elektrolyten (0.02, 0.2, 1, 2, 3 und 4 mol/l) sowie B) $\log j$ gegen $1/T$ bei 1.55 V vs. RHE KAT-1 bei NaCl-Konzentrationen von 0.2, 1 und 2 mol/l. $T = 40^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, 100 ml/min N_2 -Spülung.

Die Ermittlung der Aktivierungsenergie erfolgte erneut über die Auftragung von $\log j$ gegen $1/T$ (siehe Abbildung 34 B). Die aus den Auftragungen erhaltenen Anstiege sowie die dadurch ermittelten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 12 angegeben. Der Mittelwert der Aktivierungsenergie beträgt 19.36 ± 2.15 kJ/mol und stimmt damit sehr gut mit dem Wert überein, der in Kapitel 4.2.3 ermittelt wurde.

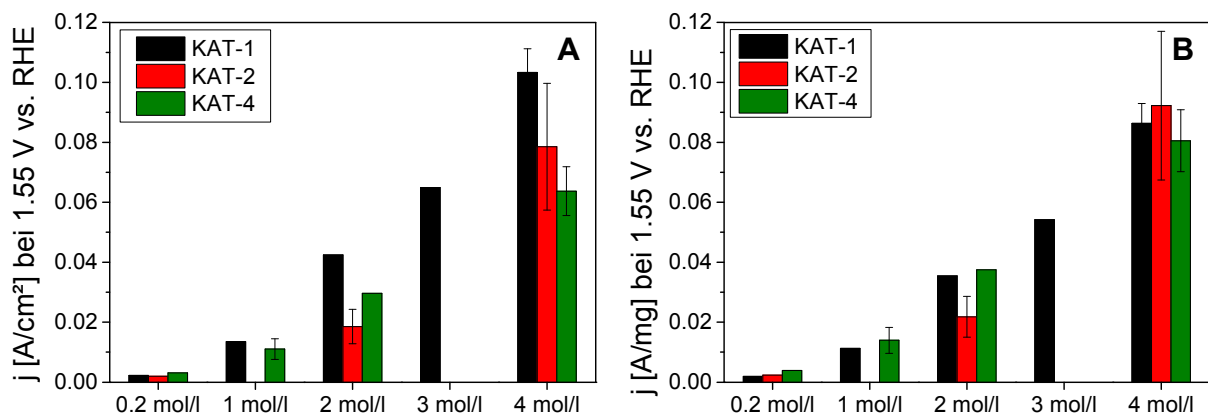


Abbildung 35: Elektrokatalytische Aktivität der Katalysatoren KAT-1, KAT-2 und KAT-4 bei 1.55 V vs. RHE und verschiedenen NaCl-Konzentration im Elektrolyten (0.02, 0.2, 1, 2, 3 und 4 mol/l) A) bezogen auf die geometrische Oberfläche und B) bezogen auf den gesamten theoretischen Edelmetallgehalt. $T = 40^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, 100 ml/min N_2 -Spülung.

Die Konzentrationsabhängigkeit wurde auch für die Katalysatoren KAT-2 und KAT-4 ermittelt. Abbildung 35 A zeigt die katalytische Aktivität bei 1.55V vs. RHE bezogen auf die geometrische Oberfläche für die drei Katalysatoren und Abbildung 35 B die

elektrokatalytische Aktivität bei 1.55 V vs. RHE bezogen auf die gesamte Edelmetallbeladung (Ir+Ru). Auch für die Katalysatoren KAT-2 und KAT-4 steigt die Aktivität mit steigender Cl⁻-Konzentration. Die Katalysatoren zeigen beim Bezug der Stromdichte auf die Edelmetallbeladung gleiche Aktivitäten bei gleichen Cl⁻-Konzentrationen.

Durch Auftragung der ermittelten Aktivitäten gegen die Konzentration können Aussagen über die Reaktionsordnung in Bezug auf die Cl⁻-Konzentration im Elektrolyten getroffen werden (siehe Abbildung 36 A). Dazu muss Gl. (4-43) logarithmiert werden. Es wird Gl. (4-46) erhalten.

$$\log j_{\text{Ox}} = v_{\text{Cl}^-} \cdot \log(c_{\text{Cl}^-}) + \log \left(F \cdot c_{\text{H}^+}^{v_{\text{H}^+}} \cdot k \right) + \frac{(\beta \cdot F \cdot \eta) - E_{\text{A}}}{2.3 \cdot R \cdot T} \quad (4-46)$$

Daraus ist ersichtlich, dass aus der Auftragung von log j gegen log c_{Cl⁻} direkt die Reaktionsordnung v_{Cl⁻} erhalten werden kann.

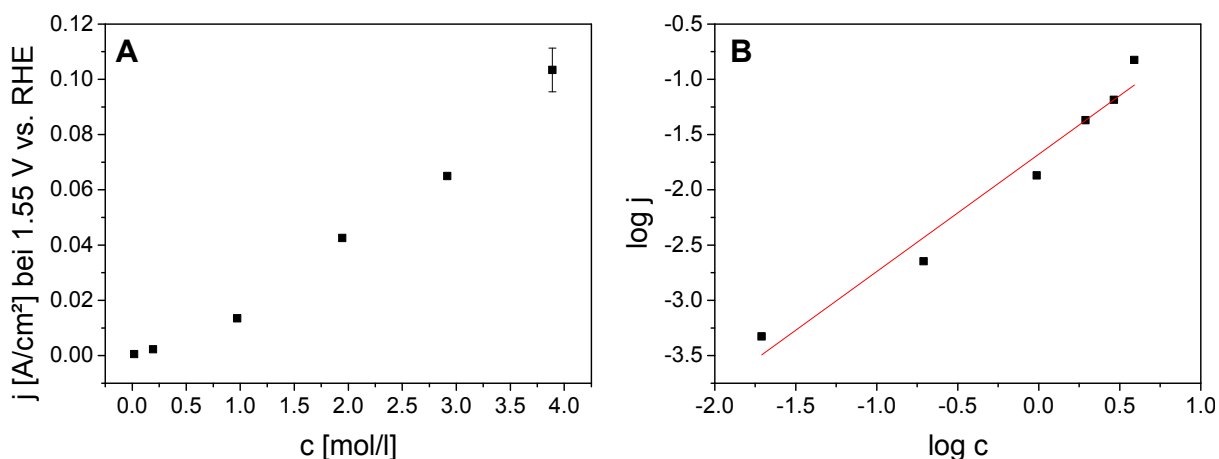


Abbildung 36: A) elektro-katalytische Aktivität des KAT-1 in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration im Elektrolyten und B) log j gegen 1/T bei 1.55 V vs. RHE des Katalysators KAT-1. T = 40°C, pH = 3, 100 ml/min N₂-Spülung.

Die graphische Auftragung dazu zeigt Abbildung 36 B für den Katalysator KAT-1 bei 40°C. Die Auftragungen für die Katalysatoren KAT-2 und KAT-4 sind im Anhang in der Abbildung 59 A und B dargestellt. Für den KAT-1 wurde ein Anstieg von 1.06 ± 0.10 ermittelt und für die Katalysatoren KAT-2 und KAT-4 ein Anstieg von 1.10 ± 0.14 und 1.01 ± 0.09 . Damit beträgt die Reaktionsordnung v_{Cl^-} in Bezug auf die Cl⁻-Konzentration 1.06 ± 0.04 . Auch hier stimmt der experimentell ermittelte Wert

erneut hervorragend mit den bereits in der Literatur ermittelten Reaktionsordnungen für die Cl^- -Konzentration im Elektrolyten überein.^{1, 18, 19}

Im Zusammenhang mit der Variation der NaCl -Konzentration im Elektrolyten wurden auch Selektivitätsmessungen bei 25°C und 400 mA/cm^2 für eine Stunde am KAT-4 vorgenommen. Diese Ergebnisse stimmen mit den in der Literatur veröffentlichten Werten überein.⁶⁸ Dazu wurde die elektrochemische Messzelle weiterhin mit 100 ml/min N_2 gespült und am Ausgang der Zelle der Volumenfluss an N_2 , Cl_2 und O_2 in Vol.-% mit Hilfe eines Massenspektrometers detektiert. Das Massenspektrometer und die galvanostatische Messung wurden zur gleichen Zeit gestartet.

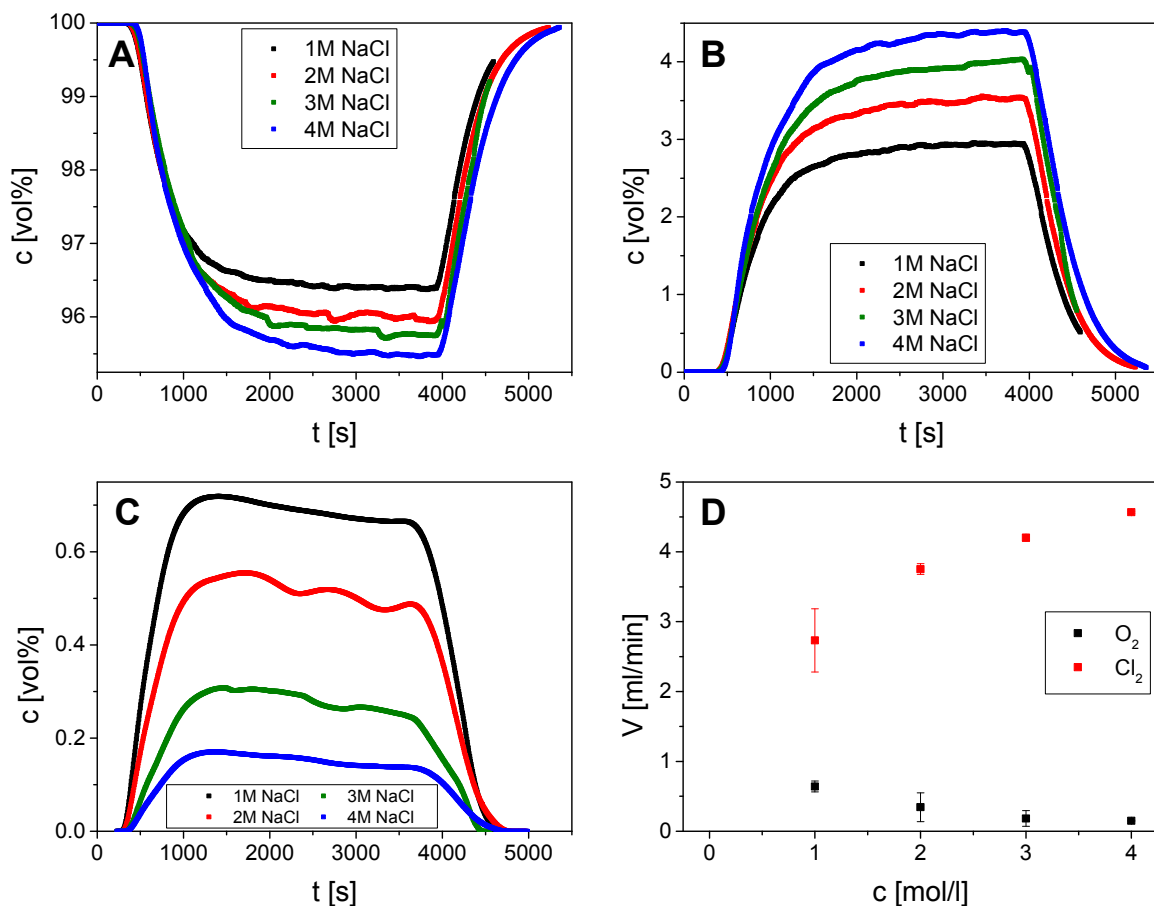


Abbildung 37: gemessene Konzentrationen in Vol.-% für A) Stickstoff, B) Chlor, C) Sauerstoff und D) umgerechnete Volumenströme in ml/min für Sauerstoff und Chlor. Gemessen am KAT-4 bei 25°C , $\text{pH} = 3$ und 100 ml/min N_2 für eine Stunde bei 400 mA/cm^2 .

Abbildung 37 A – C zeigt die gemessenen Volumenströme in Abhängigkeit von der NaCl -Konzentration. Nach einer Anfangsphase von ca. 500 Sekunden beginnt der Volumenfluss des Trägergases N_2 zu fallen und die Volumenflüsse von O_2 und Cl_2 zu steigen. Nach ca. einer Stunde wurde ein stationärer Zustand der Volumenflüsse aller

Gase erreicht und die galvanostatische Messung beendet. Danach konnten wieder ein Anstieg des Trägergases N_2 und ein Abfallen der Volumenflüsse von O_2 und Cl_2 beobachtet werden (siehe Abbildung 37 A - C). Laut Literatur¹⁹ ist die Sauerstoffevolution ab NaCl-Konzentrationen von 0.1 mol/l vernachlässigbar. Dies konnte jedoch nicht durch die hier durchgeführten Experimente bestätigt werden. Vielmehr konnte gezeigt werden, dass sogar bei einer NaCl-Konzentration von 4 mol/l eine geringe Menge an Sauerstoff entwickelt wird.

Weiterhin ist zu erkennen, dass mit steigender NaCl-Konzentration der Volumenfluss von N_2 (siehe Abbildung 37 A) und O_2 (siehe Abbildung 37 C) kleiner wird und der von Cl_2 (siehe Abbildung 37 B) zunimmt. Da der Volumenfluss von Stickstoff konstant und bekannt war, konnten die gemessenen Volumenflüsse in Vol.-% in einen Volumenstrom in ml/min mit Hilfe von Gl. (4-47) umgerechnet werden.

$$\dot{V}_{ml/min,X} = \frac{\dot{V}_{vol\%,X}}{\dot{V}_{vol\%,N_2}} \cdot \dot{V}_{ml/min,N_2} \quad (4-47)$$

Damit ergeben sich die in Abbildung 37 D gezeigten Kurvenverläufe für Cl_2 und O_2 in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration. Während der Volumenstrom in ml/min für O_2 mit steigender Konzentration abnimmt, nimmt der Volumenstrom für Cl_2 zu. Mit Hilfe der Faraday'schen Gesetze und unter Annahme des idealen Gasgesetzes kann der Volumenstrom in ml/min für Cl_2 bei einer vollständigen Stromausbeute nach Gleichung (4-48) berechnet werden. Hierhin sind i der angelegte Strom in A, R die universelle Gaskonstante ($R = 8.314 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$), T die Temperatur in K, n die Anzahl der während der Reaktion übertragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante ($F = 96485 \text{ C/mol}$) und p der Gasdruck ($p = 10^5 \text{ Pa}$).

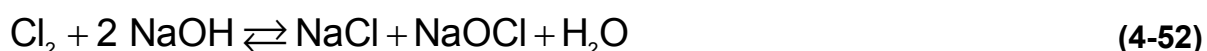
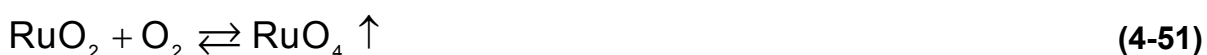
$$\dot{V}_{ml/min,Cl_2} = \frac{V}{t} = \frac{i \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot p} \quad (4-48)$$

Bei einer kompletten Umsetzung des angelegten Stromes ergibt sich damit ein Volumenstrom von 5.45 ml/min für Cl_2 . Damit lassen sich jetzt Aussagen über die Selektivität und Effizienz der Chlorevolution in Abhängigkeit von verschiedenen NaCl-Konzentrationen treffen. In Tabelle 13 sind die ermittelten Selektivitäten, Effizienzen und Stromausbeuten bezogen auf die Entstehung von O_2 und Cl_2 zusammengefasst.

Tabelle 13: Selektivität, Effizienz und Stromausbeute der Chlorevolution bei 400 mA/cm² am Katalysator KAT-4 bei 25°C, pH = 3 und 100 ml/min N₂-Spülung.

c _{NaCl} [mol/l]	Cl ₂ -Selektivität [%]	Cl ₂ -Effizienz [%]	Stromausbeute Cl ₂ + O ₂ [%]
1	80.9 ± 0.7	50.1 ± 8.3	73.6 ± 11.1
2	91.7 ± 4.8	68.9 ± 1.4	81.5 ± 6.2
3	95.9 ± 2.5	77.1 ± 0.9	83.8 ± 3.2
4	96.8 ± 0.1	83.8 ± 0.3	89.4 ± 0.1

Mit steigender NaCl-Konzentration nimmt die Selektivität und Effizienz in Bezug auf Cl₂ zu. Umgekehrt verhält er sich im Falle von O₂. Die maximale Cl₂-Selektivität beträgt 97% im Falle von 4 molarer NaCl-Lösung. Die Cl₂-Effizienz liegt in diesem Falle bei 84%. Damit ist die Cl₂- und O₂-Selektivität eine Funktion der NaCl-Konzentration im Elektrolyten. Eine geringe Menge an Strom wird für die Sauerstoffentwicklung (siehe Gl. (4-49)) als Folge der anodischen Oxidation von Wasser verbraucht. Da diese der Hauptgrund für die Korrosion der DSA ist,^{6, 69-71} wird dadurch auch die Oxidoberfläche des Katalysators weiter oxidiert und damit weniger stabile Oxidationsstufen RuO_x gebildet⁷² (siehe Gl. (4-50)). Weiterhin kann aus der Katalysatoroberfläche das RuO₂ auch direkt durch die Reaktion mit Sauerstoff nach Gl. (4-51) zu gasförmigem RuO₄ umgewandelt werden. Jedoch konnte bis jetzt im Chlorgas aufgrund der geringen Mengen an RuO₄ dieses noch nicht nachgewiesen werden. Die geringe Stromausbeute lässt sich am wahrscheinlichsten durch die Reaktion von Chlor mit Natronlauge zu Hypochlorit (Gl. (4-52)) und weiterer Chlorat-Bildung (Gl. (4-53)) erklären. Im Betrieb kann das passieren, wenn durch die Diffusion der bei der Chlorreaktion entstandenen H⁺-Ionen in der Arbeitskammer durch die Membran zur Gegenelektrode der pH-Wert und damit die OH⁻-Konzentration in der Arbeitskammer steigt.



Da vom angelegten Strom nur zwischen 74 und 89.5% für die Entstehung der Gase Cl₂ und O₂ verwendet werden, bestätigen die Messungen einige unbekannte

Nebenreaktionen, wie z.B. die Oxidation der Oberfläche. Diese scheint, im Rahmen der Ungenauigkeiten (siehe Tabelle 13) konstant und damit unabhängig von der NaCl-Konzentration zu sein. Diese Vermutung konnte mittels in der Literatur veröffentlichten zykovoltammetrischen Messungen bestätigt werden.⁶⁸

4.2.5 Abhängigkeit vom pH-Wert

Zur Untersuchung des Einflusses der H^+ -Konzentration im Elektrolyten wurden Messungen bei 25°C in einer 20gew.-%igen NaCl-Lösung bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Die Abbildung 38 A zeigt die erhaltenen Zyklovoltammogramme für den Katalysator KAT-1 und die Abbildung 38 B die dazugehörigen Tafelauftragungen des Rückscans.

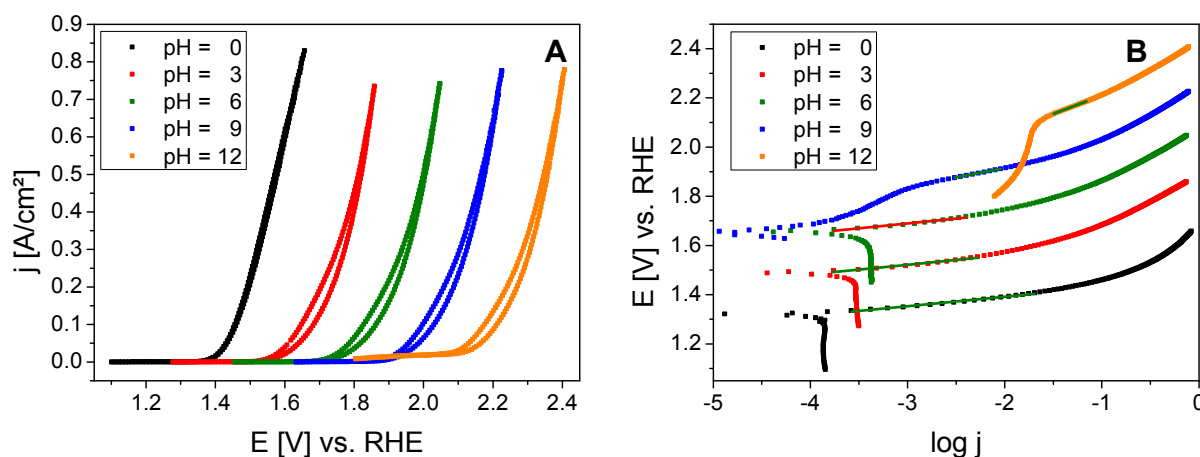
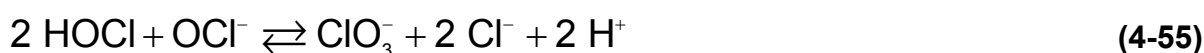


Abbildung 38: A) Zyklovoltammogramme und B) Tafelauftragungen des Rückscans bei verschiedenen pH-Werten (0, 3, 6, 9 und 12) für den Katalysator KAT-1 von 1.0 bis 2.5 V vs. RHE bei $T = 25^\circ C$ in 4 molarer NaCl-Lösung und 100 ml/min N_2 -Spülung.

Bei der Auftragung der Stromdichte j als Funktion der Spannung E vs. RHE ist eine deutliche Verschiebung der Kurvenverläufe zu höheren Potentialen mit steigendem pH-Wert zu erkennen (siehe Abbildung 38 A). Die Verschiebung zwischen den einzelnen Kurven beträgt in etwa 200 mV. Dies entspricht der zu erwartenden Standardverschiebung bei der Auftragung gegen eine RHE. Im Unterschied zu $pH = 0$ zeigen alle Kurven eine Hysterese im Kurvenverlauf.

Abbildung 38 B zeigt die Tafelauftragungen des Rückscans bei verschiedenen pH-Werten. Für einen pH-Wert von 0 bis 3 werden die normalen Kurvenverläufe erhalten. Unterschiede im Kurvenverlauf werden bei einem pH-Wert von 9 und 12

sichtbar. Nach einem langsamen Anstieg des Potentials bei einem pH-Wert von 9 zwischen $\log j$ gleich -5 und -3.5 gibt es einen steileren Anstieg ($-3.5 < \log j < -3$). Danach erfolgt wieder ein flacherer Anstieg des Kurvenverlaufes bis ca. -1.5 mit anschließendem Erreichen des diffusionskontrollierten Bereichs ($-1.5 < \log j < 0$). Bei einem pH-Wert von 12 ist der erste flache Bereich nicht sichtbar, jedoch der steile Anstieg ($-2 < \log j < -1.5$) und der anschließende flach ansteigende ($-1.5 < \log j < -1$) und diffusionskontrollierte Bereich ($-1 < \log j < 0$). Vermutet wird, dass dieser Kurvenverlauf aufgrund von ablaufenden Nebenreaktionen, wie die Bildung von hypochloriger Säure (Gl. (4-54)), Chloraten (Gl. (4-55)), Sauerstoff (Gl. (4-56) und Gl. (4-57)) oder der Auflösung des Rutheniums (Gl. (4-50)), bei diesem pH-Wert entsteht. Diese Vorgänge sind pH-abhängig und können daher bevorzugt bei hohen pH-Werten ablaufen.



Aus den Tafelauftragungen konnten erneut die Tafelanstiege ermittelt werden, welche in Tabelle 14 zusammengefasst sind. Bei pH-Werten zwischen 0 und 6 liegt der Tafelanstieg in dem zuvor ermittelten Bereich von ungefähr 39 mV/dec bei 25°C (ermittelt bei $\log j$ zwischen -4 und -2). Bei einem pH-Wert von 9 beträgt der Tafelanstieg 76 mV/dec und bei pH = 12 liegt er sogar bei 149 mV/dec. Aufgrund der ablaufenden Nebenreaktionen werden hier Mischtafelanstiege erhalten.

Tabelle 14: Tafelanstiege b des Katalysators KAT-1 bei 25°C für verschiedene pH-Werte. 4 molare NaCl-Lösung bei pH = 3 und 100 ml/min N₂-Spülung.

pH	0	3	6	9	12
b [mV/dec]	38.86 ± 1.04	39.04 ± 2.05	39.46 ± 2.14	75.63 ± 0.24	149.36 ± 0.61

Zu einem quantitativen Vergleich der erhaltenen Zyklovoltammogramme bei verschiedenen pH-Werten wurden diese nochmals gegen eine NHE aufgetragen (siehe Abbildung 39 A). Hier ist zu erkennen, dass die Kurvenverläufe im Bereich von $3 < \text{pH-Wert} < 12$ überlappen. Lediglich der Kurvenverlauf bei einem pH-Wert von 0 unterscheidet sich von den anderen. Hier treten keine Hysteresen auf und es ist ein

sofortiger gleichmäßiger Anstieg zu erkennen. Bei der genaueren Betrachtung des Potentialbereiches von 1.05 bis 1.55 V vs. NHE ist noch ein Unterschied für einen pH-Wert von 12 zu erkennen. Hier beträgt die Stromdichte schon etwa 20 mA/cm², wohingegen die Stromdichten für die Kurvenverläufe der anderen pH-Werte in diesem Bereich in etwa bei 0 mA/cm² liegen.

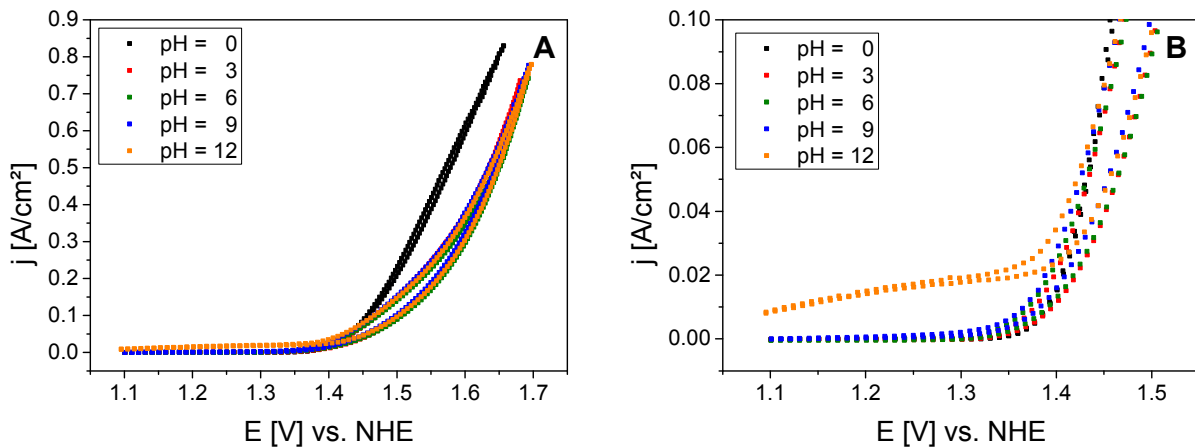


Abbildung 39: A) Zykelvoltammogramme von 1.05 bis 1.75 V vs. NHE und B) Ausschnitt des Diagramms von 1.05 bis 1.55 V vs. NHE bei verschiedenen pH-Werten (0, 3, 6, 9 und 12) für den Katalysator KAT-1 bei $T = 25^\circ\text{C}$ in 4 molarer NaCl-Lösung und 100 ml/min N₂-Spülung.

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung ν_{H^+} für die H⁺-Konzentration im Elektrolyten wurde die katalytische Aktivität bei einem Potential von 1.37 V. vs. NHE ermittelt (siehe Abbildung 40 A). Ein Potential von 1.37 V vs. NHE entspricht einem Potential von 1.55 V vs. RHE bei einem pH-Wert von 3. Durch logarithmieren der Gl. (4-43) kann Gl. (4-58) erhalten werden.

$$\log j_{\text{ox}} = \nu_{\text{H}^+} \cdot \log(c_{\text{H}^+}) + \log \left(F \cdot c_{\text{Cl}^-}^{\nu_{\text{Cl}^-}} \cdot k \right) + \frac{(\beta \cdot F \cdot \eta) - E_{\text{A}}}{2.3 \cdot R \cdot T} \quad (4-58)$$

Da der pH-Wert gleich dem negativ dekadischen Logarithmus der H⁺-Ionen ist, kann aus der Auftragung von $\log j$ in Abhängigkeit vom pH-Wert (siehe Abbildung 40 B) die Reaktionsordnung ν_{H^+} erhalten werden. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass der graphisch ermittelte Anstieg noch mit einem Faktor von -1 multipliziert werden muss. Als Anstieg wurde ein Wert von 0.058 ± 0.009 erhalten, wodurch die Reaktionsordnung ν_{H^+} zu -0.06 ± 0.01 ermittelt werden konnte. Damit hat der pH-Wert laut diesen Ergebnissen kaum oder keinen Einfluss auf die Chlorevolution.

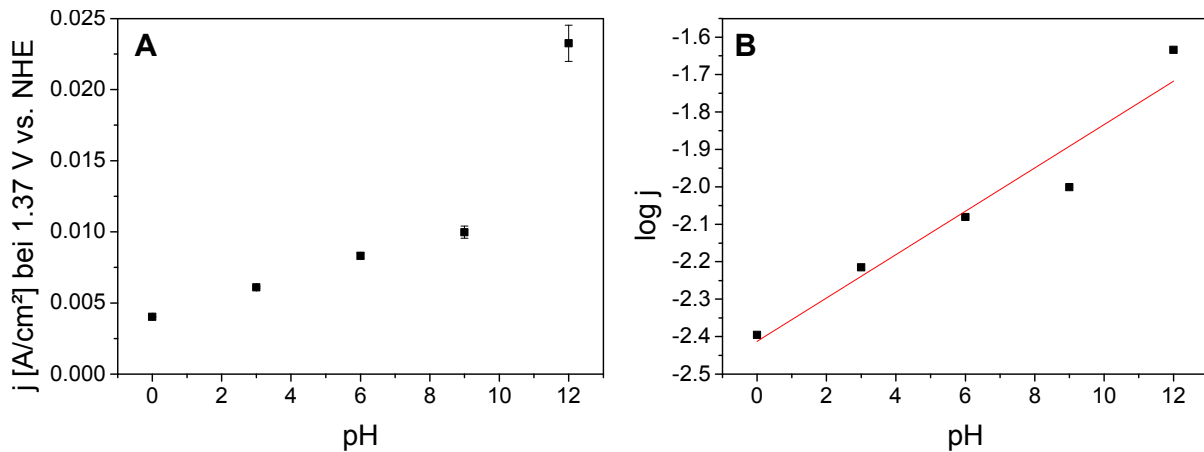


Abbildung 40: A) elektro-katalytische Aktivität des KAT-1 in Abhängigkeit des pH-Wertes und B) $\log j$ gegen pH bei 1.37 V vs. NHE des Katalysators KAT-1. 4 molare NaCl-Lösung, $T = 25^\circ\text{C}$ und 100 ml/min N_2 -Spülung.

Jedoch ist die pH-Abhängigkeit nicht nur vom Mechanismus der Chlorevolutionsreaktion sondern auch vom Material und der Struktur des Katalysatormaterials abhängig.¹⁶ Eine genaue Diskussion dieses Sachverhaltes folgt in Kapitel 4.3.

4.2.6 Abhängigkeit vom Chlorpartialdruck

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Chlorevolutionsreaktion vom Chlorpartialdruck wurde durch die elektrochemische Zelle bei $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$ und einer Elektrolytkonzentration von 20 gew.-% NaCl ein Gasgemisch aus N_2 und Cl_2 mit einem Gesamtvolumenstrom von 100 ml/min geleitet.

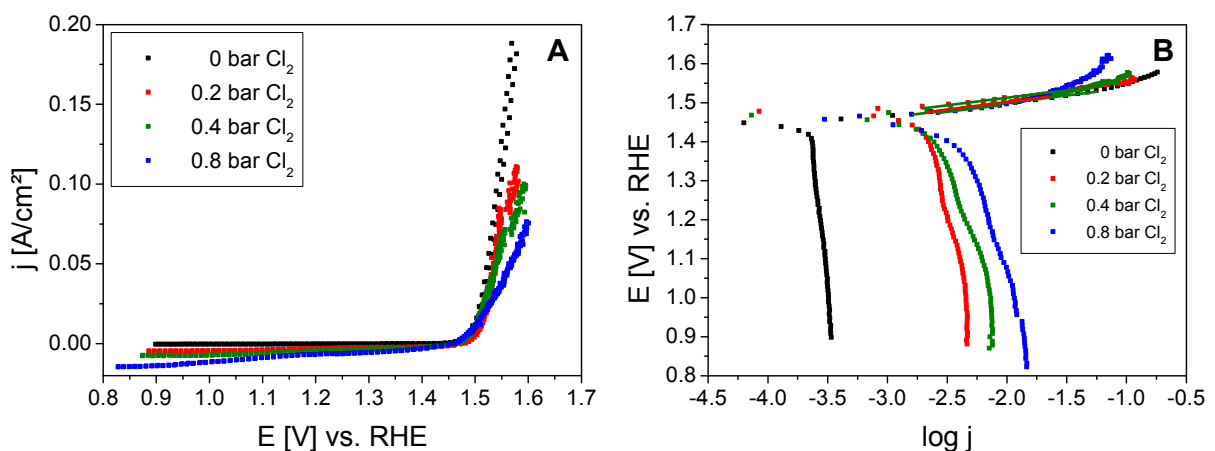


Abbildung 41: A) Zyklovoltammogramme und B) Tafelauftragungen des Rückscans bei verschiedenen Chlorpartialdrücken (0, 0.2, 0.4 und 0.8 bar) für den Katalysator KAT-2 von 0.8 bis 1.7 V vs. RHE bei $T = 25^\circ\text{C}$ in 4 molarer NaCl-Lösung bei $\text{pH} = 3$.

Abbildung 41 zeigt die erhaltenen Zyklovoltammogramme für den Katalysator KAT-2 und die aus dem Rückscan erhaltenen Tafelauftragungen. Mit steigendem Chlorpartialdruck verlaufen die Kurven weniger steil im Bereich von 1.5 bis 1.6 V vs. RHE. Dafür kann aber ein Anstieg des negativen Stromes im Bereich von 0.8 bis 1.4 V vs. RHE beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass hier eine Zunahme der Chlorreduktion am Katalysator erfolgt.

Tabelle 15: Tafelanstiege b und Faktor x des Katalysators KAT-2 bei 25°C für verschiedene Chlorpartialdrücke. 4 molare NaCl-Lösung bei pH = 3.

p_{Chlor} [bar]	0	0.2	0.4	0.8
b [mV/dec]	38.31 ± 0.77	38.31 ± 0.73	38.71 ± 1.45	38.88 ± 3.21
x	1.54	1.54	1.53	1.52

Aus Abbildung 41 B können wieder die Tafelanstiege ermittelt werden. In Tabelle 15 sind die ermittelten Werte in Abhängigkeit vom Chlorpartialdruck aufgelistet. Als Mittelwert ergibt sich ein Tafelanstieg von 38.55 ± 0.29 mV/dec. Dieser stimmt erneut mit den zuvor ermittelten Werten bei 25°C überein. Auch x konnte wieder ermittelt werden und beträgt 1.53 ± 0.01 .

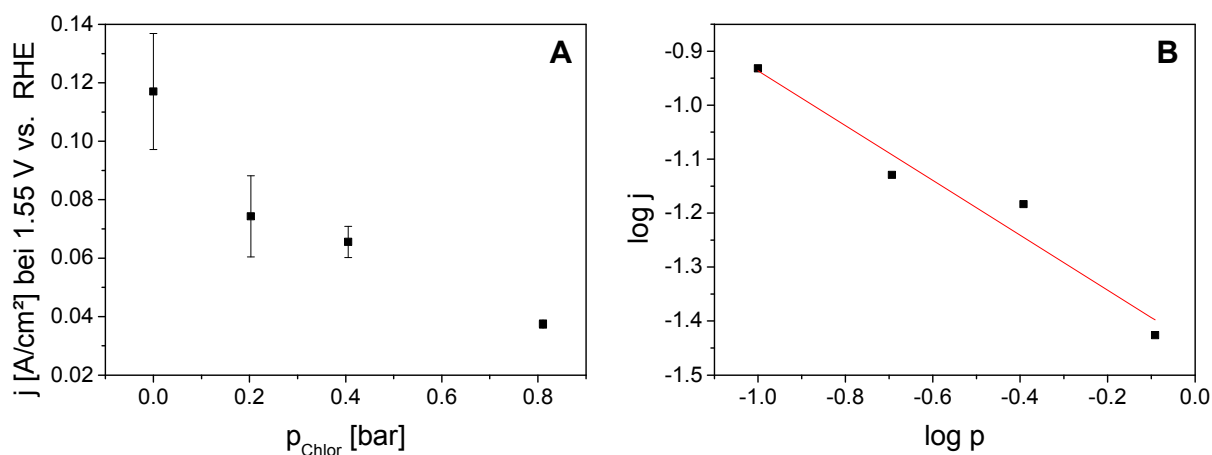


Abbildung 42: A) elektro-katalytische Aktivität des KAT-2 in Abhängigkeit des Chlorpartialdruckes und B) $\log j$ gegen $\log p$ bei 1.55 V vs. RHE des Katalysators KAT-2. 4 molare NaCl-Lösung, T = 25°C, pH = 3.

Abbildung 42 A zeigt die katalytische Aktivität in Abhängigkeit vom Chlorpartialdruck. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem Chlorpartialdruck die katalytische Aktivität sinkt. Um auch hier wieder die Reaktionsordnung ν_{Cl_2} in Bezug auf den Chlorpartialdruck zu ermitteln, wurde $\log j$ gegen $\log p$ aufgetragen (siehe Abbildung 42 B). Aus dieser Auftragung ergibt sich eine Ordnung ν_{Cl_2} von -0.51 ± 0.08 . Damit

hat das während der Reaktion entstehende Chlor einen negativen Einfluss auf die Chlorevolution. Einerseits könnte diese Abhängigkeit der Erzeugung von Chlor auf die thermodynamische Verschiebung des Überpotentials durch Nernst erklärt werden. Jedoch wird diese Verschiebung experimentell nicht beobachtet. Daher scheint ein kinetischer Einfluss wahrscheinlicher. Es wird vermutet, dass dieser Einfluss durch die hohe Chlorsättigung im Elektrolyten verursacht wird. Die an der Elektrode erzeugten Gasblasen können sich schlechter von der Katalysatoroberfläche ablösen und hemmen dadurch die Bildung von neuem Chlor.

4.3 Zusammenfassung der experimentellen Untersuchungen und Vergleich mit den theoretischen Betrachtungen

Mit Hilfe der Untersuchungen zu den Abhängigkeiten der anodischen Chlorevolution von der Temperatur, der Cl^- -Konzentration im Elektrolyten, dem pH-Wert des Elektrolyten und dem Chlorpartialdruck wurden folgende kinetische Parameter erhalten:

- Der von α abhängige Faktor x beträgt ungefähr 1.53. Dieser wurde aus der Ermittlung des Tafelanstieges b erhalten, welcher temperaturabhängig ist und bei 25°C ungefähr 39 mV/dec, bei 40°C ungefähr 41 mV/dec und bei 60°C ungefähr 43 mV/dec beträgt.
- Die Aktivierungsenergie E_A der Chlorevolution wurde durch Variation der Temperatur ermittelt. Sie liegt bei ungefähr 20 kJ/mol.
- Die Reaktionsordnungen ν_{Cl^-} , ν_{H^+} und ν_{Cl_2} für die Cl^- - und H^+ -Konzentration sowie den Chlorpartialdruck wurden durch Variation dieser ermittelt. Die Reaktionsordnungen sind $a \approx 1$, $b \approx 0$ und $c \approx -0.5$.
- Die Selektivität der Chlorevolution ist abhängig von der Cl^- -Konzentration im Elektrolyten. Mit steigender Cl^- -Konzentration nimmt die Selektivität zu und beträgt in einem 4 molaren Elektrolyten in etwa 97%.

Mit den experimentell erhaltenen kinetischen Parametern kann nun das in Gl. (4-59) angegebene Geschwindigkeitsgesetz der anodischen Teilreaktion der Chlorreaktion aufgestellt werden.

$$j = n \cdot F \cdot k \cdot \frac{c_{\text{Cl}^-}}{c_{\text{Cl}_2}^{0.5}} \cdot e^{\frac{-20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{1.5 \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} \quad (4-59)$$

Mit Hilfe dieses Geschwindigkeitsgesetzes und einzelner kinetischer Parameter wird im Folgenden versucht eine Evaluierung des Mechanismus hervor zuziehen, wobei nur auf die in Kapitel 4.1 beschriebenen Mechanismen eingegangen wird.

Durch den Vergleich des experimentell erhaltenen Tafel-Anstieges von ca. 41 mV/dec bei 40°C mit den theoretisch ermittelten Werten (siehe Tabelle 4 in Kapitel 4.1), kristallisiert sich der zweite elektrochemische Schritt des Volmer-Heyrowsky- oder Erenburg-Mechanismus sowie der erste elektrochemische Schritt des Tafel-Mechanismus als geschwindigkeitsbestimmender Schritt heraus (vergleiche dazu Tabelle 4 in Kapitel 4.1). Daher kann durch einfache Betrachtungen des Tafel-Anstieges kein Mechanismus ausgeschlossen werden. Es kommen daher noch alle Mechanismen, wie der Volmer-Tafel- (Gl. (4-60)), der Volmer-Heyrowsky- (Gl. (4-61)) oder der Erenburg-Mechanismus (Gl. (4-62)) in Frage.

$$j = F \cdot k \cdot \left[c_{\text{Cl}^-}^2 \cdot e^{\frac{2 \cdot (1-\alpha) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} - c_{\text{Cl}_2} \cdot e^{\frac{2 \cdot \alpha \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} \right] \quad (4-60)$$

$$j = F \cdot k \cdot \left[c_{\text{Cl}^-}^2 \cdot e^{\frac{(2-\alpha) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} - c_{\text{Cl}_2} \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} \right] \quad (4-61)$$

$$j = F \cdot k \cdot \left[c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} - \frac{c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{Cl}^-}^2} \cdot e^{\frac{(1+\alpha) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} \right] \quad (4-62)$$

Durch den Vergleich der experimentell erhaltenen Tafel-Anstiege mit den theoretisch ermittelten Anstiegen, unter der Annahme eines rds für die einzelnen Reaktionsmechanismen, kann nun aus dem Faktor x der Symmetriefaktor α ermittelt werden. Der Faktor x beträgt im Falle des Volmer-Heyrowsky- und Erenburg-Mechanismus für die Annahme, dass der zweiten Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist $(2-\alpha)$. Damit ergibt sich für α ein Wert von 0.5. Wenn der erste Schritt des Volmer-Tafel-Mechanismus rds ist, ist $x = 2 \cdot (1-\alpha)$. Damit ergibt sich für α ein Wert von 0.25.

Zur Unterscheidung zwischen den Mechanismen ist es sinnvoll, die theoretischen Konzentrationsabhängigkeiten (siehe Tabelle 5) dieser Mechanismen mit den experimentell erhaltenen Reaktionsordnungen für Cl^- , Cl_2 und H^+ zu vergleichen.

Beim Volmer-Heyrowsky- und Volmer-Tafel-Mechanismus hängt der anodische Teilschritt nur von der quadratischen Cl^- -Konzentration im Elektrolyten ab. Experimentell wurde jedoch für Chlorid eine Reaktionsordnung von eins ermittelt. Diese stimmt mit der theoretischen Reaktionsordnung beim Erenburg-Mechanismus überein. Jedoch hätte sich für den Erenburg-Mechanismus auch eine Abhängigkeit vom pH-Wert zeigen müssen, da die theoretische Reaktionsordnung für $c_{\text{H}^+} = -1$ ist. Dies konnte mit den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten nicht bestätigt werden. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass die Katalysatoroberfläche während der Chlorevolution im gesamten pH-Bereich mit OH^- -Ionen besetzt ist und daher die Reaktion (Gl. (4-22)) von H_2O zu OH^- nicht wie angenommen im Gleichgewicht ist, sondern zur Seite der Produkte verschoben. Ist dies der Fall kann auch keine H^+ -Abhängigkeit beobachtet werden. Es wurde erwiesen, dass die RuO_2 -Oberfläche in wässrigen Elektrolyten normalerweise mit OH-Gruppen besetzt ist.^{73, 74} Die Chlorevolution läuft daher nach dem Erenburg-Mechanismus ab, obwohl im experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz (Gl. (4-59)) kein Einfluss der H^+ -Konzentration auftaucht. Dass die pH-Abhängigkeit der Chlorevolution vom Material des Elektrokatalysators abhängig ist, wurde in der Literatur dadurch bestätigt, dass für Elektroden bestehend aus $\text{SnO}_2 + \text{IrO}_2$ eine Reaktionsordnung für H^+ von -0.5 ¹⁷ und für wenig RuO_2 ($1.2 \cdot 10^{13}$ Moleküle pro cm^2) auf Boron-dotiertem Diamant von -0.6 ⁷⁵ ermittelt wurde. In einer Arbeit von Consonni wurde ebenfalls gezeigt, dass Oxide von Co, Ni und Ir eine pH-Abhängigkeit mit einer Reaktionsordnung von -1 zeigen wohingegen für RuO_2 eine Ordnung von null ermittelt wurde.¹⁶ Außerdem wurde auch eine Abhängigkeit von der Konzentration des Chlors mit einer Reaktionsordnung von -0.5 ermittelt. Die theoretische Betrachtung berücksichtigt jedoch keine Abhängigkeiten vom Chlor im anodischen Teilstrom. Wie in Kapitel 4.2.6 bereits diskutiert, kommt diese Hemmung der Reaktion ebenfalls nicht durch den Reaktionsmechanismus sondern aufgrund einer Verschiebung des Gleichgewichts durch sich nicht ablösende Chlorgasblasen zustande.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass aus dem Vergleich der experimentellen kinetischen Daten mit den theoretischen Betrachtungen der Erenburg-Mechanismus als Mechanismus für die Chlorevolutionsreaktion bestimmt werden konnte. Zudem wurde der zweite elektrochemische Schritt als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für $\text{Ru}_{0.17}\text{Ir}_{0.09}\text{Ti}_{0.74}\text{O}_2$ -Katalysatoren identifiziert.

4.4 Poröse TiO₂-basierende Metalloxid-Katalysatoren

In einem weiteren arbeitskreisinternen Projekt, in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Dr.-Ing. R. Krähnert, wurde nun die elektrokatalytische Aktivität von Chlor an porösen TiO₂-basierenden Metalloxid-Schichten untersucht. Da die elektrokatalytische Aktivität der Chlorevolution stark von der zur Verfügung gestellten Katalysatoroberfläche abhängen soll, wurden mit Hilfe von templat-basierten Methoden definiert poröse Metalloxid-Schichten synthetisiert. Mesoporöse TiO₂-Filme eignen sich besonders gut als Elektrodenmaterialien aufgrund ihrer großen Oberfläche im Verhältnis zum Volumen und ihrer einheitlichen periodischen Porenstruktur mit hervorragender Konnektivität. In Farbsolarzellen werden poröse TiO₂-Filme schon verwendet.^{76, 77}

Zur Herstellung der Schichten wurden verschiedene Zusammensetzungen von Iridium-, Ruthenium- und Titansalzen verwendet. Diese Elemente kommen auch in den Standardkatalysatoren der Chlor-Alkali-Elektrolyse zum Einsatz (vgl. dazu Kapitel 2.1.2.3). Weiterhin wurde der Einfluss der Schichtdicke und des Porentemplates auf die elektrokatalytische Aktivität untersucht. In den folgenden Kapiteln werden die strukturelle Zusammensetzung (Kapitel 4.4.1) und elektrokatalytische Aktivität der hergestellten Mischoxidkatalysatoren (Kapitel 4.4.2) beschrieben und die erhaltenen Ergebnisse diskutiert. Die meisten der hier in diesem Kapitel zusammengefassten Ergebnisse sind auch im Artikel „*Dimensionally Stable Ru/Ir/TiO₂-Anodes with Tailored Mesoporosity for Efficient Electrochemical Cl₂ Evolution*“ veröffentlicht.⁷⁸

4.4.1 Strukturelle Analysen

Zur strukturellen Analyse der porösen dotierten TiO₂-Katalysatoren wurden neben SEM, EDX (Kapitel 4.4.1.1) und XRD (Kapitel 4.4.1.3) auch Untersuchungen mittels BET (Kapitel 4.4.1.1), XPS (Kapitel 4.4.1.4) und TEM (Kapitel 4.4.1.2) durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Folgenden aufgeführt.

4.4.1.1 Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenspektroskopie und Physisorptionsmessungen

Die Oberflächenstrukturen der templatierten und untemplatierten mesoporösen Ru-Ir-Ti-Mischoxide wurden mittels SEM charakterisiert. Abbildung 43 zeigt zusammengefasst die erhaltenen Ergebnisse.

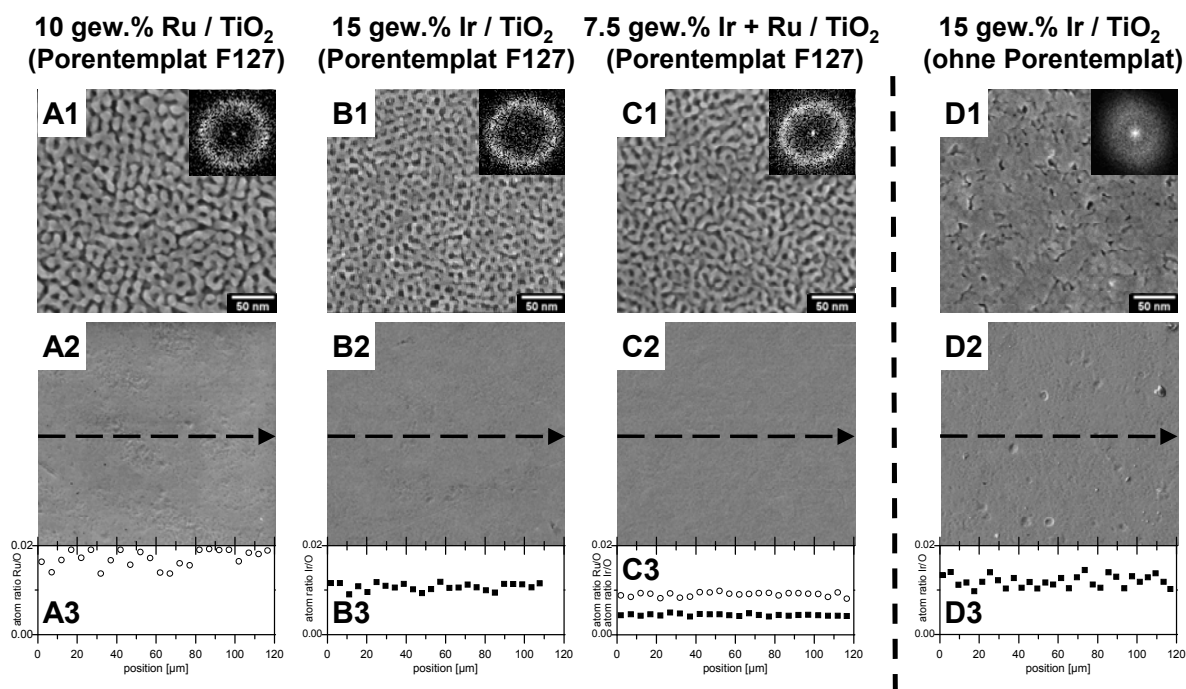


Abbildung 43: SEM-Aufnahmen von Pluronic®F127 templatierten TiO₂-Filmen dotiert mit 15 gew.-% Ru (A), 15 gew.-% Ir (B) und 7.5 gew.-% Ru + 7.5 gew.-% Ir (C) und einem untemplatierten Film dotiert mit 15 gew.-% Ir (D) bei einer Vergrößerung von 100 000 (Reihe 1) inklusive der resultierenden FFT-Bilder. Korrespondierende SEM-Aufnahmen bei einer Vergrößerung von 1000 zeigt Reihe 2, sowie dazugehörige EDX-Linienanalysen (Position vs. Atomverhältnisse von Edelmetall zu Sauerstoff, Reihe 3).

Der in Abbildung 43 D1 gezeigte untemplatierte Film weist eine inhomogene leicht poröse Struktur auf, die jedoch nur oberflächlich ist. Anhand des FFT-Bildes ist zu erkennen, dass der Film keine geordnete Porenstruktur besitzt. Anders ist es da bei den templatierten Filmen (siehe Abbildung 43 A1 bis C1). Hier zeigen die eingefügten FFT-Bilder homogene Ringe, welche auf eine lokale Porenordnung hindeuten. Weiterhin besitzen alle Filme Mesoporen mit einer einheitlichen Größe und Form. Der Porendurchmesser der Pluronic®F127 templatierten Filme beträgt 8-10 nm (Abbildung 43 A1 bis C1). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die unterschiedlichen Dotierungen keinen Einfluss auf die Porenmorphologie haben.

Weiterhin kann in der Abbildung 43 A2 bis D2 erkannt werden, dass auf der gesamten Oberfläche keine makroskopischen Risse vorhanden sind und ein homogener Katalysatorfilm vorliegt.

Die elementare Zusammensetzung der frisch beschichteten Titanzylinder wurde mittels EDX innerhalb des Rasterelektronenmikroskops bestimmt. Aus den aufgenommenen EDX-Spektren wurde das atomare Verhältnis des Edelmetalls (Ruthenium, Iridium oder beide) zum Sauerstoff gebildet. Aufgrund des Titansubstrates und der sehr dünnen Schichten (nm-Bereich) war es nicht möglich ein Verhältnis von Edelmetall zu Titan zu ermitteln. Diese Verhältnisse sind als Linienanalysen in Abbildung 43 A3 bis D3 gegen die Position auf dem Film aufgetragen. Die Linienanalysen deuten darauf hin, dass der Edelmetallgehalt von Ru, Ir und Ru-Ir in den dotierten TiO_2 -Filmen homogen verteilt ist und keine Phasenseparation zwischen dem Edelmetall und TiO_2 auftritt.

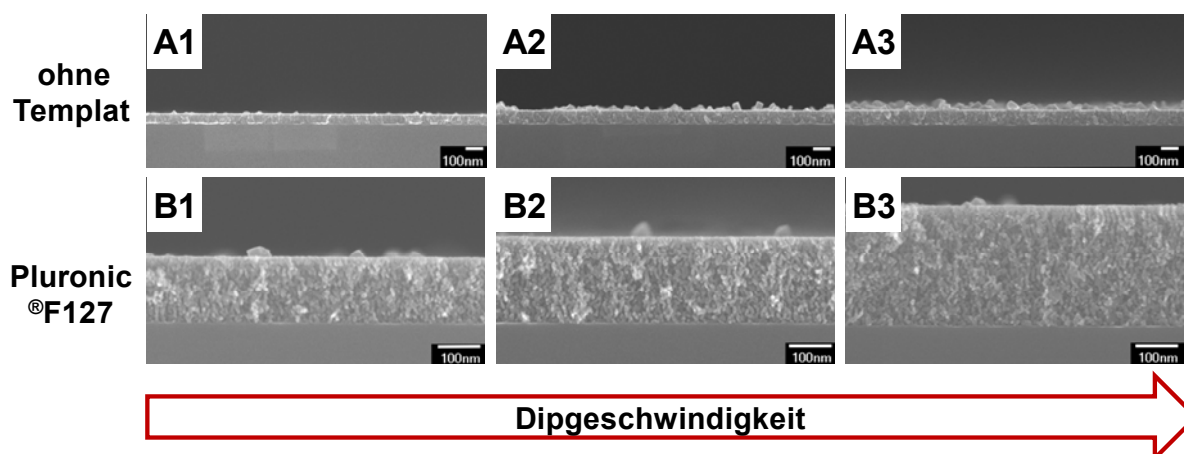


Abbildung 44: Querschnitts-SEM-Aufnahmen von untemplatierten (A) und Pluronic®F127 templatierten (B) TiO_2 -Filmen dotiert mit 15 gew.-% Iridium aufgenommen bei einer Vergrößerung von 40 000 (A) und 100 000 (B). Die Dipgeschwindigkeiten sind 30 (1), 60 (2) und 150 mm/min (3).

Die Schichtdicke der TiO_2 -Mischoxide wurde mit Hilfe von Querschnitts-SEM-Aufnahmen ermittelt. In Abbildung 44 sind die Querschnittsaufnahmen von Pluronic®F127 (B1 bis B3) templatierten und untemplatierten (A1 bis A3) Ti-Ir-Mischoxide mit einer Dotierung von 15 gew.-% Ir dargestellt. Die Schichtdicke konnte durch Variation der Dipgeschwindigkeit aus der Dip-Coating-Lösung heraus verändert werden. Dickere Schichten wurden mit steigender Dipgeschwindigkeit (1 - 30 mm/min, 2 – 60 mm/min und 3 – 150 mm/min)

erhalten. In Tabelle 16 sind die verschiedenen Schichtdicken der unterschiedlich templatierten Ti-Ir-Mischoxidfilme (15 gew.-% Ir) zusammengefasst.

Tabelle 16: Schichtdicke der untemplatierten und Pluronic®F127 templatierten Ti-Ir-O₂-Filme (15 gew.-% Ir) in Abhängigkeit von der Dipgeschwindigkeit.

Dipgeschwindigkeit [mm/min]	30	60	150
Schichtdicke untemplatiertes Ti-Ir-O₂ [nm]	59	80	87
Schichtdicke templatiertes Ti-Ir-O₂ [nm]	157	204	286

Es ist zu erkennen, dass die Schichtdicken mit höherer Dipgeschwindigkeit größer werden. Jedoch ist die Schichtdicke abhängig vom Porentemplat. Die untemplatierten Filme weisen Schichtdicken von 60 bis 90 nm auf, wohingegen die Pluronic®F127 templatierten Filme Schichtdicken zwischen 160 und 290 nm besitzen.

Zur Bestimmung der absoluten Oberfläche der TiO₂-Mischoxide wurden BET-Messungen an Iridium-dotierten (15 gew.-%) Filmen in Abhängigkeit von der Schichtdicke gemacht. Die absolute Oberfläche wurde auf die geometrische Oberfläche [m²] des beschichteten Substrates bezogen.

Tabelle 17: Schichtdicke und Kr-BET-Oberfläche (absolute Oberfläche) in m² Film / m² poliertes Substrat von Pluronic®F127 templatierten TiO₂-Filmen dotiert mit 15 gew.-% Iridium.

Schichtdicke [nm]	157	204	286
Kr-BET [m²/m²]	72	91	147

Dadurch, dass das Substrat eine sehr kleine Oberfläche (0.196 cm²) hat, war es leider nicht möglich BET-Werte für die untemplatierten Filme zu ermitteln. Die ermittelten BET-Oberflächen der Pluronic®F127 templatierten TiO₂-Filme sind in Abhängigkeit von der Schichtdicke in Tabelle 17 zusammengefasst. Wie zu erwarten war nimmt mit steigender Schichtdicke auch die absolute Oberfläche zu. Im Fall der Pluronic®F127 templatierten TiO₂-Filme steigt sie von 72 auf 147 m² pro m² Substratoberfläche an.

4.4.1.2 Transmissionsmikroskopie

Die Porenmorphologie und -kristallinität der Filme wurde mittels niedrig- und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Abbildung 45 fasst diese Daten für Pluronic®F127 templatierte Filme dotiert mit 5 gew.-% Ru (A), 15 gew.-% Ir (B) und 5 gew.-% Ir + 5 gew.-% Ru (C) zusammen.

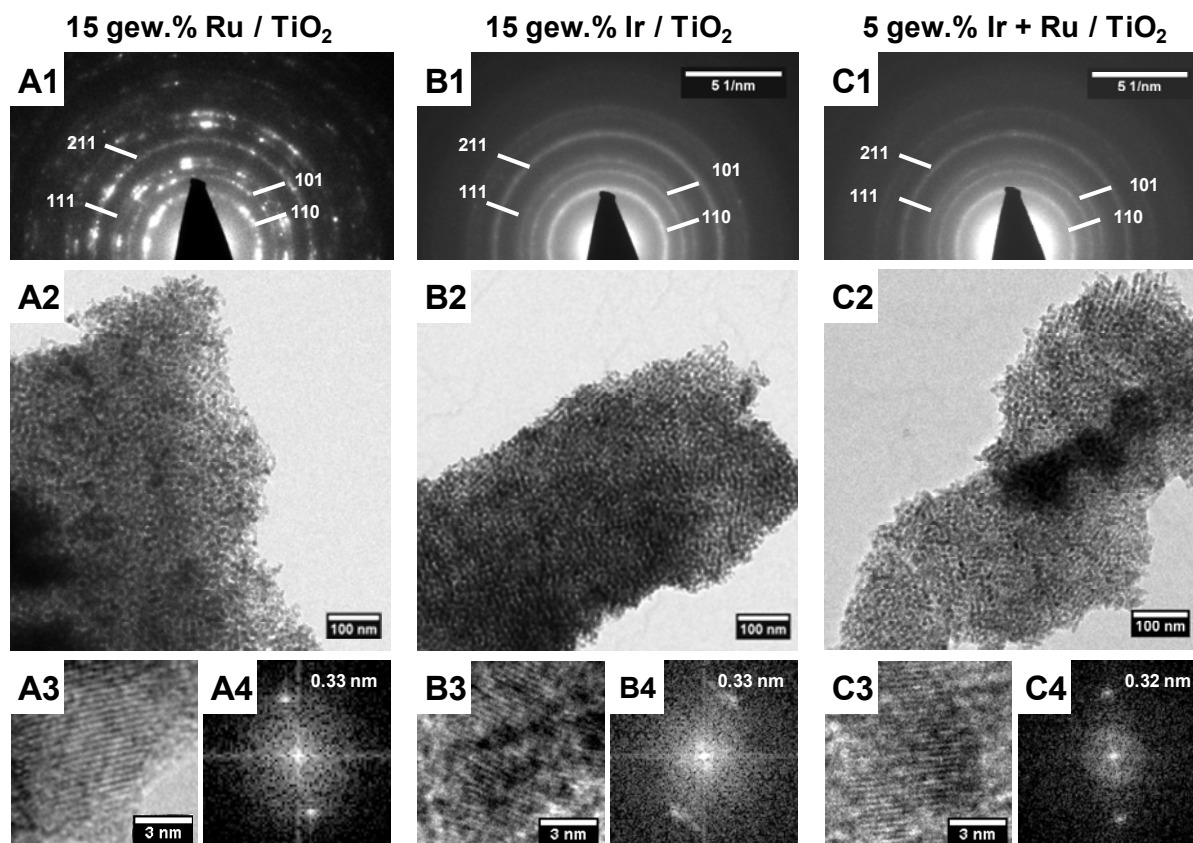


Abbildung 45: TEM-Aufnahmen von Pluronic® F127 templatierten kristallinen TiO₂-Filmen dotiert mit 5 gew.-% Ru, 15 gew.-% Ir und 5 gew.-% Ru + 5 gew.-% Ir (von links nach rechts). Die in der oberen Reihe gezeigten SAED-Bilder wurden aus den TEM-Aufnahmen gewonnen. In der unteren Reihe sind links die HR-TEM-Aufnahmen gezeigt und rechts die daraus generierten FFT-Bilder.

In der Reihe 1 von Abbildung 45 sind Bilder der Feinbereichsbeugung (selected area electron diffraction, SAED) dargestellt. Diese zeigen einheitliche Ringe, was bedeutet, dass alle dotierten Filme kristalline Porenwände besitzen. Diese Ringe können den Netzebenen der Rutil-Phasen von reinem TiO₂ (PDF-Nr. 00-021-1276), RuO₂ (PDF-Nr. 00-040-1290) und IrO₂ (PDF-Nr. 00-015-0870) zugeordnet werden. Die Positionen der Ringe stimmen, für alle Proben, mit kleinen Abweichungen mit folgenden Miller Indizes [hkl] überein: Ring 1 mit [110], Ring 2 mit [101], Ring 3 mit [111] und Ring 4 mit [211]. Aus der Literatur²⁷ ist bekannt, dass bei der Synthese von undotierten templatierten TiO₂-Filmen mittels Sol-Gel bei Temperaturen zwischen 400 und 600°C hauptsächlich die Anatas-Phase gebildet wird. Die Tatsache, dass in diesem Fall eher die Rutil- als die Anatas-Phase gebildet wurde, weist darauf hin, dass RuO₂ und IrO₂ als Strukturpromotor die Rutil-Bildung bevorzugt ablaufen lassen.

Anhand der niedrigauflösenden TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 45 A2 bis C2) kann auch gezeigt werden, dass die Filme aus Mesoporen mit einer geordneten Porenstruktur bestehen. Aus diesen Aufnahmen kann eine Kristallitgröße in den Porenwänden von 7-10 nm für alle Edelmetalldotierungen bestimmt werden. Die Abbildung 45 A3 bis C3 zeigen hochauflösende TEM-Aufnahmen mit repräsentativen Kristalliten für die verschieden dotierten TiO_2 -Filme. Die Gitterebenen in den HR-TEM-Aufnahmen erzeugen deutliche Punkte in den erzeugten FFT-Bildern (Abbildung 45 A4 bis C4). Die Konstanten der Gitterebenen konnten zu 3.2-3.3 Å bestimmt werden und stimmen damit mit dem [110] Wert der Rutilphase von Ir-Ru-Ti-Mischoxiden überein. Die Literaturwerte für TiO_2 , RuO_2 und IrO_2 sind 3.247 Å (PDF-Nr. 00-021-1276), 3.183 Å (PDF-Nr. 00-040-1290) und 3.178 Å (PDF-Nr. 00-015-0870).

4.4.1.3 Röntgenstrahlbeugung

Weiterhin wurde die Kristallitgröße von Pluronic®F127 templatierten TiO_2 -Filmen mit verschiedenen Dotierungen mittels XRD untersucht. Abbildung 46 A zeigt die Diffraktogramme eines nicht dotierten und mit 15 gew.-% Ir dotierten TiO_2 -Films sowie die Reflexe von TiO_2 in Rutil- (PDF-Nr. 00-021-1276) sowie Anatas-Struktur (PDF-Nr. 00-021-1272), Ti (PDF-Nr. 00-044-1294) und IrO_2 (PDF-Nr. 00-015-0870).

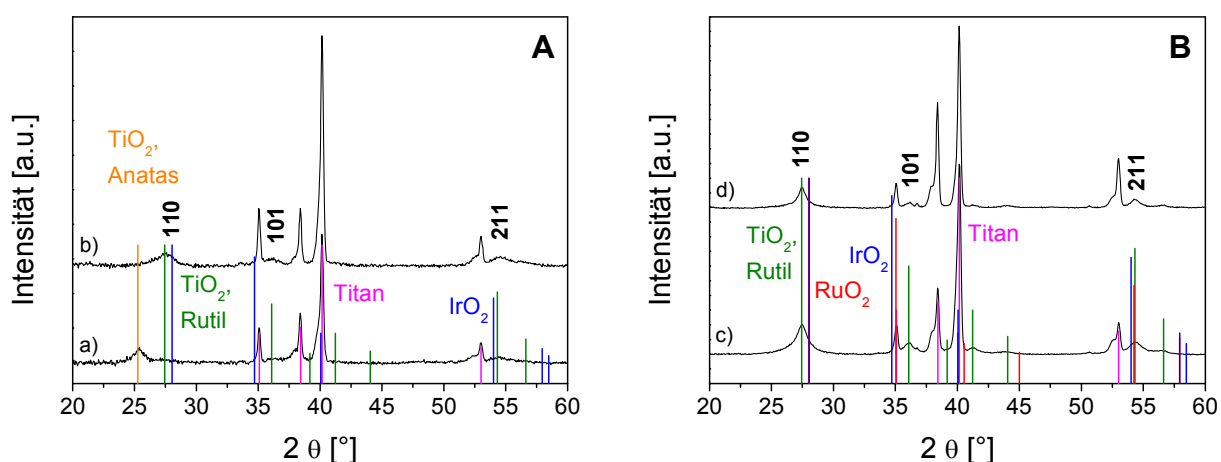


Abbildung 46: XRD-Diagramme von Pluronic®F127 templatierten TiO_2 -Filmen (a) dotiert mit 15 gew.-% Ir (b), 7,5 gew.-% Ir + 7,5 gew.-% Ru (c) und 15 gew.-% Ru (d) sowie die Lagen der Reflexe von TiO_2 in Rutil- (PDF-Nr. 00-015-0870) sowie Anatas-Struktur (PDF-Nr. 00-021-1272), Ti (PDF-Nr. 00-044-1294), IrO_2 (PDF-Nr. 00-015-0870). und RuO_2 (PDF-Nr. 00-040-1290). Die Diffraktogramme in A wurden an einem Ti-Zylinder (0.196 cm^2 Oberfläche) und in B an einem Ti-Blech (2.7 cm^2 Oberfläche) aufgenommen.

Neben den Reflexen des Ti-Substrates bei ca. 35, 37.5, 40 und 53° ist im Falle des undotierten TiO₂-Films (Abbildung 46 A a) auch der 101-Reflex des Anatas bei 2θ ca. 25° sichtbar. Bei der Zugabe von Ir, Ru oder beidem verschwindet der Anatas-Reflex und es werden Rutil-Reflexe bei ca. 27.5, 36, 41 und 54° detektiert. Die intensivsten sind dabei der 110-Reflex bei ca. 27.5°, der 101-Reflex bei ca. 36° und der 211-Reflex bei ca. 54°. Weiterhin ist eine Asymmetrie der Ti-Reflexe des Substrates zu erkennen. Diese kann durch das Oxidieren des Titansubstrates während des Kalzinierens der Filme erklärt werden. Im Anhang in Abbildung 57 C ist ein Diffraktogramm des kalzinierten Ti-Substrates sowie die Anpassung der Reflexe gezeigt. Dieses bestätigt, dass die Asymmetrie durch die Ausbildung einer unbekanntes Titanoxidspezies aus dem Substrat zustande kommt.

Anhand der Abbildung 46 A ist weiterhin zu erkennen, dass sich ohne Dotierung hauptsächlich TiO₂ in der Anatas-Struktur bildet. Die Kristallitgröße des gebildeten Anatas wurde aus dem 101-Reflex zu ca. 9 nm ermittelt. Als Gitterkonstante des 101-Reflexes wurde ein Wert von $3.51 \pm 0.01 \text{ \AA}$ bestimmt, der sehr gut mit dem Literaturwert von 3.52 \AA übereinstimmt. Sobald Dotierungen von Ir, Ru oder beidem zum TiO₂ gegeben werden, bildet sich dieses in der Rutil-Struktur aus (siehe Abbildung 46 A und B, b bis d). Die aus den intensivsten Reflexen ermittelten Kristallitgrößen liegen dabei zwischen 4.5 bis 11.5 nm. Die Anpassungen zur Ermittlung der Kristallitgrößen und Gitterkonstanten können im Anhang der Abbildung 56 und Abbildung 57 entnommen werden. Diese Werte stimmen damit gut mit den durch TEM ermittelten Werten überein. Als Gitterkonstanten wurden Werte zwischen 3.245 und 3.248 \AA erhalten, welche ebenfalls mit den durch TEM ermittelten Gitterkonstanten und Literaturwerten übereinstimmen. Da die ermittelten Gitterkonstanten leicht zu den Werten der reinen RuO₂- und IrO₂-Komponenten verschoben sind, deutet dies auf die Bildung eines Mischoxides von Ir, Ru und Ti hin. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den bereits in der Literatur beschriebenen Beobachtungen überein.^{63, 65}

4.4.1.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Zur Analyse der Oberflächenzusammensetzung der dotierten Filme als auch der chemischen Struktur der dotierten TiO₂-Mischoxidfilme wurden diese mittels XPS untersucht. Anhand der ermittelten Bindungsenergien der einzelnen Komponenten

können die Oxidationsstufen von Ruthenium und Iridium vorhergesagt werden. In Abbildung 47 sind die XPS-Spektren für verschieden dotierte TiO_2 -Filme für die Ir 4f, Ru 3d und Ti 2p Region gezeigt. Im Falle von Iridium und Ruthenium wurde eine asymmetrische Funktion während der Anpassungsroutine verwendet.⁷⁹⁻⁸²

In Abbildung 47 A ist ein XPS-Spektrum des Ru 3d Dupletts gezeigt. Es wurden vier Signale für die Ru $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ Level beobachtet. Die zwei bei 280.7 und 284.9 eV können dem $[\text{Ru}^{4+}]$ Duplett von RuO_2 ^{82, 83} zugeordnet werden. Die zwei weiteren Peaks bei 281.5 und 285.7 eV stimmen mit Literaturwerten für $[\text{Ru}^{3+}]$ ^{84, 85} überein. Da die Ru 3d Level mit den Signalen des C 1s Level überlappen wurde die Anpassung parallel mit dem C 1s Peak gemacht. Die weiteren drei Signale bei 285, 286.5 und 289 eV können damit verschiedenen Oxidationsstufen des Kohlenstoffs zugeordnet werden.

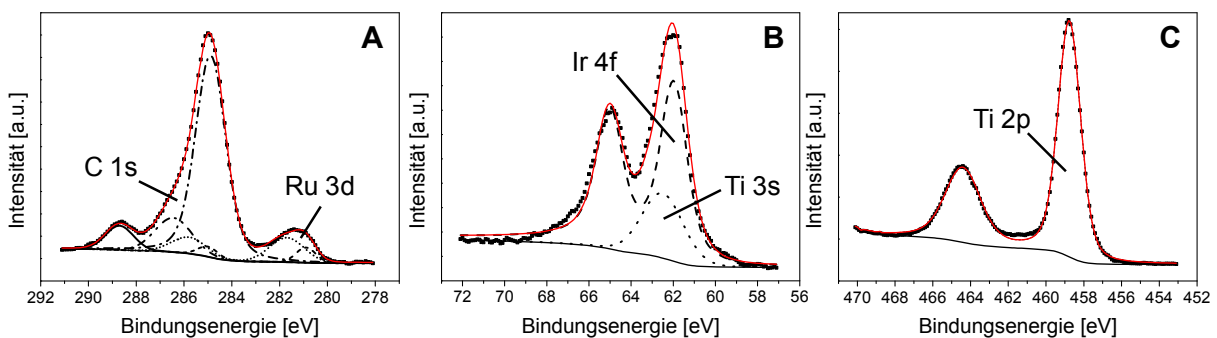


Abbildung 47: XPS-Spektren verschiedener Pluronic® F127 templatierten TiO_2 -Filme, A) dotiert mit 7.5 gew.-% Ir + 7.5 gew.-% Ru, Ru 3d Region, B) dotiert mit 15 gew.-% Ir, Ir 4f Region und C) dotiert mit 15 gew.-% Ir, Ti 2p Region.

Im Falle von Iridium (Abbildung 47 B) wurden die Peaks dem $[\text{Ir}^{4+}]$ $4f_{7/2}$ und $4f_{5/2}$ von IrO_2 ^{79, 81} bei 61.8 und 64.9 eV zugeordnet. Weiterhin ist ein Peak bei 62.3 eV zu sehen, der zum $[\text{Ti}^{3+}]$ 3s des TiO_2 gehört. Abbildung 47 C zeigt das XPS-Spektrum der Ti 2p Region eines Ir dotierten Films. Die typische Duplettaufspaltung für das Ti 2p Signal mit einer Differenz von 5.6 eV⁸⁶ kann beobachtet werden. Die ermittelten Bindungsenergien für das $\text{Ti } 2p_{3/2}$ und das $\text{Ti } 2p_{1/2}$ Level betragen 458.5 und 464.1 eV. Diese konnten dem TiO_2 zugeordnet werden und stimmen gut mit den Literaturwerten von 459 und 464.9 eV überein.^{87, 88} Damit konnte durch XPS-Analysen gezeigt werden, dass die Oberfläche der mesoporösen Filme aus TiO_2 , IrO_2 und RuO_2 besteht.

4.4.1.5 Zusammenfassung strukturelle Analysen

Die Ergebnisse der strukturellen Analysen zeigen, dass es möglich war, mesoporöse edelmetalldotierte TiO_2 -Filme mit Dotierungen von bis zu 15 gew.-% Iridium, Ruthenium oder beidem zu synthetisieren. Die Porenwände bestehen aus nanokristallinen Ir-Ti-, Ru-Ti- oder Ir-Ru-Ti-Oxiden mit Rutil-Phase. Die Kristallitgröße liegt zwischen 4.5 und 11.5 nm. Es wurden keine einzelnen Oxide der Edelmetalle im homogenen rissfreien Film gefunden. Es konnten Porengrößen von ca. 9 nm für die Pluronic[®]F127 templatierten Filme ermittelt werden, welche geordnet sind. Die Schichtdicken der untemplatierten 15 gew.-% Ir dotierten TiO_2 -Filme lagen zwischen 50 und 100 nm. Bei den Pluronic[®]F127 templatierten Filmen betrug die Schichtdicke zwischen 150 und 300 nm.

4.4.2 Elektrokatalytische Aktivität der geordneten mesoporösen auf TiO_2 -basierten Metalloxidschichten während der Chlorevolution

Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen der mesoporösen Ir-Ti-, Ru-Ti- und Ir-Ru-Ti-Mischoxidschichten zusammengefasst. Es wurden der Einfluss des Edelmetallgehaltes (Ir, Ru oder beides) und der Schichtdicke auf die elektrokatalytische Aktivität der Chlorevolution untersucht. Dazu wurden Zykelvoltammogramme von 1.2 bis 2 V (vgl. dazu Kapitel 3.1.2.1) mit Hilfe von rotierenden Scheibenelektroden bei einer Scanrate von 5 mV/s in der Ein-Kammerzelle aufgenommen. Alle ermittelten Potentiale wurden mit Hilfe des gemessenen Lösungswiderstands korrigiert. Der Durchmesser der verwendeten Scheiben betrug 5 mm. Als Elektrolyt diente 4 M Natriumchloridlösung bei einem konstanten pH-Wert von 3 (vgl. dazu Kapitel 3.1.1.4). Die Zelle wurde weiterhin mit 150 ml/min Stickstoff gespült und auf 40°C temperiert. Als Gegenelektrode diente ein Platinnetz und als Referenzelektrode eine reversible Wasserstoffelektrode. Als Potentiostat wurde ein Gamry3000 verwendet. Weitere Informationen zu den Gegen- und Referenzelektroden sowie dem Potentiostaten können in den Kapiteln 3.1.1.2 und 3.1.1.3 nachgelesen werden.

4.4.2.1 Einfluss des Edelmetallgehaltes auf die elektrokatalytische Aktivität

Zur Untersuchung des Einflusses der Edelmetalldotierung in mesoporösen TiO_2 -Filmen auf die katalytische Aktivität wurden Messungen bei Dotierungen von 5,

10 und 15 gew.-% Edelmetall (Ru, Ir oder beide) durchgeführt. Abbildung 48 A zeigt das Stromdichte-Potential-Verhalten für Ru-dotierte TiO_2 -Filme, Abbildung 48 B für Ir-dotierte TiO_2 -Filme und Abbildung 48 C für Ru-Ir-Ti-Mischoxide. Jede Abbildung enthält weiterhin den Kurvenverlauf von undotiertem templatierten TiO_2 . Dieses zeigt keinen Anstieg in der Stromdichte in dem ausgewählten Potentialbereich von 1.4 bis 2.0 V vs. RHE. Ab einem Potential von ungefähr 1.5 V vs. RHE beginnt die Stromdichte in Abhängigkeit vom Gehalt der Dotierung zu steigen. Die Chlorevolution findet daher ab diesem Potential an der mesoporösen dotierten TiO_2 -Elektrode statt. Dieser Verlauf der Stromdichte in Bezug auf das Potential wurde auch bei den Standardkatalysatoren beobachtet (vgl. dazu z.B. Kapitel 4.2.2). Auch hier beginnt die Chlorevolution in etwa bei einem Potential von 1.5 V vs. RHE in einem 4 M NaCl-Elektrolyten bei einem pH-Wert von 3 und einer Temperatur von 40°C. Da der Hin- und Rückscan nur leichte Hysteresen aufweisen, kann die Chlorevolution an den mesoporösen TiO_2 -Filmen als reversible Reaktion angesehen werden.

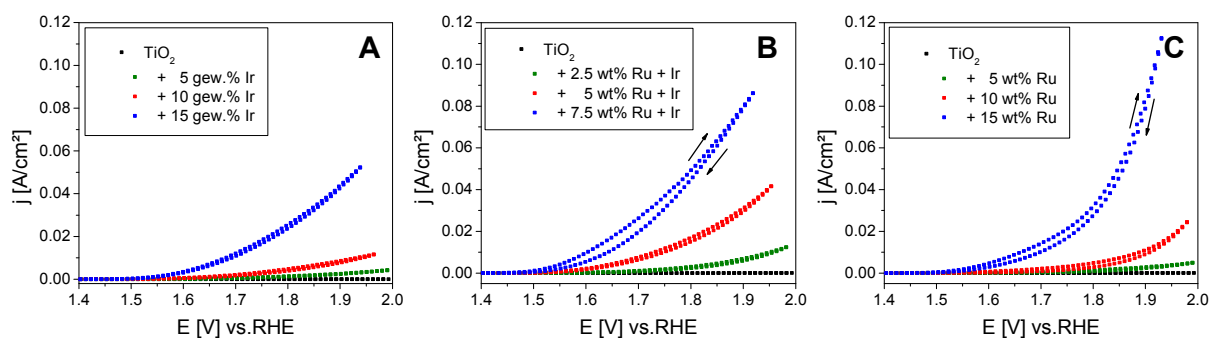


Abbildung 48: Zyklische Voltammogramme von mesoporösen A) Ir, B) Ir + Ru und C) Ru dotierten Pluronic® F127 templatierten TiO_2 -Filmen. 40°C, 4 M NaCl-Lösung, pH = 3, 5 mV/s, 3500 U/min, 150 ml/min N_2 -Spülung.

Aus den Kurvenverläufen ist ersichtlich, dass mit steigendem Ir- (Abbildung 48 A), Ir + Ru- (Abbildung 48 B) und Ru-Gehalt (Abbildung 48 C) die geometrische Stromdichte der mesoporösen TiO_2 -Filme zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass die synthetisierten mesoporösen Materialien, mit Porendurchmessern von etwa 10 nm, aktive Katalysatoren für die Erzeugung von Chlor sind. Der undotierte TiO_2 -Film zeigt dahingegen keine Aktivität für die Erzeugung von Chlor.

Bei der Auftragung des Logarithmus der Stromdichte j gegen das Potential werden die in Abbildung 49 gezeigten Kurvenverläufe für Ir (A), Ir + Ru (B) und Ru (C)

dotierte Pluronic®F127 templatierte TiO₂-Filme erhalten. Diese sehen denen, der Standardkatalysatoren (vgl. z.B. Kapitel 4.2.2) sehr ähnlich.

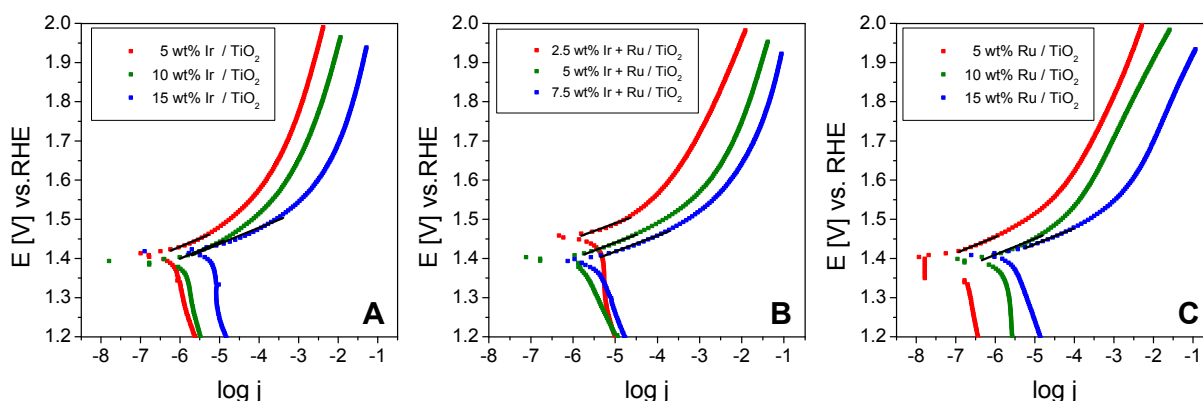


Abbildung 49: Tafel-Auftragungen von mesoporösen A) Ir, B) Ir + Ru und C) Ru dotierten Pluronic®F127 templatierten TiO₂-Filmen. 40°C, 4 M NaCl-Lösung, pH = 3, 5 mV/s, 3500 U/min, 150 ml/min N₂-Spülung.

Aus der Ermittlung der Tafel-Anstiege b (siehe Tabelle 18) lässt sich erkennen, dass sich am Mechanismus der Chlorevolution an den dotierten mesoporösen TiO₂-Filmen nichts ändert. Die Tafel-Anstiege besitzen wie zuvor bei den Standardkatalysatoren einen Wert zwischen 39 und 42 mV/dec. Außerdem deutet alles darauf hin, dass sich der Mechanismus auch nicht bei der Verwendung von Ir als aktive Komponente ändert.

Tabelle 18: Tafelanstiege b der Ir, Ir + Ru und Ru dotierten Pluronic®F127 templatierten TiO₂-Filme. 4 molare NaCl-Lösung bei pH = 3, T = 40°C und 150 ml/min N₂-Spülung.

Edelmetall [gew.-%]	5	10	15
b_{Ir} [mV/dec]	42.10 ± 2.24	41.27 ± 1.93	41.35 ± 2.13
$b_{\text{Ir+Ru}}$ [mV/dec]	39.60 ± 2.80	40.69 ± 1.20	40.81 ± 1.23
b_{Ru} [mV/dec]	40.95 ± 1.26	40.79 ± 2.35	40.66 ± 1.05

Zum Vergleich der elektrokatalytischen Aktivität der einzelnen Katalysatorfilme wurde diese bei einem Potential von 1.55 V vs. RHE verglichen. Abbildung 50 zeigt die erhaltenen Beziehungen als Balken- (A) und Punktdiagramm (B).

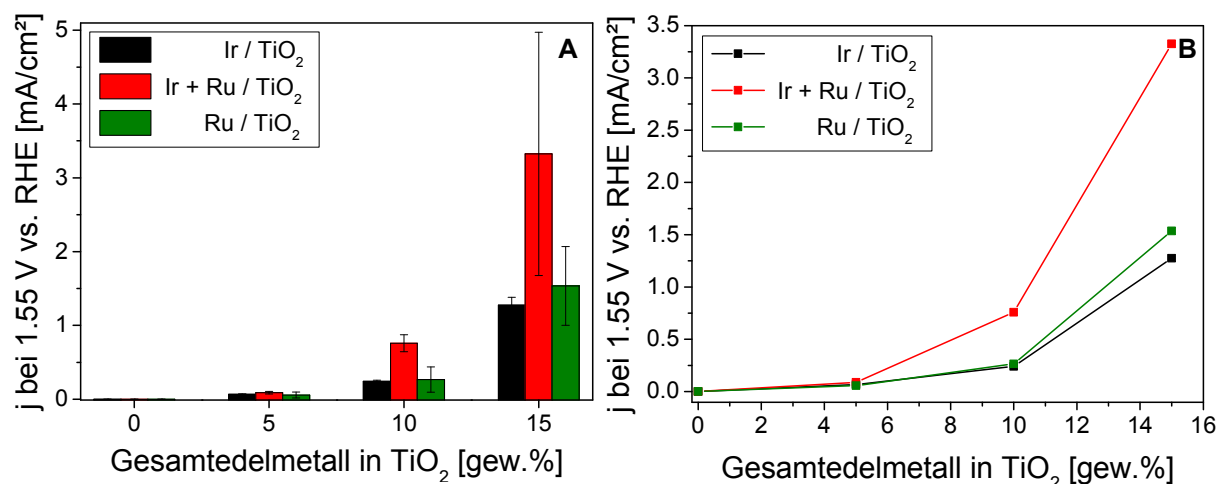


Abbildung 50: Elektrokatalytische Aktivität A) als Balkendiagramm und B) als Punktdiagramm von mesoporösen Ir, Ir + Ru und Ru dotierten Pluronic® F127 templatierten TiO₂-Filmen bei 1.55 V vs. RHE mit verschiedenen Gehalten an Dotierungen. 40°C, 4 M NaCl-Lösung, pH = 3, 5 mV/s, 3500 U/min, 150 ml/min N₂-Spülung.

Auch hier kann wieder beobachtet werden, dass die katalytische Aktivität der templatierten TiO₂-Filme mit steigendem Edelmetallgehalt (Ir, Ir + Ru oder Ru) zunimmt. Bei einer Edelmetalldotierung von 15 gew.-% beträgt die Aktivität in etwa 1,5 mA/cm² für Ru und Ir dotierte Filme und ca. 3,5 mA/cm² für Ir + Ru dotierte Filme. Im Rahmen der Messfehler sollte dieser erhöhten Aktivität für den Ir + Ru dotierten Film keine allzu große Bedeutung zugeschrieben werden. Die elektrokatalytische Aktivität der Standardkatalysatoren (siehe Kapitel 4.2.2) liegt bei einem Potential von 1,55 V vs. RHE bei einer Stromdichte zwischen 50 bis 100 mA/cm². Sie ist damit also ungefähr 50mal größer. Jedoch beträgt die Masse der aktiver Komponente in den 15 gew.-% dotierten templatierten TiO₂-Filmen nur ungefähr 10 µg/cm² (0,01 mg/cm²), wohingegen die Masse der aktiven Komponente in den Standardkatalysatoren bei etwa 1 mg/cm² (siehe Tabelle 7 in Kapitel 4.2.1.1) liegt. Zum genauen Vergleich der templatierten TiO₂-Filme mit den Standardkatalysatoren müssten daher Filme mit einer größeren Masse an aktiver Komponente hergestellt werden. Jedoch deutet alles darauf hin, dass die TiO₂-Filme mit einer Dotierung von 15 gew.-% Edelmetall und einem Porendurchmesser von etwa 10 nm eine ähnliche oder sogar bessere elektrokatalytische Aktivität als die Standardkatalysatoren besitzen. Eine genaue Aussage diesbezüglich ist aber nur möglich, wenn Standard- und templatierte Katalysatoren mit gleicher Beladung hergestellt werden. Jedoch untermauern diese Experimente frühere Ergebnisse, dass Ru-Ti-Mischoxide exzellente Katalysatoren für die Chlorevolution sind.^{3, 27, 89}

4.4.2.2 Einfluss der Schichtdicke und der Porosität auf die katalytische Aktivität

Durch Variation der Dipgeschwindigkeit bei der Synthese von 15 gew.-% Ir dotierten TiO₂-Filmen konnte die Schichtdicke dieser verändert werden (vgl. dazu Kapitel 4.4.1.1). Weiterhin wurden zum Beweis der erhöhten elektrokatalytischen Aktivität der 15 gew.-% Ir dotierten und Pluronic[®]F127 templatierten TiO₂-Filme untemplatierte Filme mit der gleichen Dotierung hergestellt. Abbildung 51 A fasst den Einfluss der Schichtdicke auf untemplatierte 15 gew.-% Ir dotierte Filme zusammen und Abbildung 51 B den Einfluss der Schichtdicke auf die mesoporösen 15 gew.-% dotierten Ir-TiO₂-Filme.

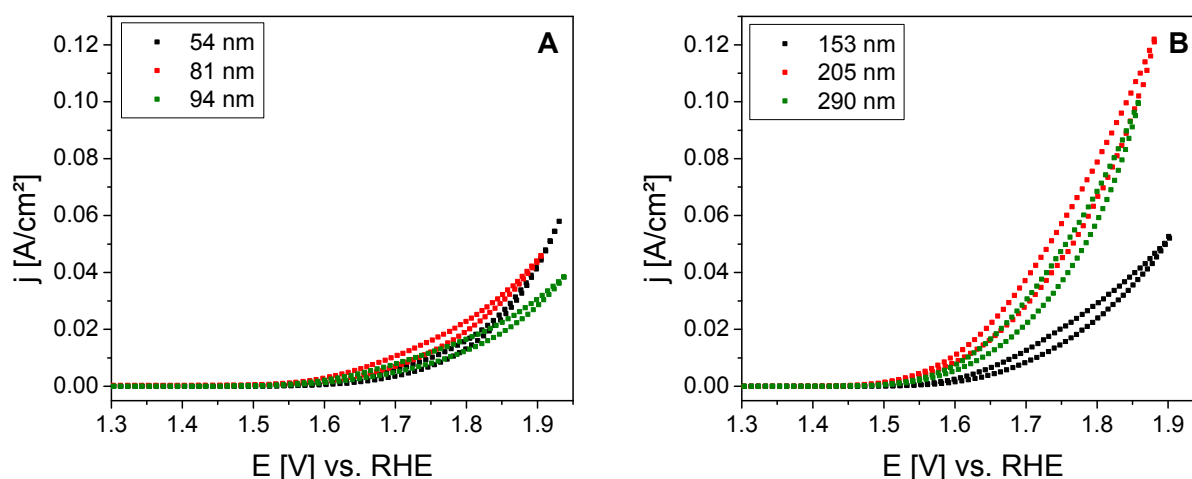


Abbildung 51: Zyklische Voltammogramme bei unterschiedlichen Schichtdicken von A) untemplatierten und B) Pluronic[®]F127 templatierten TiO₂-Filmen mit einer Dotierung von 15 gew.-% Ir. 40°C, 4 M NaCl-Lösung, pH = 3, 5 mV/s, 3500 U/min, 150 ml/min N₂-Spülung.

Der Kurvenverlauf der untemplatierten Filme entspricht wieder dem schon beschriebenen Verhalten (Abbildung 51 A). Bei einem Potential von etwa 1.5 V vs. RHE beginnt die Stromdichte mit steigendem Potential zu steigen. Jedoch ist der Anstieg des Kurvenverlaufes nicht so stark ausgeprägt wie bei den templatierten TiO₂-Filmen (Abbildung 51 B). Weiterhin kann der Abbildung 51 A entnommen werden, dass das Stromdichte-Potential-Verhalten der untemplatierten Filme nicht von der Schichtdicke dieser abhängt. Alle drei synthetisierten Filme zeigen den gleichen Kurvenverlauf obwohl sich die Schichtdicke fast verdoppelt hat. Die elektrokatalytische Aktivität der

untemplatierten TiO_2 -Filme liegt bei einem Potential von 1.55 V vs. RHE bei ca. 1 mA/cm².

Auch bei den Pluronic[®]F127 templatierten TiO_2 -Filmen beginnt die Stromdichte erneut bei einem Potential von 1.5 V vs. RHE zu steigen. Dieser Anstieg ist wesentlich größer als der, der untemplatierten TiO_2 -Filme (Abbildung 51). Im Gegensatz zu den untemplatierten Filmen kann hier jedoch eine Änderung des Stromdichte-Potential-Verlaufs mit steigender Schichtdicke beobachtet werden (Abbildung 51 B). Steigt die Schichtdicke von ca. 150 nm auf etwa 200 nm an, wird ein steilerer Kurvenverlauf beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die 15 gew.-% Ir dotierten TiO_2 -Filme mit Porendurchmessern von ca. 10 nm eine gewisse Eindringtiefe in den Film ermöglichen. Bei einer nochmaligen Erhöhung der Schichtdicke auf ca. 290 nm ändert sich jedoch nichts mehr im Stromdichte-Potential-Verlauf. Es wird daher vermutet, dass durch die Größe der Poren eine Limitierung der Eindringtiefe des Elektrolyten in die Katalysatorschicht stattfindet. Dies müsste jedoch durch weitere Experimente bei anderen Schichtdicken bestätigt werden und ist daher nur eine Vermutung.

Zum besseren Vergleich der mesoporösen TiO_2 -Filme mit den untemplatierten Filmen wurde die aufgetragene Gesamtmasse an Katalysator für die TiO_2 -Filme ermittelt und gegen die Stromdichte bei einem Potential von 1.55 und 1.75 V vs. RHE aufgetragen (Abbildung 52). Die Gesamtmasse an Katalysator wurde folgendermaßen ermittelt. Aus der Schichtdicke und dem Durchmesser des Ti-Substrates (Durchmesser 5 mm) wurde das Volumen des aufgetragenen Films ermittelt. Die Porosität des Pluronic[®]F127 templatierten Films wurde mittels WDX (wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie) von einem undotierten templatierten TiO_2 -Film zu 56% bestimmt. Die Dichte des 15 gew.-% Ir dotierten TiO_2 -Films wurde mittels der Dichte von TiO_2 in Rutil-Modifikation und der Dichte von IrO_2 zu 5.5 g/cm³ abgeschätzt. Damit ließ sich dann die Gesamtmasse an Katalysator auf dem Substrat ermitteln.

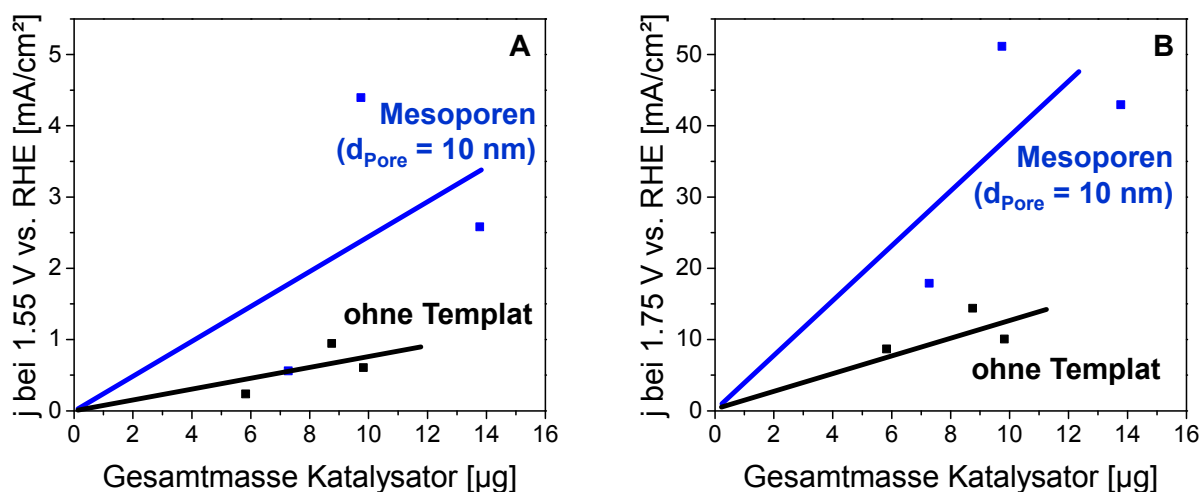


Abbildung 52: Elektrokatalytische Aktivität A) bei 1.55 V und B) 1.75 V vs. RHE von untemplatierten (schwarz) und Pluronic® F127 templatierten (blau) TiO₂-Filmen mit einer Dotierung von 15 gew.-% Ir. 40°C, 4 M NaCl-Lösung, pH = 3, 5 mV/s, 3500 U/min, 150 ml/min N₂-Spülung.

Abbildung 52 A und B zeigen, dass die elektrokatalytische Aktivität der mesoporösen 15 gew.-% Ir dotierten TiO₂-Filme, unabhängig vom Potential, größer ist, als die Aktivität der unporösen TiO₂-Filme. Dies deutet darauf hin, dass die Chlorevolution nicht nur an der Katalysatoroberfläche sondern auch im Katalysatorinneren stattfindet.

4.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der mesoporösen TiO₂

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es möglich war, mesoporöse Ir-Ru-Ti-Mischoxidkatalysatoren mit einem Edelmetallgehalt von bis zu 15gew.-% zu synthetisieren. Die Filme weisen eine geordnete Porenmorphologie mit Porendurchmessern um die 10 nm auf und sind rissfrei. Die Schichtdicken der mesoporösen Filme wurden zwischen 150 und 300 nm variiert. Alle edelmetalldotierten TiO₂-Filme zeigten eine elektrokatalytische Aktivität für die Chlorevolution, die mit steigender Edelmetalldotierung erhöht werden konnte, jedoch nahezu unabhängig vom Edelmetallmaterial war. Mit steigender Schichtdicke der mesoporösen Filme konnte auch die Aktivität erhöht werden, wobei vermutet wird, dass es in Abhängigkeit von der Porengröße eine limitierende Eindringtiefe des Elektrolyten in die Katalysatorschicht gibt.

5. Schlussfolgerungen

Diese Arbeit diente zur Ermittlung von kinetischen Parametern der Chlorevolutionsreaktion an Standardkatalysatoren aus Ru, Ir und Ti. Weiterhin wurde erstmals der Einfluss von kontrollierter Mesoporosität auf die elektrokatalytische Aktivität der Chlorevolutionsreaktion untersucht.

Mittels der selbst entwickelten Zwei-Kammerzelle konnten wichtige kinetische Parameter ermittelt werden, die zur Aufstellung eines kinetischen Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes der anodischen Teilstromdichte der Chlorevolution dienten. Um dieses kinetische Geschwindigkeitsgesetz aufzustellen, wurden folgende kinetische Größen bestimmt: die Reaktionsordnungen der an der Reaktion beteiligten Substanzen (H^+ , Cl^- und Cl_2), der Tafelanstieg b und damit der Symmetriefaktor α sowie die Aktivierungsenergie E_A .

Basierend auf die experimentellen Ergebnisse ergab sich für die Reaktionsordnung von H^+ ein Wert von ungefähr null. Dies weist darauf hin, dass die Abhängigkeit der Chlorevolutionskinetik vom pH-Wert des Elektrolyten vernachlässigbar ist. Die Reaktionsordnung für die Konzentration der Chloridionen im Elektrolyten beträgt ungefähr eins. Damit ist gezeigt, dass die katalytische Aktivität der Chlorevolution mit steigender Cl^- -Konzentration im Elektrolyten erhöht werden kann. Zudem konnte gezeigt werden, dass auch eine Abhängigkeit der anodischen Teilstromdichte der Chlorevolution vom Partialdruck des Chlors besteht. Es wurde ein Wert von -0.5 für die Reaktionsordnung des Chlors ermittelt. Damit wirkt sich das entstandene Chlor negativ auf die elektrokatalytische Aktivität der Chlorentstehung aus und sollte daher schnellstmöglich aus dem Elektrolyten im Anodenraum entfernt werden. Als intrinsische, und damit potentialunabhängige, Aktivierungsenergie der Chlorevolutionsreaktion wurde in dieser Arbeit ein Wert von ca. 20 kJ/mol erhalten.

Mit Hilfe der kinetischen Parameter konnte ein experimentell ermitteltes Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz (siehe Gl. (5-1)) aufgestellt werden.

$$j = n \cdot F \cdot k \cdot \frac{C_{Cl^-}}{C_{Cl_2}^{0.5}} \cdot e^{\frac{-20 \frac{kJ}{mol}}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{1.5 \cdot F}{R \cdot T} \eta} \quad (5-1)$$

Dieses Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz wurde mit den theoretisch ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzen des Volmer-Tafel-, Volmer-Heyrowsky- und Erenburg-Mechanismus verglichen. Die Aufstellung der theoretischen Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze erfolgte unter folgenden Annahmen: (i) eines reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schrittes (rds) und (ii) alle vor- und nachgelagerten Reaktionsschritte befinden sich im Gleichgewicht. Unterschiede im theoretischen Tafel-Anstieg b wurden nur beim Volmer-Tafel-Mechanismus erhalten. Daher reicht die Betrachtung von diesem zur Unterscheidung des Volmer-Heyrowsky- vom Erenburg-Mechanismus nicht aus. Jedoch sind die theoretischen Reaktionsordnungen dieser Mechanismen unterschiedlich, sodass durch die Ermittlung dieser auch zwischen diesen beiden Mechanismen unterschieden werden konnte.

Durch die Evaluierung des Tafel-Anstieges b stellte sich heraus, dass der zweite elektrochemische Schritt des Erenburg- oder Volmer-Heyrowsky-Mechanismus geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist. Mittels eines weiteren Vergleichs der experimentell ermittelten mit den theoretischen Reaktionsordnungen sollte nun zwischen diesen beiden Mechanismen unterschieden werden. Die experimentell ermittelte Reaktionsordnung für die Cl^- -Konzentration ergab eine Übereinstimmung mit dem Erenburg-Mechanismus. Jedoch sagt die theoretische Betrachtung des Erenburg-Mechanismus auch eine Abhängigkeit vom pH-Wert voraus, die in dieser Arbeit jedoch nicht nachgewiesen werden konnte. Ursache dafür ist, dass RuO_2 in wässriger Umgebung mit OH-Gruppen bedeckt ist und damit die vorgelagerte Wasserspaltung beim Erenburg-Mechanismus nicht im Gleichgewicht ist. In der Literatur wurde gezeigt, dass die pH-Abhängigkeit bei der Verwendung von anderen Anodenmaterialien wie z.B. IrO_2 genau dem vorhergesagten Erenburg-Mechanismus entspricht. Weiterhin wurde eine Abhängigkeit vom Chlorpartialdruck erhalten. Auch diese wurde bei keiner theoretisch ermittelten anodischen Teilstromdichte der drei Reaktionsmechanismen vorhergesagt. Grund dafür ist, in diesem Fall eine Verschiebung des Gleichgewichts des nachgelagerten Reaktionsschrittes. Aufgrund der Sättigung des Elektrolyten mit Chlorgas wird die Desorption des an der Anode gebildeten Chlorgases erschwert und das Gleichgewicht der Reaktion in Richtung der Edukte verschoben. Trotzdem kristallisierte sich der Erenburg-Mechanismus als der wahrscheinlichste Mechanismus der Chlorevolution heraus. Um diese Aussagen weiter zu bekräftigen, müssten nun die kinetischen Parameter des kathodischen

Teilschrittes der Chlorreaktion, also die Reduktion von Chlor unter den gleichen Gesichtspunkten analysiert werden.

Zur Bestimmung der oben genannten kinetischen Parameter war die erfolgreiche Entwicklung einer sinnvollen elektrochemischen Labortestzelle äußerst wichtig. In einem ersten Schritt wurde ein kontrollierter Gasabtransport von der Anode durch die Verwendung einer rotierenden Scheibenelektrode ermöglicht und eine pH-Kontrolle eingeführt, um die starken pH-Änderungen im Elektrolyten, durch die Bildung von NaOH an der Gegenelektrode, zu unterdrücken. Weiterhin konnten dadurch Nebenreaktionen, wie die Bildung von Hypochlorit oder Chlorat durch die Reaktion von Natriumhydroxid mit dem entstandenen Chlor vermindert werden. Als nächstes wurde durch die Optimierung der rotierenden Scheibenelektrode (Verwendung von Keramiklagern, Simmerringen und Titanschäften) und die Verwendung von Flanschen die Testzelle nahezu gasdicht verschlossen. Damit konnten einerseits die verwendeten Geräte gegen Korrosion geschützt als auch die Analyse des Gases in der Testzelle ermöglicht werden. Durch die Separierung des Anoden- und Kathodenraumes mittels einer Nafionmembran konnte die Nähe zu den industriell verwendeten Zellen gewährleistet werden. Besonders wichtig ist die Unterteilung der Messzelle in zwei Kammern bei den Selektivitäts- und Effizienzmessungen mit Hilfe eines Massenspektrometers, um nur die an der Anode erzeugten Gase zu detektieren.

Der Zellaufbau muss jedoch im Bereich der Katalysatorhalterung noch weiter optimiert werden, um noch nicht behobene Kontaktprobleme sowie die Korrosion dieser Kontakte zu minimieren. Mittels aller entwickelten und getesteten Halterungs- und Kontaktierungsmöglichkeiten (Gold- und Lötkontaktierung) konnten ohne Korrosion der Kontakte sinnvolle elektrochemische Messergebnisse erhalten werden. Da die Verpressung der Probe in den Teflonhalter oder -ring nicht vollständig gasdicht war, konnte nicht verhindert werden, dass Chlorgas die rückseitige erglichen. !! REF _Ref338498460 \h ¶ Abbildung 50[±] zeigt die erhaltenen Beziehungen als Balken- (A) und Punktdiagramm (B).

Abbildung !! SEQ Abbildung * ARABIC ¶ 50[±] : Elektrokatalytische Aktivität A) als Balkendiagramm und B) als Punktdiagramm vonrückseite des Katalysators könnte dieses Problem behoben werden.

Selektivitätsmessungen bei verschiedenen Cl^- -Konzentrationen im wässrigen Elektrolyten haben gezeigt, dass die Bildung von Chlor mit steigender Cl^- -Konzentration zunimmt und die Erzeugung von Sauerstoff verringert wird. In einer etwa vier molaren Natriumchloridlösung konnte eine Selektivität für Chlor von etwa 97% bestimmt werden. Dieser Wert stimmt hervorragend mit den Werten aus der technischen Praxis überein und beweist damit die Zuverlässigkeit der Aussagen der selbst entwickelten Zwei-Kammerzelle. Für die Chloreffizienz, d.h. wie viel vom angelegten Strom tatsächlich an der Entstehung von Chlor beteiligt war, ergab sich ein Wert von ca. 84% in einer vier molaren NaCl-Lösung. Ca. 5% des Stromes wurden für die Sauerstofferzeugung genutzt. Somit blieb ein Stromverlust von ca. 11% übrig. Es wird vermutet, dass dieser Strom für die Korrosion des Katalysators verantwortlich ist sowie durch Nebenreaktionen, wie der Bildung von hypochloriger Säure und Perchloraten zustande kam. Zukünftige Analysen des, während der Selektivitätsmessungen, verwendeten Elektrolyten könnten Aufschlüsse bezüglich des entstandenen Hypochlorits oder der Perchlorate sowie des gelösten Rutheniums liefern.

Aufgrund der zahlreich in der Literatur diskutierten Aussagen, dass die Chlorevolution durch die strukturellen Eigenschaften der Anode beeinflusst werden kann, wurde in dieser Arbeit auch der Einfluss von mesoporösen Filmen auf die Chloraktivität untersucht. Dazu wurden zum einen 5, 10 und 15 gew.-% Ir, Ru und Ir + Ru dotierte TiO_2 -Filme mit einer mesoporösen Struktur und einer mittleren Porengröße von etwa 10 nm synthetisiert. Alle mesoporösen Katalysatoren zeigten eine elektrokatalytische Aktivität in Bezug auf die Chlorevolution. Es wurde festgestellt, dass die elektrokatalytische Aktivität der dotierten TiO_2 -Filme mit zunehmendem Edelmetallgehalt für die Chlorevolutionsreaktion steigt. Ein signifikanter Unterschied in den Aktivitäten der Ir, Ru oder Ir + Ru dotierten Filmen konnte nicht ermittelt werden. Aufgrund der geringen Metallbeladung von nur ungefähr 10 μg aktiver Komponente pro Quadratzentimeter ist die Aktivität für die Chlorevolutionsreaktion um ein Vielfaches kleiner als bei den zuvor untersuchten Standardkatalysatoren mit einer Metallbeladung von 1 mg/cm^2 . Für einen besseren Vergleich der mesoporösen dotierten TiO_2 -Filme mit Standardkatalysatoren müssten die gleichen Experimente nochmals bei einer 100fach größeren Beladung durchgeführt werden.

Durch die Herstellung von untemplatierten TiO₂-Filmen mit ähnlicher Metallbeladung, konnte jedoch der positive Einfluss der Poren auf die elektrokatalytische Aktivität der Chlorevolution gezeigt werden. Die Aktivität der mesoporösen dotierten TiO₂-Filme mit 15 gew.-% Ir ist um ein Vielfaches größer als die Aktivität der untemplatierten TiO₂-Filme bei gleicher Ir-Beladung. Weiterhin wurde in den Experimenten nachgewiesen, dass auch die Schichtdicke der mesoporösen Filme einen Einfluss auf die elektrokatalytische Aktivität hat. Bis zu einer kritischen Schichtdicke konnte ein Anstieg der elektrokatalytischen Aktivität beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass bei der Chlorevolution die gesamte zur Verfügung gestellte Katalysatoroberfläche verwendet wird, also die Chlorreaktion auch in den Poren der Katalysatorschicht stattfindet. Durch ein geeignetes Katalysatordesign wäre es damit möglich, den Katalysator so zu strukturieren, dass alle aktiven Komponenten bestmöglich genutzt werden können. Das Optimieren der Schichtdicke, Porengröße und der Metallbeladung erweist sich als vielversprechende Syntheseroute zur Herstellung von effizienten Katalysatoren für die Chlorevolutionsreaktion.

Insgesamt leistet diese Arbeit einen wichtigen Beitrag zum tieferen Verständnis der Kinetik der elektrochemischen Chlorevolutionsreaktion auf industriellen Katalysatorcoatings und zeigt zum ersten Mal den signifikanten Vorteil der Einführung kontrollierter mesoporöser Schichten für diesen Reaktionsprozess.

Literaturverzeichnis

1. Trasatti, S., Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. *Electrochimica Acta* **1984**, 29, (11), 1503-1512.
2. Schmidt, V. M., *Elektrochemische Verfahrenstechnik*. WILEY-VCH Verlag GmbH & KGaA: Weinheim, 2003.
3. Beer, H. B. Improvements in or relating to Electrodes for Electrolysis. 1965.
4. Beer, H. B. Improvements in or relating to the Manufacture of Electrodes. 1967.
5. Trasatti, S., Electrocatalysis: understanding the success of DSA. *Electrochemical Acta* **2000**, 45, 2377-2385.
6. Hoseinie, S. M.; Ashrafizadeh, F.; Maddahi, M. H., A Comparative Investigation of the Corrosion Behavior of RuO₂-IrO₂-TiO₂ Coated Titanium Anodes in Chloride Solutions. *Journal of the Electrochemical Society* **2010**, 157, (4), E50-E56.
7. Zeng, Y.; Chen, K.; Wu, W.; Wang, J.; Lee, S., Effect of IrO₂ loading on RuO₂-IrO₂-TiO₂ anodes: A study of microstructure and working life for the chlorine evolution reaction. *Ceramics International* **2007**, 33, (6), 1087-1091.
8. Thomassen, M.; Karlsen, C.; Børresen, B.; Tunold, R., Kinetic investigation of the chlorine reduction reaction on electrochemically oxidised ruthenium. *Electrochemical Acta* **2006**, 51, 2909-2918.
9. Panic, V. V.; Dekanski, A.; Milonjic, S. K.; Miskovic-Stankovic, V. B.; Nikolic, B. Z., Electrocatalytic Activity of Sol-Gel-Prepared RuO₂/Ti Anode in Chlorine and Oxygen Evolution Reactions. *Russian Journal of Electrochemistry* **2006**, 42, (10), 1055-1060.
10. Czarnetzki, L. R.; Janssen, L. J. J., Formation of hypochlorite, chlorate and oxygen during NaCl electrolysis from alkaline solutions at an RuO₂/TiO₂ anode. *Journal of Applied Electrochemistry* **1992**, 22, (4), 315-324.
11. Couper, A. M.; Brooks, W. N.; Denton, D. A., New Developments in Electrode Coatings for Chlor-Alkali Processes. In *Modern Chlor-Alkali Technology*, Prout, N. M.; Moorehouse, J. S., Eds. Elsevier Science Publishers Ltd.: Barking/Essex, 1990; Vol. 4, pp 71-83.
12. Bergner, D., Membrane cells for chlor-alkali electrolysis. *Journal of Applied Electrochemistry* **1982**, 12, (6), 631-644.
13. Shrivastava, P.; Moats, M. S., Wet film application techniques and their effects on the stability of RuO₂-TiO₂ coated titanium anodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **2009**, 39, 107-116.

14. Santana, M. H. P.; De Faria, L. A., Oxygen and chlorine evolution on $\text{RuO}_2+\text{TiO}_2+\text{CeO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5$ mixed oxide electrodes. *Electrochimica Acta* **2006**, 51, (17), 3578-3585.
15. Gorodetskii, V.; Neburchilov, V., Titanium Anodes with Active Coatings Based on Iridium Oxides: The Corrosion Resistance and Electrochemical Behavior of Anodes Coated by Mixed Iridium, Ruthenium, and Titanium Oxides. *Russian Journal of Electrochemistry* **2005**, 41, (9), 971-978.
16. Consonni, V.; Trasatti, S.; Pollak, F.; Ogrady, W. E., Mechanism of chlorine evolution on oxide anodes - Study of pH effects. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1987**, 228, (1-2), 393-406.
17. Ortiz, P. I.; De Pauli, C. P.; Trasatti, S., Composite materials for electrocatalysis: $\text{Ti}/(\text{SnO}_2+\text{IrO}_2)$ surface and electrocatalytic properties studied by impedance and Cl_2 evolution. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **2004**, 7, (2), 153-159.
18. Trasatti, S., Progress in the understanding of the mechanism of chlorine evolution at oxide electrodes. *Electrochimica Acta* **1987**, 32, (3), 369-382.
19. Ardizzone, S.; Carugati, A.; Lodi, G.; Trasatti, S., Surface-structure of ruthenium dioxide electrodes and kinetics of Chlorine Evolution. *Journal of the Electrochemical Society* **1982**, 129, (8), 1689-1693.
20. Krishtalik, L. I., Kinetics and mechanism of anodic chlorine and oxygen evolution reactions on transition-metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta* **1981**, 26, (3), 329-337.
21. Janssen, L. J. J.; Starmans, L. M. C.; Visser, J. G.; Barendrecht, E., Mechanism of Chlorine Evolution on a ruthenium oxide-titanium oxide electrode and on a ruthenium electrode. *Electrochimica Acta* **1977**, 22, (10), 1093-1100.
22. Bianchi, G., Fundamental and applied aspects of the electrochemistry of chlorine. *Journal of Applied Electrochemistry* **1971**, 1, 231-243.
23. Faita, G.; Fiori, G., Anodic discharge of chloride ions on oxide electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **1972**, 2, (1), 31-5.
24. Erenburg, R. G., Mechanism of the chlorine reaction of ruthenium-titanium oxide anodes. *Soviet Electrochemistry* **1984**, 20, (12), 1481-1486.
25. Erenburg, R. G.; Krishtalik, L. I.; Rogozhina, N. P., Influence of the pH on the kinetics of the chlorine reaction on an $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ (ORTA) anode. *Soviet Electrochemistry* **1984**, 20, (9), 1089-1096.
26. Kuhn, A. T.; Mortimer, C. J., Kinetics of Chlorine Evolution and Reduction on Titanium-supported metal-oxides especially RuO_2 and IrO_2 . *Journal of the Electrochemical Society* **1973**, 120, (2), 231-234.

27. Panic, V. V.; Dekanski, A.; Milonjic, S. K.; Atanasoski, R. T.; Nikolic, B. Z., RuO₂-TiO₂ coated titanium anodes obtained by the sol-gel procedure and their electrochemical behaviour in the chlorine evolution reaction *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, 157, (1-3), 269-274.
28. Evdokimov, S. V., Self-accelerating chlorine evolution on porous anodes of finite thickness. *Russian Journal of Electrochemistry* **2000**, 36, (5), 489-494.
29. Evdokimov, S. V., Kinetics of chlorine evolution on dimensionally stable anodes at high currents: Extending the concept of a self-accelerating electrode process. *Russian Journal of Electrochemistry* **2000**, 36, (3), 236-239.
30. Gorodetskii, V. V., Chlorine evolution on highly porous metal oxide anodes and the origin of the low-polarizability portion in polarization curves at large currents. *Russian Journal of Electrochemistry* **2003**, 39, (6), 650-659.
31. Chen, R.; Trieu, V.; Zeradjanin, A. R.; Natter, H.; Teschner, D.; Kintrop, J.; Bulan, A.; Schuhmann, W.; Hempelmann, R., Microstructural impact of anodic coatings on the electrochemical chlorine evolution reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14, (20), 7392-7399.
32. Menzel, N.; Ortel, E.; Kraehnert, R.; Strasser, P., Electrocatalysis Using Porous Nanostructured Materials. *ChemPhysChem* **2012**, 1385-1394.
33. Ortel, E.; Fischer, A.; Chuenchom, L.; Polte, J.; Emmerling, F.; Smarsly, B.; Kraehnert, R., New Triblock Copolymer Templates, PEO-PB-PEO, for the Synthesis of Titania Films with Controlled Mesopore Size, Wall Thickness, and Bimodal Porosity. *Small* **2012**, 8, (2), 298-309.
34. Brinker, C. J.; Lu, Y. F.; Sellinger, A.; Fan, H. Y., Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy. *Advanced Materials* **1999**, 11, (7), 579-585.
35. Smarsly, B.; Antonietti, M., Block copolymer assemblies as templates for the generation of mesoporous inorganic materials and crystalline films. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, (6), 1111-1119.
36. Sanchez, C.; Boissiere, C.; Grosso, D.; Laberty, C.; Nicole, L., Design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, (3), 682-737.
37. Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G.; Grosso, D.; Cagnol, F.; Ribot, F.; Sanchez, C., Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: From mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO₂. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (32), 9770-9786.
38. Sassoie, C.; Laberty, C.; Le Khanh, H.; Cassaignon, S.; Boissiere, C.; Antonietti, M.; Sanchez, C., Block-Copolymer-Templated Synthesis of Electroactive RuO₂-Based Mesoporous Thin Films. *Advanced Functional Materials* **2009**, 19, (12), 1922-1929.

39. Ortel, E.; Reier, T.; Strasser, P.; Kraehnert, R., Mesoporous IrO₂ Films Templated by PEO-PB-PEO Block-Copolymers: Self-Assembly, Crystallization Behavior, and Electrocatalytic Performance. *Chemistry of Materials* **2011**, 23, (13), 3201-3209.
40. Grosso, D.; Boissiere, C.; Smarsly, B.; Brezesinski, T.; Pinna, N.; Albouy, P. A.; Amenitsch, H.; Antonietti, M.; Sanchez, C., Periodically ordered nanoscale islands and mesoporous films composed of nanocrystalline multimetallic oxides. *Nature Materials* **2004**, 3, (11), 787-792.
41. Makarychev, Y. B.; Spasskaya, E. K.; Khodkevich, S. D.; Yakimenko, L. M., Corrosion-resistance of ruthenium dioxide anodes at different RuO₂-TiO₂ ratios in coating. *Soviet Electrochemistry* **1976**, 12, (6), 921-923.
42. Pecherskii, M. M.; Gorodetskii, V. V.; Bune, N. Y.; Losev, V. V., Kinetics of side electrode processes on ruthenium-titanium anodes in chloride solutions. *Soviet Electrochemistry* **1982**, 18, (3), 367-373.
43. Bartelt, H., Eigenschaften und elektrochemisches Verhalten von RuO₂-TiO₂-Anoden. *Wissenschaftliche Zeitschrift der Humboldt-Universität zu Berlin/ Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe* **1985**, XXXIV, 50-55.
44. Chen, R.; Trieu, V.; Natter, H.; Stoewe, K.; Maier, W. F.; Hempelmann, R.; Bulan, A.; Kintrup, J.; Weber, R., In situ Supported Nanoscale Ru_xTi_{1-x}O₂ on Anatase TiO₂ with Improved Electroactivity. *Chemistry of Materials* **2010**, 22, (23), 6215-6217.
45. Guglielmi, M.; Colombo, P.; Rigato, V.; Battaglin, G.; Boscoloboscoletto, A.; Debattisti, A., Compositional and microstructural characterization of RuO₂-TiO₂ catalysts synthesized by the sol-gel method. *Journal of the Electrochemical Society* **1992**, 139, (6), 1655-1661.
46. Tomcsanyi, L.; De Battisti, A.; Hirschberg, G.; Varga, K.; Liszi, J., The study of the electrooxidation of chloride at RuO₂/TiO₂ electrode using CV and radiotracer techniques and evaluating by electrochemical kinetic simulation methods. *Electrochimica Acta* **1999**, 44, (14), 2463-2472.
47. Holze, R., *Leitfaden der Elektrochemie*. Teubner Studienbücher: 1998.
48. Atkins, P. W., *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH: 2001.
49. Hamann, C. H.; Vielstich, W., *Elektrochemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2005.
50. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons: 2001.
51. Faraday, M., Experimental Researches in Electricity. Seventh Series. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1834**, 124, 77-122.

52. Dechema
http://kwi.dechema.de/kwi_media/Downloads/ec/6+Elektrochemische+Kinetik.pdf
(11.10.2012).
53. Vetter, K. J., *Elektrochemische Kinetik*. Springer Verlag: 1961.
54. Hamann, C. H.; Vielstich, W., *Electrochemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2007.
55. Oldham, K. B.; Myland, J. C., *Fundamentals of Electrochemical Science*. Academic Press, Inc.: San Diego, California, 1994.
56. Gamry <http://www.gamry.com/products/potentiostats> (20.09.2012).
57. Gosser, D. K., *Cyclic Voltammetry*. VCH Publishers: 1993.
58. Landau, L.; Levich, B., Dragging of a liquid by a moving plat. *Acta Physicochimica U.R.S.S.* **1942**, 17.
59. Scherrer, P., Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1918**, 2, (26), 98-100.
60. National Institut of Standards and Technology <http://www.nist.gov/index.html>
(26.10.2012).
61. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, 60, (2), doi: 10.1021/ja01269a023.
62. Hesse, R.; Streubel, P.; Szargan, R., Produkt or sum: comparative tests of Voigt, and produkt or sum of Gaussian and Lorentzian functions in the fitting of synthetic Voigt-based X-ray photoelectron spectra. *Surface and Interface Analysis* **2007**, 39, 381-391.
63. Aparicio, M.; Klein, L. C., Thin and Thick RuO₂-TiO₂ Coatings on Titanium Substrates by the Sol-Gel Process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2004**, 29, (2), 81-88.
64. Takasu, Y.; Sugimoto, W.; Nishiki, Y.; Nakamatsu, S., Structural analyses of RuO₂-TiO₂/Ti and IrO₂-RuO₂-TiO₂/Ti anodes used in industrial chlor-alkali membrane processes. *Journal of Applied Electrochemistry* **2010**, 40, 1789-1795.
65. Gerrard, W. A.; Steele, B. C. H., Microstructural investigations on mixed RuO₂-TiO₂ coatings. *Journal of Applied Electrochemistry* **1978**, 8, (5), 417-425.
66. Kameyama, K.; Shohji, S.; Onoue, S.; Nishimura, K.; Yahikozawa, K.; Takasu, Y., Preparation of ultrafine RuO₂-TiO₂ binary oxide particles by a sol-gel process. *Journal of the Electrochemical Society* **1993**, 140, (4), 1034-1037.

67. de Graef, M.; McHenry, M. E., *Structure of Materials: an Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry*. University Press: Cambridge, 2007.
68. Zeradjanin, A. R.; Menzel, N.; Schuhmann, W.; Strasser, P., Faraday Efficiency and the Role of Inhomogeneity of the catalyst surface during the Chlorine Evolution Reaction at ternary Ti-Ru-Ir based oxides. *in preparation*.
69. Tilak, B. V.; Birss, V. I.; Wang, J.; Chen, C. P.; Rangarajan, S. K., Deactivation of thermally formed Ru/Ti oxide electrodes - An AC impedance characterization study. *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, 148, (9), D112-D120.
70. Pilla, A. S.; Cobo, E. O.; Duarte, M. M. E.; Salinas, D. R., Evaluation of anode deactivation in chlor-alkali cells. *Journal of Applied Electrochemistry* **1997**, 27, (11), 1283-1289.
71. Martelli, G. N.; Ornelas, R.; Faita, G., Deactivation mechanisms of oxygen-evolving anodes at high-current densities. *Electrochimica Acta* **1994**, 39, (11-12), 1551-1558.
72. Gajic-Krstajic, L. M.; Trisovic, T. L.; Krstajic, N. V., Spectrophotometric study of the anodic corrosion of Ti/RuO₂ electrode in acid sulfate solution. *Corrosion Science* **2004**, 46, (1), 65-74.
73. Over, H., Surface Chemistry of Ruthenium Dioxide in Heterogeneous Catalysis and Electrocatalysis: From Fundamental to Applied Research. *Chemical Reviews* **2012**, 112, (6), 3356-3426.
74. Zeradjanin, A. R.; Menzel, N.; Strasser, P.; Schuhmann, W., Role of Water in the Chlorine Evolution Reaction at RuO₂ -Based Electrodes-Understanding Electrocatalysis as a Resonance Phenomenon. *ChemSusChem* **2012**, 5, (10), 1897-904.
75. Ferro, S.; De Battisti, A., Electrocatalysis and chlorine evolution reaction at ruthenium dioxide deposited on conductive diamond. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, (9), 2249-2254.
76. Hao, S. C.; Wu, J. H.; Fan, L. Q.; Huang, Y. F.; Lin, H. M.; Wei, Y. L., The influence of acid treatment of TiO₂ porous film electrode on photoelectric performance of dye-sensitized solar cell. *Solar Energy* **2004**, 76, (6), 745-750.
77. Kim, Y. J.; Lee, Y. H.; Lee, M. H.; Kim, H. J.; Pan, J. H.; Lim, G. I.; Choi, Y. S.; Kim, K.; Park, N.-G.; Lee, C.; Lee, W. I., Formation of Efficient Dye-Sensitized Solar Cells by Introducing an Interfacial Layer of Long-Range Ordered Mesoporous TiO₂ Thin Film. *Langmuir* **2008**, 24, (22), 13225-13230.
78. Menzel, N.; Ortel, E.; Mette, K.; Emmerling, F.; Kraehnert, R.; Strasser, P., Dimensionally Stable Ru/Ir/TiO₂-Anodes with Tailored Mesoporosity for Efficient Electrochemical Cl₂ Evolution *in preparation*.
79. Peuckert, M., XPS study on thermally and electrochemically prepared oxidic adlayers on iridium. *Surface Science* **1984**, 144, (2-3), 451-464.

80. Rochefort, D.; Dabo, P.; Guay, D.; Sherwood, P. M. A., XPS investigations of thermally prepared RuO₂ electrodes in reductive conditions. *Electrochimica Acta* **2003**, 48, (28), 4245-4252.
81. Chen, R. S.; Chang, H. M.; Huang, Y. S.; Tsai, D. S.; Chattopadhyay, S.; Chen, K. H., Growth and characterization of vertically aligned self-assembled IrO₂ nanotubes on oxide substrates. *Journal of Crystal Growth* **2004**, 271, (1-2), 105-112.
82. Korotcov, A.; Hsu, H. P.; Huang, Y. S.; Tsai, D. S.; Tiong, K. K., Growth and characterization of well-aligned RuO₂ nanocrystals on oxide substrates via reactive sputtering. *Crystal Growth & Design* **2006**, 6, (11), 2501-2506.
83. Kim, K. S.; Winograd, N., X-ray photoelectron spectroscopic studies of Ruthenium-Oxygen surfaces. *Journal of Catalysis* **1974**, 35, (1), 66-72.
84. Folkesso, B., ESCA studies on charge-distribution in some dinitrogen complexes of rhenium, iridium, ruthenium, and osmium. *Acta Chemica Scandinavica* **1973**, 27, (1), 287-302.
85. Ohyoshi, A.; Gotzfried, F.; Beck, W., Polynuclear carbonyl-complexes of ruthenium and osmium with methylthiolate and bromide bridging ligands. *Chemistry Letters* **1980**, (12), 1537-1540.
86. Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc.: Minnesota, USA, 1995; p 261.
87. Sen, S. K.; Riga, J.; Verbist, J., 2s and 2p x-ray photoelectron spectra of Ti⁴⁺ ion in TiO₂. *Chemical Physics Letters* **1976**, 39, (3), 560-564.
88. Scrocco, M., X-ray photoelectron spectra of Ti⁴⁺ in TiO₂. Evidence of band structure. *Chemical Physics Letters* **1979**, 61, (3), 453-456.
89. Hayfield, P. C. S., Development of the Noble Metal/Oxide Coated Titanium Electrode Part II: The move from platinum/iridium to ruthenium oxide electrocatalysts. *Platinum Metals Review* **1998**, 42, (2), 46 - 55.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2008 bis Oktober 2012 im Fachgebiet der Technischen Chemie der Technischen Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. P. Strasser angefertigt. Der überwiegende Teil der Arbeit entstand im Rahmen eines BMBF-Verbundprojektes „Effizienzsteigerung bei der Chlorherstellung“ (FKZ: 033R018F). Ein weiterer Teil der Arbeit wurde in Kooperation mit der Nachwuchsgruppe von Dr.-Ing. R. Krähnert angefertigt.

Ich möchte mich an dieser Stelle ganz herzlich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. P. Strasser für die Bereitstellung des spannenden Themas und die hervorragenden Arbeitsbedingungen sowie das wissenschaftliche Knowhow bedanken. Bei Herr Prof. Dr. W. Schuhmann bedanke ich mich für die Anfertigung des Zweitgutachtens und bei Herr Prof. Dr. M. Gradzielski für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Für die finanzielle Unterstützung bedanke ich mich beim BMBF. Bayer, insbesondere Jürgen Kintrup und den anderen Teilnehmern des Verbundprojektes danke ich für die ständigen Diskussionen und interessanten Ratschläge und Tipps. Besonderer Dank gilt Vinh, ehemals an der Universität Saarbrücken, für die unterstützenden Hinweise bei der Entwicklung des elektrochemischen Messaufbaus. Aleksandar danke ich für die super Kooperationsarbeit und die damit verbundenen Paper.

Weiterhin möchte ich mich an dieser Stelle auch bei Ralph dafür bedanken, dass er es mir ermöglicht hat mit seiner Arbeitsgruppe eine Kooperationsarbeit anzufertigen. Besonders zu erwähnen sind dabei Erik, der die mesoporösen Filme synthetisiert hat und Benjamin, der mich bei den strukturellen Analysen (SEM, EDX) und anderen technischen Problemen im Labor ständig unterstützt hat.

Außerdem möchte ich mich bei einigen Personen meines Arbeitskreises bedanken. Arno und Stefan danke ich dafür, dass sie mir immer ohne Murren und Knurren alle Fragen zu den XRD Messungen beantwortet haben und für Diskussionen über die erhaltenen Ergebnisse zur Verfügung standen. Bei Tobias bedanke ich mich für seine Unterstützung mit seinem Fachwissen in allen Bereichen und das Durchführen von SEM und EDX Messungen.

Xenia und Mehtap danke ich für das ausführliche Kommentieren meiner ersten Entwürfe der Dissertation. Bei Rulle bedanke ich mich für die Unterstützung bei den Selektivitätsmessungen mittels des Massenspektrometers und den ständigen Aufmunterungen, wenn mal was nicht geklappt hat.

Allen genannten Personen meines Arbeitskreises, sowie Freddy und Nina danke ich für die gelungenen sowie lustigen Abwechslungen während und nach der Arbeitszeit.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich an Rolf, Erik, Micha, Detlef, Axel und Carsten von der feinmechanischen, Elektronik- und glastechnischen Werkstatt aussprechen. Ohne eure Unterstützung beim Bau von elektrochemischen Glaszellen, der Reparatur und Anfertigung diverser Geräte und Zubehörmaterialien, hätte diese Arbeit niemals angefertigt werden können.

Der abschließende Dank gilt René, meinen Freunden und meiner Familie, die mich in allen Lebenslagen unterstützt haben und über manche Fehlritte hinwegsehen konnten, wenn ich mal wieder zu sehr mit der Arbeit beschäftigt gewesen war.

Anhang

A.1 Chemikalienliste

- **1-Butanol (C₄H₁₀O)**
Sigma Aldrich, 99.4+%, A.C.S. Reagenz, ArtikelNr. : 360465-3Ltr.
- **Chlor N28 (Cl₂)**
Air Liquide, ≥ 99.8 Vol.-%
- **Ethanol (C₂H₆O)**
VWR, Absolut, ArtikelNr. :20821.321
- **Iridiumacetat (Ir(OAc)_x)**
Hereaus, 99.9%, 48.76% Ir, ArtikelNr.: 89720014
- **Iridiumchloridhydrat (IrCl₃·xH₂O)**
Alfa Aesar, 99.9%, 53.35% Ir, ArtikelNr.: 11030
- **Natriumchlorid (NaCl)**
ChemPur, 99.5%, ArtikelNr.: 007010
- **Natriumhydroxid (NaOH)**
Roth, Pellets, > 99%, ArtikelNr.: 6771.2
- **Pluronic[®]F127 (PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆)**
Sigma Aldrich, M_w = 12860 g/mol, ArtikelNr.: P2443-250G
- **Rutheniumacetat (RuOAc)**
Hereaus, 43.23% Ru, ArtikelNr.: 89720017
- **Rutheniumchloridhydrat (RuCl₃·xH₂O)**
Alfa Aesar, 99.9%, 38% Ru, ArtikelNr.: 11043
- **Salzsäure, konz. (HCl)**
VWR, 37%ig, ArtikelNr.: 20252.335DB
- **Titantetrabutanolat (Ti(C₄H₉O)₄)**
Fluka, ArtikelNr.: 86910-250ML
- **Titantetrachlorid (TiCl₄)**
Acros, 99.9%, ArtikelNr.: 197232500

A.2 Anpassungen

A.2.1 strukturelle Analysen von Standard- und mesoporösen Katalysatoren bestehend aus RuO₂, IrO₂ und TiO₂ - XRD

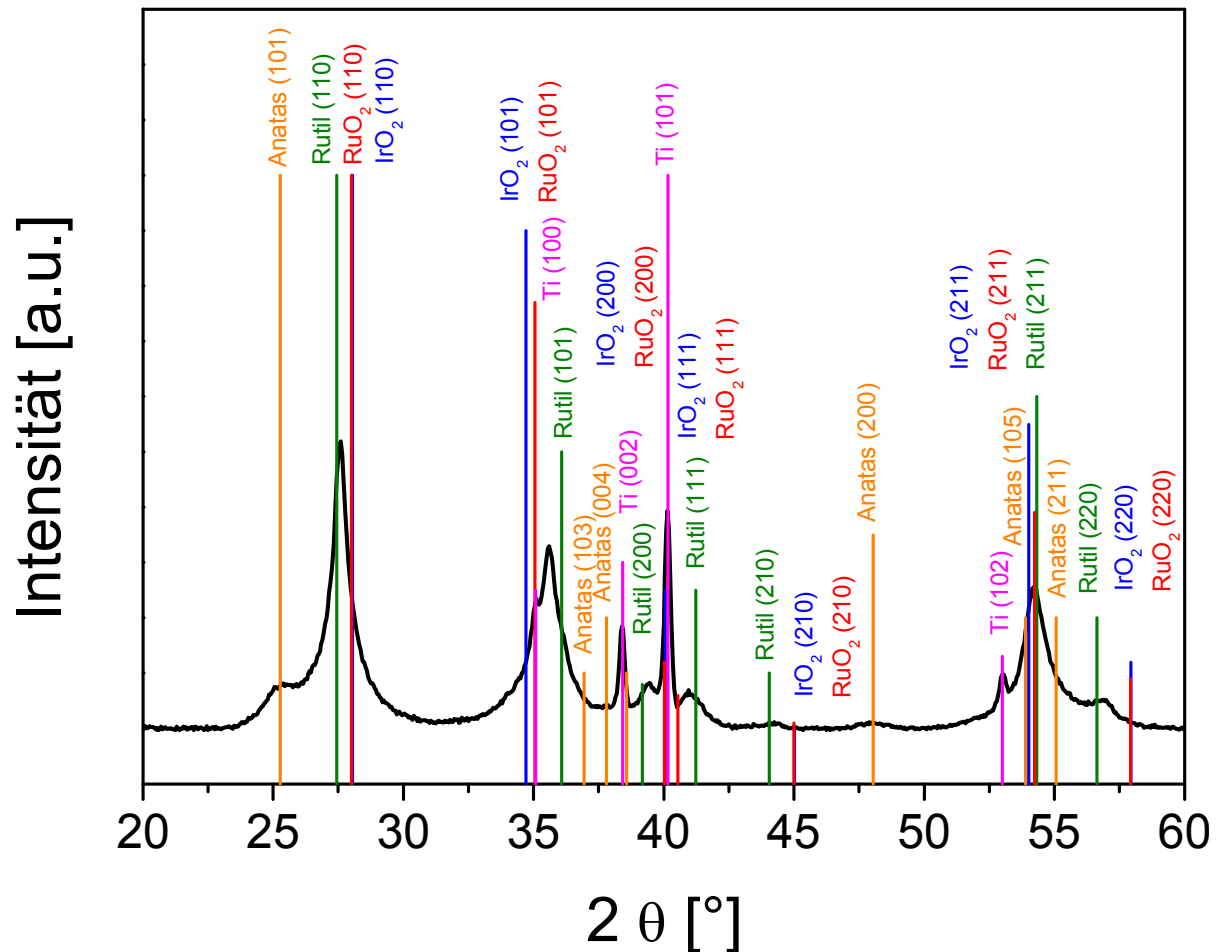


Abbildung 53: Diffraktogramm des Katalysators KAT-4 mit allen Lagen, Intensitäten und Gitterebenen (hkl) der bei der Anpassung verwendeten Reflexe.

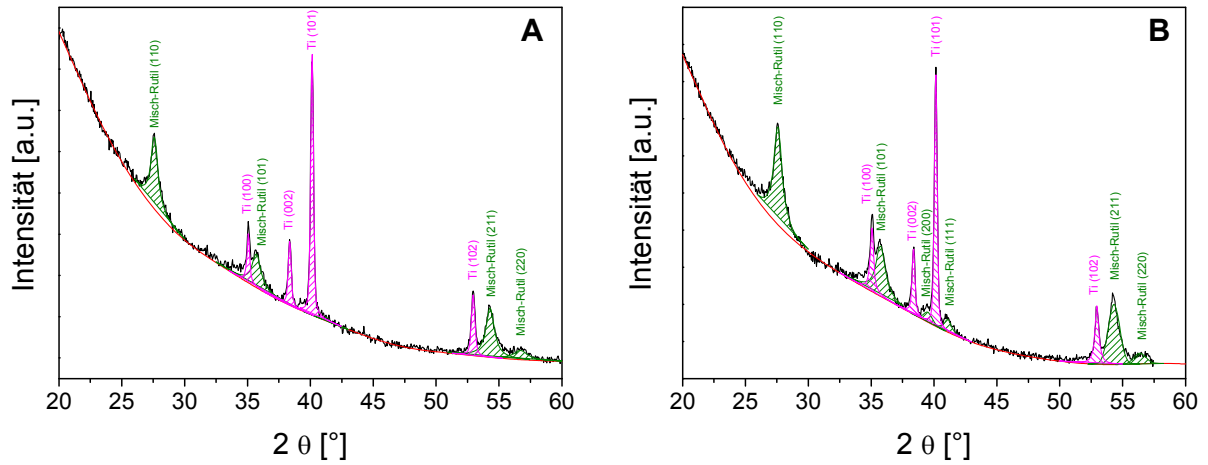


Abbildung 54: Diffraktogramme der Katalysatoren KAT-1 (A) und KAT-2 (B) mit einem Substratdurchmessern von 5 mm und die angepassten Reflexe. Misch-Rutil steht in diesem Falle für ein Mischoxid aus Ru, Ir und Ti.

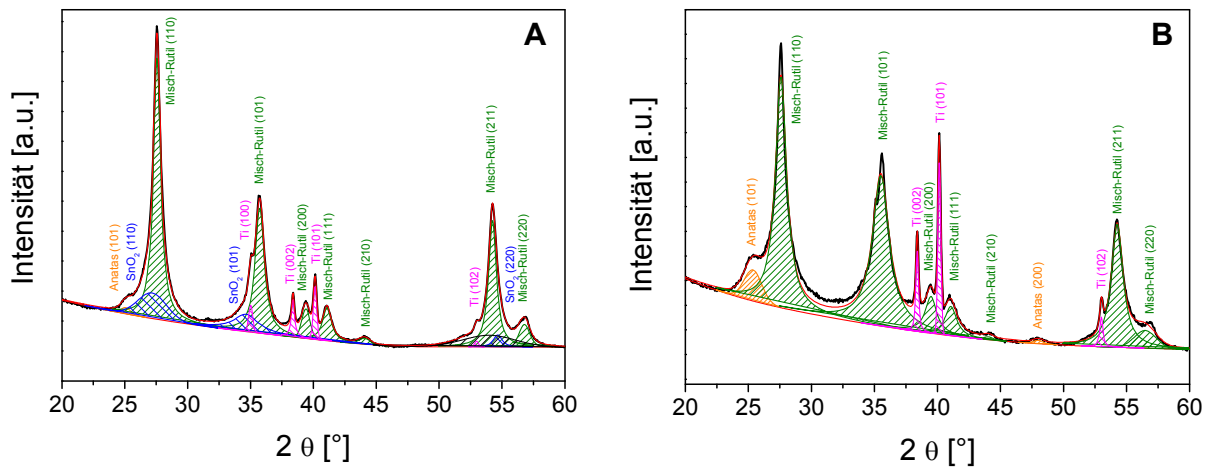


Abbildung 55: Diffraktogramme der Katalysatoren KAT-1 (A) und KAT-2 (B) mit einem Substratdurchmessern von 15 mm und die angepassten Reflexe. Misch-Rutil steht in diesem Falle für ein Mischoxid aus Ru, Ir und Ti.

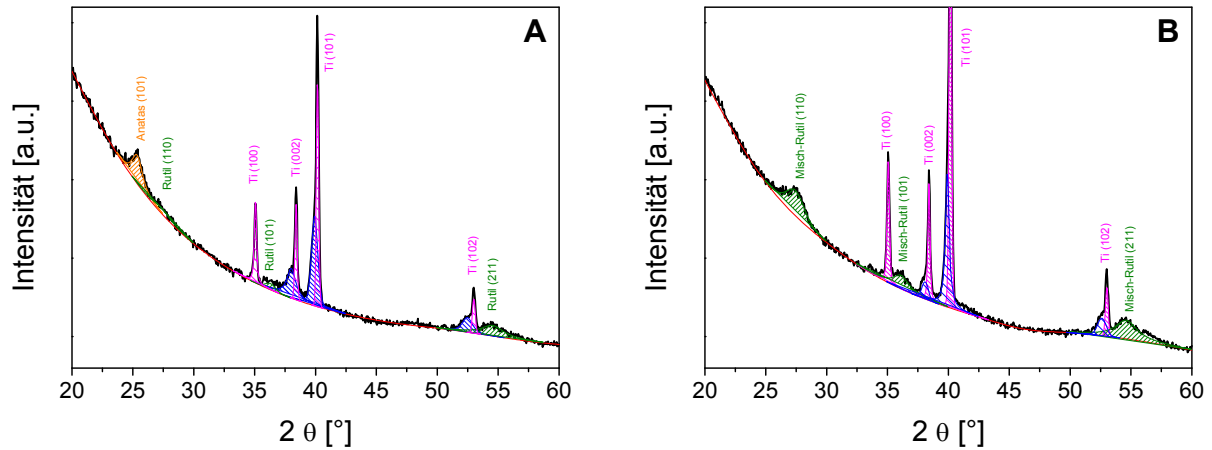


Abbildung 56: Diffraktogramme und angepasste Reflexe eines Pluronic®F127 templatierten TiO_2 -Films ohne Dotierung (A) und mit 15 gew.-% Ir dotiert (B) gemessen auf einem Ti-Zylinder (Oberfläche: 0.196 cm^2). Misch-Rutil steht für ein Mischoxid aus Ir und Ti.

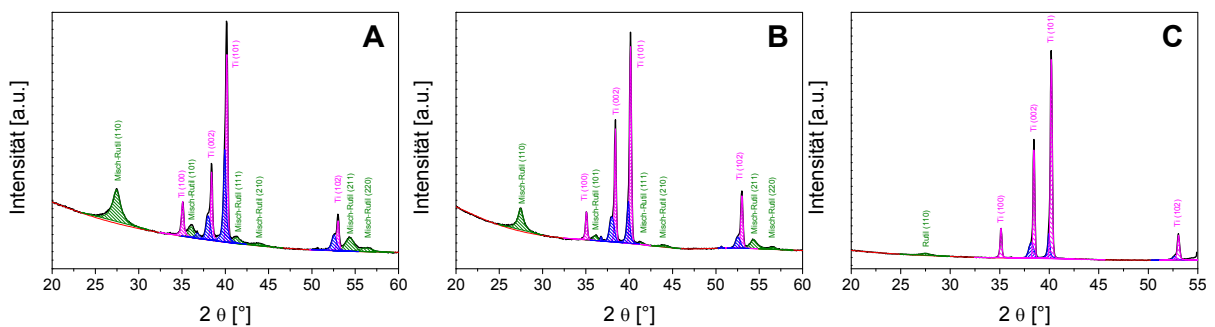


Abbildung 57: Diffraktogramme und angepasste Reflexe eines Pluronic®F127 templatierten TiO_2 -Films mit 7.5 gew.-% Ir + 7.5 gew.-% Ru (A) und mit 15 gew.-% Ru dotiert (B) gemessen auf einem Ti-Blech (Oberfläche: 2.7 cm^2) sowie (C) ein oxidiertes Ti-Blech zur Ermittlung der Reflexe des Substrates. Misch-Rutil steht für ein Mischoxid aus Ir und Ti.

A.2.2 Bestimmungen kinetischer Parameter

A.2.2.1 Anstiege zur Ermittlung der Aktivierungsenergie

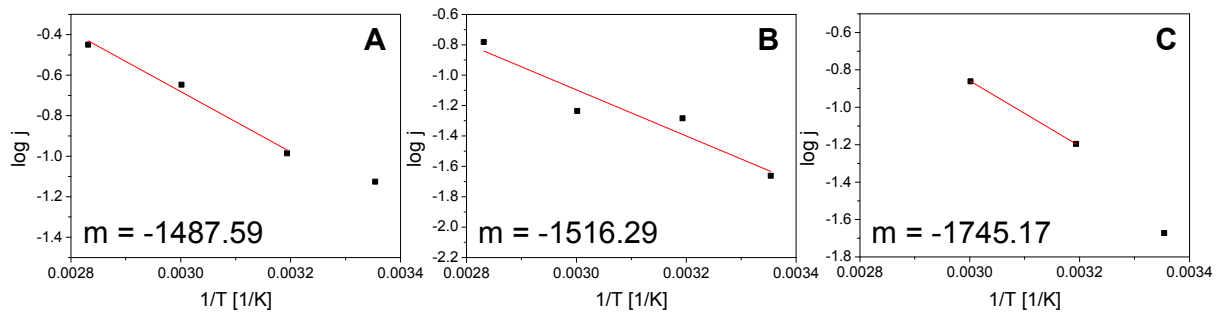


Abbildung 58: $\log j$ gegen $1/T$ und ermittelte Anstiege m für A) KAT-1, B) KAT-3 und C) KAT-4 in 4 molarer NaCl-Lösung, pH = 3 und 100 ml/min N_2 -Spülung.

A.2.2.2 Ermittlung der Reaktionsordnung a der Cl^- -Konzentration

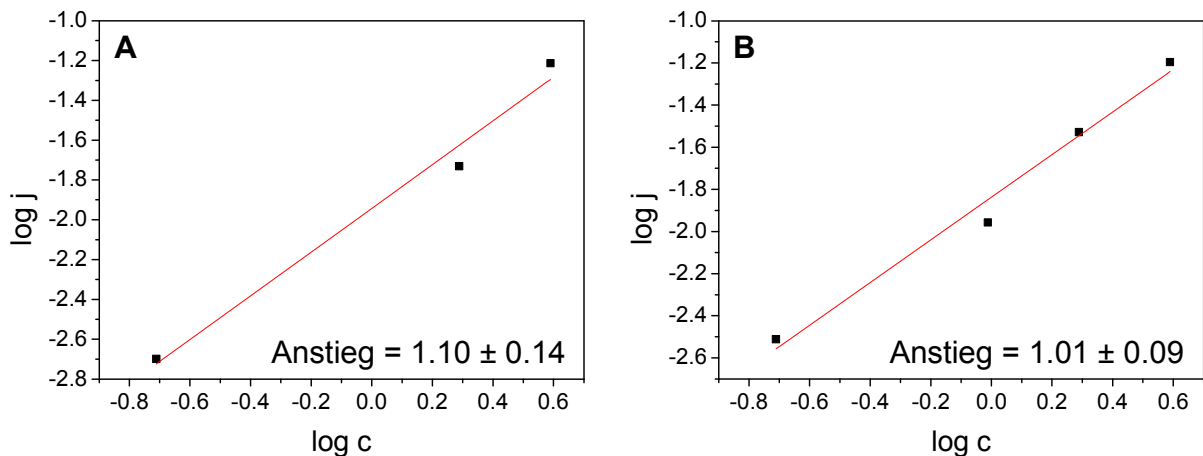


Abbildung 59: $\log j$ gegen $\log c$ für A) KAT-2 und B) KAT-4 bei 40°C, pH = 3 und 100 ml/min N_2 -Spülung.