Elektrochemische Aktivierung kleiner Moleküle am Beispiel der CO_2 Reduktion und der Methanoxidation

vorgelegt von

Diplom-Chemieingenieur

Rulle Reske

aus Berlin

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

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. Martin Schoen
Berichter/Gutachter:	Prof. Dr. Peter Strasser
Berichter/Gutachter:	Prof. Dr. Christina Roth

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 30. August 2013

D83

Das Leben teilt einem keine schlechten Karten aus. Es ist stets der eigene Einsatz, der über den Gewinn und den Verlust entscheidet.

Zusammenfassung

Die Verwendung von überschüssigem Strom zur Umwandlung von „Niedrig-Energie-Molekülen“, wie Kohlenstoffdioxid (CO_2), in nützliche Chemikalien oder Kraftstoffe, wie Kohlenwasserstoffe und Methanol, wird zu einem immer wichtigeren Thema in der Forschung und Industrie. Es ist bekannt, dass CO_2 an Kupferkatalysatoren bei guten Stromausbeuten elektrochemisch zu Methan und Ethylen reduziert werden kann. Die zielgerichtete Lenkung der CO_2 Reduktion zu diesen gewünschten Produkten bleibt weiterhin eine große Herausforderung. Dazu ist es nötig, den Reaktionsmechanismus und die Kinetik der elektrokatalytischen CO_2 Reduktion besser aufzuklären. Die Erforschung und Entwicklung neuer elektrochemischer Katalysatoren und Verfahren sind für eine wirtschaftliche Nutzung nötig.

Methanol wird als Ausgangsstoff zur Synthese vieler organischer Verbindungen verwendet. Die großtechnische Herstellung erfolgt aus Methan, welches zu Synthesegas reformiert wird, um es chemisch zu aktivieren. Diese Reformierung erfolgt heutzutage immer noch bei hohen Temperaturen und Drücken, was zu einem enormen Energieverbrauch führt. Die Produktion von Methanol ist in den letzten Jahren stetig angestiegen und auch das Umdenken zu klimafreundlicheren Herstellungsprozessen veranlasst die Forschung und Industrie, neue katalytische Verfahren zu entwickeln, um sich Methan energieeffizienter zu Nutze zu machen.

In dieser Doktorarbeit wurde eine Kombination aus Linear Sweep Voltammatrie (LSV), Chronoamperometrie (AMP), DEMS (differentielle elektrochemische Massenspektrometrie) und Gaschromatographie (GC) verwendet. Die Produktverteilung und Selektivität für Methan und Ethylen wurden während der elektrochemischen CO_2 Reduktion an polykristallinen Kupferelektroden in Abhängigkeit des Reduktionspotentials, der Temperatur, und der Oberflächenrauigkeit sowie der Einfluss von Halogeniden auf die Reaktion untersucht. Weiterhin wurden katalytische Effekte von nanoskalierten Kupferschichten und Nanopartikeln auf die Selektivität der CO_2 Umsetzung aufgedeckt. Intermetallisches Gallium-Palladium wurde als neues Katalysatormaterial für die elektrochemische CO_2 Reduktion erforscht und die resultierenden Aktivitäten und Selektivitäten mit anderen polykristallinen Metallen verglichen. Weiterhin ließ sich CO_2 an katalytisch aktiven Gold-Platin-Nanopartikeln zu Synthesegas (CO und

H_2) reduzieren, wobei das H_2/CO-Verhältnis über die Variation des Goldanteils einstellbar ist.

Die elektrochemische Erzeugung von reaktiven Sauerstoffspezies, wie Superoxide durch Sauerstoffreduktion an Platin und Gold in ionischen Flüssigkeiten und Hydroxylradikale durch Wasseroxidation in wässrigen Elektrolyten an bordotierten Diamantelektroden, wurde für die direkte Oxidation von Methan bei niederen Temperaturen untersucht. Während die Erzeugung von hochreaktiven Sauerstoffspezies gelang, stellt bei den gewählten Versuchsparametern die Methanoxidation noch eine große Herausforderung dar.

Die Erkenntnisse dieser Doktorarbeit können genutzt werden, um den Mechanismus und die selektivitätskontrollierenden Parameter der elektrochemischen CO_2 Reduktion besser zu verstehen und um Strategien zu entwickeln, die Produktverteilung gezielt zu steuern.

Abstract

The utilization of excess electricity for the conversion of "low-energy" molecules, such as carbon dioxide (CO_2) into useful chemicals or fuels such as hydrocarbons and methanol, is becoming an increasingly important topic in science and industry. It is well known that CO_2 can be electrochemically reduced to methane and ethylene on copper catalysts with good current yields. Controlling the selectivity of the CO_2 reduction towards the desired products still remains a major challenge. For this purpose, it is necessary to elucidate the reaction mechanism and kinetics of the electrocatalytic CO_2 reduction. To this end, new catalysts and electrochemical methods are developed and tested.

Methanol is used as a chemical precursor for the synthesis of numerous organic compounds. The large-scale synthesis of methanol is based on methane which is activated synthesis gas by steam reforming. This reformation process requires high temperatures and pressures, leading to huge consumption of energy. In the recent years, the production of methanol has steadily risen and the rethinking of alternatively climate-friendly production processes has prompted the academia and industry to develop new catalytic processes in order to take advantage of methane much more energy-efficiently.

In this thesis, a combination of linear sweep voltammetry (LSV), chrono amperometric measurements (AMP), DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectrometer) and gas chromatography (GC) was used. The product distribution and selectivity towards methane and ethylene during the electrochemical reduction of CO_2 on polycrystalline copper electrodes were studied depending on the reduction potential, temperature and surface roughness as well as influence of halides on the reaction. Furthermore, the catalytic effects of nanoscaled copper layers and nanoparticles on the selectivity of CO_2 conversion were analyzed. In this work, an intermetallic gallium-palladium catalyst was tested as a new material for the electrochemical reduction of CO_2 and the resulting activity and selectivity were compared to other polycrystalline metals. As well, the formation of synthesis gas (CO and H_2) produced by CO_2 reduction on catalytically active gold and platinum nanoparticles is shown in this thesis. Tuning of H_2/CO ratio was realized by varying the gold content in bimetallic nanoparticles mixtures.

Beside electrochemical CO_2 reduction, the electrochemical generation of reactive oxygen-containing species such as super oxides produced by oxygen reduction on platinum and gold in ionic liquids, and hydroxyl radicals formed by oxidation of water in aqueous electrolytes on boron-doped diamond electrodes, were studied for the direct oxidation of methane at low temperatures. However, under the chosen conditions, the detected oxygen-containing species showed no direct oxidation of methane.

The new insights, acquired from this research helps to provide a better understanding of the mechanism and the parameters controlling the selectivity of the electrochemical CO_2 reduction. They also aid in developing practical strategies into how the product distribution and selectivities can be controlled.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis I

Abbildungsverzeichnis V

Tabellenverzeichnis XVI

Abkürzungsverzeichnis XVIII

Symbolverzeichnis XX

1 Einleitung 1

2 Theoretische Grundlagen 9

2.1 Kohlenstoffdioxid und Methan – Zwei Treibhausgase 9

2.1.1 Allgemeines zu Kohlenstoffdioxid 9

2.1.2 Allgemeines zu Methan 11

2.2 Elektrochemie 13

2.2.1 Die elektrochemische Zelle 13

2.2.2 Das Faraday`sche Gesetz 15

2.2.3 Die Nernst-Gleichung 15

2.2.4 Der Begriff der Überspannung 17

2.2.5 Die Butler-Volmer- und Tafel-Gleichung 18

3 Experimenteller Teil 22

3.1 Verwendete Chemikalien 22

3.1.1 Ionische Flüssigkeiten 23

3.2 Versuchsaufbau / Materialien und Geräte 24

3.2.1 Beschreibung der elektrochemischen Messzellen 25

3.2.1.1 Die Arbeitselektroden 27

3.2.1.2 Die Referenzelektroden 29

3.2.2 Potentiostaten 31

3.2.3 Massenspektrometer 31

3.2.4 Gaschromatograph 34

3.3 Die elektrochemischen Messmethoden 36

3.3.1 Impedanzmessungen 36

3.3.2 Zyklovoltammetrie und Linear Sweep Voltammetrie 37

3.3.3 Chronoamperometrische Messungen 38

3.3.4 Pulsvoltammetrie 39

3.4 Synthese und Präparierung der Katalysatoren 40

3.4.1 Kupfernanopartikel 40

3.4.2 Platin- und Goldnanopartikel 40

3.5 Strukturelle Analysenmethoden 41

3.5.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) 41

3.5.2 Röntgendiffraktometrie (XRD) 41

3.5.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) 42

3.5.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM) 42

3.5.5 Optische Emissionsspektrometrie mit induziert gekoppeltem Plasma – (ICP-OES) 43

4 Ergebnisse und Diskussion 44

4.1 Die elektrochemische CO_2-Reduktion an polykristallinen Kupferblechen... 44

4.1.1 Bestimmung der onset-Potentiale und der Einfluss des Reduktionspotentials auf die Produktverteilung..... 46

4.1.2 Untersuchung des Rauigkeitseffekts der Kupferkathode auf die Aktivität und Selektivität der CO_2 Reduktion 54

4.1.3 Untersuchung des Halogenideffekts auf die Aktivität und Selektivität der CO_2 Reduktion..... 59

4.1.4 Untersuchung des Temperatureinflusses 67

4.2 Die elektrochemische CO_2 Reduktion an modifizierten Kupferkatalysatoren 72

4.2.1 Untersuchung von elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten auf Platin 72

4.2.2 Untersuchung von Kupfernanopartikeln und der Vergleich mit Bulk Kupfer 82

4.3 Untersuchung von GaPd als neues Kathodenmaterial für die CO_2 Reduktion im Vergleich mit Kupfer, Gold, Platin und Palladium 87

4.4 Die elektrochemische CO_2 Reduktion zu Synthesegas an Platin-Gold-Nanopartikeln..... 97

4.5 Die Aktivierung von Methan mittels elektrochemisch erzeugter Sauerstoffradikale 103

4.5.1 Die Bildung von Superoxidradikalen aus Sauerstoff in ionischen Flüssigkeiten an Edelmetallkathoden 103

4.5.2 Die Bildung von Hydroxylradikalen an bordotierten Diamantelektroden (BDD) in wässrigen Elektrolyten 108

5 Ergebniszusammenfassung und Ausblick 120

Literaturverzeichnis i

Danksagung x

Anhang xii

A.1 Charakterisierung von 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide xii

A.2 Herleitung der Faraday Selektivität xii

A.3 Oberflächenaufrauung xv

A.4 Zusammenfassung des Halogenideffekts xv

A.5 Experimentelle Daten und Strukturanalysen von dünnen Kupferschichten auf polykristallinem Platin xvi

A.6 Herleitung zur Berechnung der relativen Faraday Selektivität (RFS) xviii

A.7 Charakterisierung der synthetisierten Kupfernanopartikel xxi

A.8 Herleitung der Metalloberfläche von Metallnanopartikeln xxii

A.9 Charakterisierung von Platin- und Goldnanopartikel xxiii

A.10 Analytik von Methanol mit DEMS xxiv

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Überblick der Produktverteilung an verschiedenen polykristallinen Metallkathoden während der elektrochemischen CO_2-Reduktion [5]. 2

Abbildung 1-2: Die berechneten freien Energien der Intermediate zur Bildung von (a) Wasserstoff, (b) Ameisensäure, (c) Kohlenstoffmonoxid und (d) Methan. Der schwarze Pfad repräsentiert den Verlauf der freien Energien bei E = 0 V vs. RHE, wobei der rote Pfad den Verlauf der freien Energien bei dem gezeigten Potential wiedergibt [10]. 4

Abbildung 1-3: Ein mögliches Reaktionsschema mit den jeweiligen geschwindigkeitsbestimmenden Schritten (RDS) der elektrochemischen CO_2-Reduktion zur Bildung von Kohlenstoffmonoxid, Methan und Ethylen als Hauptprodukte [27]. 5

Abbildung 1-4: Zwei mögliche Reaktionspfade der elektrochemischen CO_2-Reduktion an Cu(111) zur Bildung von Methan, Methanol und Ethylen [28]. 6

Abbildung 2.1-1: Verteilung der anthropogenen Kohlenstoffdioxidemission der Hauptsektoren Energie, Industrie und Verkehr in Deutschland 2010 [54, 58].....11

Abbildung 2.1-2: Verteilung der anthropogenen Methanemission der Hauptsektoren Landwirtschaft, Gewinnung fossiler Brennstoffe und Abfalldeponierung in Deutschland 2000..... 13

Abbildung 2.2-1: Teilschritte einer elektrochemischen Reaktion [69]. 17

Abbildung 2.2-2: graphische Darstellung der Durchtritts-Strom-Spannungs-Kurve [72] 19

Abbildung 2.2-3:Auftragung der diffusionslimitierten Butler-Volmer-Gleichung [73].. 20

Abbildung 2.2-4: Tafel-Auftragung für α = 0,5 [74] 21

Abbildung 3.1-1: Strukturformel von IL1: 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) 24

Abbildung 3.2-1: A) Elektrochemische Zelle 1 mit 1) Gashahn, 2) Ablauf für Kühlwasser, 3) Manschette für Deckel, 4) Reaktionsvolumen mit Glasfritte und 5) Gaszufuhr und B) Deckel 6) mit 7) Verschlussbügel, 8) Referenzelektrode, 9) Arbeitselektrode und 10) Gegenelektrode 26

Abbildung 3.2-2: Elektrochemische Zelle 2 mit 1) Begasungsstutzen, 2) Haber-Luggin-Kapillare für die Referenzelektrode, 3) Anschlüsse für Kühlwasser und 4) Glasflansch zum Abdichten mit RDE-Einheit 26

Abbildung 3.2-3: Verwendete Goldklammer zur Halterung der Kupfer- und GC-Platten 1) mit A) und ohne B) PTFE-Band 2) zum Schutz der Klammer vor Korrosion und einem Gummistopfen 3) zum Abdichten der Glaszelle. C) BDD-Elektrode auf Titan geträgerte Gitterstruktur zur Oberflächenvergrößerung, D) Schaft einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE) und E) Aufbau der Kopfeinheit der RDE mit PTFE Zylinder mit Kontaktgewinde 4), Goldkontaktstift mit PTFE-Hülse 5) und einem 5 mm Pt- bzw. GC-Zylinder 6). 28

Abbildung 3.2-4: A) Leck freie Ag/AgCl Referenzelektrode und B) Ag/AgCl Referenzelektrode mit 4 M KCl 30

Abbildung 3.2-5: CV in 0.5 M H_2SO_4 mit einer scan rate = 500 mV/s an Pt vs. (▬) RHE, (▬) Ag/Ag^+ und (▬) Ag/Ag^+ +0.49V bei T = 20° C. 30

Abbildung 3.2-6: Verwendetet Potentiostaten a) Gamry Reference 600, b) VSP Modular 5 Channels und c) IVIUMSTAT 31

Abbildung 3.2-7: Das Massenspektrometer OmniStar GSD 301c 32

Abbildung 3.2-8: A OLEMS-Versuchsaufbau mit Tip-Positionierungseinheit 1), Begasungseinheit zur Begasung und Überspülen des Elektrolyten 2) und Haber-Luggin-Kapillare 3) und B) Tip-Positionierungseinheit mit Kunststofftip 4), Hebebühne zur Positionierung der Arbeitselektrode und des Tips 5) und Hebebühne zur Positionierung des Tips 5). 33

Abbildung 3.2-9: Schematische Skizze des OLEMS Versuchsaufbau 34

Abbildung 3.2-10: Gaschromatograph GC 2014 der Fa. Shimadzu 35

Abbildung 3.2-11: Analysenmethode des Gaschromatographen mit Ventilschaltungen, Temperaturrampe der Trennsäulen und der Gasauftrennung im TCD und FID 36

Abbildung 3.3-1: Schematische Skizze der differentiellen Pulsvoltammetrie (DPV) . 39

Abbildung 3.3-2: Das resultierende Diagramm einer differentiellen Pulsvoltammetrie mit möglichen Kurvenverläufen. 39

Abbildung 3.5-1: Messbereiche für die Rauigkeitsbestimmung der AFM –Proben ... 42

Abbildung 4.1-1: Schematischer Reaktionsverlauf der CO_2-Reduktion mit der jeweiligen Anzahl benötigter Elektronen für die Reduktionsschritte. Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Kohlenstoff (schwarz)..... 45

Abbildung 4.1-2: Bestimmung der onset-Potentiale von H_2, CH_4 und C_2H_4 aus in situ DEMS. 46

Abbildung 4.1-3: Die onset-Potentiale für H_2, CO, C_2H_4 und CH_4 für die CO_2-Reduktion in 0.1 M $KHCO_3$ an polykristallinem Kupfer bei T = 20 °C. 47

Abbildung 4.1-4: Linear Sweep Voltammetrie (LSV) mit 5 mV/s an polykristallinem Cu mit verschiedenen Endpotentialen in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei RT. Die Kupferelektrode wurde unter Potentialkontrolle bei E = 0.45 V eingetaucht. 48

Abbildung 4.1-5: Chronoamperometrie (AMP) an polykristallinem Cu bei verschiedenen Reduktionspotentialen in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei RT. 49

Abbildung 4.1-6: Absolute Volumenkonzentration Vol_{abs}.% von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ in Abhängigkeit des Reduktionspotentials bei RT. 49

Abbildung 4.1-7: Faraday Selektivität (FS) von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ in Abhängigkeit des Reduktionspotentials bei RT. 50

Abbildung 4.1-8: Verhältnisse der Volumenkonzentrationen von C_2H_4/CH_4, C_2H_4/CO und CH_4/CO an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ in Abhängigkeit des Reduktionspotentials bei RT. 51

Abbildung 4.1-9: Tafelauftragung der einzelnen Reduktionsprodukte während der CO_2 Reduktion in 0.1 M $KHCO_3$ bei RT und einer arithmetischen Rauigkeit von R_a = 1nm. 52

Abbildung 4.1-10: Vergleich der Stromeffizienzen für H_2, CO, CH_4, C_2H_4 und $HCOO^-$ der CO_2 Reduktion in 0.1 $KHCO_3$ bei gegebener Temperatur und Potential E [V] vs. RHE [5, 8, 11]. 53

Abbildung 4.1-11: Linear Sweep Voltammetrie (LSV) mit 5 mV/s an polykristallinem Cu mit verschiedenen Vorbehandlungspotentialen E_R für t = 300 s in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei RT. Die Kupferelektrode wurde unter Potentialkontrolle bei E = 0.45 V eingetaucht. 55

Abbildung 4.1-12: Chronoamperometrie (AMP) an polykristallinen Cu mit verschiedenen Vorbehandlungspotentialen E_R in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.1 V und RT. 56

Abbildung 4.1-13: Die absolute Volumenkonzentration Vol_{abs}.% von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 an polykristallinem Cu in Abhängigkeit von der ermittelten arithmetischen Rauigkeit R_a der Kupferoberfläche in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.1 V und 25 °C. 57

Abbildung 4.1-14: Faraday Selektivität (FS) von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 an polykristallinem Cu mit verschiedenen Vorbehandlungspotentialen E_R für t = 300 s in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.1 V und 25 °C. 57

Abbildung 4.1-15: Verhältnisse der Volumenkonzentrationen von C_2H_4/CH_4, C_2H_4/CO und CH_4/CO an polykristallinem Cu mit verschiedenen Vorbehandlungspotentialen E_R für t = 300 s in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.1 V und 25 °C. 58

Abbildung 4.1-16: Tafelauftragung der einzelnen Reduktionsprodukte während der CO_2 Reduktion in 0.1 M $KHCO_3$ bei RT und einer arithmetischen Rauigkeit von R_a = 3nm. 58

Abbildung 4.1-17: Linear Sweep Voltammetrie (LSV) von E = 0.3 V bis E = -1.0 V mit 5 mV/s (A – C) und die folgenden Chronoamperometrien (AMP) bei E = -1.0 V für t = 600 s (D – F) an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ versetzt mit 0.1 M, 0.01 M und 0.001 M KCl (A + D), KBr (B + E) und KI (C + F) bei RT. Die Kupferelektrode wurde unter Potentialkontrolle bei E = 0.3 V eingetaucht. 60

Abbildung 4.1-18: A) Linear Sweep Voltammetrie (LSV) mit 5 mV/s und B) die anschließenden Chronoamperometrien (AMP) bei E = -1 V vs. RHE an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ versetzt mit 0.1 M KCl, KBr und KI bei RT. Die Kupferelektrode wurde unter Potentialkontrolle bei E = 0.3 V eingetaucht. 64

Abbildung 4.1-19: A) Die absolute Volumenkonzentration Vol_{abs}.%, B) Faraday Selektivität von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 und C) die Verhältnisse der Volumenkonzentrationen von C_2H_4/CH_4, CH_4/CO und C_2H_4/CO an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ versetzt mit 0.1 M KCl, KBr und KI bei E = -1.0 V vs. RHE und RT. 65

Abbildung 4.1-20: Die CO_2-Sättigung in Abhängigkeit von der Temperatur T [°C] in Wasser bei p = 1 bar [87]..... 67

Abbildung 4.1-21: Linear sweep Voltammetrie (LSV) zwischen E = 0.75 V und E = -1.1 V mit 5 mV/s an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei Temperaturen zwischen T = 281 K und T = 323 K. Die Kupferelektrode wurde unter Potentialkontrolle bei E = 0.45 V eingetaucht. 68

Abbildung 4.1-22: Chronoamperometrie (AMP) an polykristallinem Cu bei E = -1.1 V in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei Temperaturen zwischen T = 281 K und T = 323 K. 68

Abbildung 4.1-23: Absolute Volumenkonzentration Vol_{abs}.% von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.1 V in Abhängigkeit von der Temperatur T [K]. 69

Abbildung 4.1-24: Verhältnisse der Volumenkonzentrationen von C_2H_4/CH_4, CH_4/CO und C_2H_4/CO an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur T [K] bei E = -1.1 V. 70

Abbildung 4.1-25: Faraday Selektivität (FS) von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.1 V in Abhängigkeit von der Temperatur T [K]. 71

Abbildung 4.2-1: Charakteristisches CV von Pt in 0.5 M H_2SO_4 mit 50 mV/s und die Bestimmung der ECSA aus dem H_{UPD} Peak. 73

Abbildung 4.2-2: Charakteristisches CV der Unterpotentialabscheidung (upd) und Auflösung von Cu auf polykristallinem Pt in 50 mM H_2SO_4 + 5 mM $CuSO_4$ (blaue Line) und die Kupferbedeckung in Abhängigkeit des angelegten Potentials (schwarze Quadrate) 74

Abbildung 4.2-3: a) – c) Die mit OLEMS gemessenen normalisierten Ionenströme für H_2, CH_4 und C_2H_4 in Abhängigkeit des angelegten kathodischen Potentials und d) LSV Messungen der elektrochemischen CO_2 Reduktion an verschiedenen nm skalierten Kupferschichten auf polykristallinem Pt und Cu(PC) als Referenz in 0.1 M $KHCO_3$ bei RT. 77

Abbildung 4.2-4: Die Relative Faraday Selektivitäten für a) CH_4 und b) C_2H_4 an verschiedenen Kupferschichtdicken auf polykristallinem Pt und Cu(PC) während der CO_2 Reduktion in Abhängigkeit des Potentials in 0.1 M $KHCO_3$ bei RT..... 79

Abbildung 4.2-5: Die RFS Verhältnisse von CH_4/C_2H_4 an verschiedenen Kupferschichtdicken auf Pt während der CO_2 Reduktion in Abhängigkeit des Potentials in 0.1 M $KHCO_3$ bei RT. 81

Abbildung 4.2-6: Schematische Skizze der freien Energien an Cu_{bulk} und Cu_{ML} während der CO_2-Reduktion zur bevorzugten Bildung von Ethylen an einer Monolage Kupfer (rot). 81

Abbildung 4.2-7: A) Die Polarisationskurven zwischen E = 0.22 V und E = -1.13 V mit 5 mV/s und C) die folgenden chronoamperometrischen Messungen bei E = -1.13 V mit B und D) den auf die berechnete Kupferoberfläche normierten Stromdichten von 15 nm und 45 nm großen Kupferpartikeln im Vergleich zu polykristallinem Kupfer (1 cm^2 bei E = -1.08 V) und der blanken GC-Elektrode während der CO_2-Reduktion in 0.1 M $KHCO_3$ bei RT. Die Elektroden wurden unter Potentialkontrolle bei E = 0.22 V in den Elektrolyten eingetaucht..... 84

Abbildung 4.2-8: A) Die absolute Volumenkonzentrationen und B) die Faraday Selektivitäten von H_2, CO, CH_4 and C_2H_4 während der CO_2-Reduktion in 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.13 V vs. RHE an 15 nm und 45 nm großen Kupferpartikeln im Vergleich mit der blanken GC-Elektrode und polykristallinem Kupfer (1 cm² bei E = -1.08 V) bei RT. 85

Abbildung 4.2-9: Die auf die Kupferoberfläche normierten Volumenkonzentrationen von H_2, CO, CH_4 and C_2H_4 während der CO_2 Reduktion in 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.13 V vs. RHE an 15 nm und 45 nm großen Kupferpartikeln im Vergleich mit polykristallinem Kupfer (1 cm² bei E = -1.08 V) bei RT. 86

Abbildung 4.2-10: Verhältnisse der Volumenkonzentrationen von C_2H_4/CH_4, CH_4/CO und C_2H_4/CO an 15 nm und 45 nm großen Kupfernanopartikeln und an polykristallinem Kupfer (1 cm² bei E = -1.08 V) in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.13 V und RT. 86

Abbildung 4.3-1: Polarisationskurven an polykristallinem GaPd mit verschiedenen Endpotentialen und einer Geschwindigkeit von 5 mV/s in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei 3000 rpm und RT. Die eingebaute GaPd Elektrode wurde unter Potentialkontrolle bei E = 0.77 V eingetaucht. 88

Abbildung 4.3-2: Chronoamperometrische Kurven (AMP) an polykristallinem GaPd bei verschiedenen Reduktionspotentialen zwischen E = -0.78 V und -1.38 V in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei 3000 rpm und RT. 89

Abbildung 4.3-3: Die absoluten Volumenkonzentrationen Vol_{abs}.% von H_2 und CO an polykristallinem GaPd in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ in Abhängigkeit des Reduktionpotentials bei 3000 rpm und RT. 90

Abbildung 4.3-4: Polarisationskurven an polykristallinen GaPd- und reinem Pd als Referenzmaterial mit 5 mV/s bis E = -0.98 V und E =-1.18 V in CO_2-gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei 3000 rpm und RT. Die Elektroden wurden unter Potentialkontrolle bei E = 0.77 V eingetaucht. 91

Abbildung 4.3-5: Chronoamperometrische Messkurven von polykristallinem GaPd und reinem Pd bei E = -0.98 V und E = -1.18 V in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei 3000 rpm und RT. 92

Abbildung 4.3-6: Vergleich der absoluten Volumenkonzentrationen (Vol_{abs}.%) von H_2 und CO während der elektrochemischen CO_2-Reduktion an polykristallinem GaPd und Pd bei E = -0.98 V und -1.18 V in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei 3000 rpm und RT. 93

Abbildung 4.3-7: Polarisationskurven an polykristallinen GaPd-, Pd-, Pt, Au- und Cu Metallelektroden mit 5 mV/s bis E = -0.98 V in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei 3000 rpm und RT. Zur Vermeidung der Oxidierung der Oberfläche wurden PdGa, Pd, Pt und Au unter Potential bei E = 0.77 V eingetaucht, während Cu bei E = 0.47 V gehalten wurde. 94

Abbildung 4.3-8: Chronoamperometrische Messungen an polykristallinen GaPd-, Pd-, Pt-, Au- und Cu Metallelektroden bei E = -0.98 V in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei 3000 rpm und RT. 94

Abbildung 4.3-9: Vergleich der absoluten Volumenkonzentrationen Vol_{abs}.% von H_2 und CO an polykristallinen GaPd, Pd-, Pt-, Au- und Cu Metallelektroden bei E = -0.98 V in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei 3000 rpm und RT. 95

Abbildung 4.4-1: Veranschaulichung von der Abhängigkeit der Auftragung der Platin- und Goldpartikel. A) Polarisationskurven zwischen E = 0.22 V und E = -1.08 V vs. RHE mit 5 mV/s und B) die folgenden chronoamperometrischen Messungen bei E = -1.08 V von Platin- und Goldnanopartikeln während der CO_2 Reduktion in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei Raumtemperatur. 98

Abbildung 4.4-2: Vergleich der absoluten Volumenkonzentration von H_2 und CO an Pt- und Au-Nanopartikeln in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.08 V vs. RHE und RT in Abhängigkeit der Auftragungsweise des Inks. 100

Abbildung 4.4-3: A) Polarisationskurven zwischen E = 0.22 V und E = -1.08 V vs. RHE mit 5 mV/s und B) die folgenden chronoamperometrischen Messungen bei E = -1.08 V von Platin- und Goldnanopartikeln in verschiedenen Verhältnissen während der CO_2 Reduktion in 0.1 M $KHCO_3$ bei Raumtemperatur. 101

Abbildung 4.4-4: Der Vergleich der absoluten Volumenkonzentrationen von H_2 und CO an Pt- und Au-Nanopartikeln in verschiedenen Verhältnissen in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.08 V vs. RHE und RT. 101

Abbildung 4.4-5: Die Relative CO-Konzentration $V_{relativ}$.%(CO) (links) und das Verhältnis von H_2/CO (rechts) in Abhängigkeit des Goldgewichtsanteils x_{Au} des Katalysators. Die theoretisch berechneten Werte aus den reinen Metallkatalysatoren sind als Sterne eingefügt. 102

Abbildung 4.5-1: CV von Pt, Pd und Au in N_2 und O_2 gesättigter IL1 zwischen E = 1.5 V und -1.5 V vs. Ag/Ag^+ mit 50 mV/s bei T = 20 °C (A + B) und T = 150 °C (C + D). 105

Abbildung 4.5-2: CV von Pt in $N_2/O_2/CH_4$-Gasgemischen IL1 zwischen E = 1.2 V und -1.2 V vs. Ag/Ag^+ mit 50 mV/s bei T = 150 °C. 106

Abbildung 4.5-3: Chronoamperometrische Messreihe (links) von Pt in IL1 unter $N_2/O_2/CH_4$ (47%/28%/25%) Begasung bei T = 150 °C und die gemessenen Ionenströme der Massenfragmente für H_2, N_2, O_2, CH_4, CO_2 und CH_3OH (m/z = 29, 31, 32) mittels DEMS (rechts). Potentiale wurden gegen Ag/Ag^+ aufgetragen. 106

Abbildung 4.5-4: Gaschromatogramme bei E = 20 mV (GC1), E = -1 V vs. Ag/Ag^+ (GC2) und E = -1.2 V vs. Ag/Ag^+ (GC3) für Pt in IL1 unter $N_2/O_2/CH_4$ (47%/28%/25%) Begasung bei T = 150 °C. 107

Abbildung 4.5-5: REM einer auf Niob geträgerten bordotierten Diamantelektrode mit A) 1000-facher und B) 10000-facher Vergrößerung. 108

Abbildung 4.5-6: Differentielle Pulsvoltammetrie von BDD-Nb in O_2 und N_2 gesättigter 0.05 M H_2SO_4 (pH=1.2) zur Bestimmung des onset-Potentials der Hydroxylradikalbildung bei T = 20 °C. Inlet: Reaktionsschema der Wasseroxidation zu Hydroxylradikalen. Parameter: P_W = 35 ms; P_H = 50 mV; S_H = 10 mV; S_T = 40ms; rate = 250 mV/s. 109

Abbildung 4.5-7: Die pH-Abhängigkeit des Bildungspotentials der elektrochemischen Erzeugung von Hydroxylradikalen durch Wasseroxidation an einer bordotierten Diamantelektrode (BDD) bei T = 20 °C und 70 °C. 110

Abbildung 4.5-8: Zyklische Voltammetrie der Ethanoloxidation an BDD-Ti in N_2 gesättigter 0.01 M $HClO_4$ (pH =2) mit 0.5 M Ethanol mit 10 mV/s bei T = 20 °C. 111

Abbildung 4.5-9: Chronoamperoterische Messung von BDD-Ti in 0.01 M $HClO_4$ bei E = 2.1 V vs. Ag/AgCl nach der Zugabe von 0.5 M Ethanol und der zeitliche Verlauf der Massenfragmente m/z = 2, 15, 16, 31, 32 und 44 mittels in situ DEMS (rechts). 112

Abbildung 4.5-10: UV/VIS Spektrum des Elektrolyten der Ethanoloxidation an BDD-Ti in 0.01 M $HClO_4$ bei 2.1 V vs. Ag/AgCl und T = 20 °C nach t = 0, 1800, 3600, 5400 und 7200 s. 0.01 M $HClO_4$ und reines Ethanol dienen als Referenzspektrum.....113

Abbildung 4.5-11: Gaschromatogramm (FID) der Gasphase von GC0) N_2 gesättigte 0.01 M $HClO_4$, GC1) direkt nach der Injektion von 0.5 M Ethanol in den Elektrolyten, GC2) t = 40 min nach Zugabe von Ethanol, GC3) Ethanoloxidation an BDD-Ti nach t =35 min bei E = 2.1 V vs. Ag/AgCl und T = 20 °C, GC4) nach t = 70 min.....114

Abbildung 4.5-12: Stabilitätstest der BDD-Ti Elektrode in N_2-gesättigter 0.01 M $HClO_4$ in Abhängigkeit von der Temperatur bei (A) T = 20 °C und (B) T = 70 °C bei E = 2.1 V vs. Ag/AgCl. 115

Abbildung 4.5-13: Methanoxidation in KCl/HCl (pH = 2.1) an einer BDD-Elektrode bei verschiedenen Potentialen zwischen E = 1.85 V und E = 2.2 V vs. Ag/AgCl in N_2 (A und C) und CH_4 (B und D) gesättigter Lösung bei T = 20 °C (A und B) und T = 70 °C (C und D). 116

Abbildung 4.5-14: Methanoxidation in Acetatpuffer (pH = 5.1) an einer BDD-Elektrode bei verschiedenen Potentialen zwischen E = 1.6 V und E = 1.9 V vs. Ag/AgCl in N_2 (A und C) und CH_4 (B und D) gesättigter Lösung bei T = 20 °C (A und B) und T = 70 °C (C und D). 118

Abbildung 4.5-15: Methanoxidation in Phosphatpuffer (pH = 6.5) an einer BDD-Elektrode bei verschiedenen Potentialen zwischen E = 1.55 V und E = 2.1 V vs. Ag/AgCl in N_2 (A, B und C) und CH_4 (D) gesättigter Lösung bei T = 20 °C (A) und T = 70 °C (B, C und D).....119

Abbildung 4.5-1: Schematische Skizze der Aktivitätssteigerung der Methan- und Ethylenbildung während der CO_2 Reduktion an aufgerauten Kupferoberflächen. .. 121

Abbildung 4.5-2: Schematische Skizze des Halogenideffekts auf die selektive Bildung von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 während CO_2-Reduktion an polykristallinem Kupfer.... 122

Abbildung 4.5-3: Schematische Skizze der Aktivitätssteigerung der Methan- und Ethylenbildung während der CO_2 Reduktion in Abhängigkeit von dünnen abgeschiedene Kupferschichten auf Platin. 123

Abbildung 4.5-4: Schematische Skizze der Wasseroxidation zu Hydroxylradikalen an bordotierten Diamantelektroden in wässrigen Elektrolyten und die Sauerstoffreduktion zu Superoxiden in ionischen Flüssigkeiten an Edelmetallen zur Oxidation kleiner organischer Moleküle. 125

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1-1: Verwendete Chemikalien 22

Tabelle 3.1-2: Der Elektrolytwiderstand der IL1 bei verschiedenen Temperaturen ... 24

Tabelle 3.2-1: Verwendete Arbeitselektroden..... 28

Tabelle 3.2-2: Polierschritte für Vollmetallelektroden 29

Tabelle 3.2-3: Zuordnung der gemessenen Massenfragmente zu den analysierten Gasen..... 32

Tabelle 3.3-1: Maximal korrigierbarer Widerstand bei ausgewählten Messbereichen des Absolutstroms für den Gamry Reference 600 Potentiostaten 37

Tabelle 4.1-1: Zusammenfassung der Stomdichten im LSV bei steigendem Reduktionspotential der CO_2-Reduktion in 0.1 M $KHCO_3$ an polykristallinem Cu bei RT. 48

Tabelle 4.1-2: Zusammenfassung der Rauigkeit R_a und R_q der Kupferoberfläche in Abhängigkeit des Vorbehandlungspotentials E_R..... 54

Tabelle 4.1-3: Zusammenfassung der Löslichkeitsprodukte und der Standardpotentiale für Cu(I)-Halogenide bei a_X = 1 mol/l. 59

Tabelle 4.1-4: Überblick der chronoamperometrischen Ströme bei E = -1 V für t = 0 s und t =600 s verglichen mit den Strömen der LSV‘s und die Potentialverschiebung bei den Stromdichten J = -1 mA/cm² und J = -0.5 mA/cm² für KCl, KBr and KI im Vergleich mit 0.1 M $KHCO_3$. 61

Tabelle 4.1-5: Zusammenfassung der absoluten Volumenkonzentrationen Vol_{abs}.% von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 für 0.001 M, 0.01 M und 0.1 M KCl, KBr und KI im Vergleich mit dem Standardelektrolyten 0.1 M $KHCO_3$. 63

Tabelle 4.1-6: Zusammenfassung der Gleichgewichtspotentiale der drei Halogenide Cl^-, Br^- und und I^- auf den Kupferkristallebenen Cu(111), Cu(100) und Cu(211) nach Michael Janik [86]. 66

Tabelle 4.2-1: Die theoretisch berechnete Schichtdicke *d* und die geflossene Ladungsmenge *Q* während der Kupferbulkabscheidung. 75

Tabelle 4.2-2: Zusammenfassung der onset Potentiale für H_2, CH_4 und C_2H_4 an Pt, einer Monolage Kupfer sowie 5 nm und 15 nm dicken Kupferschichten auf Pt. 78

Tabelle 4.2-3: Zusammenfassung der Kupfernanopartikelgrößen und der Beladung des Katalysatorpulvers von INK1 und INK6 83

Tabelle 4.3-1: Zusammenfassung der gemessenen Stromdichten *J* im LSV bei gegebenem Endpotential für polykristallines GaPd während der CO_2 Reduktion..... 88

Tabelle 4.3-2: Zusammenfassung der H_2/CO Verhältnisse in Abhängigkeit des Potentials an GaPd während der CO_2 Reduktion. 90

Tabelle 4.3-3: Zusammenfassung der Verhältnisse von H_2/CO an GaPd, Pd, Pt, Au und Cu während der CO_2 Reduktion bei E = -0.98 V vs. RHE 96

Tabelle 4.4-1: Zusammenfassung der Partikelgrößen aus TEM und XRD von Platin und Gold, deren Beladungen, die Menge Metall und die berechnete Metalloberfläche pro µl Ink. 98

Tabelle 4.5-1: Zusammenfassung der verwendeten Elektrolytlösungen mit ihren jeweiligen pH- Werten und Leitfähigkeiten κ zur Bildung von Hydroxylradikalen an BDD-Elektroden. 109

Tabelle 4.5-2: Zuordnung der möglichen Verbindungen und Fragmente zu den gemessenen Massen m/z im Massenspektrometer 112

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy)
AMP	Chronoamperometrie
CE	Gegenelektrode (*Counter Electrode*)
CV	Zyklovoltamogramm (cyclic voltamography)
DEMS	Differentielles elektrochemisches Massenspektromete (differential electrochemical massspectrometer)
DFT	Density Functional Theory
DPV	Differentielle Pulsvoltammetrie
EDX	energiedispersive Röntgenmikrobereichsanalyse (*Energy Dispersive X-ray*)
EZ	elektrochemische Zelle
FID	Flammenionisierungsdetektor
FS	Faraday Selektivität
GC	Gaschromatographie
GC	Glaskohlenstoff (glassy carbon)
ICP-OES	optical emission spectroscopy with inductive coupled plasma as ionization source
LSV	Linear Sweep Voltammetry
MS	Massenspektrometer
NHE	Normalwasserstoffelektrode (*Normal Hydrogen Electrode*)
OLEMS	online electrochemical massspektrometer

OCP	Gleichgewichtspotential (*Open Circuit Potential*)
PDF	Pulverbeugungsdatei (*powder diffraction file*)
PTFE	Polytetrafluorethylen
RDE	rotierende Scheibenelektrode (*Rotating Disk Electrode*)
rds	geschwindigkeitsbestimmender Schritt (*rate determining step*)
Ref	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie (*Scanning Electron Microscopy*)
RFS	relative Faraday Selektivität
RHE	reversible Wasserstoffelektrode (*Reversible Hydrogen Electrode*)
RT	Raumtemperatur
S_{ox}	oxidierte Spezies
S_{red}	reduzierte Spezies
SEM	Sekundärelektronenvervielfältiger
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (thermal conductivity detector)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (*Transmission Electron Microscopy*)
WE	Arbeitselektrode (*Working Electrode*)
XRD	Röntgendiffraktometrie (*X-ray Diffraction*)

Symbolverzeichnis

a		Aktivität
a_i		Gitterkonstante für die Komponente i
A	[m^2]	Fläche
$Ä_e$	[g/A h]	elektrochemisches Äquivalent
b	[mV/dec]	Tafel-Anstieg
c	[mol/L]	Konzentration
d	[nm]	Netzebenenabstand
e_0	[C]	Elementarladung (e_0 = 1.602 x 10^{-19} C)
E	[V]	Spannung, Potential
E_0	[V]	Standardpotential, Gleichgewichtspotential
E_{EMK}	[V]	elektromotorische Kraft
E_{Kl}	[V]	Klemmenspannung, Zellspannung
E_R	[V]	Vorbehandlungspotential
F	[C/mol]	Faraday-Konstante (F = 96485,309 C/mol)
$\vec{F}$	[N]	Kraft
FWHM		Halbwertsbreite der Beugungsreflexe
ΔG	[kJ/mol]	freie Reaktionsenthalpie
i	[A]	elektrischer Strom
h	[mol l^{-1} atm^{-1}]	Henry-Konstante

j	[A/dm²]	Stromdichte
j_0	[A/dm²]	Austauschstromdichte
j_D	[A/dm²]	Durchtrittsstromdichte
k	[m/s]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
K		Gleichgewichtskonstante
K_L	[mol/l]	Löslichkeitsprodukt
m	[kg]	Masse
M	[g/mol]	molare Masse
N_A	[mol^{-1}]	Avofadro-Konstante (N_A = 6.022 x 10^{-23} mol^{-1})
n	[mol]	Stoffmenge
p	[Pa]	Partialdruck
Q	[C]	Ladungsmenge
R	[J/(K mol)]	universelle Gaskonstante (R = 8,314510 J/(K mol))
R_a	[nm]	Rauigkeit (arithmetisches Mittel)
R_E	[Ω]	Elektrolytwiderstand
R_D	[Ω]	Durchtrittswiderstand
R_M	[Ω]	Widerstand des Messaufbaus
Rq	[nm]	Rauigkeit (quadratisches Mittel)
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
U^0	[V]	Gleichgewichtspotential

V	[l]	Volumen
$Vol_{abs.}$	% [%]	absolute Volumenkonzentration
V_{Zell}	[l]	Volumen der elektrochemischen Zelle
$\dot{V}$	[l/s]	Volumenstrom
x		Faktor der abhängig von α ist
x_i		prozentualer Anteil der Komponente i
z_i		Ladung eines Teilchens
z_i		Anzahl übertragender Elektronen auf Komponente i
α		Symmetriefaktor, Durchtrittsfaktor
κ	[mS/cm]	Leitfähigkeit
φ	[V]	Potential
φ_0	[V]	Gleichgewichtspotential
φ_{00}	[V]	Standardpotential
η	[V]	Überspannung
η_{ad}	[V]	Adsorptionsüberspannung
η_D	[V]	Durchtrittsüberspannung
η_{diff}	[V]	Diffusionsüberspannung
$\eta_{krist.}$	[V]	Kristallisationsüberspannung
θ	[°]	Phasenwinkel
θ_{Me}		Bedeckungsgrad

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
v_i		Reaktionsordnung der Komponente i

1 Einleitung

Der jährliche Ausstoß von Kohlenstoffdioxid (CO_2) in die Atmosphäre weltweit betrug im Jahr 2012 ca. 35.6 Milliarden Tonnen und erreichte damit einen neuen Negativrekord [1]. Seit dem Kyoto-Protokoll (11. Dezember 1997) [2] haben sich die Industrieländer, ausgenommen der USA, Russland und China, bereit erklärt bis 2012 ihre jährlichen Emissionen an Treibhausgasen, wie CO_2, zu reduzieren. Einsparungen werden vor allem in den Bereichen Verkehr und Energiegewinnung durch neuere und umweltfreundlichere Technologien erzielt. Kohlenstoffdioxid ist ein energiearmes Molekül, welches jedoch eine gigantische Kohlenstoffquelle für die chemische Industrie darstellt. Es ist daher für die Industrie und Wissenschaft von großem Interesse CO_2 ökonomisch und ökologisch in brauchbare und höherwertige Stoffe umzuwandeln. Erste wissenschaftliche Arbeiten zur elektrochemischen CO_2 Reduktion an ausgedehnten Monometallelektroden erschienen 1870 von M. E. Royer [3]. Jedoch konnte sich dieses Forschungsthema in den darauf folgenden Jahren nicht etablieren. Erst durch den Ausbau und die Entwicklung an regenerativen Energiequellen in den letzten 30 Jahren rückte die elektrochemische CO_2 Reduktion wieder in den Fokus der Wissenschaft und Industrie. Hierbei waren 1985 die Arbeiten von Hori et al. richtungsweisend [4]. Azuma et al. untersuchte dahingehend 32 verschiedene Metalle in wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösung auf ihre Aktivität und die Verteilung der Reduktionsprodukte (siehe Abbildung 1-1). Basierend auf diesen Arbeiten, hat sich Kupfer als das einzige Kathodenmaterial heraus kristallisiert, an dem neben Wasserstoff (H_2) und Kohlenstoffmonoxid (CO) auch Kohlenwasserstoffe wie Methan (CH_4) und Ethylen (C_2H_4) in guten Stromausbeuten gebildet werden konnten [5]. Die elektrochemischen Halbzellenreaktionen an der Kathode zur Reduktion von CO_2 und Wasser zu CO, CH_4, C_2H_4 und H_2 (1 und 2) bzw. die Wasseroxidation zu Sauerstoff (O_2) an der Anode (3) lassen sich durch folgende Reaktionsgleichungen Gl. 1-1 (1-3) beschreiben.

$$(1)\quad 3CO_2 \xrightarrow[-3H_2O]{+6e^- +6H^+} 3CO \xrightarrow[-3H_2O]{+16e^- +14H^+} CH_4 + C_2H_4$$

$$(2)\quad 4H_2O \xrightarrow{4e^-} 2H_2 + 4OH^-$$

$$(3)\quad 4OH^- \xrightarrow[-4e^-]{} O_2 + 2H_2O$$

Gl. 1-1

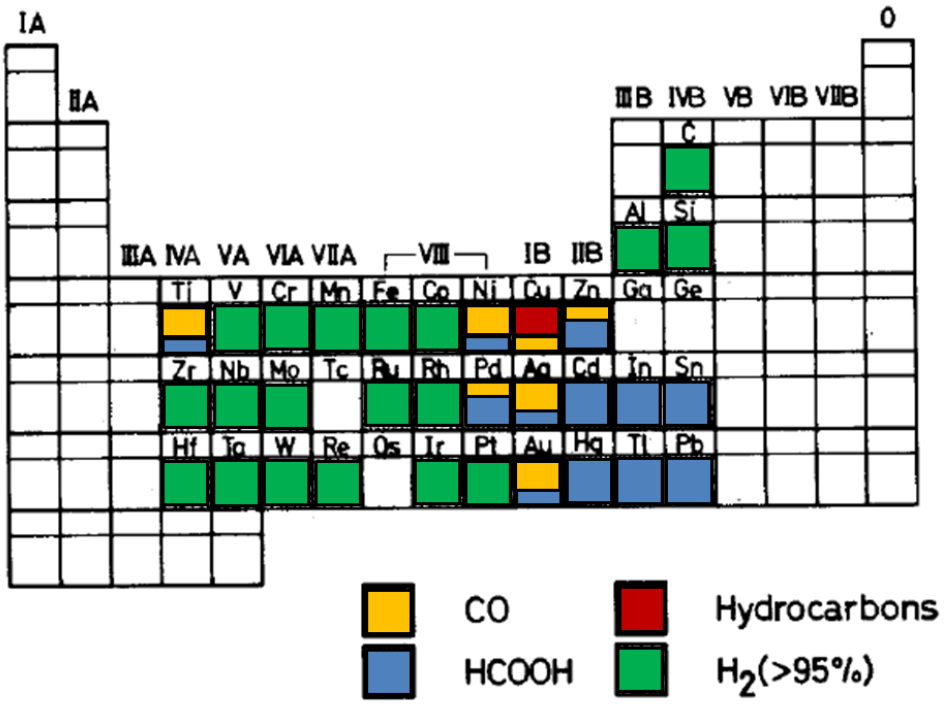

Abbildung 1-1: Überblick der Produktverteilung an verschiedenen polykristallinen Metallkathoden während der elektrochemischen CO_2-Reduktion [5].

Bis heute konnten 16 verschiedene flüssige und gasförmige C1 bis C3 Produkte mittels Gaschromatographie (GC), Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) und Massenspektrometrie (MS) nachgewiesen werden [6]. Die Produktselektivität von Methan und Ethylen hängt dabei stark von dem angelegten kathodischen Potential ab [7, 8]. Obwohl die Standardpotentiale der Reduktionsreaktionen für Methan ($E^0_{(CH4)}$ = 0.169 V vs. NHE) und Ethylen ($E^0_{(C2H4)}$ = 0.078 V vs. NHE) aus CO_2 im Vergleich zur Sauerstoffbildungsreaktion (OER – oxygen evolution reaction) ($E^0_{(O2)}$ = 1.23 V vs. NHE) relativ klein sind, ist das Überpotential an einer Kupferelektrode mehrere 100 mV groß [9-13]. Dieser Aspekt macht die Aufklärung des Mechanismus und der Kinetik sowie die Entwicklung neuer Kathodenmaterialien enorm wichtig. Neben dem Potential sind auch die CO_2-Konzentration bzw. der CO_2-Partialdruck, die Reaktionstemperatur und der pH-Wert wichtige Parameter für die Kinetik der Reduktionsreaktion und für die Selektivität von Methan und Ethylen [7, 8, 13-15]. Dabei wird die Bildung von Ethylen bei hohen pH-Werten und höheren Temperaturen bevorzugt. Da während der CO_2 Reduktion auch Hydroxidanionen entstehen, ändert sich automatisch der pH-Wert des Elektrolyten lokal an der Elektrode. Gattrell et al. berechnete diese pH-Wertänderung an der Oberfläche der Elektrode in Abhängigkeit der $KHCO_3$ Konzentration für verschiedene angelegte

Stromdichten mit zwei verschiedenen Diffusionsschichtdicken [8]. Da die Neutralisierung durch CO_2 langsam ist, steigt der pH-Wert nahe der Elektrode stärker an als in der Bulkphase des Elektrolyten. In Elektrolyten ohne Pufferwirkung wie K_2SO_4 oder KCl besitzt dieser Effekt einen größeren Einfluss als in gepufferten Elektrolyten wie $KHCO_3$ oder K_2HPO_4 [8].

Die Deaktivierung der Kupferoberfläche bei chronoamperometrischen Langzeitmessungen durch Verunreinigungen von Fremdkationen wie Eisen und Blei aus den verwendeten kommerziellen Salzen zur Elektrolytherstellung wurde von Hori et al. weitestgehend untersucht [16]. Viele angefertigte Studien verwenden daher Elektrolyte, die vorab durch elektrochemische Abscheidung der Fremdkationen gereinigt wurden [13, 17-19]. Die Zugabe von geringen Mengen an Kupfer in den Elektrolyten oder die Anwendung periodischer Pulse in den anodischen Bereich während der elektrochemischen CO_2 Reduktion zeigen ebenfalls eine Verbesserung der katalytischen Eigenschaft der Kupferoberfläche über einen längeren Zeitraum [20, 21].

Weiterhin wurden die Auswirkung verschiedener Kationen und Anionen auf die elektrochemische CO_2 Reduktion an Kupfer schon in früheren Veröffentlichungen untersucht [8, 18-20]. Friebe et al. zeigte dabei den Einfluss der Alkalimetalle als Kationen im Elektrolyten [20]. Mit steigender Ordnungszahl von Li^+ bis Rb^+ wird eine drastische Aktivitätssteigerung für die Bildung von Methan und Ethylen während der CO_2 Reduktion an Kupfer nachgewiesen. Die Steigerung der Reduktionsrate von CO_2 mit steigender Oberflächenbeladung des Kations ist bekannt [19]. Anioneneffekte traten vor allem bei der Zugabe von Halogeniden auf. Die Aktivität für die CO_2 Reduktion nimmt dabei in der Ordnung $Cl^- < Br^- < I^-$ zu [18, 19]. Ebenfalls wurden Kupfer(I)halogenide als Kathodenmaterial untersucht und dabei eine Selektivitätssteigerung für Ethylen mit Cu(I)Br und Cu(I)I festgestellt [22-24]

DFT Berechnungen zur elektrochemischen CO_2 Reduktion an Kupfer-Einkristallen konnten die Abhängigkeit der Aktivität und Selektivität an verschiedenen orientierten Kristalloberflächen darlegen [11, 12]. Die Schlüsselintermediate der CO_2 Reduktion werden auf den Kristallfacetten in der Reihenfolge (211) > (100) > (110) auf Grund der fallenden Chemiesorptionsenergie besser stabilisiert. Experimentelle Ergebnisse konnten diese theoretischen Vorhersagen belegen [25].

Obwohl die elektrochemische CO_2 Reduktion an Kupfer schon seit mehreren Jahrzehnten untersucht wird, konnte bis heute der Mechanismus zur Bildung von Methan und Ethylen nicht vollständig geklärt werden. Es wird allgemein akzeptiert, dass Kohlenstoffmonoxid ein Intermediat während der elektrokatalytischen CO_2-Reduktion ist. Peterson et al. berichtete basierend auf seinen DFT-Rechnungen, dass die Protonierung des adsorbierten CO zu CHO* als potentialbestimmender Schritt erfolgt [10, 26] (siehe Abbildung 1-2). Dieser Übergangszustand reagiert dann in weiteren Protonen- und Elektronenaustauschreaktionen zu adsorbiertem Formaldehyd (CH_2O) und einer Methoxyspezies (CH_3O), um im letzten Reaktionsschritt nach Brechung der Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung zu Methan reduziert zu werden.

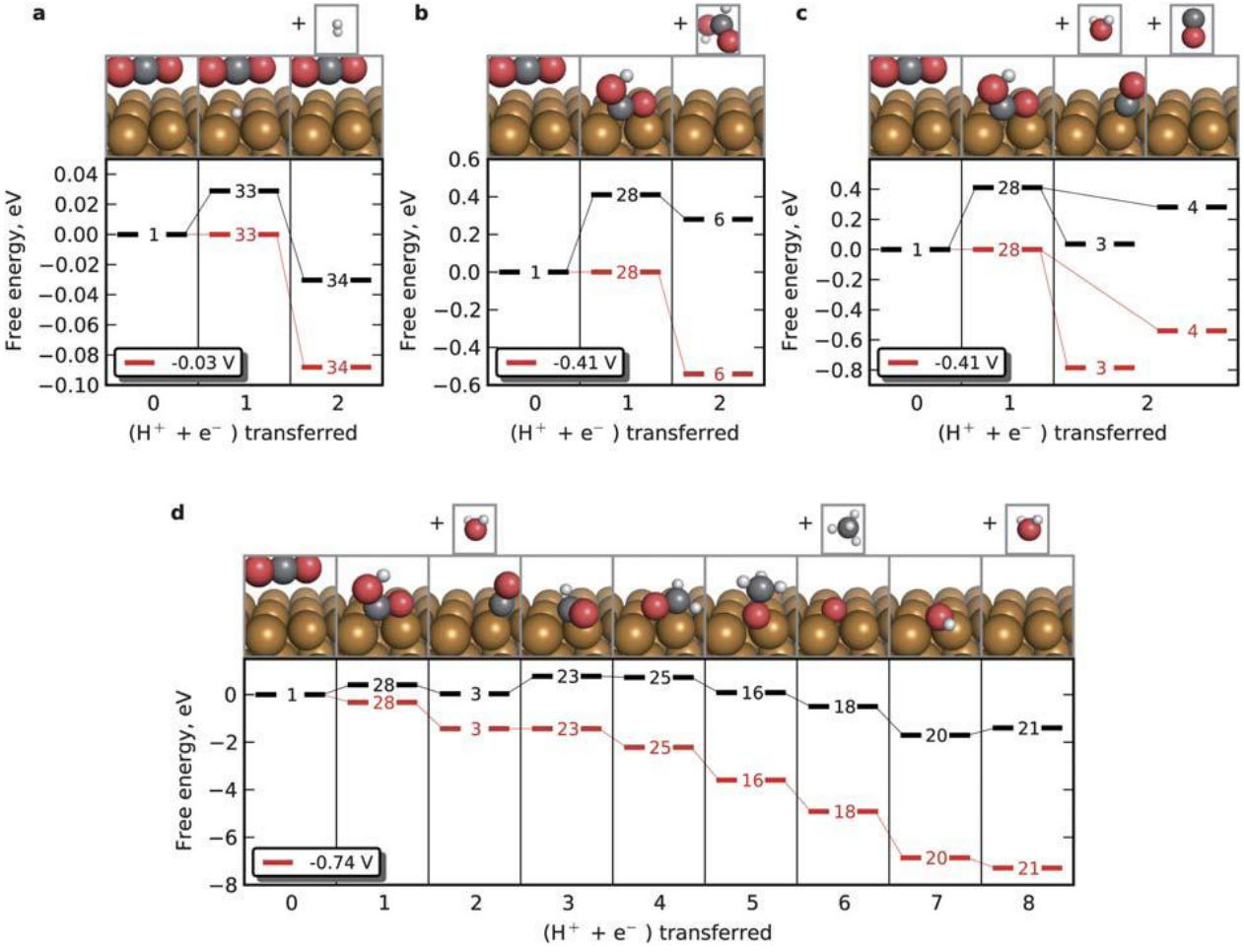

Abbildung 1-2: Die berechneten freien Energien der Intermediate zur Bildung von (a) Wasserstoff, (b) Ameisensäure, (c) Kohlenstoffmonoxid und (d) Methan. Der schwarze Pfad repräsentiert den Verlauf der freien Energien bei E = 0 V vs. RHE, wobei der rote Pfad den Verlauf der freien Energien bei dem gezeigten Potential wiedergibt [10].

Da für die Ethylenbildung ein nicht elektrochemischer Schritt zur Bindungsbildung involviert ist, konnten keine Vorhersagen durch DFT Rechnungen getroffen werden. Schouten et al. interpretierte basierend auf online elektrochemischen Massenspektren (OLEMS) über die Reduktionsprodukte verschiedener eingesetzter Edukte die Übergangszustände für den Reaktionspfad der C_2H_4 Bildung [27] (siehe Abbildung 1-3). Darin wird die C-C Bindungsknüpfung über die Dimerisierung von zwei adsorbierten CO Molekülen vor der Sauerstoffabspaltung als der frühere Pfad beschrieben. Weiterhin konnten sie zeigen, dass es möglich ist, Formaldehyd elektrochemisch an Kupfer zu Methanol zu reduzieren. Jedoch ist Methanol kein Produkt während der elektrochemischen CO_2-Reduktion an Kupfer.

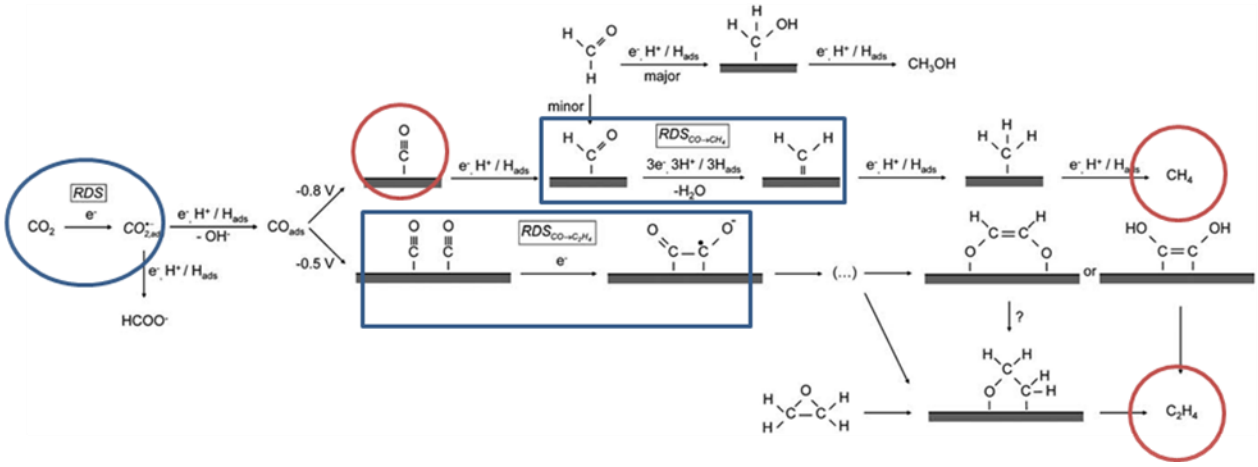

Abbildung 1-3: Ein mögliches Reaktionsschema mit den jeweiligen geschwindigkeitsbestimmenden Schritten (RDS) der elektrochemischen CO_2-Reduktion zur Bildung von Kohlenstoffmonoxid, Methan und Ethylen als Hauptprodukte [27].

Insgesamt konnten zwei mögliche Reduktionspfade zur Bildung von Ethylen an Cu (111) und Cu (100) bei pH = 13 und pH = 7 herausgearbeitet werden [15]. Der eine Pfad findet an beiden Kuperfacetten statt und läuft über den von Petterson vorhergesagten Übergangszustand des hydrogenierten Kohlenstoffmonoxid (CHO*) wie bei der Methanbildung ab. Der zweite Pfad findet bevorzugt an der Cu (100) Facette statt und beinhaltet die Dimerisierung von zwei adsorbierten CO Molekülen. An polykristallinem Kupfer scheint ebenfalls die Cu (100) Facette der dominante Bereich für die Ethylenbildung zu sein.

In der neusten Arbeit von Janik et al. werden DFT Rechnungen mit der Kinetik der einzelnen Elementarreaktionsteilschritte kombiniert [28]. Es wurden die Reaktionsschritte für zwei verschiedene Reaktionspfade berechnet (siehe Abbildung

1-4). Der Pfad 1 läuft wie bereits erwähnt über den CHO* Übergangszustand ab. Der Pfad 2 beinhaltet die Adsorption von COH*, welches nach Abspaltung von der Hydroxylgruppe zu adsorbiertem Kohlenstoff reduziert wird. In mehreren folgenden Protonen- und Elektronenaustauschreaktionen wird auf diesem Weg Methan oder Ethylen gebildet. Die Bildung von COH* gegenüber CHO* erfolgt energetisch bevorzugt an einer Cu(111) Fassette. Zur Bildung von Ethylen an Cu (111) schlagen Janik et al. die Dimerisierung von zwei CH_2 Spezies vor und trägt damit ein weiteres Mosaikteilchen zur Aufklärung des Mechanismus der CO_2 Reduktion bei.

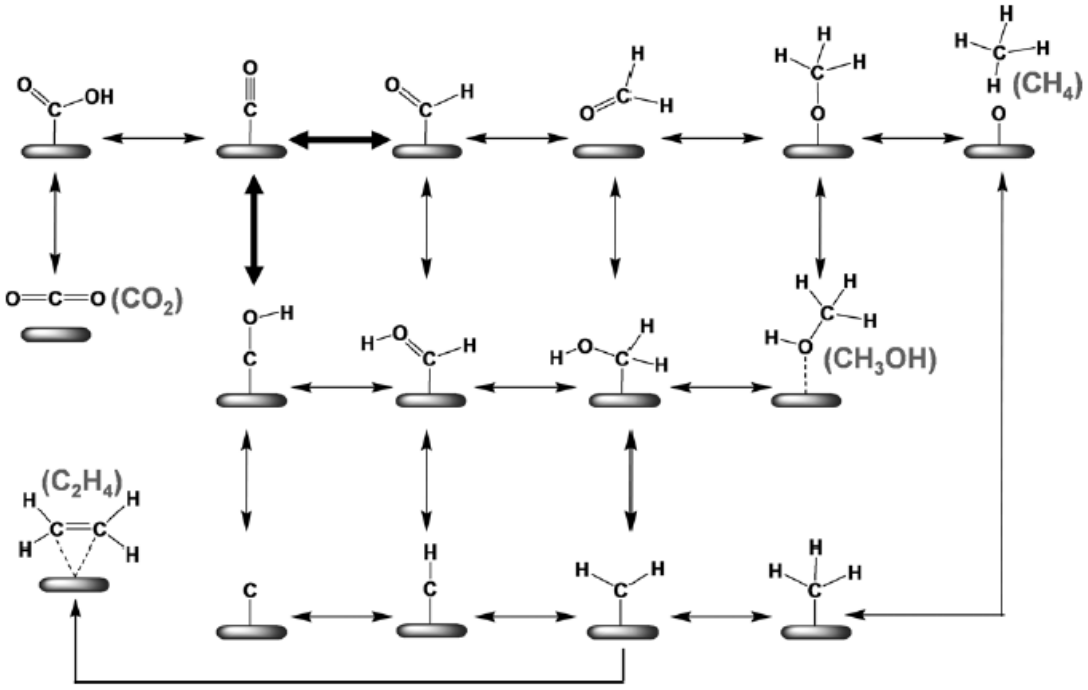

Abbildung 1-4: Zwei mögliche Reaktionspfade der elektrochemischen CO_2-Reduktion an Cu(111) zur Bildung von Methan, Methanol und Ethylen [28].

Methan ist neben Kohlenstoffdioxid auch eines der Treibhausgase, die es in den letzten Jahren nach dem Kyoto-Protokoll zu reduzieren galt. Obwohl der Treibhauseffekt von Methan ca. 30-mal größer ist als der von CO_2, wird es auf Grund seiner geringen Konzentration in der Atmosphäre oft unterschlagen [29, 30]. Methan ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die Synthese von Basischemikalien wie Methanol und Harnstoff. Die Aktivierung des energetisch stabilen Methans ist dabei eine große Herausforderung. In der Dampfreformierung oder der partiellen Oxidation von Erdgas wird Methan unter hohem Energieaufwand in Synthesegas umgewandelt und in

weiteren katalytischen Verfahren verwendet [31, 32]. Die direkte energieeffizientere Aktivierung von Methan an Metallorganoverbindungen und mit enzymatischen Katalysatoren ist ein breites Forschungsgebiet [33]. Die elektrochemische Oxidation von Methan zu Methanol gehört zu den neueren Methoden [34]. Die elektrochemische Erzeugung von hochreaktiven Sauerstoffspezies ist in der Literatur bekannt. In wässrigen Elektrolyten an bordotierten Diamantelektroden (BDD) entstehen aus dem Wasser Hydroxylradikale [35]. Das Einsatzgebiet liegt vor allem in der Abwasseraufbereitung, der oxidativen Kopplung von Phenolen und der Oxidation von Alkoholen [36-43]. In ionischen Flüssigkeiten an Edelmetallen wird dagegen Sauerstoff zu Superoxid elektrochemisch reduziert [44, 45]. Diese Nukleophile sind in der Lage in der Gasphase mit Alkylhalogeniden, Ketonen, Estern und Acrylnitrilen zu reagieren [46]. Die Methanoxidation mit Hilfe dieser hochreaktiven Sauerstoffradikale wurde bisher noch nicht näher untersucht. Die Grundlagen der Versuchsplanung und der Handhabung sollen in dieser Arbeit geschaffen werden.

Diese Arbeit wurde unter dem Gesichtspunkt der Lenkung der Selektivitäten und der Aktivitätssteigerung für die Reduktionsprodukte Methan, Ethylen und Kohlenstoffmonoxid während der elektrochemischen CO_2-Reduktion angefertigt. Neben dem Reduktionspotential und der Temperatur wurde auch die Oberflächenrauigkeit variiert, um deren Einflüsse auf das Produktverhalten und katalytische Aktivität zu studieren.

Spezifische Adsorptionen von Anionen und Kationen auf einer Metalloberfläche beeinflussen insgesamt die Aktivität und Selektivität elektrochemischer Reaktionen. Wie der Einfluss bei verschiedenen Halogeniden auf einer Kupferelektrode aussieht und deren Wirkung auf das Produktverhalten und die Reaktivität, wurde in dieser Arbeit systematisch aufgedeckt.

Die katalytischen Eigenschaften von Metallen lassen sich durch ihre geometrische und elektronische Beschaffenheit leicht ändern. Um dies zu erforschen, wurden dünne Kupferschichten von einer Monolage bis 15 nm Dicke auf Platin abgeschieden. Es sollte geklärt werden, ob sich elektronische und geometrische Effekte durch das Substrat Platin auf die Aktivität und Selektivität auswirken und ab welchen Kupferschichtdicken diese zu vernachlässigen sind.

Die Adsorptionsstärke von adsorbierten Intermediaten ändert sich in Abhängigkeit der Größe von Nanopartikeln. In diesem Zusammenhang wurde der Partikelgrößeneffekt von Kupfernanopartikeln für die CO_2-Reduktion untersucht.

Auf der Suche nach neuartigen Elektrodenmaterialien für die elektrochemische CO_2-Reduktion wurde die intermetallische Verbindung Gallium-Palladium verwendet und mit anderen polykristallinen Metallen in Bezug auf deren Produktverteilung und Aktivität verglichen.

Die Bildung von reinem Synthesegas durch die elektrochemische Reduktion von Kohlenstoffdioxid an Platin- und Gold-Nanopartikeln scheint eine energieeffizientere Möglichkeit zu herkömmlichen heterogen katalysierten Verfahren zu sein und soll in dieser Arbeit vorgestellt werden.

Weiterhin ist die direkte Methanoxidation ein aufkommendes Thema in der Forschung und Industrie. Zu diesem Zweck sollten zwei verschieden Oxidationsstrategien aus elektrochemisch erzeugten hochreaktiven Sauerstoffspezies zur direkten Oxidation von Methan geprüft werden.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel befasst sich mit den wichtigsten theoretischen Grundlagen. Dabei wird im ersten Abschnitt auf allgemeine Eigenschaften von Kohlenstoffdioxid und Methan und im zweiten Abschnitt auf die elektrochemischen Grundlagen eingegangen.

2.1 Kohlenstoffdioxid und Methan – Zwei Treibhausgase

2.1.1 Allgemeines zu Kohlenstoffdioxid

Kohlenstoffdioxid (CO_2) gehört zu den ältesten bekannten Gasen, die als solches neben Luft bezeichnet wurden. CO_2 wurde im 17. Jahrhundert von dem flämischen Chemiker Johann Baptista van Helmont nach seinen Beobachtungen des Massenverlustes verbrannter Holzkohle als Spiritus sylvestre (wilder Geist) bezeichnet. Das farb- und geruchlose Gas CO_2 besitzt eine höhere Dichte als Luft, ist nicht brennbar und erst in Konzentrationen über Vol.% = 8 toxisch [47, 48]. Wie von dem schottischen Arzt Joseph Black 1754 entdeckt wurde, kann CO_2 in gebundener Form in Carbonaten und Hydrogencarbonaten sowie in ungebundener Form in Luft vorkommen. Dabei lässt sich durch Erhöhung der Temperatur oder durch Zugabe von Säuren das gebundene CO_2 freisetzen bzw. durch Einleiten von CO_2 in Calciumhydroxid wieder als Carbonat fixieren [49]. Die gute Löslichkeit von CO_2 in Wasser (1700 mg/l) und das bestehende Gleichgewicht zur schwachen Kohlensäure wurde schon 1772 von Joseph Priestley zur Herstellung von Sodawasser genutzt [50] und ist heutzutage für die Getränkeindustrie unabdingbar. Durch Druckerhöhung wurde CO_2 erstmals 1823 von Humphry Davy und Michael Faraday verflüssigt [47, 51] und 1834 schließlich von Charles Thilorier festes Kohlenstoffdioxid (Trockeneis) nach Öffnen eines unter Druck stehenden Behälters, der mit flüssigem CO_2 gefüllt war, beobachtet [47, 52]. Der Anteil von CO_2 in der Atmosphäre beträgt derzeit ca. 400 ppm (30000 Gigatonnen) und ist in den letzten 1000 Jahren um fast 40 % angestiegen. Der Hauptanteil an vorkommendem CO_2 auf der Erde befindet sich jedoch in der Hydrosphäre (143000 Gigatonnen) als physikalisch gelöstes CO_2 in Wasser und in der Lithosphäre (225000000 Gigatonnen) in Form von chemisch gebundenen Salzen (Calcit, Dolomit) [53].

Das Kohlenstoffdioxid ist neben Wasserdampf, Methan und Ozon als Treibhausgas in unserer Atmosphäre lebensnotwendig, da langwellige Wärmestrahlung, die von der Erde reflektiert wird, in der Atmosphäre absorbiert wird und somit lebensfreundliche Temperaturen auf der Erde vorherrschen [48, 54]. Über den Kohlenstoffzyklus steht CO_2 mit fixiertem Kohlenstoff in Biomasse und der anaeroben Zellatmung mancher Organismen in einem natürlichen Gleichgewicht, so dass über die Jahrtausende der CO_2-Gehalt der Atmosphäre konstant blieb. Die Verwendung von Kohlenstoffdioxid ist breit gefächert. Neben dem Einsatz als Sprudelgas in der Getränkeindustrie wird CO_2 in Form von Trockeneis zum Kühlen von Lebensmitteln, als Kältemittel in Laboren zum Abkühlen von Reaktionen und Verflüssigen von Gasen und in Feuerlöchern als Löschmittel verwendet. Als Schutzgas beim Schweißen sowie in Nebelmaschinen findet Kohlenstoffdioxid ebenfalls Anwendung. Die chemische Industrie benötigt CO_2 zur Synthese von Carbonaten wie Soda und Pottasche aber auch für Harnstoff und Salicylsäure [47]. Zwar fällt Kohlenstoffdioxid in großen Mengen bei der Verbrennung in Kraftwerken an, jedoch gibt es derzeit kein wirtschaftliches Verfahren, um dieses CO_2 aufzuarbeiten. Großtechnisch wird CO_2 hoch rein durch die Aufbereitung (Rectisol Verfahren) und Verdichtung von Abgasen der Wassergas-Shift-Reaktion, der Ammoniak- und Methanolsynthese sowie bei dem Kalkbrennen gewonnen [48, 55, 56]. Unser schneller Lebenswandel in den letzten Jahren der Industrialisierung führte zu verstärkten CO_2 Emissionen und damit zu einer Verdichtung der Atmosphäre, so dass CO_2 einen immer größeren Stellenwert in der globalen Erwärmung einnimmt [57]. Die Auswirkungen setzen sich durch die Erwärmung der Atmosphäre spiralförmig fort. Die klimatischen Folgen auf die Umwelt und die Flora und Fauna sind heutzutage schon ersichtlich. Die Emission von CO_2 entsteht vor allem bei der Verbrennung fossiler und regenerierbarer Brennstoff wie Kohle, Gas, Öl und Holz, beim Kalkbrennen in der Zementindustrie, bei Gär- und Fäulnisprozessen und durch Zellatmung von Mensch und Tier. Die Abbildung 2.1-1 zeigt die prozentuale Verteilung der CO_2 Emission in den Hauptsektoren Energie, Industrie und Verkehr in Deutschland.

Abbildung 2.1-1: Verteilung der anthropogenen Kohlenstoffdioxidemission der Hauptsektoren Energie, Industrie und Verkehr in Deutschland 2010 [54, 58]

Nach dem Kyoto Protokoll hat sich die Bundesregierung das Ziel gesetzt, den CO_2-Ausstoß bis 2020 gegenüber 1990 um 40 % zu reduzieren. Laut Umweltbundesamt müsste dazu im Verkehrssektor bis 2020 eine Minderung von etwa 40 Mio. t CO_2 in Bezug auf 2005 realisiert werden [54]. Es ist bezeichnend, dass die USA mit einem doppelt so großen Pro-Kopf-Ausstoß an CO_2 (19.9 t) wie Deutschland (10.5 t) im Jahr 2006 nie dem Kyoto Protokoll beigetreten sind und Kanada (17.2 t) 2011 seinen Austritt bekannt gegeben hat.

2.1.2 Allgemeines zu Methan

Methan ist schon seit der Antike bekannt und erhielt seinen Namen aus dem griechischen Wort *Methana*, was ein Vulkangebiet mit entzündbaren Gasquellen bezeichnet. Im Mittelalter war es unter dem Begriff *Sumpfluft* bekannt, da es ein Hauptbestandteil in Faulgasen ist. 1856 wurde Methan (CH_4) von Marcellin Berthelot aus Kohlenstoffdisulfid und Schwefelwasserstoff zum ersten Mal dargestellt. Das farb- und geruchslose Gas ist der einfachste Vertreter eines Kohlenwasserstoffs (Alkane). Im Gegensatz zu CO_2 ist Methan brennbar und schlecht in Wasser löslich. Mit Sauerstoff und Chlorgas kann es nach einer Initialzündung explosionsartig zu

CO_2 und Wasser bzw. zu einfach bis vierfach chloriertem Methan reagieren. Methan ist ungiftig, kann aber in erhöhten Konzentrationen erstickend wirken [59]. Durch die sp^3-Hybridisierung liegt CH_4 als Tetraeder mit einem Bindungswinkel vom 109.5° vor. Obwohl das Potential als Treibhausgas ca. 25- bis 30-mal größer ist als von Kohlenstoffdioxid wirkt sich CH_4 auf den Treibhauseffekt auf Grund der geringen Konzentration in der Atmosphäre (1.75 ppm) geringfügig aus [30]. Jedoch hat sich in den letzten 250 Jahren die Methankonzentration mehr als verdoppelt, sodass auch die Verringerung der Methanemission in das Kyoto-Protokoll aufgenommen wurde [29]. Der natürliche Anteil der Methanemission durch Fäulnisprozesse in Mooren und Feuchtgebieten, Vulkanaktivitäten sowie durch andere natürliche Methanquellen in der Tier- und Umwelt beträgt ca. ein Drittel der Gesamtemission an Methan weltweit [60]. Methan ist mit 80- 85 % Hauptbestandteil von Erdgas und hat sich in den Jahrtausenden über Steinkohle- und Erdölvorkommen angereichert. Es wird davon ausgegangen, dass festes Methanhydrat in den Tiefen der Ozeane ein Vielfaches der bekannten Kohlenstoffvorkommen beträgt [61-63]. Die anthropogene Methanemission in Deutschland erfolgt vor allem durch Landwirtschaft, bei der Gewinnung fossiler Brennstoffe und der Abfalldeponierung [64] (siehe Abbildung 2.1-2). Methan wird hauptsächlich zur Erzeugung von Wärme und Energie aber auch zum Betrieb von Motoren durch Verbrennung genutzt. In der technischen Synthese von Wasserstoff, Methanol aus Synthesegas, Ethin und vielen weiteren organischen Verbindungen dient es als Ausgangsstoff [59].

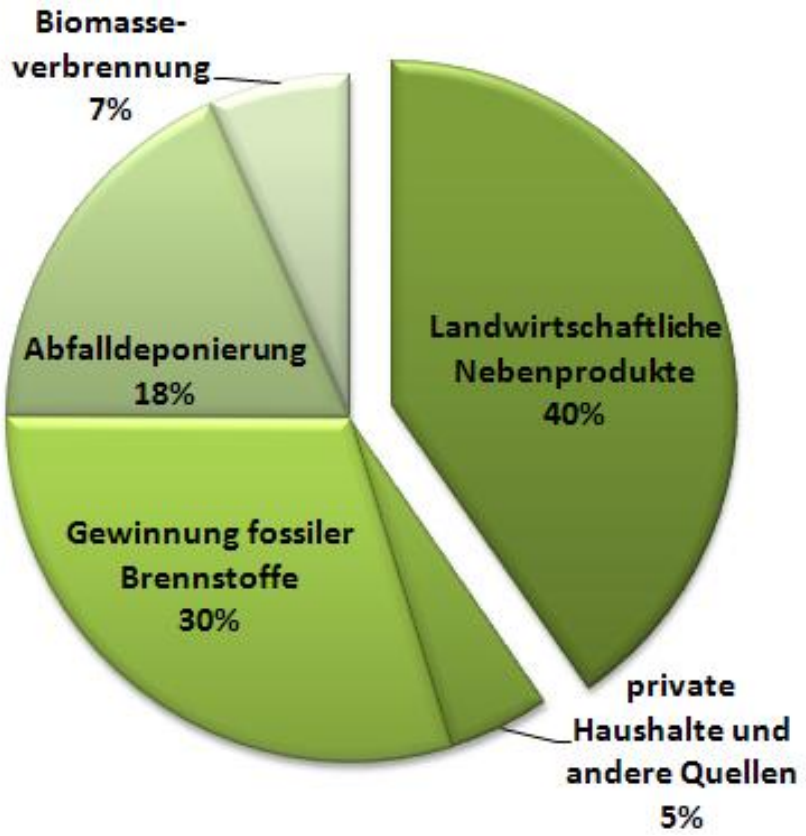

Abbildung 2.1-2: Verteilung der anthropogenen Methanemission der Hauptsektoren Landwirtschaft, Gewinnung fossiler Brennstoffe und Abfalldeponierung in Deutschland 2000

2.2 Elektrochemie

Die Elektrochemie umfasst alle Vorgänge, bei denen chemische Reaktionen mit der Wanderung von elektrischen Ladungen oder dem Auftreten von elektrischen Potentialen verbunden sind. Neben der Darstellung von Reinstmetallen durch Elektrolyseverfahren und der Veredelung von Oberflächen durch gezielte Metallabscheidung sind die Speicherung von elektrochemischer Energie in Batterien und Akkumulatoren und die Erzeugung von elektrischer Energie in Brennstoffzellen die wichtigsten Gebiete der Elektrochemie.

2.2.1 Die elektrochemische Zelle

Im einfachsten Fall einer elektrochemischen Zelle tauchen zwei elektronenleitende Materialien, die Elektroden, in einen Elektrolyten. Über einen äußeren Leiterkreis sind die beiden Elektroden mit einander verbunden. Eine Spannungsquelle, ein

Widerstand und ein Amperemeter vervollständigen die Schaltung. Legt man eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden an, wandern die im Elektrolyten befindlichen Ionen auf Grund des elektrischen Feldes und der daraus resultierenden Kraft $\vec{F}$ ihrem Vorzeichen entsprechend im elektrischen Feld. Dieser Transport elektrischer Ladung wird als Ionenleitung (Migration) bezeichnet. Die Kraft $\vec{F}$ berechnet sich hierbei mit Gleichung 2.2-1.

$$\vec{F} = z \cdot e_0 \cdot E_{ele} \qquad \textbf{Gl. 2.2-1}$$

Prinzipiell findet an der Kathode stets eine Reduktion und an der Anode eine Oxidation statt [65]. Da die meisten Elektrolyte wässrig sind, ist die Wasserspaltung die häufigste Nebenreaktion (siehe Gl. 2.2-2), die in einer elektrochemischen Zelle abläuft.

$$\begin{aligned} 4H_3O^+ + 4e^- &\rightarrow 2H_2 + 4H_2O \\ 4OH^- &\rightarrow O_2 + 4e^- + 2H_2O \end{aligned} \qquad \textbf{Gl. 2.2-2}$$

In elektrochemischen Zellen, in denen freiwillig unter Stromlieferung Elektrodenreaktionen ablaufen, werden als galvanisches Element bezeichnet. Dabei wird die beobachtete Klemmspannung an den Polen, insofern kein Strom fließt, als elektromotorische Kraft (EMK) E_{EMK} definiert und lässt sich mit der freien Reaktionsenthalpie ΔG berechnen.

$$E_{EMK} = -\frac{\Delta G}{nF} \qquad \textbf{Gl. 2.2-3}$$

Im stromlosen Gleichgewicht ist $E_{Kl} = E_{EMK}$ und damit

$$\Delta G + nFE_{Kl} = 0 \qquad \textbf{Gl. 2.2-4}$$

In einer galvanischen Zelle gilt $E_{Kl} < E_{EMK}$ und somit

$$\Delta G + nFE_{Kl} < 0 \qquad \textbf{Gl. 2.2-5}$$

Dagegen ist während einer Elektrolyse $E_{Kl} > E_{EMK}$ und es gilt

$$\Delta G + nFE_{Kl} > 0 \qquad \textbf{Gl. 2.2-6}$$

2.2.2 Das Faraday`sche Gesetz

In dem Faraday Gesetz wird die geflossene Ladung *Q* mit der reagierenden Stoffmenge *n* des Oxidations- oder Reduktionsproduktes in eine mathematische Relation gesetzt. Dabei ist die Stoffmenge proportional zu der geflossenen Ladungsmenge zwischen Ionenleiter und Elektronenleiter [66].

$$n = const \cdot Q = const \cdot I \cdot t \qquad \textbf{Gl. 2.2-7}$$

Für die Stoffmenge *n = 1mol z*-fach geladener Ionen wird die Ladungsmenge $Q = z \cdot N_A \cdot e_0 = z \cdot 96485\ As$ benötigt. Daraus folgt das 1. Faraday-Gesetz (Gl. 2.2-8):

$$m = Q \cdot \ddot{A}_e = I \cdot t \cdot \frac{M}{z \cdot F} \qquad \textbf{Gl. 2.2-8}$$

Wobei $\ddot{A}_e$ einem elektrochemischen Äquivalent entspricht, was sich aus der Division der molaren Masse *M* und der Ionenladung *z* berechnet. Durch Multiplikation der Avogadro-Konstanten N_A und der Elementarladung e_0 wird die Faraday- Konstante *F* erhalten. Das 2. Faraday'sche Gesetz (Gl. 2.2-9) besagt, dass verschiedene Stoffe durch gleiche Elektrizitätsmengen im Verhältnis der molaren Massen ihrer Ionenäquivalente abgeschieden werden [66].

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1 / z_1}{M_2 / z_2} \qquad \textbf{Gl. 2.2-9}$$

2.2.3 Die Nernst-Gleichung

Für das chemische Potential μ_i einer Komponente *i* gilt [67]:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i \qquad \textbf{Gl. 2.2-10}$$

Zwei miteinander in Kontakt stehende Mischphasen I und II sind dann im Gleichgewicht, wenn für jede Komponente *i* das chemische Potential der einen Phase $\mu_i(I)$ gleich dem chemischen Potential in der anderen Phase $\mu_i(II)$ ist:

$$\mu_i(I) = \mu_i(II) \qquad \textbf{Gl. 2.2-11}$$

Dabei läuft der Ausgleichsprozess solange freiwillig ab bis Gl. 2.2-11 erfüllt ist. Auf Grund dieser Bedingung bildet sich an der Phasengrenze eines Metalls, das in eine Elektrolytlösung taucht, eine elektrolytische Doppelschicht aus. Die so entstehende Potentialdifferenz nimmt dabei Einfluss auf die Gleichgewichtseinstellung und muss bei der Aufstellung der elektrochemischen Gleichgewichtsbedingung berücksichtigt

werden. Die zusätzliche elektrische Arbeit W_{el}, die benötigt wird, um ein Mol einer *z*-fach geladenen Komponente ins Innere einer Mischphase mit dem Potential φ zu bringen ist gleich:

$$W_{el} = z_i F \varphi \qquad \textbf{Gl. 2.2-12}$$

Für das Gleichgewicht der beiden Mischphase gilt dann:

$$\mu_i(I) + z_i F \varphi(I) = \mu_i(II) + z_i F \varphi(II) \qquad \textbf{Gl. 2.2-13}$$

Danach gilt für das elektrochemische Potential μ_i^*:

$$\mu_i^* = \mu_i + z_i F \varphi = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i + z_i F \varphi \qquad \textbf{Gl. 2.2-14}$$

Und im Gleichgewicht gilt:

$$\mu_i^*(I) = \mu_i^*(II) \qquad \textbf{Gl. 2.2-15}$$

Die Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ der Potentiale der beiden Phasen nennt sich Galvanispannung ($\Delta\varphi = \varphi(I) - \varphi(II)$) und kann für den stromlosen Fall $\Delta\varphi = \Delta\varphi_0$ aus der Gleichgewichtsbeziehung Gl. 2.2-15 berechnet werden. Wird nun das System einer Metallelektrode in einer Elektrolytlösung betrachtet und für die Galvanispannung der Lösung φ_{Lsg} und für die Galvanispannung des Metalls φ_{Me} eingesetzt, wird für das Gleichgewicht folgender Ausdruck erhalten:

$$0 = \mu^0_{Me^{z+}} + RT \cdot \ln a_{Me^{z+}} + zF\varphi_{Lsg} - \left(\mu^0_{Me} + RT \cdot \ln a_{Me} + zF\varphi_{Me}\right) \qquad \textbf{Gl. 2.2-16}$$

Daraus folgt:

$$\Delta\varphi_0 = \varphi_{Me} - \varphi_{Lsg} = \frac{\mu^0_{Me^{z+}} - \mu^0_{Me}}{zF} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}} \qquad \textbf{Gl. 2.2-17}$$

Die Aktivität des Metalls ist standardmäßig gleich eins ($a_{Me} = 1$). Für den ersten Term in Gl. 2.2-17 wird vereinfacht $\Delta\varphi_{00}$ eingesetzt und als Standardgalvanispannung definiert. Die Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichtpotentials $\Delta\varphi_0$ wird als Nernst-Gleichung (Gl. 2.2-18) bezeichnet.

$$\Delta\varphi_0 = \varphi_{Me} - \varphi_{Lsg} = \Delta\varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{Me^{z+}} \qquad \textbf{Gl. 2.2-18}$$

Für das Gleichgewichtpotential $\Delta\varphi_0$ einer Redoxelektrode lautet die Nernst-Gleichung:

$$\Delta\varphi_0 = \Delta\varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \qquad \textbf{Gl. 2.2-19}$$

2.2.4 Der Begriff der Überspannung

Als Überspannung η wird die Größe der Abweichung des Elektrodenpotentials bei Stromfluss φ vom Gleichgewichtspotential $\Delta\varphi_0$ bezeichnet [68].

$$\eta = \varphi - \Delta\varphi_0 \qquad \textbf{Gl. 2.2-20}$$

Die Überspannung hängt von verschiedenen Faktoren wie Metallart oder Elektrolytzusammensetzung ab. Je niedriger die Überspannung einer Reaktion an einem gewählten Elektrodenmaterial ist, desto besser ist die katalytische Wirkung des Elektrodenmaterials.

Allgemein setzt sich die Überspannung additiv aus mehreren Teilspannungen zusammen:

- Durchtrittsüberspannung η_D durch gehemmten Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze Elektroden/Ionenleiter
- Diffusionsüberspannung η_{diff} durch Stofftransporthemmung im Elektrolyten
- Reaktionsüberspannung η_r durch gekoppelte chemisch Reaktionsschritte wie Ad- und Desorptionsprozesse oder vor- und nachgeschaltete Reaktionen

Die Abbildung 2.2-1 zeigt die schematische Zusammensetzung der einzelnen Teilschritte einer elektrochemischen Reaktion und die Bereiche zwischen Elektrodenoberfläche und Bulkelektrolyt, in denen diese sattfinden.

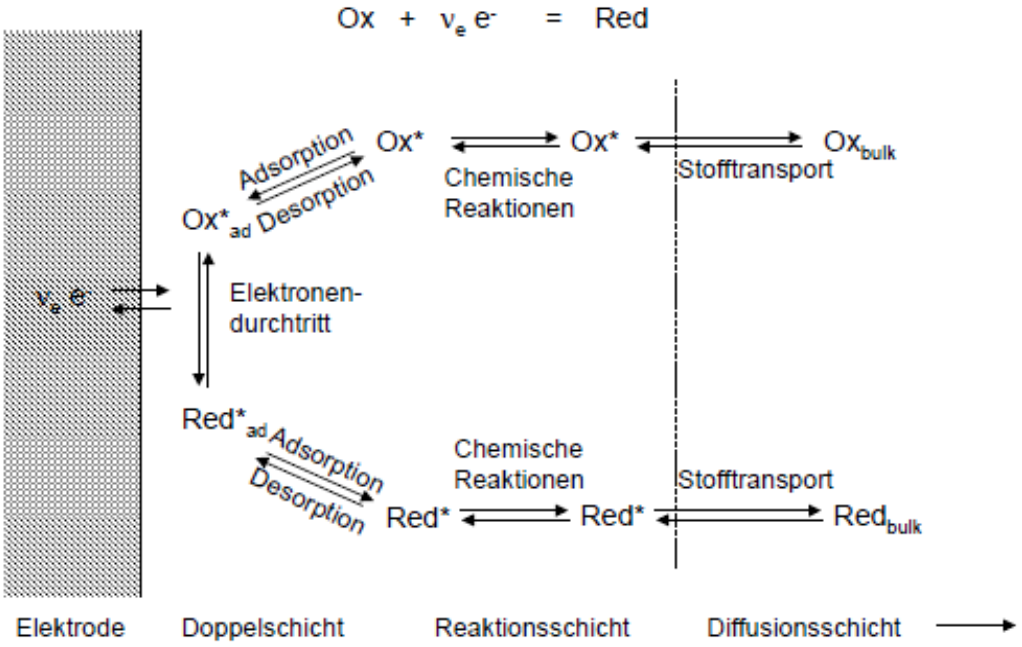

Abbildung 2.2-1: Teilschritte einer elektrochemischen Reaktion [69].

2.2.5 Die Butler-Volmer- und Tafel-Gleichung

Wie bei jedem chemischen Gleichgewicht, stellt sich auch in der Elektrochemie ein dynamisches Gleichgewicht ($\varphi_0 = \varphi$) ein, bei dem die anodische (Gl. 2.2-21) und die kathodische Teilreaktion (Gl. 2.2-22) gleich schnell ablaufen [70]

$$S_{ox} + ne^- \rightarrow S_{red} \qquad \textbf{Gl. 2.2-21}$$

$$S_{red} \rightarrow S_{ox} + ne^- \qquad \textbf{Gl. 2.2-22}$$

Die dabei auftretenden Teilstromdichten für die kathodische Teilreaktion j^- Gl. 2.2-24 und für die anodische Teilreaktion j^+ Gl. 2.2-25 sind betragsmäßig gleich groß und addieren sich zu der Gesamtstromdichte j [71].

$$j_0 = j^+(\varphi_0) = \left| j^-(\varphi_0) \right| \qquad \textbf{Gl. 2.2-23}$$

Hierbei wird j_0 als Austauschstromdichte bezeichnet und für die jeweiligen Teilstromdichten gilt:

$$j_D^-(\varphi_0) = -nFc_{ox}k_0^- \cdot \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF\varphi_0}{RT}\right] \qquad \textbf{Gl. 2.2-24}$$

$$j_D^+(\varphi_0) = nFc_{red}k_0^+ \cdot \exp\left[-\frac{\alpha nF\varphi_0}{RT}\right] \qquad \textbf{Gl. 2.2-25}$$

Die beiden Teilstromdichten hängen von der Konzentration der oxidierten c_{ox}, bzw. reduzierten c_{red} Spezies, dem Durchtrittsfaktor α, der Potentialdifferenz $\varphi_{0,}$ der Anzahl der übertragenen Elektronen n und der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten k_0 ab. Gl. 2.2-24 und Gl. 2.2-25 beschreiben den Gleichgewichtszustand, so dass für die Nernst-Gleichung gilt:

$$\Delta\varphi_0 = \Delta\varphi_{00} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\frac{c_{ox}}{c_{red}} \qquad \textbf{Gl. 2.2-26}$$

Für die Durchtrittsüberspannung η_D gilt Gl. 2.2-27, so dass nach weiteren mathematischen Umformungen eine Beziehung zwischen Durchtrittsstrom j_D und Durchtrittsüberspannung erhalten wird, welche durch die Butler-Volmer-Gleichung

Gl. 2.2-28 charakterisiert ist [71]. Die Gl. 2.2-28 gilt nur für den Fall ohne Stofftransportlimitierung.

$$\eta_D = \varphi_0 - \Delta\varphi_0 \qquad \textbf{Gl. 2.2-27}$$

$$j_D = j_D^+ + j_D^- = j_0\left[\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}\eta_D\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta_D\right)\right] \qquad \textbf{Gl. 2.2-28}$$

In Abbildung 2.2-2 ist die Butler-Volmer-Gleichung (Gl.2.2-28) für verschiedene Durchtrittsfaktoren α aufgetragen.

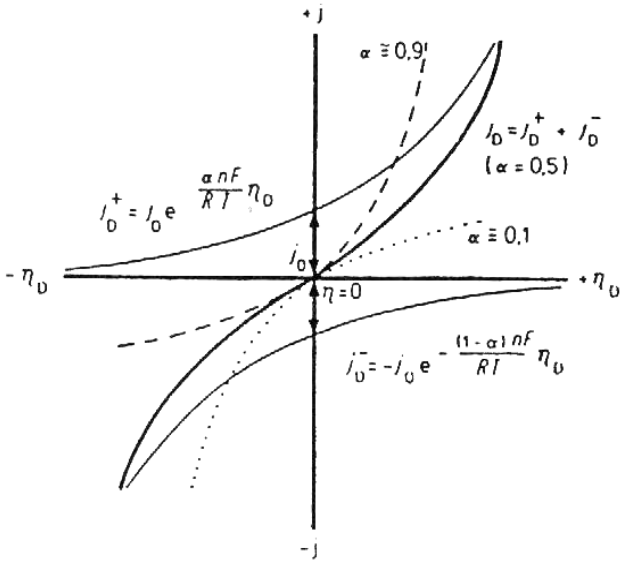

Abbildung 2.2-2: graphische Darstellung der Durchtritts-Strom-Spannungs-Kurve [72]

Im Fall von diffusionskontrollierten Reaktionen muss die angepasste Butler-Volmer-Gleichung für stofftransportlimitierte Reaktionen verwendet werden (Gl. 2.2-29) [73].

$$\frac{I}{I_0} = \left(1 - \frac{I}{I_A}\right)\cdot\exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) - \left(1 - \frac{I}{I_B}\right)\cdot\exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \qquad \textbf{Gl. 2.2-29}$$

Wie in Abbildung 2.2-3 zu erkennen ist, stellt sich im Gegensatz zu der nicht diffusionslimitierten Reaktion ab einem bestimmten Potential ein Grenzstrom ein.

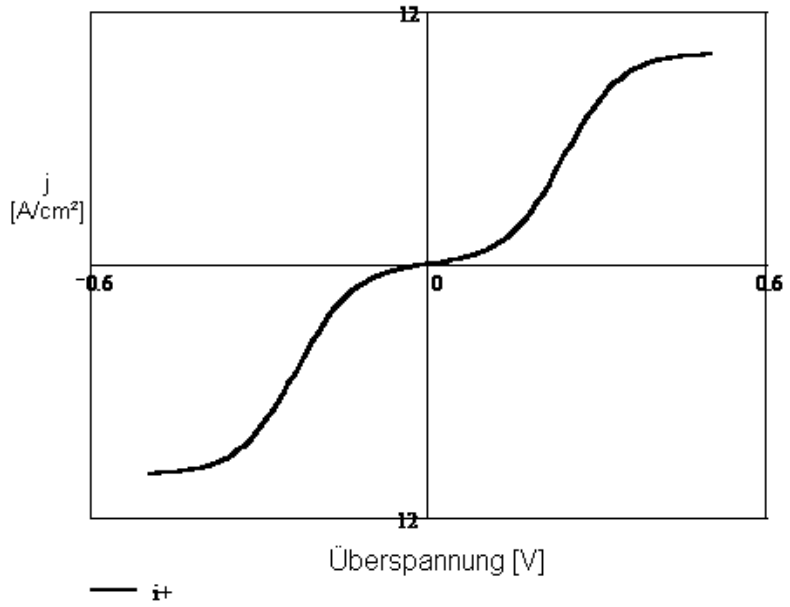

Abbildung 2.2-3: Auftragung der diffusionslimitierten Butler-Volmer-Gleichung [73]

Für große kathodische und anodische Durchtrittsüberspannungen $|\eta_D| \gg RT/nF$ kann die jeweilige Gegenreaktion vernachlässigt werden, so dass sich aus Gl. 2.2-28 für den kathodischen Ast Gl. 2.2-30 und für den anodischen Ast Gl. 2.2-31 ergibt [72].

$$j_D^- = -j_0 \cdot \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta_D\right] \qquad \textbf{Gl. 2.2-30}$$

$$j_D^+ = j_0 \cdot \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT}\eta_D\right] \qquad \textbf{Gl. 2.2-31}$$

Beide Gleichungen können durch Logarithmieren in eine Geradengleichung umgeformt werden.

kathodischer Fall:

$$\eta_D = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \cdot 2{,}3 \cdot \lg(j_0) - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \cdot 2{,}3 \cdot \lg(|j_D|) = A + B \cdot \lg(|j_D|) \qquad \textbf{Gl. 2.2-32}$$

anodischer Fall:

$$\eta_D = -\frac{RT}{\alpha nF} \cdot 2{,}3 \cdot \lg(j_0) + \frac{RT}{\alpha nF} \cdot 2{,}3 \cdot \lg(|j_D|) = A + B \cdot \lg(|j_D|) \qquad \textbf{Gl. 2.2-33}$$

Die Tafel-Auftragung erhält man durch die halblogarithmische Auftragung der Stromdichte gegen das Überpotential (siehe Abbildung 2.2-4) [74].

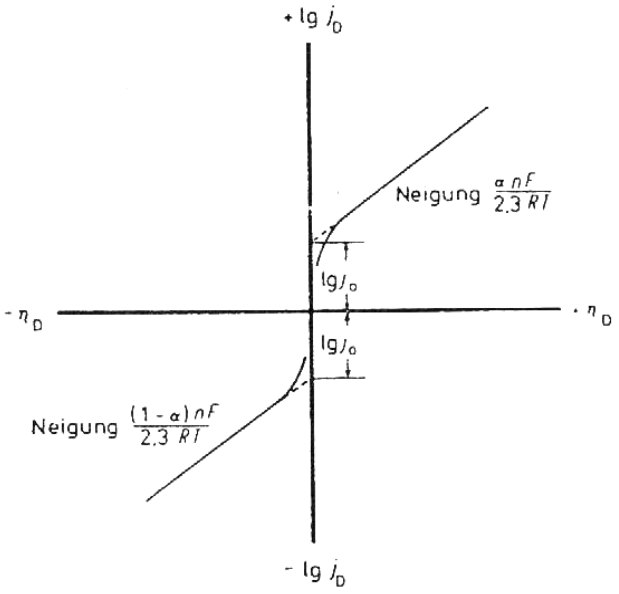

Abbildung 2.2-4: Tafel-Auftragung für α = 0,5 [74]

Bei großen Überspannungen besteht ein linearer Zusammenhang, so dass aus der umgeformten Tafel-Gleichung Gl. 2.2-34 der Durchtrittsfaktor α aus der Steigung und die Austauschstromdichte j_0 aus dem Achsenabschnitt bestimmt werden können [72].

$$\lg|j_D| = \lg(j_0) + \frac{(1-\alpha)nF}{2{,}3 \cdot RT}|\eta_D| \qquad \textbf{Gl. 2.2-34}$$

3 Experimenteller Teil

In dem folgenden Abschnitt wird auf die experimentelle Durchführung, den Aufbau, die Analysemethoden, die Elektrodenpräparierung und die verwendeten Chemikalien eingegangen. Auf genaue Parametereinstellungen wird noch einmal explizit in den jeweiligen Ergebniskapiteln hingewiesen und soll hier nur allgemein erwähnt werden.

3.1 Verwendete Chemikalien

In Tabelle 3.1-1 sind alle verwendeten Chemikalien mit ihren molaren Massen, dem jeweiligen Lieferanten, ihren angegebenen Reinheiten und den Gefahrenhinweisen aufgelistet.

Tabelle 3.1-1: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Formel/ Kürzel	M [g/mol]	Hersteller/ Lieferant	Reinheit [%]	Gefahren-hinweise
Reinstwasser	VE-Wasser	18.015	sartorius	15 MΩ cm	
Kaliumhydrogen-carbonat	$KHCO_3$	100.02	Roth	> 99.5	
1-Methyl-1-propylpyrrolidinium bis (trifluormethylsulfonyl) imide	IL1	408,38	Iolitec	99	noch nicht vollständig untersucht
Kupfer(II)sulfat	$CuSO_4$ x $5H_2O$	249.69	Merck	99.0	
Stickstoff	N_2	14.001	Air liquide	4.0	
Kohlenstoffdioxid	CO_2	44.01	Air liquide	4.5	
Methan	CH_4	16.04	Air liquide	3.5	
Kaliumchlorid	KCl	74.55	Aldrich	> 99	

Kaliumbromid	KBr	119.01	Alfa Aesar	99.999	
Kaliumiodid	KI	166.01	Alfa Aesar	99.995	
Natriumchlorid	NaCl	58.44	Sigma	> 98	
Kupfer(II)nitrat	$Cu(NO_3)_2$ x 2.5 H_2O	232.59	Aldrich	99.999	
Kupferacetat	$Cu(COOCH_3)_2$	181.63	Alfa Aesar	99.999	
Carbon Black Vulcan XC72R	C		Cabot		
Nafion® perfluorinated resin solution			Aldrich	5 wt%	
2-Propanol	C_3H_7OH	60.1	Aldrich	> 99.5	
Ethanol	CH_3OH	46.07	VWR	> 99.9	
Goldnanopartikel auf Vulkan XC-72	Au	196.97	Premetek	20 wt.%	
Platinnanopartikel (193) auf Vulkan	Pt	195.08	BASF	20 wt.%	

3.1.1 Ionische Flüssigkeiten

In den letzten Jahren wurden verstärkt ionische Flüssigkeiten synthetisiert, charakterisiert und für neue Einsatzgebiete wie Batterien, Metallabscheidung oder als nicht wässrige Elektrolyte verwendet. Ionische Flüssigkeiten bestehen meistens aus einem organischen Kation und einem ebenfalls organischen oder anorganischen Anion. Die Salze sind bei niederen Temperaturen unterhalb T = 150 °C flüssig und besitzen eine gute Leitfähigkeit. Neben den großen Potentialbereichen (bis zu 5V) [75] besitzen ionische Flüssigkeiten eine Siedetemperatur über 200 °C, so dass man im Gegensatz zu wässrigen Elektrolyten auch elektrochemische Messungen bei höheren Temperaturen durchführen kann. Für die elektrochemische O_2-Reduktion in nichtwässrigen Elektrolyten wurde die ionische Flüssigkeit 1-Methyl-1-

propylpyrrolidinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) (IL1) (siehe Abbildung 3.1-1) verwendet. Die gemessenen Elektrolytwiderstände in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Tabelle 3.1-2 zusammengefasst. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnte belegt werden, dass die IL1 auch nach mehreren Tagen an Luft kein Wasser aufnimmt und somit als völlig wasserfrei angesehen werden kann (siehe Abbildung A 1).

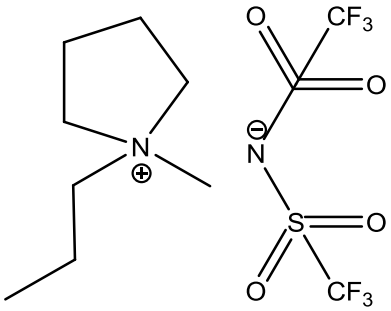

Abbildung 3.1-1: Strukturformel von IL1: 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)

Tabelle 3.1-2: Der Elektrolytwiderstand der IL1 bei verschiedenen Temperaturen

R (T = 20° C) [Ohm]	4
R (T = 150° C) [Ohm]	0.48

3.2 Versuchsaufbau / Materialien und Geräte

In dieser Arbeit wurde für alle elektrochemischen Messungen ein 3-Elektrodenaufbau verwendet. Die verwendeten Arbeitselektroden und ihre Präparierung werden in Kapitel 3.2.1.1 detailliert beschrieben. Als Gegenelektrode wurde ausschließlich ein Platindrahtnetz (100 mesh) genutzt. Für die Versuche in wässrigen Elektrolyten wurde eine Ag/AgCl Referenzelektrode und für die Versuche in ionischen Flüssigkeiten wurde ein zuvor präparierter Silberdraht verwendet. Die elektrochemischen Messmethoden wurden mit einem Potentiostaten (siehe 3.2.2) gesteuert und aufgezeichnet. Die Gasanalyse erfolgte in situ mittels eines Massenspektrometer (DEMS) (siehe Kapitel 3.2.3) und ex situ mit einem Gaschromatographen (GC) (siehe Kapitel 3.2.4). Die Strukturaufklärung erfolgte mit

einem Rasterelektronenmikroskop (REM), einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM), einem Röntgendiffraktometer (XRD) und einem Rasterkraftmikroskop (AFM). Die genaue Metallbeladung eines synthetisierten Katalysators konnte mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt werden.

3.2.1 Beschreibung der elektrochemischen Messzellen

Für die elektrochemischen Messungen wurde eine doppelwandige Glaszelle (Zelle 1) angefertigt, die mit einem Deckel mit fünf Öffnungen (6) abgeschlossen werden kann (siehe Abbildung 3.2-1 A und B). Das Reaktionsvolumen (4) der Zelle beträgt ca. V_{Zell} = 25 ml und lässt sich durch eine Glasfritte von unten begasen. Durch die Öffnungen wurden die Arbeitselektrode (9), die Gegenelektrode (10) und die Referenzelektrode (8) gemeinsam in den Elektrolyten geführt und mit einem Stopfen abgedichtet. Die anderen beiden Öffnungen wurden mit jeweils einem Septum verschlossen. Durch das eine Septum wurde die Kapillare des Massenspektrometers eingeführt und durch das andere Septum konnte mit Hilfe einer Spritze eine Gasprobe entnommen werden. Der Gasvolumenstrom $\dot{V}_{Gas}$ wurde für die unterschiedlichen Gase mit einem jeweiligen Schwebekörper Durchflussmesser von der Fa. Q-Flow eingestellt und konstant gehalten. Die Temperierung erfolgte für Temperaturen über T = 80 °C mit einem Silikonölthermostaten (siehe Kapitel 4.5) und zur Temperierung bis T = 80 °C bzw. zum Kühlen mit einem Kryostaten der Fa. LAUDA (ECO Gold RE415). Für die Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) (siehe Kapitel 4.3) musste auf eine andere Glaszelle (Zelle 2, Abbildung 3.2-2) zurückgegriffen werden, da der Elektrodenschaft und der Motoraufbau zu groß für die Zelle 1 waren. Auch hier konnten über die fünf Glasschliffe die Gegenelektrode, der Glasstutzen zur Begasung 1) und die MS-Kapillare in die Zelle 2 eingeführt werden. Die Referenzelektrode wurde bei dieser Zelle seitlich über eine Haber-Luggin Kapillare 2) unterhalb der RDE positioniert.

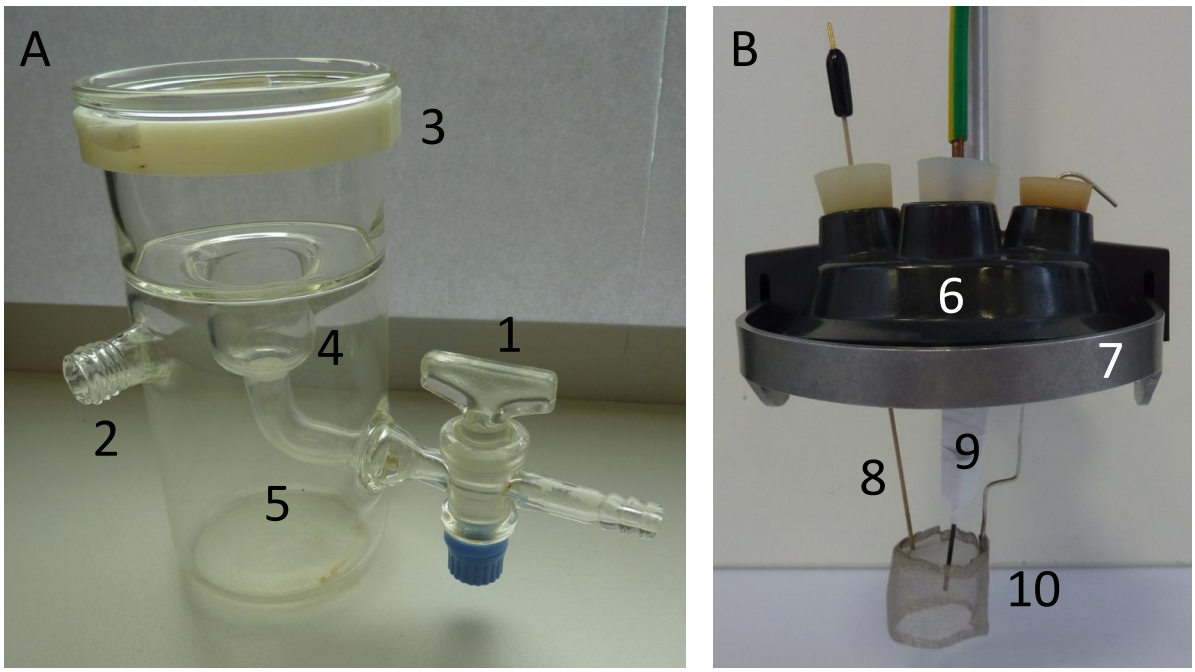

Abbildung 3.2-1: A) Elektrochemische Zelle 1 mit 1) Gashahn, 2) Ablauf für Kühlwasser, 3) Manschette für Deckel, 4) Reaktionsvolumen mit Glasfritte und 5) Gaszufuhr und B) Deckel 6) mit 7) Verschlussbügel, 8) Referenzelektrode, 9) Arbeitselektrode und 10) Gegenelektrode

Abbildung 3.2-2: Elektrochemische Zelle 2 mit 1) Begasungsstutzen, 2) Haber-Luggin-Kapillare für die Referenzelektrode, 3) Anschlüsse für Kühlwasser und 4) Glasflansch zum Abdichten mit RDE-Einheit

3.2.1.1 Die Arbeitselektroden

Im Verlauf dieser Arbeit wurden mehrere unterschiedliche Elektrodenmaterialien als Arbeitselektrode verwendet (siehe Tabelle 3.2-1). Alle Versuche der elektrochemischen CO_2-Reduktion an polykristallinem Kupfer (siehe Kapitel 4.1) oder an verschiedenen Nanopartikeln (siehe Kapitel 4.2.2 und 4.4) wurden an einem Kupferblech bzw. einer GC-Platte (10 x 30 x 1 mm), welche mit einer Goldklammer gehalten wurden, durchgeführt (siehe Abbildung 3.2-3 A und B). Die Kupfer- und GC-Elektrode wurden so mit PTFE-Band umwickelt, dass genau 1 cm² bzw. 3 cm² frei blieben. In Kapitel 4.3 wurde eine rotierende Scheibenelektrode (RDE) der Fa. Pine mit unterschiedlichen Metallzylindern (d = 5 mm) für die CO_2-Reduktion genutzt (siehe Abbildung 3.2-3 D). Für die Hydroxylradikalerzeugung (siehe Kapitel 4.5.1) wurden bordotierte Diamantelektroden auf Titan oder Niob (BDD-Ti/Nb), die von dem Institut für Werkstoffwissenschaften im Lehrstuhl Werkstoffkunde und Technologie der Metalle der Universität Erlangen-Nürnberg hergestellt wurden, verwendet (siehe Abbildung 3.2-3 C). Die Gallium-Palladium (1:1)-Elektrode (siehe Kapitel 4.3) wurde von dem Arbeitskreis von Dr. Marc Armbrüster am Max-Planck-Institut in Dresden (Institut für Chemische Physik fester Stoffe – Intermetallische Verbindungen in der Katalyse) hergestellt und in Kooperation für die CO_2 Reduktion zur Verfügung gestellt [76].

Alle Elektroden wurden vor den elektrochemischen Messungen je nach Metall in verschiedenen Polierschritten (sieheTabelle 3.2-2) mit der Poliermaschine EcoMet 250 Grinder Polisher von der Fa. Buehler oder von Hand auf Hochglanz poliert. Zur Reinigung wurden die Elektroden jeweils 5 Minuten in Reinstwasser, Aceton und wieder Reinstwasser unter Ultraschall behandelt. Die Elektrodenflächen der verwendeten Elektroden werden in den jeweiligen Kapiteln im Ergebnisteil erwähnt.

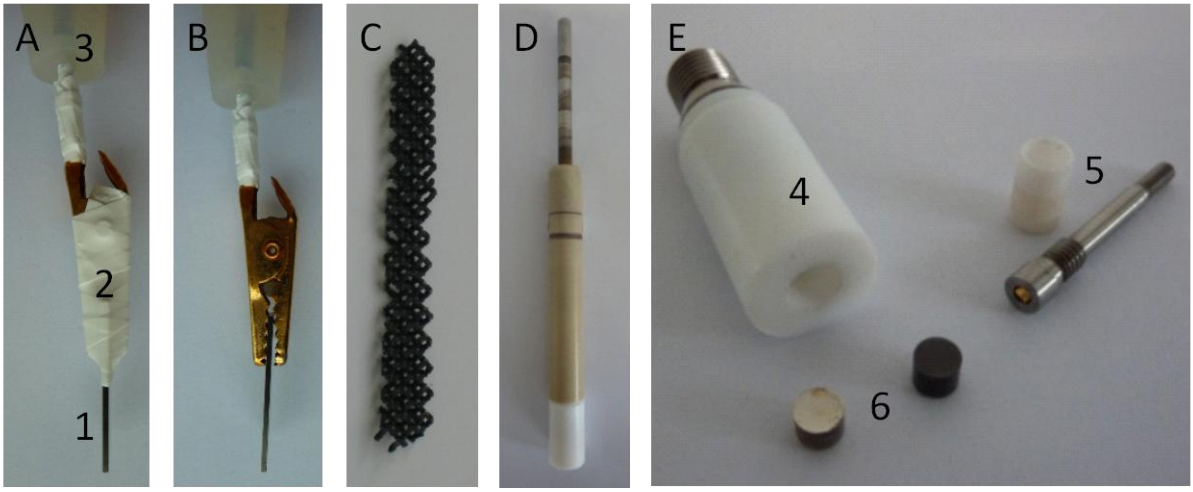

Abbildung 3.2-3: Verwendete Goldklammer zur Halterung der Kupfer- und GC- Platten 1) mit A) und ohne B) PTFE-Band 2) zum Schutz der Klammer vor Korrosion und einem Gummistopfen 3) zum Abdichten der Glaszelle. C) BDD-Elektrode auf Titan geträgerte Gitterstruktur zur Oberflächenvergrößerung, D) Schaft einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE) und E) Aufbau der Kopfeinheit der RDE mit PTFE Zylinder mit Kontaktgewinde 4), Goldkontaktstift mit PTFE-Hülse 5) und einem 5 mm Pt- bzw. GC-Zylinder 6).

Tabelle 3.2-1: Verwendete Arbeitselektroden

Elektrodenmaterial	Hersteller/Lieferant	Reinheit [%]
Kupferblech (3 x1 cm²)	Sigma Aldrich	99.999
Kupferzylinder (5 mm)	Pine	99.99
Platindrahtnetz (100 mesh)	Sigma Aldrich	99.9
Platinzylinder (5 mm)	Pine	99.99
Golddrahtnetz (100 mesh)	chemPUR	99.99
Goldzylinder (5 mm)	Pine	99.99
GaPd-Zylinder (1:1) (5 mm)	TU-Dresden	
Palladiumzylinder (5 mm)	Pine	99.99
Palladiumdraht (0.05 mm)	Alfa Aesar	99.9
Glassycarbonplatte (3 x1 cm²)	HTW Hochtemperatur - Werkstoffe GmbH	
Glassycarbonzylinder (5 mm)	Pine	
Silberdraht (1 mm) annealed	Alfa Aesar	99.9

Tabelle 3.2-2: Polierschritte für Vollmetallelektroden

Metall	**Polierschritt 1** **Tuch/Suspension**	**Polierschritt 2** **Tuch/Suspension**	**Polierschritt 3** **Tuch/Suspension**
Kupfer	Microcloth/ Diamantsuspension 9 µm	Microcloth/ Diamantsuspension 5 µm	Microcloth/ Diamantsuspension 3 µm
Platin	TexMet/ Diamantsuspension 9 µm	TexMet/ Diamantsuspension 3 µm	Microcloth/ Diamantsuspension 1 µm
Gold	TexMet/ Diamantsuspension 9 µm	TexMet/ Diamantsuspension 1 µm	Microcloth/ Alumina 0.05 µm
Palladium	Schleifpapier SiC Grid 1200	TexMet/ Diamantsuspension 9 µm	MasterTex/ Diamantsuspension 1 µm
GaPd	Schleifpapier SiC Grid 4000	Microcloth Diamantsuspension 9 µm	Microcloth Diamantsuspension 1 µm
Glassycarbon	Nylon/ Alumina 1 µm	Microcloth/ Alumina 0.05 µm	---

3.2.1.2 Die Referenzelektroden

In allen elektrochemischen Messungen wurde das Potential der Arbeitselektrode gegen eine Referenzelektrode gemessen, deren Potentialverschiebung regelmäßig kontrolliert und kalibriert wurde. Während der Arbeit kamen unterschiedliche Referenzelektroden zum Einsatz. Für die Messungen in wässrigen Elektrolyten wurde eine Ag/AgCl Referenzelektrode (4 M KCl) der FA. Pine (siehe Abbildung 3.2-4 B) verwendet, deren Potentialverschiebung gegen NHE im Durchschnitt ΔE = -220 mV betrug. Für die Messungen mit Nanopartikeln (siehe Kapitel 4.2.1 und Kapitel 4.4) wurde eine Leck freie (leak free) Ag/AgCl Referenzelektrode (d = 1 mm) der Fa. HUGO SACHS ELEKTRONIK-HARVARD APPARATUS GmbH (siehe Abbildung 3.2-4 A), deren Chloridverlust in den Elektrolyten zu vernachlässigen ist, verwendet. Die Potentialverschiebung betrug auch hier im Durchschnitt ΔE = -220 mV. Während der Messungen in Kapitel 4.2 wurde das Potential gegen einen mit Wasserstoff (H_2) umspülten Platindraht, einer reversiblen Wasserstoffelektrode (RHE), gemessen. Für die elektrochemischen Messungen in ionischen Flüssigkeiten (siehe Kapitel 4.5) wurde ein blankpolierter Silberdraht in einer 0.1 M

Natriumchloridlösung für t = 45 s bei einem Potential E = 1.2 V vs. Ag/AgCl vorbehandelt und als Referenzelektrode (Ag/Ag^+) genutzt. Die Potentialverschiebung wurde mit ΔE = -490 mV gegen RHE bestimmt (siehe Abbildung 3.2-5).

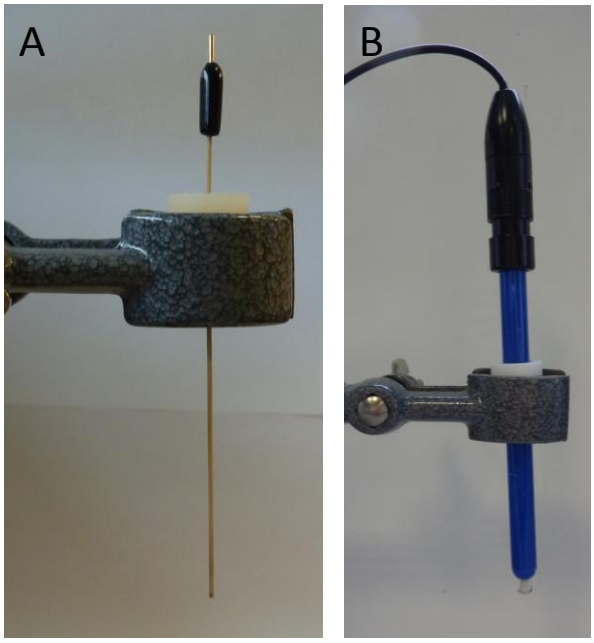

Abbildung 3.2-4: A) Leck freie Ag/AgCl Referenzelektrode und B) Ag/AgCl Referenzelektrode mit 4 M KCl

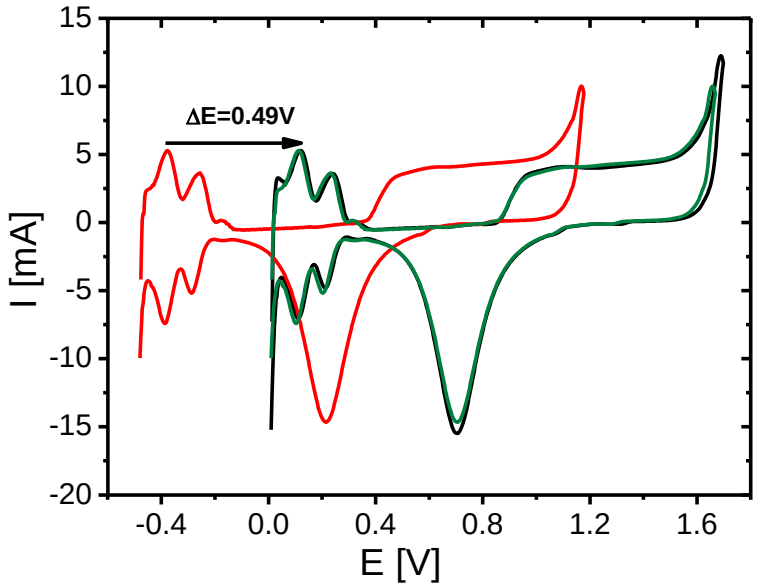

Abbildung 3.2-5: CV in 0.5 M H_2SO_4 mit einer scan rate = 500 mV/s an Pt vs. (—) RHE, (—) Ag/Ag^+ und (—) Ag/Ag^+ +0.49V bei T = 20° C.

3.2.2 Potentiostaten

Mit Hilfe eines Potentiostaten Gamry Reference 600 der Firma C3 Prozess- und Analysentechnik wurden alle elektrochemischen Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 3.2-6 a)). Die Steuerung des Potentiostaten und die Messdatenerfassung erfolgte mit der Software Gamry Instruments Framework 5.6.

Die Pulsvoltammetrien in Kapitel 4.5.1 wurden mit einem VSP Modular 5 Channels Potentiostaten der Fa. BioLogic Science Instruments gemessen (siehe Abbildung 3.2-6 b)). Die Messungen in Kapitel 4.2 wurden mit einem Potentiostaten IVIUMSTAT der Fa. IVIUM Technologies durchgeführt (siehe Abbildung 3.2-6 c)).

Abbildung 3.2-6: Verwendetet Potentiostaten a) Gamry Reference 600, b) VSP Modular 5 Channels und c) IVIUMSTAT

3.2.3 Massenspektrometer

Die Gasanalyse erfolgte mit einem Massenspektrometer OmniStar GSD 301c der Fa. Pfeiffer Vakuum Technik (siehe Abbildung 3.2-7). Der Messaufbau des differentiellen elektrochemischen Massenspektrometer (DEMS) ermöglicht eine in situ Gasanalyse. Der Arbeitsdruck in dem Quadrupol betrug bei offenem Ventil ca. 3×10^{-6} mbar. Der Sekundärelektronenvervielfältiger (SEM) wurde mit einer Spannung von 1050 V betrieben. Als Filament diente eine Wolframdrahtkathode. Die verwendete Quarzkapillare wurde mit einem Heizmantel auf 180 °C temperiert, um zu verhindern, dass Wasser in der Kapillare kondensiert und sie somit verstopft. Die Quarzkapillare wurde mit Hilfe einer Spritzenkanüle durch ein Septum im Deckel der Glaszelle direkt in den Gasraum oberhalb des Elektrolyten eingeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit Kalibriergasen der Fa. Deuste Steininger GmbH. Vor den Messungen wurde der QMS Offset bestimmt und das Restgas in der Analysenkammer mit der Zerogas

Funktion gemessen. In Tabelle 3.2-3 sind die analysierten Gase ihren entsprechenden Massenfragmenten zugeordnet. Die Analyse von Kohlenstoffmonoxid war mit DEMS nicht möglich, da sich die Fragmente von CO_2, N_2 und CO überlagern. Kohlenstoffmonoxid wurde mittels Gaschromatographie analysiert (siehe Kapitel 3.2.4). Mit dem DEMS wurden in dieser Arbeit die onset-Potentiale der Gasprodukte der CO_2 Reduktion bestimmt sowie die CO_2-Sättigung der Gasphase und der Ausschluss von N_2 und O_2 vor den elektrochemischen Messungen geprüft.

Tabelle 3.2-3: Zuordnung der gemessenen Massenfragmente zu den analysierten Gasen

Gas	Massenfragmente (m/z)
H_2	2
N_2	14, 28
O_2	16, 32
CH_4	15
C_2H_4	26
CO_2	44

Abbildung 3.2-7: Das Massenspektrometer OmniStar GSD 301c

Ein weiterer Massenspektrometeraufbau (OLEMS, online electrochemical mass spectrometer) (siehe Abbildung 3.2-8 A und B) kam für die Untersuchung dünner abgeschiedener Kupferschichten auf polykristallinem Platin zum Einsatz (siehe Kapitel 4.2.1) [77]. Bei dieser Analysenmethode können die an der Elektrode entstehenden Produkte direkt im Elektrolyten detektiert werden. Dazu wird ein nahezu dichter Kunststofftip (siehe Abbildung 3.2-8 B 4) mit einem eingelassenen porösen PTFE Zylinder wenige Mikrometer (~ 10 µm) unterhalb der Elektrode mit einer Hebebühne (siehe Abbildung 3.2-8 B 6) mit Hilfe eines Feingewindes positioniert. Der Tip und die Elektrode werden anschließend mit einer zweiten Hebebühne (siehe Abbildung 3.2-8 B 5) in einen Meniskus aus dem Elektrolyten gezogen. Damit der Meniskus nicht abreißt, wurde während den elektrochemischen Messungen der Elektrolyt nur mit Gas überspült. Dieser Messaufbau ermöglicht bei langsamen scan raten (1 mV/s) einen akkuraten Zusammenhang zwischen angelegtem Potential und den auftretenden Ionenströmen der Massenfragmente, jedoch können keine quantitativen Aussagen über die Produktkonzentrationen getroffen werden. Die Abbildung 3.2-9 zeigt eine schematische Skizze des OLEMS Versuchsaufbaus.

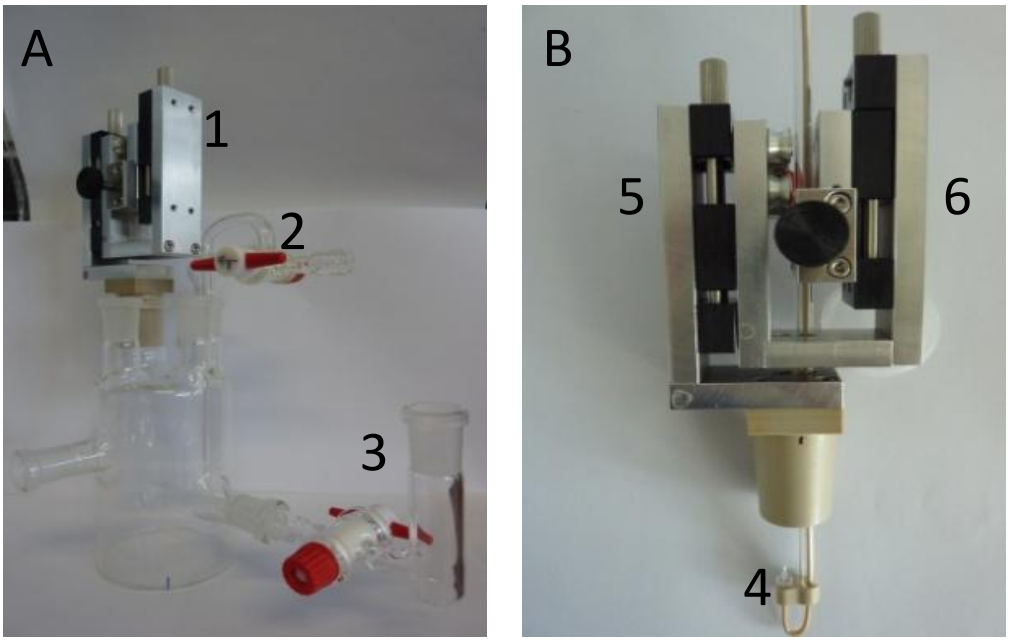

Abbildung 3.2-8: A OLEMS-Versuchsaufbau mit Tip-Positionierungseinheit 1), Begasungseinheit zur Begasung und Überspülen des Elektrolyten 2) und Haber-Luggin-Kapillare 3) und B) Tip-Positionierungseinheit mit Kunststofftip 4), Hebebühne zur Positionierung der Arbeitselektrode und des Tips 5) und Hebebühne zur Positionierung des Tips 5).

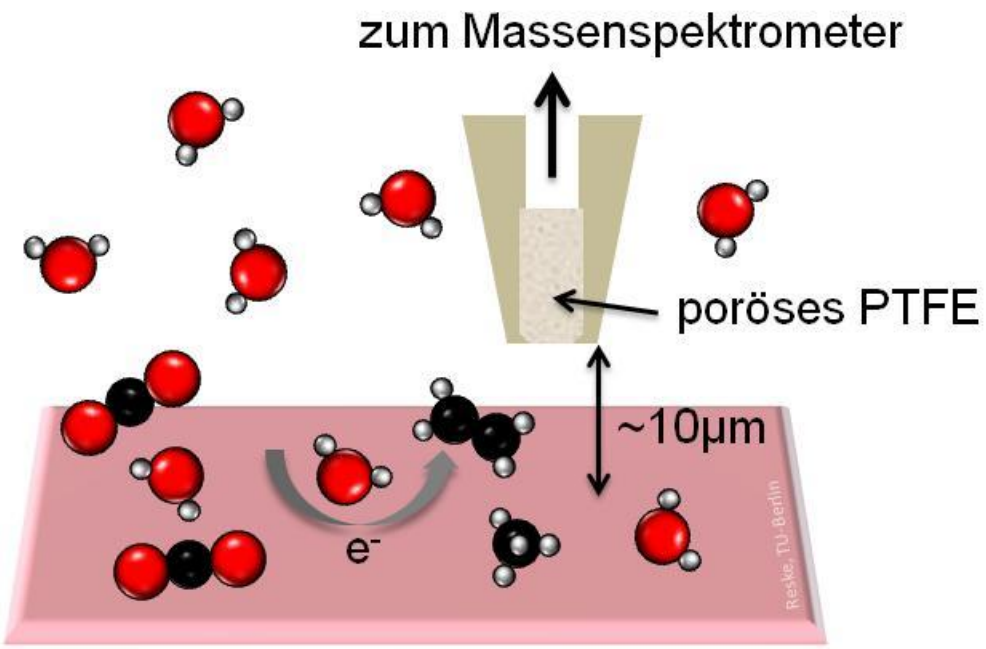

Abbildung 3.2-9: Schematische Skizze des OLEMS Versuchsaufbau

Die Rohdaten der Ionenströme der jeweiligen Fragmente wurden mit Origin 8.1 geglättet (adjacent averaging) und nach einer Baselinekorrektur gegen die größte Intensität des jeweiligen Fragments normalisiert.

3.2.4 Gaschromatograph

Die Produktanalyse der Gasphase erfolgte ex situ mit einem Gaschromatographen GC 2014 der Fa. Shimadzu (siehe Abbildung 3.2-10). Als Trägergas wurde Argon mit der Reinheit 5.0 verwendet, um auch Wasserstoff auftrennen zu können. Vor den Gasanalysen wurde eine Basislinie aufgenommen, die später von dem Chromatogramm abgezogen wurde. Das GC besitzt zwei verschiedene Detektoren, einen Flammenionisierungsdetektor (FID) und einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD), sowie zwei Trennsäulen, eine Molsiebsäule (1.65 m x 1/8‘‘, Molsieb 13X, 60/80 mesh) zur Trennung von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und unpolaren Stoffen wie Methan und CO sowie eine HayeSep-Säule (3.5 m x 1/8‘‘, HayeSep D, 80/100 mesh) für polare Stoffe. Dabei können die beiden Trennsäulen durch das Ventil 92 in Serie (Ventilposition B) oder die Molsiebsäule in den Bypass (Ventilposition A) geschaltet werden. Durch Ventil 91 wird die Gasprobe in die

Probenschleife dosiert (Ventilposition A) und beim Rückschalten die Vorsäule (7 cm x 1/8‘‘, HayeSep D, 80/100 mesh) gespült (Ventilposition B).

Abbildung 3.2-10: Gaschromatograph GC 2014 der Fa. Shimadzu

Um ein optimales Trennergebnis für die Gase Wasserstoff (H_2), Sauerstoff (O_2), Stickstoff (N_2) Kohlenstoffdioxid (CO_2), Kohlenstoffmonoxid (CO), Methan (CH_4) und Ethylen (C_2H_4) zu erzielen, wurde eine Messmethode (siehe Abbildung 3.2-11) entwickelt. Die beiden Ventile 91 und 92 stehen zu Beginn der Messung auf Position B. Jede Analyse wurde mit 15 ml Gasprobe, die mit einer gasdichten Spritze in die Probenschleife injiziert wurde, durchgeführt. Für alle gemessenen Produkte wurde eine Kalibriergerade mit Gasen der Fa. Deuste Steininger GmbH aufgenommen und regelmäßig kontrolliert.

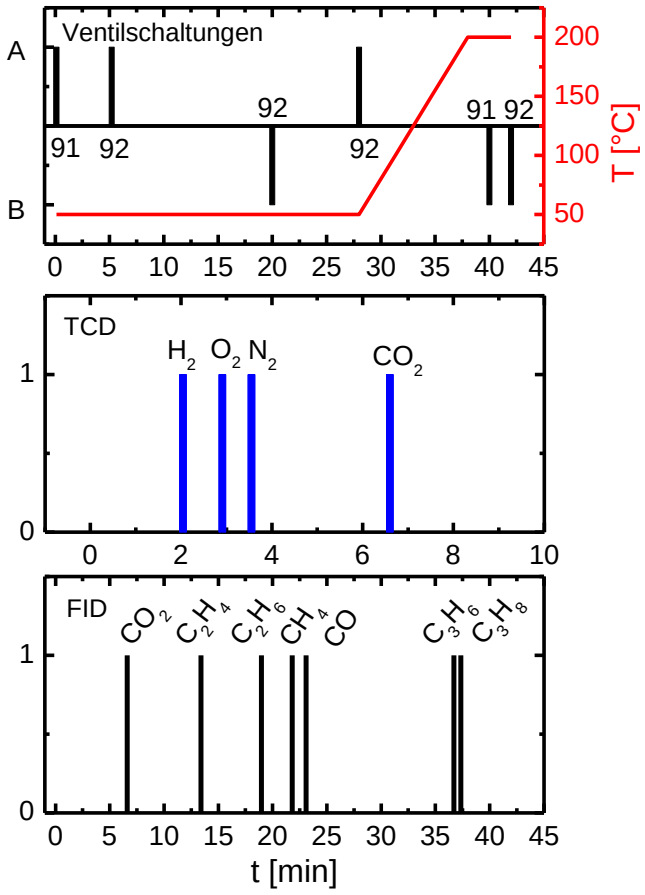

Abbildung 3.2-11: Analysenmethode des Gaschromatographen mit Ventilschaltungen, Temperaturrampe der Trennsäulen und der Gasauftrennung im TCD und FID

3.3 Die elektrochemischen Messmethoden

In der vorliegenden Arbeit wurden als Hauptbestandteil elektrochemische Messungen durchgeführt, auf die nun kurz eingegangen werden soll. Alle später gezeigten Daten wurden IR-korrigiert und das Potential wenn nicht anders vermerkt gegen RHE aufgetragen, um die Messungen vergleichbar zu machen. Die genauen Parametereinstellungen der einzelnen Messmethoden werden in dem jeweiligen Ergebniskapitel aufgeführt.

3.3.1 Impedanzmessungen

Wie in Kapitel 2.2.4 erwähnt, setzt sich die Gesamtüberspannung aus mehreren Teilspannungen zusammen, die neben dem Elektrolytwiderstand R_E im Gleichstromkreis zum Gesamtwiderstand der Messapparatur R_M beitragen.

Widerstände wie R_E und der Durchtrittswiderstand R_D sind dabei frequenzunabhängig, sodass bei einem Wechselstrom zwischen dem ohmschen und dem Wechselstromwiderstand unterschieden werden kann. Als Impedanz *Z* werden alle anderen frequenzabhängigen Wechselstromwiderstände bezeichnet. Mit Hilfe der Impedanzmessung kann der Gesamtwiderstand des Messaufbaus bestimmt und das Potential für die folgenden Messmethoden korrigiert werden (siehe Gl. 3.3-1).

$$E_{korr} = E - I \cdot R_M \qquad \textbf{Gl. 3.3-1}$$

Somit ist die Potentialverschiebung ΔE bei einem angelegten Potential E = 1 V, einem gemessenen Strom I = 10 mA und einem Widerstand R_M = 10 Ohm nach Gl. 3.3-1 ΔE = 100 mV und das tatsächlich anliegende Potential E_{korr} nur 900 mV groß. Die Impedanzmessungen erfolgten zwischen 10^5 und 1 Hz bei einem Potential E = -1 V und wurden durch Auftragung im Bode-Plot ausgewertet [78]. Es ergaben sich je nach Aufbau und Elektrolyt Widerstände zwischen 1 und 100 Ohm. Die gemessenen Widerstände können automatisch von dem Potentiostaten Gamry Reference 600 korrigiert werden. Dabei ist darauf zu achten, dass der maximale zu korrigierende Widerstand vom, in der Software Gamry Instruments Framework 5.6, eingestellten Messbereich des Absolutstroms abhängig ist (siehe Tabelle 3.3-1).

Tabelle 3.3-1: Maximal korrigierbarer Widerstand bei ausgewählten Messbereichen des Absolutstroms für den Gamry Reference 600 Potentiostaten

Messbereich des Absolutstroms [mA]	Korrigierbarer Widerstand [Ohm]
3 - 30	100
30 - 300	10
> 300	1

3.3.2 Zyklovoltammetrie und Linear Sweep Voltammetrie

Bei der Zyklovoltammetrie (CV) oder Dreieckspannungsmethode wird das Potential der Arbeitselektrode (AE) mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit (scan rate $\nu = \frac{dE}{dt}$) zwischen zwei Umkehrpotentialen alternierend hin- und hergefahren und die Stromstärke gemessen. Dabei dienen als Grenzen der Umkehrpotentiale die

Zersetzungsspannungen des Elektrolyten. Dem Verlauf des Strom-Spannungs-Diagramms lassen sich verschiedene Ursachen zuordnen [79]:

- Die elektrische Doppelschicht wird aufgeladen und der Kapazitätsladestrom I_{Kap} wird gemessen. Es treten keine Ladungen durch die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt und der Strom hängt direkt von der Kapazität der Doppelschicht ab. Tritt eine Veränderung in der Doppelschicht, durch Adsorption ungeladener Moleküle auf, fließt trotzdem ein Kapazitätsstrom.
- Die Ad- oder Desorption von Grenzflächenspezies führt zu einem pseudokapazitiven Strom, welcher je nach Ladung der Ad- oder Desorbate positiv oder negativ ausfallen kann.
- Finden in der Doppelschicht elektrochemische Reaktionen statt, was durch einen Austritt von Ladungsträgern durch die Phasengrenze charakterisiert ist, fließt ein Faraday'scher Strom I_F, der den kapazitiven Strom überlagert. mess- und reaktionsspezifische Parameter beeinflussen die Größe von I_F.

Weiterhin lassen sich aus der Lage der Reduktions- und Oxidationspeaks Aussagen zu Reaktionen mit gehemmtem und ungehemmtem Ladungsdurchtritt und über reversible und irreversible Prozesse schließen [80].
In der Linear Sweep Voltammetrie (LSV) wird wie bei der Zyklovoltammetrie das Potential mit einer konstanten scan rate zwischen dem Start- und Endpotential verändert, jedoch wird kein Rückscan durchgeführt.

3.3.3 Chronoamperometrische Messungen

Die Chronoamperometrie (AMP) ist eine stationäre Messmethode, bei der ein äußeres Potential angelegt und der resultierende Stromverlauf zeitlich aufgelöst wird. Die chronoamperometrischen Messungen wurden stets an eine Linear Sweep Voltammetrie angeschlossen und das Endpotential des LSV's für t = 10 min gehalten. In dieser Zeit sollte sich bei dem gegebenen Potential eine konstante Gasatmosphäre aus den Produktgasen bilden, die anschließend im GC analysiert wurde.

3.3.4 Pulsvoltammetrie

Die Pulsvoltammetrie (DPV) ist mit einer Zyklovoltammetrie vergleichbar, jedoch wird das Potential pulsartig geändert (siehe Abbildung 3.3-1). Dabei werden durch die Pulsvoltammetrie alle kapazitiven Anteile des Stroms aufgehoben. Dies ermöglicht eine Erfassung von sehr kleinen Faraday Strömen I_F, die sonst von den kapazitiven Strömen I_{Kap} überlagert werden. Die Pulsvoltammetrie wurde verwendet, um das Bildungspotential der Hydroxylradikale an einer BDD bei verschiedenen pH-Werten zu bestimmen (siehe Kapitel 4.5.1).

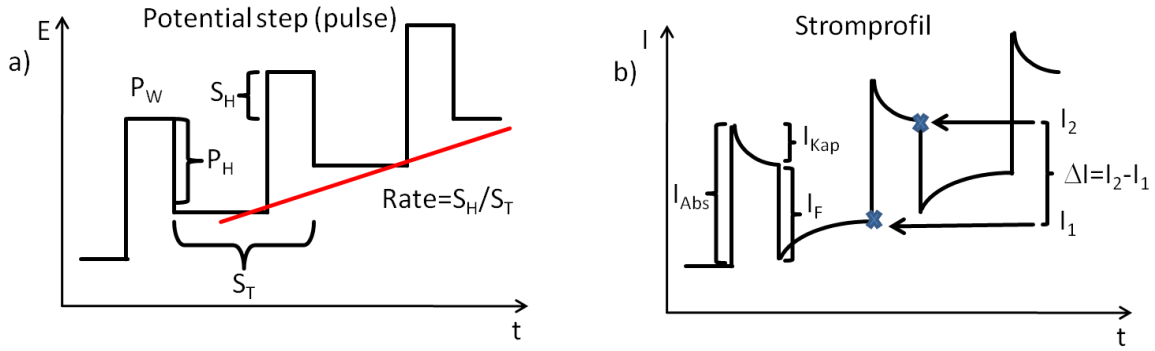

Abbildung 3.3-1: Schematische Skizze der differentiellen Pulsvoltammetrie (DPV)
a) Potentialsprünge mit Parametern: Pulsweite P_W, Pulshöhe P_H, step time S_T, step high S_H
b) resultierendes Stromprofil mit Absolut- I_{Abs}, kapazitiven I_{Kap} und Faraday Strom I_F

Für die DPV Messungen wurden folgende Parametereinstellungen verwendet: P_W = 35 ms, P_H = 50 mV, S_T = 40 ms und S_H = 10 mV. Aus diesen Einstellungen ergibt sich eine Vorschubgeschwindigkeit von rate = 250 mV/s. In Abbildung 3.3-2 ist das resultierende Diagramm einer differentiellen Pulsvoltammetrie skizziert.

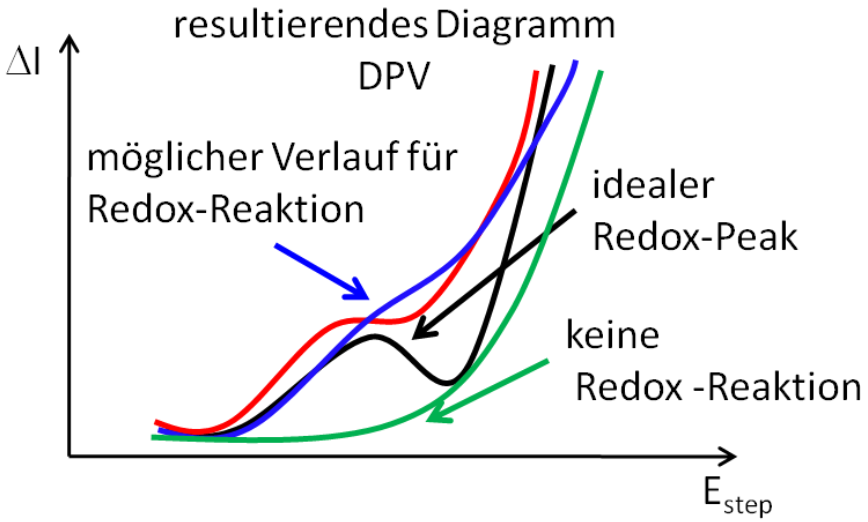

Abbildung 3.3-2: Das resultierende Diagramm einer differentiellen Pulsvoltammetrie mit möglichen Kurvenverläufen.

3.4 Synthese und Präparierung der Katalysatoren

Im Verlauf dieser Arbeit wurden verschiedene Metallnanopartikel auf Carbon Black (Vulcan) als Katalysatoren für die CO_2-Reduktion (siehe Kapitel 4.2.1 und 4.4) getestet. Die auf dem Kohlenstoff geträgerten Nanopartikel wurden mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) (siehe Kapitel 3.5.1), Röntgenstrahlbeugung (XRD) (siehe Kapitel 3.5.2) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) (siehe Kapitel 3.5.3) charakterisiert und die Beladung mit ICP-OES (siehe Kapitel 3.5.5) bestimmt. Für die Herstellung der Katalysatorsuspension (Ink) wurden ca. 2.5 mg Katalysatorpulver abgewogen und mit 500 µl iso-Propanol, 20 µl Nafion und 1.98 ml Reinstwasser 10 min mit dem Ultraschallfinger behandelt.

3.4.1 Kupfernanopartikel

Die Kupfernanopartikel wurden mit der „incipient wetness impregnation“ Methode aus zwei Kupfersalzprekursoren synthetisiert [81-83]. Dazu wurden ca. 150 mg $Cu(NO_3)_2$ x 2.5 H_2O (INK1) bzw. 115 mg Kupferacetat (INK6) abgewogen und in 2 ml Reinstwasser vollständig gelöst. Diese Lösung wurde tropfenweise zu ca. 165 mg bzw. 160 mg Carbon Black Vulcan XC72R, um eine Beladung von 20 % zu erzielen, hinzugegeben und mit weiteren 5 ml Reinstwasser tropfenweise aufgeschlämmt. Anschließend wurde in einem Wasserbad 10 min mit einem Ultraschallfinger sonifiziert. Die Probe wurde mit flüssigem Stickstoff gefroren, im Gefriertrockner getrocknet und das Pulver bei T = 300 °C für 4 h unter 4 % H_2 / 96 % Ar Atmosphäre kalziniert, um das Kupfersalz zu reduzieren. Das entstandene Katalysatorpulver wurde für weitere „Ink“- Ansätze verwendet.

3.4.2 Platin- und Goldnanopartikel

Die elektrochemische CO_2 Reduktion zur Erzeugung von Synthesegas (H_2/CO = 3:1) wurde mit kommerziellen Platin- und Goldnanopartikeln auf Vulkan durchgeführt. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte mit XRD und TEM. Die Beladung wurde mit der ICP-OES bestimmt. Die Präparierung des Inks wurde wie in Kapitel 3.4 durchgeführt.

3.5 Strukturelle Analysenmethoden

3.5.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Oberflächencharakterisierung erfolgte mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) JSM-7401F der Fa. JEOL. Die Größen der aufgenommenen Strukturen wurden mit dem Programm ImageJ 1.46 ausgewertet. Mit der eingebauten energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) Methode konnten Aussagen über die elementare Zusammensetzung der Probe getroffen werden.

3.5.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) wurde mit dem Röntgendiffraktometer D8 ADVANCE der Fa. Bruker durchgeführt. Aus den gemessenen Reflexen wurden die Partikelgrößen der synthetisierten Kupfer und kommerziellen Gold- und Platinnanopartikel (siehe Kapitel 3.4.1 und 4.2.2 sowie 3.4.2 und 4.4) nach Anpassung der Reflexe mit Hilfe der Scherrer Gleichung (Gl. 3.5-1) bestimmt.

$$\Delta(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos(\theta_0)} \qquad \textbf{Gl. 3.5-1}$$

Darin ist $\Delta(2\theta)$ die Halbwertsbreite des Reflexes, K der Scherrer Formfaktor mit einem Wert von K ~ 1, λ die Wellenlänge der eingestrahlten Röntgenstrahlung, θ der Beugungswinkel und L die Ausdehnung des Kristalls senkrecht zu den Netzebenen des Reflexes. Die Probe wurde während der Messung rotiert, um eine bessere statistische Verteilung der Partikel zu erhalten. Der Netzebenenabstand d [nm] im Kristallgitter steht mit dem Gitterparameter a [nm] und den Miller Indizes (hkl) über Gleichung 3.5-2 im Zusammenhang.

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \qquad \textbf{Gl. 3.5-2}$$

3.5.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Partikelgrößenbestimmung der Nanopartikel erfolgte an einem FEI TECNAI G² 20 S-TWIN Mikrokop, welches mit einem GATAN MS794 P CCD Detektor ausgestattet ist, bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Eine geringe Menge des Katalysatorpulvers wurde in 0.5 ml iso-Propanol mittels Ultraschall dispergiert und 2 µl der Lösung auf ein Kupfer- bzw. Goldnetz (TEM grid) pipettiert und bei T = 60° C getrocknet.

3.5.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rauigkeit der Kupferbleche (siehe 4.1.2) wurden mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht. Dafür wurde ein Mikroskop der Fa. Cypher verwendet. Mit dem Cantilever wurde ein Scanbereich von 5 x 5 µm² mit einer scan rate von 2.44 Hz abgefahren. Die Auflösung betrug dabei 512 Punkte und Linien. Die Auswertung der Rauigkeit aus den topographischen Bildern erfolgte mit der Software Gwyddion 2.30. Dazu wurden die Datenpunkte durch Subtraktion der Mittelwertebene nivelliert und das Minimum in der Höhenskala auf null gesetzt. Die Rauigkeit der Probe wurde über 7 Messbereiche 1.26 x 5 µm² bestimmt (siehe Abbildung 3.5-1) und gemittelt.

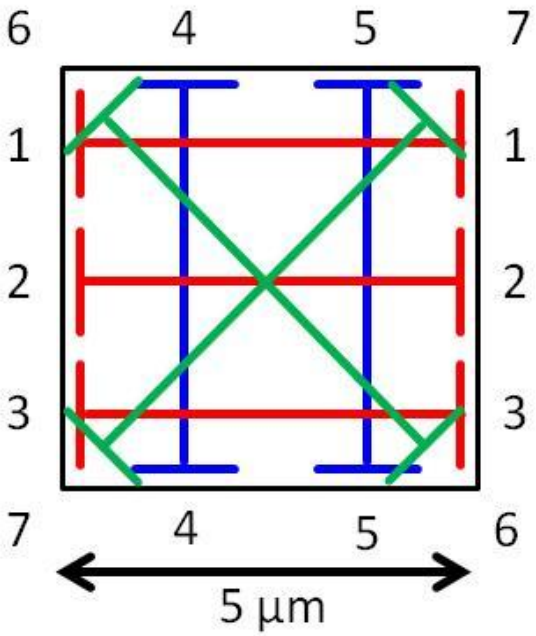

Abbildung 3.5-1: Messbereiche für die Rauigkeitsbestimmung der AFM –Proben

3.5.5 Optische Emissionsspektrometrie mit induziert gekoppeltem Plasma – (ICP-OES)

Für die ICP-OES (Fa. Varian 715-ES) wurden die Metallpartikel einer genauen Menge der Katalysatorprobe vollständig in 2 ml konzentrierter Salpetersäure (konz. HNO_3), 2 ml konzentrierter Schwefelsäure (konz. H_2SO_4) und 6 ml konzentrierter Salzsäure (konz. HCl) in einer Mikrowelle der Fa. CEM aufgeschlossen. Die Lösung wurde vorsichtig filtriert und mit einer bekannten Menge Wasser stark verdünnt. Die Bestimmung des Metallgehalts der Probe erfolgte über die Bestimmung einer Kalibriergeraden, die aus den Messergebnissen von drei Standardlösungen aufgetragen wurde. Die Standardlösungen wurden in dem gewünschten Konzentrationsbereich verdünnt.

4 Ergebnisse und Diskussion

In dem folgenden Kapitel werden die gewonnenen Ergebnisse der einzelnen Teilprojekte präsentiert und interpretiert. Die genauen Parameter der elektrochemischen Messungen werden in den einzelnen Kapiteln kurz zusammengefasst.

4.1 Die elektrochemische CO_2-Reduktion an polykristallinen Kupferblechen

Die Untersuchung der elektrochemischen CO_2-Reduktion an poliertem polykristallinem Kupfer wurde in der Messzelle 1 (siehe Kapitel 3.2.1) durchgeführt. Als Elektrolyt wurde stets eine frische 0.1 M $KHCO_3$ Lösung, die während der elektrochemischen Messung mit CO_2 begast wurde, verwendet. Dabei sinkt der pH-Wert der Lösung auf Grund der Gleichgewichtsreaktion Gl. 4.1-1 von
pH = 8.6 auf pH = 6.8.

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \qquad \textbf{Gl. 4.1-1}$$

Gleichung 4.1-2 gibt eine Beziehung zwischen dem pH- Wert, der Hydrogencarbonatkonzentration $c\left[HCO_3^-\right]$ und des CO_2-Partialdrucks $p(CO_2)$ wieder. Dabei ist h die Henry-Konstante und pK_{al} die Gleichgewichtskonstante bei 25 °C.

$$pH = pK_{al} - \log h + \log\left[HCO_3^-\right] - \log\left(pCO_2\right)$$
$$pH = 7.82 + \log\left[HCO_3^-\right] - \log\left(pCO_2\right) \qquad \textbf{Gl. 4.1-2}$$

mit $pK_{al} = 6.35$
$h = 3.38 \cdot 10^{-2}\, mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$

Die Kupferelektrode (A = 1 cm²) wurde bei einem Potential von E = 0.45 V gegen RHE in die Lösung getaucht und somit gewährleistet, dass sich die Kupferoberfläche vor dem Messprotokoll nicht verändert oder auflöst. Das Messprotokoll startet mit einem LSV ab E = 0.75 V mit einer scan rate von 5 mV/s. Bei dem jeweiligen Endpotential des LSV's wurde anschließend 10 Minuten chronoamperometrisch gemessen und eine Gasprobe entnommen. Als Hauptprodukte wurden H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 mit dem Massenspektrometer und dem Gaschromatographen analysiert.

Aus den gemessenen Konzentrationen der einzelnen Gase wurde die Faraday Selektivität (FS) nach Gl.4.1-3 berechnet. Dabei wurden die gemessenen Absolutvolumenkonzentrationen (V_{abs}.%) der Gasprodukte mit der jeweiligen Anzahl benötigter Elektronen zur Reduktion gewichtet (siehe Abbildung 4.1-1). Es wird angenommen, dass während der Reduktion nur H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 entstehen und die Stromausbeute 100 % beträgt. Die FS gibt nur eine Verteilung der theoretisch geflossenen Elektronen für die jeweiligen Reduktionsprodukte wieder und ist keine absolute Stromeffizienz, da weder der CO_2 Volumenstrom noch die Gesamtmenge geflossener Ladung berücksichtigt wird. Eine genaue Herleitung wird in den Gleichungen A 1 bis A 6 (siehe Anhang A.2) erläutert.

$$FS_{(H_2)} = \frac{Vol._{abs(H_2)}}{Vol._{abs(H_2)} + Vol._{abs(CO)} + 4 \cdot Vol._{abs(CH_4)} + 6 \cdot Vol._{abs(C_2H_4)}}$$

$$FS_{(CO)} = \frac{Vol._{abs(CO)}}{Vol._{abs(H_2)} + Vol._{abs(CO)} + 4 \cdot Vol._{abs(CH_4)} + 6 \cdot Vol._{abs(C_2H_4)}}$$

$$FS_{(CH_4)} = \frac{4 \cdot Vol._{abs(CH_4)}}{Vol._{abs(H_2)} + Vol._{abs(CO)} + 4 \cdot Vol._{abs(CH_4)} + 6 \cdot Vol._{abs(C_2H_4)}}$$

$$FS_{(C_2H_4)} = \frac{6 \cdot Vol._{abs(C_2H_4)}}{Vol._{abs(H_2)} + Vol._{abs(CO)} + 4 \cdot Vol._{abs(CH_4)} + 6 \cdot Vol._{abs(C_2H_4)}}$$

Gl. 4.1-3

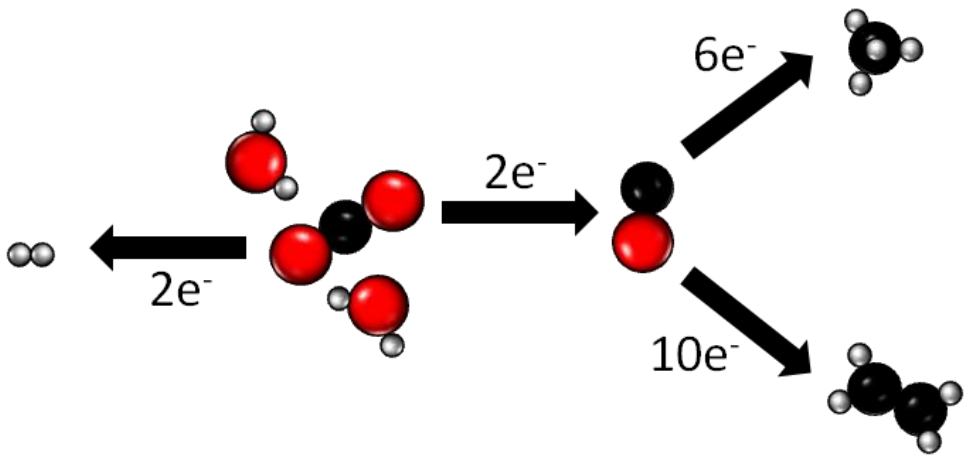

Abbildung 4.1-1: Schematischer Reaktionsverlauf der CO_2-Reduktion mit der jeweiligen Anzahl benötigter Elektronen für die Reduktionsschritte. Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot) und Kohlenstoff (schwarz).

4.1.1 Bestimmung der onset-Potentiale und der Einfluss des Reduktionspotentials auf die Produktverteilung

Die Bestimmung des onset-Potentials der Gasprodukte H_2, CH_4 und C_2H_4 erfolgte aus den in situ DEMS Messungen mit einem Kupferblech mit einer geometrischen Fläche von A_{geo} = 6 cm². Dazu wurde, wie in Abbildung 4.1-3 gezeigt, der zeitliche Potentialverlauf mit dem Verlauf der Ionenströme der Massenfragmente übereinandergelegt und das onset-Potential der drei Gase abgelesen. Insgesamt wurden 18 Messungen zwischen den Endpotentialen E = -1.02 V und E = -0.6 V durchgeführt und die Diagramme wie in Abbildung 4.1-2 ausgewertet. Das onset-Potential für CO konnte auf diese Weise nicht bestimmt werden. Die GC- Messungen gaben dabei Aufschluss, ab welchem Potential kein CO mehr entstanden ist. Die mittleren onset-Potentiale für H_2, CH_4 und C_2H_4 und CO sind in Abbildung 4.1-3 mit ihren Standardabweichungen (siehe Gl. A 11 und Gl. A 12 im Anhang A.2) aufgetragen.

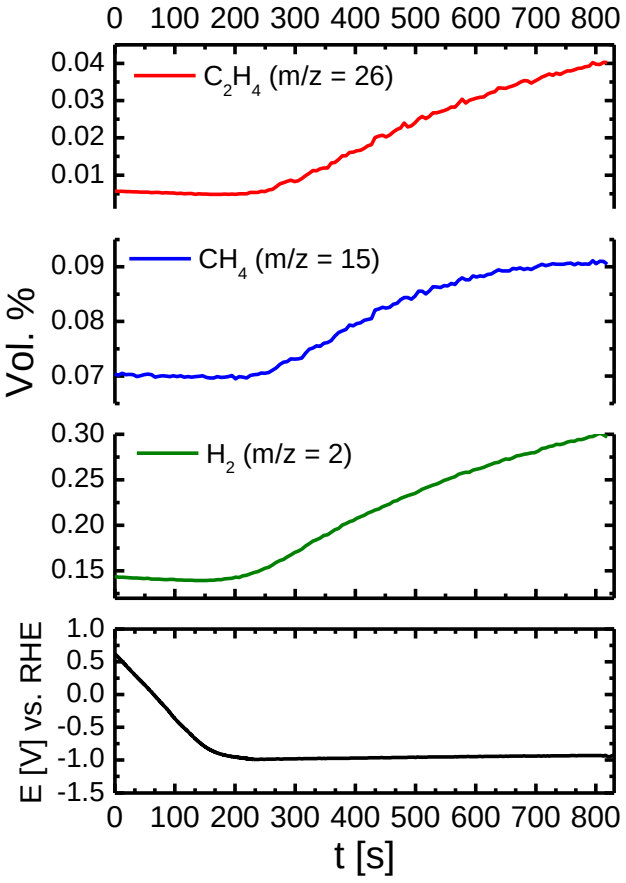

Abbildung 4.1-2: Bestimmung der onset-Potentiale von H_2, CH_4 und C_2H_4 aus in situ DEMS.

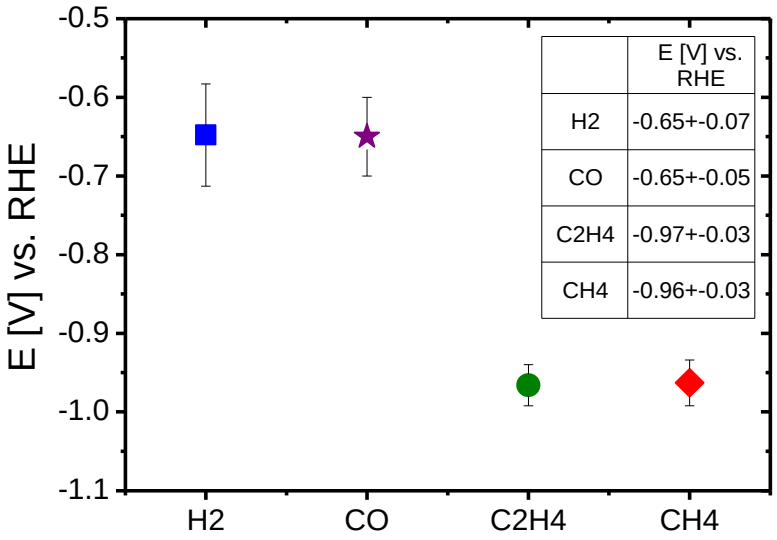

Abbildung 4.1-3: Die onset-Potentiale für H_2, CO, C_2H_4 und CH_4 für die CO_2-Reduktion in 0.1 M $KHCO_3$ an polykristallinem Kupfer bei T = 20 °C.

Aufgrund der großen Kupferoberfläche (6 cm²) flossen Ströme I > -30 mA. Die gemessenen Impedanzen lagen über 10 Ohm, so dass keine Autokorrektur des Potentials während der Messung möglich war und das Potential der Arbeitselektrode nachträglich korrigiert werden musste. Die verwendete Elektrodenfläche war nötig, da sonst die Konzentration der Reduktionsprodukte Methan und Ethylen zu gering gewesen wäre, um eine Veränderung mittels DEMS zu verfolgen. Für die weiteren Untersuchungen wurde die Fläche auf A_{geo} = 1 cm² reduziert, um Ströme unterhalb von I = -30 mA für die Autokorrektur des Potentials an der Arbeitselektrode zu erhalten (siehe Kapitel 3.3.1).

In Abbildung 4.1-4 sind die LSV‘s der CO_2 Reduktion an polykristallinen Kupferblechen mit verschiedenen Endpotentialen aufgetragen. Es ist ein reproduzierbarer Verlauf der einzelnen Messungen zu erkennen und ein deutlicher Anstieg der Stromdichte J [A/cm²] bei größerem Endpotential (siehe Tabelle 4.1-1). Zwischen 0.75 V und 0.55 V ist ein anodischer Strom zu erkennen, der mit der Auflösung von Kupfer zu erklären ist (E_0 = 0.74 V vs. RHE). Zwischen 0.55 V und -0.25 V bleibt der Strom annähernd konstant (kapazitiver Bereich). Ab E = -0.25 bis E = -0.65 V steigt der Strom leicht an (0 mA bis -1 mA). Bis -1 V steigt der Strom dann deutlich an (-1 mA bis -9 mA) was mit der Bildung von H_2 zusammenhängt. Den größten Anstieg besitzt der Strom zwischen -1 V und -1,1 V (-9 mA bis -19 mA). In diesem Bereich ist auch deutlich die Reduktion von CO_2 zu CH_4 und C_2H_4 zu erkennen (siehe Abbildung 4.1-6). Da während der gesamten Messung mit 30 ml/min

CO_2 der Elektrolyt begast und die Elektrode umspült wird, ist bis zu E = -1.1 V kein Massentransport limitierender Bereich im LSV zu erkennen.

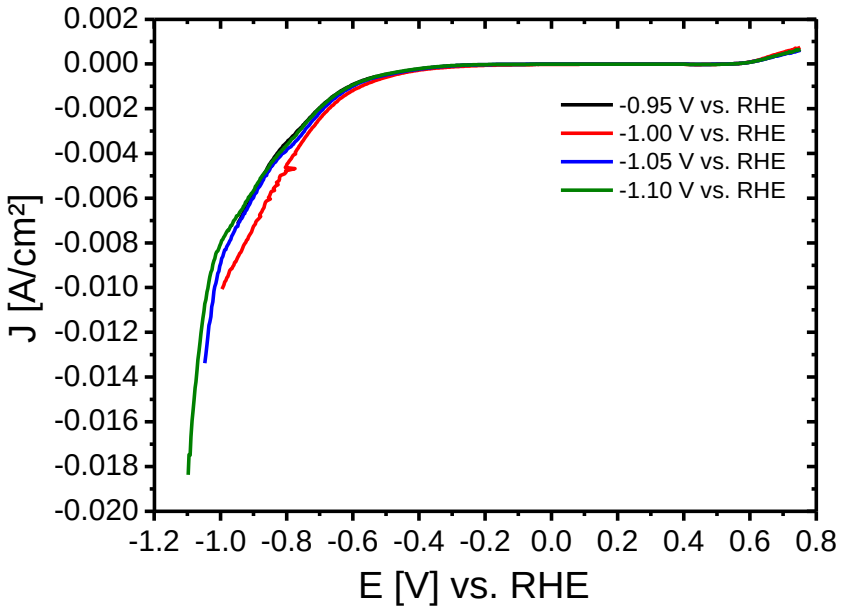

Abbildung 4.1-4: Linear Sweep Voltammetrie (LSV) mit 5 mV/s an polykristallinem Cu mit verschiedenen Endpotentialen in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei RT. Die Kupferelektrode wurde unter Potentialkontrolle bei E = 0.45 V eingetaucht.

Tabelle 4.1-1: Zusammenfassung der Stomdichten im LSV bei steigendem Reduktionspotential der CO_2-Reduktion in 0.1 M $KHCO_3$ an polykristallinem Cu bei RT.

E [V] vs. RHE	J [mA/cm²]
-0.95	-6.5
-1.0	-10
-1.05	-13
-1.1	-19

Die anschließenden chronoamperometrischen Messungen sind in Abbildung 4.1-5 aufgetragen. Dabei ist bei allen Potentialen eine Abnahme des Stroms über die Zeit zu erkennen, was auf eine eventuelle Deaktivierung der Kupferoberfläche durch Fremdionen hindeutet [16]. Zu höheren Potentialen verstärkt sich dieser Effekt.

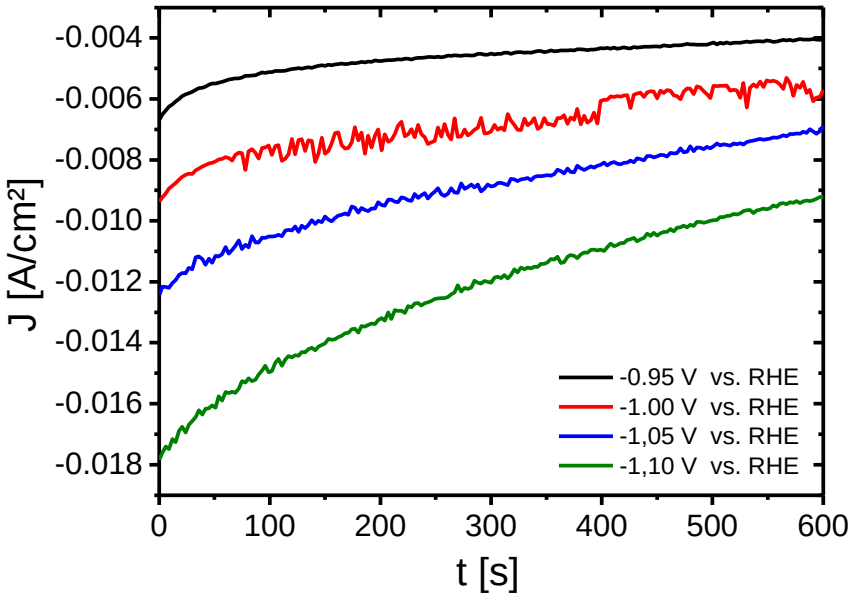

Abbildung 4.1-5: Chronoamperometrie (AMP) an polykristallinem Cu bei verschiedenen Reduktionspotentialen in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei RT.

Nach der Chronoamperometrie wurde eine Gasprobe mittels GC analysiert und die absoluten Volumenkonzentrationen für H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 mit den jeweiligen Standardabweichungen in Abbildung 4.1-6 aufgetragen. Hierin ist eine deutliche Zunahme der Produkte Methan und Ethylen mit steigendem Potential zu erkennen. Wie zu erwarten, wurde bei einem Potential E = -0.95 V im Rahmen der Messgenauigkeit der GC kein Methan oder Ethylen gebildet (vergleiche Abbildung 4.1-3). Auch die Volumenkonzentrationen für H_2 und CO steigen mit dem Potential tendenziell an.

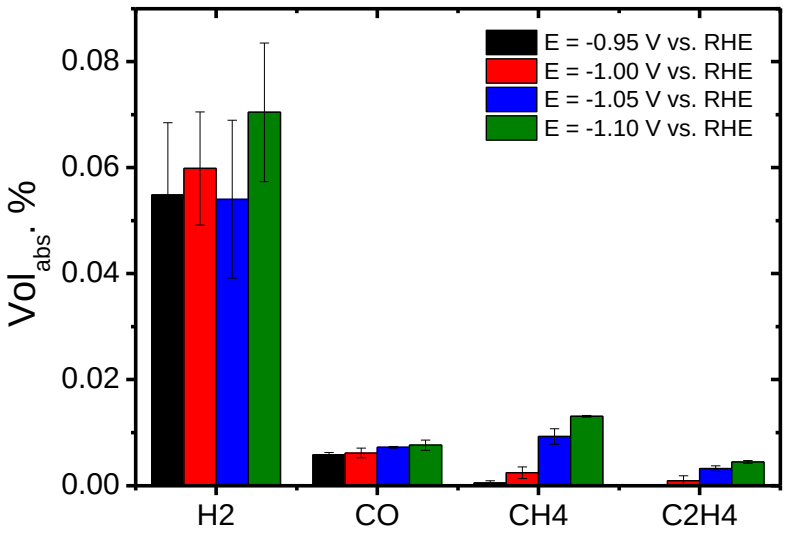

Abbildung 4.1-6: Absolute Volumenkonzentration Vol_{abs}.% von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ in Abhängigkeit des Reduktionspotentials bei RT.

Um eine bessere Aussage über die Produktverteilung machen zu können, wurde die Faraday Selektivität für die vier Produktgase berechnet (siehe Gl.4.1-3) und in Abbildung 4.1-7 aufgetragen. Die Fehlerberechnung erfolgte aus dem totalen Differenzial von Gl.4.1-3 (siehe A.2 im Anhang Gl. A 7 – A 10). Die Faraday Selektivität zeigt einen drastischen Abfall für H_2 von ca. 50% (FS = 83 % auf 45 %) mit steigenden Potential von E = -0.95 V auf E = -1.1 V bei gleichzeitigem Anstieg der Kohlenwasserstoffe CH_4 (FS = 5 % auf 33 %) und C_2H_4 (FS = 1 % auf 17 %). Damit fließen prozentual mehr Elektronen in den CO_2 Reduktionsprozess als in die Wasserstoffbildung. Die Abnahme der FS für CO (FS = 11 % auf 5 %) lässt sich mit Hilfe des Reaktionsmechanismus erklären, in dem CO das adsorbierte Intermediat für die Bildung von Kohlenwasserstoffen während der elektrochemischen Reduktion von CO_2 an Kupfer ist [6, 10, 15, 17, 27].

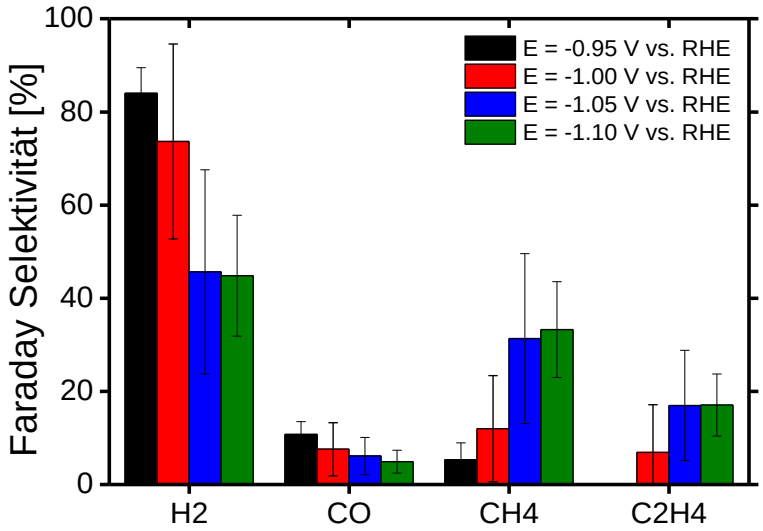

Abbildung 4.1-7: Faraday Selektivität (FS) von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ in Abhängigkeit des Reduktionspotentials bei RT.

In Abbildung 4.1-8 sind die Verhältnisse der absoluten Volumenkonzentrationen von C_2H_4/CH_4, C_2H_4/CO und CH_4/CO in Abhängigkeit des Potentials aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass ab E = -1.0 V das Verhältnis von C_2H_4/CH_4 mit steigendem Potential annähernd konstant bleibt und somit keine Änderung der Produktselektivität zwischen Methan und Ethylen durch Erhöhung des Reduktionspotentials erzielt werden kann. Jedoch zeigen die Verhältnisse von C_2H_4/CO und CH_4/CO noch einmal deutlich, dass mit steigendem Potential die Produktselektivität zu Gunsten der Kohlenwasserstoffe verschoben wird.

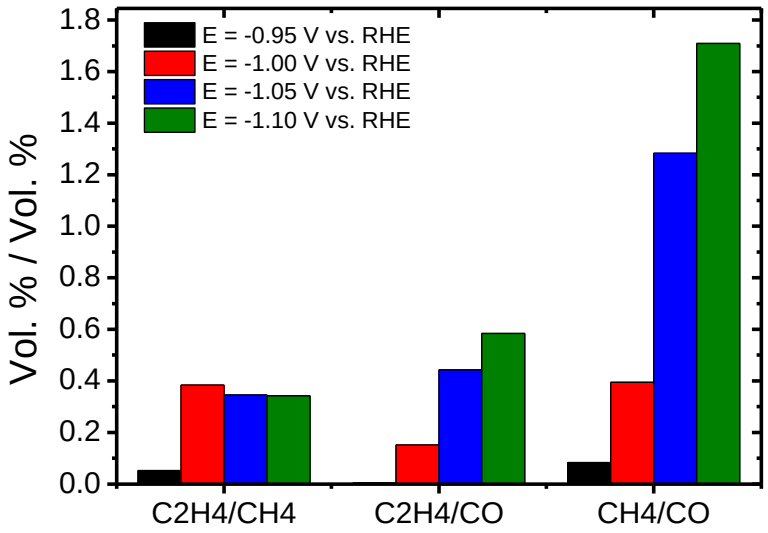

Abbildung 4.1-8: Verhältnisse der Volumenkonzentrationen von C_2H_4/CH_4, C_2H_4/CO und CH_4/CO an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ in Abhängigkeit des Reduktionspotentials bei RT.

In Abbildung 4.1-9 wurden für die verschieden Reduktionsprodukte eine Tafelauftragung durchgeführt. Dazu wurden aus den LSV-Messungen jeweils am Endpotential die resultierenden Ströme mit der berechneten Faraday Selektivität des jeweiligen Produkts bei dem entsprechenden Potential korrigiert [13, 84]. Aus den Anstiegen der gefitteten Geraden wurde der Tafelanstieg *b* abgelesen. Es ist zu erkennen, dass für H_2 und CO kein realistischer Tafelanstieg resultiert, was damit zusammenhängt, dass beide Reduktionsreaktionen in diesem Potentialbereich bereits im Stofftransport limitierendem Bereich liegen und somit die Tafelauftragung keine Gültigkeit mehr besitzt. Für die Bildung von Methan und Ethylen kommen Tafelanstiege von b = -120 mV/dec und b = -160 mV/dec heraus. Für einen 1-Elektronenprozess (n = 1) und einem angenommenen Durchtrittsfaktor α = 0.5 erhält man nach Gl. 4.1-4 einen Anstieg von m = -118 mV/dec. Dieser Wert stimmt in guter Näherung mit den beiden ermittelten Werten überein und korreliert mit den vorgeschlagenen Mechanismen [10, 27, 28] in denen die Protonierung eines adsorbierten CO-Moleküls der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Es handelt sich dabei um einen 1-Elektronenprozess.

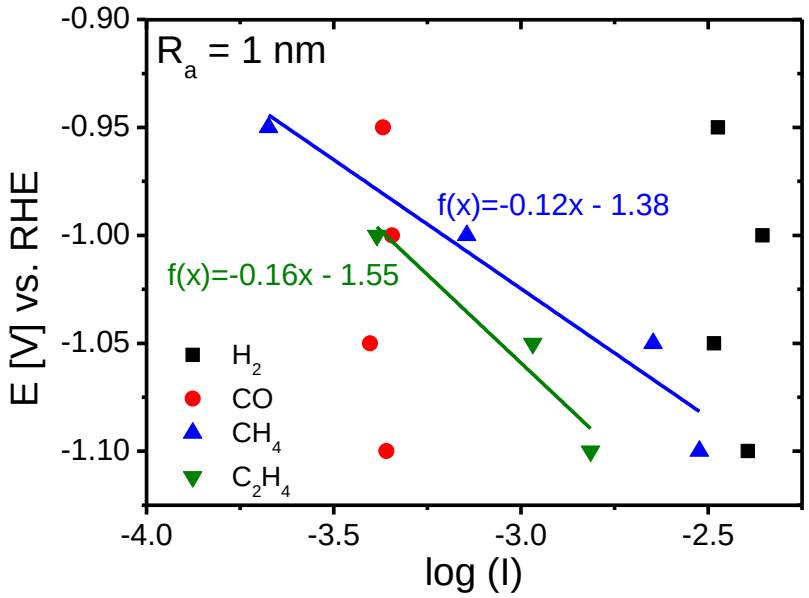

Abbildung 4.1-9: Tafelauftragung der einzelnen Reduktionsprodukte während der CO_2 Reduktion in 0.1 M $KHCO_3$ bei RT und einer arithmetischen Rauigkeit von R_a = 1nm.

$$b = \frac{n \cdot (1-\alpha) \cdot F}{2.3 \cdot R \cdot T}$$ **Gl. 4.1-4**

Auf Grund der Potential- und Temperaturabhängigkeit der Aktivität und Selektivität während der CO_2-Reduktion an Kupfer in 0.1 M $KHCO_3$ (siehe Kapitel 4.1.4) ist ein Vergleich mit anderen Veröffentlichungen schwierig. Da in dieser Arbeit keine Stromeffizienz berechnet wurde, können die Vergleiche nur qualitativ erfolgen. Dazu wurden in Abbildung 4.1-10 die Stromeffizienzen verschiedener Veröffentlichungen für H_2, CO, CH_4, C_2H_4 und $HCOO^-$ mit ähnlichen Versuchsparametern für die CO_2 Reduktion zusammengefasst und mit der in dieser Arbeit ermittelten Faraday Selektivität verglichen. Es zeigt sich, dass bei einem Potential negativer E = -1.4 V vs. RHE Ameisensäure mit berücksichtigt werden muss. Da dieses Reduktionsprodukt in der vorgelegten Arbeit und in der Arbeit von Tang et al. fehlen, dürfen auch diese absoluten Werte nicht direkt mit einander verglichen werden. Die Trends für CH_4 und C_2H_4 zeigen, dass für sinkende Potentiale die Bildung von Methan tendenziell sinkt und die Bildung von Ethylen bevorzugt wird. Dieser Trend steht in gutem Einklang mit den gezeigten Daten in Abbildung 4.1-7. Weiterhin ist zu vermuten, dass ab einem Reduktionspotential negativer E = -1.4 V die Wasserstoffbildung wieder stark zunimmt.

Spätere Ergebnisse sollen zum besseren Vergleich daher stets mit dem polykristallinen Kupfer bei gleichen Bedingungen diskutiert werden.

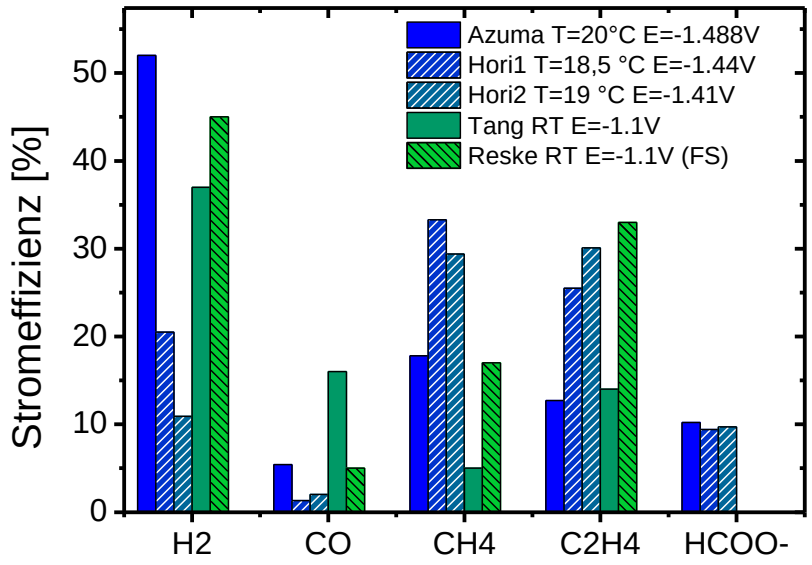

Abbildung 4.1-10: Vergleich der Stromeffizienzen für H_2, CO, CH_4, C_2H_4 und $HCOO^-$ der CO_2 Reduktion in 0.1 $KHCO_3$ bei gegebener Temperatur und Potential E [V] vs. RHE [5, 8, 11].

4.1.2 Untersuchung des Rauigkeitseffekts der Kupferkathode auf die Aktivität und Selektivität der CO_2 Reduktion

Im folgenden Kapitel soll auf den Effekt der Rauigkeit der Kupferoberfläche eingegangen werden. Dazu wurden die Kupferbleche vor dem LSV für t = 300 s bei E_R = 0.45, 0.75, 0.8 und 0.85 V in demselben Elektrolyten vorbehandelt. Das Standardpotential der Kupferauflösung für die Reaktionsgleichung Gl.4.1-5 liegt bei E^0 = 0.34 V vs. NHE. Dies entspricht bei einem pH = 7 einem Potential von E^0 = 0.76 V vs. RHE.

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^- \text{ mit } E^0 = 0.34V \qquad \textbf{Gl. 4.1-5}$$

Die Rauigkeiten R_a (arithmetisches Mittel) und R_q (quadratisches Mittel) der Oberfläche wurden anschließend mit AFM gemessen und sind in Tabelle 4.1-2 zusammengefasst (siehe Abbildung A 2). Dabei steigt die Rauigkeit mit steigendem anodischen Vorbehandlungspotential an. Die genaue Oberflächenvergrößerung wurde nicht bestimmt, so dass der gemessene Strom auf die geometrische Elektrodenfläche normiert wurde.

Tabelle 4.1-2: Zusammenfassung der Rauigkeit R_a und R_q der Kupferoberfläche in Abhängigkeit des Vorbehandlungspotentials E_R

Vorbehandlungspotential E_R [V] vs. RHE	R_a [nm]	R_q [nm]
0.45	1.08 ± 0.74	1.43 ± 0.98
0.75	1.66 ± 0.40	2.20 ± 0.56
0.80	2.00 ± 0.35	2.62 ± 0.52
0.85	2.64 ± 0.85	3.40 ± 1.13

Die Abbildung 4.1-11 zeigt den Verlauf der resultierenden LSV's bis E = -1.1 V. Es ist zu erkennen, dass die Kurven nahezu deckungsgleich sind. Je rauer die Oberfläche desto größer ist der Strom im Endpotential, was auf eine Oberflächenvergrößerung hindeutet.

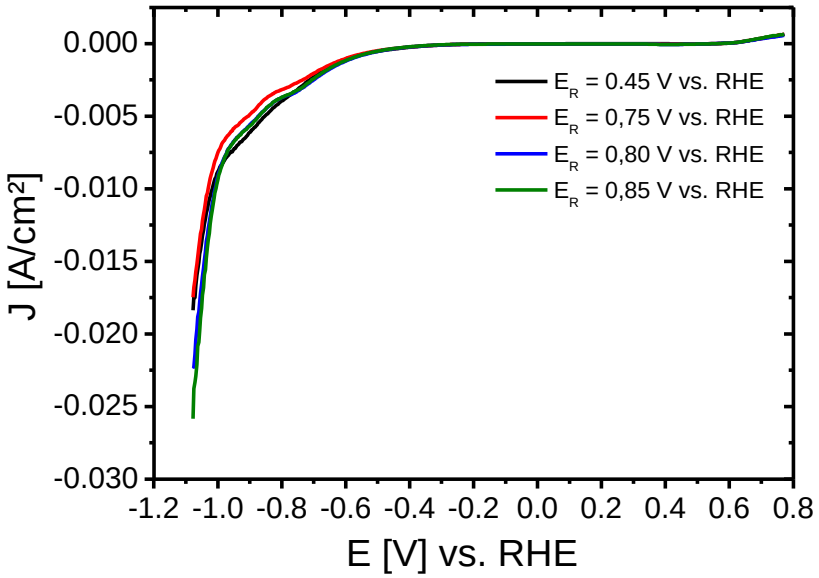

Abbildung 4.1-11: Linear Sweep Voltammetrie (LSV) mit 5 mV/s an polykristallinem Cu mit verschiedenen Vorbehandlungspotentialen E_R für t = 300 s in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei RT. Die Kupferelektrode wurde unter Potentialkontrolle bei E = 0.45 V eingetaucht.

Die folgenden chronoamperometrischen Messungen bei E = -1.1 V sind in Abbildung 4.1-12 aufgetragen. Hier ist sehr deutlich die Zunahme des Stroms mit höheren Rauigkeitswerten zu erkennen. Im Vergleich zu der glatten Oberfläche (E_R = 0.45 V) erreichen die aufgerauten Oberflächen nach t = 200 s einen konstanten Strom, was eine deutliche Verbesserung im Bereich der katalytischen Stabilität darstellt. Weiterhin liegt die Stromabnahme für die aufgerauten Oberflächen zwischen 25 und 15 %, wogegen der Strom auf der glatten Oberfläche um 50 % abnimmt.

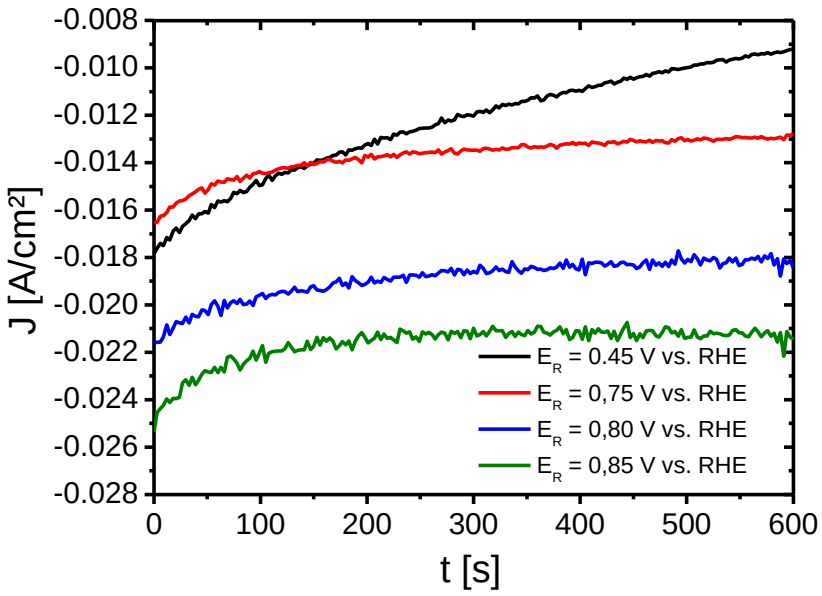

Abbildung 4.1-12: Chronoamperometrie (AMP) an polykristallinen Cu mit verschiedenen Vorbehandlungspotentialen E_R in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.1 V und RT.

Die absoluten Volumenkonzentrationen für H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 in Abhängigkeit der arithmetischen Rauigkeit R‘ sind in Abbildung 4.1-13 aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass die Konzentration für H_2 und CO im Vergleich zur glatten Oberfläche annähernd konstant bleibt, jedoch die Konzentration der Kohlenwasserstoffe CH_4 und C_2H_4 mit steigender Rauigkeit markant ansteigt. Auf Grund der angenommenen Oberflächenvergrößerung durch die Aufrauhung wäre ein gleichmäßiger Anstieg aller Konzentrationen zu erwarten gewesen. Da jedoch nur die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe angestiegen sind, kann davon ausgegangen werden, dass durch die Aufrauhung der Oberfläche vermehrt aktive Zentren für die CO_2 Reduktion an Kanten und Ecken gebildet wurden [11, 12, 25], die den Effekt der Oberflächenvergrößerung übertreffen. Die deutliche Abnahme der Faraday Selektivität von H_2 (siehe Abbildung 4.1-14) von 45 % auf 23 % bei gleichzeitigem Anstieg der FS von CH_4 (32 % auf 41 %) und C_2H_4 (18 % auf 30 %) zeigt, dass durch die Aufrauhung der Oberfläche die Elektronen selektiver für die Bildung der Kohlenwasserstoffe genutzt werden als zur Bildung von H_2. Dabei bleibt das Verhältnis zwischen C_2H_4/CH_4 = 0.3 auf 0.5 mit steigender Tendenz konstant (siehe Abbildung 4.1-15), jedoch zeigt die Zunahme der Verhältnisse von C_2H_4/CO (0.6 auf 2.0) und CH_4/CO (1.7 auf 4.0) bei gleichbleibender CO-Volumenkonzentration eine enorme Umsatzsteigerung der Kohlenwasserstoffe.

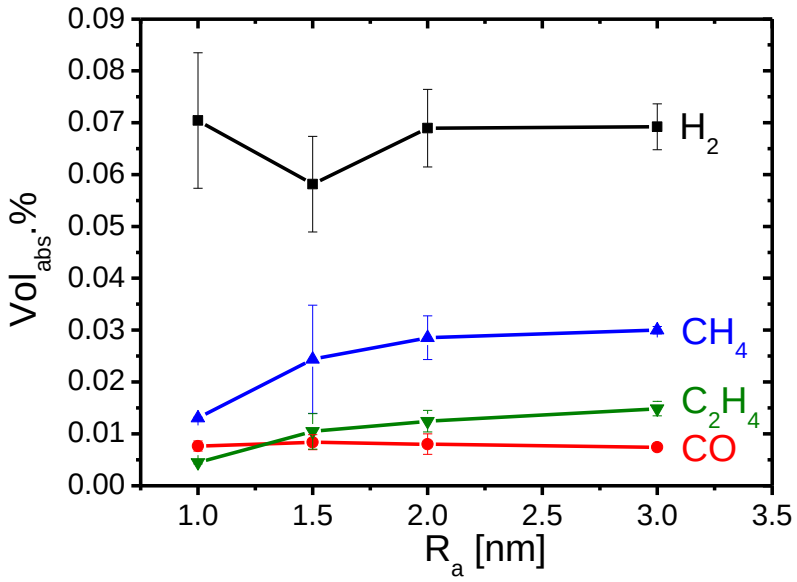

Abbildung 4.1-13: Die absolute Volumenkonzentration Vol_{abs}.% von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 an polykristallinem Cu in Abhängigkeit von der ermittelten arithmetischen Rauigkeit R_a der Kupferoberfläche in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.1 V und 25 °C.

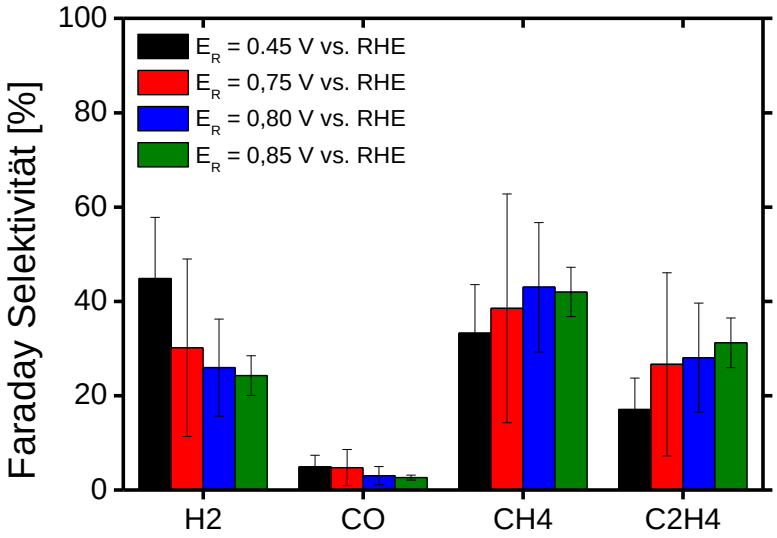

Abbildung 4.1-14: Faraday Selektivität (FS) von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 an polykristallinem Cu mit verschiedenen Vorbehandlungspotentialen E_R für t = 300 s in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.1 V und 25 °C.

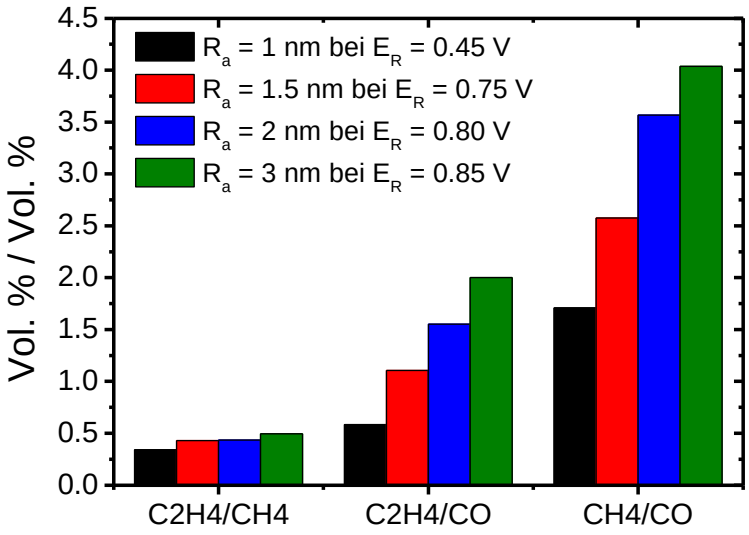

Abbildung 4.1-15: Verhältnisse der Volumenkonzentrationen von C_2H_4/CH_4, C_2H_4/CO und CH_4/CO an polykristallinem Cu mit verschiedenen Vorbehandlungspotentialen E_R für t = 300 s in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.1 V und 25 °C.

Wie in Kapitel 4.1.1 wurde ebenfalls eine Tafelauftragung für eine arithmetische Rauigkeit von R_a = 3 nm durchgeführt. Der Vergleich mit Abbildung 4.1-9 zeigt, dass die Tafelanstiege für Methan und Ethylen mit m = -120 mV/dec bzw. m = -150 mV/dec annähernd gleich groß geblieben sind und immer noch auf einen 1-Elektronenprozess hindeuten. Damit konnte gezeigt werden, dass eine Aufrauung der Oberfläche keinen Einfluss auf den Mechanismus der CO_2 Reduktion besitzt.

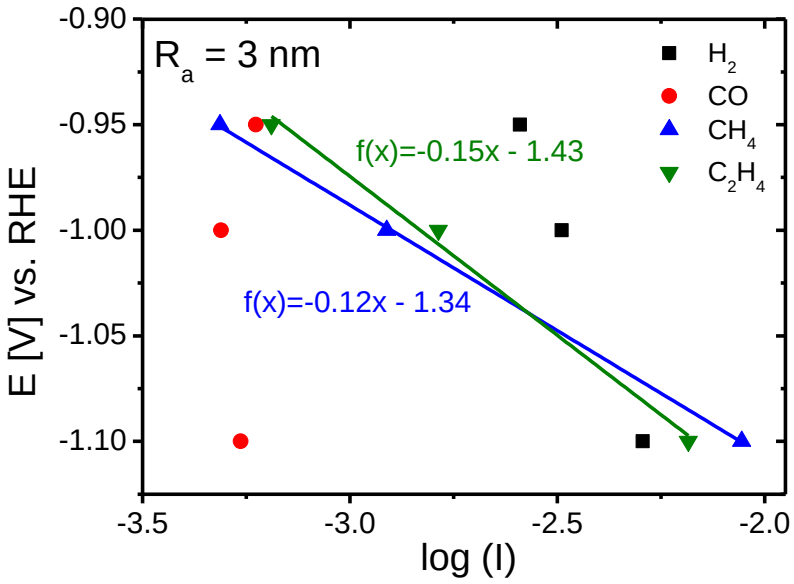

Abbildung 4.1-16: Tafelauftragung der einzelnen Reduktionsprodukte während der CO_2 Reduktion in 0.1 M $KHCO_3$ bei RT und einer arithmetischen Rauigkeit von R_a = 3nm.

4.1.3 Untersuchung des Halogenideffekts auf die Aktivität und Selektivität der CO_2 Reduktion

In diesem Kapitel wird der Effekt von Halogeniden auf die CO_2 Reduktion untersucht. Dazu wurde der 0.1 M $KHCO_3$ Elektrolyt mit KCl, KBr und KI in den Konzentrationen 0.001, 0.01 und 0.1 mol/l versetzt. Es ist bekannt, dass sich das Standardpotential der Kupferauflösung durch Zugabe von Halogeniden stark in kathodischer Richtung verschiebt (siehe Tabelle 4.1-3). Die Standardpotentiale der einzelnen Reaktionen lassen sich mit Hilfe der Nernst-Gleichung (siehe Kapitel 2.2.3) aus dem Standardpotential der Cu(I)-Reduktion E_0 = 0.52 V vs. NHE und dem Löslichkeitsprodukt K_L der Kupferhalogenidsalze (CuX) [85] berechnen (siehe Gl. 4.1-6)

$$E = E_0 + 2.303 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log\left(K_L\right) - 2.303 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log\left(a_{X^-}\right) \qquad \textbf{Gl. 4.1-6}$$

Tabelle 4.1-3: Zusammenfassung der Löslichkeitsprodukte und der Standardpotentiale für Cu(I)-Halogenide bei a_X = 1 mol/l.

	K_L(CuX) [M]	E^0 [V] vs. NHE pH = 0	E [V] vs. NHE pH = 6.8
$Cu \rightleftarrows Cu^+ + e^-$		0.52	0.92
$CuCl + e^- \rightleftarrows Cu + Cl^-$	1.72 x 10^{-7}	0.12	0.52
$CuBr + e^- \rightleftarrows Cu + Br^-$	6.27 x 10^{-9}	0.03	0.43
$CuI + e^- \rightleftarrows Cu + I^-$	1.27 x 10^{-12}	-0.18	0.22

Um nicht in den Bereich der Kupferauflösung zu rutschen, wurde die Kupferelektrode bei E = 0.3 V vs. RHE eingetaucht. Die LSV‘s und chronoamperometrischen Messungen für die drei Halogenide mit den drei verschiedenen Konzentrationen sind in Abbildung 4.1-17 aufgetragen.

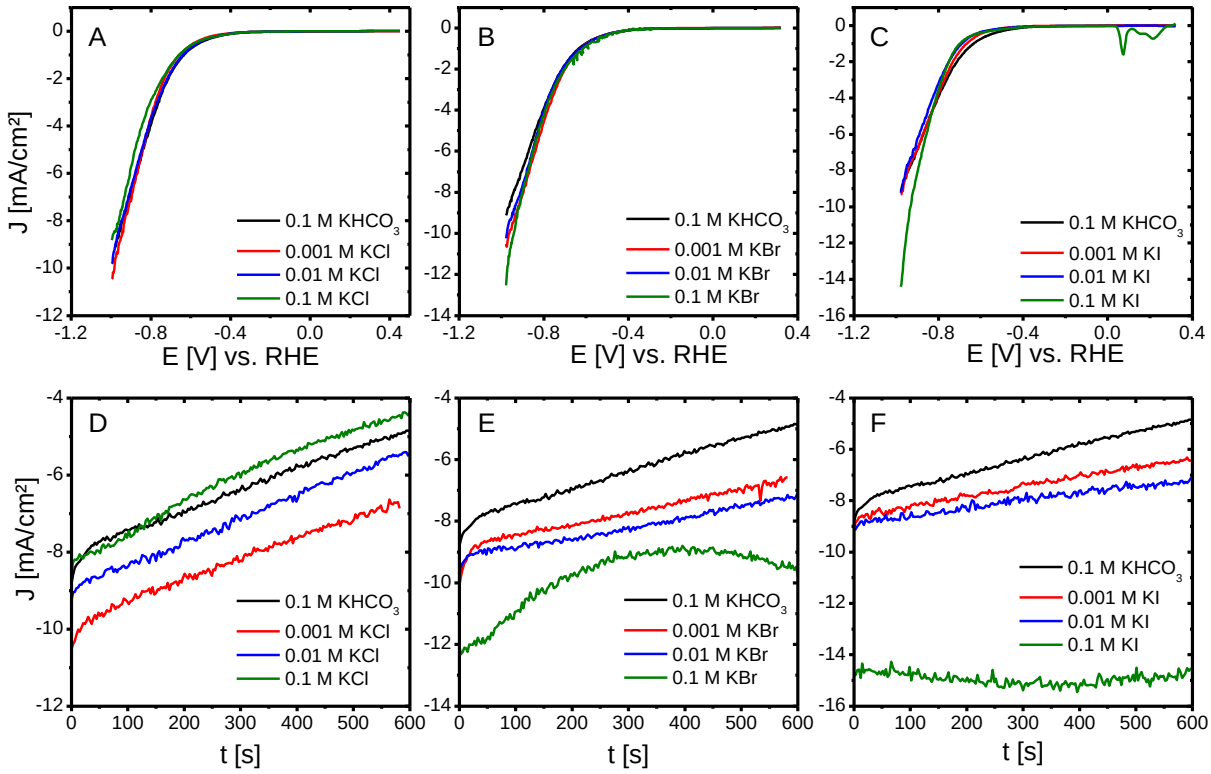

Abbildung 4.1-17: Linear Sweep Voltammetrie (LSV) von E = 0.3 V bis E = -1.0 V mit 5 mV/s (A – C) und die folgenden Chronoamperometrien (AMP) bei E = -1.0 V für t = 600 s (D – F) an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ versetzt mit 0.1 M, 0.01 M und 0.001 M KCl (A + D), KBr (B + E) und KI (C + F) bei RT. Die Kupferelektrode wurde unter Potentialkontrolle bei E = 0.3 V eingetaucht.

Aus der Abbildung 4.1-17 A und D ist zu erkennen, dass mit steigender KCl Konzentration die Stromdichte bei E = -1.0 V vs. RHE abnimmt. Im Vergleich zu dem Halogenid freien Elektrolyten zeigt sich bei 0.001 M und 0.01 M KCl eine Stromerhöhung wogegen bei 0.1 M KCl sogar ein geringerer Strom als im Halogenid freien Elektrolyten erreicht wird. Aus den onset-Potentialen bei J = -1 und -0.5 mA/cm² ist kein eindeutiger Trend ersichtlich. Es scheint durch die Zugabe von Chlorid die CO_2 Reduktion inhibiert zu werden. Die chronoamperometrischen Daten zeigen für alle drei KCl Konzentrationen wie im Halogenid freien Elektrolyten einen ähnlichen Abfall des Stroms über die Zeit. Der Stromverlust beträgt in allen Fällen ca. ΔJ = 4 mA/cm². Die Tabelle 4.1-4 gibt einen Überblick der abgelesenen Stromdichten und Potentiale aus dem LSV und der AMP in Abhängigkeit der Chloridkonzentration. Aus den GC-Messungen ist ein abfallender Trend der Volumenkonzentration von H_2 ($Vol_{abs}.\%(H_2)$ = 0.058 % auf 0.041 %) zu erkennen (siehe Abbildung A 3 A im Anhang). Weiterhin ist durch die Zugabe von 0.001 M KCl im Vergleich zum

Standardelektrolyten eine Erhöhung der CH_4 und C_2H_4 Konzentration ($Vol_{abs}.\%(CH_4)$ = 0.003 % auf 0.005 % und $Vol_{abs}.\%(C_2H_4)$ = 0.001 % auf 0.003 %) bei gleichzeitiger Abnahme der CO Konzentration ($Vol_{abs}.\%(CO)$ = 0.006 % auf 0.005 %) zu beobachten. Mit steigender KCl Konzentration nehmen $Vol_{abs}.\%(CH_4)$ und $Vol_{abs}.\%(C_2H_4)$ im Rahmen des Fehlers wieder ab wogegen $Vol_{abs}.\%(CO)$ zunimmt (siehe Tabelle 4.1-5). Dieses Ergebnis steht im guten Einklang mit den elektrochemischen Messungen.

Tabelle 4.1-4: Überblick der chronoamperometrischen Ströme bei E = -1 V für t = 0 s und t =600 s verglichen mit den Strömen der LSV's und die Potentialverschiebung bei den Stromdichten J = -1 mA/cm² und J = -0.5 mA/cm² für KCl, KBr and KI im Vergleich mit 0.1 M $KHCO_3$.

	LSV			AMP	
	J [mA/cm²]	E [V]	E [V]	J [mA/cm²]	
	E = -1 V	J = -1 mA/cm²	J = -0.5 mA/cm²	t = 0 s	t = 600 s
0.1 M $KHCO_3$	-9.1	-0.634	-0.557	-8.8	-4.9
0.001 M KCl	-10.4	-0.657	-0.581	-10.5	-6.8
0.01 M KCl	-9.8	-0.639	-0.565	-9.3	-5.4
0.1 M KCl	-8.8	-0.659	-0.578	-8.5	-4.4
0.001 M KBr	-10.7	-0.625	-0.555	-10.1	-6.6
0.01 M KBr	-10.2	-0.625	-0.551	-9.9	-7.1
0.1 M KBr	-12.4	-0.613	-0.541	-12.2	-9.5
0.00 1M KI	-9.3	-0.666	-0.608	-8.5	-4.4
0.01 M KI	-9.2	-0.691	-0.632	-9.1	-7.2
0.1 M KI	14.4	-0.699	-0.632	-14.7	-14.6

Der elektrochemische Effekt durch Zugabe von KBr ist in Abbildung 4.1-17 B und E aus den LSV und AMP Daten abzulesen. Mit 0.001 M KBr nimmt der Strom im Vergleich zum Halogenid freien Elektrolyten bei E = -1.0 V im LSV zu und sinkt mit 0.1 M KBr wieder leicht ab. Im Gegensatz zur Zugabe von 0.1 M KCl wird mit der Zugabe von 0.1 M KBr ein deutlich größerer Strom als mit den beiden geringeren Konzentrationen und dem Standardelektrolyten gemessen. Weiterhin verschiebt sich mit steigender KBr Konzentration das onset-Potential bei J = -1 und -0.5 mA/cm² im Vergleich zum Standardelektrolyten in anodischer Richtung um ca. ΔE = 10 mV bis 20 mV. Damit scheint sich der katalytische Effekt durch Zugabe von KBr auf die CO_2 Reduktion zu verbessern. Aus den chronoamperometrischen Daten kann man einen

klaren ansteigenden Trend der Stromdichte mit steigender KBr Konzentration erkennen. Wie schon mit der Zugabe von KCl beobachtet wurde, nimmt der Strom über die Zeit ab. Die chronoamperometrischen Verläufe von 0.001 M und 0.01 M KBr sind mit denen des Standardelektrolyten und mit den drei KCl Konzentrationen vergleichbar. Mit 0.1 M KBr ist ein deutlich schnellere Abfall des Stroms zu verzeichnen, der nach t = 350 s ein Minimum durchläuft und dann wieder leicht ansteigt. Eine Zusammenfassung der gemessenen Stromstärken und Potentiale in Abhängigkeit der Bromidkonzentration findet sich in Tabelle 4.1-4. Die Zugabe von 0.001 M KBr zeigt wie KCl eine leichte Abnahme der Volumenkonzentration von H_2 welche 0.01 M KBr noch einmal verstärkt wird (siehe Abbildung A 3 B im Anhang). Mit 0.1 M KBr dagegen nimmt Vol_{abs}. %(H_2) markant zu was mit der erhöhten Stromstärke korreliert (siehe Abbildung 4.1-17 B und E). Mit steigender Bromidkonzentration nimmt die CO Konzentration ab. Dabei steigt die Methankonzentration mit 0.001 M und 0.01 M im Vergleich zum Standardelektrolyten leicht an und nimmt mit 0.1 M KBr drastisch zu (Vol_{abs}.%(CH_4) = 0.003 % auf 0.018 %). Gleichzeitig ist schon mit 0.001 M KBr eine deutliche Abnahme der Ethylenkonzentration (Vol_{abs}.%(C_2H_4) = 0.001 % auf 0.0005 %) zu erkennen, die mit steigender KBr Konzentration vollständig unterdrückt wird. Die gemessenen Volumenkonzentrationen von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 in Abhängigkeit der Bromidkonzentration sind in Tabelle 4.1-5 zusammengefasst.

In Abbildung 4.1-17 C und E wurden die Daten der LSV‘s und AMP Messungen nach Zugabe von KI im Vergleich mit dem Standardelektrolyten aufgetragen. Die Verläufe der LSV’s ähneln sich sehr denen von KBr und KCl wobei mit 0.001 M und 0.01 M KI geringere Ströme gemessen wurden. Durch Zugabe von 0.1 M KI ist jedoch ein massiver Anstieg der Stromdichte zu beobachten. Die beiden auftretenden Peaks bei E = 0.21 und 0.074 V vs. RHE sind auf die Kupferabscheidung zurückzuführen. Eine Veränderung der Kupferoberfläche konnte jedoch nicht beobachtet werden. Mit steigender KI Konzentration wird das onset-Potential im Vergleich zu dem Standardelektrolyten zwischen ΔE = 30 bis 60 mV in kathodischer Richtung verschoben. Wie schon bei den chronoamperometrischen Messungen mit KBr setzt sich der Trend der ansteigenden Stromdichten mit steigender Iodidkonzentration und dem Abfall des Stromes über die Zeit fort. Die deutlich erhöhte Stromdichte für die Zugabe von 0.1 M KI (J = -14.6 mA/cm²) bleibt dagegen über die gesamte Messung annähernd konstant. Der Effekt durch die Steigerung der KI Konzentration auf die

Wasserstoffbildung zeigt einen ähnlichen jedoch ausgeprägteren Trend wie der mit KBr (siehe Abbildung A 3 C). Wie mit KBr wird die CO Bildung zurückgedrängt (Vol_{abs}.%(CO) = 0.006 % auf 0.004 %).Die Methanbildung fällt mit 0.1 M KI ein wenig schwächer aus als mit KBr dafür steigt die Ethylenkonzentration im Vergleich mit dem Standardelektrolyten durch Zugabe von 0.1 M KI um das 9 fache an (siehe Tabelle 4.1-5).

Tabelle 4.1-5: Zusammenfassung der absoluten Volumenkonzentrationen Vol_{abs}.% von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 für 0.001 M, 0.01 M und 0.1 M KCl, KBr und KI im Vergleich mit dem Standardelektrolyten 0.1 M $KHCO_3$.

	Vabs. %(H_2)	Vabs. %(CO)	Vabs. %(CH_4)	Vabs. %(C_2H_4)
0.1M KHCO3	0.058	0.006	0.003	0.001
0.001M KCl	0.054	0.005	0.005	0.003
0.01M KCl	0.058	0.007	0.004	0.002
0.1M KCl	0.041	0.007	0.005	0.002
0.001M KBr	0.053	0.005	0.005	0.0005
0.01M KBr	0.047	0.005	0.005	--
0.1M KBr	0.082	0.004	0.018	--
0.001M KI	0.053	0.005	0.004	0.003
0.01M KI	0.033	0.004	0.004	0.003
0.1M KI	0.093	0.004	0.009	0.009

In der Abbildung 4.1-18 A sind die Polarisationskurven und in B die anschließenden chronoamperometrischen Messungen für jeweils 0.1 M KCl, KBr und KI im Vergleich zum Standardelektrolyten aufgetragen. Hierin kann eine Steigerung der Stromstärke mit zunehmender Ordnungszahl des Halogenids $Cl^- < Br^- < I^-$ aus früheren Arbeiten belegt werden [18, 19]. Ogura et al. beschreibt die Bildung eines Cu-X_{ads}-CO_2 Komplexes, durch den der Elektronentransfer über das adsorbierte Halogenid an der Kupferoberfläche auf das CO_2 Molekül verbessert wird. Das adsorbierte Bromid und das solvatisierte Kaliumkation, welches über ein partial negativ geladenes Sauerstoffatom des CO_2 wechselwirkt, befinden sich nach dem klassischen Modell der elektrochemischen Doppelschicht in der inneren und äußeren Helmholtzschicht.

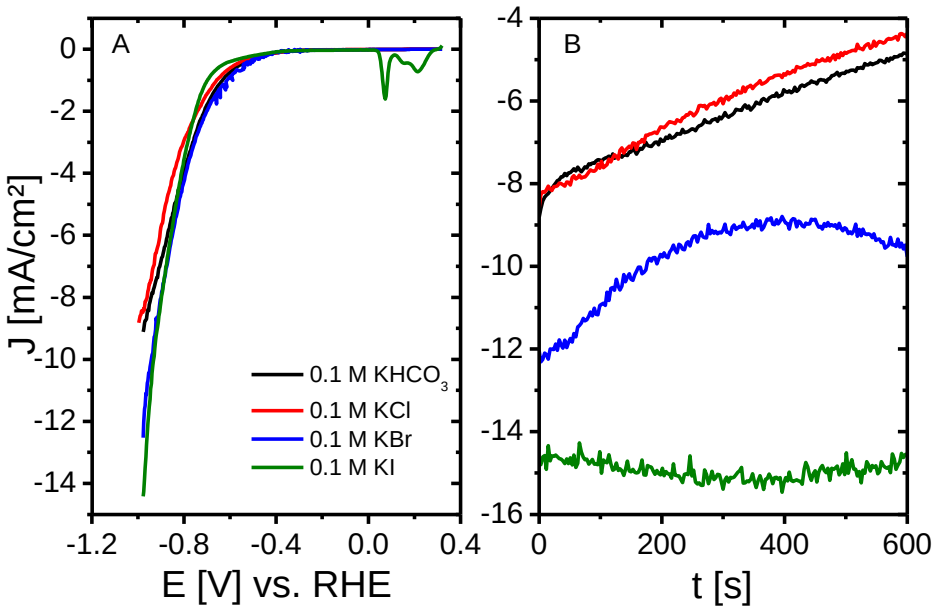

Abbildung 4.1-18: A) Linear Sweep Voltammetrie (LSV) mit 5 mV/s und B) die anschließenden Chronoamperometrien (AMP) bei E = -1 V vs. RHE an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ versetzt mit 0.1 M KCl, KBr und KI bei RT. Die Kupferelektrode wurde unter Potentialkontrolle bei E = 0.3 V eingetaucht.

Die Wechselwirkung zwischen X_{ads}^- und dem Kohlenstoff des CO_2 schwächt die C-O-Bindung und begünstigt die Aktivierung des CO_2. Die Koordination zwischen Halogenid und CO_2 wird mit steigender Stärke der kovalenten Bindung zwischen Halogenid und Kupfer verbessert und bewirkt einen einfacheren Elektronentransfer zum unbesetzten CO_2-Orbital. Die Verringerung der Wasserstoffbildung mit geringen Halogenidkonzentrationen kann mit der Unterdrückung der Adsorption von Protonen durch die adsorbierten Halogenide erklärt werden. Anders als bei Ogura et al. wird jedoch eine massive Erhöhung der Wasserstoffbildung mit 0.1 KBr und KI bei gleichzeitiger Erhöhung der Kohlenwasserstoffkonzentration gemessen (siehe Abbildung 4.1-19 A). Bei Betrachtung der Faraday Selektivität (siehe Abbildung 4.1-19 B) kann jedoch eine Abnahme der FS von H_2 in der Ordnung $Cl^- > Br^- > I^-$ erkannt werden. Weiterhin lässt sich eine deutliche Steigerung der FS der Kohlenwasserstoffe in der Ordnung $I^- > Br^- > Cl^-$ beobachten und damit eine Steigerung der Aktivität der CO_2 Reduktion belegen. Aus dem Verhältnis der absoluten Volumenkonzentrationen von C_2H_4/CH_4 (siehe Abbildung 4.1-19 C) lässt sich außerdem eine direkte Aussage über die Selektivität der Kohlenwasserstoffbildung treffen. Es wird deutlich, dass mit der Zugabe von KBr Methan neben CO nahezu 100 % selektiv gebildet wird, wogegen mit der Zugabe

von KI eine Selektivitätssteigerung von Ethylen erzielt werden kann. Durch KCl wird dagegen die Bildung von Kohlenwasserstoffen eher unterdrückt und die CO Bildung erhöht. Im Gegensatz dazu konnten Yano und Ogura et al. durch die direkte Bildung von Cu(I)Halogeniden nach Abscheidung bei 0.4 V Ag/AgCl in 0.5 M KX (X = Cl^-, Br^- und I^-) (pH = 3) eine enorme Steigerung der Selektivität von Ethylen zeigen [22-24].

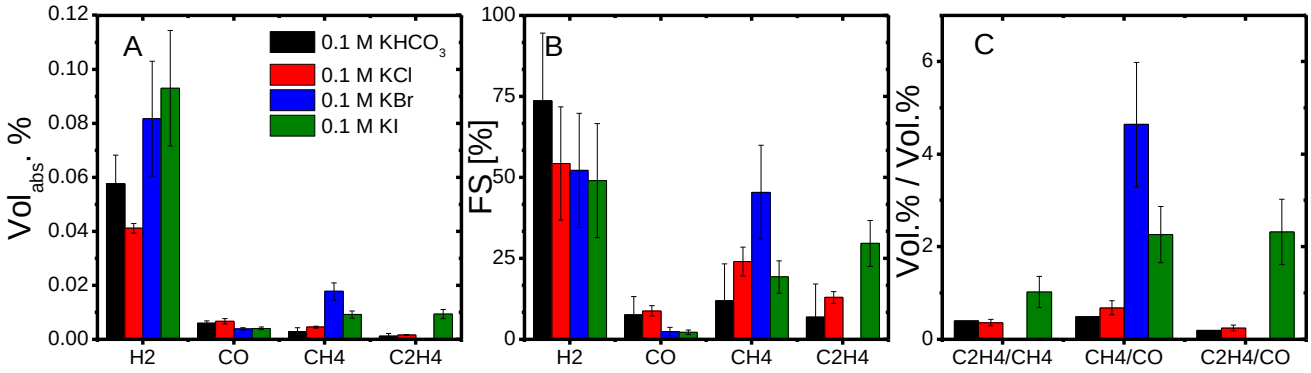

Abbildung 4.1-19: A) Die absolute Volumenkonzentration Vol_{abs}.%, B) Faraday Selektivität von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 und C) die Verhältnisse der Volumenkonzentrationen von C_2H_4/CH_4, CH_4/CO und C_2H_4/CO an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ versetzt mit 0.1 M KCl, KBr und KI bei E = -1.0 V vs. RHE und RT.

Aus vorläufigen unveröffentlichten DFT-Rechnungen lässt sich das Gleichgewichtspotential U^0 für die Adsorption der drei verschiedenen Halogenide auf den Kristallflächen Cu(111), Cu(100) und Cu(211) berechnen (siehe Tabelle 4.1-6). Bei einem angelegten Reduktionspotential von E = -1 V vs. RHE sollte Chlorid auf keiner der Kupfernetzebenen mehr adsorbiert sein, was auch den geringen Effekt erklären kann. Iodid dagegen adsorbiert nur noch auf der Cu(211) Kristallfläche, die besonders aktiv für die CO_2 Reduktion und selektiv für die Ethylenbildung ist [11, 12]. Es scheint, als würde die Adsorption von Iodid auf der Cu(211) Kristallfläche, ähnlich wie die bei der Aufrauung der Kupferoberfläche, die Bildung der Kohlenwasserstoffe begünstigen, wobei ein deutlicher Anstieg der Ethylenselektivität zu beobachten ist. Bromid sollte wie Chlorid nach DFT-Rechnungen bei E = -1.0 V vs. RHE auf keiner der drei Netzebenen adsorbiert sein. Trotzdem zeigt Bromid einen enormen Einfluss auf die selektive Bildung von Methan und die Unterdrückung der Ethylenbildung. Die nicht adsorbierten Bromidanionen scheinen daher die Dimerisierung der adsorbierten CO- bzw. CH_2-Spezies zu verhindern. Eine alternative Erklärung dieser experimentellen Ergebnisse zieht eine Kationen-Anionen-Wechselwirkung in

Betracht. Dabei ordnet sich Bromid an die auf dem Kupfer adsorbierten Kaliumkationen an und unterstützt den Elektronentransfer Richtung wechselwirkende CO_2-Moleküle durch die Helmholzschicht. Es findet jedoch auf Grund des zu großen Abstandes zwischen den Intermediaten keine Dimerisierung statt, so dass nur Methan gebildet werden kann.

Tabelle 4.1-6: Zusammenfassung der Gleichgewichtspotentiale der drei Halogenide Cl^-, Br^- und und I^- auf den Kupferkristallebenen Cu(111), Cu(100) und Cu(211) nach Michael Janik [86].

U^0	Cu(111)	Cu(100)	Cu(211)
Chlorid	-0.1	-0.2	-0.5
Bromid	-0.9	-1.0	-1.4
Iodid	-1.1	-1.2	-1.5

4.1.4 Untersuchung des Temperatureinflusses

In dem folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Temperatur auf die elektrochemische CO_2 Reduktion untersucht. Mit steigender Temperatur T [K] nimmt die Gaslöslichkeit von CO_2 in wässrigen Elektrolyten ab (siehe Abbildung 4.1-20), wogegen laut der Kinetik die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur größer wird. Damit stehen diese beiden Effekte in direkter Konkurrenz zu einander, da die CO_2 Konzentration in dem Elektrolyten ebenfalls eine maßgebliche Größe für die Reaktionsgeschwindigkeit darstellt [7].

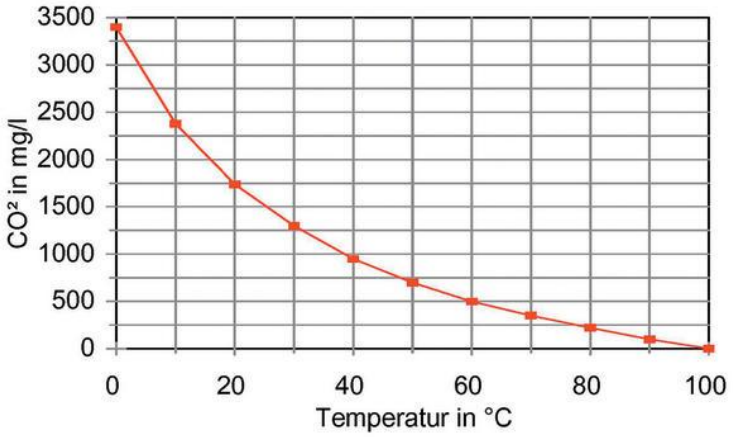

Abbildung 4.1-20: Die CO_2-Sättigung in Abhängigkeit von der Temperatur T [°C] in Wasser bei p = 1 bar [87].

In der Abbildung 4.1-21 sind die Polarisationskurven der CO_2 Reduktion an Kupfer in 0.1 M $KHCO_3$ zwischen E = 0.75 V und -1.1 V in Abhängigkeit von der Temperatur T [K] aufgetragen. Es ist ein deutlicher Anstieg der Stromdichte mit steigender Temperatur bei ähnlichem Kurvenverlauf zu erkennen. Dabei können Phänomene durch die Erhöhung der Leitfähigkeit des Elektrolyten mit der Temperatur ausgeschlossen werden, da alle Messungen mit der zuvor gemessenen Impedanz korrigiert wurden. Die Abbildung 4.1-22 zeigt die anschließenden chronoamperometrischen Messungen. Es ist zu erkennen, dass mit sinkender Reaktionstemperatur der Stromabfall über t = 600 s markant abnimmt. Bei T = 323 K tritt eine Deaktivierung von ca. 50 % (J = -30 mA/cm² auf -15 mA/cm²) auf, wogegen bei T = 281 K eine nahezu konstante Stromdichte (J= -4 mA/cm²) gemessen wird. Die dazugehörigen absoluten Volumenkonzentrationen für H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 sind in Abbildung 4.1-23 gezeigt.

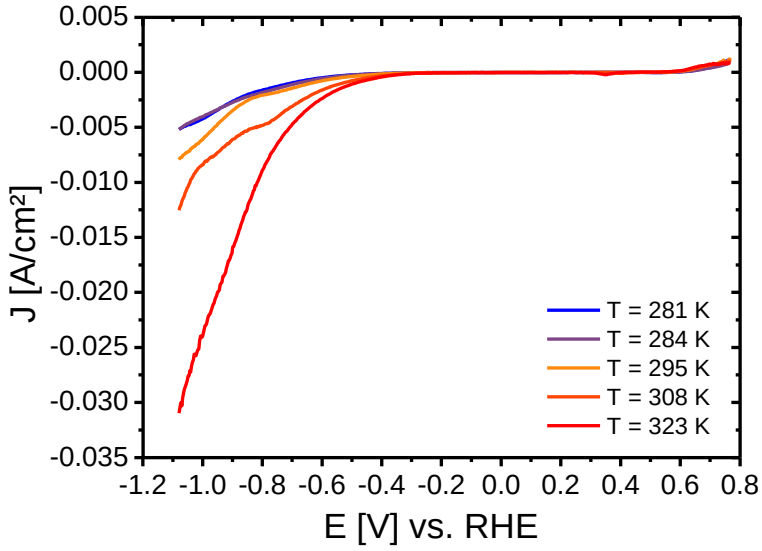

Abbildung 4.1-21: Linear sweep Voltammetrie (LSV) zwischen E = 0.75 V und E = -1.1 V mit 5 mV/s an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei Temperaturen zwischen T = 281 K und T = 323 K. Die Kupferelektrode wurde unter Potentialkontrolle bei E = 0.45 V eingetaucht.

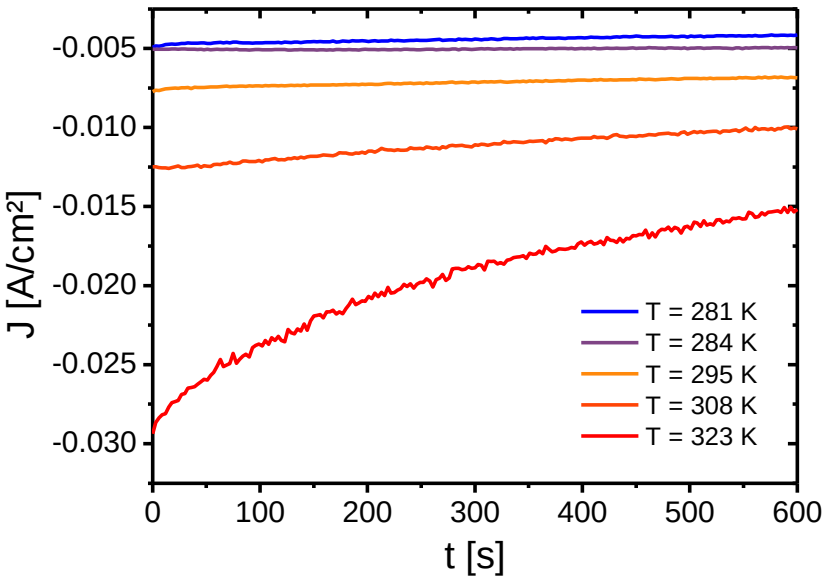

Abbildung 4.1-22: Chronoamperometrie (AMP) an polykristallinem Cu bei E = -1.1 V in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei Temperaturen zwischen T = 281 K und T = 323 K.

Die Volumenkonzentration von H_2 und CO steigen dabei zwischen T = 281 K und T = 323 K um das 10-fache (0.02 Vol. % auf 0.17 Vol. % und 0.003 Vol. % auf 0.029 Vol. %) an, was in sehr guter Korrelation mit den gemessenen Strömen (siehe Abbildung 4.1-21 und Abbildung 4.1-22) steht. Die Bildung von Methan nimmt im Vergleich zur Raumtemperatur T = 295 K zu tieferen Temperaturen leicht ab (0.0047 Vol. % auf 0.0027 Vol. %) und durchläuft bei T = 308 K ein Maximum (0.0059 Vol. %). Die Bildung von Ethylen wird mit sinkender Temperatur erheblich unterdrückt (0.0022 Vol. % auf 0.0006 Vol. %) und nimmt mit steigender Temperatur verstärkt zu (0.0022 Vol. % auf 0.0052 Vol. %).

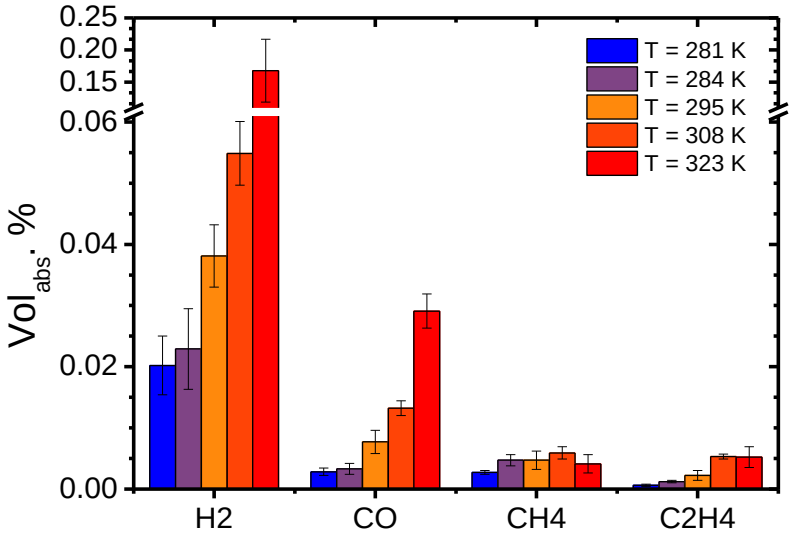

Abbildung 4.1-23: Absolute Volumenkonzentration Vol_{abs}.% von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.1 V in Abhängigkeit von der Temperatur T [K].

Diese Beobachtung wird durch das Verhältnis von C_2H_4/CH_4 in Abbildung 4.1-24 verdeutlicht. Dabei ist die Volumenkonzentration von Methan im Vergleich zu Ethylen bei T = 281 K fünfmal größer, nimmt aber zu höheren Temperaturen stetig ab. Bei T = 323 K wird ca. 25 % mehr Ethylen als Methan gebildet. Aus dem Verhältnis CH_4/CO lässt sich weiterhin erkennen, dass mit steigender Temperatur die Selektivität für Methan bei steigender CO Bildung stark abnimmt (CH_4/CO = 0.97 auf 0.14) Bei T = 284 K wird CH_4/CO = 1.4 maximal. Bei T = 308 K wird Ethylen im Vergleich zu CO am selektivsten gebildet (C_2H_4/CO = 0.4).

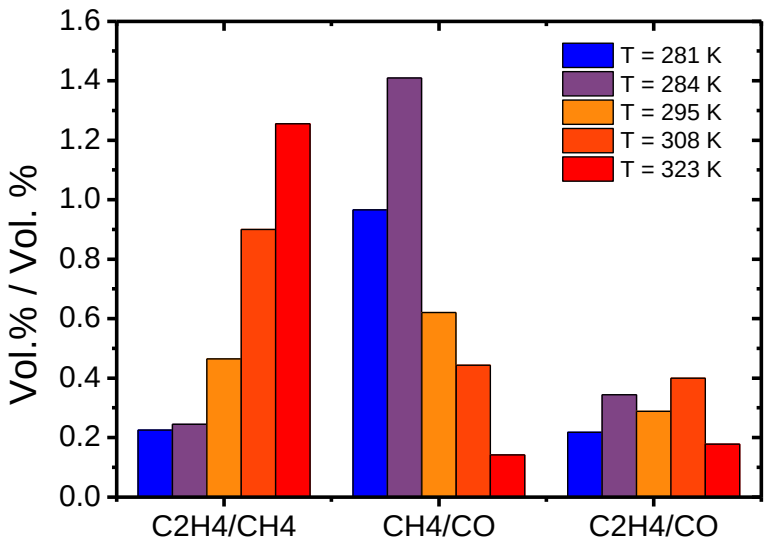

Abbildung 4.1-24: Verhältnisse der Volumenkonzentrationen von C_2H_4/CH_4, CH_4/CO und C_2H_4/CO an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur T [K] bei E = -1.1 V.

Wird die Faraday Selektivität in Abbildung 4.1-25 betrachtet, lässt sich für Methan und Ethylen eine noch deutlichere Temperaturabhängigkeit erkennen. Darin wird die Bildung von Methan klar bei niedrigen Temperaturen T = 284 K (FS = 36 %) und die Bildung von Ethylen eher bei höheren Temperaturen T = 308 K (FS = 26 %) bevorzugt [5, 7]. Diese Beobachtung steht im guten Einklang zu dem angenommenen Reaktionsmechanismus, in dem die C-C Knüpfung zur Bildung von Ethylen über einen nicht elektrochemischen Schritt läuft, der durch eine Temperaturerhöhung kinetisch begünstigt wird. Dabei sollte jedoch die Temperatur nicht über T = 308 K gewählt werden, da der massive Anstieg der H_2 Bildung (FS = 69 %) die Selektivität der Kohlenwasserstoffe unterdrückt. Entgegen den Ergebnissen von Azuma et al. nimmt die FS für CO mit steigender Temperatur von FS = 7 % auf FS = 12 % zu [5].

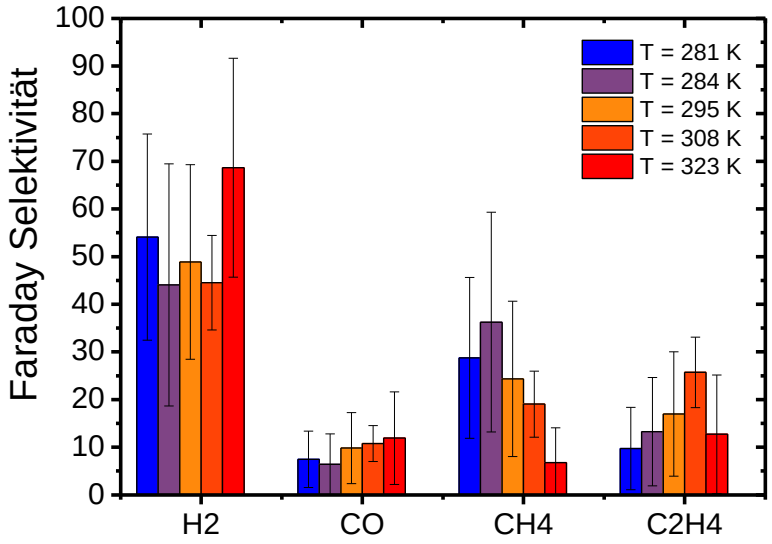

Abbildung 4.1-25: Faraday Selektivität (FS) von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.1 V in Abhängigkeit von der Temperatur T [K].

Anhand der präsentierten Ergebnisse ist eine eindeutige Temperaturabhängigkeit der CO_2-Reduktion zu erkennen. Dabei zeigt sich, dass die geringere CO_2 Löslichkeit bei erhöhter Temperatur im Vergleich zu der kinetischen Begünstigung der Reaktion eine untergeordnete Rolle spielt. Dies spiegelt sich im vermehrten CO_2 Umsatz durch den extremen Anstieg der CO Volumenkonzentration wider. Der abnehmende Strom in Abbildung 4.1-22 kann nun auch als eine Verarmung der CO_2 Konzentration in der Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt angesehen werden. Durch die erhöhte Temperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleichzeitig sinkender Konzentration an CO_2 im Elektrolyten (siehe Abbildung 4.1-20). Die CO_2 Reduktion wird vom CO_2 Stofftransport limitiert und es stellt sich ein neuer Grenzstrom ein.

4.2 Die elektrochemische CO_2 Reduktion an modifizierten Kupferkatalysatoren

In den vorangegangenen Kapiteln wurde stets polykristallines Kupfer als Arbeitselektrode verwendet. In den folgenden zwei Abschnitten werden unterschiedliche modifizierte Kupferkatalysatoren untersucht. Dabei wird zum einen auf den Größeneffekt von Kupfernanopartikeln und zum anderen auf den Einfluss von dünnen abgeschiedenen Kupferschichten auf Platin eingegangen. Dieses Projekt entstand in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Marc Koper (Catalysis and surface chemistry, Universität Leiden, Niederlande), in der die OLEMS Messungen durchgeführt wurden.

4.2.1 Untersuchung von elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten auf Platin

Für die Untersuchung des Einflusses von dünnen elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten auf polykristallinem Platin auf die elektrochemische CO_2 Reduktion wurde eine halbkugelförmige Pt Elektrode (d = 2.3 mm) verwendet [88]. Diese wurde vor den Messungen mechanisch poliert, ausgeglüht und unter Ar/H_2 Atmosphäre reduziert, um die Bildung von Oxiden zu vermeiden. Anschließend wurde die Elektrode in Ar gesättigter 0.5 M H_2SO_4 zwischen E = 0 und 0.535 V vs. RHE mit einer scan rate von 50 mV/s elektrochemisch konditioniert. Mit Hilfe des charakteristischen Platin CV´s (siehe Abbildung 4.2-1) wurde aus dem H_{upd} Peak (schraffierter Bereich) die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA – electrochemical surface area) mit A_{real} = 0.045 cm² bestimmt [89-91].

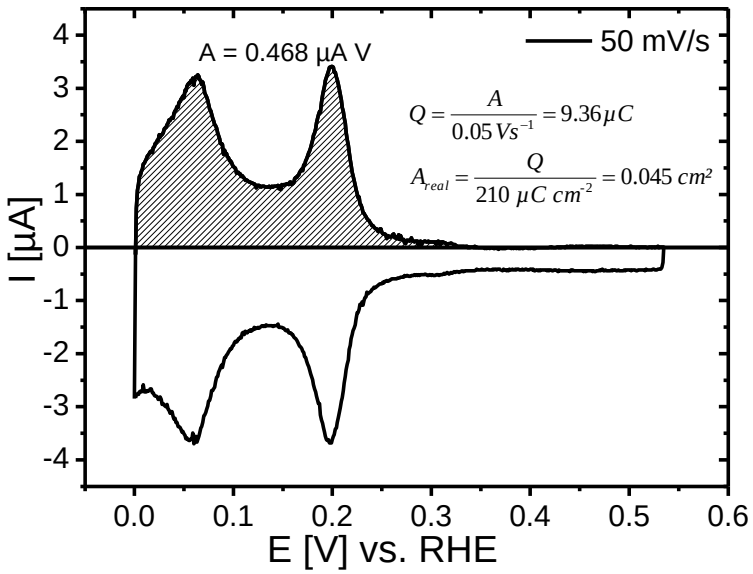

Abbildung 4.2-1: Charakteristisches CV von Pt in 0.5 M H_2SO_4 mit 50 mV/s und die Bestimmung der ECSA aus dem H_{UPD} Peak.

Auf dieser gut präparierten Platinoberfläche wurde eine Kupfermonolage sowie 5 nm und 15 nm Kupfer elektrochemisch abgeschieden und als Katalysator für die CO_2 Reduktion verwendet. Dazu wurde vorab die Isotherme der Kupferbedeckung auf Platin aufgenommen (siehe Abbildung 4.2-2 schwarze Quadrate). Hierfür wurde bei unterschiedlichen Potentialen Kupfer für t = 30 s in Ar gesättigter 50 mM H_2SO_4 + 5 mM $CuSO_4$ abgeschieden und bei E = 0.96 V vs. RHE nach t =30 s in derselben Lösung wieder aufgelöst. Vor jeder neuen Abscheidung wurde die Platinelektrode für t = 10 s bei E = 1.06 V vorbehandelt. Die Abbildung 4.2-2 zeigt die berechnete Kupferbedeckung (siehe Gl. 4.2-1) über dem Potentialbereich der Cu_{upd} [92, 93].

$$\theta = \frac{Q_{deposit} - Q_{cap}}{Q_{\max}} \qquad \textbf{Gl. 4.2-1}$$

Die abgeschiedene Ladungsmenge ($Q_{deposit}$) wurde durch Integration der chronoamperometrischen Messungen in Abbildung A 4 zwischen t =30 s und t = 35 s bestimmt und mit der kapazitiven Ladungsmenge (Q_{cap}) subtrahiert. Q_{max} ist die bei E = 0.36 V vs. RHE maximale abgeschiedene Ladungsmenge, welche mit θ = 1 angenommen wurde. Bei einem Potential von E = 0.34 V wird die Platinoberfläche mit einer Monolage Kupfer bedeckt, wogegen bei E = 0.6 V die Kupferbedeckung nur noch θ = 0.5 ist. Oberhalb von E = 0.8 V fällt die Kupferbedeckung auf θ = 0 ab. Das dazugehörige CV der Unterpotentialabscheidung von Kupfer (Cu_{upd}) (siehe Abbildung

4.2-2 blaue Linie) zeigt die drei verschiedenen Bereiche der Cu_{upd} zwischen E = 0.34 V und 1.15 V. Zwischen E = 0.4 V und E = 0.79 V zeigt sich in kathodischer Scanrichtung ein breiter Peak, der der Cu_{upd} zugesprochen wird. Ab einem Potential negativer als E = 0.34 V vs. RHE beginnt die Kupferbulkabscheidung, wogegen sich Kupfer positiver E = 1.05 V auflöst. Das Wachstum und die Struktur von abgeschiedenen Kupferschichten auf Platin sind weitestgehend untersucht und bekannt [94-97]. Kupfer bildet auf allen drei Fassetten von Platin epitaxiale (1 x 1) Monoschichten aus [95, 96]. Kupfer wächst Schicht für Schicht in einer (1 x 1) Struktur gefolgt von dreidimensionalem Clusterwachstum. Während der Gitterparameter vom abgeschiedenen Kupfer auf Pt (111) schon nach der zweiten Lage Werte von Bulkkupfer annimmt (a = 3.61 Å), wachsen auf Pt (100) und Pt (110) zwischen 5 und 10 Schichten Kupfer bis sich die Gitterparameter von Platin (a = 3.92 Å) dem Wert von Kupfer angleichen [98-101].

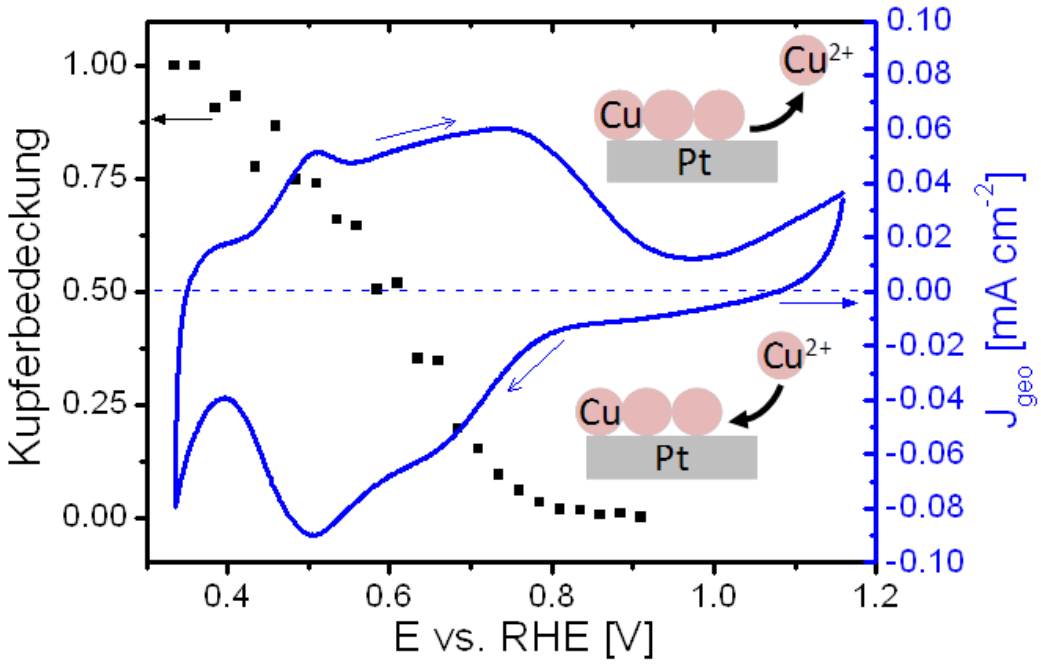

Abbildung 4.2-2: Charakteristisches CV der Unterpotentialabscheidung (upd) und Auflösung von Cu auf polykristallinem Pt in 50 mM H_2SO_4 + 5 mM $CuSO_4$ (blaue Line) und die Kupferbedeckung in Abhängigkeit des angelegten Potentials (schwarze Quadrate)

Die Abscheidung einer vollen Kupfermonolage erfolgte in Ar gesättigter 50 mM H_2SO_4 + 5 mM $CuSO_4$ mit einer Vorbehandlung bei E = 1.0 V für t = 30 s und der anschließenden Cu_{upd} bei E = 0.36 V für t = 30 s. Die so präparierte Elektrode wurde mit einem Tropfen des Elektrolyten geschützt und in die Messzelle mit 0.1 M $KHCO_3$ Lösung überführt. Die beiden mehrlagigen Kupferschichten wurden in Argon gesättigter 50 mM H_2SO_4 + 250 mM $CuSO_4$ bei E = 0.01 V und E = 0.015 V für t = 2 s bzw. t = 3 s abgeschieden (siehe Abbildung A 5 im Anhang). Die durchschnittlichen Schichtdicken wurden mit Hilfe des 2. Faraday Gesetzes (siehe Gl.4.2-2 und Kapitel 2.2.2) theoretisch berechnet und in Tabelle 4.2-1 zusammengefasst. Darin wurde die Kupferdichte (ρ = 8.92 g cm^{-3}), die molare Masse von Kupfer (M_{Cu} = 63.55g mol^{-1}), die Elementarladung (z = 2) und die Faraday Konstante (F = 96485 C mol^{-1}) verwendet. Die Ermittlung der geflossenen Ladungsmenge Q [C] während der Kupferabscheidung erfolgte durch Integration der chronoamperometrischen Messungen in Abbildung A 5. Das Röntgendiffraktrogram einer dünnen Kupferschicht (20 nm) auf Platin zeigt kein Intermixing von Platin und Kupfer in der Grenzschicht (siehe Abbildung A 6). Weiterhin ist im REM/EDX eine homogene Abscheidung des Kupfers ohne Inseln oder Rissen zu erkennen (siehe Abbildung A 7).

$$Q = \frac{\rho_{Cu} \cdot V \cdot z \cdot F}{M_{Cu}}$$
$$V = d \cdot A_{real}$$

Gl. 4.2-2

Tabelle 4.2-1: Die theoretisch berechnete Schichtdicke *d* und die geflossene Ladungsmenge *Q* während der Kupferbulkabscheidung.

E [V] vs. RHE	t [s]	Q [mC]	d [nm]
0.010	2	-1.8	15
0.015	3	-0.65	5

Die CO_2 Reduktion an den verschiedenen „Kupfer auf Platin Katalysatoren“ (Cu_{ML}/Pt, Cu_{5nm}/Pt und Cu_{15nm}/Pt) erfolgte in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ Lösung, die zuvor mit Ar begast wurde, um den gelösten Sauerstoff vollständig zu verdrängen. Die gasförmigen Produkte H_2, CH_4 und C_2H_4 wurden mittels OLEMS (siehe Kapitel 3.2.3) in situ analysiert. Das Potential der Arbeitselektrode wurde gegen ein mit Wasserstoff

umspültes Platindrahtnetz (RHE) gemessen und ein ausgeglühtes Goldblech als Gegenelektrode verwendet.

Abbildung 4.2-3 a) – c) zeigt die Basislinien korrigierten und normalisierten Ionenströme aus den OLEMS Messungen von H_2 (*m/z* = 2), CH_4 (*m/z* = 15) und C_2H_4 (*m/z* = 26) während der CO_2 Reduktion an Pt(PC), der Cu Monoschicht (Cu_{ML}/Pt), der 5 nm (Cu_{5nm}/Pt) und der 15 nm (Cu_{15nm}/Pt) dicken Kupferschicht als Funktion des angelegten Potentials. OLEMS Messungen zur CO_2 Reduktion an Cu(PC) wurden von Schouten et al. zur Genüge gemessen und erreichen 10- bis 100-mal größere Ionenströme für *m/z* = 28 und 15 [27] als die Ionenströme an den untersuchten Katalysatoren. In Abbildung 4.2-3 d) sind die dazugehörigen LSV's mit einer scan rate von 1 mV/s für alle Katalysatoren und Cu(PC) als Referenz aufgetragen. Aus der Abbildung 4.2-3 a) ist klar ersichtlich, dass polykristallines Pt eine exklusive Aktivität für die Wasserstoffbildung aufweist, dagegen inaktiv für die CO_2-Reduktion ist (siehe Anhang Abbildung A 8). Mit steigender Kupferschichtdicke wird die H_2 Bildung unterdrückt, wogegen die Bildung der Kohlenwasserstoffe zunimmt. Ab einer Kupferschichtdicke von 5 nm ist kein Unterschied in der Wasserstoffbildung und im Strom-Spannungsverlauf im Vergleich zu 15 nm zu erkennen. Mit der polykristallinen Kupferelektrode sinkt die gemessene Stromdichte noch einmal um ca. 50 % und folgt damit dem Trend. Weiterhin verschiebt sich das onset-Potential der Wasserstoffbildungsreaktion (HER – Hydrogen Evolution Reaction) im Vergleich zu reinem Platin in kathodischer Richtung. Die gemessenen onset-Potentiale sind in Tabelle 4.2-2 zusammengefasst. Schon auf einer Monolage Kupfer wird das onset-Potential der HER um 490 mV im Vergleich zum reinen Platin in kathodischer Richtung verschoben. Diese Beobachtung ist ein guter Beleg für eine geschlossene Cu (1 x 1) Schicht, die auf dem Platinsubstrat abgeschieden ist und beweist den drastischen Effekt einer Monolage Kupfer auf die Wasserstoffadsorption und Bildungsreaktion. In Abbildung 4.2-3 b) und c) ist die Bildung von Methan und Ethylen in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials aufgetragen. Die OLEMS Daten zeigen, dass mit steigender Kupferschicht die Bildung von CH_4 und C_2H_4 zunimmt. Dabei scheint das Platinsubstrat einen negativen Einfluss auf die Oberflächenadsorption von CO und die Reaktionseigenschaften von dünnen Kupferdeckschichten auszuüben. Des Weiteren wird ebenfalls das onset-Potential der Methanbildung durch die Dicke der Kupferschicht beeinflusst. Während Cu_{5nm}/Pt und Cu_{15nm}/Pt ähnliche onset-Potentiale aufweisen, zeigt sich bei Cu_{ML}/Pt eine

Verschiebung von ca. 100 mV in anodischer Richtung (siehe Tabelle 4.2-2). Die geringe Bildung der Kohlenwasserstoffe auf der Kupfermonolage ist auf einen starken elektronischen und geometrischen Effekt auf die resultierende Adsorption und Reaktivität von CO_2 und seinen Intermediaten durch das Platinsubstrat zurückzuführen. Im Gegensatz dazu variiert das onset-Potential für Ethylen lediglich um ca. 30 mV zwischen der Monoschicht und den beiden dickeren Schichten (siehe Tabelle 4.2-2).Die Bildung von C_2H_4 auf Cu_{5nm}/Pt war nur unwesentlich größer als die auf Cu_{ML}/Pt. Der Intensitätsabfall für Methan und Ethylen auf Cu_{15nm}/Pt bei E = -1.06 V kann mit der Deaktivierung der Kupferoberfläche durch Verunreinigungen im Elektrolyten erklärt werden [16, 27].

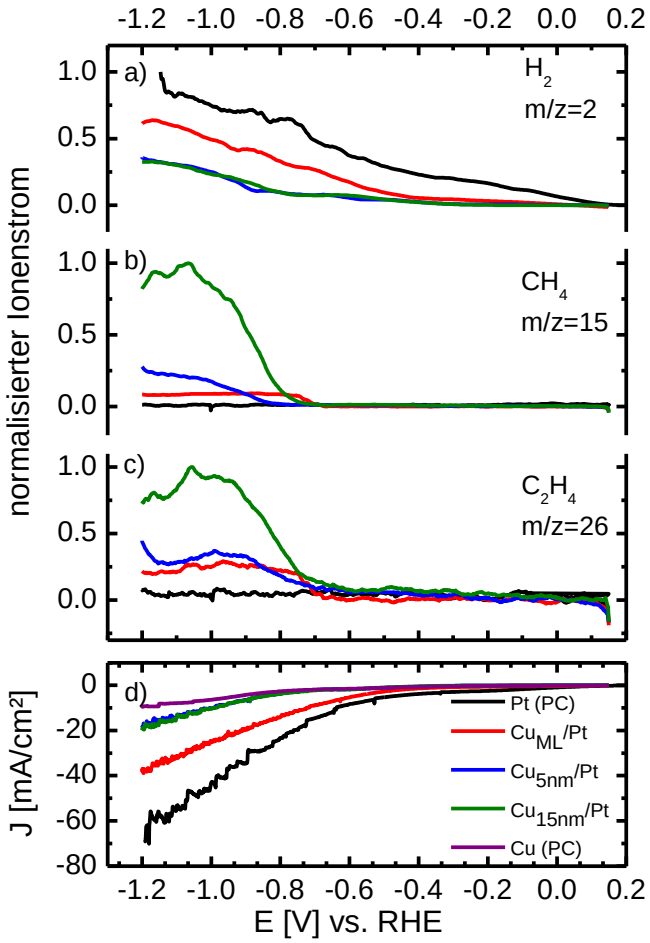

Abbildung 4.2-3: a) – c) Die mit OLEMS gemessenen normalisierten Ionenströme für H_2, CH_4 und C_2H_4 in Abhängigkeit des angelegten kathodischen Potentials und d) LSV Messungen der elektrochemischen CO_2 Reduktion an verschiedenen nm skalierten Kupferschichten auf polykristallinem Pt und Cu(PC) als Referenz in 0.1 M $KHCO_3$ bei RT.

Tabelle 4.2-2: Zusammenfassung der onset Potentiale für H_2, CH_4 und C_2H_4 an Pt, einer Monolage Kupfer sowie 5 nm und 15 nm dicken Kupferschichten auf Pt.

	Pt	Cu_{ML}/Pt	Cu_{5nm}/Pt	Cu_{15nm}/Pt
$E_{onset}(H_2)$ [V] vs. RHE	0.06	-0.43	-0.47	-0.47
$E_{onset}(CH_4)$ [V] vs. RHE	--	-0.71	-0.82	-0.79
$E_{onset}(C_2H_4)$ [V] vs. RHE	--	-0.69	-0.72	-0.72

Die Art und Selektivität der Reaktionsprodukte der elektrokatalytischen CO_2 Reduktion hängt wesentlich von dem Material und der Geometrie der Katalysatoroberfläche ab [9, 11, 12, 25]. Die Hauptprodukte auf Kupfer und Platin sind dabei H_2, CH_4 und C_2H_4 wohingegen die Nebenprodukte CO und Ameisensäure sind [5, 7, 13]. Unter der Annahme, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem Ionenstrom aus den OLEMS Messungen und der molaren Bildungsrate der Gasprodukte besteht, wurde nach Gl. A 18 (siehe Anhang A.6) für H_2, CH_4 und C_2H_4 eine relative Faraday Selektivität (RFS) aus den OLEMS Daten berechnet. Die RFS Werte der drei Cu/Pt Katalysatoren sowie Pt(PC) und Cu(PC) als Referenz für a) Methan und b) Ethylen zwischen E = -0.8 V and E =-1.1 V sind in Abbildung 4.2-4 aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die RFS Werte der Kohlenwasserstoffe in der Reihenfolge Cu(PC) > Cu_{15nm}/Pt > Cu_{5nm}/Pt > Cu_{ML}/Pt stark abnehmen. Dabei sind die RFS Werte des polykristallinen Kupfer mit den Werten des Cu_{15nm}/Pt vergleichbar groß. Mit steigenden kathodischen Potential nehmen die RFS Werte für Methan auf Cu_{5nm}/Pt und Cu_{15nm}/Pt bei gleichbleibenden Verhältnis (siehe Abbildung 4.2-4 a) zu. Der Vergleich mit Abbildung 4.2-3 d) belegt diesen Anstieg mit der Zunahme des Faraday Gesamtstromes. Die Kupfermonolage zeigt dagegen ein anderes Verhalten. Hierbei bleiben die RFS Werte für Methan über den betrachteten Potentialbereich nahezu konstant. Im Gegensatz zu Methan fallen die RFS Werte für Ethylen mit steigendem kathodischen Potential für alle drei Kupferschichtdicken mit einem ähnlichen Faktor ab (siehe Abbildung 4.2-4 b). Die Bildungsrate für Ethylen steigt im gesamten betrachteten Potentialbereich in der Ordnung Cu_{ML}/Pt < Cu_{5nm}/Pt < Cu_{15nm}/Pt an. Die beobachtete Potentialabhängigkeit der OLEMS Ionenströme und die daraus folgenden RFS Werte für CH_4 und C_2H_4 können durch die letzten mechanistischen Studien zur elektrochemischen CO_2 Reduktion basierend auf DFT

Berechnungen erklärt werden. Peterson et al. schlagen die Protonierung von CO als Potential limitierenden Schritt für die Methanbildung vor [10]. Hierin wurde das Potential, ab dem die freie Energie *G* für den Reaktionspfad von Methan thermodynamisch abfällt, mit E = -0.74 V berechnet, was in guter Übereinstimmung mit den präsentierten Daten steht. Die Methanbildung steigt wie in Abbildung 4.2-3 b) gezeigt steil an. Dagegen wird für die C-C-Bindungsknüpfung zur Ethylenbildung ein nicht-elektrochemischer Schritt [10, 28] oder eine Elektronen übertragende Dimerisierung von CO, die insbesondere an Cu (100) auftritt, vorgeschlagen [15]. Es ist offensichtlich, dass die Selektivität zur Bildung von Kohlenwasserstoffen mit abnehmender Kupferschichtdicke abnimmt. Dies steht im guten Einklang mit der Vorstellung, dass immer dünner werdende Kupferschichten auf Platin ihre Kupferidentität verlieren bis sie diese von Platin annehmen, welches ein unwirksames Katalysatormetall für die Bildung von Kohlenwasserstoffen ist.

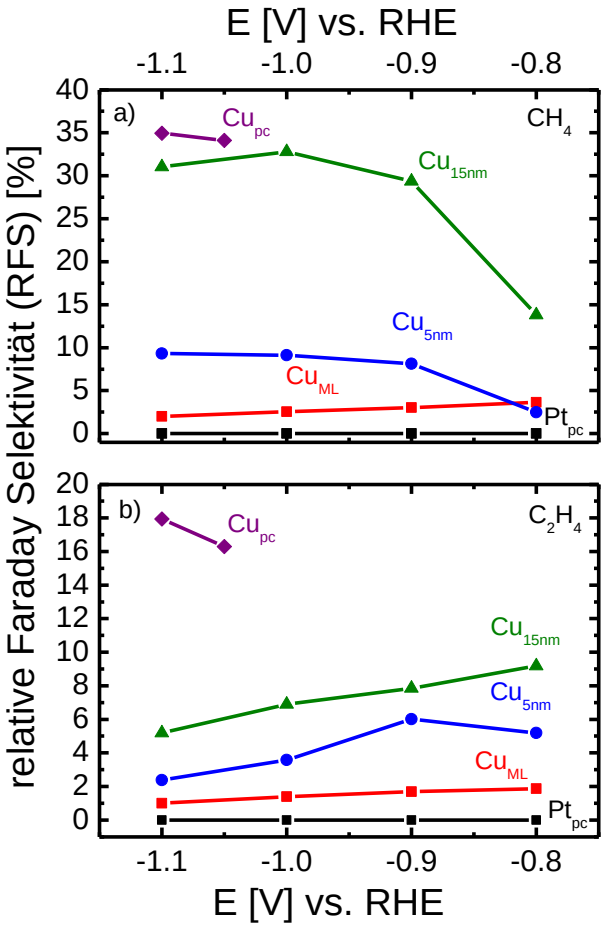

Abbildung 4.2-4: Die Relative Faraday Selektivitäten für a) CH_4 und b) C_2H_4 an verschiedenen Kupferschichtdicken auf polykristallinem Pt und Cu(PC) während der CO_2 Reduktion in Abhängigkeit des Potentials in 0.1 M $KHCO_3$ bei RT.

Um eine bessere Aussage über die Produktverteilung treffen zu können, wurden die Verhältnisse der RFS Werte von CH_4/C_2H_4 zwischen E = -0.8 V und E = -1.1 V gebildet und in Abbildung 4.2-5 aufgetragen. Dabei steigt das Verhältnis von CH_4/C_2H_4 mit steigendem kathodischem Potential für die Cu_{5nm}/Pt und Cu_{15nm}/Pt Katalysatoren an. Das Verhältnis der RFS Werte von Methan und Ethylen sind dagegen auf einer Kupfermonolage unabhängig vom angelegten Potential. Während die absolute Ethylenbildungsrate von Cu_{15nm}/Pt nach Cu_{ML}/Pt sinkt (siehe Abbildung 4.2-3 c), wird die RFS von C_2H_4 im Verhältnis zu CH_4 auf einer Monolage Kupfer maximiert (siehe Abbildung 4.2-5). Diese Trends in Reaktivität und Selektivität der CO_2 Reduktion an Kupferdeckschichten sind Anzeichen für weitere fundamentale Zusammenhänge von geometrischen und elektronischen Oberflächeneigenschaften der drei Katalysatoren. Es ist davon auszugehen, dass die Adsorptionsenergie der wichtigsten Intermediate auf der Kupfermonolage sich in solcher Weise ändern, dass die CO Protonierung für den Reaktionspfad von Methan verlangsamt, während die C - C Bindungsknüpfung und damit die Ethylenbildung bevorzugt wird (siehe Abbildung 4.2-6). Die Diskrepanz der Gitterparameter zwischen Kupfer und Platin bewirkt eine Ausdehnung der inneratomaren Abstände der Kupferatome im Vergleich zu reinem Kupfer. Durch diesen als “tensile surface lattice strain” bezeichneten Effekt wird die Adsorptionsenergie von reaktiven Intermediaten verstärkt [89, 102, 103]. Ebenfalls wirkt sich das elektronische Zusammenwirken von Kupfer- und Platinatomen im Cu_{ML}/Pt auf die Adsorption der Reaktionsintermediate aus. Das Energieniveau der CO-Adsorption wird auf dem Monolayer abgesenkt und damit die Protonierung energetisch erschwert. Die CO-Bedeckung (θ_{CO}) erhöht sich und bevorzugt dadurch die Dimerisierung, was zur Bildung von Ethylen führt. Während die elektronischen Effekte mit steigenden Atomabständen abnehmen und ab einer kritischen Schichtdicke völlig verschwinden, können tensile strain Effekte über einen größeren Abstand wirken [104]. Das lässt darauf schließen, dass vor allem tensile strain Effekte für die beobachteten Ergebnisse an multiplen Kupferdeckschichten verantwortlich sind.

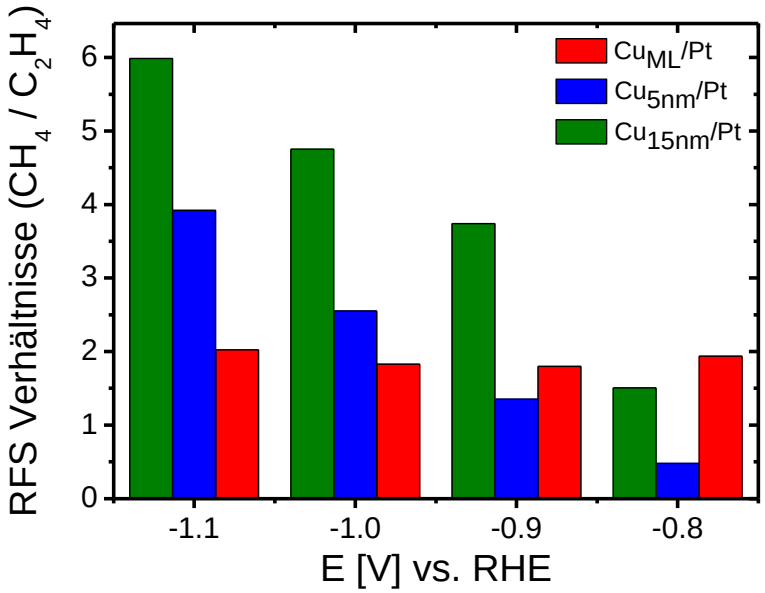

Abbildung 4.2-5: Die RFS Verhältnisse von CH_4/C_2H_4 an verschiedenen Kupferschichtdicken auf Pt während der CO_2 Reduktion in Abhängigkeit des Potentials in 0.1 M $KHCO_3$ bei RT.

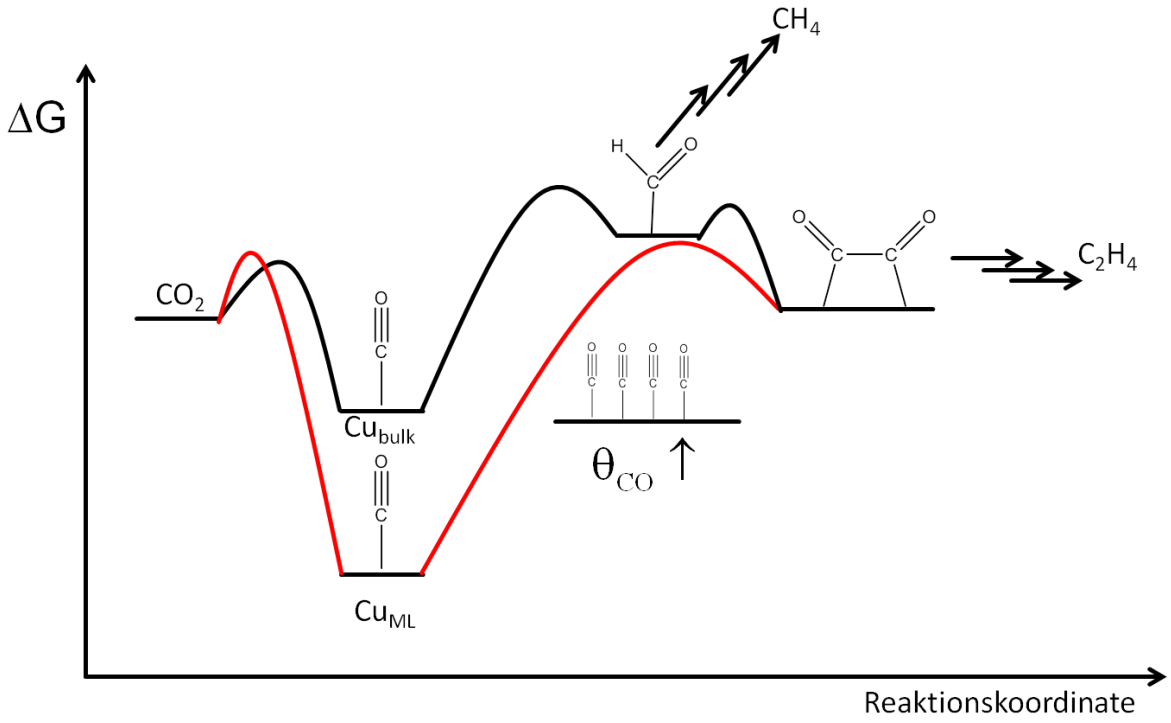

Abbildung 4.2-6: Schematische Skizze der freien Energien an Cu_{bulk} und Cu_{ML} während der CO_2-Reduktion zur bevorzugten Bildung von Ethylen an einer Monolage Kupfer (rot).

4.2.2 Untersuchung von Kupfernanopartikeln und der Vergleich mit Bulk Kupfer

Das Adsorptionsverhalten von Intermediaten fällt auf nanoskalierten Partikeln stärker aus als auf makroskopischen Metalloberflächen. Dabei nimmt die Adsorptionsstärke für CO auf kleineren Partikeln ab. Es ist bekannt, dass die Partikelgröße von Platin einen großen Einfluß auf die Aktivität der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) besitzt. Dieses Verhalten soll in dem folgenden Kapitell genutzt werden, um die Selektivität und Aktivität von synthetisierten Kupfernanopartikeln im Vergleich mit polykristallinem Kupfer während der elektrochemischen CO_2 Reduktion zu untersuchen.

Wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben wurden Kupfernanopartikel mit 15 nm (INK1) bzw 45 nm (INK6) Partikelgröße synthetisiert. Die Größe der Partikel wurde aus den Reflexen des Röntgendiffraktogramms mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (siehe Gl. 3.5-1) bestimmt. Die auf Vulkan geträgerten Kupferpartikel wurden auf einer glattpolierten GC-Elektrode (3 cm²) beidseitig aufgetragen. Die TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung A 9 im Anhang) der beiden Katalysatorpulver waren schwer auszuwerten, da Kupfer wenig Kontrast im TEM zeigt. Die Partikel waren jedoch nicht monodispers und wenig homogen verteilt. Zum Teil agglomerierten die Partikel zu großen Clustern. Unter der Annahme, dass es sich um sphärische Partikel handelt, wurde mit der bekannten pipettierten Kupfermasse m_{Cu}, dem Partikelradius r (aus XRD-Daten) und der Kupferdichte ρ_{Cu} nach Gleichung 4.2-3 die Gesamtkupferoberfläche A_{ges} berechnet (siehe Gl. A 18 bis Gl. A 25 im Anhang A.7). Die Masse des eingewogenen Katalysatorpulvers m_{ink}, das Volumen des angesetzten Inks V_{ink}, die Beladung x des Katalysatorpulvers und das auf die Elektrode pipettierte Volumen V_{pip} sind bekannt. In Tabelle 4.2-3 wurden die bestimmten Partikelgrößen aus XRD und TEM sowie die Beladung des Katalysatorpulvers der beiden Kupfernanopartikel zusammengefasst.

$$A_{ges} = \frac{3 \cdot m_{ink} \cdot x \cdot V_{pip}}{V_{ink} \cdot \rho_{Cu} \cdot r} \qquad \textbf{mit} \quad \begin{aligned} m_{ink} &= 2.5\,\text{mg} \\ V_{ink} &= 2.5\,\text{ml} \\ V_{pip} &= 50\,\mu\text{l} \\ x &= 0.2 \end{aligned} \qquad \textbf{Gl. 4.2-3}$$

Tabelle 4.2-3: Zusammenfassung der Kupfernanopartikelgrößen und der Beladung des Katalysatorpulvers von INK1 und INK6

	d [nm] aus TEM	d [nm] aus XRD	Beladung aus ICP [%]
INK1	17 ± 4	15 ± 2	0.2
INK6	40 ± 5	45 ± 5	0.2

In Abbildung 4.2-7 A sind die Polarisationskurven der beiden Kupfernanopartikel INK1 und INK6 zwischen E = 0.22 V und E = -1.13 V sowie dem polykristallinem Kupfer (bis E = -1.08 V) und der blanken GC-Elektrode in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ aufgetragen. In Abbildung 4.2-7 B wurden die Ströme mit der berechneten Kupferoberfläche normiert. Die beiden Kupfernanopartikel zeigen gegenüber der blanken GC-Elektrode eine deutliche Aktivitätssteigerung. Die normierten Kurven der beiden Kupferpartikel liegen gut über einander. Beide Nanopartikel zeigen keinen Plateaubereich, wie das polykristalline Kupfer, zwischen E = -0.84 V und E = -0.94 V. Die Aktivität nimmt mit steigender Partikelgröße zu INK1 (J = -10.5 mA/cm²) < INK6 (J = -18 mA/cm²) < Cu_{bulk} (J = -23 mA/cm²). Die chronoamperometrischen Messungen sind in Abbildung 4.2-7 C und D aufgetragen. Aus den normierten Messungen ist der Aktivitätsanstieg mit steigender Partikelgröße ebenfalls zu erkennen. Das polykristalline Kupfer zeigt bereits bei E = -1.08 V eine höhere Aktivität. Auch die Kupferpartikel zeigen, wie bereits bei dem polykristallinen Kupfer erwähnt wurde (siehe Kapitel 4.1.1), eine Deaktivierung über die Zeit. In Abbildung 4.2-8 A sind die resultierenden absoluten Volumenkonzentrationen und B die dazu berechneten Faraday Selektivitäten für H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 aufgetragen. Es zeigt sich, dass an der blanken GC fast ausschließlich H_2 gebildet wurde. Die FS für H_2 und CO nimmt mit steigender Partikelgröße $INK1_{15nm}$ (FS = 81.6 %; 5.5 %) > $INK6_{45nm}$ (54.3 %; 5.3 %) > Cu_{bulk} (19.5 %; 2.5 %) ab. Dagegen steigt die FS mit steigender Partikelgröße für CH_4 und C_2H_4 $INK1_{15nm}$ (FS = 6.2 %; 7.1%) > $INK6_{45nm}$ (16.0 %; 24.5 %) > Cu_{bulk} (57.1%; 21.3 %) an. Nach der Normierung mit der Kupferoberfläche lassen sich die absoluten Volumenkonzentrationen der drei Kupferkatalysatoren direkt mit einander vergleichen (siehe Abbildung 4.2-9).

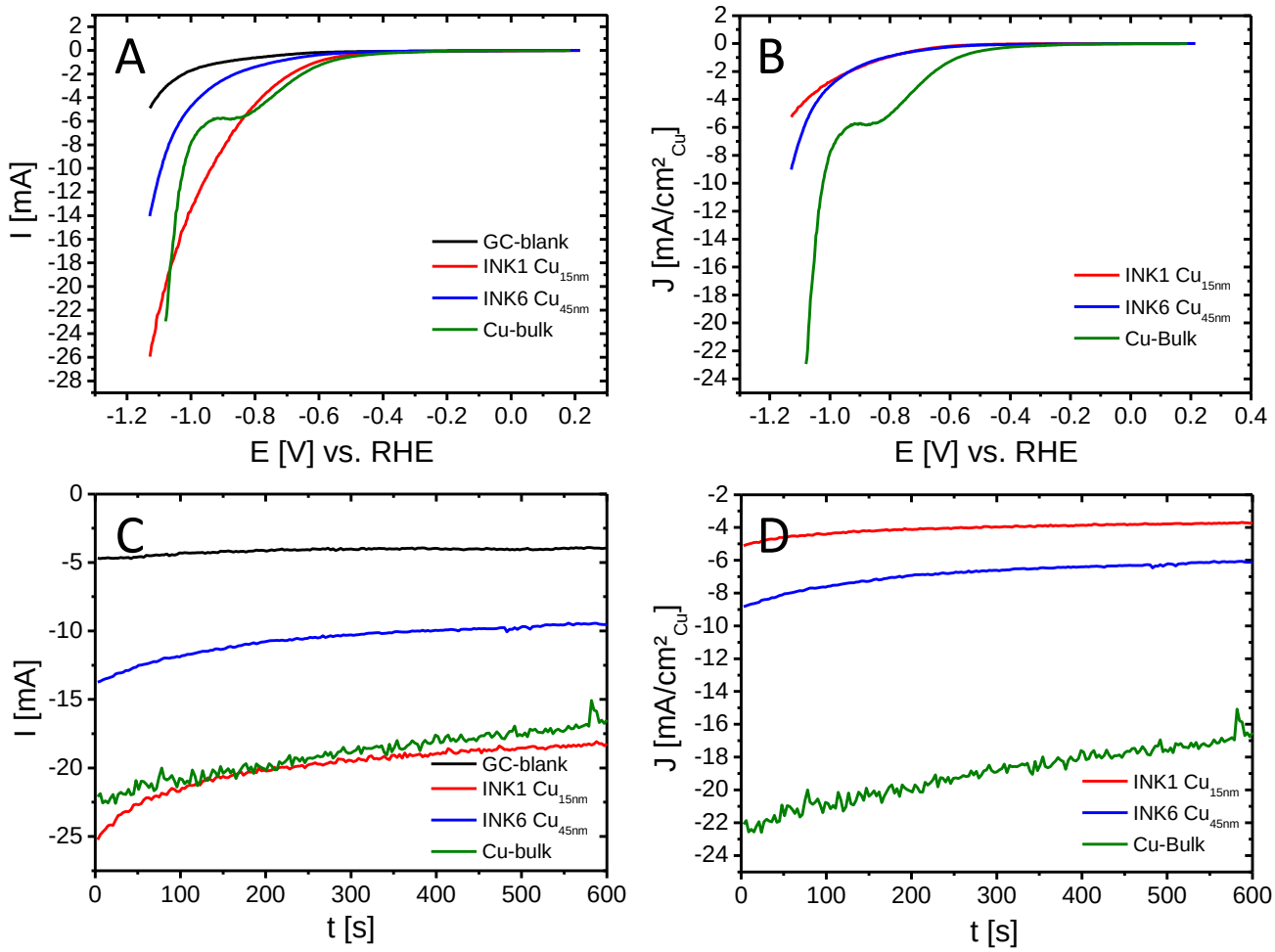

Abbildung 4.2-7: A) Die Polarisationskurven zwischen E = 0.22 V und E = -1.13 V mit 5 mV/s und C) die folgenden chronoamperometrischen Messungen bei E = -1.13 V mit B und D) den auf die berechnete Kupferoberfläche normierten Stromdichten von 15 nm und 45 nm großen Kupferpartikeln im Vergleich zu polykristallinem Kupfer (1 cm² bei E = -1.08 V) und der blanken GC-Elektrode während der CO_2-Reduktion in 0.1 M $KHCO_3$ bei RT. Die Elektroden wurden unter Potentialkontrolle bei E = 0.22 V in den Elektrolyten eingetaucht.

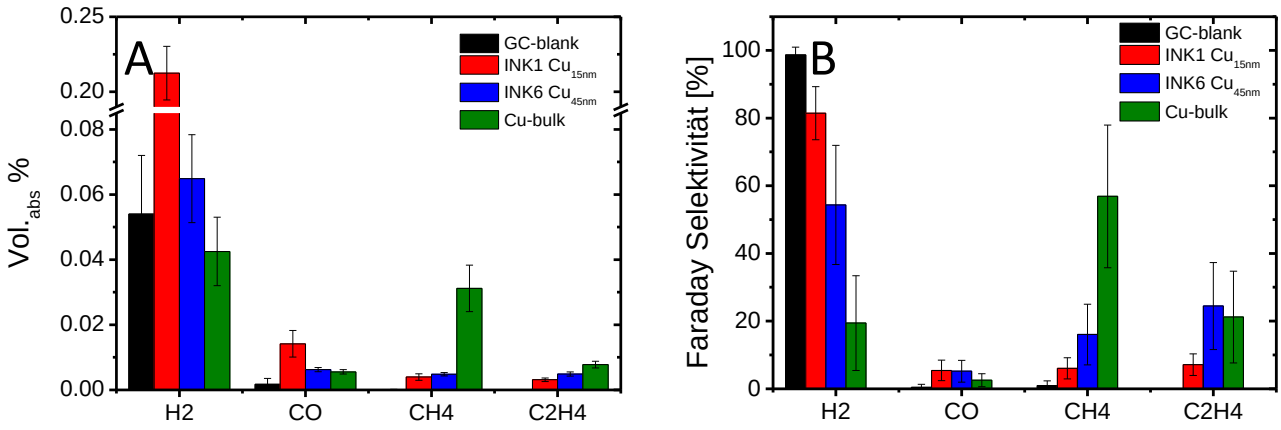

Abbildung 4.2-8: A) Die absolute Volumenkonzentrationen und B) die Faraday Selektivitäten von H_2, CO, CH_4 and C_2H_4 während der CO_2-Reduktion in 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.13 V vs. RHE an 15 nm und 45 nm großen Kupferpartikeln im Vergleich mit der blanken GC-Elektrode und polykristallinem Kupfer (1 cm² bei E = -1.08 V) bei RT.

Durch die Normierung mit der Kupferoberfläche zeigen die beiden Partikelgrößen nun eine deutlich abgeschwächte Bildungsrate für H_2, so dass dieser Wert für alle drei Kupferkatalysatoren in etwa gleich groß ist. Weiterhin zeigt sich nun nach der Normierung, dass die Bildungsrate von CO, CH_4 und C_2H_4 in der Reihenfolge mit steigender Partikelgröße $INK1_{15nm}$ > $INK6_{45nm}$ > Cu_{bulk} zunimmt. Die Aktivität für Methan an polykristallinem Kupfer ist dabei siebenmal und für Ethylen ca. zweimal größer als an den beiden verwendeten Kupfernanopartikelgrößen. Die Verhältnisse der gemessenen Volumenkonzentrationen C_2H_4/CH_4, CH_4/CO und C_2H_4/CO sind in Abbildung 4.2-10 aufgetragen. Daraus ist zu erkennen, dass INK6 mit den 45 nm großen Partikeln die höchste Selektivität für Ethylen aufweist und das polykristalline Kupfer die geringste. Dieses Verhalten lässt sich mit den bereits präsentierten Ergebnissen erklären. An den 45 nm großen Partikeln sind deutlich mehr aktive Kupferfassetten (211) für die Ethylenbildung vorhanden (vergleiche Kapitel 4.1.2) bzw. wird das Intermediat stärker gebunden und damit der Reaktionspfad zu Ethylen energetisch begünstigt (vergleiche Kapitel 4.2.1). Die Umsetzung des CO zu den Kohlenwasserstoffen nimmt jedoch mit steigender Partikelgröße zu.

Zwar lässt sich aus den zwei vermessenden Partikelgrößen kein aussagekräftiger Trend schließen aber es konnte gezeigt werden, dass die Partikelgröße einen Einfluss auf die Aktivität und Selektivität der CO_2 Reduktion hat. Mit steigender Partikelgröße werden Cu_{bulk} ähnliche Oberflächen erzeugt. Wie bei der Sauerstoffreduktion an Platin beschrieben wird, treten Partikelgrößeneffekte

zwischen 2 nm und 10 nm auf [105, 106]. Aus diesem Grund werden Messungen mit Kupferpartikeln zwischen 2 nm und 20 nm folgen.

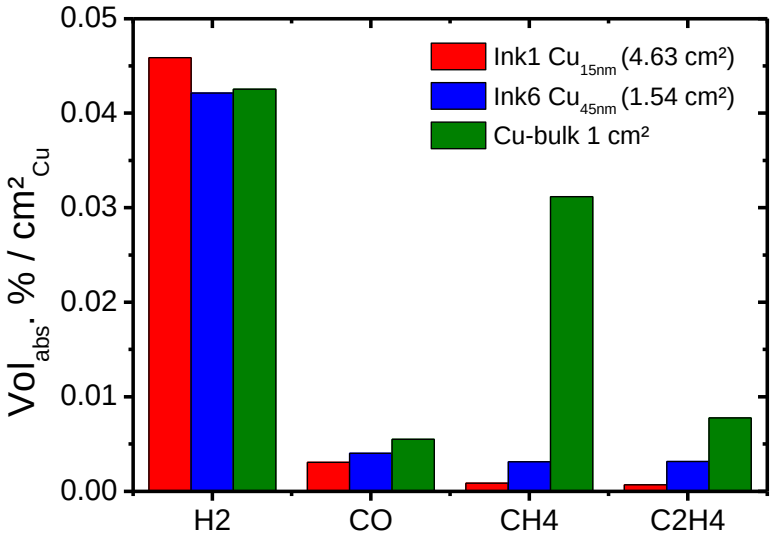

Abbildung 4.2-9: Die auf die Kupferoberfläche normierten Volumenkonzentrationen von H_2, CO, CH_4 and C_2H_4 während der CO_2 Reduktion in 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.13 V vs. RHE an 15 nm und 45 nm großen Kupferpartikeln im Vergleich mit polykristallinem Kupfer (1 cm² bei E = -1.08 V) bei RT.

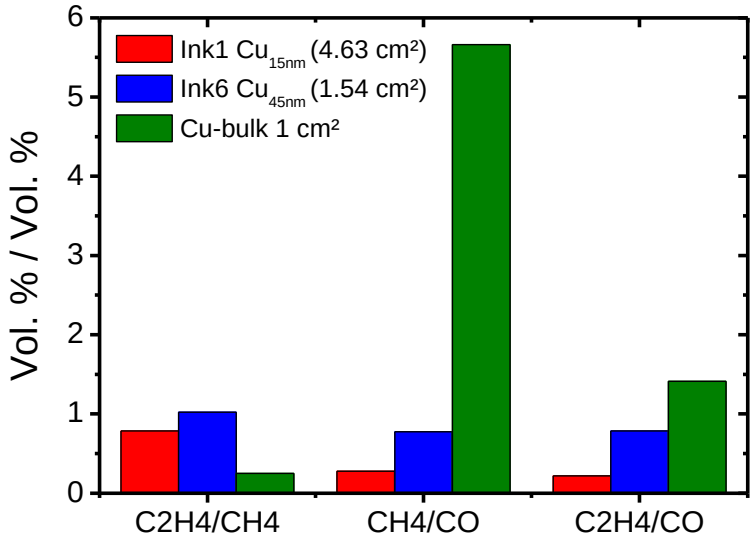

Abbildung 4.2-10: Verhältnisse der Volumenkonzentrationen von C_2H_4/CH_4, CH_4/CO und C_2H_4/CO an 15 nm und 45 nm großen Kupfernanopartikeln und an polykristallinem Kupfer (1 cm² bei E = -1.08 V) in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.13 V und RT.

4.3 Untersuchung von GaPd als neues Kathodenmaterial für die CO_2 Reduktion im Vergleich mit Kupfer, Gold, Platin und Palladium

Gallium-Palladium (GaPa) ist als selektiver Hydrierungskatalysator von Acetylen zu Ethylen in der heterogenen Katalyse bekannt [107-109]. Gallium-Palladium ist eine für elektrochemische Reaktionen kaum untersuchte intermetallische Verbindung. Das Kathodenmaterial wurde in der Gruppe von Marc Armbrüster am Max-Planck Institut, Dresden hergestellt Die katalytischen Eigenschaften von polykristallinen GaPd für die CO_2 Reduktion wurden in dieser Arbeit erstmals erforscht. Die Reaktivitäts- und Selektivitätsergebnisse wurden mit anderen reinen Metallen verglichen.

Die Untersuchungen der folgenden Versuchsreihen erfolgten alle an polykristallinen reinen Metallzylindern mit einem Durchmesser von d = 5 mm und einer Höhe von h = 4 mm, die in eine Halterung der Rotationsscheibenelektrode (RDE) der Fa. Pine eingespannt wurden. Die metallische Arbeitselektrode wurde mit 3000 U/min (rpm) rotiert, damit die durch die Reaktion entstehenden Gasblasen abtransportiert werden können und somit die Elektrodenoberfläche im ständigen Kontakt mit Reaktanden und Elektrolyten bleibt. Alle metallischen Elektroden wurden unter Potentialkontrolle eingetaucht, damit die metallische Oberfläche frei von Hydroxiden und Oxiden blieb. In Abbildung 4.3-1 wurden die verschiedenen Polarisationskurven (LSV‘s) einer eingebauten polykristallinen GaPd-RDE von E = 0.77 V vs. RHE bis zu verschiedenen Endpotentialen zwischen E = -0.78 V und E = -1.38 V vs. RHE bei einer Geschwindigkeit von 5 mV/s aufgetragen. Die Polarisationskurven zeigen einen konsistenten Verlauf. Zwischen E = 0.77 V und E = 0.2 V bleibt die Stromdichte annähernd konstant null. Ab einem positiven Potential von 0.2 V fängt der Strom langsam an zu steigen und erreicht zwischen E = -0.43 V und -0.64 V ein Plateau von ca. J = -1.2 mA/cm². Danach steigt der Strom mit steigendem positivem Potential stetig an. Die Stromdichten für das jeweilige Endpotential sind in Tabelle 4.3-1 zusammengefasst. Es wurde beobachtet, dass ab E = -0.88 V die Stromdichte durch eine Erhöhung des Potentials um ΔE = +100mV sich ungefähr verdoppelte.

Tabelle 4.3-1: Zusammenfassung der gemessenen Stromdichten *J* im LSV bei gegebenem Endpotential für polykristallines GaPd während der CO_2 Reduktion.

E [V] vs. RHE	-0.78	-0.88	-0.98	-1.08	-1.18	-1.28	-1.38
J [mA/cm²]	-3.0	-3.6	-7	-11	-25	-43	-102

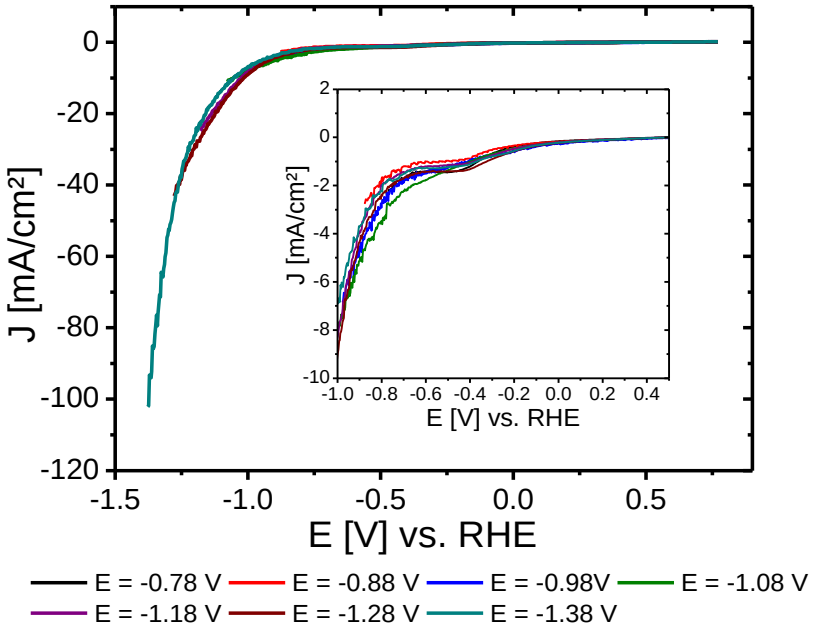

Abbildung 4.3-1: Polarisationskurven an polykristallinem GaPd mit verschiedenen Endpotentialen und einer Geschwindigkeit von 5 mV/s in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei 3000 rpm und RT. Die eingebaute GaPd Elektrode wurde unter Potentialkontrolle bei E = 0.77 V eingetaucht.

Nachdem das gewünschte Endpotential erreicht wurde, wurde das Potential konstant gehalten und der Verlauf des Stromes über t = 600 s mittels Amperometrie gemessen. Die resultierenden amperometrischen Messkurven von polykristallinem GaPd über t = 600 s sind in Abbildung 4.3-2 aufgetragen. Darin ist für die angelegten kathodischen Potentiale E = -1.18 V und -1.28 V ein deutlicher Anstieg der Stromdichte (J = -24 auf -63 mA/cm² und J = -43 auf -96 mA/cm²) über der Zeit zu verzeichnen, während die Stromdichte bei Potentialen im Bereich von E = -0.78 V und E = -1.08 V nahezu konstant bleibt. Für E = -1.38 V steigt der Strom ab t = 300 s leicht von J = -106 auf -123 mA/cm² an. Die Analyse der Gasphasen an polykristallinem GaPd mit dem GC nach t = 600 s ergab neben H_2 und CO keine weiteren Produkte. Die absoluten Volumenkonzentrationen der beiden Gase in

Abhängigkeit des Reduktionspotentials für GaPd sind in Abbildung 4.3-3 aufgetragen. Die Umsetzung und Selektivität bei der CO_2 Reduktion an polykristallinem GaPd korreliert mit dem angelegten kathodischen Potential. Unterhalb von E = -0.98 V konnte kein CO detektiert werden, was darauf hinweist, dass an GaPd in diesem Potentialbereich hauptsächlich Wasserstoff erzeugt wird. Mit kathodisch steigendem Potential nehmen die Volumenkonzentrationen von H_2 und CO extrem zu. Dabei ist ein markanter Anstieg der H_2 und CO-Konzentration zwischen E = -1.08 V und -1.18 V von V_{abs}. %(H_2) = 0.02 % auf 0.18 % bzw. von V_{abs}. %(CO) = 0.0006 % auf 0.003 % für die CO_2 Reduktion an GaPd zu beobachten. Dieser Anstieg steht in guter Korrelation mit den deutlich beobachteten Stromanstiegen in den Polarisationskurven (siehe Abbildung 4.3-1) und den erhöhten Stromdichten in den amperometrischen Daten (siehe Abbildung 4.3-2). Die Zusammenfassung der Verhältnisse von H_2/CO in Tabelle 4.3-2 zeigt, dass über den gemessenen Potentialbereich bis zu 70-mal mehr H_2 als CO während der CO_2 Reduktion an polykristallinem GaPd gebildet wurde.

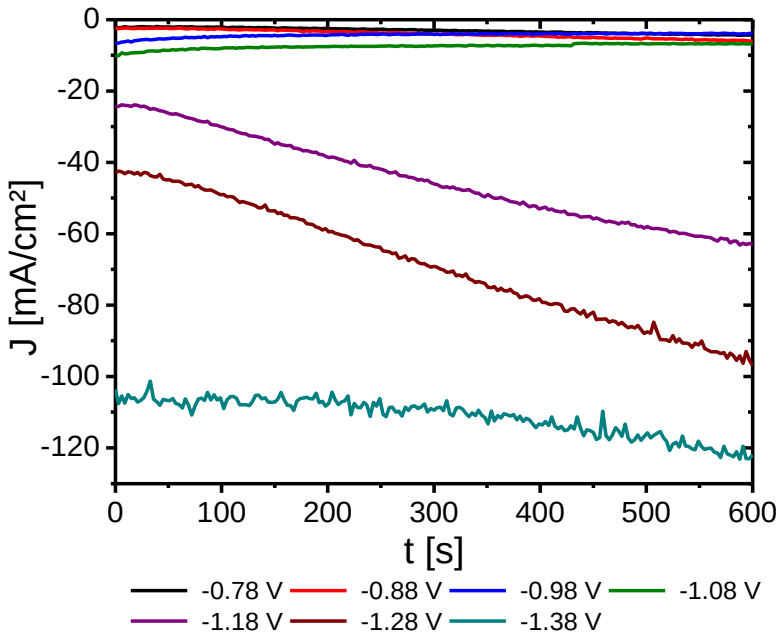

Abbildung 4.3-2: Chronoamperometrische Kurven (AMP) an polykristallinem GaPd bei verschiedenen Reduktionspotentialen zwischen E = -0.78 V und -1.38 V in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei 3000 rpm und RT.

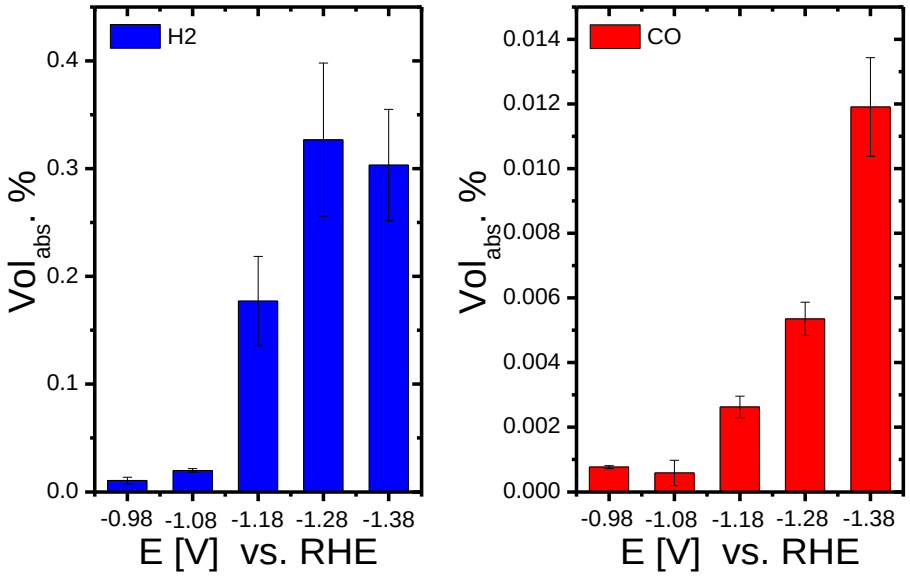

Abbildung 4.3-3: Die absoluten Volumenkonzentrationen Vol_{abs}.% von H_2 und CO an polykristallinem GaPd in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ in Abhängigkeit des Reduktionpotentials bei 3000 rpm und RT.

Tabelle 4.3-2: Zusammenfassung der H_2/CO Verhältnisse in Abhängigkeit des Potentials an GaPd während der CO_2 Reduktion.

E [V] vs. RHE	-0.98	-1.08	-1.18	-1.28	-1.38
H_2/CO	13	48	70	63	25

Zum Vergleich wurde polykristallines Palladium bei E = -0.98 V und E = -1.18 V für die CO_2 Reduktion vermessen. Die Polarisatonskurven für Pd sind in Abbildung 4.3-4 aufgetragen. Das onset-Potential bei einer Stromdichte von J = -0.5 mA/cm² ist für Pd (E = -0.29 V) im Vergleich zu GaPd (E = -0.19 V) um ΔE = 100 mV in kathodischer Richtung verschoben. Aufgrund der beobachteten Unterschiede bei den Polarisationskurven, ist festzustellen, dass die Oberfläche von GaPd nicht vollständig mit Palladium bedeckt ist. Wie GaPd weist reines Palladium ein ähnliches Plateauverhalten im Potentialbereich von E = -0.56 V und -0.73 V bei J = -3 mA/cm² auf. Erst bei E = -0.98 V erreichen die beiden Metalle etwa ähnliche Stromdichten von J = -6.6 mA/cm² für GaPd und J = -7.9 mA/cm² für Pd. Dagegen ist die Stromdichte von GaPd bei E = -1.18 V (J = -24.7 mA/cm²) ca. 8 mA/cm² größer als die von Pd (J = -16.2 mA/cm²). Dies weist auf eine deutlich höhere Aktivität in diesem

Potentialbereich während der CO_2 Reduktion hin. Um zu zeigen, dass die gemessenen Stromdichten von der elektrochemischen CO_2 Umsetzung beruhen, wurden zusätzlich Polarisationskurven von GaPd unter Stickstoffbegasung (CO_2 freie Umgebung) (siehe Abbildung 4.3-4) gemessen. Dabei ist zu beachten, dass der pH-Wert der N_2-gesättigten 0.1 M $KHCO_3$ Lösung bei pH = 8.6 liegt. Dieser pH-Unterschied wurde bei der Auftragung gegen RHE berücksichtigt. Die gemessene Polarisationskurve für GaPd in N_2-gesättigtem Elektrolyten weist eine ausgeprägtes Maximum und Minimum in der Stromdichten auf. Die Polarisationskurve durchläuft bei E = -0.49 V ein lokales Minimum und bei E = -0.68 V ein lokales Maximum. Im Vergleich zu den Messungen in einem CO_2-gesättigten Elektrolyten bei derselben Konzentration wurde dies an polykristallinem GaPd nicht beobachtet. Weiterhin zeigt der Vergleich eine Verschiebung des onset-Potentials bei GaPd von ΔE = 100 mV in anodischer Richtung (E = -0.09 V). Diese Beobachtung der Verschiebung des onset-Potentials weist auf eine Blockierung der aktiven Zentren für die H_2-Bildung durch die Anwesenheit von CO_2 hin. Unter Stickstoffatmosphäre liegt an GaPd bei E = -0.88 V eine deutlich höhere Stromdichte an (J = -7.8 mA/cm²) als unter den Bedingungen der CO_2-Reduktion (J = -3.7 mA/cm²). Dies ist ein weiterer Beleg für die Unterdrückung der Wasserstoffbildung durch die CO_2-Adsorption an der katalytisch aktiven Metalloberfläche. Daraus ist zu schließen, dass der Hauptanteil des Stroms von der Wasserstoffbildungsreaktion (HER) an polykristallinen GaPd unter CO_2 reduzierenden Reaktionsbedingungen herrührt.

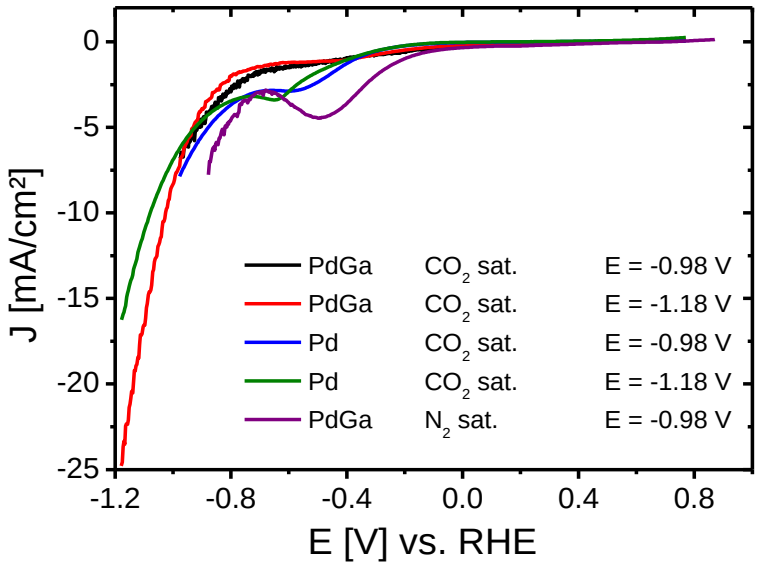

Abbildung 4.3-4: Polarisationskurven an polykristallinen GaPd- und reinem Pd als Referenzmaterial mit 5 mV/s bis E = -0.98 V und E =-1.18 V in CO_2-gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei 3000 rpm und RT. Die Elektroden wurden unter Potentialkontrolle bei E = 0.77 V eingetaucht.

In Abbildung 4.3-5 sind die chronoamperometrischen Daten von polykristallinem GaPd und Pd aufgetragen. Diese wurden direkt nach den Polarisationskurven gemessen. Bei E = -0.98 V liegen die Kurven für GaPd für den CO_2 und N_2 gesättigten Elektrolyten übereinander, was die Annahme des Hauptanteils für die HER bei diesem Potential bestätigt. Das polykristalline GaPd ist in diesem Potentialbereich nicht aktiv für die elektrochemische CO_2 Reduktion. Die beiden Kurven für Pd bei E = -0.98 und -1.18 V verlaufen weitestgehend ähnlich. Dabei fällt die Stromdichte zunächst leicht ab und steigt dann nach ca. t = 200 s wieder an. Die Stromdichte von Pd bei E = -1.18 V bleibt aber weit unter der von GaPd. Der starke Anstieg von J an GaPd bei E = -1.18 V ist bereits in Abbildung 4.3-2 angesprochen worden. Die absoluten Volumenkonzentrationen für H_2 und CO an GaPd und reinem Pd bei E = -0.98 und E = -1.18 V sind in Abbildung 4.3-6 aufgetragen. Hierin zeigt Pd keine H_2 Bildung bei E = -0.98 V und eine fast 10-mal kleinere H_2 Konzentration (Vol_{abs}. %(H_2) = 0.021 %) bei E = -1.18 V als an GaPd (Vol_{abs}. %(H_2) = 0.18 %) entstanden ist. Dagegen nimmt die CO Bildung an Pd (Vol_{abs}. %(CO) = 0.0044 %) im Vergleich mit GaPd (Vol_{abs}. %(CO) = 0.0026 %) bei E = -1.18 V deutlich zu.

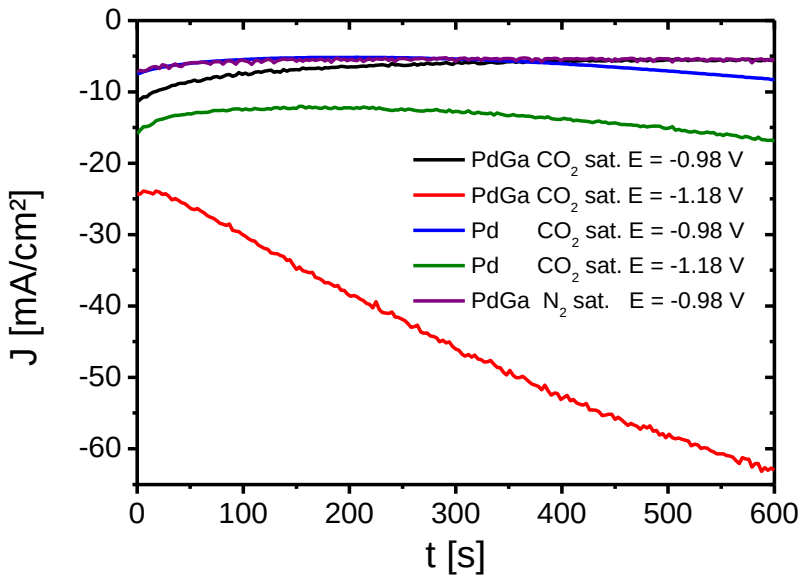

Abbildung 4.3-5: Chronoamperometrische Messkurven von polykristallinem GaPd und reinem Pd bei E = -0.98 V und E = -1.18 V in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei 3000 rpm und RT.

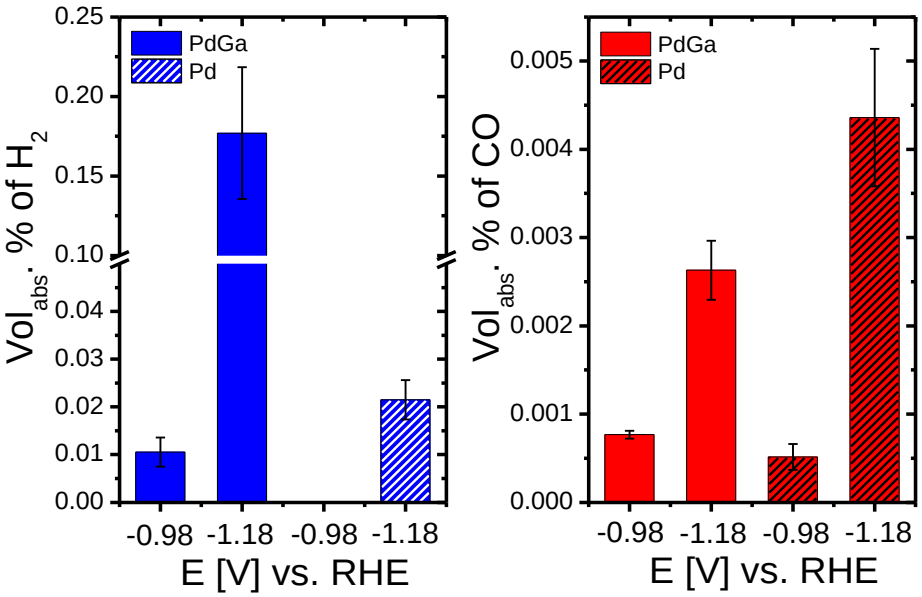

Abbildung 4.3-6: Vergleich der absoluten Volumenkonzentrationen (Vol_{abs}.%) von H_2 und CO während der elektrochemischen CO_2-Reduktion an polykristallinem GaPd und Pd bei E = -0.98 V und -1.18 V in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei 3000 rpm und RT.

Der Vergleich mit weiteren polykristallinen Metallen für die CO_2 Reduktion erfolgte mit reinem Gold (Au), Platin (Pt) und Kupfer (Cu) unter gleichen Reaktionsbedingungen bei einem konstanten Reduktionspotential von E = -0.98 V. Die Polarisationskurven der fünf Metallelektroden sind in Abbildung 4.3-7 aufgetragen. Damit es zu keiner Oberflächenveränderung kommt, wurde Kupfer bei E = 0.47 V in den Elektrolyten eingetaucht (vergleiche Kapitel 4.1.2). Wie bereits erwähnt zeigt Kupfer zwischen E = 0.77 V und 0.55 V einen anodischen Strom, der mit der Kupferauflösung erklärt werden kann. Die Stromdichte bei E = -0.98 V nimmt in der Reihenfolge der Metalle Pd < GaPd < Cu < Pt < Au (J = -6.7, -7.8, -18, -32 und -35 mA/cm²) zu. Das onset-Potential bei J = -0.5 mA/cm² steigt dabei in der Reihenfolge Pt < GaPd < Pd < Au < Cu in kathodischer Richtung (E = -0.1, -0.17, -0.29, -0.41 und -0.43 V) an. Platin zeigt wie Palladium und GaPd einen ähnlichen Verlauf in den Polarisationskurven. Zwischen E = -0.45 V und -0.56 V bei J = -3 mA/cm² wird ein Plateaubereich bei Pt beobachtet, bevor der Strom mit zunehmendem kathodischen Potential weiter ansteigt. Im Gegensatz dazu ist bei Kupfer und Gold solch ein Bereich nicht zu erkennen.

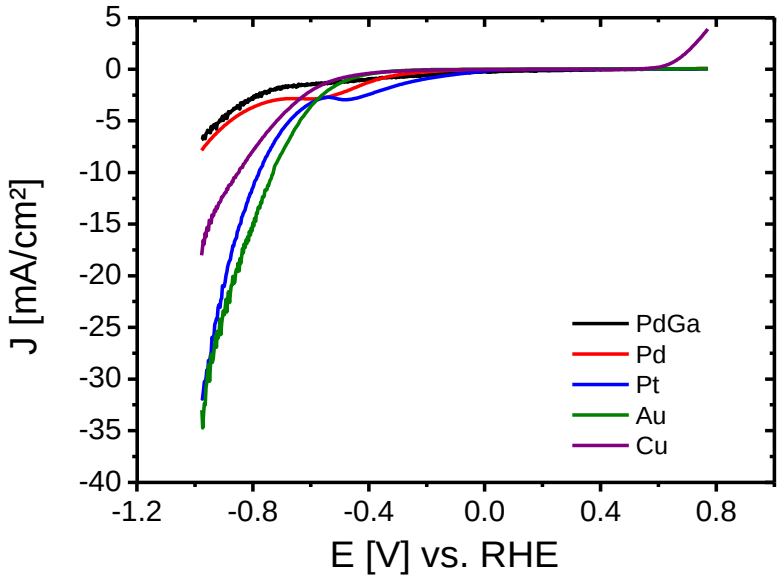

Abbildung 4.3-7: Polarisationskurven an polykristallinen GaPd-, Pd-, Pt, Au- und Cu Metallelektroden mit 5 mV/s bis E = -0.98 V in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei 3000 rpm und RT. Zur Vermeidung der Oxidierung der Oberfläche wurden PdGa, Pd, Pt und Au unter Potential bei E = 0.77 V eingetaucht, während Cu bei E = 0.47 V gehalten wurde.

Die anschließenden chronoamperometrischen Messungen für die fünf Metalle über t = 600 s sind in Abbildung 4.3-8 aufgetragen. Für GaPd, Cu und Au stellt sich nach geringer Abnahme ein konstanter Strom ein. Bei Pd steigt der Strom nach vorangegangener Abnahme wieder leicht an. Dagegen zeigt Pt über den gesamten Zeitverlauf einen stetigen Anstieg des Stroms von J = -33 auf -55 mA/cm².

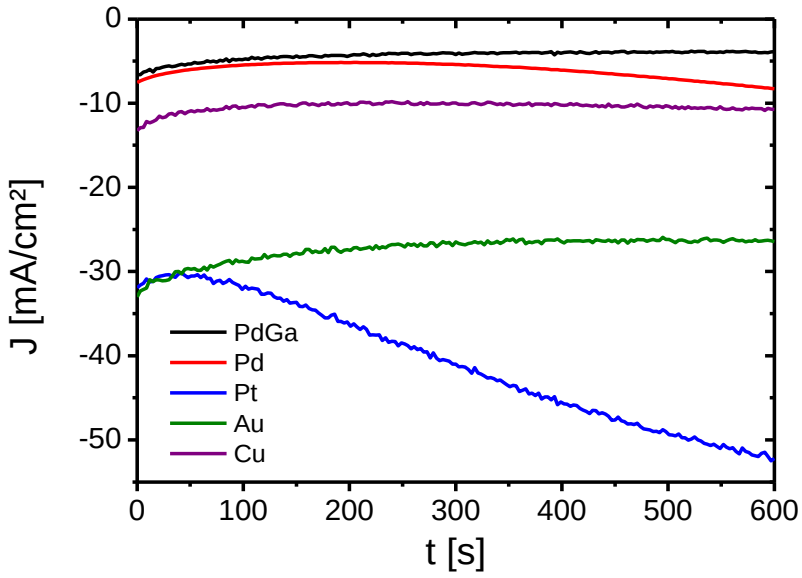

Abbildung 4.3-8: Chronoamperometrische Messungen an polykristallinen GaPd-, Pd-, Pt-, Au- und Cu Metallelektroden bei E = -0.98 V in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei 3000 rpm und RT.

In der Abbildung 4.3-9 sind zum Vergleich die absoluten Volumenkonzentrationen von H_2 und CO aller fünf Metallelektroden bei einem Reduktionspotential von E = -0.98 V aufgetragen. Platin zeigt hier seine exklusive Selektivität für Wasserstoff (Vol_{abs}. %(H_2) = 0.15 %) bei gleichzeitig völliger Inaktivität für die CO_2 Reduktion und damit der Bildung von CO bei E = -0.98 V. Dies steht im Einklang mit den OLEMS Ergebnissen aus Kapitel 4.2.1. Im Vergleich wird an Au (Vol_{abs}. %(H_2) = 0.03 %) 1/5, an Cu (Vol_{abs}. %(H_2) = 0.015 %) 1/10 und an GaPd (Vol_{abs}. %(H_2) = 0.01 %) nur 1/15 der Wasserstoffmenge wie an Pt bei gleichem Potential und Reaktionsbedingungen gebildet. Wie bereits erwähnt, wird kein H_2 an Pd bei E = -0.98 V erzeugt. Dagegen wird die enorme Aktivität von Gold für die CO_2 Reduktion zur selektiven Bildung von CO (Vol_{abs}. %(CO) = 0.047 %) belegt. Im Vergleich bildet sich an Au ca. 85-, 60- und 25-mal mehr CO als an Pd (Vol_{abs}. %(CO) = 0.0005 %), GaPd (Vol_{abs}. %(CO) = 0.0005 %) oder Cu (Vol_{abs}. %(CO) = 0.002 %). Wie bereits bekannt und auch in dieser Arbeit ausführlich gezeigt, entstehen an Kupferelektroden, neben CO als Nebenprodukt, Methan und Ethylen als Hauptprodukte bei der elektrochemischen CO_2 Reduktion. Einzig allein kommt es bei Kupfer zur Bildung von Kohlenwasserstoffen. Daher wird an Kupfer kein reines Gasgemisch aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid während der CO_2 Reduktion beobachtet, wie bei den anderen Metallen.

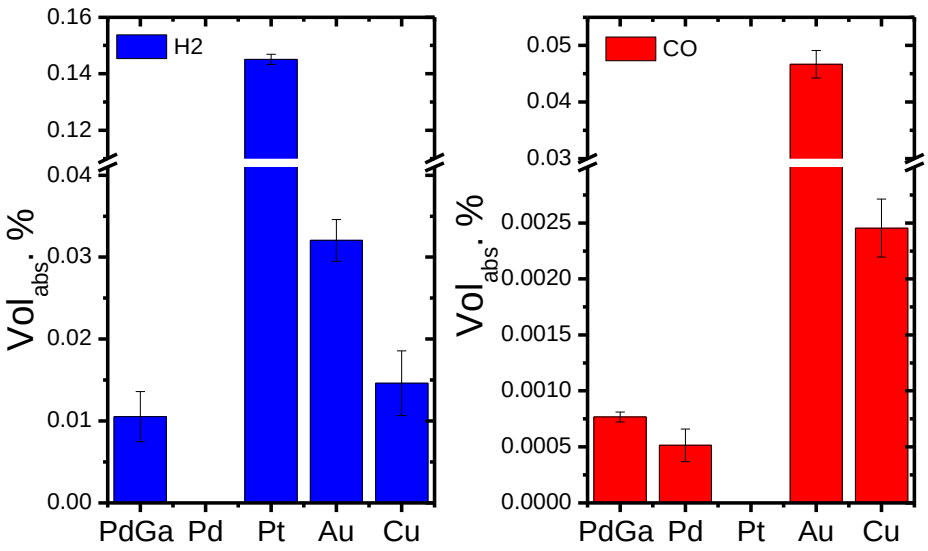

Abbildung 4.3-9: Vergleich der absoluten Volumenkonzentrationen Vol_{abs}.% von H_2 und CO an polykristallinen GaPd, Pd-, Pt-, Au- und Cu Metallelektroden bei E = -0.98 V in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei 3000 rpm und RT.

Die präsentierten Ergebnisse zeigen, dass polykristallines GaPd als neuer Katalysator für die CO_2 Reduktion zur Erzeugung von Kohlewasserstoffen im Vergleich zu Kupfer ungeeignet ist. Wird jedoch das Verhältnis von H_2/CO (siehe Tabelle 4.3-3) für die verwendeten Metalle bei E = -0.98 V betrachtet, so lässt sich für GaPd ein anderes Anwendungsgebiet ausmachen. Synthesegas, ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid im Verhältnis 3:1 oder 2:1, wird zum Beispiel bei der heterogenen Methanolsynthese über Kupferkatalysatoren verwendet. Dabei muss das Gas frei von Schwefelverbindungen und anderen Verunreinigungen sein, die den Katalysator zerstören. Die explizite Selektivität für Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid macht GaPd zu einem vielversprechenden Katalysator zur Bildung von sauberem Synthesegas durch die elektrochemische Reduktion von CO_2. Hierfür müssen noch weitere Versuchsreihen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen von Palladium und Gallium durchgeführt werden, um ein optimales Verhältnis zwischen H_2 und CO zu erzielen.

Tabelle 4.3-3: Zusammenfassung der Verhältnisse von H_2/CO an GaPd, Pd, Pt, Au und Cu während der CO_2 Reduktion bei E = -0.98 V vs. RHE

E = -0.98 V	GaPd	Pd	Pt	Au	Cu
H_2/CO	13	--	--	0.6	8

4.4 Die elektrochemische CO_2 Reduktion zu Synthesegas an Platin-Gold-Nanopartikeln

Wie bereits in Kapitel 4.3 erwähnt wurde ist die Herstellung von Synthesegas ein wichtiger industrieller Schritt, der unter hohem Energieaufwand und einigen Aufbereitungsschritten abläuft. Die Selektivitäten von Platin für Wasserstoff und von Gold für Kohlenstoffmonoxid machen die beiden Metalle in Kombination zu einem idealen Katalysator für die elektrochemische CO_2 Reduktion in wässrigen Elektrolyten zur Herstellung von Synthesegas. In diesem Kapitel soll gezeigt werden, dass es möglich ist, das Verhältnis von H_2 zu CO über das Platin zu Gold- Verhältnis zu regulieren. Dazu wurden kommerzielle Platin- und Goldnanopartikel verwendet, die wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben präpariert wurden. Die TEM-Aufnahmen (A + B) und die Röntgendiffraktogramme (C + D) der Gold- und Platinpartikel, aus denen die Partikel- und Kristallitgrößen bestimmt wurden, sind in Abbildung A 10 gezeigt. Die Durchmesser der Platin- und Goldpartikel sowie die Beladungen der beiden Katalysatoren sind in Tabelle 4.4-1 zusammengefasst. Anhand der Werte ist zu erkennen, dass die Partikel vorwiegend kristalline Strukturen aufweisen, da sich die ermittelten Durchmesser aus XRD und TEM in ihren Fehlergrenzen decken. Die unterschiedlichen Inks wurden auf eine saubere und polierte GC-Platte pipettiert. Das Zusammenwirken der Gold- und Platinpartikel wurde in drei verschiedenen Auftragungen des Inks getestet.

- **Inkauftragung 1 – (dry):** Es wurden erst 40 µl des Au-Inks auf die GC-Elektrode pipettiert, im Trockenschrank getrocknet und weitere 20 µl Pt-Ink aufpipettiert und abermals getrocknet.
- **Inkauftragung 2 – (Ink):** Es wurden 60 µl Pt-Ink und 120 µl Au-Ink gemeinsam sonifiziert und 60 µl des neuen Inks auf die GC-Elektrode pipettiert und getrocknet.
- **Inkauftragung 3 – (separated):** Die GC-Elektrode wurde längs mit einem PTFE-Streifen halbiert und 20 µl Pt-Ink und 40 µl Au-Ink separat und ohne Vermischung aufgetragen und getrocknet.

Tabelle 4.4-1: Zusammenfassung der Partikelgrößen aus TEM und XRD von Platin und Gold, deren Beladungen, die Menge Metall und die berechnete Metalloberfläche pro µl Ink.

	d [nm] aus TEM	d [nm] aus XRD	Beladung aus ICP [%]	$m_{Metall}/µl_{Ink}$ [µg/µl]	$A_{Metall}/µl_{Ink}$ [cm²/µl]
Platin auf Vulkan	2.5 ± 0.6	2.1 ± 0.3	21.5	0.2	0.259
Gold auf Vulkan	18.2 ± 5.4	20 ± 0.5	20.0	0.2	0.035

Die Abbildung 4.4-1 A zeigt die gemessenen LSV's der Platin- und Goldnanopartikel zwischen E = 0.22 V und E = -1.08 V vs. RHE in einer CO_2 gesättigten 0.1 M $KHCO_3$ Lösung bei Raumtemperatur. Der Strom wurde auf die Gesamtmetalloberfläche normiert. Das onset-Potential verschiebt sich von Pt zu Au um ca. ΔE = -200 mV in kathodischer Richtung, was mit dem erhöhten Überpotential der HER an Gold zu erklären ist. Zwischen E = -0.74 V und E = -0.90 V vs. RHE durchläuft die Polarisationskurve an Platin einen Plateaubereich, der bei Gold vollständig fehlt. Dieses Verhalten konnte schon an dem polykristallinem Bulkmaterial beobachtet werden (vergleiche Kapitel 4.3). Im Vergleich ist die Aktivität bei E = -1.08 V vs. RHE der puren Goldpartikel (J = -5.5 mA/cm²) zu den puren Platinpartikeln (J = -2.5 mA/cm²) doppelt so groß.

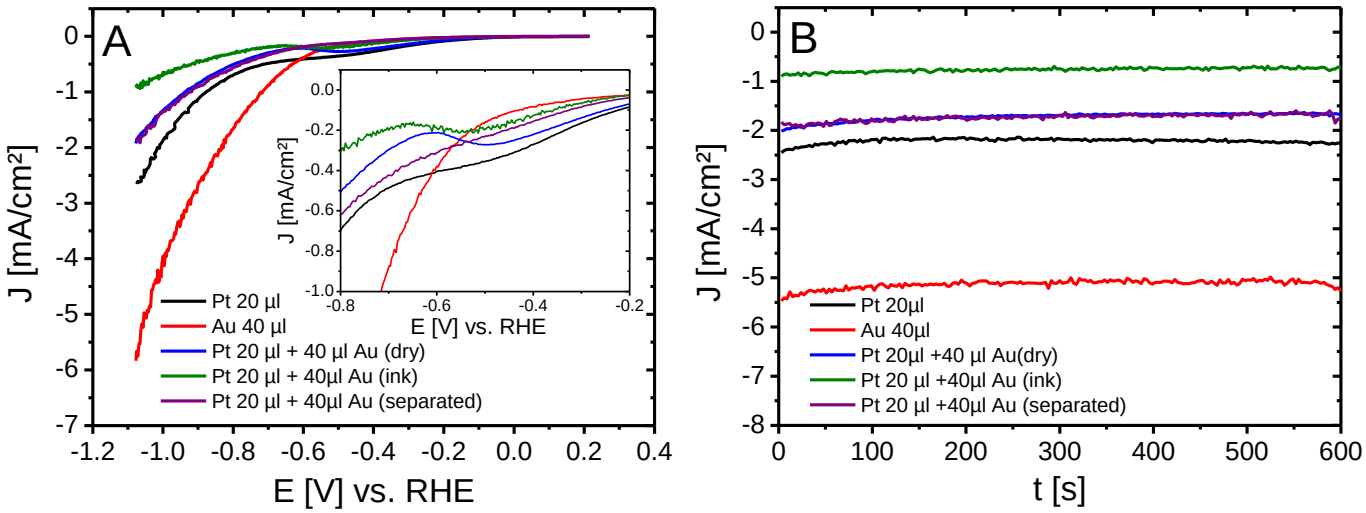

Abbildung 4.4-1: Veranschaulichung von der Abhängigkeit der Auftragung der Platin- und Goldpartikel. A) Polarisationskurven zwischen E = 0.22 V und E = -1.08 V vs. RHE mit 5 mV/s und B) die folgenden chronoamperometrischen Messungen bei E = -1.08 V von Platin- und Goldnanopartikeln während der CO_2 Reduktion in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei Raumtemperatur.

Weiterhin zeigt die Abbildung 4.4-1 A einen gewaltigen Einfluss der Auftragung der Partikel auf die Polarisationskurven und die resultierenden absoluten Volumenkonzentrationen von H_2 und CO (siehe Abbildung 4.4-2). Mit den Inkauftragungen 1) und 2) ist ebenfalls ein Plateaubereich wie bei Pt zu erkennen. Dieser Plateaubereich fehlt bei der Inkauftragung 3) und der Strom fällt wie bei Au kontinuierlich ab. Die LSV's von Inkauftragung 1) und 3) unterscheiden sich zwar im Potentialbereich zwischen E = -0.2 V und E = -0.65 V vs. RHE laufen dann jedoch übereinander. Dieser Trend setzt sich auch in den folgenden chronoamperometrischen Messungen fort (siehe Abbildung 4.4-1 B). Die Stromdichten der drei Gold-Platin-Inks zeigen geringere Stromdichten als die reinen Metallpartikel. Über die Zeit nimmt die Stromdichte der verschiedenen Katalysatoren nur unwesentlich ab und verläuft nahezu konstant. Die Abbildung 4.4-2 zeigt noch einmal die ausschließliche Selektivität von Platin für die HER ($Vol_{abs}.\%(H_2)_{20\ \mu l\ Pt}$ = 0.178 %). Die doppelte Menge Platin zeigte ebenfalls kein CO jedoch wurde die Wasserstoffkonzentration ca. verdoppelt ($Vol_{abs}.\%(H_2)_{40\ \mu l\ Pt}$ = 0.30 %). An den puren Goldpartikeln entsteht H_2 und CO ca. im Verhältnis 1:1 ($Vol_{abs}.\%(CO)_{Au}$ = 0.044 % und $Vol_{abs}.\%(H_2)_{Au}$ = 0.058 %). Weiterhin ist durch die Inkauftragung 1) und 2) eine deutliche Verminderung der CO Bildung im Vergleich zum puren Gold zu erkennen. Die Bildung des Wasserstoffs bleibt dabei nahezu gleich. ($Vol_{abs}.\%(H_2)_{dry}$ = 0.172 % und $Vol_{abs}.\%(H_2)_{Ink}$ = 0.091 %). Dagegen konnte durch die Separierung der Partikel fast dieselbe CO und H_2 Volumenkonzentration ($Vol_{abs}.\%(CO)$ = 0.042 % und $Vol_{abs}.\%(H_2)$ = 0.155 %) wie auf den puren Metallpartikeln erzielt werden. Dies lässt darauf schließen, dass sich beim Zusammenfügen der beiden Katalysatoren die Platinpartikel auf den Goldpartikeln anlagern, damit die Goldpartikel von der CO_2 Reduktion abschirmen und die CO-Bildung inhibieren. Nähere Untersuchungen dazu fehlen noch. TEM-Aufnahmen konnten diese Vermutung noch nicht belegen, da bei der Präparation des TEM-Grids (siehe 3.5.3) die Partikel hoch verdünnt werden und somit nicht zusammenfinden (siehe Abbildung A 11 im Anhang). Aus dieser Erkenntnis heraus wurden für die folgenden Mischungsverhältnisse stets die Platin- von den Goldpartikeln separiert auf der GC-Elektrode aufgetragen. Dazu wurde die GC-Elektrode mit einem PTFE-Band in Längsrichtung halbiert, um eine Vermischung der Nanopartikel zu verhindern.

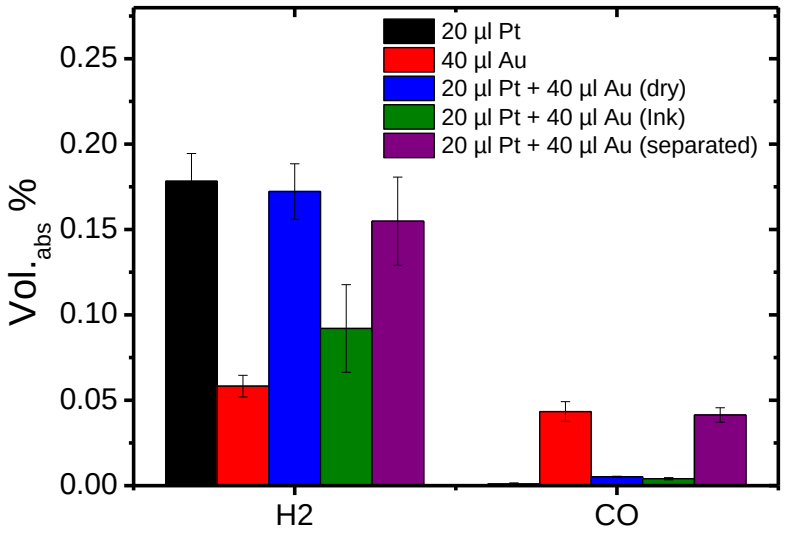

Abbildung 4.4-2: Vergleich der absoluten Volumenkonzentration von H_2 und CO an Pt- und Au-Nanopartikeln in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.08 V vs. RHE und RT in Abhängigkeit der Auftragungsweise des Inks.

Die Polarisationskurven und die anschließenden chronoamperometrischen Messungen der drei verschiedenen Mischungsverhältnisse 1:1, 1:2 und 1:5 der Platin- und Goldpartikel sind in Abbildung 4.4-3 A und B aufgetragen. Mit abnehmendem Platingehalt in der Katalysatormischung steigt die Stromdichte an (J = -1 mA/cm², -2 mA/cm² und -2.5 mA/cm²). Alle drei Mischungsverhältnisse zeigen wie die puren Goldpartikel kein Plateaubereich, im Gegensatz zu den puren Platinpartikeln. In Abbildung 4.4-4 sind die resultierenden absoluten Volumenkonzentrationen von H_2 und CO der drei Mischungsverhältnisse sowie den beiden puren Metallpartikeln und der blanken GC-Elektrode als Referenz aufgetragen. Die Wasserstoffkonzentration zeigt einen zu erwartenden abfallenden Trend von den puren Platinpartikeln mit steigendem Goldanteil in der Katalysatormischung bis zu den puren Goldpartikeln ($Vol_{abs}.\%(H_2)_{40\ µl\ Pt}$ = 0.30 % > $(H_2)_{20\ µl\ Pt}$ = 0.18 % > $(H_2)_{30\ µl\ Pt\ +\ 30\ µl\ Au}$ = 0.13 % < $(H_2)_{20\ µl\ Pt+\ 40\ µl\ Au}$ = 0.16 % > $(H_2)_{10\ µl\ Pt\ +\ 50\ µl\ Au}$ = 0.12 % > $(H_2)_{40\ µl\ Au}$ = 0.06 % > $(H_2)_{GC}$ = 0.03 %). Dagegen werden an den Platinpartikeln und auf der blanken GC-Elektrode nur vernachlässigbare Mengen an CO gebildet. Die CO Konzentration steigt mit steigendem Goldanteil an, bleibt jedoch ab einem Inkvolumen von V_{Ink} = 40 µl Au konstant ($Vol_{abs}.\%(CO)_{40\ µl\ Pt}$ = 0.0006 % < $(CO)_{20\ µl\ Pt}$ = 0.0009 % < $(CO)_{30\ µl\ Pt\ +\ 30\ µ\ Au}$ = 0.027 % < $(CO)_{20\ µl\ Pt+\ 40\ µl\ Au}$ = 0.041 % > $(CO)_{10\ µl\ Pt\ +\ 50\ µl\ Au}$ = 0.040 % > $(CO)_{40\ µl\ Au}$ = 0.043 % > $(CO)_{GC}$ = 0.002 %). Dies kann an einer ungenügenden Verteilung der Goldpartikel liegen, da die Elektrodenfläche

nicht vergrößert wurde und damit die auf Vulkan geträgerten Partikel übereinander getrocknet sind.

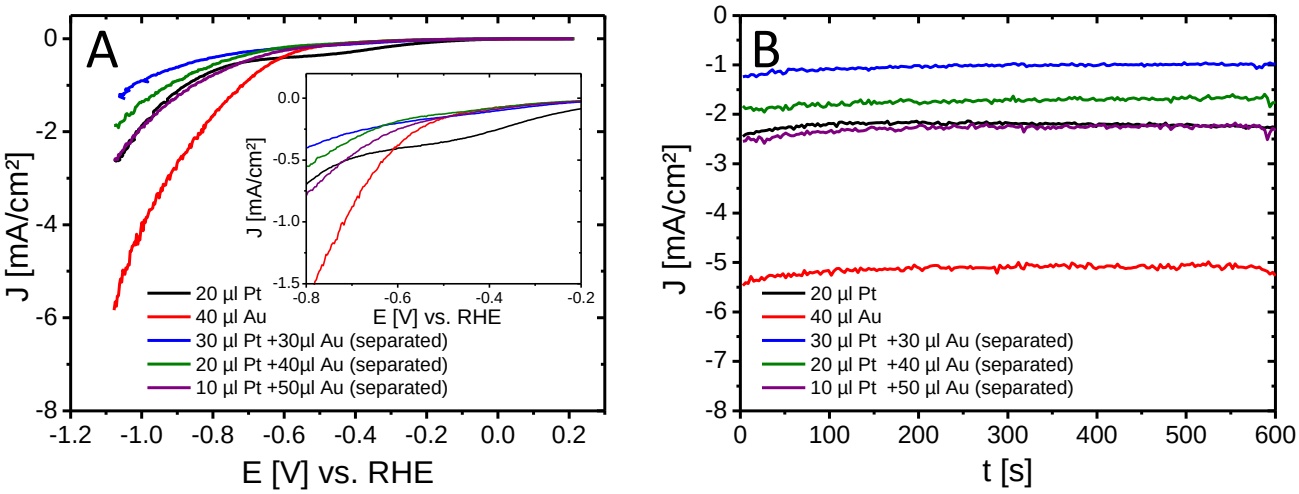

Abbildung 4.4-3: A) Polarisationskurven zwischen E = 0.22 V und E = -1.08 V vs. RHE mit 5 mV/s und B) die folgenden chronoamperometrischen Messungen bei E = -1.08 V von Platin- und Goldnanopartikeln in verschiedenen Verhältnissen während der CO_2 Reduktion in 0.1 M $KHCO_3$ bei Raumtemperatur.

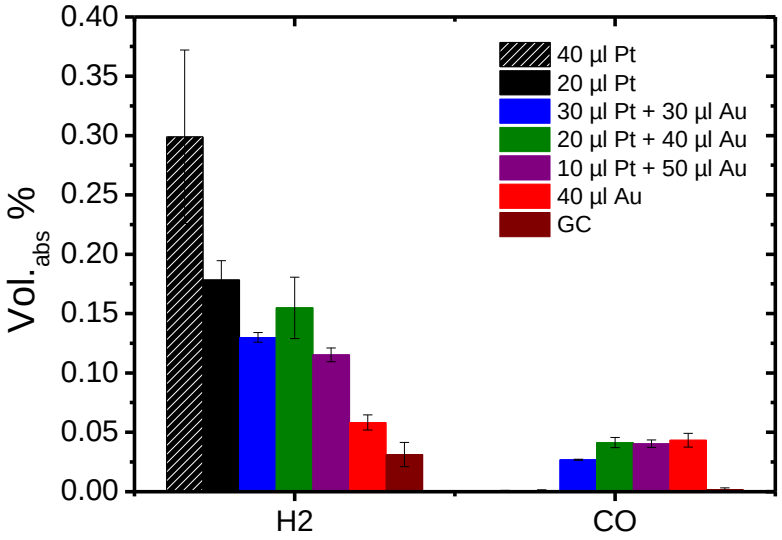

Abbildung 4.4-4: Der Vergleich der absoluten Volumenkonzentrationen von H_2 und CO an Pt- und Au-Nanopartikeln in verschiedenen Verhältnissen in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ bei E = -1.08 V vs. RHE und RT.

Aus den gemessenen Volumenkonzentrationen von H_2 und CO wurden die relativen CO-Volumenkonzentrationen $V_{relativ}$.%(CO) und die resultierenden Verhältnisse von H_2/CO der einzelnen Pt-Au-Verhältnisse berechnet. In Abbildung 4.4-5 wurden $V_{relativ}$.%(CO) (links) und H_2/CO gegen den Goldgewichtsanteil x_{Au} (rechts) aufgetragen. Aus den absoluten Volumenkonzentrationen für H_2 und CO während der

CO_2 Reduktionen an den Metallkatalysatoren 40 µl Au, 20 µl Pt und 40 µl Pt wurden die theoretischen H_2/CO-Verhältnisse und relativen CO-Konzentrationen für 40 µl Au +20 µl Pt bzw. 40 µl Au + 40 µl Pt berechnet und als Sterne in das Diagramm eingefügt. Mit steigendem Goldgewichtsanteil steigt die relative CO-Konzentration eines goldfreien Katalysators (x_{Au} = 0) von $V_{relativ}$.%(CO) = 0 % auf $V_{relativ}$.%(CO) = 45 % für die puren Goldpartikel (x_{Au} = 1) an. Dagegen fällt das H_2/CO- Verhältnis mit steigendem x_{Au}. Da die CO-Konzentration der puren Pt-Partikel annähernd null ist, wird das H_2/CO-Verhältnis sehr groß (H_2/CO > 200) und sollte nur als Referenz gewertet werden. Zwischen x_{Au} = 0.52 und x_{Au} = 1 nimmt das Verhältnis von H_2/CO = 4.8 nach 1.3 nahezu linear ab. Die theoretisch berechneten Werte liegen in guter Näherung auf den experimentell bestimmten H_2/CO-Verhältnissen. Es zeigt sich, dass eine Zusammensetzung des Katalysators mit weniger als 50 Gewichtsprozent Goldanteil zu viel Wasserstoff erzeugt und das ideale Verhältnis von Synthesegas zwischen H_2/CO = 2:1 und 3:1 nicht verwirklicht. Mit einem Goldgewichtsanteil von x_{Au} = 0.8 bei der gegebenen Partikelgröße und Verteilung sowie einem angelegten Reduktionspotential von E = -1.08 V vs. RHE konnte ein H_2/CO-Verhältnis von 3:1 erzielt werden. Andere Verhältnisse lassen sich über die Variation des Goldanteils im Katalysatorgemisch einstellen.

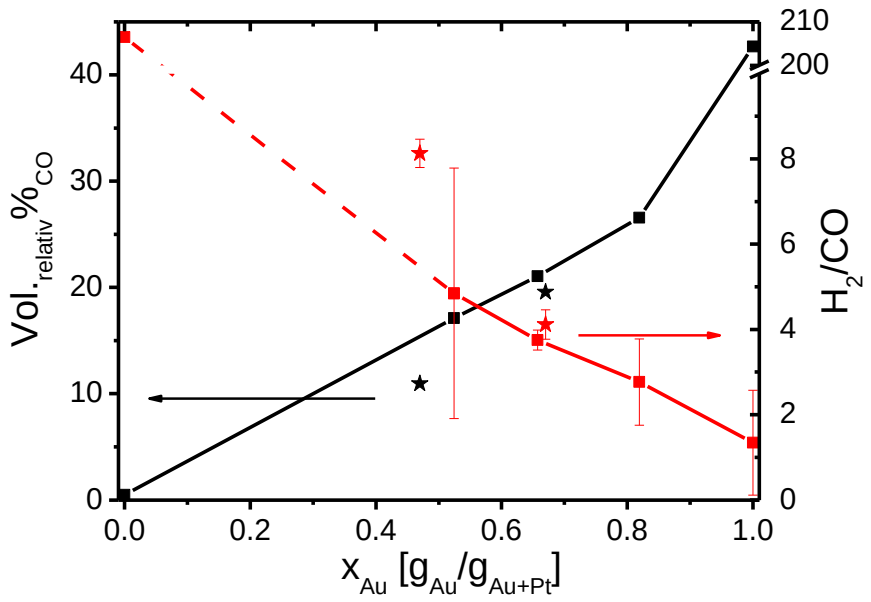

Abbildung 4.4-5: Die Relative CO-Konzentration $V_{relativ}$.%(CO) (links) und das Verhältnis von H_2/CO (rechts) in Abhängigkeit des Goldgewichtsanteils x_{Au} des Katalysators. Die theoretisch berechneten Werte aus den reinen Metallkatalysatoren sind als Sterne eingefügt.

4.5 Die Aktivierung von Methan mittels elektrochemisch erzeugter Sauerstoffradikale

Die chemische Aktivierung von Methan durch Dampfreformierung in Synthesegas erfolgt heutzutage noch immer bei Temperaturen oberhalb von 700° C und Drücken über 25 bar. Um den Nickel-Katalysator zu schützen wird das Gas vorab von schädlichen Schwefelverbindungen gereinigt [31]. Aus dem gewonnenen Synthesegas wird in einem weiteren heterogenen katalytischen Prozess an Kupfer-Katalysatoren Methanol erzeugt [32]. In diesem Abschnitt sollen zwei alternative elektrochemische Prozessmöglichkeiten zur direkten Oxidation von Methan durch hochreaktive Sauerstoffspezies bei milden Bedingungen aufgezeigt werden.

4.5.1 Die Bildung von Superoxidradikalen aus Sauerstoff in ionischen Flüssigkeiten an Edelmetallkathoden

Es ist aus der Literatur bekannt, dass in ionischen Flüssigkeiten Sauerstoff an Edelmetallelektroden elektrochemisch zu Superoxidradikalen reduziert werden kann [44, 45]. Diese hochreaktiven Spezies sind in der Lage mit anderen organischen Molekülen in einer S_N^2 Reaktion als Nukleophile zu reagieren [46]. Buezzo et al. konnte CO_2 in ionischen Flüssigkeiten mit Superoxiden aktivieren [110], was zur Bildung von cyclischen Carbonaten bei milden Bedingungen verwendet werden kann [111]. Dabei ist die Wahl der ionischen Flüssigkeit entscheidend, da die entstehenden Superoxidradikale auch mit dem Elektrolyten abreagieren können. In aromatischen Verbindungen wie Imidazolium-Verbindungen sind die Sauerstoffspezies nicht stabil [44]. Daher wurde in den nächsten gezeigten Versuchsreihen die ionische Flüssigkeit IL1 (1-Methyl-1-propylpyrrolidinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) (siehe Abbildung 3.1-1) verwendet. Die Abbildung 4.5-1 A - D zeigt die elektrochemische Charakterisierung in Stickstoff und in Sauerstoff gesättigter IL1 an Pt, Pd und Au-Drahtnetzen (2.5 x 2 cm², mesh 100) mit 50 mV/s bei T = 20 °C und T = 150 °C. Die drei Metallelektroden zeigen deutlich verschiedene Strom-Spannungs-Verläufe bei T = 20 °C (A). Während an Pd keine Redoxpeaks auftreten, zeigt Pt einen deutlichen Oxidationspeak bei E = -0.05 V. An Gold sind dagegen zwischen E = -0.1 V und 0.15 V zwei Reduktionspeaks zu erkennen. Welche genauen elektrochemischen Vorgänge an den jeweiligen Metallen und Potentialen stattfinden, ist noch nicht

geklärt. Mit Erhöhung der Temperatur auf T = 150 °C (C) steigt der gemessene Strom um das 10-fache an, was mit der besseren Leitfähigkeit zu erklären ist. Der Strom fällt an allen drei Metallen bis E = -1 V stark ab und erreichen bei Au und Pd einen Grenzstrom. Das onset-Potential verschiebt sich in der Reihenfolge Pd < Au < Pt. (E = -0.13 V; -0.25 V und -0.39 V). Durch Sättigung der IL1 mit Sauerstoff steigt der Strom bei T = 20 °C (B) und T = 150 °C (D) um ein vielfaches an. Dieser Stromanstieg kann eindeutig der Sauerstoffreduktion zu Superoxiden zugeordnet werden (siehe GL. 4.5-1).

$$O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^{\bullet -}$$ **Gl. 4.5-1**

Das onset-Potential bei T = 20 °C verschiebt sich in der Reihenfolge Pt < Au < Pd (E = -0.52 V, -0.64 V, -0.69 V) und erreicht bei E = -0.86 V für Gold einen wesentlich größeren Endstrom (I = -8.1 mA) als auf Pt (I = -1.46 mA) und Pd (I = -2.15 mA). Durch Erhöhung der Temperatur auf T = 150° C verschiebt sich das onset-Potential von Au und Pd um ΔE = 0.35 V bzw. 0.23 V, wogegen das onset-Potential von Pt gleich bleibt (Pt < Pd < Au). Weiterhin nimmt der Strom bei E = -1.2 V in der Reihenfolge Au < Pt < Pd (I = -4.5 mA, -25 mA. -45 mA) zu. Damit hat sich die hohe Aktivität von Gold durch Erhöhung der Temperatur stark vermindert. Da sich an Gold bei E = -1.2 V nur eine geringe Aktivität zeigte wurde der Scanbereich auf E = -1.5 V bis 1.5 V ausgedehnt. Es zeigt sich, dass die ionische Flüssigkeit in diesem Potentialfenster bei T = 150 °C stabil blieb und sich nicht zersetzte.

In Abbildung 4.5-2 sind die CV-Messungen von Platin mit 50 mV/s in IL1 bei T = 150 °C unter reiner Stickstoffatmosphäre, in einem N_2/O_2-Gemisch (70 Vol. % zu 30 Vol. %) und in einem Gasgemisch aus 47 Vol. % N_2+ 28 Vol. % O_2 + 25 Vol. % CH_4 aufgetragen. Dabei liegt der gewählte Konzentrationsbereich außerhalb der Explosionsgrenzen von Methan. Es zeigt sich nochmal deutlich der markante Stromanstieg durch die Sauerstoffzugabe im Vergleich zur Stickstoff gesättigten IL1. Eine offensichtliche Änderung des onset-Potentials durch Zugabe von Methan ist nicht zu erkennen (E = -0.7 V). Auch eine Zunahme des Stroms mit Zugabe von Methan blieb aus, was darauf schließen lässt, dass keine weiteren elektrochemischen Prozesse stattfanden.

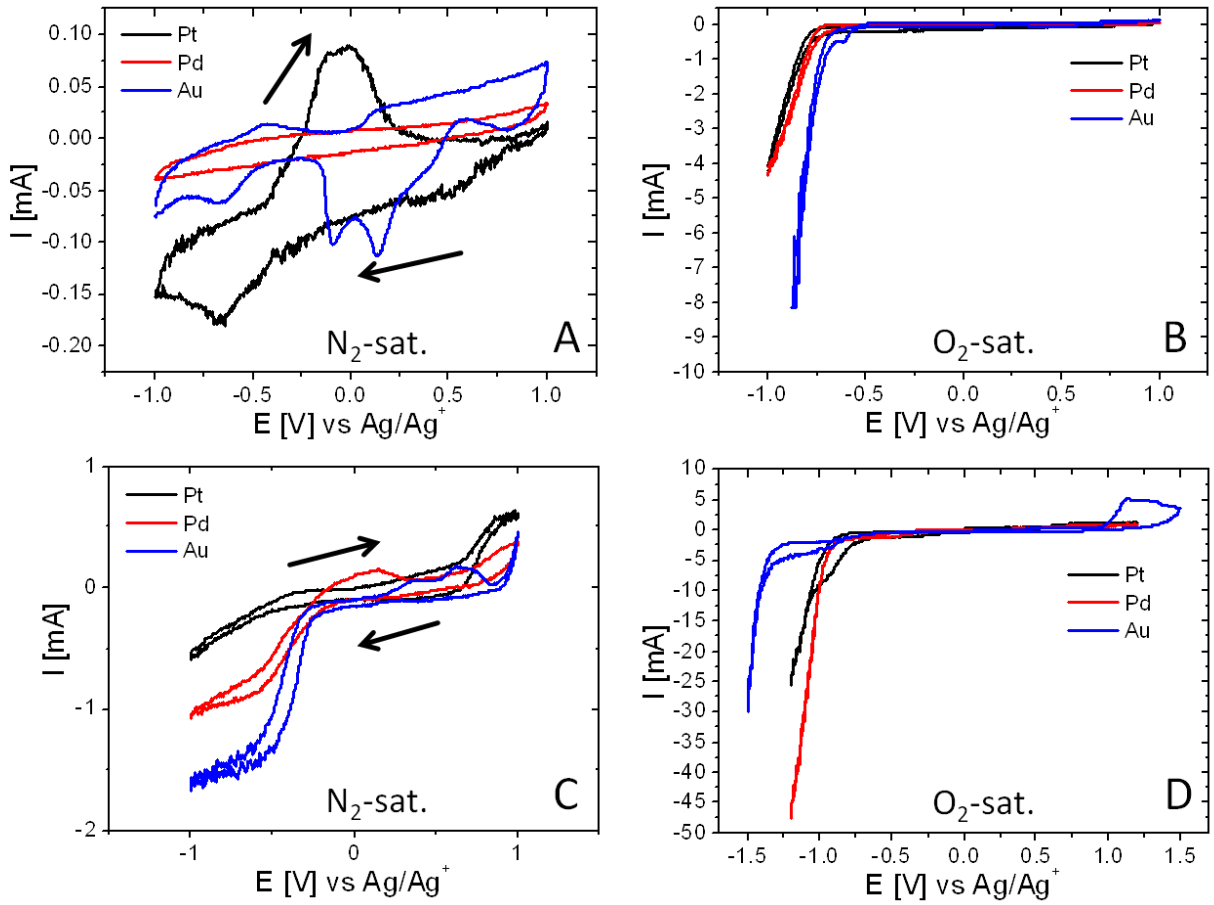

Abbildung 4.5-1: CV von Pt, Pd und Au in N_2 und O_2 gesättigter IL1 zwischen E = 1.5 V und -1.5 V vs. Ag/Ag^+ mit 50 mV/s bei T = 20 °C (A + B) und T = 150 °C (C + D).

In Abbildung 4.5-3 sind die chronoamperometrische Messreihe und die Ionenströme der Massenfragmente für H_2, O_2, N_2, CH_4, CO_2 und Methanol mittels DEMS (rechts) aufgetragen (siehe Abbildung A 12). Das angelegte Potential springt dabei vom OCP (E = 20 mV) für t =1800 s auf E = -1 V und weitere t =1800 s auf E = -1.2 V vs. Ag/Ag^+. Vor der Messreihe und jeweils am Ende des Potentialsprungs wurde eine GC-Probe entnommen (siehe Abbildung 4.5-4). Die beiden Gasanalysemethoden zeigen keinerlei Änderungen im Gasgemisch. Weiterhin werden keine Gasprodukte wie CO_2 oder Methanol detektiert. Dabei ist anzumerken, dass mit dem DEMS erst eine Methanolkonzentration von 0.01mol/15ml IL1 bei gleichem Gasfluß detektiert werden kann, da die Massenfragmente von O_2 die Analyse behindern. Versuchsreihen an Gold und Palladium führten ebenfalls zu keinem positiven Ergebnis.

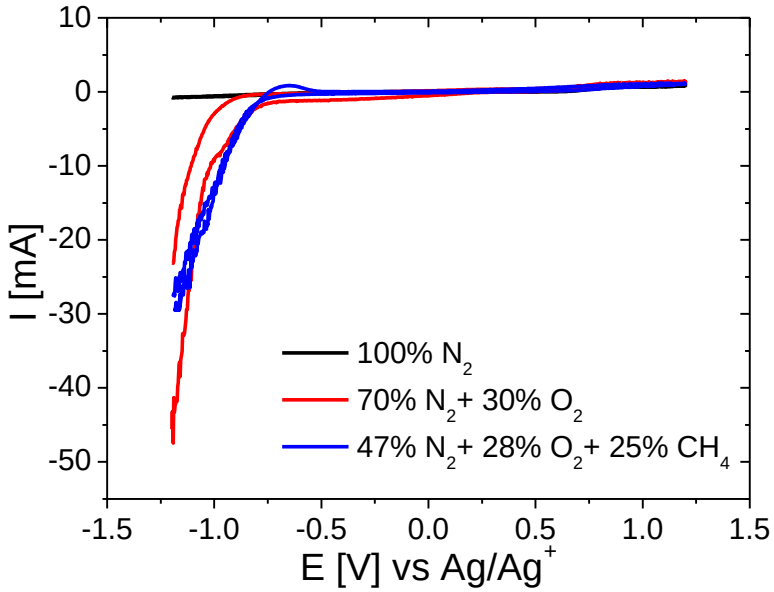

Abbildung 4.5-2: CV von Pt in $N_2/O_2/CH_4$-Gasgemischen IL1 zwischen E = 1.2 V und -1.2 V vs. Ag/Ag^+ mit 50 mV/s bei T = 150 °C.

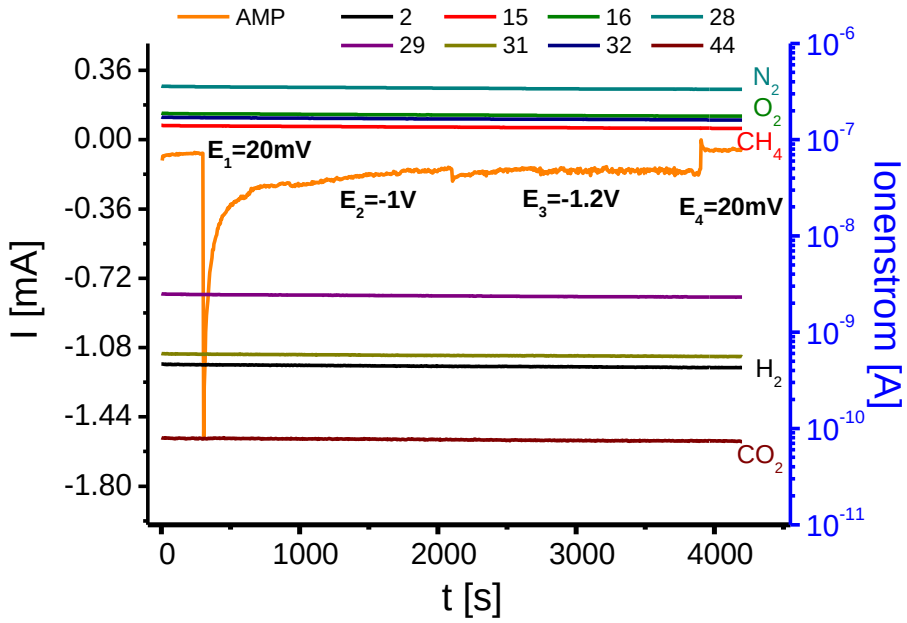

Abbildung 4.5-3: Chronoamperometrische Messreihe (links) von Pt in IL1 unter $N_2/O_2/CH_4$ (47%/28%/25%) Begasung bei T = 150 °C und die gemessenen Ionenströme der Massenfragmente für H_2, N_2, O_2, CH_4, CO_2 und CH_3OH (m/z = 29, 31, 32) mittels DEMS (rechts). Potentiale wurden gegen Ag/Ag^+ aufgetragen.

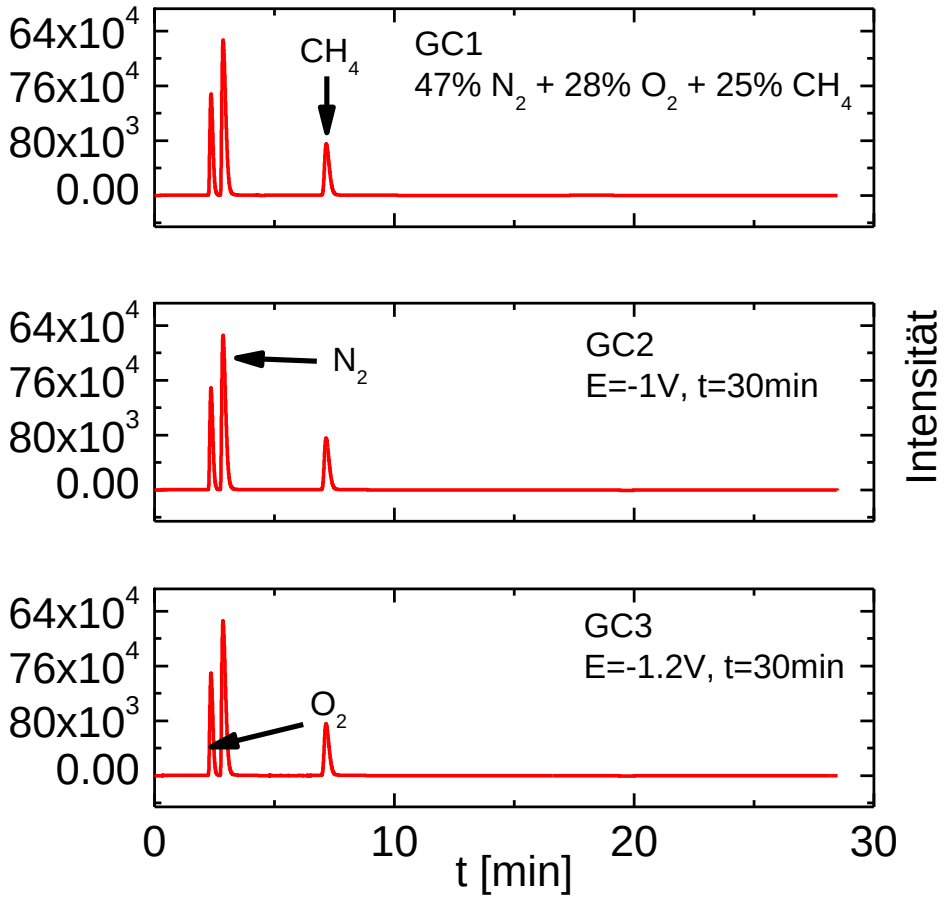

Abbildung 4.5-4: Gaschromatogramme bei E = 20 mV (GC1), E = -1 V vs. Ag/Ag^+ (GC2) und E = -1.2 V vs. Ag/Ag^+ (GC3) für Pt in IL1 unter $N_2/O_2/CH_4$ (47%/28%/25%) Begasung bei T = 150 °C.

Die Reaktionsstrategie, Methan durch elektrochemisch erzeugtes Superoxid zu Methanol zu oxidieren, konnte unter den gegebenen Bedingungen nicht nachgewiesen werden. Eine mögliche Ursache ist in der geringen Methankonzentration in der IL1 bei T = 150 °C zu finden. Eventuell ließe sich der Versuchsaufbau auf eine Brennstoffzelle übertragen, um bei höherem Druck arbeiten zu können und so die Methankonzentration und die Reaktionszeit mit den Superoxiden zu erhöhen. Da die Superoxide in einer S_N^2-Reaktion als Nukleophile reagieren, ist es möglich, dass Methan als Reaktionspartner eher ungeeignet ist, da eine gute Abgangsgruppe fehlt. Die Oxidation von Methylhalogeniden war dagegen schon in der Gasphase erfolgreich [46].

4.5.2 Die Bildung von Hydroxylradikalen an bordotierten Diamantelektroden (BDD) in wässrigen Elektrolyten

Die Bildung von Hydroxylradikalen an bordotierten Diamantelektroden (BDD) durch Wasseroxidation wird in vorherigen Arbeiten beschrieben [35-37, 41, 42]. Eine der Hauptanwendungen ist die Aufbereitung von organisch belastetem Wasser [41, 42, 112-114] aber auch die Oxidation von Methanol zu Ameisensäure und Formaldehyd wird beschrieben [36-39]. In diesem Teilabschnitt werden die Ergebnisse zur Aktivierung von Ethanol und Methan präsentiert. Die Abbildung 4.5-5 zeigt eine REM Aufnahme einer verwendeten BDD-Elektrode mit A) 1000-facher und B) 10000-facher Vergrößerung. Neben der homogenen Struktur der Oberfläche lassen sich hauptsächlich sp^3-Strukturen des Diamants erkennen. Es ist leider nicht möglich mittels EDX das Atomverhältnis von Kohlenstoff und Bor zu bestimmen, da die Kα-Linie des Bors mit 1.5 eV nur knapp oberhalb der Auflösung des EDX Detektors liegt und außerdem ein Kohlenstofffenster verwendet wurde, welches nur Teile der Strahlung des Bors durchlässt.

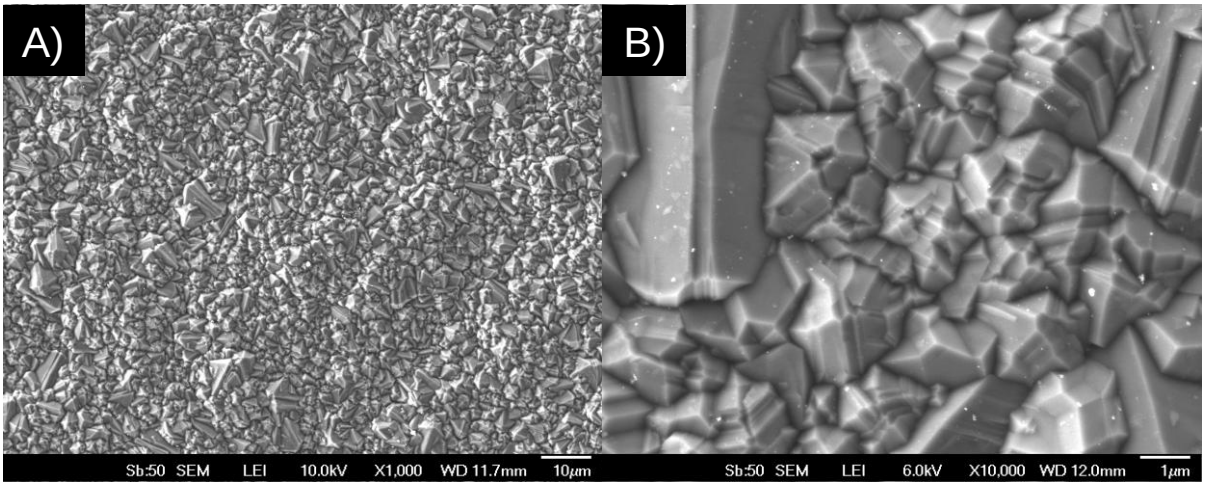

Abbildung 4.5-5: REM einer auf Niob geträgerten bordotierten Diamantelektrode mit A) 1000-facher und B) 10000-facher Vergrößerung.

Die elektrochemische Bildung der Hydroxylradikale an einer BDD-Elektrode wurde mit der differentiellen Pulsvoltammetrie (DPV) in verschiedenen Elektrolyten (siehe Tabelle 4.5-1) nachgewiesen. Die Abbildung 4.5-6 zeigt die DPV einer BDD in 0.05 M H_2SO_4 (pH = 1.2) unter Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre bei T = 20 °C. Da

zwischen den beiden Kurven kein Unterschied zu erkennen ist, konnte belegt werden, dass die Hydroxylradikale durch direkte Oxidation von Wassermolekülen entstehen (siehe Abbildung 4.5-6 inlet) und nicht aus dem gelösten Sauerstoff. Bei unterschiedlichen pH-Werten konnten dabei aus den DPV-Messungen verschiedene Bildungspotentiale gemessen werden (siehe Abbildung 4.5-7).

Tabelle 4.5-1: Zusammenfassung der verwendeten Elektrolytlösungen mit ihren jeweiligen pH-Werten und Leitfähigkeiten κ zur Bildung von Hydroxylradikalen an BDD-Elektroden.

Elektrolytlösung	pH	κ [mS/cm]
0.05 M H_2SO_4	1.2	25.4
KCl/HCl	2.1	14.22
Acetat-Puffer	3.6	5.97
Acetat-Puffer	5.0	14.25
Phosphat-Puffer	6.5	12

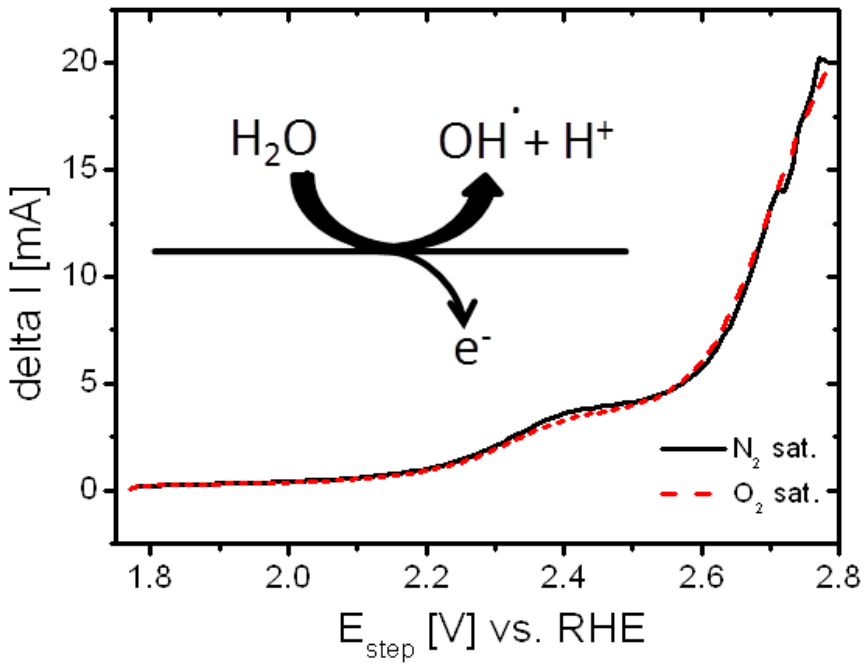

Abbildung 4.5-6: Differentielle Pulsvoltammetrie von BDD-Nb in O_2 und N_2 gesättigter 0.05 M H_2SO_4 (pH=1.2) zur Bestimmung des onset-Potentials der Hydroxylradikalbildung bei T = 20 °C. Inlet: Reaktionsschema der Wasseroxidation zu Hydroxylradikalen. Parameter: P_W = 35 ms; P_H = 50 mV; S_H = 10 mV; S_T = 40ms; rate = 250 mV/s.

Die Abbildung 4.5-7 zeigt eine lineare pH-Abhängigkeit für das Bildungspotential der Hydroxylradikale. Dabei sinkt das Bildungspotential um ΔE = 100 mV pro pH-Dekade, was in guter Übereinkunft mit den Ergebnissen von Enache et al. [35] ist, welche eine Übertragung eines Elektrons und eines Protons belegen. Weiterhin ist eine leichte Potentialverschiebung (ΔE = 10 mV), in kathodischer Richtung, durch Erhöhung der Temperatur auf T = 70 °C zu verzeichnen. Für die weiteren Untersuchungen wurde für die jeweiligen Elektrolyte und den dazugehörigen pH-Werten das gemessene Bildungspotential der Hydroxylradikale verwendet.

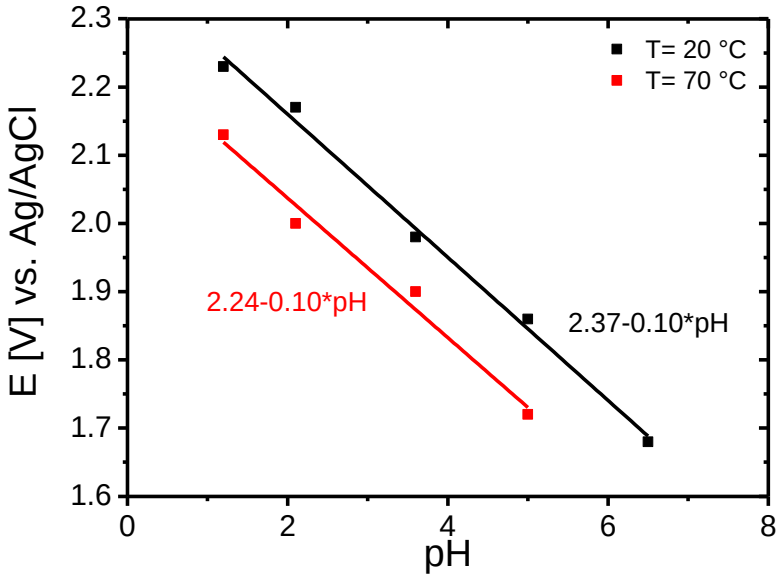

Abbildung 4.5-7: Die pH-Abhängigkeit des Bildungspotentials der elektrochemischen Erzeugung von Hydroxylradikalen durch Wasseroxidation an einer bordotierten Diamantelektrode (BDD) bei T = 20 °C und 70 °C.

Die Reaktivität der Hydroxylradikale wurde anhand der Ethanoloxidation geprüft [115-118]. Dazu wurde in einer Stickstoff gesättigten 0.01 M $HClO_4$ zwischen E = 0.5 und 2.3 V zyklovoltammetrisch das Potential mit 10 mV/s geändert. Erst ab E = 1.75 V vs. Ag/AgCl beginnt der Strom anzusteigen und erreicht bei dem Umkehrpotential E = 2.3 V einen Strom von I = 8 mA. Der Hin- und Rückscan liegt dabei annähernd übereinander und es ist nur eine leichte Hysterese zu erkennen, die auf einen reversiblen Prozess schließen lässt. Durch Zugabe von 0.5 M Ethanol verschiebt sich das onset-Potential um ca. ΔE = 100 mV in kathodischer Richtung und der Strom steigt um das Dreifache (I = 29.6 mA) an.

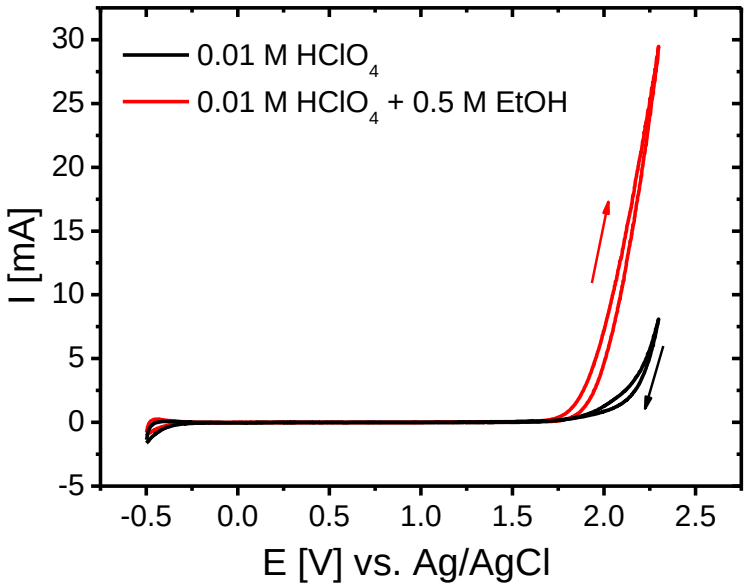

Abbildung 4.5-8: Zyklische Voltammetrie der Ethanoloxidation an BDD-Ti in N_2 gesättigter 0.01 M $HClO_4$ (pH =2) mit 0.5 M Ethanol mit 10 mV/s bei T = 20 °C.

Die Produktanalyse des Elektrolyten durch UV/VIS Spektroskopie und der Gasphase durch DEMS und GC erfolgte während und nach einer chronoamperometrischen Messung bei E = 2.1 V über t = 7200 s. Die Abbildung 4.5-9 zeigt den zeitlichen Verlauf der Massenfragmente *m/z* = 2, 15, 16, 31, 32 und 44 sowie den Stromverlauf. Weiterhin wurden die Zeitpunkte, an denen eine Gasprobe für das GC entnommen wurde, jeweils mit einem Pfeil markiert. Zu Beginn der Messung wurden V = 15 ml $HClO_4$ in der elektrochemischen Zelle vorgelegt und mit Stickstoff gespült. Die Elektrode wurde unter OCP (open circuit potential) bei E = 0.17 V vs. Ag/AgCl in den Elektrolyten eingetaucht. Nach t = 10 min wurde mit einer Spritze V = 0.44 ml Ethanol (c = 0.5 mol/l) dazugegeben, was einen sofortigen Anstieg der Fragmente *m/z* = 15, 31 und 44 mit sich führte. Nach t = 53 min sprang das Potential auf E = 2.1 V und der Strom stieg auf I = 15.1 mA an. Der entstehende Wasserstoff an der Platingegenelektrode wurde mit dem DEMS analysiert. Über die Zeit nimmt der Strom kontinuierlich auf I = 6.5 mA ab, was entweder durch den Verbrauch des Reaktanden Ethanol oder eine Deaktivierung der Oberfläche durch Organik zu erklären ist. Aus den Verläufen der Massenfragmente konnte weder der Verbrauch von Ethanol noch die Entstehung eines Produkts erfasst werden. Nach t = 173 min sprang das Potential zurück auf das OCP, was zu einem sofortigen Rückgang der Wasserstoffbildung an der Gegenelektrode führte.

Tabelle 4.5-2: Zuordnung der möglichen Verbindungen und Fragmente zu den gemessenen Massen m/z im Massenspektrometer

m/z	Stoff/Fragment
2	H_2
15	CH_3^+ (Ethanol, Acetaldehyd, Methanol etc.)
16	O_2, CH_4
29	HCO (Formaldehyd)
31	$^+CH_2OH$ (Ethanol), CH_3O^- (Methanol)
32	O_2, CH_3OH (Methanol)
44	CO_2, Ethanol, Acetaldehyd

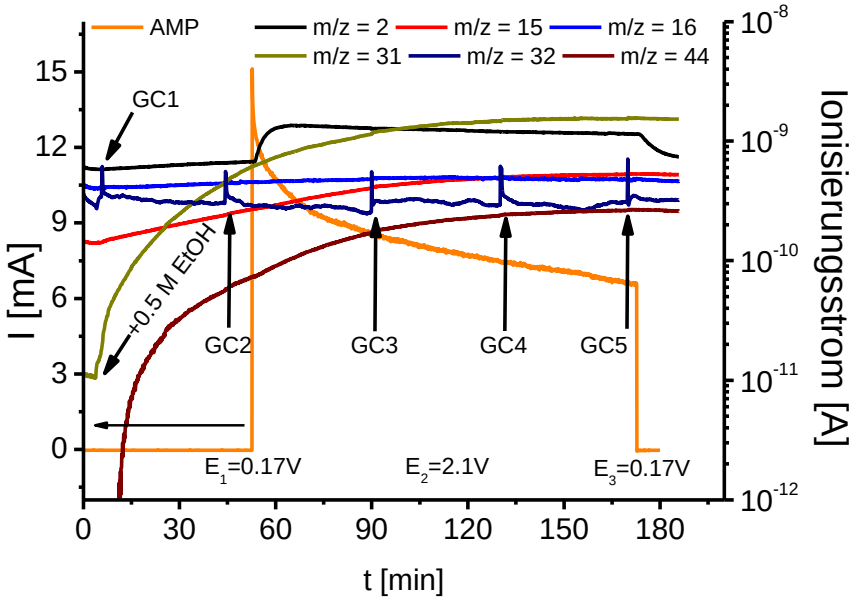

Abbildung 4.5-9: Chronoamperoterische Messung von BDD-Ti in 0.01 M $HClO_4$ bei E = 2.1 V vs. Ag/AgCl nach der Zugabe von 0.5 M Ethanol und der zeitliche Verlauf der Massenfragmente m/z = 2, 15, 16, 31, 32 und 44 mittels in situ DEMS (rechts).

In Abbildung 4.5-10 sind die Spektren der einzelnen UV/VIS Messungen aufgetragen. Zusätzlich wurden noch die Spektren von reinem Ethanol und der reinen 0.1 M $HClO_4$ Lösung eingefügt. Ethanol zeigt bei der Wellenlänge λ = 240 nm eine deutliche scharfe Bande, die in der $HClO_4$ vollkommen fehlt. In dem Elektrolyten 0.1 M $HClO_4$ + 0.5 M Ethanol ist ein breiter Bandenbereich zwischen λ = 210 nm und 350 nm zu erkennen. Im Verlauf der Reaktion bei E = 2.1 V bildet sich eine neue Bande bei λ = 275 nm aus, wogegen die Ethanolbande kleiner wird und nach

t = 120 min fast vollständig verschwunden ist. Damit kann mit den UV/VIS Spektren eine eindeutige Reaktion durch den Verbrauch des Ethanols und die Entstehung eines neuen Produkts bewiesen werden. Die Analysen aus dem Gaschromatographen geben weiteren Aufschluss auf das entstandene Produkt (siehe Abbildung 4.5-11). Die Schaltzeiten der Ventile wurden ein wenig verändert (vergleiche Kapitel 3.2.4), da sonst keine Trennleistung erzielt wurde. Ethanol konnte mit dieser GC-Methode nicht analysiert werden, da, die Retentionszeit zu groß war. Die Chromatogramme GC0 bis GC2 zeigen neben den CO_2 und CO Peaks keine weiteren Peaks für Ethanol. In GC0 ist bei t = 4.2 min noch ein Schaltpeak zu erkennen. Erst nach t = 35 min Reaktionszeit bei E = 2.1 V vs. Ag/AgCl (GC3) ist nach einer Retentionszeit von t = 25 min ein Peak zu erkennen, der nach t = 70 min Reaktionszeit (GC4) größer wird. Aus vorangegangenen Kalibriermessungen kann diesem Peak Acetaldehyd (Ethanal) zugeordnet werden. Es konnte keine Zunahme von CO_2 oder CO beobachtet werden. Damit konnte gezeigt werden, dass Ethanol an einer BDD-Elektrode selektiv zu Acetaldehyd oxidiert wird. Mit diesen Erkenntnissen wurde nun versucht die Reaktivität der Hydroxylradikale zur Oxidation von Methan anzuwenden. Als mögliche Produkte wären Methanol, Formaldehyd oder CO_2 denkbar.

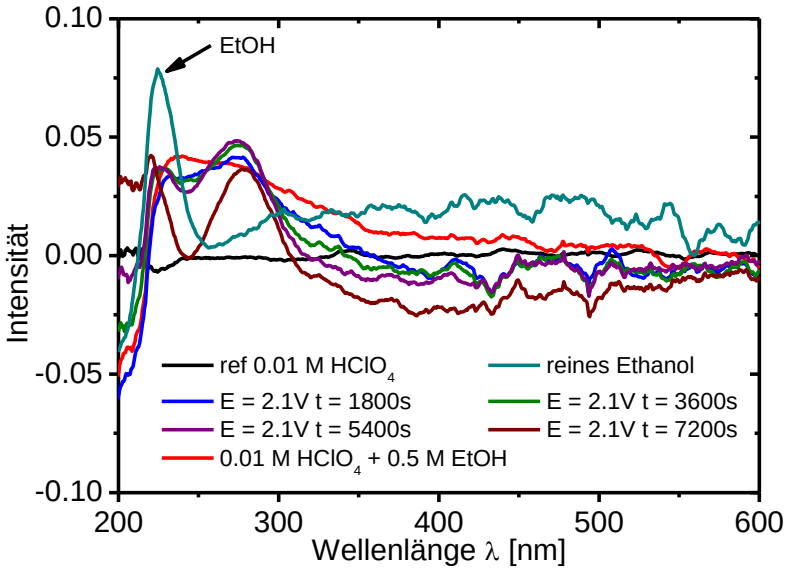

Abbildung 4.5-10: UV/VIS Spektrum des Elektrolyten der Ethanoloxidation an BDD-Ti in 0.01 M $HClO_4$ bei 2.1 V vs. Ag/AgCl und T = 20 °C nach t = 0, 1800, 3600, 5400 und 7200 s. 0.01 M $HClO_4$ und reines Ethanol dienen als Referenzspektrum.

In Abbildung 4.5-12 ist die chronoamperometrische Messung einer BDD-Ti Elektrode in N_2 gesättigter 0.01 M $HClO_4$ bei T = 20 °C (A) und T = 70 °C (B) mit der in situ

DEMS Analyse aufgetragen. Dabei wurde alternierend das Potential zwischen OCP E = 0.15 V (t = 600 s) und E = 2.1 V vs. Ag/AgCl (t = 1200 s) gewechselt. Bei T = 20 °C (A) zeigt der Strom eine deutliche Abnahme von I = 5.5 mA auf 1.3 mA im ersten Puls und I = 2.4 mA auf 1.0 mA im zweiten Puls. Während des Potentialpulses ist ein Anstieg von *m/z* = 2 (H_2) und *m/z* = 32 (O_2) zu erkennen. Bei T = 70 °C (B) wird ein doppelt so großer Strom während der Pulse gemessen. Mit dem ersten Puls steigt der Strom auf I = 12.4 mA bzw. I = 9.7 mA im zweiten Puls und fällt dann auf I = 4.6 mA bzw. auf I = 3.8 mA ab. Mit beiden Pulsen ist ein deutlicher Anstieg von *m/z* = 44 (CO_2) zu erkennen, der beim Springen auf das OCP wieder fällt. Diese CO_2 Bildung lässt sich nur mit der Zersetzung der BDD-Elektrode erklären, da keine weiteren Kohlenstoffquellen im Elektrolyten vorhanden waren.

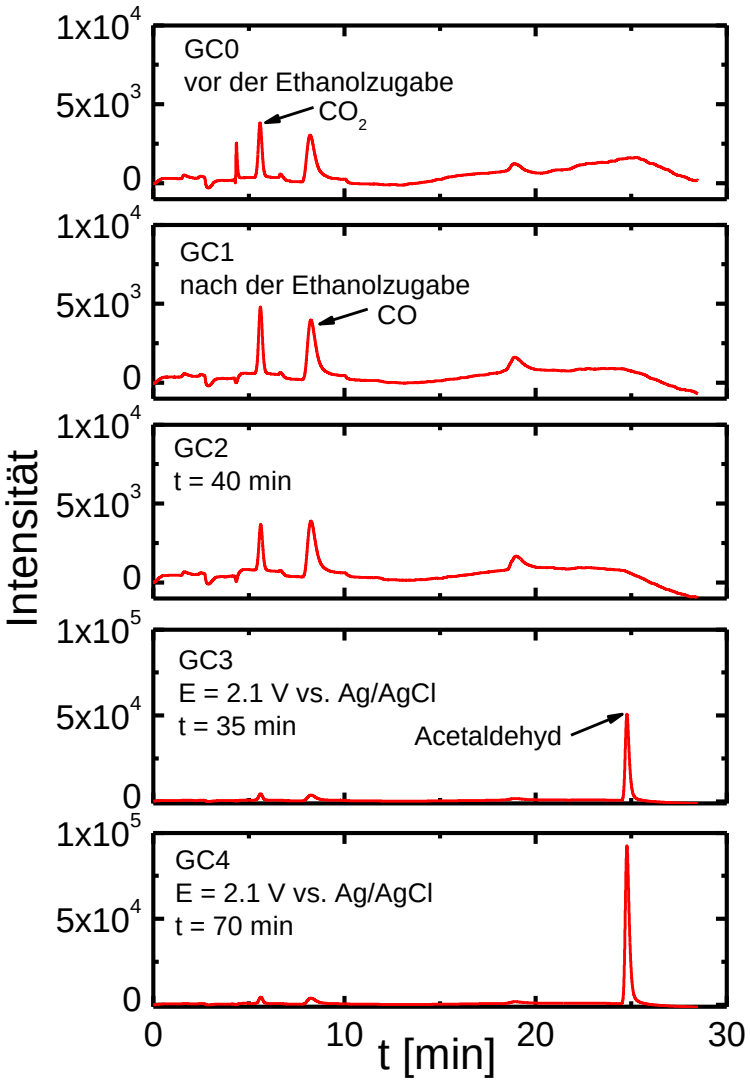

Abbildung 4.5-11: Gaschromatogramm (FID) der Gasphase von GC0) N_2 gesättigte 0.01 M $HClO_4$, GC1) direkt nach der Injektion von 0.5 M Ethanol in den Elektrolyten, GC2) t = 40 min nach Zugabe von Ethanol, GC3) Ethanoloxidation an BDD-Ti nach t =35 min bei E = 2.1 V vs. Ag/AgCl und T = 20 °C, GC4) nach t = 70 min.

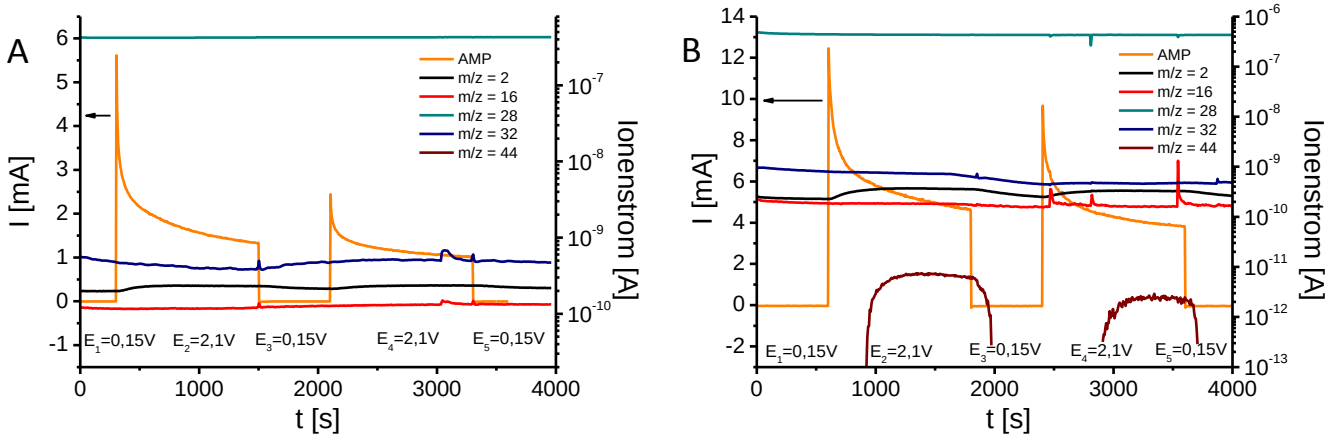

Abbildung 4.5-12: Stabilitätstest der BDD-Ti Elektrode in N_2-gesättigter 0.01 M $HClO_4$ in Abhängigkeit von der Temperatur bei (A) T = 20 °C und (B) T = 70 °C bei E = 2.1 V vs. Ag/AgCl.

Es sollte anhand von anderen Elektrolyten geprüft werden, ob die Stabilität der BDD-Elektrode und Reaktivität der Hydroxylradikale pH-, temperatur- und lösungsabhängig sind. Die Abbildung 4.5-13 zeigt die chronoamperometrischen Messungen einer BDD-Elektrode in N_2 (A und C) und CH_4 gesättigter (B und D) KCl/HCl Lösung (pH = 2.1) bei T = 20 °C (A und B) und T = 70 °C (C und D). Dabei wurden die Messungen vom jeweiligen gemessenen OCP gestartet und jeweils nach t = 600 s zu einem höheren Potential gesprungen. Zum Abschluss der Messung wurde der Strom wieder beim OCP gemessen. Wie schon in Abbildung 4.5-12 A und B zu sehen, zeigen sich bei T = 20 °C (siehe Abbildung 4.5-13 A und B) keine Veränderungen der Ionenströme für *m/z* = 44. Durch Erhöhung der Temperatur auf T = 70 °C (C und D) kann sowohl in N_2 gesättigter als auch in CH_4 gesättigter Lösung ein deutlicher Anstieg von *m/z* = 44 mit steigendem Potential erkannt werden, welcher ebenfalls mit der Zersetzung der BDD-Elektrode zu erklären ist. Ein Analogscan mit dem DEMS über den Massenbereich 0 amu bis 75 amu konnte außerdem die Entstehung von Chlorgas [43, 119, 120] oder anderen Produkten ausschließen. Anschließende GC-Messungen zeigten ebenfalls keine Oxidationsprodukte des Methans.

Weitere Messungen wurden in Acetatpuffer (pH = 5.1) durchgeführt, da mit steigendem pH-Wert das Bildungspotential der Hydroxylradikale gesenkt wird (siehe Abbildung 4.5-7). Bei T = 20 °C konnte wiederum für die N_2 und CH_4 gesättigte Lösung keine Veränderung in den gemessenen Ionenströmen gemessen werden. Im Vergleich mit der KCl/HCl Lösung ist der gemessene Strom bei E = 1.9 V vs. Ag/AgCl ein wenig geringer. Durch die Temperaturerhöhung auf T = 70 °C steigt jedoch der Strom im Acetatpuffer um das 1000-fache an (C und D). Weiterhin ist ein Anstieg der Massenfragmente *m/z* = 16, 31, 32 und 44 bereits ab einem Potential von E = 1.6 V vs. Ag/AgCl zu verzeichnen. Der gewaltige Anstieg des Stromes, sowie die zusätzlichen Massenfragmente neben m/z = 44 für CO_2 lassen eher auf die Zersetzung des Elektrolyten schließen als auf die Zersetzung der BDD-Elektrode.

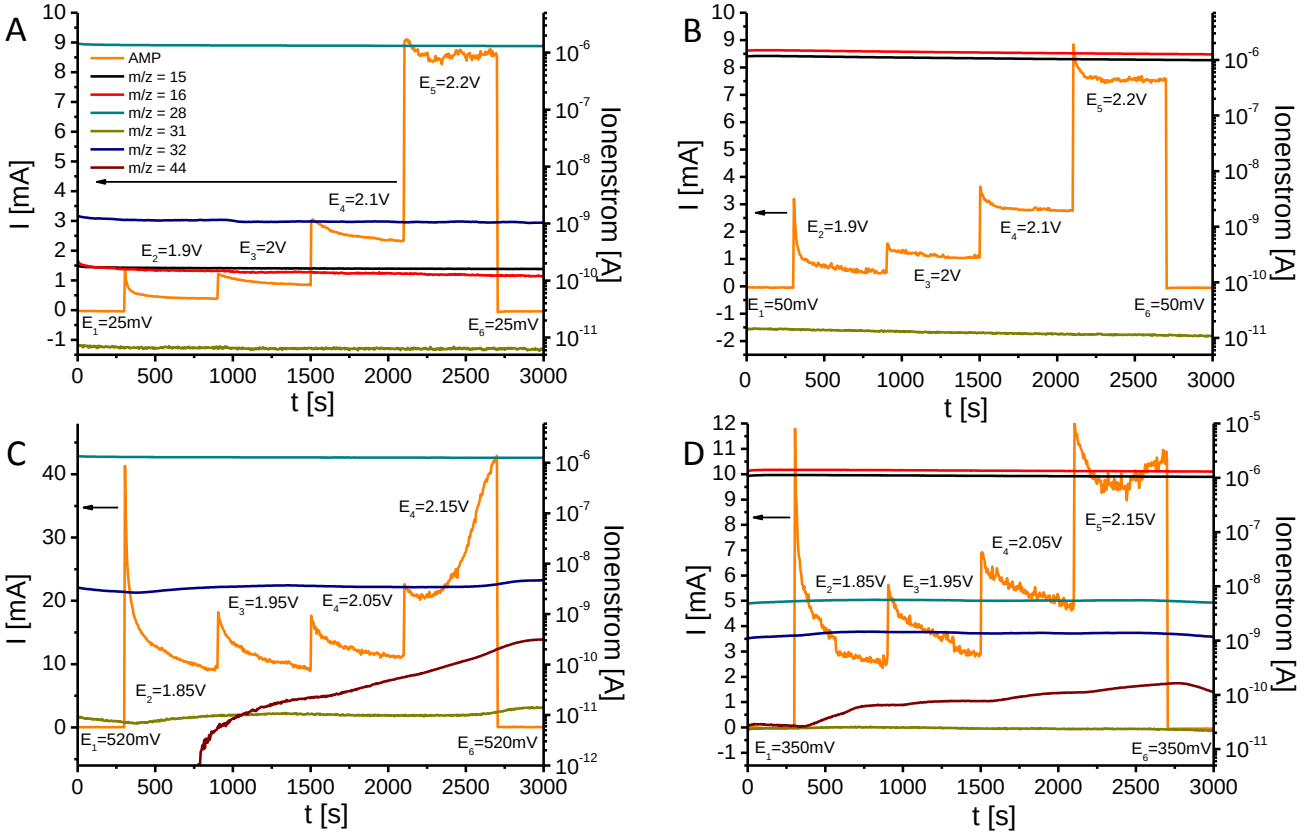

Abbildung 4.5-13: Methanoxidation in KCl/HCl (pH = 2.1) an einer BDD-Elektrode bei verschiedenen Potentialen zwischen E = 1.85 V und E = 2.2 V vs. Ag/AgCl in N_2 (A und C) und CH_4 (B und D) gesättigter Lösung bei T = 20 °C (A und B) und T = 70 °C (C und D).

Dahingehend wurde eine Messreihe in Phosphatpuffer (pH = 6.5) durchgeführt (siehe Abbildung 4.5-15). Unter Stickstoffatmosphäre ist weder bei T = 20 °C (A) noch bei T = 70 °C (C) ein CO_2 Anstieg bis zu einem Potential von E = 1.75 V vs. Ag/AgCl zu erkennen. Dies ist ein weiterer Beleg für die Zersetzung des Acetatpuffers bei E = 1.6 V. Eine Erhöhung des Potentials bei T = 70 °C (B) zeigt, dass sich die BDD ab E = 2.1 V zu CO_2 zersetzt. Wie aus Abbildung 4.5-15 D zu erkennen ist, hat Methan sogar bei T = 70 °C nicht mit den Hydroxylradikalen reagiert, was ebenfalls GC-Analysen bestätigen. Somit konnte unter den gewählten Bedingungen Methan nicht durch elektrochemisch erzeugte Hydroxylradikale oxidiert bzw. die geringen Produktkonzentrationen nachgewiesen werden. Die geringe Konzentration des gelösten Methans im Elektrolyten auf Grund der schlechten Löslichkeit in wässrigen Lösungen (26 ml/l →c(CH_4) = 0.001 mol/l) sowie die kurze Lebensdauer der Hydroxylradikale können Ursachen für eine ausbleibende Methanoxidation sein. Eine Temperaturerhöhung führt zwar zu einer Steigerung der Reaktivität des Methans, verringert aber wiederum dessen Konzentration im Elektrolyten und das Zersetzungspotential der BDD-Elektrode. Weitere Versuchsreihen mit erhöhten Methandrücken waren auf Grund der fehlenden überdruckstabilen Glaszelle nicht möglich.

Obwohl in dieser Arbeit die elektrochemische Aktivierung an bordotierten Diamantelektroden nicht erfolgreich nachgewiesen werden konnte, zeigen Tomita et al. die direkte Oxidation von Methan zu Methanol unter Verwendung einer Brennstoffzelle mit $Sn_{0.9}Im_{0.1}P_2O_7$ als Elektrolyt an einer Gold-Palladium-Kathode [34]. Dabei konnte mit einem Verhältnis Pd/Au = 8:1 eine Reaktionsrate von 0.1 µmol h^{-1} cm^{-2} an Methanol bei I = 200 mA und T = 80 °C erzielt werden. Eine Übertragung des Versuchsaufbaus in eine Brennstoffzelle ist denkbar. Höherer Drücke und geringere Volumina könnten zu einer höheren Produktkonzentration führen, die über eine GC-Messmethode analysiert werden könnte. Eine Übertragung des Versuchskonzepts auf eine Brennstoffzelle scheint eine alternative zur herkömmlichen elektrochemischen Glaszelle, da hier bei weit höherem Druck gearbeitet werden kann. Versuche mit reaktiveren Methanhalogeniden sollen zeigen, dass die Hydroxylradikale mit gasförmigen Reaktanden reagieren können.

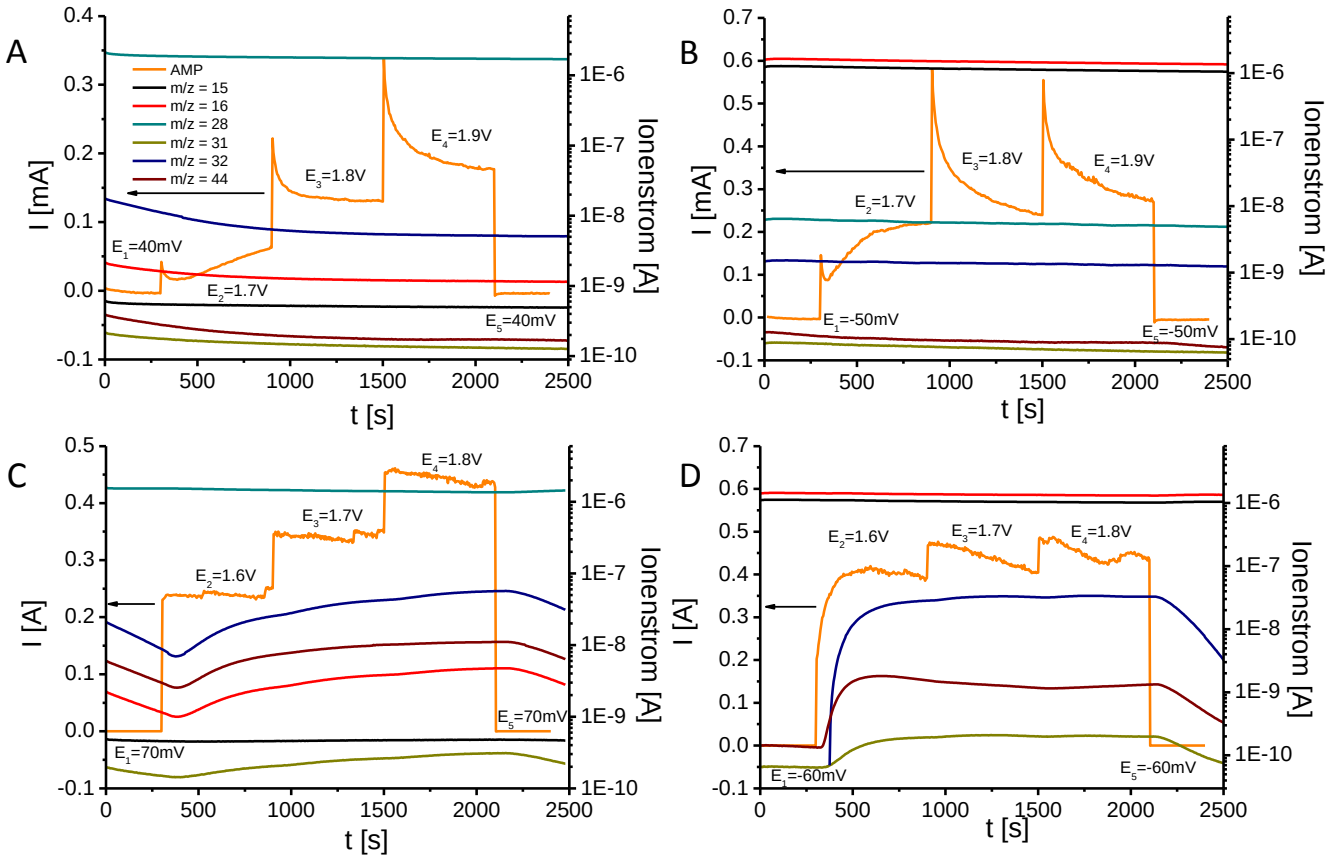

Abbildung 4.5-14: Methanoxidation in Acetatpuffer (pH = 5.1) an einer BDD-Elektrode bei verschiedenen Potentialen zwischen E = 1.6 V und E = 1.9 V vs. Ag/AgCl in N_2 (A und C) und CH_4 (B und D) gesättigter Lösung bei T = 20 °C (A und B) und T = 70 °C (C und D).

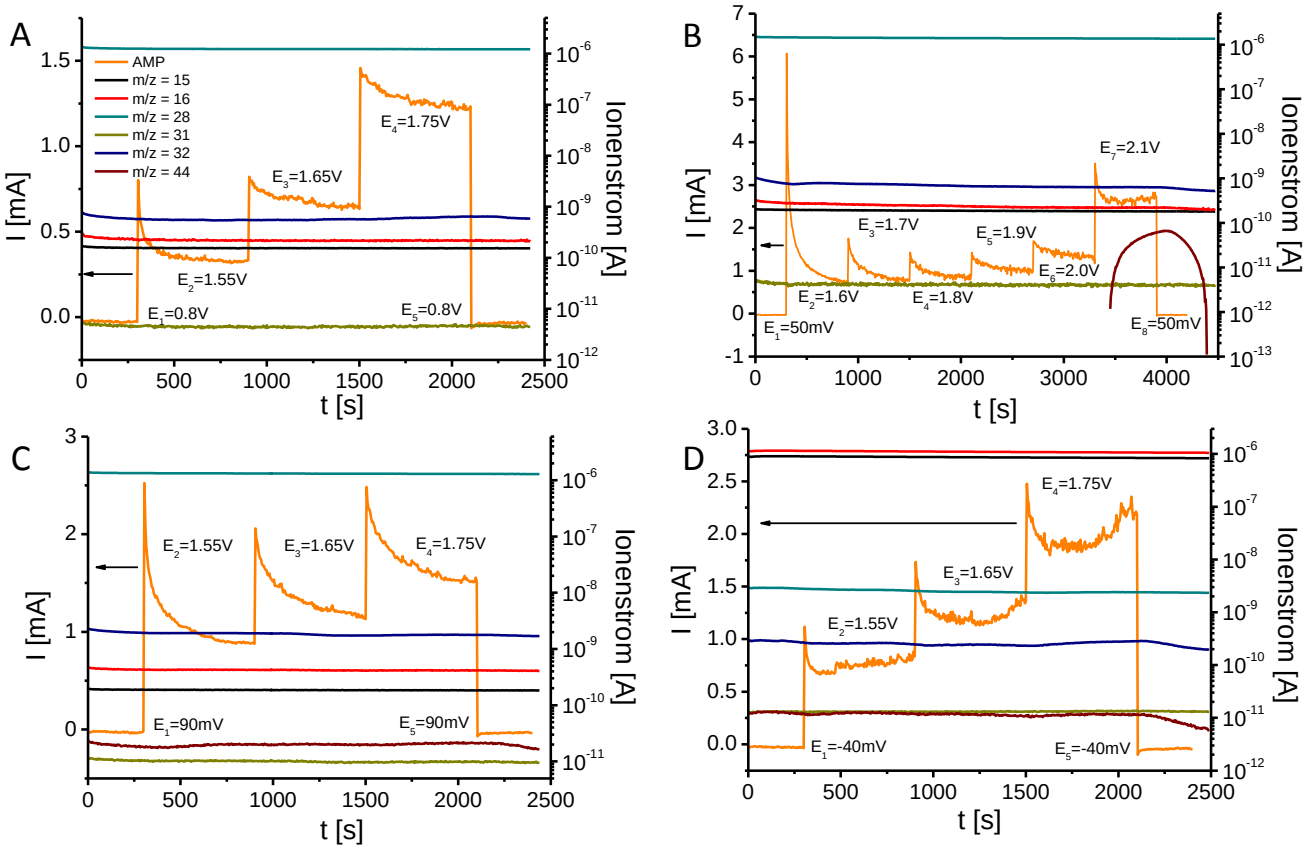

Abbildung 4.5-15: Methanoxidation in Phosphatpuffer (pH = 6.5) an einer BDD-Elektrode bei verschiedenen Potentialen zwischen E = 1.55 V und E = 2.1 V vs. Ag/AgCl in N_2 (A, B und C) und CH_4 (D) gesättigter Lösung bei T = 20 °C (A) und T = 70 °C (B, C und D).

5 Ergebniszusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Doktorarbeit wurde erfolgreich ein elektrochemischer Messaufbau und ein Messprotokoll für die Untersuchung der elektrochemischen Reduktion von Kohlenstoffdioxid (CO_2) mit in situ DEMS und ex situ GC Gasanalyse entwickelt. Als neue Kenngröße zum Vergleich des selektiven Elektronenverbrauchs für die Reduktionsprodukte Wasserstoff (H_2), Kohlenstoffmonoxid (CO), Methan (CH_4) und Ethylen (C_2H_4) wurde die Faraday Selektivität (FS) definiert und aus der Stromeffizienz (CE) hergeleitet. Als Maß für die selektive Bildung der Kohlenwasserstoffe wurde das Verhältnis der absoluten Volumenkonzentrationen von C_2H_4/CH_4 herangezogen. Die CO_2 Reduktion an polykristallinem Kupfer in 0.1 M $KHCO_3$ wurde über den Potentialbereich E = -0.95 V bis E = -1.10 V vs. RHE bei Raumtemperatur untersucht und das onset-Potential der vier gasförmigen Hauptprodukte bestimmt. Die Potentialabhängigkeit der Produktverteilung zeigt, dass mit steigendem Reduktionspotential in kathodischer Richtung die Bildung der Kohlenwasserstoffe gegenüber der Wasserstoffbildungsreaktion (HER) bevorzugt abläuft. Das Verhältnis von C_2H_4/CH_4 bleibt dabei jedoch nahezu konstant. Aus den Anstiegen der Tafelauftragungen konnte für die Bildung von Methan und Ethylen während der CO_2 Reduktion jeweils auf einen 1-Elektronenprozess, der geschwindigkeitsbestimmend ist, geschlossen werden.

Neben dem Potential wurde auch die Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen CO_2 Reduktion zwischen T = + 8 °C und T = + 53 °C bei E = - 1.1 V vs. RHE untersucht. Mit steigender Temperatur konnte eine drastische Zunahme der H_2 und CO Konzentration ermittelt werden. Weiterhin zeigte sich, dass die Methanbildung im Vergleich mit der Raumtemperatur eher bei niederen Temperaturen und die Ethylenbildung bei höheren Temperaturen bevorzugt stattfinden. Da die CO_2-Löslichkeit und die Kinetik der Reaktion temperaturabhängig sind, bedeutet eine Temperaturabsenkung neben der Erhöhung der CO_2-Konzentration auch eine Verlangsamung der Kinetik und anders herum bedeutet eine Erhöhung der Temperatur eine Beschleunigung der Kinetik bei gleichzeitiger Verringerung der CO_2-Sättigung. Da für die Ethylenbildung ein nicht elektrochemischer Schritt zur C–C Bindungsknüpfung verantwortlich ist, wird dieser mit Erhöhung der Temperatur bevorzugt, bzw. bei niederer Temperatur kinetisch gehemmt.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch die elektrochemische Vorbehandlung des polykristallinen Kupfers mit steigendem anodischen Potential die Rauigkeit der Oberfläche erhöht werden konnte. Dabei zeigten rauere Kupferoberflächen bei einem Reduktionspotential von E = -1.1 V vs. RHE eine deutliche Aktivitätssteigerung zur Bildung von Methan um 136 % und Ethylen um 225 % während der CO_2 Reduktion im Vergleich zu einer polierten Kupferelektrodenoberfläche (siehe Abbildung 4.5-1). Mit Hilfe der Aufrauung der Kupferoberfläche konnte jedoch keine Änderung der Selektivitäten von CH_4 und C_2H_4 erzielt werden. Da durch die Aufrauung nicht alle Gasprodukte im gleichen Maße anstiegen, sind die erhöhten Bildungsraten von Methan und Ethylen nicht auf die Oberflächenvergrößerung der Elektrode zurückzuführen, sondern auf die Erzeugung von aktiven Ecken und Kanten, an denen die CO_2-Reduktion energetisch begünstigt abläuft. Aus den ermittelten Tafelanstiegen konnte gezeigt werden, dass eine Aufrauung im Vergleich zu einer polierten Kupferoberfläche keine Änderung im Mechanismus mit sich bringt.

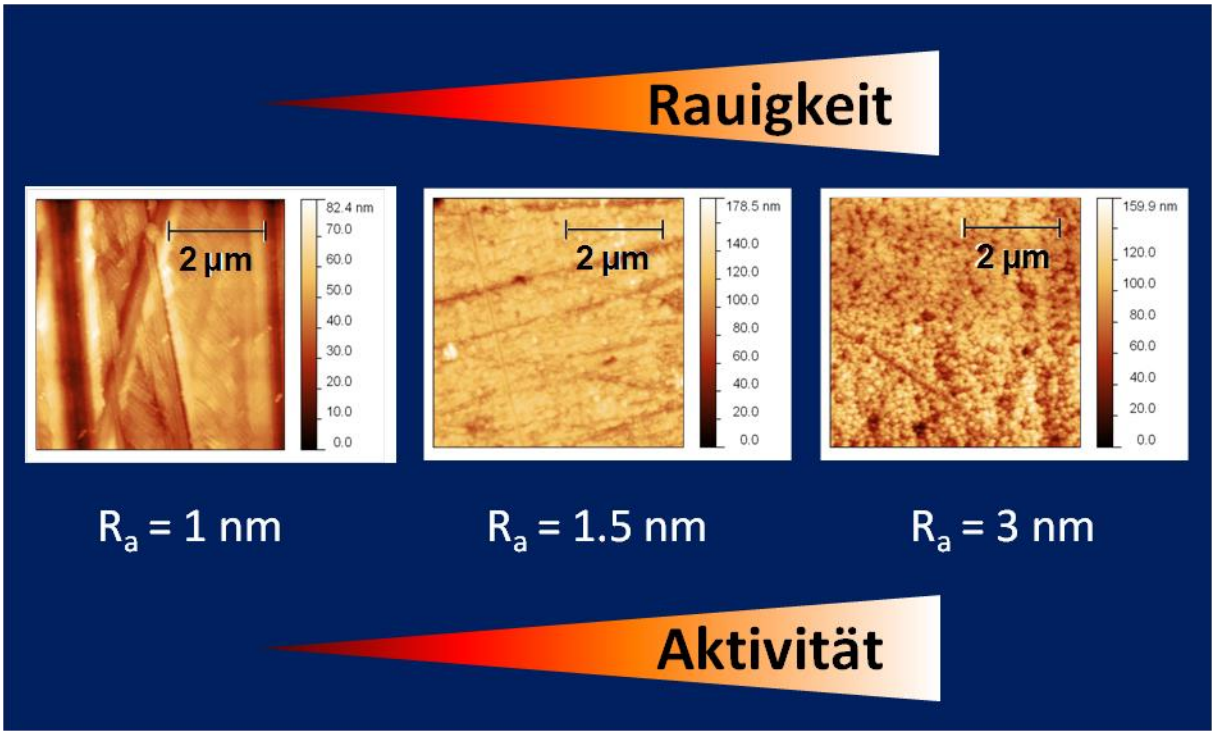

Abbildung 4.5-1: Schematische Skizze der Aktivitätssteigerung der Methan- und Ethylenbildung während der CO_2 Reduktion an aufgerauten Kupferoberflächen.

Weiterhin wurde in dieser Arbeit der Effekt von Halogeniden untersucht. Der Halogenideffekt von Chlorid, Bromid und Iodid in verschiedenen Konzentrationen bis c = 0.1 mol/l auf die elektrochemische CO_2 Reduktion an polykristallinem Kupfer bei E = -1.0 V vs. RHE wurde ermittelt (siehe Abbildung 4.5-2). Dabei konnte einerseits eine Steigerung der Aktivität zur Bildung der Kohlenwasserstoffe Methan und Ethylen mit steigendem Polarisationsvermögen von Cl^- < Br^- < I^- als auch einen markanten Einfluss auf die Selektivitäten von CO, CH_4 und C_2H_4 festgestellt werden. Während der Effekt mit Chlorid vernachlässigbar ist und CO bei der CO_2 Reduktion bevorzugt gebildet wird, konnte mit Brom die Ethylenbildung vollständig unterdrückt und eine deutliche Steigerung der Methanbildung um 500 % erzielt werden. Dagegen wird mit Iod die Selektivität der Ethylenbildung im Vergleich zum halogenidfreien Elektrolyten deutlich erhöht und der Gesamtumsatz der CO_2 Reduktion um 350 % gesteigert.

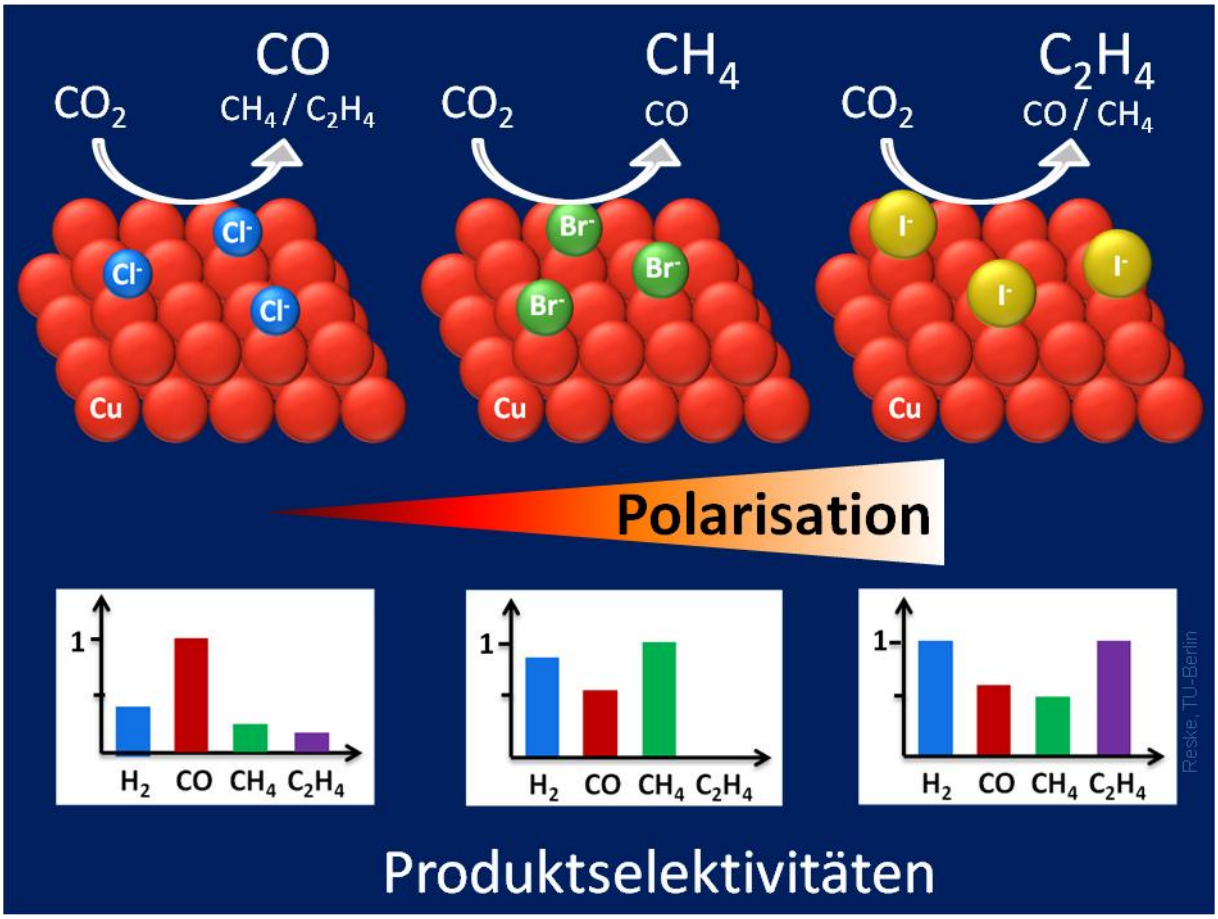

Abbildung 4.5-2: Schematische Skizze des Halogenideffekts auf die selektive Bildung von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 während CO_2-Reduktion an polykristallinem Kupfer

Dünne auf polykristallinem Platin abgeschiedene Kupferschichten von einer Monolage bis zu 15 nm Dicke wurden für die elektrochemische CO_2 Reduktion untersucht. Die entstehenden Gasprodukte H_2, CH_4 und C_2H_4 wurden mittels in situ OLEMS über einen Potentialbereich zwischen E = 0.2 V bis E = -1.2 V vs. RHE analysiert. Für den Vergleich der selektiven Bildung der Produkte wurde die relative Faraday Selektivität (RFS) in dieser Arbeit definiert. Es wurde festgestellt, dass mit steigender Kupferschichtdicke die Aktivität der Kohlenwasserstoffbildung anstieg. Die Bildung von Ethylen findet an dünnen Kupferschichten auf Grund von elektronischen und geometrischen Effekten bevorzugt statt. An ausgedehnten Metalloberflächen wird adsorbiertes Kohlenstoffmonoxid stärker gebunden und der gekoppelte Protonen-Elektronen-Transfer zur Bildung des Übergangzustandes der Methanbildung wird vermutlich energetisch gehemmt. Die CO-Bedeckung steigt auf der Oberfläche an und fördert die Dimerisierung von zwei adsorbierten CO-Molekülen zur Bildung von Ethylen. Damit konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die elektronische und strukturelle Modifizierung der Cu Oberfläche zu veränderten Aktivitäten und Selektivitäten führt. Dies kann als eine erfolgreiche Strategie genutzt werden, um die Reaktion gezielt zu führen.

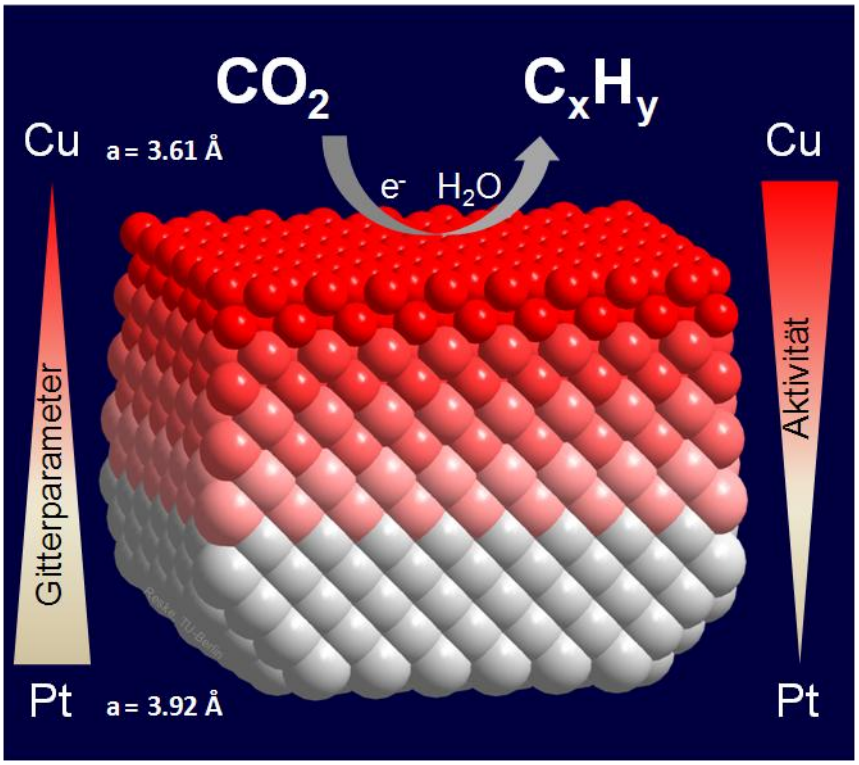

Abbildung 4.5-3: Schematische Skizze der Aktivitätssteigerung der Methan- und Ethylenbildung während der CO_2 Reduktion in Abhängigkeit von dünnen abgeschiedene Kupferschichten auf Platin.

An 15 nm und 45 nm großen Kupfernanopartikeln wurden erste Versuche zum Partikelgrößeneffekt im Vergleich mit dem polykristallinen Kupfer für die elektrochemische CO_2-Reduktion durchgeführt. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit steigender Partikelgröße 15 nm < 45 nm < Cu_{bulk} die katalytische Aktivität der Partikel ansteigt. Die Selektivität der Ethylenbildung ist an den 45 nm großen Partikeln am höchsten. Um jedoch einen aussagekräftigen Trend des Partikelgrößeneffekts zeigen zu können, müssen weitere Versuchsreihen mit Partikeln zwischen 2 nm und 20 nm durchgeführt werden. Da mit der verwendeten „incipient wetness impregnation“ Synthese zur Herstellung von Nanopartikeln keine monodispersen, homogen verteilten Partikel erzielt wurden, muss an dieser Stelle eine alternative Synthesemethode wie z.B. die Kolloidsynthese verwendet werden [90, 121, 122].

Das bisher für die Elektrochemie unbekannte Elektrodenmaterial Gallium-Palladium (GaPd) wurde als neuartiges Kathodenmaterial für die CO_2 Reduktion erforscht und mit den polykristallinen Metallen Platin (Pt), Gold (Au), Palladium (Pd) und Kupfer (Cu) bei E = -0.98 V vs. RHE verglichen. Dabei zeigte sich, dass CO_2 nicht zu Kohlenwasserstoffen, wie Methan oder Ethylen, an polykristallinen GaPd reduziert werden konnte. Dafür wurden H_2 und CO in guten Umsätzen katalytisch erzeugt, so dass GaPd in der richtigen Zusammensetzung als ein möglicher Katalysator zur Erzeugung von sauberem Synthesegas mit gewünschtem Verhältnis eine Perspektive in der Elektrochemie besitzt.

Die Formierung von sauberem Synthesegas durch die elektrochemische Reduktion von CO_2 an kommerziellen Gold- und Platinnanopartikeln konnte in dieser Arbeit gezeigt werden. Die Separierung der Au- und Pt- Partikeln während der Präparierung der Elektrode ist für CO-Bildung entscheidend. Das Verhältnis von H_2/CO konnte über den Massenanteil des Goldes (x_{Au}) reguliert werden und zeigt einen linearen Zusammenhang. Mit den verwendeten Partikeln konnte mit einem Goldmassenanteil von x_{Au} = 0.8 bei E = -1.08 V vs. RHE ein ideales Verhältnis von H_2/CO = 3:1 erzielt werden. Weitere Entwicklungen von Platin-Gold-Katalysatoren in intermetallischen Verbindungen oder nanoskallierten Partikeln zur Steigerung der Stromeffizienz sind neue Aussichten für die Synthesegaserzeugung durch die elektrochemische CO_2 Reduktion.

Die direkte Oxidation von Methan mit Hilfe von elektrochemisch erzeugten hochreaktiven Sauerstoffspezies wurde in wässrigen Elektrolyten und Ionischen Flüssigkeiten untersucht. An bordotierten Diamantelektroden (BDD) konnten durch Wasseroxidation gebildet Hydroxylradikale (OH*) zur selektiven Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd genutzt werden. Ein linearer Zusammenhang zwischen dem Hydroxylradikalbildungspotential und dem pH-Wert des Elektrolyten bei T = 20° C und T = 70 °C konnte bestätigt werden. An Platin, Gold und Palladium wurden durch Sauerstoffreduktion Superoxide ($O_2^{-\bullet}$) in der ionischen Flüssigkeit 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (IL1) bei T = 20° C und T = 150 °C erzeugt. Die IL1 wurde zwischen E = -1.5 V und E = 1.5 V vs. Ag/Ag^+ charakterisiert. In beiden Oxidationsstrategien war es bei den gegebenen Temperaturen und einem Methanpartialdruck < 1 bar nicht möglich gasförmige Oxidationsprodukte mit Hilfe des DEMS und GC nachzuweisen. Die Übertragung des Versuchsaufbaus in eine Brennstoffzelle ist eine Perspektive für weitere Arbeiten auf diesem Forschungsgebiet, welches ein hohes Potential für die energieeffiziente Oxidation von Methan aufweist.

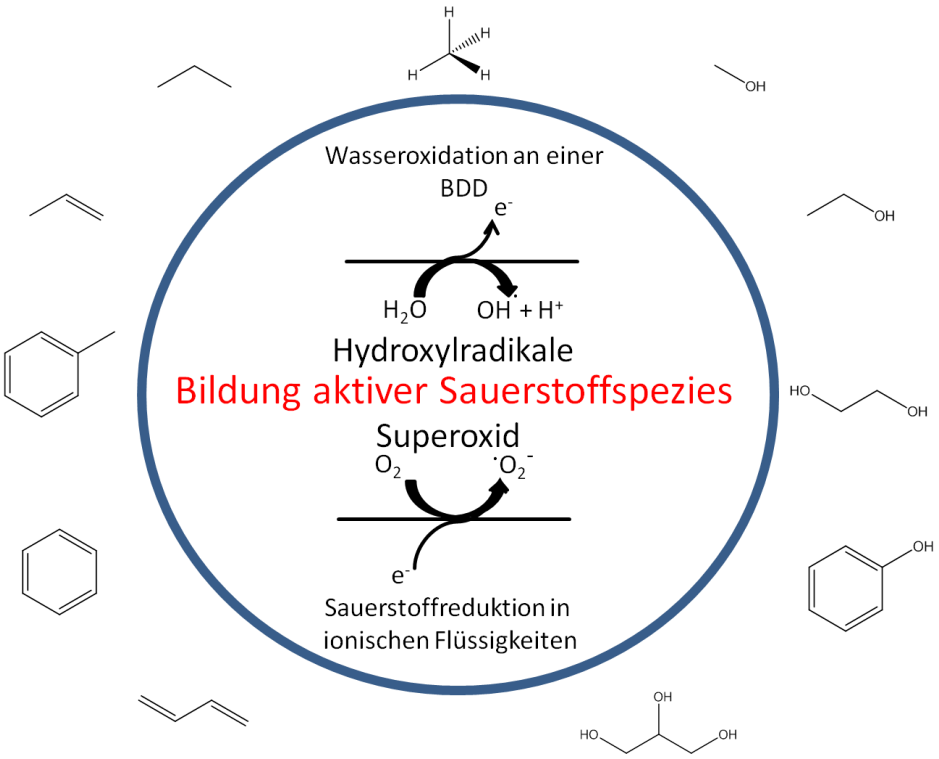

Abbildung 4.5-4: Schematische Skizze der Wasseroxidation zu Hydroxylradikalen an bordotierten Diamantelektroden in wässrigen Elektrolyten und die Sauerstoffreduktion zu Superoxiden in ionischen Flüssigkeiten an Edelmetallen zur Oxidation kleiner organischer Moleküle.

Literaturverzeichnis

1. Max-Planck-Gesellschaft, M. *http://www.mpg.de/6655948/*. 2013 [cited.27.06.13]

2. United-Nations-Framework-on-Climate-Change. *http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf*. 1998 [cited.27.06.13]

3. M.E.Royer, C. R. Acad. Sci, 1870. **70**(73).

4. Hori, Y., K. Kikuchi, and S. Suzuki, *Production of CO and CH4 in Electrochemical Reduction of CO2 at Metal-Electrodes in aqueous Hydrgencarbonate Solution.* Chemistry Letters, 1985(11): p. 1695-1698.

5. Azuma, M., et al., *Electrochemical reduction of carbon-dioxide on various metal-electrodes in low-temperature aqueous KHCO3 media.* Journal of the Electrochemical Society, 1990. **137**(6): p. 1772-1778.

6. Kuhl, K.P., et al., *New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces.* Energy & Environmental Science, 2012. **5**(5): p. 7050-7059.

7. Gattrell, M., N. Gupta, and A. Co, *A review of the aqueous electrochemical reduction of CO2 to hydrocarbons at copper.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006. **594**(1): p. 1-19.

8. Hori, Y., *Electrochemical CO2 Reduction on Metal Electrodes*, in *Modern Aspects of Electrochemistry, No 42*. 2008. p. 89-189.

9. Li, C.W. and M.W. Kanan, *CO2 Reduction at Low Overpotential on Cu Electrodes Resulting from the Reduction of Thick Cu2O Films.* Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(17): p. 7231-7234.

10. Peterson, A.A., et al., *How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels.* Energy & Environmental Science, 2010. **3**(9): p. 1311-1315.

11. Tang, W., et al., *The importance of surface morphology in controlling the selectivity of polycrystalline copper for CO2 electroreduction.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2012. **14**(1): p. 76-81.

12. Durand, W.J., et al., *Structure effects on the energetics of the electrochemical reduction of CO(2) by copper surfaces.* Surface Science, 2011. **605**(15-16): p. 1354-1359.

13. Hori, Y., et al., *Electrochemical reduction of CO at a copper electrode.* Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(36): p. 7075-7081.

14. Ryu, J., T.N. Andersen, and H. Eyring, *Electrode reduction kinetics of carbon dioxide in aqueous solution.* The Journal of Physical Chemistry, 1972. **76**(22): p. 3278-3286.

15. Schouten, K.J.P., et al., *Two Pathways for the Formation of Ethylene in CO Reduction on Single-Crystal Copper Electrodes.* Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(24): p. 9864-9867.

16. Hori, Y., et al., *"Deactivation of copper electrode" in electrochemical reduction of CO2.* Electrochimica Acta, 2005. **50**(27): p. 5354-5369.

17. Hori, Y., A. Murata, and Y. Yoshinami, *Adsorption of CO, intermediately formed in electrochemical reduction of CO2, at a copper electrode.* Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1991. **87**(1): p. 125-128.

18. Ogura, K., et al., *CO2 attraction by specifically adsorbed anions and subsequent accelerated electrochemical reduction.* Electrochimica Acta, 2010. **56**(1): p. 381-386.

19. Schizodimou, A. and G. Kyriacou, *Acceleration of the reduction of carbon dioxide in the presence of multivalent cations.* Electrochimica Acta, 2012. **78**: p. 171-176.

20. Friebe, P., et al., *A real-time mass spectroscopy study of the (electro)chemical factors affecting CO2 reduction at copper.* Journal of Catalysis, 1997. **168**(2): p. 374-385.

21. Lee, J. and Y. Tak, *Electrocatalytic activity of Cu electrode in electroreduction of CO2.* Electrochimica Acta, 2001. **46**(19): p. 3015-3022.

22. Ogura, K., R. Oohara, and Y. Kudo, *Reduction of CO2 to ethylene at three-phase interface effects of electrode substrate and catalytic coating.* Journal of the Electrochemical Society, 2005. **152**(12): p. D213-D219.

23. Ogura, K., H. Yano, and F. Shirai, *Catalytic reduction of CO2 to ethylene by electrolysis at a three-phase interface.* Journal of the Electrochemical Society, 2003. **150**(9): p. D163-D168.

24. Yano, H., et al., *Selective electrochemical reduction of CO2 to ethylene at a three-phase interface on copper(I) halide-confined Cu-mesh electrodes in acidic solutions of potassium halides.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. **565**(2): p. 287-293.

25. Christophe, J., T. Doneux, and C. Buess-Herman, *Electroreduction of Carbon Dioxide on Copper-Based Electrodes: Activity of Copper Single Crystals and Copper-Gold Alloys.* Electrocatalysis, 2012. **3**(2): p. 139-146.

26. Peterson, A.A. and J.K. Norskov, *Activity Descriptors for CO2 Electroreduction to Methane on Transition-Metal Catalysts.* Journal of Physical Chemistry Letters, 2012. **3**(2): p. 251-258.

27. Schouten, K.J.P., et al., *A new mechanism for the selectivity to C(1) and C(2) species in the electrochemical reduction of carbon dioxide on copper electrodes.* Chemical Science, 2011. **2**(10): p. 1902-1909.

28. Nie, X., et al., *Selectivity of CO2 Reduction on Copper Electrodes: The Role of the Kinetics of Elementary Steps.* Angewandte Chemie-International Edition, 2013. **52**(9): p. 2459-2462.

29. *http://wiki.bildungsserver.de/klimawandel/index.php/Methan*. 2013 [cited.19.06.13]

30. Shindell, *Improved attribution of climate forcing to emissions.* Science, 2009. **326**(5953): p. 716-718.

31. M. Baerns, A.B., A. Brehm, *Technische Chemie*. 2006: Wiley VCH. 552 ff.

32. M. Baerns, A.B., A. Brehm, *Technische Chemie*. 2006: Wiley VCH. 559 ff.

33. Montigny, M. *http://www.chemie.uni-mainz.de/Praktikum/AC/ACF/178.php?folder=&file=Mirko%20Montigny_Molekulare%20und%20enzymatische%20Katalysatoren%20zur%20Oxidation%20von%20CH4%20zu%20CH3OH_Ausarbeitung.pdf.* 2012 [cited.01.07.13]

34. Tomita, A., J. Nakajima, and T. Hibino, *Direct oxidation of methane to methanol at low temperature and pressure in an electrochemical fuel cell.* Angewandte Chemie-International Edition, 2008. **47**(8): p. 1462-1464.

35. Enache, T.A., et al., *Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode.* Electrochemistry Communications, 2009. **11**(7): p. 1342-1345.

36. Chang, C.C., et al., *Electrocatalytic activity of methanol oxidation at a boron-doped diamond electrode in alkaline solution.* Journal of the Chinese Chemical Society, 2006. **53**(6): p. 1269-1274.

37. Chang, C.C., et al., *Investigation of electro-oxidation of methanol and benzyl alcohol at boron-doped diamond electrode: Evidence for the mechanism for fouling film formation.* Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(39): p. 19426-19432.

38. Chang, C.C., et al., *Anodic oxidation behaviors of methanol and benzyl alcohol at boron-doped diamond electrode.* Electrochemistry, 2005. **73**(12): p. 1014-1020.

39. Gonzalez-Gonzalez, I., D.A. Tryk, and C.R. Cabrera, *Polycrystalline boron-doped diamond films as supports for methanol oxidation electrocatalysts.* Diamond and Related Materials, 2006. **15**(2-3): p. 275-278.

40. Kornienko, G.V., et al., *Electrochemical oxidation of phenol on boron-doped diamond electrode.* Russian Journal of Electrochemistry, 2011. **47**(2): p. 225-229.

41. Bergmann, M.E.H. and J. Rollin, *Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes.* Catalysis Today, 2007. **124**(3-4): p. 198-203.

42. Iniesta, J., et al., *Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode.* Electrochimica Acta, 2001. **46**(23): p. 3573-3578.

43. Scialdone, O., et al., *Electrochemical oxidation of organics in water: Role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl.* Water Research, 2009. **43**(8): p. 2260-2272.

44. Katayama, *electrochemical Reduction of Oxygen in Some Hydrophobic Room-Temperature Molten Salt Systems.* Journal of the Electrochemical Society, 2004. **151**(1): p. A59-A63.

45. Rogers, *Investigating the Mechanism and Electrode Kinetics of the Oxygen/Superoxide Couple in Various Room-Temperature Ionic Liquids at Gold and Platinum Electroodes in the Temperature Range 298-318 K.* J. Phys. Chem. C, 2009. **113**: p. 17811-17823.

46. McDonald, *Gas-Phase Ion-Molecule Reactions of Dioxygen Anion Radical.* J. Am. Chem. Soc., 1985. **107**: p. 4123-4128.

47. Seilnacht, T. *www.seilnacht.com/Chemie/ch_co2.htm*. [cited.18.06.13]

48. CHEMIE.DE. *www.chemie.de/lexikon/Kohlenstoffdioxid.html*. 2013 [cited.18.06.13]

49. William E. Brock, B.K., H. Voelker, *Viewegs Geschichte der Chemie* 1994: Springer.

50. Priestley, J., *Observations on Different Kinds of Air.* Philosophical Transactions, 1772. **62**: p. 147-264.

51. Davy, H., *On the Application of Liquids Formed by the Condensations of Gases as Mechanical Agents.* Philosophical Transactions, 1823. **113**: p. 199-205.

52. H.D. Roller Duane, M.T., *Thilorier and the First Solidification of a "Permanent" -Gas (1835).* Isis, 1952. **43**(2): p. 109-113.

53. Kappas, M., *Klimatologie*. 2009: Spektrum Akad. Verl. Heidelberg.

54. HVV-Schulberatung.info. *www.hvv-futuretour.de/infopool/kohlenstoffdioxid-co2-emissionen*. 2010 [cited.18.06.13]

55. DECHEMA. *Verwertung und Speicherung von CO2*. 2009 [cited.

56. Moritz, K., *Verfahren zum Entzug von CO2 aus Rauchgasen un der Atmosphäre*. 2008: Grin Verlag.

57. Prentice, I., et al., *The Carbon Cycle and Atmospheric Carbon Dioxide.* IPCC 2001: Climate Change 2001: The Scientific Basis, 2001.

58. Umweltbundesamt. *http://www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de/umweltdaten/public/theme.do?nodeIdent=2842*. 2012 [cited.18.06.13]

59. Seilnacht, T. *http://www.seilnacht.com/Chemie/ch_methan.htm*. [cited.19.06.13]

60. Gasteiger, J. *http://www2.chemie.uni-erlangen.de/projects/vsc/chemie-mediziner-neu/kohlenwasserstoffe/methan_atmosphaere.html*. 2002 [cited.19.06.13]

61. BP, *Quantifying energy – BP Statistical Review of World Energy*. 2006.

62. Buffet, B., *Global inventory of methane clathrate: Sensitivität to changes in the deep ocean.* Earth and Planetary Science Letters, 2004. **227**: p. 185-199.

63. Milkov, *Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there?* Earth-Science Reviews, 2004. **66**: p. 183-197.

64. Umweltbundesamt. *http://www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de/umweltdaten/public/theme.do?nodeIdent=2549*. 2012 [cited.19.06.13]

65. C. H. Haman, W.V., *Elektrochemie.* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005. **4. Auflage**: p. 6.

66. C. H. Haman, W.V., *Elektrochemie.* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005. **4. Auflage**: p. 7-9.

67. C. H. Haman, W.V., *Elektrochemie.* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005. **4. Auflage**: p. 73.

68. C. H. Haman, W.V., *Elektrochemie.* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005. **4. Auflage**: p. 157-158.

69. DECHEMA. *http://kwi.dechema.de/kwi_media/Downloads/ec/6+Elektrochemische+Kinetik.pdf*. [cited 08.06.2013].

70. C. H. Haman, W.V., *Elektrochemie.* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005. **4. Auflage**: p. 161.

71. C. H. Haman, W.V., *Elektrochemie.* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005. **4. Auflage**: p. 165-166.

72. C. H. Haman, W.V., *Elektrochemie.* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005. **4. Auflage**: p. 167-168.

73. Pohlmann, L. *Physikalische Chemie III - Elektrochemie-Elektrodenkinetik*. http://lap.userpage.fu-berlin.de/PCIII_EC_6_2.pdf VL SS2005 [cited 08.06.13].

74. C. H. Haman, W.V., *Elektrochemie.* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005. **4. Auflage**: p. 169.

75. Kroon, M.C., et al., *Decomposition of ionic liquids in electrochemical processing.* Green Chemistry, 2006. **8**(3): p. 241-245.

76. Armbrüster, M., *Refinement of the crystal structure of palladium gallium (1:1), PdGa.* Z. Kristallogr. NCS, 2010. **225**: p. 617-618.

77. Wonders, A.H., et al., *On-line mass spectrometry system for measurements at single-crystal electrodes in hanging meniscus configuration.* Journal of Applied Electrochemistry, 2006. **36**(11): p. 1215-1221.

78. C. H. Haman, W.V., *Elektrochemie.* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005. **4. Auflage**: p. 305 f.

79. Petri, M., *Einfluss verschiedener Additive auf die elektrolytische Kupferabscheidung auf Au(111).* Dissertation, 2003: p. 7-8.

80. C. H. Haman, W.V., *Elektrochemie.* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005. **4. Auflage**: p. 279 ff.

81. Mette, K., et al., *Nanostructured Manganese Oxide Supported on Carbon Nanotubes for Electrocatalytic Water Splitting.* ChemCatChem. **4**(6): p. 851-862.

82. Hasche, F., M. Oezaslan, and P. Strasser, *Activity, stability and degradation of multi walled carbon nanotube (MWCNT) supported Pt fuel cell electrocatalysts.* Physical Chemistry Chemical Physics. **12**(46): p. 15251-15258.

83. Oezaslan, M. and P. Strasser, *Activity of dealloyed PtCo3 and PtCu3 nanoparticle electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell.* Journal of Power Sources. **196**(12): p. 5240-5249.

84. Kaneco, S., et al., *Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene with high Faradaic efficiency at a Cu electrode in CsOH/methanol.* Electrochimica Acta, 1999. **44**(26): p. 4701-4706.

85. Generalic, E. *Löslichkeitsprodukt-Konstante - http://www.periodni.com/de/loslichkeitsprodukt-konstante.html*. 2013 [cited.13.07.13]

86. Janik, M., *unpublished data - es werden keine exakten Daten sondern nur gerundete Werte gezeigt! .* 2013.

87. Tuffner, M. *www.prozesstechnik-online.de*. 2007 [cited 08.06.13].

88. Reske, R., et al., *Controlling Catalytic Selectivities during CO2 Electroreduction on Thin Cu Metal Overlayers.* The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013. **DOI 10.1021/jz401087q**: p. 2410-2413.

89. Oezaslan, M., F. Hasche, and P. Strasser, *PtCu3, PtCu and Pt3Cu Alloy Nanoparticle Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline and Acidic Media.* Journal of the Electrochemical Society, 2012. **159**(4): p. B444-B454.

90. Rudi, S., X. Tuaev, and P. Strasser, *Electrocatalytic Oxygen Reduction on Dealloyed Pt1-xNix Alloy Nanoparticle Electrocatalysts.* Electrocatalysis. **3**(3-4): p. 265-273.

91. van der Vliet, D.F., et al., *Unique Electrochemical Adsorption Properties of Pt-Skin Surfaces.* Angewandte Chemie-International Edition. **51**(13): p. 3139-3142.

92. Eiswirth, M., et al., *Oscillating Langmuir Hinshelwood Mechanisms.* Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**: p. 19118.

93. Rossmeisl, J., et al., *Bifunctional anode catalysts for direct methanol fuel cells.* Energy & Environmental Science, 2012. **5**(8): p. 8335-8342.

94. Abe, T., et al., *Effect of underpotential deposition (UPD) of copper on oxygen reduction at Pt(111) surfaces.* J. Electroanal. Chem, 1995. **382**: p. 73-83.

95. Aramata, A., *Underpotential Deposition on Single-Crystal Metals*, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, J.O.M. Bockris, R.E. White, and B.E. Conway, Editors. 1997. p. 181-250.

96. Gasteiger, H.A., N.M. Markovic, and P.N. Ross, *Underpotential And Overpotential Deposition Of Copper On Platinum Single-Crystals.* Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1995. **210**: p. 296-INOR.

97. Markovic, N. and P.N. Ross, *Effect of Anions on the Underpotential Deposition of Cu on Pt(111) and Pt(110) Surfaces.* Langmuir, 1993. **9**: p. 580-590.

98. Shingaya, Y., et al., *In-Situ and ex-situ IRAS, LEED and EC-STM studies of underpotentialy deposited copper on a Pt(111) electrode in sulfuric-acid-solution - coadsorption of sulfate ion with copper.* Surface Science, 1995. **335**(1-3): p. 23-31.

99. Bittner, A.M., J. Wintterlin, and G. Ertl, *Strain relief during metal-on-metal electrodeposition: A scanning tunneling microscopy study of copper growth on Pt(100).* Surface Science, 1997. **376**(1-3): p. 267-278.

100. Beitel, G., O.M. Magnussen, and R.J. Behm, *Atomic-structure of clean and Cu covered Pt(110) electrodes.* Surface Science, 1995. **336**(1-2): p. 19-26.

101. Xiao, X.Y., et al., *An approach to the atomic structure of bulk metallic overlayers using tip-induced layer-by-layer dissolution.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001. **500**(1-2): p. 446-452.

102. Kitchin, J.R., et al., *Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals.* Journal of Chemical Physics, 2004. **120**(21): p. 10240-10246.

103. Nilsson, A., et al., *The electronic structure effect in heterogeneous catalysis.* Catalysis Letters, 2005. **100**(3-4): p. 111-114.

104. Strasser, P., et al., *Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts.* Nature Chemistry, 2010. **2**(6): p. 454-460.

105. Gasteiger, H.A., et al., *Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs.* Applied Catalysis B-Environmental, 2005. **56**(1-2): p. 9-35.

106. Mukerjee, S., *REVIEWS OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY .23. PARTICLE-SIZE AND STRUCTURAL EFFECTS IN PLATINUM ELECTROCATALYSIS.* Journal of Applied Electrochemistry, 1990. **20**(4): p. 537-548.

107. Armbrüster, M., *Synthesis and Catalytic Properties of Nanoparticulate Intermetallic Ga-Pd Compounds.* Journal of the American Society, 2011. **133**: p. 9112-9118.

108. Osswald, J., *Palladium–gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene - Part II: Surface characterization and catalytic performance.* Journal of Catalysis, 2008. **258**: p. 219-217.

109. Osswald, J., *Palladium–gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene - Part I: Preparation and structural investigation under reaction conditions.* Journal of Catalysis, 2008. **258**: p. 210-218.

110. Buzzeo, M.C., et al., *Kinetic analysis of the reaction between electrogenerated superoxide and carbon dioxide in the room temperature ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and hexyltriethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.* Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(12): p. 3947-3954.

111. Yang, H.Z., et al., *Electrochemical activation of carbon dioxide in ionic liquid: synthesis of cyclic carbonates at mild reaction conditions.* Chemical Communications, 2002(3): p. 274-275.

112. Canizares, P., et al., *Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and nonactive electrodes.* Journal of the Electrochemical Society, 2002. **149**(8): p. D118-D124.

113. Polcaro, A.M., et al., *Electrochemical oxidation of phenolic and other organic compounds at boron doped diamond electrodes for wastewater treatment: Effect of mass transfer.* Annali Di Chimica, 2003. **93**(12): p. 967-976.

114. Mascia, M., et al., *Electrochemical treatment of phenolic waters in presence of chloride with boron-doped diamond (BDD) anodes: Experimental study and mathematical model.* Journal of Hazardous Materials, 2010. **174**(1-3): p. 314-322.

115. Salazar-Banda, G.R., et al., *Sol-gel-modified boron-doped diamond surfaces for methanol and ethanol electro-oxidation in acid medium.* Journal of Power Sources, 2006. **162**(1): p. 9-20.

116. Sine, G., G. Foti, and C. Comninellis, *Boron-doped diamond (BDD)-supported Pt/Sn nanoparticles synthesized in microemulsion systems as electrocatalysts of ethanol oxidation.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006. **595**(2): p. 115-124.

117. Suffredini, H.B., et al., *Electro-oxidation of methanol and ethanol using a Pt-RuO2/C composite prepared by the sol-gel technique and supported on boron-doped diamond.* Journal of Power Sources, 2006. **158**(1): p. 124-128.

118. Sine, G., et al., *Microemulsion synthesized Pt/Ru/Sn nanoparticles on BDD for alcohol electro-oxidation.* Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(2): p. B170-B174.

119. Ferro, S., *Chlorine Evolution at Highly Boron-Doped Diamond Electrodes.* Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(7): p. 2614-2619.

120. Ferro, S., *Electrocatalysis and Chlorine Evolution Reaction at Ruthenium Dioxide Deposited on Conductive Diamond.* J. Phys. Chem. B, 2002. **106**: p. 2249-2254.

121. Gan, L., et al., *Core-Shell Compositional Fine Structures of Dealloyed PtxNi1-x Nanoparticles and Their Impact on Oxygen Reduction Catalysis.* Nano Letters, 2012. **12**(10): p. 5423-5430.

122. Cui, C., et al., *Shape-selected bimetallic nanoparticle electrocatalysts: evolution of their atomic-scale structure, chemical composition, and electrochemical reactivity under various chemical environments.* Faraday Discussions, 2013. **162**(0): p. 91-112.

Danksagung

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Peter Strasser für die Bereitstellung des Promotionsthemas, der finanziellen und fachlichen Unterstützung und der persönlichen Art und Weise der Betreuung bedanken. Ebenfalls geht mein Dank an Prof. Dr. Christina Roth für die Übernahme des Zweitgutachtens und Prof. Dr. Martin Schoen für die Ausführung des Vorsitzenden während der mündlichen Aussprache. Weiterhin danke ich den Kooperationspartnern Prof. Dr. Marc Koper und Dr. Marc Armbrüster für die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis OLEMS-Messungen durchzuführen und Dr. Marc Armbrüster für die Bereitstellung des Elektrodenmaterials Gallium-Palladium welches in dieser Doktorarbeit verwendet wurde. Ein ganz besonderes Dankeschön gilt natürlich dem gesamten Arbeitskreis angefangen bei allen studentischen Hilfskräften, Daniel S., Igor D., Martin B., Henrik B. und Felix P., die mich bei praktischen Arbeiten im Labor unterstützt haben, über die Festangestellten Annegret B., die für den Kaffee und Kekse verantwortlich war und Annette W., die gute Seele im Labor, bis zu meinen Leidensgenossen Tobias R., Arno B., Stefan R., Eric O. die mir stets bei REM, EDX, XRD-Messungen geholfen haben und mir viele Fragen beantworten konnten. Nina H. möchte ich dafür danken, dass sie die frei gewordene Stelle von Dr. F. Hasché, dem ich viel praktische und theoretische Hilfe zu verdanken habe, rein optisch perfekt ausgefüllt hat, über schmutzige Witze lachen konnte, dummes Geschwätz ertragen musste, mir oft genug den Rücken gestärkt und trotzdem kleine Köstlichkeiten hingestellt hat. Frau Dr. Mehtap Ö. danke ich ebenfalls für die schnelle fachliche Hilfe in und außerhalb des Labors. Natürlich möchte ich an dieser Stelle nicht meine ehemalige Kollegin Dr. Nadine M. für das Korrekturlesen vergessen, die vielen schönen Stunden Rücken an Rücken im Büro, die gemeinsamen Dienstreisen zu den Projektpartnern und über die Arbeit hinaus für eine tolle Freundschaft. Stellvertretend für alle weiteren Mitarbeiter des Arbeitskreises bedanke ich mich bei unserer Sekretären Sabrina W., die oftmals im Hintergrund die Fäden zieht, auch wenn es manche nicht wahrhaben wollen. Dem gesamten Werkstattteam danke ich für die guten und schnellen Anfertigungen meiner ausgefallenen Wünsche. Zum Abschluß gilt mein herzlichster Dank meiner Familie. Meine Eltern haben mich schon früh geformt, auf den rechten Weg gebracht, sind immer für mich da, halten zu mir, bringen mich weiter, zeigen mir Fehler auf und lieben mich doch so wie ich bin. Meinen beiden Geschwistern Matina und Malte

danke ich dafür, dass sie mir stets als Vorbild gedient, mich immer unterstützt und mich nie außen vor gelassen haben. Ich bin sehr froh darüber, dass ich euch habe. Caroline danke, dass du meinen Bruder so gut unter Kontrolle bekommen hast, man immer auf dich zählen kann und wir die letzten Jahre gemeinsam im Stadion zittern, fluchen und jubeln durften. Martin F. und André S. danke ich für eine Jahrelange Freundschaft, die ich nicht missen möchte. Tina M. C. S. S. danke ich für alles was ist, für alles was war und für alles was noch sein wird.

Bleibt mir nur noch mich bei ihnen zu bedanken, dass sie diese Arbeit in den Händen halten, sie gelesen haben und sie ihnen weiterhelfen konnte. Meine Arbeit endet hier, wo andere sicherlich weitermachen werden und ich bin froh, ein Teil davon sein zu dürfen. Doch nun ist auch dieses Kapitel nach vier Jahren abgeschlossen und es wird sich zeigen, welche Aufgaben auf mich in der Zukunft warten.

Kar Domadrosch!* – Auf ins Abenteuer!

*Zwergischer Schlachtruf – Angroschs Kinder DSA 4.1

Anhang

A.1 Charakterisierung von 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

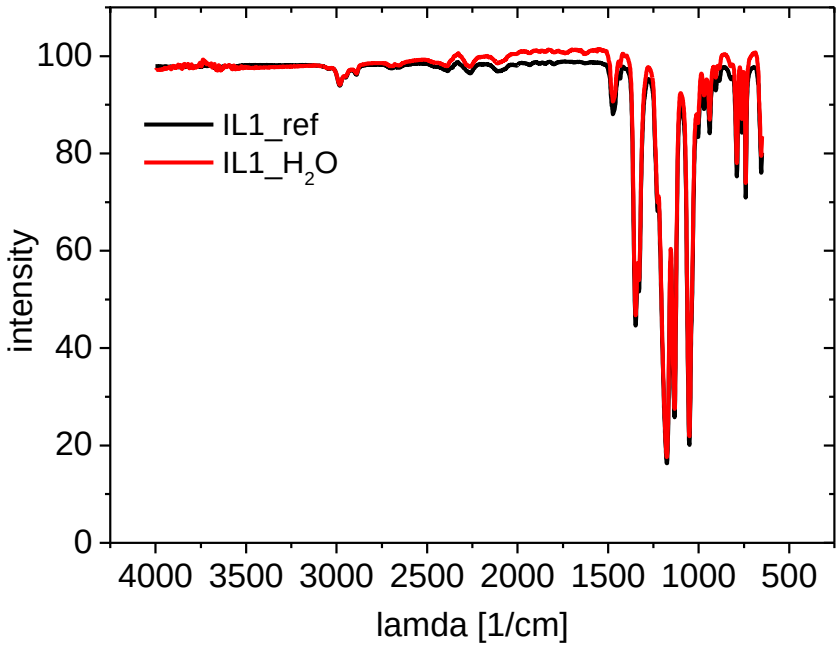

Abbildung A 1: IR-Spektrum von IL1 vor und nach drei Tagen an Luft

Das IR-Spektrum von IL1 zeigt nach drei Tagen an Luft keine charakteristische Bande für Wasser.

A.2 Herleitung der Faraday Selektivität

Die Stromeffizienz (CE) einer Reduktion oder Oxidation berechnet sich stets aus dem Verhältnis der theoretisch benötigten Ladung für die Bildung eines Produktes Q_i und der tatsächlich geflossenen Ladung Q_{ges} während der Reaktion.

$$CE_i = \frac{Q_i}{Q_{ges}} = \frac{n_i \cdot z_i \cdot F}{I \cdot t} \qquad \textbf{Gl. A 1}$$

Dabei steht n_i für die gebildete Stoffmenge der Komponente *i*, z_i für die benötigten Elektronen zur Erzeugung von Komponente $_i$, *F* für die Faraday-Konstante, *I* für den geflossenen Strom über die Zeit *t*. Dabei lässt sich die Stoffmenge für gasförmige Produkte mit dem molaren Volumen V_M und der Volumenkonzentration $V_{i\%}$

bestimmen. Das Gesamtvolumen V_{ges} steht mit dem eingestellten Volumenstrom $\dot{V}$ und der Reaktionszeit *t* in Verbindung.

$$n_i = \frac{V_i}{V_M} = \frac{V_{ges} \cdot V_{i\%}}{V_M} = \frac{\dot{V} \cdot t \cdot V_{i\%}}{V_M} \qquad \textbf{Gl. A 2}$$

Somit ergibt sich für die Stromeffizienz für die Komponente *i* der Ausdruck:

$$CE_i = \frac{\dot{V} \cdot V_{i\%} \cdot z_i \cdot F}{V_M \cdot I} \qquad \textbf{Gl. A 3}$$

Die Gesamtstromausbeute CE_{ges} berechnet sich demnach aus der Division der Summe aller theoretisch benötigten Ladungsmengen Q_i der jeweiligen Komponenten und Q_{ges}:

$$CE_{ges} = \frac{\sum_i Q_i}{Q_{ges}} \qquad \textbf{Gl. A 4}$$

Die Faraday Selektivität FS_i der Komponente ¡ soll als Verhältnis CE_i und CE_{ges} definiert werden:

$$FS_i = \frac{CE_i}{CE_{ges}} \qquad \textbf{Gl. A 5}$$

Unter der Annahme, dass $\dot{V}$, *F, I* und V_M konstant sind und die Gesamtstromausbeute CE_{ges} = 100 % ist, lässt sich Gl. A 5 schreiben als:

$$FS_i = \frac{V_{i\%} \cdot z_i}{\sum_i V_{i\%} \cdot z_i} \qquad \textbf{Gl. A 6}$$

Für die Produkte H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 ergibt sich aus Gl. A 6:

$$FS_{(H_2)} = \frac{Vol._{abs(H_2)}}{Vol._{abs(H_2)} + Vol._{abs(CO)} + 4 \cdot Vol._{abs(CH_4)} + 6 \cdot Vol._{abs(C_2H_4)}}$$

$$FS_{(CO)} = \frac{Vol._{abs(CO)}}{Vol._{abs(H_2)} + Vol._{abs(CO)} + 4 \cdot Vol._{abs(CH_4)} + 6 \cdot Vol._{abs(C_2H_4)}}$$

$$FS_{(CH_4)} = \frac{4 \cdot Vol._{abs(CH_4)}}{Vol._{abs(H_2)} + Vol._{abs(CO)} + 4 \cdot Vol._{abs(CH_4)} + 6 \cdot Vol._{abs(C_2H_4)}}$$

$$FS_{(C_2H_4)} = \frac{6 \cdot Vol._{abs(C_2H_4)}}{Vol._{abs(H_2)} + Vol._{abs(CO)} + 4 \cdot Vol._{abs(CH_4)} + 6 \cdot Vol._{abs(C_2H_4)}} \qquad \textbf{Gl. A 7}$$

Der Fehler von FS_i lässt sich über die Bildung der totalen Differentials bestimmen. Nach der Quotientenregel ergibt sich für die Ableitung einer Funktion der Form f(x):

$$f(x)=\frac{q(x)}{p(x)}$$
$$f'(x)=\frac{q'(x)\cdot p(x)-q(x)\cdot p'(x)}{p^2(x)} \qquad \textbf{Gl. A 8}$$

Zur Vereinfachung schreiben wir für:

$$\begin{aligned} Vol_{abs(H_2)} &\equiv A \\ Vol_{abs(CO)} &\equiv B \\ Vol_{abs(CH_4)} &\equiv C \\ Vol_{abs(C_2H_4)} &\equiv D \end{aligned} \qquad \textbf{Gl. A 9}$$

Damit gilt für den Fehler von $FS(H_2)$:

$$\Delta FS(H_2)=\left[\begin{aligned} &ABS\left[\frac{1\cdot(A+B+4C+6D)-(1\cdot A)}{(A+B+4C+6D)^2}\right]\cdot\Delta Vol_{abs(H_2)} \\ &+ABS\left[\frac{0-(1\cdot A)}{(A+B+4C+6D)^2}\right]\cdot\Delta Vol_{abs(CO)} \\ &+ABS\left[\frac{0-(4\cdot A)}{(A+B+4C+6D)^2}\right]\cdot\Delta Vol_{abs(CH_4)} \\ &+ABS\left[\frac{0-(6\cdot A)}{(A+B+4C+6D)^2}\right]\cdot\Delta Vol_{abs(C_2H_4)} \end{aligned}\right]\cdot 100 \qquad \textbf{Gl. A 10}$$

Die Fehler der absoluten Volumenkonzentrationen ΔVol_{abs} wurden aus der Standardabweichung der Messreihen aus N Messungen bestimmt.

$$\sigma=\sqrt{\frac{1}{N-1}\cdot\sum_{i=1}^{N}(\overline{x}-x_i)^2} \qquad \textbf{Gl. A 11}$$

Mit dem Mittelwert:

$$\overline{x}=\frac{1}{N}\cdot\sum_{i=1}^{N}x_i \qquad \textbf{Gl. A 12}$$

Die Fehler der Faraday Selektivitäten für CO, CH_4 und C_2H_4 wurden auf demselben Weg berechnet.

A.3 Oberflächenaufrauung

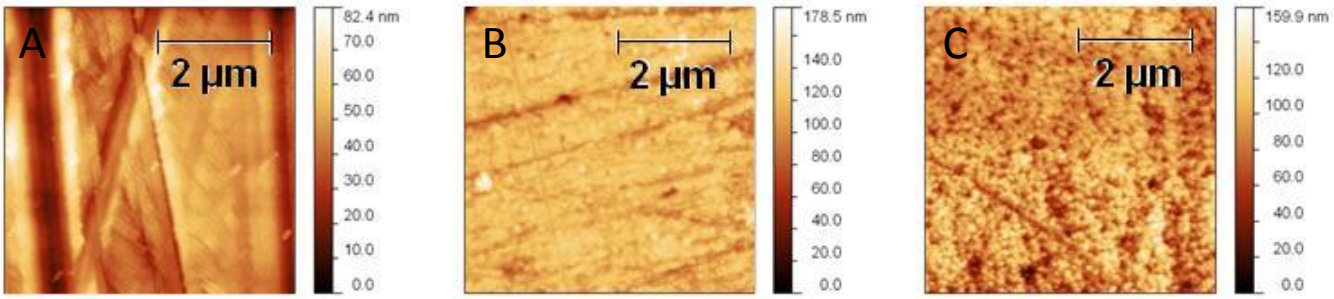

Abbildung A 2: Die AFM-Aufnahmen der Oberflächenaufrauung einer A) glatt polierten Kupferelektrode, B) mit Vorbehandlung bei E = 0.75 V und C) bei E = 0.85 V vs. RHE für t = 300 s

A.4 Zusammenfassung des Halogenideffekts

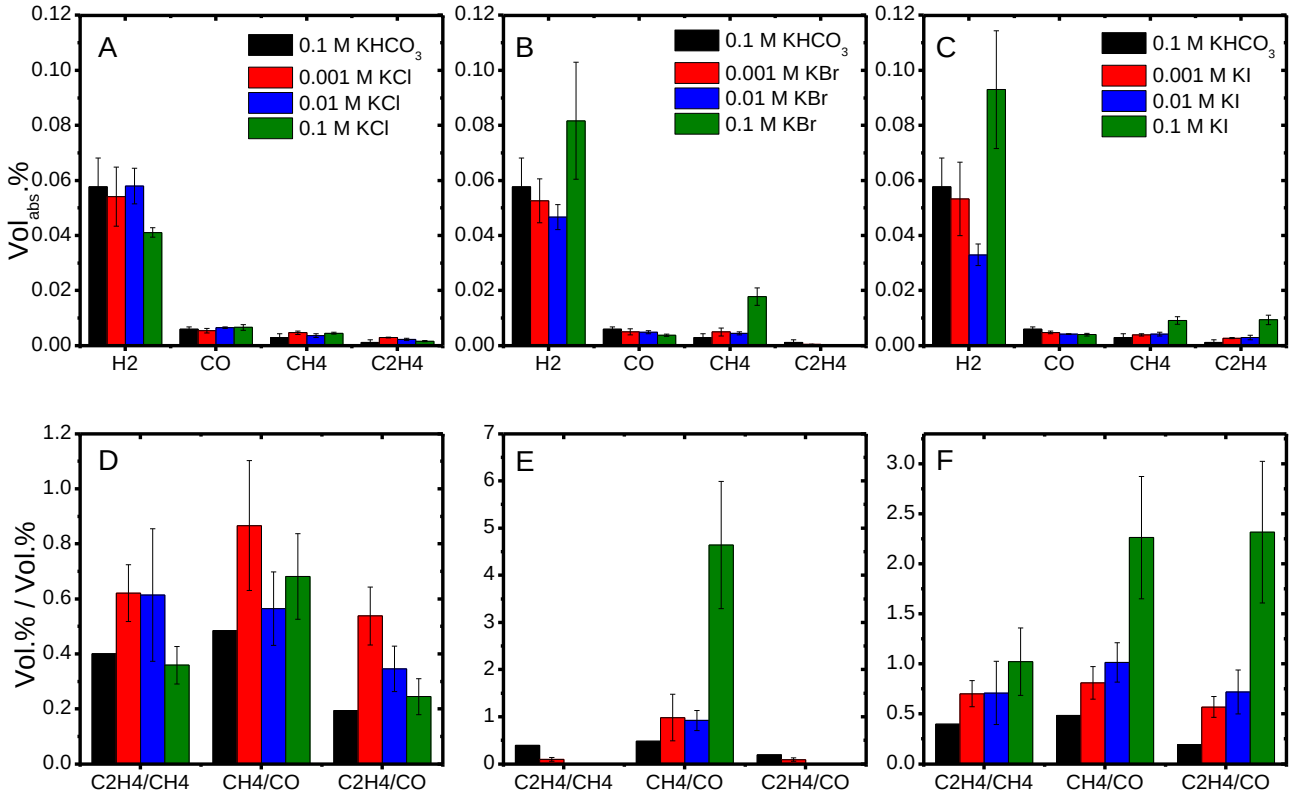

Abbildung A 3: A - C) Die absolute Volumenkonzentration Vol_{abs}.% von H_2, CO, CH_4 und C_2H_4 und D - F) die Verhältnisse der Volumenkonzentrationen von C_2H_4/CH_4, CH_4/CO und C_2H_4/CO an polykristallinem Cu in CO_2 gesättigter 0.1 M $KHCO_3$ versetzt mit 0.1 M, 0.01 M und 0.1 M KCl (A + D), KBr (B + E) und KI (C + F) bei E = -1.0 V und RT.

A.5 Experimentelle Daten und Strukturanalysen von dünnen Kupferschichten auf polykristallinem Platin

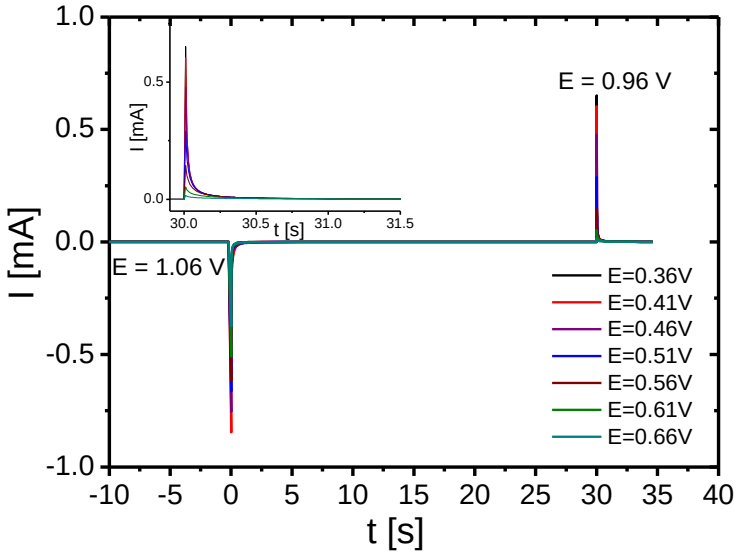

Abbildung A 4: Chronoamperometrische Kupferabscheidung auf polykristallinem Pt in 50 mM H_2SO_4 + 5 mM $CuSO_4$ bei verschiedenen Potentialen im Bereich der Cu_{upd} und die Auflösung bei E = 0.96 V.

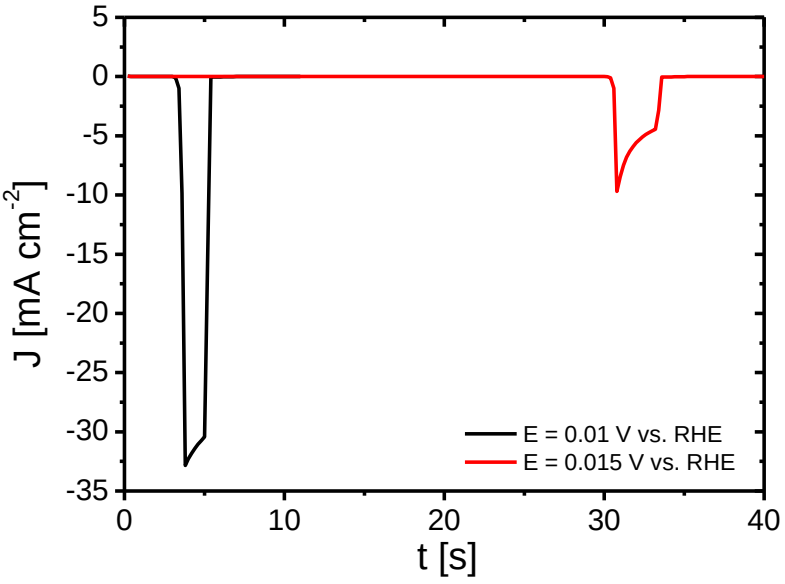

Abbildung A 5: Chronoamperometrische Kupferabscheidung auf polykristallinem Pt in 50 mM H_2SO_4 + 250 mM $CuSO_4$.

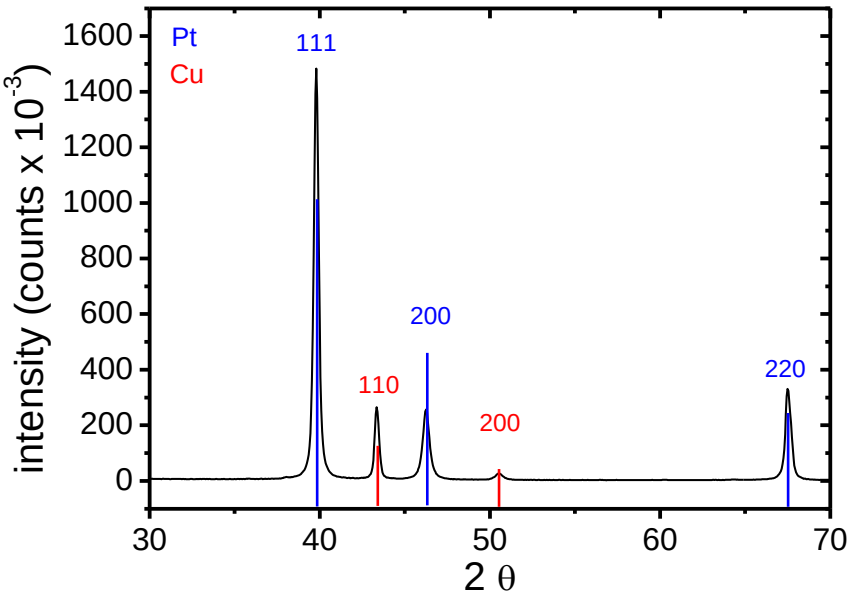

Abbildung A 6: XRD im „grazing incidence“ Modus einer 20 nm dicken abgeschiedenen Kupferschicht auf polykristallinen Platin zwischen 2θ = 30° und 80°. Die Reflexzuordnung erfolgte mit (Cu: PDF #00-004-0836 und Pt: PDF #00-004-0802)

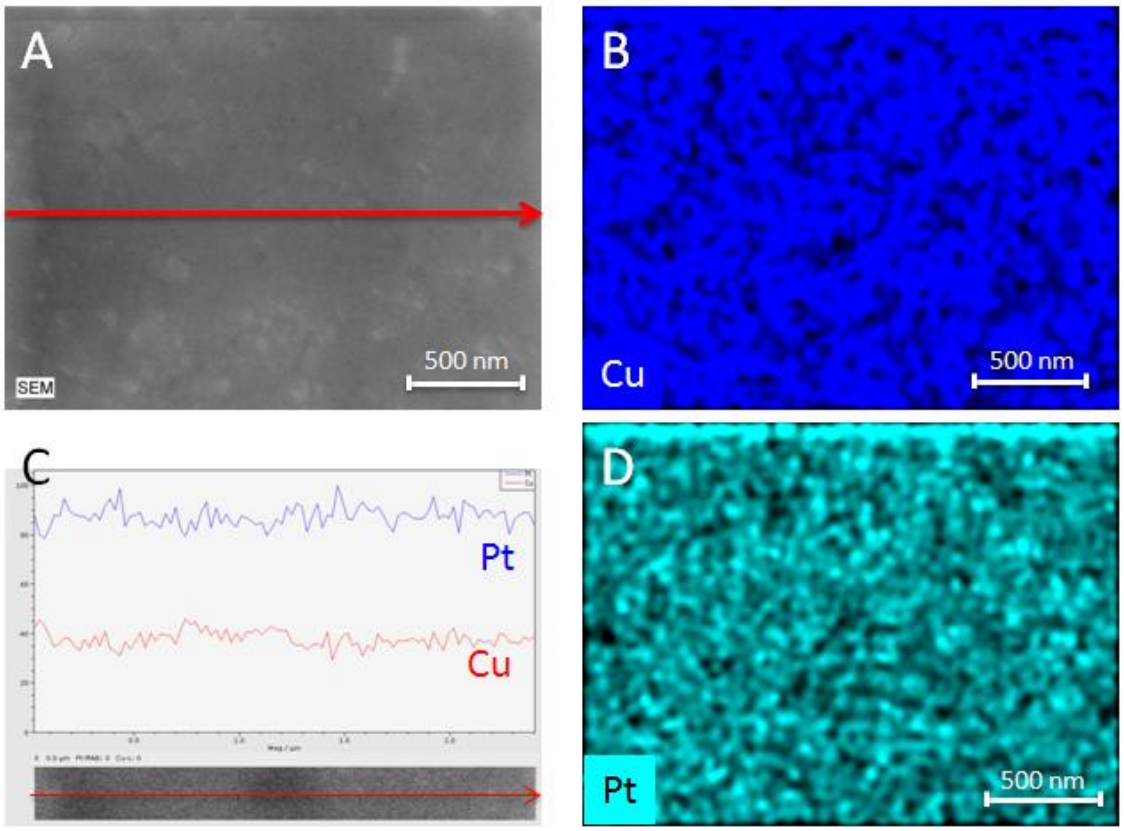

Abbildung A 7: A) REM-Aufnahme einer 20 nm dicken Kupferschicht abgeschieden auf polykristallinem Platin, EDX-mapping für Cu B) und Pt D) und C) ein linescan von Pt und Cu über d = 3 µm der Probe.

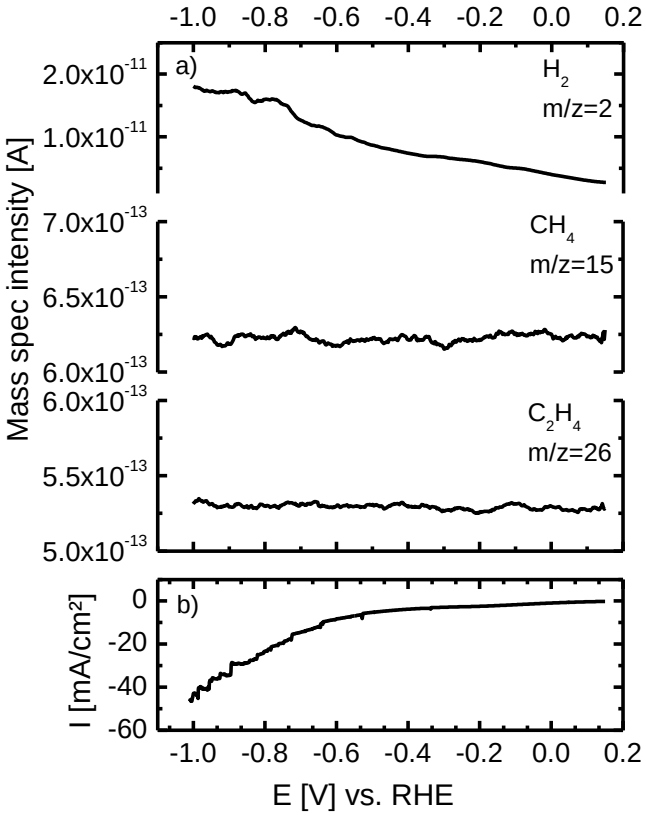

Abbildung A 8: a) Die mit OLEMS gemessenen Ionenströme für H_2, CH_4 und C_2H_4 in Abhängigkeit des angelegten kathodischen Potentials und d) LSV Messungen der CO_2 elektrochemischen Reduktion an polykristallinen Pt in 0.1 M $KHCO_3$ bei RT.

A.6 Herleitung zur Berechnung der relativen Faraday Selektivität (RFS)

Die relative Faraday Selektivität (RFS) repräsentiert das gewichtete Verhältnis der für die Bildung eines Produktes benötigten Faraday Ladungsmenge und der Gesamtladungsmenge der detektierten Produkte einer Reaktion. Zur Berechnung der RFS- Werte wurden die Basislinie korrigierten OLEMS Daten verwendet. Auf Grund fehlender exakter Kalibrierfaktoren zur Bestimmung der genauen Konzentration der analysierten Produkte geben die RFS- Werte keine absoluten Stromeffizienzen wieder.

Zur Berechnung der RFS- Werte wird die Ladungsmenge Q_i, die benötigt wird, um ein Mol der Komponente i zu reduzieren, betrachtet:

$$Q_i = n_i \cdot z_i \cdot F = \left(\frac{I_i}{\lambda_i} \right) \cdot z_i \cdot F \qquad \textbf{Gl. A 13}$$

Darin ist F die Faraday Konstante und z_i die Anzahl der benötigten Elektronen pro Mol. Dabei ist die Anzahl gebildeter Mole der Komponente i pro Zeiteinheit mit dem

gemessenen Ionenstrom I_i der Komponente i im OLEMS dividiert durch die konstante Ionisierungswahrscheinlichkeit λ_i vergleichbar. Die absolute Stromeffizienz CE_i wird durch die Division der Ladungsmenge Q_i und der Gesamtladungsmenge aller Produkte erhalten:

$$CE_i = \frac{Q_i}{\sum_i Q_i} = \frac{\frac{I_i}{\lambda_i} \cdot z_i}{\sum_i \frac{I_i}{\lambda_i} \cdot z_i} = \frac{I_i \cdot z_i}{\lambda_i \cdot C} \qquad \textbf{Gl. A 14}$$

Der Nenner wird in der Konstanten C zusammengefasst und die Gleichung A 8 nach dem gewichteten Ionenstrom der OLEMS Daten aufgelöst:

$$I_i \cdot z_i = \lambda_i \cdot C \cdot \frac{Q_i}{\sum_i Q_i} \qquad \textbf{Gl. A 15}$$

Die relative Faraday Selektivität (RFS) wird nach Gl. A 10 berechnet:

$$RFS = \frac{I_i \cdot z_i}{\sum_i I_i \cdot z_i} = \frac{\lambda_i \cdot Q_i}{\sum_i \lambda_i \cdot Q_i} \qquad \textbf{Gl. A 16}$$

Daraus ist ersichtlich, dass die RFS- Werte eine durch die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Fragmente korrigierte Stromeffizienz ausdrücken. Das Verhältnis von zwei RFS- Werten und deren Änderung mit dem Reduktionpotential oder der Zeit liefert Informationen über das molare Verhältnis der beiden Produkte gewichtet nach ihrer benötigten stöchiometrischen Anzahl an Elektronen.

$$\frac{z_i \cdot I_i}{z_j \cdot I_j} = \frac{\lambda_i \cdot Q_i}{\lambda_j \cdot Q_j} = C \cdot \frac{n_i \cdot z_i}{n_j \cdot z_j} \qquad \textbf{Gl. A 17}$$

Die verwendete Formel zur Berechnung der relativen Faraday Selektivität für H_2, CH_4 und C_2H_4 unter der Annahme das jeweils 2, 8 und 12 Elektronen für die Bildung aufkommen müssen ist gegeben in Gleichung A 12:

$$RFS_{(H_2)} = \frac{\frac{1}{11} \cdot \frac{I_{(H_2)}}{I_{(ges)}}}{\frac{1}{11} \cdot \frac{I_{(H_2)}}{I_{(ges)}} + \frac{4}{11} \cdot \frac{I_{(CH_4)}}{I_{(ges)}} + \frac{6}{11} \cdot \frac{I_{(C_2H_4)}}{I_{(ges)}}}$$

$$RFS_{(H_2)} = \frac{I_{(H_2)}}{I_{(H_2)} + 4 \cdot I_{(CH_4)} + 6 \cdot I_{(C_2H_4)}} \qquad \textbf{Gl. A 18}$$

$$RFS_{(CH_4)} = \frac{4 \cdot I_{(CH_4)}}{I_{(H_2)} + 4 \cdot I_{(CH_4)} + 6 \cdot I_{(C_2H_4)}}$$

$$RFS_{(C_2H_4)} = \frac{6 \cdot I_{(C_2H_4)}}{I_{(H_2)} + 4 \cdot I_{(CH_4)} + 6 \cdot I_{(C_2H_4)}}$$

A.7 Charakterisierung der synthetisierten Kupfernanopartikel

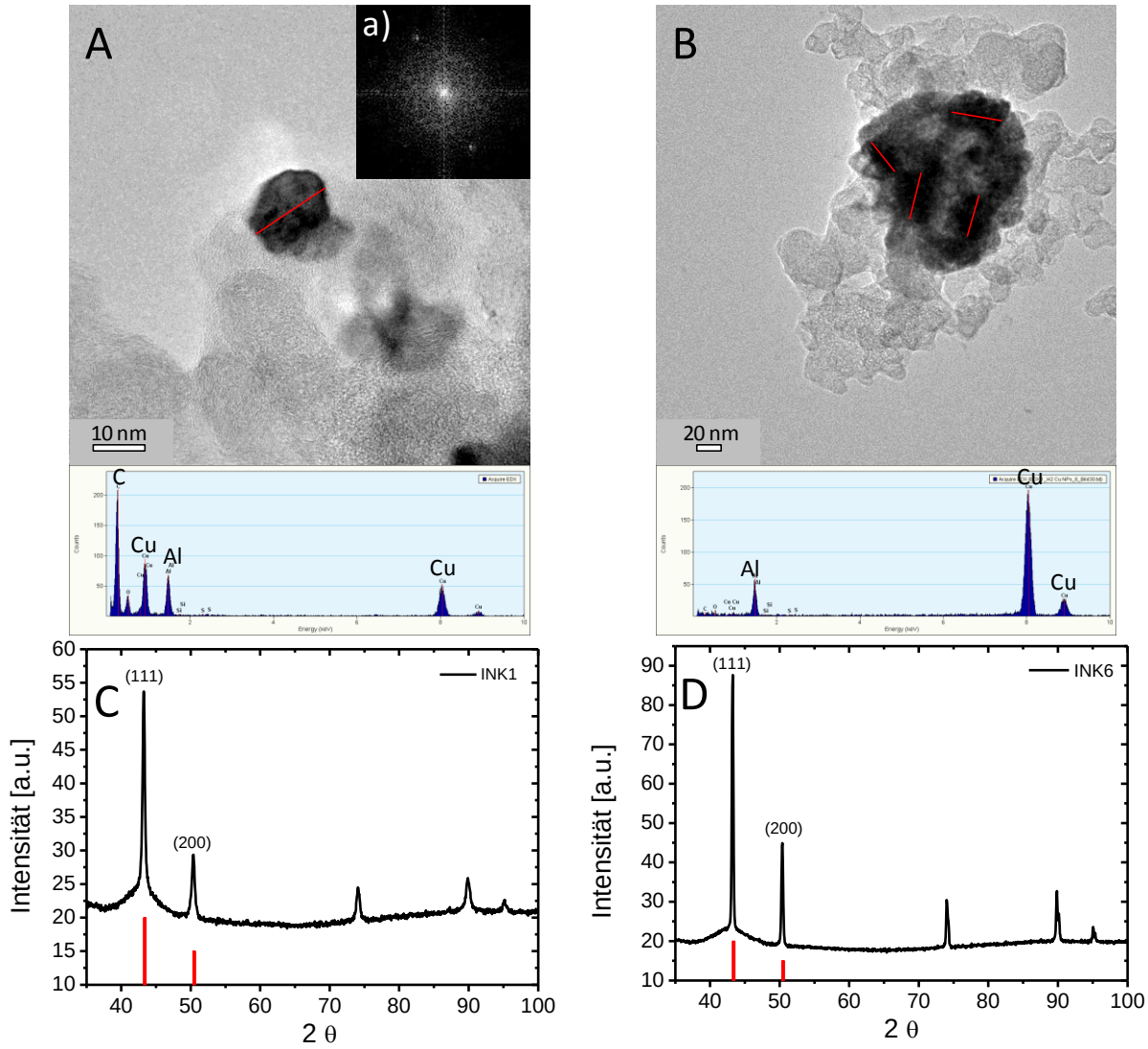

Abbildung A 9: A + B TEM – Aufnahmen mit EDX-Messungen, a) integrierte schnelle Fourier Transformation und C + D Röntgendiffraktogramme von Kupfernanopartikeln INK1 (15 nm) und INK6 (45 nm)

Die Charakterisierung der Kupfernanopartikel mit TEM, EDX und XRD zeigte, dass zwar die Partikelgröße in INK1 (15 nm) kleiner war als in INK6 (45 nm) jedoch konnte mit der „incipipent wetness impregnation“ Synthese keine monodispersen und homogen verteilten Partikel erzielt werden. Das FFT-Bild (siehe Abbildung A 9 a) zeigt einen isotropen Punkt. Die Position des Punktes entspricht einem regelmäßigen Abstand von 0.25 nm. Dieser Abstand kann der Kupfer(II)oxid zugeordnet werden (PDF #00-044-0706). Die eingezeichneten Reflexe in den beiden XRD‘s wurden der PDF #00-004-0836 entnommen.

A.8 Herleitung der Metalloberfläche von Metallnanopartikeln

Das theoretische Gesamtvolumen V_{ges} des Metalls auf der Elektrode berechnet sich aus der pipettierten Metallmasse m_{ME} und der Metalldichte ρ_{ME}.

$$V_{ges} = \frac{m_{Me}}{\rho_{Me}} \qquad \textbf{Gl. A 19}$$

Die pipettierte Metallmasse lässt sich aus der eingewogenen Masse des Inks m_{ink}, dem Volumen des Inks V_{ink}, der Beladung des Katalysatorpulvers x und dem pipettierten Volumen des Inks V_{pip} auf die Elektrode bestimmen:

$$m_{ME} = \frac{m_{ink}}{V_{ink}} \cdot x \cdot V_{pip} \qquad \textbf{Gl. A 20}$$

Unter der Annahme von sphärischen Partikeln mit einem Radius r berechnet sich das Volumen eines Partikels V_T aus:

$$V_T = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \qquad \textbf{Gl. A 21}$$

Und seine Oberfläche A_T mit:

$$A_T = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \qquad \textbf{Gl. A 22}$$

Die Anzahl aller Partikel N_T berechnet sich dann aus dem Verhältnis des Gesamtvolumens des Metalls und dem Volumen eines Partikels:

$$N_T = \frac{V_{ges}}{V_T} \qquad \textbf{Gl. A 23}$$

Die Gesamtoberfläche aller Partikel A_{ges} wird durch die Multiplikation der Partikelanzahl mit der Partikeloberfläche berechnet:

$$A_{ges} = N_T \cdot A_T \qquad \textbf{Gl. A 24}$$

Durch Umstellen und Einsetzen ergibt sich für die Gesamtoberfläche aller Partikel:

$$A_{ges} = \frac{3 \cdot m_{ink} \cdot x \cdot V_{pip}}{V_{ink} \cdot \rho_{Cu} \cdot r} \qquad \textbf{Gl. A 25}$$

A.9 Charakterisierung von Platin- und Goldnanopartikel

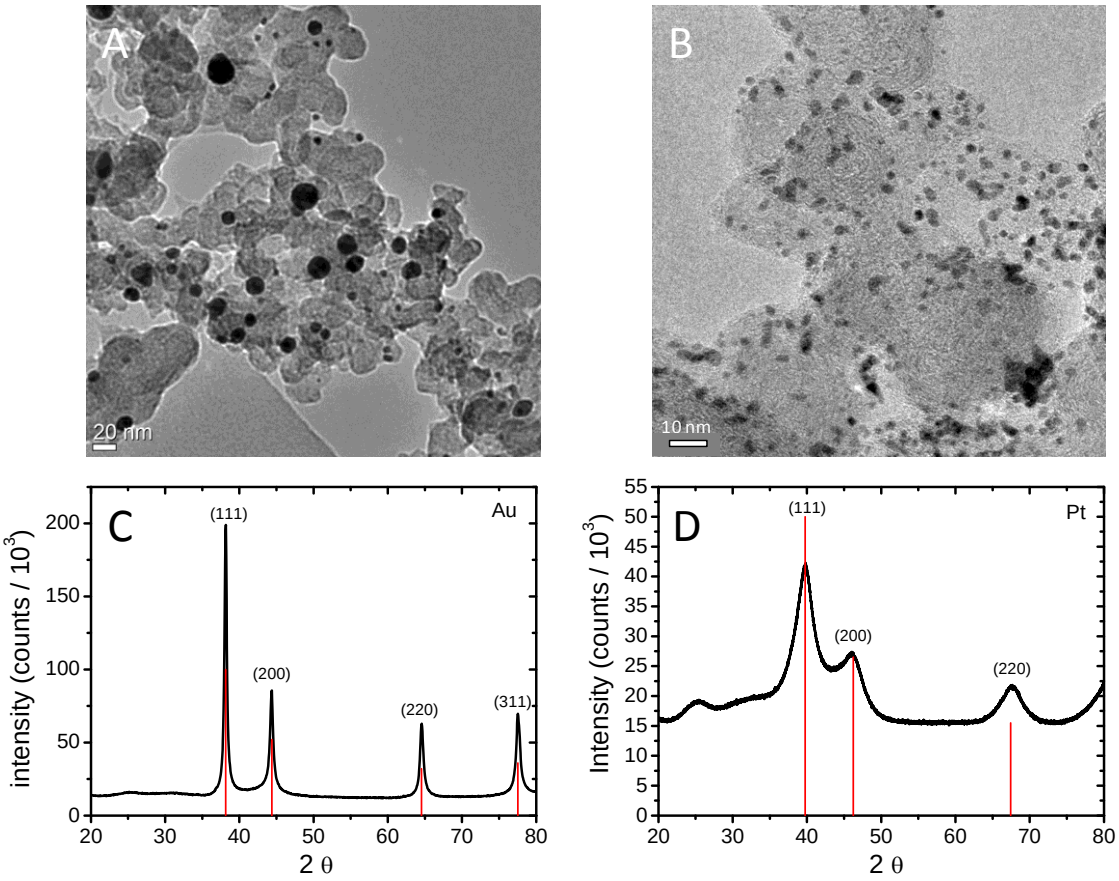

Abbildung A 10: A + B TEM – Aufnahmen und C + D Röntgendiffraktogramme von kommerziellen Gold- und Platinnanopartikeln. Die Reflexzuordnung erfolgte mit (Au: PDF #00-004-0784und Pt: PDF #00-004-0802)

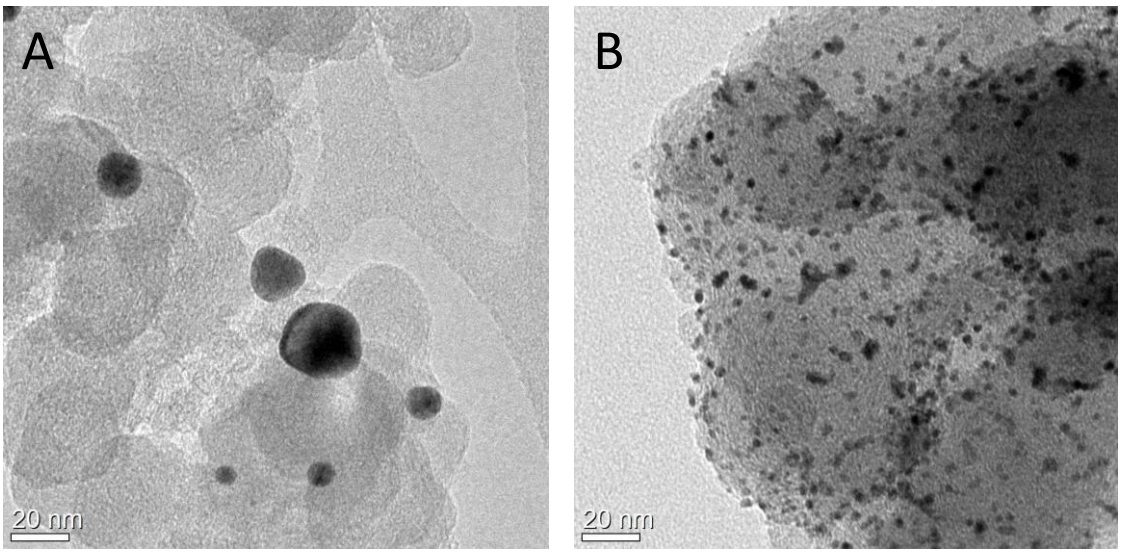

Abbildung A 11: TEM-Aufnahmen von einem Gold-Platin-Gemisch. A) zeigt ausschließlich Goldpartikel wogegen in B) nur Platinpartikel zu erkennen sind.

A.10 Analytik von Methanol mit DEMS

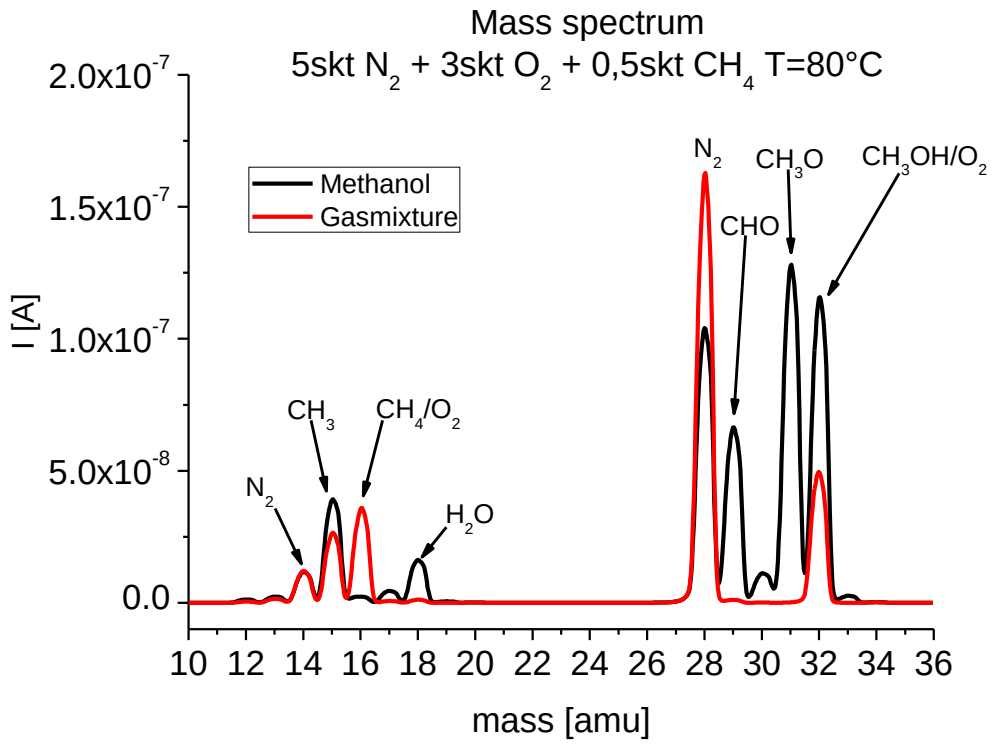

Abbildung A 12: Überlagerung der beiden Anlogscans mit DEMS zwischen 10 und 36 amu von Methanol und dem Gasgemisch $N_2/O_2/CH_4$ (56%/22%/22%) bei T = 80° C.