

# Entwicklung und Optimierung Ag-basierter Elektroden zur Effizienzsteigerung der elektrochemischen CO<sub>2</sub>-Reduktion

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde

**Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)**

genehmigte Dissertation

von

Hendrik Hoffmann, M. Sc.

aus

Coburg

Erstgutachterin:

Prof. Dr.-Ing. Christina Roth

Zweitgutachter:

Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

Tag der mündlichen Prüfung:

26. Januar 2024

Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik  
Universität Bayreuth  
2024



*„Mehr als die Vergangenheit interessiert mich die Zukunft, denn in ihr gedenke ich zu leben.“ – **Albert Einstein***

*Für meine Familie*



## Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt die Entwicklung und Charakterisierung silberbasierter Elektroden, welche in der elektrochemischen Umwandlung von Kohlenstoffdioxid zu wertvollen Kohlenwasserstoffen unter technisch relevanten Bedingungen zum Einsatz kommen. Die Arbeit wird in drei Hauptkapitel unterteilt. Elektroden, welche in Kapitel 4 untersucht wurden, werden im Folgenden als Modellelektroden bezeichnet. Elektroden in Kapitel 5 beziehen sich auf die entwickelten Gasdiffusionselektroden (GDEs). In Kapitel 6 wird der Fokus weitgehend auf die Entwicklung der Zellen gelegt, mit deren Hilfe GDEs des Projektpartners untersucht wurden.

Das erste Kapitel behandelt den Herstellungsprozess von Modellelektroden unter Anwendung der Dynamischen Wasserstoffblasen-Templatierung (engl. Dynamic Hydrogen Bubble Templatation, DHBT). Die Charakterisierung der Elektrodenmorphologie unter Kombination von physikochemischen mit elektrochemischen Charakterisierungsmethoden soll in der Aufstellung einer Struktur-Eigenschaftsbeziehung der hergestellten Modellelektroden in Bezug auf ihre Fähigkeit zur Katalyse der elektrochemischen Umsetzung von  $\text{CO}_2$  zu verwertbaren Produkten münden. Der Prozess wurde zunächst im Modellsystem angewendet und verstanden, sodass Modellelektroden unter Variation von Herstellungsparametern galvanisch hergestellt wurden. Die komplexe Struktur von DHBT-synthetisierten Schäumen wurde auf verschiedenen Längenskalen bewertet, um eine semi-quantitative Charakterisierung zu ermöglichen. Die Kombination von physikalisch-chemischen und elektrochemischen Methoden führte zu einer präzisen Strukturbeschreibung der 3D-Ag-Modellelektroden auf Makro- und Nanoskala. Die Ergebnisse zeigten, dass die Verwendung verschiedener Charakterisierungsmethoden notwendig war, um ein umfassendes Verständnis der Struktur und Eigenschaften der Schaumelektroden zu erhalten, was für die Entwicklung technischer GDEs von Bedeutung ist. Die Untersuchungen ergaben, dass in der Nähe des Substrats und der Schaumoberfläche deutliche Unterschiede in der Partikelanzahl vorhanden waren. Des Weiteren zeigten die Analysen der Porengrößenverteilung, dass Schäume, die mit einer DHBT-Abscheidungsstromdichte von  $2,0 \text{ A cm}^{-2}$  hergestellt wurden, eine homogenere Struktur aufwiesen und eine erhöhte  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Aktivität gegenüber  $\text{C}_{1+}$ -Produkten aufwiesen im Vergleich zu Schäumen, die mit  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$  abgeschieden wurden.

Im zweiten Kapitel werden die Erkenntnisse aus der Herstellung der Modellelektroden dazu verwendet, technische GDEs zu entwickeln. Zur Synthese der Katalysatorschicht wurde zunächst die galvanostatische DHBT-Methode beibehalten. Dafür wurde ein schnelles Herstellungsverfahren für polymerbasierte Ag-DHBT-GDEs entwickelt, indem ein Ag-Sputterprozess mit gepulster elektrochemischer Abscheidung von Ag-Katalysatoren und einer Ionomer-Infiltration kombiniert wurde. Um die Katalysatormenge zu erhöhen und folglich die notwendigen Überpotenziale zum Erreichen industrieller Stromdichten zu reduzieren, wurde die galvanostatische Elektrolyse um die gepulste DHBT-Methode erweitert. Bei der gepulsten Elektrolyse wurde ausschließlich mit unipolaren kathodischen Pulsen gearbeitet, um die

erzeugte Struktur nicht anzugreifen. Dies ermöglichte das Aufbringen von Stromdichten von bis zu  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$  während der DHBT-Synthese, ohne die poröse Struktur der GDEs zu beeinträchtigen. Die elektrochemischen Performance-Tests anhand der linearen Sweep Voltammetrie zeigten, dass die Ag-basierten Elektroden, welche per Gleichstromabscheidung hergestellt wurden im Vergleich zu den per Pulsstromabscheidung hergestellten Elektroden ab industriellen Stromdichten ( $> 200 \text{ mA cm}^{-2}$ ) eine Leistungssteigerung von etwa 200 mV aufwiesen, was zu einer verbesserten  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Selektivität im galvanostatischen Elektrolyse-Betrieb unter niedrigen Stromdichten führte. Nach erfolgreicher Herstellung und Charakterisierung der polymerbasierten GDEs wurde die Struktur unter Modifikation der hydrophoben Eigenschaften optimiert. Für industriell anwendbare  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Betriebsstromdichten über den H-Zellen-Betrieb hinaus wurde die Infiltration der Ag-Schaum-GDEs mit einem Perfluorsulfonsäure-Ionomer eingeführt, um das Fluten der Elektrode zu verhindern und die Massentransportbeschränkungen zu minimieren. Diese Methode ermöglichte den Betrieb der Elektroden bei Stromdichten von bis zu  $500 \text{ mA cm}^{-2}$  und erzielte eine CO-Selektivität von bis zu 76 %.

Der dritte Teil der Arbeit bezieht sich auf die Entwicklung elektrochemischer Zellen und der bildgebenden operando Charakterisierung von GDEs mittels Röntgenabsorptionsmessungen. Die operando Charakterisierung zielte auf die Analyse der Elektrolytverteilung während der  $\text{CO}_2\text{RR}$  ab. Die in dieser Arbeit verwendeten und getesteten Elektroden waren Ag-basierte GDEs, welche mittels eines patentierten Sprüh-Sinter-Verfahrens hergestellt und innerhalb des FOR-Projekts „Multiskalenanalyse komplexer Dreiphasensysteme: Sauerstoff- und  $\text{CO}_2$ -Reduktion an silberbasierten GDEs in wässrigem Elektrolyt“ von den Projektpartnern der TU Clausthal zur Verfügung gestellt wurden.

In diesem Abschnitt wurde die Entwicklung und Validierung von radiografischer und tomografischer Zelldesigns für operando  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Messungen an Ag-basierten GDEs beschrieben. Durch Variationen im Aufbau des radiografischen Zelldesigns wurden Stromdichteschwankungen ausgeglichen, die durch intensive Gasblasenbildung hervorgerufen wurden. GDE und Gegenelektrode, die ursprünglich im selben Elektrolytraum positionierten waren, wurden getrennt und in zwei separate Elektrolyträume platziert. Um Störungen in der Bildgebung zu minimieren, wurden Maßnahmen wie die Verwendung einer Anionenaustauschmembran zur Trennung von Katholyt- und Anolytraum sowie die Anpassung des Strahlenstempels vorgenommen, um das Elektrolytvolumen konstant zu halten. Mit einer Elektrolytkonzentration von  $1,5 \text{ M KHCO}_3$  konnten  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Elektrolysen mit Stromdichten von bis zu  $300 \text{ mA cm}^{-2}$  durchgeführt werden. Der Kontrast zwischen den GDE-Poren und dem Elektrolyt konnte durch die Wahl der Elektrolytkonzentration dargestellt werden. Die Analyse der operando Synchrotron-Messungen zeigte die Kristallisation des Elektrolyten aufgrund der hydrophoben Eigenschaften der GDE sowie die Blockierung der Ag-basierten GDE durch Wasserstoffentwicklung, was zu einem Abfall der Stromdichten führte.

Das vorgestellte tomografische Zelldesign ermöglichte operando  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Messungen an Ag-basierten GDEs mit unterschiedlichem Silbergehalt. Die Entwicklung und Validierung des

Designs bestätigte seine Eignung sowohl für elektrochemische als auch bildgebende Zwecke. Aufgrund der speziellen Anordnung der GDEs im Strahlengang wurden Anpassungen vorgenommen, einschließlich der Verkleinerung der geometrischen Elektrodenoberfläche auf einen Durchmesser von 3 mm. Obwohl die hochabsorbierenden porösen GDEs einen Ag-Gehalt von bis zu 97 Gew.-% aufwiesen, war eine Bildgebung dennoch möglich. Die Substitution des herkömmlichen  $\text{KHCO}_3$ -Elektrolyts durch  $\text{CsHCO}_3$  ermöglichte die Darstellung von Kontrasten zwischen den porösen Bereichen der Elektrode und dem eindringenden Elektrolyt. Trotz der hohen erforderlichen Synchrotronstrahlungsenergie konnte durch die Verwendung von  $\text{CsHCO}_3$  mit höherer Molmasse und damit höherem Extinktionskoeffizienten ausreichend hoher Kontrast erzielt werden, um die Absorption zwischen der trockenen und gefluteten Elektrode zu unterscheiden.

## Summary

This dissertation presents the formation and characterisation of Ag-based electrodes exploited in electrochemical conversion of carbon dioxide into beneficial hydrocarbons in suitable operative situations. The dissertation is categorised into three primary sections. The electrodes reviewed in Chapter 4 are identified as model electrodes, while those in Chapter 5 are referred to as the in-house manufactured gas diffusion electrodes (GDEs). Chapter 6 focuses primarily on the development of cells for investigating GDEs produced and supplied by the project partner.

In the first chapter, the process for creating model electrodes using the Dynamic Hydrogen Bubble Templatation method (DHBT) is outlined. The aim is to establish the relationship between electrode structure, properties and their catalytic ability to convert CO<sub>2</sub> into useful products. This is achieved by evaluating the morphology of electrodes thoroughly and applying various electrochemical and physicochemical analytical approaches. The method was initially implemented and comprehended in a testing framework, leading to the formation of prototype electrodes with differing manufacturing parameters via electrolysis. To provide an initial characterization, the intricate structure of DHBT-generated foams was assessed at various levels. A precise structural depiction of the 3D Ag prototype electrodes on both macro and nano scales was established through a fusion of physicochemical and electrochemical methods. The research indicates that a thorough understanding of foam electrode structure and properties is essential for effective GDE design and requires several characterization techniques. The analysis highlighted significant differences in particle numbers between the foam surface and the substrate. Furthermore, analysis of the distribution of pore size revealed that the foams produced via a deposition current density of 2.0 A cm<sup>-2</sup> for DHBT exhibited a more uniform structure and expand CO<sub>2</sub>RR activity for C<sub>1+</sub> products compared to those deposited at 0.5 A cm<sup>-2</sup>.

The second chapter employs knowledge obtained from fabricating model electrodes to produce technical GDEs. The catalyst layer was originally synthesized using the galvanostatic DHBT method. A speedy production method was developed for Ag-DHBT-GDEs using polymers, which combines Ag sputter deposition with pulsed electrochemical deposition of Ag catalysts and ionomer infiltration. To enhance the catalyst quantity and decrease overpotentials required for achieving industrial current densities, galvanostatic electrolysis was extended using the pulsed DHBT approach. Pulsed electrolysis employed only cathodic pulses to evade any damage to the formed structure, permitting current densities as high as 0.5 A cm<sup>-2</sup> during DHBT synthesis, while keeping the porous structure of GDEs intact. Electrochemical performance tests, using linear sweep voltammetry, demonstrated that Ag-based electrodes manufactured through direct current deposition displayed a 200 mV enhancement in comparison to those created via pulsed current deposition at industrial current densities (> 200 mA cm<sup>-2</sup>). This resulted in an improved CO<sub>2</sub>RR selectivity during galvanostatic electrolysis at low current densities. After successfully producing and analysing GDEs created using a polymer GDL, their structure was enhanced by modifying their hydrophobic properties.



To operate the electrodes at CO<sub>2</sub>RR current densities appropriate for industrial applications beyond H-cell operations, Ag foam GDEs were infused with perfluorosulfonic acid ionomer to hinder electrode flooding and lower mass transport limitations. This method allowed electrodes to operate at current densities of up to 500 mA cm<sup>-2</sup>, with a maximum CO selectivity of 76 %.

The third section of the study focuses on developing electrochemical cells and utilizing X-ray absorption techniques for operando characterization of GDEs. The aim was to examine electrolyte distribution during CO<sub>2</sub>RR. The spray-sintering process, patented by project partners at TU Clausthal, has been used to prepare the GDEs. This section covers the creation and validation of radiographic and tomographic cell designs used for CO<sub>2</sub>RR measurements on Ag-based GDEs. We modified the radiographic cell design to counteract the irregularities in current density stemming from excessive gas bubbles generated in the neighbouring electrolyte compartments. We took measures to reduce imaging malfunctions and maintain a stable electrolyte level. This entailed adding another compartment for electrolyte, employing an anion exchange membrane to separate the catholyte and anolyte compartments, and altering the beam window. CO<sub>2</sub>RR electrolysis was carried out at current densities of up to 300 mA cm<sup>-2</sup>, with an electrolyte concentration of 1.5 M KHCO<sub>3</sub>. The use of this concentration allowed the highlighting of the contrast between GDE pores and the electrolyte. The analysis of synchrotron operando measurements revealed the crystallization of the electrolyte due to the hydrophobic properties of the GDE and the blockage of Ag-based GDEs by hydrogen evolution, leading to a decrease in current densities.

The given tomographic cell design facilitated operando CO<sub>2</sub>RR measurements on Ag-based GDEs having varied Ag contents. The design's development and validation demonstrated its appropriateness for both electrochemical and imaging purposes. Modifications were implemented because of the unique arrangement of GDEs within the beam path. These adjustments, including reducing the geometric electrode area to a 3 mm diameter, enabled imaging despite the presence of highly absorbing porous GDEs with up to 97 wt.-% Ag content. Substituting the conventional KHCO<sub>3</sub> electrolyte with CsHCO<sub>3</sub> enabled the differentiation of porous electrode areas from infiltrating electrolyte. Despite the need for high synchrotron radiation energy, CsHCO<sub>3</sub>, with a higher molar mass and thus a higher extinction coefficient, rendered sufficient contrast to distinguish between dry and flooded electrode absorption.



## Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung .....	I
Summary .....	IV
Inhaltsverzeichnis .....	VII
Abkürzungsverzeichnis .....	VIII
Symbolverzeichnis .....	IX
1. Einleitung und Motivation .....	1
2. Grundlagen .....	5
2.1 Elektrodenvorgänge und Stofftransport .....	5
2.2 Galvanische Metallabscheidung .....	8
2.3 Elektrochemische Umsetzung von CO <sub>2</sub> .....	18
3. Experimentelles Vorgehen .....	29
3.1 Herstellung der Elektroden .....	29
3.2 Elektrochemische Messmethoden .....	31
3.3 Verwendete Charakterisierungsmethoden .....	35
4. Ergebnisse 1 - Eigenschaften der Modellelektroden in der CO <sub>2</sub> RR .....	41
4.1 Parameterstudie der galvanostatischen DHBT .....	41
4.2 Elektrochemische Performance der Modellelektroden .....	45
4.3 Quantitative Strukturcharakterisierung .....	50
4.4 Struktur-Eigenschafts-Korrelation der Ag-Modellelektrode in der CO <sub>2</sub> RR .....	60
5. Ergebnisse 2 - Entwicklung Ag-basierter Gasdiffusionselektroden .....	63
5.1 Konzept der Dynamischen Wasserstoffblasen-GDE .....	63
5.2 Modifizierung des Polymersubstrats für die galvanische Abscheidung .....	65
5.3 Infiltration mit perfluoriertem Ionomer .....	75
5.4 Technischer Reifegrad des DHBT-Prozesses zur GDE-Herstellung .....	86
6. Ergebnisse 3 - Analyse der GDE-Flutung während der CO <sub>2</sub> RR .....	89
6.1 Gesprühte Ag-basierte Elektroden .....	89
6.2 Radiografische Analyse der Elektrolytverteilung .....	91
6.3 Tomografische Analyse der Elektrolytverteilung .....	99
6.4 Anforderungen an Zelldesigns für die operando CO <sub>2</sub> RR-Elektrolyse .....	106
7. Einordnung der Ergebnisse in den aktuellen Forschungsstand .....	109
8. Literaturangaben .....	115
Verzeichnis eigener Publikationen .....	127
Urheberrechtshinweise .....	128
Danksagung .....	129
Lebenslauf .....	131

## Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CI	<i>Current Interrupt</i> , dt. Stromunterbrechung
CL	<i>Catalyst Layer</i> , dt. Katalysatorschicht
CO <sub>2</sub> RR	<i>Carbon Dioxide Reduction Reaction</i> , dt. elektrochemische CO <sub>2</sub> Reduktion
COR	<i>Carbon Monoxide Reduction Reaction</i> , dt. elektrochemische CO Reduktion
DC	<i>Direct Current</i> , dt. Gleichstrom
DE	<i>Deposition Efficiency</i> , dt. Abscheideeffizienz
DHBT	<i>Dynamic Hydrogen Bubble Templatation</i> , dt. dynamische Wasserstoffblasen-Templatierung
ECSA	<i>Electrochemical Surface Area</i> , dt. elektrochemische Oberfläche
EDS	Elektrolytische Doppelschicht
FE	Faraday-Effizienz
FID	Flammenionisationsdetektor
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> , dt. Halbwertsbreite
GC	Gaschromatograf
GDE	Gasdiffusionselektrode
GDL	Gasdiffusionslage
hcd	<i>high current density</i> , dt. hohe Stromdichte
HER	<i>Hydrogen Evolution Reaction</i> , dt. Wasserstoffentwicklungsreaktion
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> , dt. Hochleistungsflüssigkeitschromatograf
HWHM	<i>Half Width at Half Maximum</i> , dt. Halbe Breite bei halbem Maximum
lcd	<i>Low current density</i> , dt. geringe Stromdichte
LSV	<i>Linear Sweep Voltammetry</i>
MPL	<i>Microporous Layer</i> , dt. Mikroporöse Schicht
NDS	Nernst'sche Diffusionsschicht
N <sub>2</sub> RR	<i>Nitrogen Reduction Reaction</i> , dt. elektrochemische Stickstoff Reduktion
ODC	<i>Oxygen Depolarized Cathode</i> , dt. Sauerstoffverzehrkatode
OER	<i>Oxygen Evolution Reaction</i> , dt. Sauerstoffentwicklungsreaktion
PEEK	Polyetheretherketon
PET	Polyethylenterephthalat
PFSA	Perfluorsulfonsäure
PMMA	Polymethylmetaacrylat
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i> , dt. Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> , dt. Röntgenbeugung

## Symbolverzeichnis

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
$A_{\text{geo}}$	$\text{mm}^2, \text{cm}^2$	Geometrische Oberfläche
$C$	F	Doppelschichtkapazität
$c_i$	$\text{mol L}^{-1}$	Ionenkonzentration
$c_{\text{Me}^{z+}}$	$\text{mol L}^{-1}$	Metallionenkonzentration Elektrode/Elektrolyt
$c_L$	$\text{mol L}^{-1}$	Metallionenkonzentration im Elektrolyt
$d$	$\mu\text{m}, \text{cm}$	Dicke
$D$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
$E_\lambda$	%	Absorption des zu durchstrahlenden Materials
$F$	$96485,3321 \text{ A s mol}^{-1}$	Faraday-Konstante
$FE$	%	Faraday-Effizienz
$FE_{\text{CO}}$	%	Faraday-Effizienz für die Bildung von CO
$FE_{\text{H}_2}$	%	Faraday-Effizienz für die Bildung von $\text{H}_2$
$G$	4	Konstante
$i$	$\text{mA cm}^{-2}$	Stromdichte
$i_a$	$\text{mA cm}^{-2}$	anodische Stromdichte
$i_{\text{DL}}$	$\text{mA cm}^{-2}$	Diffusionsgrenzstromdichte
$i_{\text{ex}}, i_{\text{dep}}$	$\text{mA cm}^{-2}$	Austauschstromdichte
$i_k$	$\text{mA cm}^{-2}$	kathodische Stromdichte
$i_m$	$\text{mA cm}^{-2}$	mittlere Stromdichte
$I$	$\text{mA}, \text{A}$	Stromstärke
$I_a$	$\text{mA}, \text{A}$	anodische Stromstärke
$I_i$	$\text{mA}, \text{A}$	Teilstrom des spezifisch entstehenden Produkts der $\text{CO}_2\text{RR}$
$I_k$	$\text{mA}, \text{A}$	kathodische Stromstärke
$I_t$	$\text{mA}, \text{A}$	Gesamtstrom
$J_i$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	Teilchenfluss der Ionen
$K$	0,9	Konstante entsprechend der Kristallitform
$L$	$\mu\text{m}$	Kristallitgröße
$m$	$\text{mg}, \text{g}$	Masse
$M$	$\text{g mol}^{-1}$	molare Masse
$\text{Me}$		Metallionen
$n$	$\text{mol}$	Stoffmenge
$\dot{n}$	$\text{mol}$	Stoffmengenstrom
$p$	Pa	Druck
$Q$	$\text{A s}$	Ladungsmenge

R	$8,3145 \text{ N m mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	allgemeine Gaskonstante
$R_{\Omega}$	$\Omega$	Ohm'scher Widerstand
t	s	Zeit
$t_k$	s	kathodische Abscheidezeit
$t_p$	s	Pausenintervall
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
$\dot{v}$	$\text{ml min}^{-1}$	Gasvolumenstrom
$v_{LSV}$	$\text{mV s}^{-1}$	Abtastezeit
$V_{\text{total}}$	$\mu\text{m}^3$	Bulkvolumen
$v(x)$	$\text{cm s}^{-1}$	Ionenwanderungsgeschwindigkeit
$x_i$		spezifisches bei der $\text{CO}_2\text{RR}$ entstandenes Produkt
$x_{\text{total}}, y_{\text{total}}, z_{\text{total}}$	$\mu\text{m}$	Distanzparameter
$z_i$		Anzahl der beteiligten Elektronen für ein bestimmtes Reduktionsprodukt
$z_{\text{Ag}}$	$\mu\text{m}$	gemessene Höhe des Ag-Schaums
$\alpha$		Koeffizient der Durchtrittsgeschwindigkeit
$\beta$	$^{\circ}$	Breite der gemessenen Reflexion
$\delta_{\text{EDS}}$	nm	Dicke der elektrolytischen Doppelschicht
$\delta_{\text{N}}$	nm	Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht
$\delta_p$	nm	pulsierende Diffusionsschichtdicke
$\delta_s$	nm	stationäre Diffusionsschicht
$\varepsilon_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}$		Gleichgewichtspotential
$\varepsilon_{\lambda}$	$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	dekadischen Extinktionskoeffizient
E	%	dimensionslose inhomogene Dehnung
$\eta_c$	V	Konzentrationsüberspannung
$\eta_D$	V	Durchtrittsüberspannung
$\eta_{\text{Diff.}}$	V	Diffusionsüberspannung
$\eta_k$	V	kathodische Überspannung
$\eta_K$	V	Kristallisationsüberspannung
$\eta_R$	V	Reaktionsüberspannung
$\eta_w$	V	Widerstandsüberspannung
$\theta$	$^{\circ}$	Bragg-Winkel
$\lambda$	nm	Wellenlänge des einfallenden Röntgenstrahls
$\sigma$	MPa	Druckspannung
$\varphi$	V	elektrisches Potential
$\Phi$	%	Berechnete Porosität des Ag-Schaums







## 1. Einleitung und Motivation

Die Umstellung von fossilen Brennstoffen auf die Erzeugung von nachhaltigem und erneuerbarem Strom betont die dringende Notwendigkeit eines Paradigmenwechsels in der Energiewirtschaft. Dieser Schritt ist entscheidend, um bis 2045 in Deutschland Klimaneutralität zu erreichen. Angesichts des stetigen Anstiegs der Temperatur (Abbildung 1), der in direktem Zusammenhang mit der zunehmenden CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre steht, ist es unerlässlich, fortgeschrittene Technologien weiterzuentwickeln, um den Teufelskreis des anthropogenen Klimawandels zu durchbrechen<sup>1,2</sup>. Gemäß den Prognosen des Intergovernmental Panel on Climate Change wird es unwahrscheinlich sein, die globale Erwärmung auf weniger als 1,5 °C zu begrenzen, wenn in den kommenden Jahrzehnten keine signifikante Verringerung der CO<sub>2</sub>- und anderer Treibhausgasemissionen erzielt wird<sup>2</sup>.

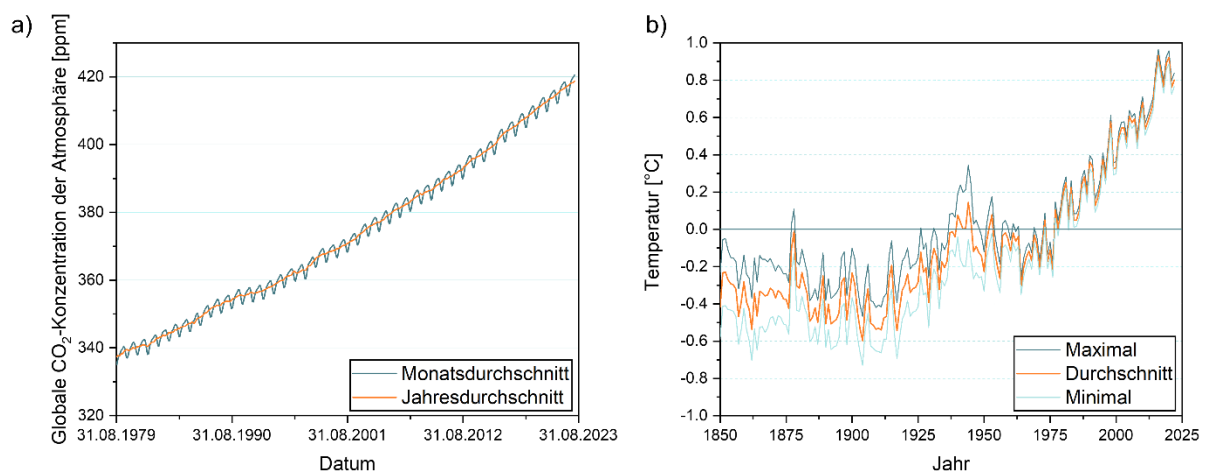


Abbildung 1: (a) Globale Extrem- sowie Durchschnittstemperaturen im Zeitraum zwischen 1850-2025 im Vergleich zum Durchschnitt des Zeitraums zwischen 1961 und 1990<sup>3</sup> und (b) CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Erdatmosphäre seit 1979<sup>4</sup>.

Neben der bereits industriell etablierten Wasserstoffherzeugung durch Wasserelektrolyse können weitere Energieumwandlungstechnologien, wie die elektrokatalytische Stickstoffreduktion (N<sub>2</sub>RR), Kohlenstoffmonoxidreduktion (COR) und im Speziellen die elektrokatalytische Reduktion von Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>RR) dazu beitragen, den Kohlenstoffkreislauf zu schließen und eine negative CO<sub>2</sub>-Bilanz zu erzielen<sup>5</sup>. Insbesondere bei der Nutzung regenerativer Stromquellen wie Wind- oder Solarenergie ermöglicht es dieser Ansatz, den Treibhauseffekt zu minimieren und eine nachhaltige Energieproduktion zu fördern<sup>6</sup>. Die Wahl des Katalysatormaterials beeinflusst die Adsorptionsenergien der Reaktionszwischenprodukte und steuert dabei die Selektivität der Produktion industriell erwünschter Chemikalien wie Synthesegas (CO + H<sub>2</sub>), Ameisensäure, Essigsäure, kurzkettige Alkohole und Kohlenwasserstoffe (wie Ethanol, n-Propanol und Ethylen)<sup>7-10</sup>. Edelmetalle genießen folglich große Aufmerksamkeit, da sie durch ihre hohe elektrische Leitfähigkeit, katalytische Aktivität, Stabilität und ihre Fähigkeit, Moleküle zu adsorbieren und die Produkte schnell desorbieren zu lassen, hervorragend für die Elektrokatalyse geeignet sind.

Unbestreitbare Nachteile wie hohe Kosten und Ressourcenknappheit im Vergleich zu den auf der Erde reichlich vorhandenen Nichtedelmetallkatalysatoren können durch optimiertes Design und ressourceneffiziente Elektrodenherstellung ausgeglichen werden<sup>11</sup>. Ag-basierte Katalysatoren stellen als Anwendung in der CO<sub>2</sub>RR eine aussichtsreiche Perspektive dar, da sie hohe Selektivitäten für die Reduktion von CO<sub>2</sub> zu C<sub>1+</sub>-Produkten und kombinierte Faraday-Effizienzen von bis zu 100 % aufweisen. Ein hocheffizienter Elektrolyseprozess zur Erzielung hoher Umwandlungsraten ist unabdingbar, um das Verfahren industriell nutzbar zu machen. Um dieses Ziel zu erreichen, werden katalytisch hoch aktive poröse Elektroden mit großer Oberfläche benötigt. Alle diese Anforderungen werden von porösen 3D-Metallschaumelektroden erfüllt, die eine freistehende Struktur, ein zusammenhängendes hierarchisches Porensystem mit vergrößerter Oberfläche und hohen Stoffübergangskoeffizienten aufweisen<sup>12,13</sup>. Eine schnelle, effiziente und lösungsmittelfreie Methode zur Herstellung hochporöser 3D-strukturierter Schaumelektroden stellt die DHBT-Methode dar<sup>14-17</sup>. Bei dieser Technik wird die parasitäre Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. Hydrogen Evolution Reaction, HER) genutzt, um Metallschaumelektroden innerhalb von Sekunden auf elektrisch leitfähige Substrate aufzubringen. Durch Anlegen hoher Überspannungen werden Metallionen reduziert und elektrochemisch abgeschieden. Gleichzeitig werden die aus der HER resultierenden Wasserstoffblasen vom Substrat abgelöst und dienen als negative Schablone für die Bildung makroporöser Schichten und nanoskaliger, miteinander verbundener Schaumwände<sup>7,18-20</sup>.

Die meisten DHBT-Elektroden wurden in H-Zellen-Konfigurationen getestet und im Hinblick auf die CO<sub>2</sub>RR in wässrigen Elektrolyten mit gesättigtem CO<sub>2</sub> bewertet<sup>14-16,21-29</sup>. Obwohl das Design der DHBT-Schaumelektroden und ihre Auswirkungen auf die CO<sub>2</sub>RR-Leistung in H-Zellen effizient untersucht werden können, besteht der wesentliche Nachteil wässriger Systeme in der begrenzten Löslichkeit von CO<sub>2</sub> (34,5 mmol l<sup>-1</sup> bei  $p = 101300$  Pa,  $T = 25$  °C)<sup>30,31</sup>. Dies führt zu langen CO<sub>2</sub>-Diffusionswegen innerhalb des Elektrolytvolumens. Als Folge kann die CO<sub>2</sub>-Elektrolyse unter industriellen Bedingungen in wässriger Lösung mit H-Zellen-Konfigurationen nicht effektiv durchgeführt werden, da das CO<sub>2</sub> in den porösen 2D-Elektroden durch die Massentransportlimitierung schnell aufgebraucht wird. Aus diesem Grund sind Laborexperimente auf maximale Stromdichten von etwa 35 mA cm<sup>-2</sup> begrenzt, was weit unter den für kommerziell relevante Anwendungen erforderlichen Stromdichten ( $\geq 200$  mA cm<sup>-2</sup>) liegt<sup>32-34</sup>. Daher ist es notwendig, die Modellschaumelektroden auf GDEs Elektroden zu übertragen, um den nächsten Schritt in Richtung industrieller Anwendungen zu machen und eine höhere Technologiereife zu erreichen.

Eine Möglichkeit, die hinderlichen Einschränkungen zu umgehen, ist die Verwendung von GDEs in Durchflusszellenkonfigurationen, wodurch die Solvatationsgrenzen von CO<sub>2</sub> umgangen und die Diffusionslängen auf ca. 50 nm verringert werden<sup>34</sup>. Der Stofftransport zum Katalysator wird verbessert und die industriell erforderlichen Stromdichten können durch den intensiven Kontakt zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase mit den katalytisch aktiven Oberflächen innerhalb der Elektroden erreicht werden<sup>35,36</sup>. GDEs auf Grundlage

leitfähiger Materialien sind im Bereich der CO<sub>2</sub>RR sehr verbreitet, wobei Kohlenstoffvliese oder Metallnetze als Kontaktierung und Gasdiffusionsschichten (engl. Gas Diffusion Layer, GDL) zur Lenkung des Gasflusses dienen<sup>37</sup>. Nichtleitende GDLs auf der Basis von Polytetrafluorethylen (PTFE) haben in jüngerer Vergangenheit an Popularität gewonnen, bieten eine höhere Flutungsbeständigkeit und erreichen stabilere Bedingungen bei verbesserter CO<sub>2</sub>RR-Aktivität<sup>35,38–42</sup>.

Trotz der kommerziellen Verfügbarkeit von Ag-basierten Elektroden<sup>43,44</sup> ist das Wissen über die Auswirkungen der Mikrostruktur auf die Elektrolytverteilung innerhalb der GDEs begrenzt. Dies resultiert insbesondere aus den Herausforderungen bei der Untersuchung von Ag-GDEs unter realen Betriebsbedingungen. Die starke Absorption der dichten Silberstrukturen und ihre komplexe dreidimensionale poröse Struktur erschweren radiografische und tomografische Messungen erheblich. Erste Studien von Gebhard et al.<sup>45</sup> und Paulisch et al.<sup>46,47</sup> haben jedoch neue Erkenntnisse über die Verwendung von Ag-GDEs in der Chlor-Alkali-Elektrolyse im operativen Zustand geliefert. Die vorgestellten Zelldesigns ermöglichten operando Tests unter realistischen Arbeitsbedingungen und damit erstmals die Visualisierung der Elektrolytverteilung innerhalb der GDEs durch Röntgen- und Neutronenbildgebung. Unter Verwendung des Zelldesigns konnte ein beschleunigender Elektrobenetzungseffekt (engl. Electrowetting) auf das Eindringen des Elektrolyten und die Ausbreitung in einzelnen Poren der Elektrodenstruktur aufgrund steigender Überspannungen und einer optimierten Hydrophilie nachgewiesen werden. Eine hochauflösende Analyse des Eindringens des Elektrolyten in die stark absorbierenden Ag-basierten GDEs war jedoch aufgrund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses nicht möglich, das durch das große Volumen des Bulk-Elektrolyten verursacht wird, welches der Strahl vor der GDE und dem Elektrolyten im Inneren passieren muss. Darüber hinaus erlaubte das entwickelte Halbzellendesign nur die Durchführung von elektrochemischen Reaktionen, die an der Kathode und der Anode innerhalb desselben Elektrolytabteils stattfinden. Bei der elektrochemischen Reduktion von CO<sub>2</sub> an Ag-Katalysatoren ist eine präzise Analyse der erzeugten Produkte unerlässlich, insbesondere der gasförmigen Produkte an der Arbeitselektrode. Diese erfordert eine Separierung der entstandenen Produktgase.

In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus auf der Herstellung von 3D Ag-Schaumstrukturen auf planaren Substratfolien mithilfe der DHBT-Methode für die Anwendung in der CO<sub>2</sub>RR. Durch die Kombination von morphologischen Analysen in verschiedenen Größenskalen und elektrochemischen Analysemethoden werden die Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften der Modellschaumelektrode in Abhängigkeit von den elektrochemischen Abscheidparametern untersucht. Die Ergebnisse dieser Studie sollen dazu dienen, die DHBT-Methode für die direkte Herstellung von Ag-GDEs zu nutzen und damit die Umsatzraten der CO<sub>2</sub>RR sowie den Reifegrad der Technologie zu erhöhen. Abschließend werden Entwicklungen von Zelldesigns präsentiert, die es ermöglichen, Degradationsmechanismen von GDEs sowie das Electrowetting mithilfe von operando Synchrotron-Bildgebung sowohl radiografisch als auch tomografisch zu untersuchen.



## 2. Grundlagen

### 2.1 Elektrodenvorgänge und Stofftransport

Die Elektrolyse ist ein Verfahren, bei dem eine chemische Verbindung mithilfe elektrischen Stroms in ihre Bestandteile zerlegt wird. Diese elektrochemischen Prozesse finden in einer Elektrolytlösung statt, die aus Ionen besteht. Die Faraday-Gesetze der Elektrolyse beschreiben dabei die grundlegenden Prinzipien der Beziehung zwischen elektrischem Strom und chemischen Reaktionen<sup>48</sup>. Durch die Aufprägung eines Stroms lässt sich die Zersetzung fester, flüssiger oder schmelzflüssiger Ionenleiter in Gang setzen. Dabei findet an der Kathode die elektrochemische Reduktion statt, während die Oxidation an der Anode abläuft. Findet die Elektrolyse in wässrig alkalischen Elektrolyten statt, steigt mit zunehmender Reaktionszeit der pH-Wert des Kathodenraums durch die Reduktion von Wasser zu Wasserstoff und Hydroxidionen. Der pH-Wert des Anodenraums sinkt durch Oxidation von Hydroxidionen zu Sauerstoff und Wasser<sup>49</sup>. Eine vereinfachte schematische Darstellung eines elektrochemischen Reaktors ist in Abbildung 2 gezeigt.

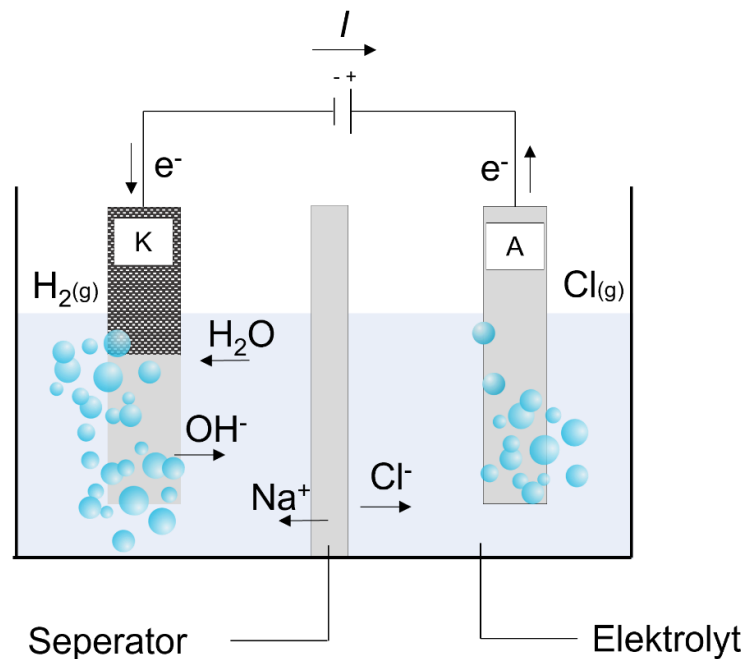


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Batch-Reaktors zur elektrochemischen Aufspaltung von NaCl zur Herstellung von Chlor, nach<sup>48</sup>.

#### **Faraday-Gesetze der Elektrolyse**

Die Faraday-Gesetze beschreiben den Zusammenhang zwischen dem Stoffumsatz einer elektrochemischen Halbzellenreaktion und der dafür aufgewendeten elektrischen Ladungsmenge  $Q$ , die benötigt wird, um eine beliebige Menge eines z-wertigen Ions elektrolytisch zu trennen. Dieser Zusammenhang kann durch die Ladungszahl  $z$  des verwendeten Ions, die Stoffmenge  $n$  bzw. das Verhältnis von Masse  $m$  zur molaren Masse  $M$

und die Faraday-Konstante  $F$  hergestellt werden. Wenn ein Gleichstrom  $I$  über einen externen Stromkreis über einen Zeitraum  $\Delta t$  fließt, kann die Ladungsmenge mithilfe der Gleichung (1) berechnet werden<sup>48,49</sup>.

$$Q = n \cdot z \cdot F = \frac{m \cdot z \cdot F}{M} = \int_0^{\Delta t} I(t) dt \quad (1)$$

Ausgehend vom idealen Gasgesetz bei Normbedingungen ( $p = 101300 \text{ Pa}$ ,  $T = 0 \text{ °C}$ ) kann der Strom, der bei dem Einsatz von Gasen als elektrochemisch aktive Substanzen entsteht, auch als Funktion des Volumenstroms des Gases  $\dot{v}$  angegeben werden:

$$I = \frac{z \cdot F \cdot p \cdot \dot{v}}{R \cdot T} \quad (2)$$

Der Elektronentransfer steht in direktem Zusammenhang mit dem Verbrauch von Reaktanden und der Bildung von Produkten. Kommt es während Reaktionen zu unerwünschten Nebenreaktionen, fließt nicht der gesamte Strom in die gewünschte Reaktion. Um den Anteil des Gesamtstroms zu charakterisieren, der in die gewünschte Reaktion fließt, wird eine Faraday-Effizienz  $FE$  definiert:

$$FE = \frac{\text{Menge des gewünschten Materials}}{\text{Menge des theoretisch erzeugten Produkts}} = \frac{I_i}{I_t} \quad (3)$$

Um Elektroden unterschiedlicher geometrischer Abmessungen miteinander vergleichen zu können, wird die geflossene Stromstärke auf die geometrische Oberfläche  $A_{geo}$  bezogen. Die resultierende Stromdichte  $i$  wird nach Gleichung (4) berechnet:

$$i = \frac{I}{A_{geo}} \quad (4)$$

### **Transportprozesse an der Elektrode**

Die Reduktion an der Elektrode erfolgt mehrstufig. Bevor das Oxidationsmittel reduziert werden kann, muss es über das Elektrolyt in die Nähe der Elektrodenoberfläche transportiert werden. Nach erfolgter Oberflächenadsorption findet die Elektronenübertragungsreaktion statt, bei der das erzeugte Produkt ebenfalls an der Oberfläche adsorbiert wird. Das reduzierte Produkt löst sich von der Oberfläche und wird vom Volumen weg transportiert. Einer oder mehrere dieser Schritte können die Reaktionsgeschwindigkeit (oder Stromdichte) an der Oberfläche steuern (Abbildung 3)<sup>39</sup>.

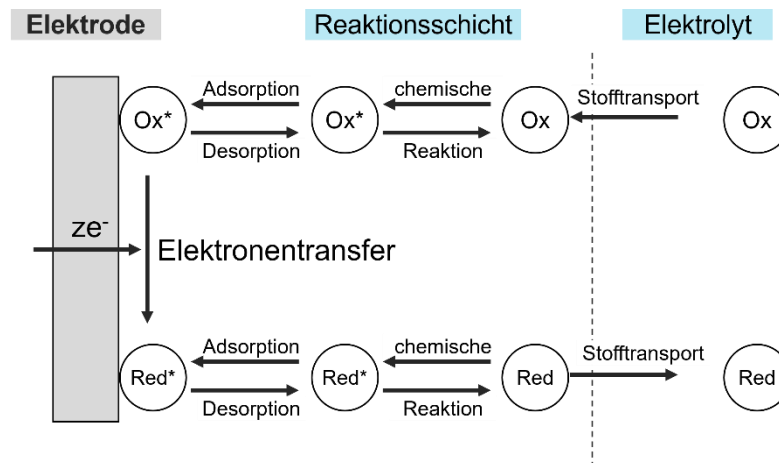


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Teilschritte einer möglichen, mehrstufigen elektrochemischen Reaktion in Elektrodennähe, nach<sup>39</sup>

Beim Teilchentransport greifen mehrere Mechanismen ineinander, die mit unterschiedlicher Wirksamkeit den Gesamtstofftransport beeinflussen. Wenn diese Transportmechanismen der Konvektion, Diffusion und Migration wirken, kann der Teilchenfluss  $J_i$  der Ionen der Spezies  $i$  mit der Konzentration  $c_i$  quantitativ mit der Nernst-Planck-Gleichung (5) beschrieben werden<sup>50</sup>:

$$J_i = c_i \cdot v(x) - D_i \cdot \frac{\partial c(x)}{\partial x} - \frac{z_i \cdot F}{R \cdot T} \cdot D_i c_i \cdot \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} \quad (5)$$

Unter Berücksichtigung des Diffusionskoeffizienten  $D$ , der Konzentrationsgradienten  $\frac{\partial c}{\partial x}$ , der Ionenwertigkeit  $z_i$ , der universellen Gaskonstante  $R$ , sowie der Temperatur  $T$  bewegen sich die Ionen unter Einfluss des elektrischen Potentials  $\varphi$  mit der Geschwindigkeit  $v$  im Elektrolyten, während sie sich in einem Abstand  $x$  von der Kathodenoberfläche befinden<sup>50</sup>.

Konvektion bezeichnet den Transport und die Übertragung physikalischer Eigenschaften wie Wärme oder elektrischer Ladung. Mit zunehmender Nähe zur Kathode nimmt der Einfluss der Konvektion ab, und ist in unmittelbarer Nähe zur Kathodenoberfläche praktisch nicht mehr vorhanden. Durch externe Maßnahmen wie Rühren, Luftzufuhr oder Pumpeneinsatz kann die Elektrolytbewegung erhöht werden, um die Konvektion aufrechtzuerhalten<sup>50</sup>.

Diffusion hingegen bezieht sich auf den intrinsischen Prozess der gerichteten Vermischung von Stoffen unterschiedlicher Konzentrationen, der durch die thermische Eigenbewegung der Teilchen angetrieben wird. Dabei erfolgt der gerichtete Transport der Teilchen aus Bereichen höherer Konzentration zu solchen niedrigerer Konzentration, bis ein Konzentrationsausgleich erreicht ist<sup>49</sup>.

In einer ruhenden flüssigen Lösung erfolgt der Stofftransport durch Konvektion und Diffusion. In einer elektrolytischen Zelle mit Elektrolyt zwischen Anode und Kathode wird der Transport der Ionen durch ein elektrisches Feld beeinflusst, was zu ihrer Migration führt. Die Migration

ist von der Stärke des elektrischen Feldes und den Konzentrationsgradienten abhängig. Zur Beeinflussung und Kontrolle des Gesamtstofftransports werden Leitsalze als Elektrolytzusätze verwendet, um den Einfluss der Migration zu minimieren und den Elektrolytwiderstand zu verringern<sup>49</sup>.

## 2.2 Galvanische Metallabscheidung

Im Gegensatz zur chemischen Synthese können bei der Elektrolyse die Reaktionsgeschwindigkeit und -Richtung eines Systems durch Elektronentransfers an den Grenzflächen zwischen Elektrode (Elektronenleiter) und Elektrolyt (Ionenleiter) gesteuert werden, wobei die Stromdichte bzw. die Größe der treibenden Kraft durch das angelegte Elektrodenpotenzial variiert werden kann. Der Übergangsbereich zwischen Elektrode und Elektrolyt setzt sich aus der Nernst'schen Diffusionsschicht ( $\delta_N \sim 100 \mu\text{m}$ ) und der elektrolytischen Doppelschicht ( $\delta_{EDS} \sim 0,1 \text{ nm}$ ) zusammen<sup>50</sup>.

### **Nernst'sche Diffusionsschicht**

Der Antransport der Metallionen an die Kathodenoberfläche innerhalb der Nernst'schen Diffusionsschicht wird ausschließlich durch Diffusion bestimmt, weswegen der Schritt der Ionenentladung direkt an die Diffusion geknüpft ist. Sobald in einem ruhenden System ein Stromfluss vorliegt, beginnt die anfangs konstant verlaufende Metallionen-Konzentration zwischen Bulk-Elektrolyt und Elektrodenoberfläche zu verarmen. Die Entladung vorliegender Metallionen bildet einen konstanten Konzentrationsgradienten  $\frac{\partial c}{\partial x}$ , wodurch eine kathodische Stromdichte  $i_k$  bestimmt werden kann<sup>50</sup>:

$$i_k = z \cdot F \cdot D \frac{c_L - c_{Me^{z+}}}{\delta_N} \quad (6)$$

In Folge hoher Stromflüsse steigt die Entladungsgeschwindigkeit antransportierter Metallionen an der Elektrodenoberfläche. Sinkt die Metallionenkonzentration an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche auf ein Minimum ( $c_{Me^{z+}} = 0$ ), so wird die Geschwindigkeit der Metallabscheidung durch den diffusionsbedingten Antransport der Metallionen limitiert. Die maximal mögliche Abscheidungsgeschwindigkeit der sich aufbauenden Metallschicht kann dann durch den proportionalen Zusammenhang aus Diffusionsgrenzstromdichte  $i_{DL}$  und der Metallionenkonzentration im Elektrolyt ( $c_L$ ) beschrieben werden<sup>50</sup>:

$$i_{DL} = z \cdot F \cdot D \frac{c_L}{\delta_N} \quad (7)$$

Findet die Elektrolyse mit Strompulsen statt, erweitert sich die stationäre Diffusionsschicht  $\delta_S$  um eine pulsfrequenz-abhängige, pulsierende Diffusionsschicht  $\delta_p$  (Abbildung 4). Abhängig von der Pulsfrequenz schwankt die Konzentration der Reaktionsprodukte in dieser Schicht,



wodurch sich ein „quasi-stationäres“ Gleichgewicht einstellt. Resultierende Konzentrationsunterschiede werden während der alternierenden Strompausen durch Diffusionsvorgänge ausgeglichen. Die Dauer der verwendeten Strompulse steuert die Ausbildung der Schichtdicke und damit die Zugänglichkeit des Oberflächenprofils. Somit ist es möglich durch eine Reduzierung der Pulsdauer sehr dünne Diffusionsschichten zu erzeugen, welche homogene Konzentrationsprofile für die Abscheidung erzeugen<sup>50</sup>.

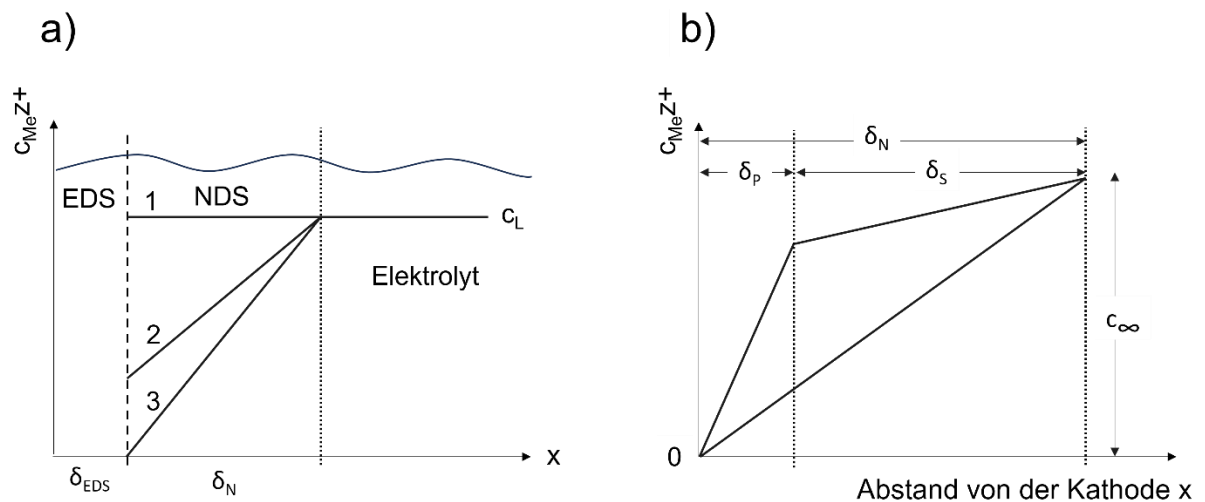


Abbildung 4: Konzentrationsverläufe innerhalb der Nernst'schen Diffusionsschicht (NDS). (a) Vereinfachte Darstellung der Konzentrationsverläufe an der Grenzfläche Elektrolyt/ Elektrode während der Gleichstromelektrolyse und (b) während der Pulsstromelektrolyse, nach<sup>50</sup>.

### **Elektrolytische Doppelschicht nach dem Stern-Graham Modell**

Nach Überwindung der Nernst'schen Diffusionsschicht müssen entladbare Metallionen die elektrolytische Doppelschicht (EDS) passieren. Diese kapazitive Raumladungsschicht bildet sich an jeder Phasengrenzfläche zwischen entgegengesetzt geladenen Ladungsträgern in Elektronenleitern und Ionenleiter aus. Innerhalb dieser Schicht werden hydratisierte Metallionen teilentladen und adsorbieren an der Elektrodenoberfläche. Eine grafische Darstellung der zusammengesetzten Doppelschicht nach dem Stern-Graham-Modell ist in Abbildung 5 gezeigt.

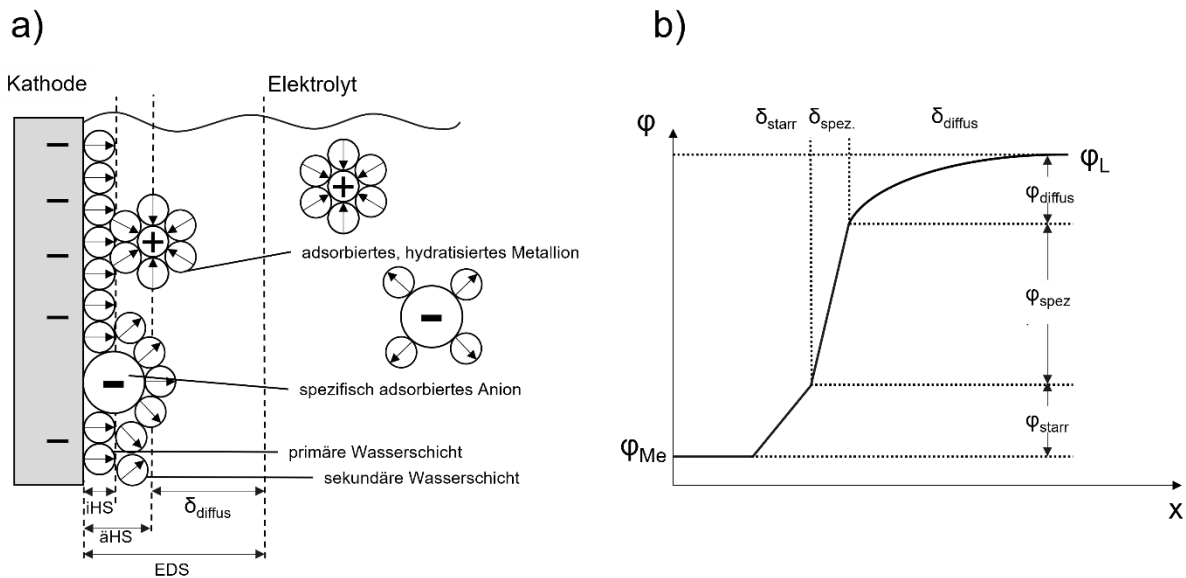


Abbildung 5: Das Modell der elektrolytischen Doppelschicht gemäß Stern-Graham (a) sowie der Verlauf des Potentials an der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt (b), nach<sup>48,50</sup>.

Die Ladungsschwerpunkte adsorbierter Anionen, welche durch die starke Anziehung durch kathodische Überschussladungen partiell dehydratisiert vorliegen, bilden die innere Helmholtz-Ebene. Inklusive aller elektrostatisch angezogenen und grenzflächenaktiven Elektrolytsubstanzen bilden sie die innere Helmholtz-Schicht. Komplementär vorliegende Ladungsmittelpunkte adsorbierter Kationen, deren Hydrathülle die Distanz bestimmt, bilden die äußere Helmholtz-Ebene und damit die Grenze der äußeren, starren Helmholtz-Schicht<sup>49,50</sup>.

Dieser Aufbau ähnelt einem Doppelschichtkondensator mit geringem Plattenabstand und einer hohen Kapazität. Während elektrochemischer Reaktionen setzt sich der fließende Gesamtstrom aus einem geschwindigkeitsbestimmenden Strom (faraday'scher Strom) und einem Strom, der für den Ladungszustand der elektrolytischen Doppelschicht (kapazitiver Strom) verantwortlich ist, zusammen. Der Anteil des kapazitiven Stroms kann bei der Gleichstromelektrolyse vernachlässigt werden, beeinflusst jedoch bei gepulster Elektrolyse durch die Änderung des angelegten Stroms bzw. des resultierenden Elektrodenpotenzials die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht. Die kapazitiven Eigenschaften der elektrolytischen Doppelschicht können bei der Charakterisierung von Elektrodenmaterialien genutzt werden, um einen Rauigkeitsfaktor bzw. eine elektrochemische Oberfläche (engl. Electrochemical Surface Area, ECSA) zu ermitteln<sup>51</sup>.

### **Reaktionshemmungen des Systems**

Damit kinetische Limitierungen überwunden und der Einbau rekombinierter Adatome in das Kristallgitter erfolgen kann, ist eine Gesamtüberspannung erforderlich, welche sich aus der Summe der sich überlagernden Konzentrations- $(\eta_C)$ , Reaktions- $(\eta_R)$ , Diffusions- $(\eta_{Diff.})$ ,

Durchtritts- $(\eta_D)$ , Widerstands- $(\eta_W)$  und Kristallisationsüberspannung  $(\eta_K)$  zusammensetzt (8)<sup>50,52,53</sup>. Die  $\eta_C$  tritt auf Grund von Konzentrationsunterschieden während der Elektrolyse im Elektrolyt auf. Um diese Limitierung zu verringern, muss das galvanische Bad eine ausreichend hohe Metallionenkonzentrationen enthalten. Die  $\eta_R$  treten durch chemische Reaktionen der Metallionen, wie z.B. Hydratationsvorgänge der Metallionen vor dem Ladungsübertritt oder der Vereinigung der Adatome durch Oberflächendiffusion auf. Die  $\eta_{Diff}$  entsteht durch eine Hemmung des Nachtransports der verfügbaren Metallionen im Elektrolytbad, durch eine Verarmung der Ionenkonzentration, Hindernisse im Elektrolytbad oder blockierte Bereiche der Kathode durch Fremdprodukte. Eine Hemmung des Ladungsdurchtritts der hydratisierten Metallionen bzw. des Elektronentunnels durch die starre Helmholtz-Schicht bzw. während der elektrochemischen Abscheidung erzeugt die  $\eta_D$  und verlangsamt den Entladungsprozess. Die  $\eta_W$  ist der Teil der Durchtrittsüberspannung, der durch isolierende Deckschichten auf der Elektrodenoberfläche durch einen ohm'schen Widerstand charakterisiert wird. Entstehung und Wachstum von Kristallkeimen unterliegen der  $\eta_K$ , die in Abhängigkeit von den Wachstumsorten lokal variiert.

$$\eta_{\text{Gesamt}} = \eta_C + \eta_R + \eta_{\text{Diff}} + \eta_D + \eta_W + \eta_K \quad (8)$$

### **Elektrochemische Metallabscheidung**

Für die Bildung einer Metallschicht auf der Kathodenoberfläche sind zwei zusammenhängende Prozesse erforderlich, die Keimbildung und das Kristallwachstum. Sobald die diffusionsgesteuerte Verbindung der Adatome auf der Kathodenoberfläche abgeschlossen und die kritische Keimgröße erreicht ist, setzt der Wachstumsprozess ein. Die ablaufenden Vorgänge der Keimbildung und des Keimwachstums während der Elektrokristallisation, ähneln den Kristallisationsprozessen metallischer Strukturen durch Erstarren aus der Schmelze und unterscheiden sich nur durch die vorweggehende Entstehung der Metallatome. Werden bei der Gleichstromelektrolyse zwei elektrisch leitfähige Substrate in eine ionenleitende Flüssigkeit (Elektrolyt) getaucht und über eine äußere Spannungsquelle verbunden, entsteht ein dynamisch-reversibles Gleichgewicht aus Metallauflösung durch Metallionen aus dem Metallgitter und Metallabscheidung auf der Elektrodenoberfläche nach Gleichung (9)<sup>50</sup>:



Werden Elektronen durch einen äußeren Stromkreis einer externen Spannungsquelle an der Kathode zur Verfügung gestellt, tritt eine vermehrte Entladung der Metallionen an der Grenzfläche Metall-Elektrolyt auf und erzeugt einen Metallniederschlag auf der Elektrodenoberfläche. An der elektrolytischen Doppelschicht der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt stellt sich eine Potenzialdifferenz  $\Delta\varphi = \varepsilon_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}$  ein und beschreibt diesen Gleichgewichtszustand. In diesem Gleichgewichtszustand sind anodische Ströme  $I_a$  bzw. kathodische Ströme  $I_k$  gleich und es findet kein Stromfluss statt. Bezogen auf die

geometrische Elektrodenoberfläche ergeben sich jeweils die anodische Stromdichte  $i_a$  und kathodische Stromdichte  $i_k$ , welche im Gleichgewicht der Austauschstromdichte  $i_{ex}$  entsprechen, mit der die Geschwindigkeit des metallischen Abscheidungsprozesses beschrieben werden kann<sup>50</sup>:

$$|i_{a/k}| = i_{ex} \quad (10)$$

Wird das Gleichgewicht mit Hilfe einer äußeren Spannungsquelle gestört und ein Elektronenüberschuss an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt erzeugt, erfolgen Entladungsvorgänge von Metallionen und deren Niederschlag auf der Elektrodenoberfläche. Bei dieser „Fremdstrom“- oder „galvanischen“ Metallabscheidung kann zwischen einem Gleichstrom- und einem Pulsstromverfahren unterschieden werden.

### **Gleichstrom-Abscheidung**

Die kathodische Metallabscheidung kann durch eine von außen angelegte Spannung beeinflusst werden, indem eine Überspannung eingestellt wird, welche sich aus der Differenz des herrschenden Potentials und dem Gleichgewichtspotenzial zusammensetzt. Wird die Überspannung in kathodischer Richtung überschritten, kann eine kathodische Überspannung  $\eta_k$  definiert werden<sup>50</sup>:

$$\eta_k = |\varepsilon - \varepsilon_{Me/Me^{z+}}| \quad (11)$$

Wird die Annahme getroffen, dass der zu überwindende Ladungsträgerdurchtritt durch die elektrolytische Doppelschicht der bestimmende Kathodenprozess ist, kann die Metallabscheidung mit Hilfe der Durchtrittsüberspannung  $\eta_D$  beschrieben werden. Der Parameter  $\alpha$  beschreibt dabei die Potenzialabhängigkeit der Durchtrittsgeschwindigkeit,  $z$  die Anzahl an ausgetauschten Ladungsträgern,  $F$  die Faraday Konstante,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur:

$$i_k = -i_{ex} \cdot e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \eta_D} \quad (12)$$

Das Anlegen einer kathodischen Spannung zwischen den Elektroden bewirkt einen Elektronenstrom in Richtung der Kathode, wodurch ein wechselseitiger Ionenstrom ausgelöst wird. Der Transport von Metallionen in Elektrodenrichtung wird dabei maßgeblich durch die Bewegungsmechanismen Migration, Konvektion und Diffusion bestimmt. Da die Entladung der Metall-Kationen in der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt die Metallabscheidung initiiert, stellt der Ladungsträgerdurchtritt durch die elektrolytische Doppelschicht zu Beginn des Abscheidungsprozesses den geschwindigkeitslimitierenden Schritt dar. Um eine Verarmung an Kationen zu verhindern, muss die Metallionenkonzentration in der Nähe der Elektrodenoberfläche

nahezu konstant gehalten werden. Mit fortschreitender Reaktionsdauer der Gleichstrom-Abscheidung (engl. Direct Current, DC) ist der Kationentransport aus dem Bulk-Elektrolyt zunehmend diffusionskontrolliert und übernimmt die geschwindigkeitslimitierende Funktion. Gleichzeitig nimmt die Konzentration an metallischen bzw. nichtmetallischen Reduktionsprodukten, welche in Folge von Nebenreaktionen auftreten und die entweder in die abgeschiedene Schicht eingebaut oder ins Bulk-Elektrolyt abtransportiert werden können, zu (Abbildung 6)<sup>50</sup>.

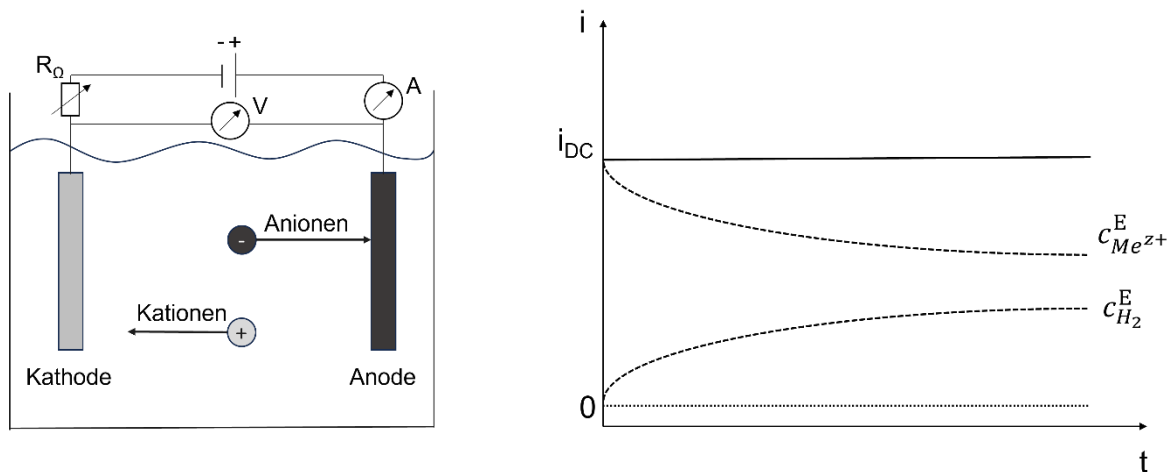


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Zwei-Elektrodenaufbaus zur metallischen Abscheidung (links) und der dazugehörige Strom-Zeit-Funktion. Die ausgebildeten Konzentrationsprofile sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet, nach<sup>50</sup>.

### **Dynamische Wasserstoffblasen-Templatierung**

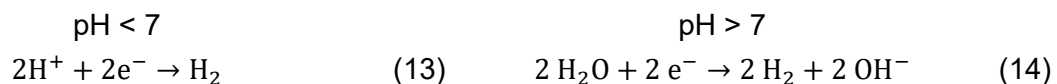
Neben Sol-Gel Methoden<sup>54</sup>, Verbrennung<sup>55</sup> oder selektiver Auflösung<sup>56</sup>, kann elektrochemische Metallabscheidung dazu genutzt werden, poröse Metallschäume herzustellen<sup>57</sup>. Offenzellige Schaumstrukturen erweisen sich gerade bei der Anwendung als elektrokatalytische Aktivmaterialien von Vorteil, da sie durch ihre hohe Oberfläche multidimensionalen Ladungstransfer begünstigen und den Antransport von Reaktanden sowie den Abtransport von Produkten unterstützen, woraus hohe intrinsische Aktivitäten resultieren<sup>7</sup>. Gemäß IUPAC-Regeln wird ein Schaum als „Dispersion, in der ein großer Volumenanteil an Gas in Form von Gasblasen in einer Flüssigkeit, einem Feststoff oder einem Gel dispergiert ist“ definiert<sup>58</sup>. Popov et al.<sup>57</sup> prägten mit Arbeiten zur Untersuchung der Morphologie elektrochemisch abgeschiedener Metalle den Begriff „metallische Pulver“, deren Partikel dendritische, flockige, fasrige, schaumartige, oder blumenkohlartige Formen annehmen können. Partikel stellen dabei die kleinste Einheit des fein verteilten Feststoffs dar und besitzen Abmessungen  $\leq 1000 \mu\text{m}$ <sup>57,59</sup>.

Elektrolytisch können metallische Pulver sowohl galvanostatisch als auch potentiostatisch abgeschieden werden, wenn der fließende Strom bzw. die angelegte Spannung innerhalb oder über dem Plateau der Diffusionsgrenzstromdichte liegen<sup>60,61</sup>. Parameter wie die Temperatur, Elektrolytzusammensetzung, Elektrolyse-Ablauf oder Elektrodenbeschaffenheit nehmen

Einfluss auf die Morphologie und Form der abgeschiedenen Partikel. Die Höhe des Schmelzpunkts, der Austauschstromdichte der Metallabscheidung sowie die katalytische Aktivität hinsichtlich der HER, wurden von Winand genutzt, um elektrochemisch abgeschiedene Metalle in drei Klassen einzuteilen<sup>57,62,63</sup>. Cu befindet sich in der Klasse der Übergangsmetalle und wird charakterisiert durch einen moderaten Schmelzpunkt, eine Austauschstromdichte zwischen  $10^{-2} - 1 \text{ A dm}^{-2}$  und eine vergleichsweise niedrige Überspannung für die HER. Winand ordnet Ag aus Metallsalzen der Klasse der „normalen Metalle“ zu, da es durch den vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkt ( $T_m = 961,9 \text{ °C}$ ), hohe Austauschstromdichte ( $i_{dep} > 1 \text{ A dm}^{-2}$ ) sowie eine niedrige katalytische Aktivität bzw. hohe Überpotenziale gegenüber der HER charakterisiert ist<sup>63</sup>.

Die HER stellt bei herkömmlichen galvanotechnischen Schichterzeugungsprozessen eine unerwünschte Nebenreaktion dar. Bei der Herstellung von Elektroden kann sie jedoch gewinnbringend eingesetzt werden, um gezielte Porosität in selbsttragende, dreidimensionale metallische Strukturen zu integrieren. Die DHBT bedient sich dieser Mechanismen und beruht auf der effizienten Erzeugung von Wasserstoffblasen. Diese Blasen wirken als Negativschablonen und fungieren als lösliche Template, welche den Aufbau metallischer Schichten gezielt beeinflussen, indem sie den Kristallisationsprozess lokal unterbrechen und sich makroporöse Schichten (Durchmesser  $10 - 100 \mu\text{m}$ ) mit nanoskaligen, miteinander verbundenen Schaumwänden bilden<sup>19</sup>.

Die elektrochemische Metallabscheidung nach Gleichung (9) läuft parallel zur konkurrierenden HER ab und erfolgt bei einer ausreichenden Erhöhung des Überpotenzials ab Erreichen des Plateaus der Grenzdifusionsstromdichte. Da die HER bei geringeren Überpotenzialen abläuft als die jeweilige Redox-Reaktion der Metallascheidung, nimmt die HER mit steigendem Überpotenzial zu. Die Grundlage der parasitären HER liefern in sauren Galvanikbädern Protonen ( $\text{H}^+$ ) nach Gleichung (13), deren Konzentration in Elektrodennähe unter statischen Reaktionsbedingungen schnell abnimmt. Durch den resultierenden Anstieg des pH-Werts in Elektrodennähe überwiegt die HER durch Wasserelektrolyse (Gleichung 14)<sup>7,49</sup>.



Die HER beeinflusst die hydrodynamischen Gegebenheiten in der Nähe der Elektrodenoberfläche stark<sup>64</sup>. Dadurch wird die Diffusionsschicht der Metallionen in ruhenden Systemen, die durch natürliche Konvektion geprägt sind durch intensive Wasserstoffblasenbildung und Durchmischung des Elektrolyts auf wenige Mikrometer reduziert<sup>65</sup>. Massentransportlimitierungen können dadurch minimiert werden, was in einem Anstieg der limitierenden Stromdichte und einer Reduzierung des effektiv notwendigen Überpotenzials für die Bildung von metallischen Agglomeraten resultiert<sup>7,65-67</sup>. Nikolic et al.<sup>66,68</sup> machten diese Beobachtung und verglichen die Herstellung von Cu- und Ag-basierten Elektroden mithilfe der DHBT-Methode. Anhand der Polarisationskurve kann der Einfluss der

Abscheidestromdichte bzw. des Abscheideüberpotenzials auf die resultierende Morphologie der abgeschiedenen Strukturen verdeutlicht werden (Abbildung 7).

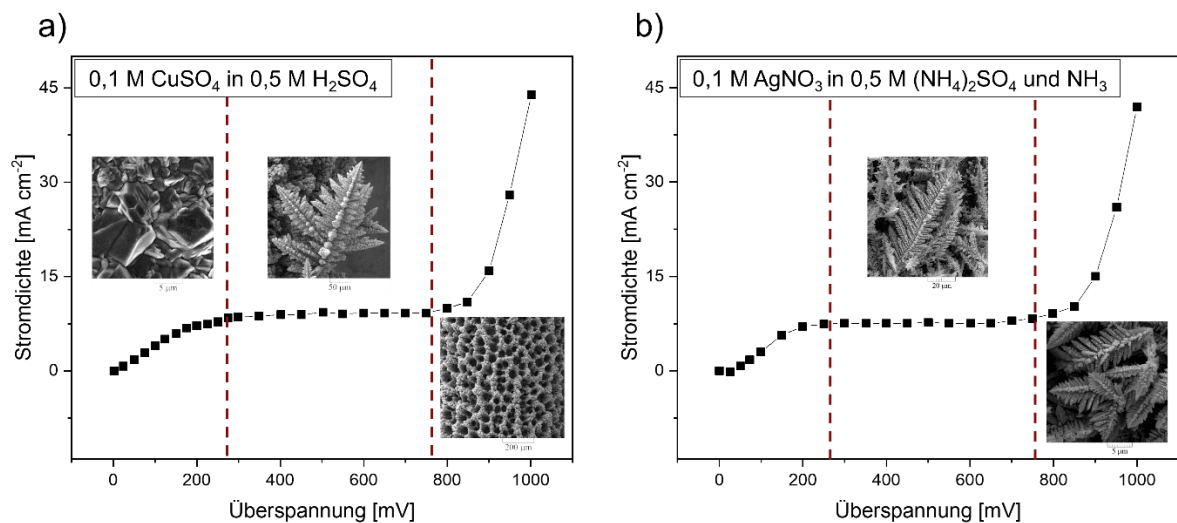


Abbildung 7: Polarisationskurven der elektrochemischen Abscheidung von (a) Kupfer-Strukturen aus wässrig-saurer Kupfersulfat-Lsg. und (b) Ag-Strukturen aus wässrig-saurer Silbernitrat-Lsg., nach<sup>69</sup>.

Die Strom-Spannungsverläufe können in drei Bereiche unterteilt werden, wobei jeder der Bereiche durch eine individuelle Morphologie gekennzeichnet ist. Im Bereich niedriger Überspannungen wird die Abscheidung vorwiegend durch Aktivierungsprozesse bestimmt und erzeugt große metallische Körner. Dem Übergangsbereich aus Aktivierungslimitierung und Diffusionslimitierung, in dem globulare und längliche Körner entstehen, folgt der diffusionslimitierte Bereich. Dieser Bereich liegt im Plateau der Diffusionsgrenzstromdichte und wird durch eine Morphologie charakterisiert, welche vorwiegend aus Dendritenwachstum besteht. Werden die Überspannungen weiter erhöht, schließt sich ein Bereich an, der durch einen starken Anstieg der Stromdichte charakterisiert wird. In diesem Bereich entstanden die charakteristischen, offenporigen Honigwaben-Strukturen. Die Überwindung des Wachstums dendritischer Strukturen und die Erzeugung poröser Schaumstrukturen, die sich aus der Agglomeration von Metall-Körnern zusammensetzen, beruht auf dem Prinzip des „effektiven Überpotenzials“. Durch die Erhöhung der Überspannung wird die HER intensiviert, so dass eine starke Elektrolytbewegung in der Nähe der Elektrode auftritt. Dadurch wird die Dicke der Diffusionsschicht verringert, die Grenzstromdichte erhöht und die Diffusionslimitierung des Prozesses minimiert. Dies führt zu Morphologien, die effektiv niedrigeren Überspannungen ähneln, bei denen eine geringere HER auftritt<sup>57,61,66,68,70</sup>.

Bei der Abscheidung der Ag-Strukturen wurden in den Experimenten keine Unterschiede in der Morphologie festgestellt, was auf die unterschiedliche Metall-Klasse nach Winand<sup>63</sup> zurückzuführen ist. Während sich die abgeschiedene metallische Morphologie der Cu-Strukturen mit Erhöhung des Überpotenzials änderte, war die Morphologie bei der Ag-

Abscheidung bei einer Überspannung von 1000 mV vs. Ag/AgCl immer noch durch dendritisches Kristallwachstum geprägt. Zur Erzeugung von schaumartigen Strukturen ist hier eine weitere Erhöhung der Überpotenziale nötig.

### ***Pulsstrom-Abscheidung***

Die galvanostatische Metallabscheidung kann sowohl durch periodisch alternierende Gleichstromimpulse als auch durch die Überlagerung eines sinusförmigen Wechselstroms durchgeführt werden. Bei Verwendung einer Pulsstrom-Abscheidung mit Gleichstrompulsen besteht die Möglichkeit, sowohl unipolare als auch bipolare Strom-Zeit-Funktionen einzustellen. Bei der unipolaren Pulsstromabscheidung werden rechteckige kathodische Gleichstrompulse in Serie geschaltet, während bei der bipolaren Abscheidung kathodischen Pulsen anodische Pulsströme (Umkehrpuls) folgen. Die daraus resultierende Oxidation der zuvor abgeschiedenen Schicht kann unter anderem eine Einebnung der Strukturen zur Folge haben<sup>50,71,72</sup>. Damit die Effekte des Pulsens bei der Schichtentstehung optimal genutzt werden können, sind bei der Wahl der Pulsparameter zwei Faktoren zu berücksichtigen: Die Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht sowie entstehende Massentransportlimitierungen auf Grund von Verarmungsprozessen zu reduzierender Spezies. Die Dauer der Strompulse bzw. der Strompausen sollte höher gehalten werden als die Auf- und Entladedauer der Doppelschicht, da die Aufladung der Doppelschicht Zeit in Anspruch nimmt und andernfalls effektiv Gleichstromelektrolyse stattfindet. Massentransportlimitierungen, die sich auf Grund von Verarmungsprozessen der Metallionen in der Diffusionsschichten einstellen, können ebenfalls die Strukturbildung maßgeblich beeinflussen<sup>71</sup>. Gegenüber der Gleichstromelektrolyse bilden Strompulse zwei kathodische Diffusionsschichten aus. Kurze Strompulse erlauben keine Ausbreitung der pulsierenden Diffusionsschicht in Richtung des Bulk Elektrolyt, in der die Konvektion entstehende Konzentrationsunterschiede ausgleichen kann. Dementsprechend müssen die auftretenden Konzentrationsgefälle in der Diffusionsschicht ebenfalls durch Diffusion ausgeglichen werden. Somit entstehen bei sehr kurzen Pulsen hydrodynamische Zustände, die denen der Gleichstromelektrolyse ähneln. In Abbildung 8 sind das Puls-zu-Pause Profil einer gepulsten Abscheidung mittels kathodischen Gleichstrompulsen sowie die resultierenden Konzentrationsänderungen der Reaktionsprodukte an der Kathode gezeigt<sup>50</sup>.



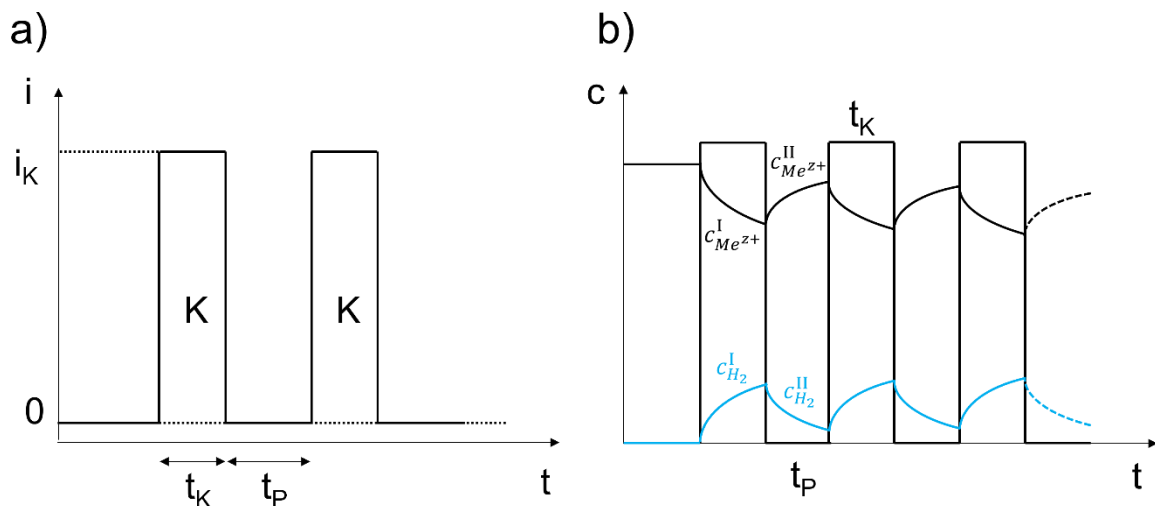


Abbildung 8: Schematische Darstellung der elektrochemischen Abscheidung mittels gepulster Elektrolyse mit kathodischen Pulsen. (a) Strom-Zeit-Funktion von kathodischen Strompulsen und (b) die sich ausbildenden Konzentrationsprofile der Metallionen und der reduzierten Protonen, nach<sup>50</sup>.

Während dieser kathodischen Pulse nimmt die Konzentration an Metallionen  $c_{Me^{z+}}$  in unmittelbarer Kathodennähe stark ab und steigt in Folge der Strompausen an. Der umgekehrte Konzentrationsverlauf zeigt sich für die Nebenprodukte, wodurch dieser während der kathodischen Pulse ansteigt und während der Strompausen abfällt. Dieses Verhalten wiederholt sich im Verlauf der gepulsten Abscheidung, sodass sich ein quasi-stationärer Zustand für die Metallionenkonzentration als auch für die Nebenreaktionsprodukte ausbildet. Charakteristisch für die gepulste Abscheidung ist, dass die Konzentration an Metallionen ein höheres und die Konzentration der Nebenprodukte ein niedrigeres Niveau in Elektrodennähe erreicht als bei der Gleichstromabscheidung. Folglich sind mit Hilfe der gepulsten Abscheidung eine höhere Reinheit bzw. eine bessere Qualität des Schichtaufbaus zu erzielen<sup>50,57</sup>.

Kathodische Pulse bestehen aus Rechteckimpulsen, welche durch die Amplitude der kathodischen Stromdichte  $i_k$ , die kathodische Abscheidezeit  $t_k$  sowie das Pausenintervall  $t_p$  gekennzeichnet sind, wobei die Summe aus Abscheidezeit und Pausenintervall eine Gesamtperiode abzeichnet. Mit diesen drei Einstellparametern ist es möglich eine mittlere Stromdichte  $i_m$  anzugeben, um die abgeschiedenen Massen der Gleichstrom-Abscheidung mit der gepulsten Abscheidung vergleichen zu können (15)<sup>72</sup>:

$$i_m = i_k \cdot \frac{t_k}{t_k + t_p} \quad (15)$$

## 2.3 Elektrochemische Umsetzung von CO<sub>2</sub>

Neben der thermo-katalytischen, biochemischen, photosynthetischen und der photokatalytischen CO<sub>2</sub>-Umwandlung stellt die elektrochemische CO<sub>2</sub>RR die vielversprechendste Variante dar<sup>73-77</sup>. Unter Verwendung erneuerbarer Energiequellen, wie Sonnen- oder Windenergie, besteht die Möglichkeit die Nutzung fossiler Brennstoffe zu reduzieren und den Kohlenstoffkreislauf zu schließen. Ein wesentlicher Vorteil der elektrochemischen CO<sub>2</sub>-Nutzung besteht darin, dass der Prozess durch die Verwendung spezifischer Elektrokatalysatoren, Elektrodenmaterialien und die Anpassung der Betriebsparameter auf die Erzeugung spezifischer Produkte wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole oder andere chemische Verbindungen abgestimmt werden kann.

Um das Verfahren industriell zu etablieren und die wirtschaftliche Tragfähigkeit zu erhöhen, muss die Energieeffizienz des Prozesses gewährleistet sein, da die Destabilisation und Spaltung des reaktionsträgen CO<sub>2</sub>-Moleküls, um die notwendigen chemischen Reaktionen einzuleiten, eine beträchtliche Energiemenge erfordert. Des Weiteren sollte durch die Entwicklung individueller Katalysatoren eine hohe CO<sub>2</sub>RR-Selektivität zu gewünschten Produkten erreicht werden, um unerwünschte Nebenreaktionen und die Kosten und Komplexität der nachfolgenden Produktseparation zu minimieren. Dies erweist sich als anspruchsvoll, da sowohl eine Vielzahl von CO<sub>2</sub>-Reduktionsreaktionen als auch die konkurrierende HER ähnliche Standardpotenziale aufweisen, die sich in einem engen Bereich zwischen -0,25 V vs. SHE und 0,17 V vs. SHE bewegen<sup>77-79</sup>. Optimierte Katalysatorarchitekturen sind entscheidend, um eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute zu gewährleisten und sicherzustellen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch die Massentransfergeschwindigkeit des CO<sub>2</sub> aus der Gasphase in den Elektrolyten und zu den aktiven Katalysatorzentren begrenzt wird. Die vierte Herausforderung besteht darin robuste und langzeitstabile Katalysatoren Elektrolysezellenkomponenten zu entwickeln, um die stabile Leistung des Elektrokatalysators über längere Betriebszeiträume aufrechtzuerhalten. Dies ist aufgrund einer möglichen Katalysatorvergiftung durch Elektrolytverunreinigungen oder im CO<sub>2</sub>-Einlassgas (Schwefelverbindungen), oder durch die Bildung von Korrosionsprodukten an den Elektrolysezellenkomponenten von Bedeutung<sup>77</sup>.

### **Produktselektivität in der CO<sub>2</sub>RR**

Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) ist ein stabiles lineares Molekül mit starkem C=O-Bindungen (750 kJ mol<sup>-1</sup>), was die elektrochemische Umwandlung durch eine hohe Aktivierungsbarriere erschwert und somit zu signifikanten Überspannungen führt. Darüber hinaus verläuft die CO<sub>2</sub>RR in wässrigen Elektrolytlösungen über einen komplexen Mechanismus aus mehrfachem Elektronen-Protonentransfer sowie einer Vielzahl möglicher Reaktionsprodukte (Tabelle 1).

Tabelle 1: Thermodynamische Halbzellenreaktionen und entstehende Reaktionsprodukte der CO<sub>2</sub>-Elektrolyse in alkalischem Medium, nach<sup>80</sup>.

Produkt	pH > 7	E [V vs. RHE]
Wasserstoff	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$	-0,828
Kohlenstoffmonoxid	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + 2\text{OH}^-$	-0,932
Methan	$\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 8\text{OH}^-$	-0,659
Methanol	$\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 6\text{OH}^-$	-0,812
Format	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{OH}^-$	-0,639
Ethylen	$2\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 12\text{OH}^-$	-0,743
Ethan	$2\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O} + 14\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 14\text{OH}^-$	-0,658
Ethanol	$2\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 12\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 12\text{OH}^-$	-0,744
Essigsäure	$2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}^- + 7\text{OH}^-$	-0,653
n-Propanol	$3\text{CO}_2 + 13\text{H}_2\text{O} + 18\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 18\text{OH}^-$	-0,733

Hori et al.<sup>81,82</sup> führten galvanostatische Untersuchungen zur CO<sub>2</sub>-Reduktion in wässriger Lösung (0,5 M KHCO<sub>3</sub>) an verschiedenen Metallelektroden durch, wobei eine sehr geringe Stromdichte von 5 mA cm<sup>-2</sup> verwendet wurde. Basierend auf den Produktselektivitäten, konnten die verwendeten Metallelektroden in vier Gruppen eingeteilt werden<sup>82,83</sup>. Die erste Gruppe umfasst Pb, Hg, In, Sn, Cd, Tl und Bi, die hauptsächlich Formiat als Produkt liefern. Die zweite Gruppe, bestehend aus Au, Ag, Zn, Pd und Ga, erzeugt hauptsächlich CO. Cu nimmt eine Sonderrolle ein und zeigt Bildung von CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und Alkoholen. Gruppe 4 setzt sich aus Ni, Fe, Pt und Ti zusammen, bei denen wenig Produkte der CO<sub>2</sub>-Reduktion festgestellt werden konnten und stattdessen die HER dominierte.

### **CO<sub>2</sub>RR Mechanistik der Ag-Elektroden**

Nach aktuellem Stand der Literatur wird angenommen, dass der e<sup>-</sup>-Transfer zu CO<sub>2</sub> zur Bildung eines CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>-Zwischenprodukts den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der CO<sub>2</sub>-Reduktion darstellt. Die jeweilige Bindung des O-Atoms oder C-Atoms an der Elektrodenoberfläche bestimmt den darauffolgenden Schritt<sup>84,85</sup>. Berechnungen mittels der Dichtefunktionaltheorie haben gezeigt, dass die berechnete COOH<sub>ads</sub>-Bindungsenergie als ein Deskriptor für die CO<sub>2</sub>-Reduktion zu CO dienen kann<sup>8</sup>. Dies legt nahe, dass das COOH<sub>ads</sub>-Zwischenprodukt eine entscheidende Rolle bei der CO-Produktion spielt. Allerdings zeigte die Studie, dass die COOH<sub>ads</sub>-Bindungsenergien nicht in der Lage waren, die HCOO<sup>-</sup>-Produktion gesamtheitlich über die untersuchten Metalle zu beschreiben. Dies legt nahe, dass das kohlenstoffgebundene Zwischenprodukt nicht primär für die Bildung von HCOO<sup>-</sup> verantwortlich ist. Vielmehr konnte das Verhalten der CO<sub>2</sub>-Reduktion zu HCOO<sup>-</sup> an den getesteten Metallen genau durch die Bindungsenergien von OCHO<sub>ads</sub> beschrieben werden.

Die Bindung des O-Atoms im CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>-Zwischenprodukt an der Elektrodenoberfläche führt zur Bildung des OCHO<sub>ads</sub>-Zwischenprodukts. Bindet das C-Atom im CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>-Zwischenprodukt an der Elektrodenoberfläche wird das COOH<sub>ads</sub>-Zwischenprodukt erzeugt, was zur Bildung des

$\text{CO}_{\text{ads}}$ -Zwischenprodukts und schließlich zu CO oder Kohlenwasserstoffen/Alkoholen führt. Die Bildung des  $\text{OCHO}_{\text{ads}}$ -Zwischenprodukts führt zur Entstehung von Ameisensäure ( $\text{HCOOH}$ ). Die Neigung verschiedener Metalle zur Bindung verschiedener Zwischenprodukte bestimmt die Endprodukte. Daher können metallische Elektroden basierend auf ihren Bindungsenergien von  $\text{COOH}_{\text{ads}}$  und  $\text{OCHO}_{\text{ads}}$  in zwei Gruppen eingeteilt werden. Metalle wie Sn, Pb, Hg, In gehören zur Gruppe I, während Au, Ag, Zn, Pd, Cu zur Gruppe II gehören. Metalle der Gruppe I weisen eine geeignetere Bindungsenergie für das  $\text{OCHO}_{\text{ads}}$ -Zwischenprodukt auf und führen zur Bildung von  $\text{HCOOH}$ . Im Gegensatz dazu haben Metalle der Gruppe II eine geeignetere Bindungsenergie für das  $\text{COOH}_{\text{ads}}$ -Zwischenprodukt, was zur Bildung von CO oder Kohlenwasserstoffen/Alkoholen führt. Allerdings kann Cu das  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Zwischenprodukt stark binden und in hochwertigere Produkte (Kohlenwasserstoffe/Alkohole) umwandeln.

Durch eine Kombination der gewonnenen Erkenntnisse aus den  $\text{COOH}_{\text{ads}}$ - und  $\text{OCHO}_{\text{ads}}$ -Intermediaten wird in Abbildung 9 ein Mechanismus für die elektrochemische Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{C}_{1+}$ -Produkten präsentiert. Der erste protonengekoppelte Elektronenübergangsschritt kann entweder an einem der Sauerstoffatome oder am Kohlenstoffatom stattfinden. Ersteres führt zur Bildung eines kohlenstoffgebundenen  $\text{COOH}_{\text{ads}}$ -Intermediats (Pfad 1). Findet der Übergangsschritt am Kohlenstoffatom statt, so wird die Bildung eines sauerstoffgebundenen  $\text{OCHO}_{\text{ads}}$ -Intermediats herbeigeführt (Pfad 2). Der zweite elektrochemische Schritt führt in Pfad 1 zur Bildung von  $\text{CO}_{\text{ads}}$  und in Pfad 2 zur Bildung von  $\text{HCOOH}_{\text{ads}}$ . Der letzte Schritt, die Desorption, führt entweder zur Freisetzung von CO oder  $\text{HCOO}^-$  von der Oberfläche der Elektrode<sup>8,9,84,86</sup>.

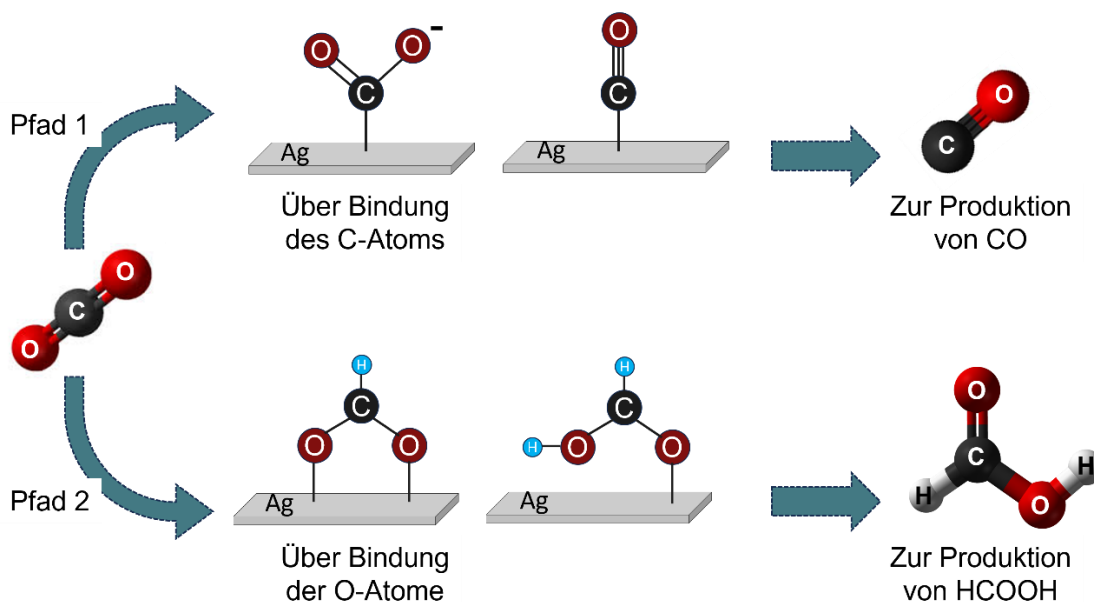


Abbildung 9: Reaktionsmechanismen der elektrochemischen Umsetzung von  $\text{CO}_2$  zu CO an Ag Elektroden, nach<sup>8</sup>.

### ***Einfluss des Zelldesigns auf die CO<sub>2</sub>RR***

Die elektrochemische Umsetzung von gasförmigem CO<sub>2</sub> kann durch Elektrolyse in wässrigem Elektrolyt realisiert werden. Dabei finden im Labormaßstab häufig Batch-Reaktoren, sogenannte H-Zellen, Verwendung, in denen das Elektrolytvolumen statisch in der Zelle verbleibt und das gasförmige CO<sub>2</sub> bis zum Erreichen der Sättigungsgrenze gelöst wird. Die Kathode besteht dabei meist aus einer planaren 2D-Modellelektrode, wobei hier poröse 3D-Elektrodenstrukturen ebenfalls eingesetzt werden können<sup>21</sup>. Durch den simplen Zellaufbau, der einfache und schnelle Testmessungen erlaubt, werden H-Zellen Reaktoren häufig zur Untersuchung des Katalysator-Designs und zum CO<sub>2</sub>RR-Performance Screening verwendet<sup>87</sup>.

Das gelöste CO<sub>2</sub> wird dabei an der Kathode zu Intermediaten wie CO<sub>ads</sub>, COOH<sub>ads</sub>, CHO<sub>ads</sub> oder COH<sub>ads</sub> und Hydroxid-Ionen (OH<sup>-</sup>) reduziert. An der Anode erfolgt die Sauerstoffevolution (engl. Oxygen Evolution Reaktion, OER), die ebenfalls kinetisch optimiert stattfinden muss, damit keine Hemmungen der Gesamtreaktion auftreten<sup>88,89</sup>. Hierfür werden meist großflächige Platin-Netze oder Iridium-Mischoxid Katalysatoren verwendet. Um die Oxidation der Produkte zu vermeiden und die beiden Elektrolytkammern ionenleitend zu trennen, werden Ionen-Austauschmembranen (anionenleitende, kationenleitende, bipolare Membranen) oder Diaphragmen eingesetzt, wodurch der Stromkreislauf geschlossen wird. Da die Wahl der Membran einen Beitrag zur Gesamt-Zellspannung leistet, wird über sie ebenfalls die energetische Effizienz der Zelle mitbestimmt<sup>90,91</sup>. Die maximal resultierende Stromdichte der gelösten CO<sub>2</sub>-Umsetzung wird durch die begrenzte CO<sub>2</sub>-Löslichkeit von ca. 34 mmol L<sup>-1</sup> und die daraus resultierenden langen Diffusionswege innerhalb des Bulkelektrolyts von ca. 500 nm bestimmt (Abbildung 10). Oberhalb Stromdichten von ca. 35 mA cm<sup>-2</sup> tritt Massentransportlimitierung des CO<sub>2</sub> an der Elektrodenoberfläche auf und hemmt die ablaufenden Prozesse. Folglich stellt die Autoprotolyse des Wassers die erforderliche Protonenquelle für die Redoxvorgänge zur Verfügung und die parasitäre HER nimmt zu. Eine CO<sub>2</sub>-Elektrolyse unter industriell relevanten Bedingungen in wässriger Lösung in H-Zellen-Konfigurationen kann demnach nicht durchgeführt werden, da sich das CO<sub>2</sub> an der Katalysatoroberfläche schnell erschöpft. Somit sind Experimente im Labormaßstab auf Stromdichten unterhalb kommerziell relevanter Stromdichten ( $\geq 200 \text{ mA cm}^{-2}$ ) beschränkt<sup>34</sup>.

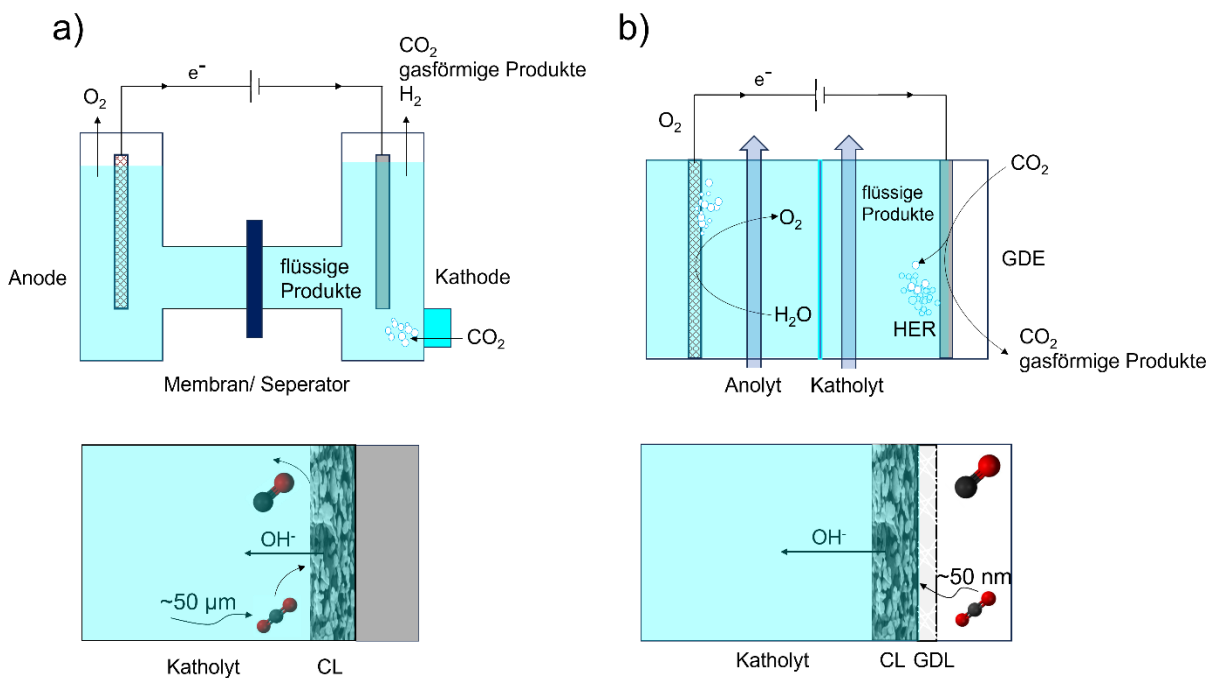


Abbildung 10: (a) Elektrochemische Halbzelle eines H-Zellen-Reaktors zur Testung von 2D-Elektroden und (b) einer Flusszelle zur Testung von GDEs und die entsprechende Ausbildung der CO<sub>2</sub>-Diffusionswege, nach<sup>34</sup>.

Um die CO<sub>2</sub>RR-Technologie attraktiv für kommerzielle Anwendungen zu gestalten, besteht die Notwendigkeit Elektrolyseure mit hoher Stromdichte ( $\geq 200 \text{ mA cm}^{-2}$ ), hoher Produktselektivität ( $> 80 \%$ ), niedrigem Zellpotenzial ( $< 3 \text{ V}$ ) und entsprechender Langzeitstabilität (Monate – Jahre) zu betreiben<sup>36</sup>. Um entsprechende Entwicklungsschritte hin zu industriellen Anwendungen zu ermöglichen und höhere Technologiereifegrade (engl. Technology Readiness Level, TRL) zu realisieren, ist die Übertragung von 2D-Modellelektrodenstrukturen auf 3D-Elektroden notwendig. Zur Minimierung des Einflusses der CO<sub>2</sub>-Massentransportlimitierung auf die Umsatzrate der Reaktion, werden 2D-Modellelektroden durch poröse GDEs in Flusszellenkonfigurationen ersetzt, wodurch die Löslichkeitsgrenze des CO<sub>2</sub> in einem Bulkelektrolyt umgangen und die Diffusionslängen auf ca. 50 nm verringert werden. Durch intensiven Kontakt und die damit verbundene Bildung möglichst homogen verteilter Dreiphasengrenzen zwischen Elektrolyt, Gasphase und Katalysatormaterial wird der Stofftransport verbessert und die industriell geforderten Stromdichten können erreicht werden. Die primären Funktionsmerkmale der GDL bestehen darin, eine hohe elektrische Leitfähigkeit zur Minimierung von ohm'schen Verlusten sicherzustellen, eine erhöhte Porosität und ein optimales Verhältnis von hydrophoben und hydrophilen Bestandteilen zu gewährleisten, um den Transport von Gasen zu steuern und den Massentransport zu maximieren sowie eine angemessene mechanische Stabilität zu gewährleisten.

### ***Funktionsweise der GDE in der CO<sub>2</sub>RR***

Der verbreitetste GDE-Aufbau für CO<sub>2</sub>RR Anwendungen besteht aus einer Kombination aus Stromkollektor, leitfähiger GDL und Katalysatorschicht (engl. Catalyst Layer, CL). Die GDL ist der Gasseite zugewandt und dient als Substrat für die CL, ermöglicht die Diffusion des gasförmigen CO<sub>2</sub> sowie den Abtransport gasförmiger Produkte wie CO oder CH<sub>4</sub>, leitet selbst Elektronen vom Stromkollektor zur CL und verhindert das Fluten des Elektrolyts in den Gasraum. Die Vorteile der elektrisch leitfähigen GDLs, wie dicht gepackte, gewobene Kohlenstofffilze bzw. ungewobenes Kohlenstoffpapier oder Metallnetze, liegt in deren hoher Leitfähigkeit, der homogenen Stromverteilung sowie der notwendigen Hydrophobizität für die Ausbildung der notwendigen Dreiphasengrenzen und den damit erreichbaren hohen Stromdichten<sup>91,92</sup>. Die Substratdicke beeinflusst darüber hinaus die Elektrodenperformance durch den Einfluss auf Hydrophobizität, Widerstand und Gaspermeabilität. Während eine Verringerung der Substratdicke zum einen die Gaspermeabilität steigern und die partielle Stromdichte für CO befördern kann, steigt ebenfalls das Risiko des Flutens der porösen Elektrode, wodurch der Vorteil der 3D-Struktur verlorengeht. Folglich muss ein Kompromiss zwischen Gaspermeabilität und Elektrolytmanagement gefunden werden<sup>77,93,94</sup>. Im Falle kohlenstoffhaltiger GDLs kann neben der makroporösen Schicht eine zusätzlich aufgebraute mikroporöse Schicht (engl. Micro Porous Layer, MPL) eingesetzt werden, die meist aus einer Mischung aus Kohlenstoffpartikeln oder -fasern und PTFE Partikeln besteht (Abbildung 11). Die Implementierung einer MPL kann die Trennung der Gas- und Flüssigphase gezielt steuern, Interlayer-Kontaktierung verbessern und den ohm'schen Widerstand der Elektrode verringern.

Die CO<sub>2</sub>RR-Performance wird wesentlich durch den Anteil hydrophober Bestandteile in der MPL beeinflusst. Kenis et al.<sup>94</sup> haben aufgezeigt, dass zu niedrige PTFE-Gehalte (5 – 10 Gew.-%) sowohl zu unzureichendem Flutungsverhalten innerhalb der Elektrode als auch unzureichender Kontaktierung der Katalysatorpartikel führten. Dies begünstigte wiederum die HER und beschleunigte den Abbau der Elektroden. Zu hohe PTFE-Gehalte (> 20 Gew.-%) erzeugten mangelnde elektrische Leitfähigkeit sowie ungenügende Porosität, was wiederum die Widerstände für Elektronentransfers als auch CO<sub>2</sub>-Massentransport erhöhte und die CO<sub>2</sub>RR Performance verringerte.

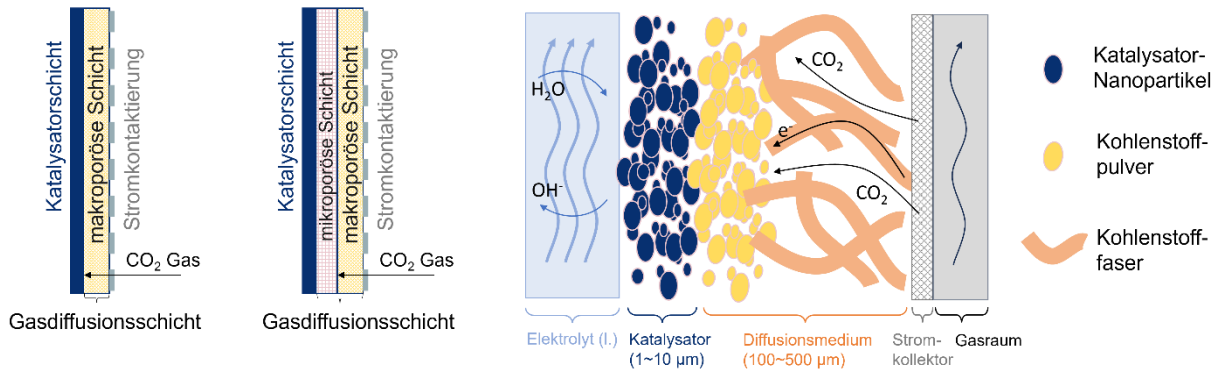


Abbildung 11: Schematische Darstellungen des einlagigen und zweilagigen Aufbaus (links) und der Funktionsweise einer kohlenstoffbasierten GDE in der CO<sub>2</sub>RR (rechts), nach<sup>77,93</sup>.

Die Aufgabe der CL der GDE in der CO<sub>2</sub>RR ist es eine möglichst homogene Ausbildung der Drei-Phasengrenze zwischen Katalysatorpartikel, Elektrolyt und CO<sub>2</sub> zu ermöglichen und dabei Gase als auch Ionen ideal zu transportieren, um hohe Stromdichten zu ermöglichen und die Elektrodenperformance zu steigern<sup>93</sup>. Gegenüber der 2D-Struktur einer planaren Elektrode vergrößert eine 3D-Struktur die aktive Elektrodenfläche und verringert den Transportwiderstand von gasförmigen und flüssigen Reaktanden und Produkten. Die Vergrößerung der aktiven Elektrodenfläche verringert die Gesamtspannung der Zelle und erhöht die Geschwindigkeit des Ladungs- und Stofftransfers.

Mit Hilfe mathematischer Modellierung konnten Weber et al.<sup>93</sup> in einer Studie den Performancevorteil einer GDE gegenüber einer planaren Ag-Elektrode simulieren. Dieser resultierte erstens aus einer hohen Dichte katalytisch aktiver Zentren pro geometrischer Elektrodenfläche an denen CO<sub>2</sub>RR stattfinden kann. Zweitens weist die GDE insbesondere bei negativen Potenzialen einen geringen Stoffübergangswiderstand auf, wodurch die CO<sub>2</sub>-Diffusion zur Elektrodenoberfläche und der Abtransport der Reaktionsprodukte effizienter erfolgen können. Durch die Kombination dieser Faktoren war die GDE in der Lage, Teilstromdichten für die CO<sub>2</sub>RR zu erreichen, die im Vergleich zu denen einer planaren Ag-Elektrode um eine Größenordnung höher waren, was eine höhere Effizienz bei der Umwandlung von CO<sub>2</sub> in CO ermöglicht. Diese Ergebnisse verdeutlichen den Vorteil einer GDE in Bezug auf die elektrokatalytische CO<sub>2</sub>RR und legen nahe, dass sie ein vielversprechendes System für die Steigerung der CO<sub>2</sub>RR-Raten und -Selektivitäten in Elektrolysezellen sein kann.

Die CL wird üblicherweise durch Verpressen von Nanopartikeln, Airbrushing, Ionenverdrängung, thermisches Verdampfen, Atomic Layer Deposition, Drop-casting, Sputtern oder elektrochemische Abscheidung auf die MPL aufgebracht, wobei die daraus resultierende Morphologie des Katalysators, die Katalysatorbeladung und der Einsatz ionisch leitfähiger Binder entscheidenden Einfluss auf die CO<sub>2</sub>RR Produktverteilung nehmen. Ebenso wie in der GDL ergibt sich auch in der CL die Anforderung eines ausgewogenen Verhältnisses zwischen hydrophilen Bestandteilen und freier Porosität. Dies ist entscheidend für die



Maximierung der Anzahl benetzter elektrochemisch aktiver Partikel, um eine hohe Anzahl ionischer Leitpfade zu generieren sowie den CO<sub>2</sub>-Massentransport zu erhöhen. Der Einsatz von Ionomeren beeinflusst die Elektrodenperformance durch Morphologieänderungen der Katalysatorpartikel, die Protonenleitfähigkeit und die resultierende Porosität innerhalb der Elektrode. In Folge muss hier ein idealer Kompromiss aus Elektronenleitfähigkeit, Ionenleitfähigkeit sowie der CO<sub>2</sub> Diffusion innerhalb der Elektrode gefunden werden. Die homogene Ionomerverteilung ist dabei entscheidend und variiert nach Depositionsart. Kenis et al.<sup>95</sup> wiesen nach, dass eine Agglomeration von Nanopartikeln durch einen automatisierten Airbrushing-Vorgang vermieden und dadurch die HER unterdrückt werden konnte, wenn eine homogene Verteilung Katalysator-Tinte auf einer kohlenstoffbasierten GDL gegeben ist.

In zahlreichen Studien<sup>96–99</sup> wurde festgestellt, dass kohlenstoffbasierte GDLs, die in anderen elektrochemischen Reaktionen eine bemerkenswerte Stabilität aufweisen, in der CO<sub>2</sub>RR unzureichend stabil sind. Zu den Nachteilen kohlenstoffhaltiger GDLs zählen neben hohem Preis, fehlender mechanischer sowie chemischer Stabilität, ebenso der Verlust an Hydrophobizität im Laufe der Elektrolyse.

Zu den Folgen der Elektrodendegradation zählt vor allem die Zunahme der HER durch Elektrodenflutung durch Electrowetting<sup>91,92</sup>. Das Fluten der GDL tritt in der Regel innerhalb weniger Stunden nach der Inbetriebnahme auf und führt zu einer Verminderung der Selektivität für die Reduktionsprodukte der CO<sub>2</sub>-Reduktion<sup>44,96,98,100</sup>. Bei hohen Stromdichten wird Elektrolyt bereits nach kurzer Betriebszeit in den Poren der Elektrode aufgenommen oder flutet die ursprünglich hydrophobe GDL, wodurch die Lage der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche verschoben und das Gleichgewicht der Reaktanden, Ionen und des Wassers, das an den Katalysatorzentren verfügbar ist, verändert wird. Die Erweiterung der Diffusionswege für CO<sub>2</sub> bewirkt, dass die chemische Reaktion von CO<sub>2</sub> zu Carbonat- und Bicarbonat-Spezies bei der Verwendung von Carbonat-Salzen als Elektrolytsalz durch die Bildung von OH<sup>-</sup> während der CO<sub>2</sub>RR und HER begünstigt wird. Daher reduziert sich die CO<sub>2</sub>-Verfügbarkeit, was zu einer schrittweisen Verschiebung der kathodischen Reaktion in Richtung der HER führt und letztendlich zu einem signifikanten Ausfall des CO<sub>2</sub>-Elektrolysesystems führen kann. Ein damit zusammenhängendes Problem in Bezug auf die Flutung sind die geringen Löslichkeitsgrenzen der Carbonat- und Bicarbonat-Spezies ( $K_2CO_3 = 8,03 \text{ mol kg}^{-1}$  in H<sub>2</sub>O,  $KHCO_3 = 3,62 \text{ mol kg}^{-1}$  in H<sub>2</sub>O), was zu Salzausfällungen führen kann. Durch diese Effloreszenz-Prozesse kristallisieren Salze an der Oberfläche der GDL. Als Folge blockieren die ausgefallenen Salze die Gasdiffusionswege in den Elektrodenporen und verbrauchen CO<sub>2</sub> durch Reaktion mit den Carbonat-Ablagerungen und Feuchtigkeit zur Bildung von Bicarbonaten und beschleunigen die Perkolation des Elektrolyten. Dies führt zu einer weiteren Verschlechterung der CO<sub>2</sub>RR-Selektivität und der Langzeitstabilität der Elektrolyseure. Die Herausforderung besteht in der optimalen Gestaltung der Benetzbarkeit der Elektrode, sodass die Elektrode über unterschiedliche Betriebsmodi hinweg stabil bleibt und Verbesserungen hinsichtlich Stabilität und Stromdichte möglich sind.

Eine Entkopplung der funktionellen GDL und der CL gelingt durch den Einsatz nichtleitender Polymer-GDLs auf der Basis von PTFE. Sie bieten eine höhere Flutungsbeständigkeit und erreichen stabilere Bedingungen mit verbesserter  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Aktivität<sup>35,92,101</sup>. Eine gängige Modifikation des GDE-Aufbaus besteht darin, die kohlenstoffbasierte GDL durch ein PTFE-Substrat zu ersetzen. PTFE besitzt hydrophobe Eigenschaften und verhindert damit das Eindringen des Elektrolyten durch die GDE und somit das Fluten des Gasraums. Aufgrund der elektrischen Isolierung von PTFE werden die Funktionen der Gasdiffusion und Stromverteilung in PTFE-basierten GDEs getrennt. Die elektrische Kontaktierung erfolgt über die CL, was häufig zu einer ungleichmäßigen Verteilung des Stroms über die Schicht führt. Dennoch wurde in mehreren Studien über den erfolgreichen Einsatz dieser PTFE-basierten GDEs berichtet, die hohe Stromdichten und Selektivitäten für das gewünschte Produkt erzielten<sup>35,92,102–105</sup>. Abbildung 12 zeigt eine mit Ag besputterte PTFE-GDL, welche zusätzlich mit Kohlenstoffpartikeln für eine gleichmäßiger Stromkontaktierung besprüht und erfolgreich als GDE in der  $\text{CO}_2\text{RR}$  eingesetzt wurde. Mithilfe von REM-Aufnahmen und Röntgendiffraktogrammen wurde festgestellt, dass mit zunehmender Sputterzeit die Schichtdicken auf den mit Ag beschichteten PTFE-Fäden anwuchsen. Dieser Anstieg der Schichtdicke wurde mit einer Zunahme der Korngröße in den Silberphasen in Verbindung gebracht, was sich durch die Verengung der XRD-Reflexe der Ag-Phasen manifestierte.

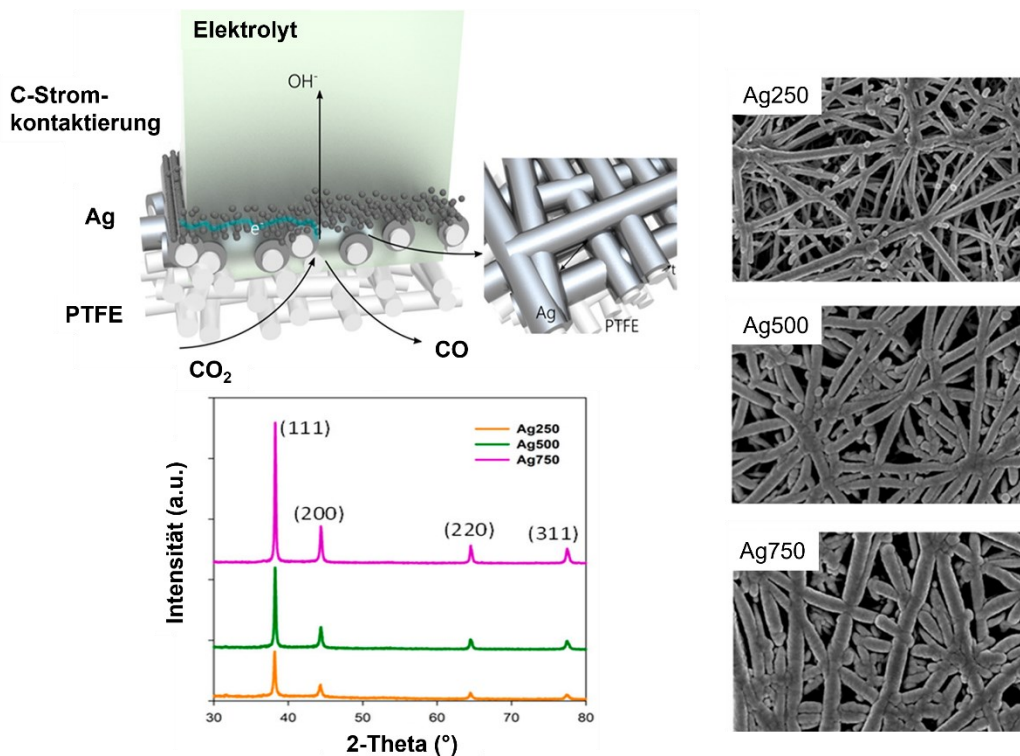


Abbildung 12: Ag besputterte, polymerbasierte GDL zur Herstellung einer GDE und der Verwendung in der  $\text{CO}_2\text{RR}$ , nach<sup>92</sup>.

Die Verwendung von 3D-Katalysator-Ionomer-Elektroden führte bei der Verwendung von Cu als Katalysator hauptsächlich zu  $\text{C}_2$ -Produkten mit einem bedeutenden Anteil an  $\text{C}_2\text{H}_4$  und einer FE von 65 – 75 % bei Stromdichten  $> 1 \text{ A cm}^{-2}$ . Obwohl die verwendete GDL auf PTFE

basierte, bestand die CL aus Kupfer und einem Perfluorsulfonsäure (PFSA)-Ionomer. Bereits im Jahr 2018 verwendete die Sargent-Gruppe PTFE-Substrate, auf die zunächst ein Kupferkatalysator aufgebracht wurde, gefolgt von Schichten aus Kohlenstoffnanopartikeln und Grafit<sup>41</sup>. Carbon-Black wurde als Stromkollektor durch Airbrushing eingesetzt, während Grafit und Kohlenstoff-NPs zur Stabilisierung der Katalysatorschicht dienten. Es wurden Stabilitäten von 150 h erreicht, mit einer  $FE_{C_2H_4}$  von 70 %. Durch Verwendung eines bimetallic Ag/Cu-Katalysators auf einem PTFE-Substrat in einer Flusszelle mit einer Anionen-Austausch-Membran (engl. Anion-Exchange Membrane, AEM) und 1 M KOH wurde bei einer Stromdichte von  $250 \text{ mA cm}^{-2}$  und  $-0,67 \text{ V vs. RHE}$  eine FE von 41 % für Ethanol erreicht.



### 3. Experimentelles Vorgehen

In diesem Kapitel wird das experimentelle Vorgehen detailliert beschrieben. Es beginnt mit der Darstellung der Herstellung der verwendeten Elektroden, gefolgt von der Vorstellung der Batch-Reaktor- und Halbzellenaufbauten. Abschließend werden materialwissenschaftliche, elektrochemische und chemische Charakterisierungsmethoden erläutert.

#### 3.1 Herstellung der Elektroden

##### **Ag-Modellelektroden**

Zur Herstellung der Ag-Schaum-Modellelektroden mit Hilfe der galvanischen Ag-Abscheidung wird die DHBT-Methode im Zwei-Elektroden-Aufbau verwendet. Substrat (polykristalline Ag-Folie,  $d = 0,1$  mm, 99,995 %, Alfa Aesar, USA), Ag/AgCl-Elektrode ( $l = 100$  mm, Biologic, Frankreich) und Platin-Folie ( $d = 0,1$  mm, 99,995 %, Goodfellow, Großbritannien) fungieren dabei als Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode. Vor dem Schritt der galvanischen Abscheidung werden die Substrate jeweils einem mechanischen Schleif- (Korngröße) und Polierschritt (Korngröße  $0,05$   $\mu\text{m}$ , Aluminiumoxid-Paste) unterzogen, mit Aceton und Reinstwasser gereinigt und an Luft getrocknet. Alle Modellelektroden werden mit isolierendem Kaptonband maskiert, um die Abscheidung auf einer  $A_{geo}$  von  $10 \times 10$   $\text{mm}^2$  zu kontrollieren. Eine saure wässrige Lösung diente als Elektrolyt ( $0,02$  M  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  +  $1,5$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Die DHBT-Synthese erfolgt in einem Becherglas im galvanostatischen Betrieb unter Verwendung eines Potentiostaten (Gamry Reference 3000, Gamry Instruments, USA). Während der Abscheidung wird ein Elektrodenabstand von  $8$  mm eingehalten. Nachdem die Katalysatoren aus dem elektrolytischen Bad entfernt werden, werden sie mit Reinstwasser gespült und an Luft getrocknet. Die Stromdichten variiert zwischen  $0,25$   $\text{A cm}^{-2}$  und  $2,0$   $\text{A cm}^{-2}$  und die Abscheidungszeit zwischen  $5$  s und  $80$  s, um konstante angelegte Ladungsdichten zwischen  $10$   $\text{A s cm}^{-2}$  und  $40$   $\text{A s cm}^{-2}$  zu erzielen (Tabelle 2).

Tabelle 2: Ladungsdichte, aufgebrauchte Stromdichte und daraus resultierende Abscheidezeit zur elektrochemischen Herstellung mittels DHBT-Synthese.

		Stromdichte			
		$0,25 \text{ A cm}^{-2}$	$0,5 \text{ A cm}^{-2}$	$1,0 \text{ A cm}^{-2}$	$2,0 \text{ A cm}^{-2}$
Ladungsdichte	$10 \text{ A s cm}^{-2}$	40 s	20 s	10 s	5 s
	$20 \text{ A s cm}^{-2}$		40 s		10 s
	$30 \text{ A s cm}^{-2}$		60 s		15 s
	$40 \text{ A s cm}^{-2}$		80 s		20 s

### Ag-Gasdiffusionselektroden

Die Herstellung der DHBT-GDEs erfolgt in einem dreistufigen Prozess. Zunächst wird eine poröse, elektrisch leitfähige Silberschicht ( $d_{\text{Ag}} \sim 120 \text{ nm}$ ) mittels Sputtertechnik auf ein poröses Polymersubstrat aufgebracht. Das Substrat besteht aus einer zweischichtigen Fasergewebe-Konstruktion aus PTFE und Polyethylen (PET) (Aspire Laminated ePTFE membrane QP952, Sterlitech, USA). Diese mit Silber beschichtete Fasergewebe wird als Arbeitselektrode verwendet und zusammen mit einer Platinfolie ( $d = 0,1 \text{ mm}$ , 99,995 %, Goodfellow, Großbritannien) als Gegenelektrode in einem Zwei-Elektroden-Aufbau in einem Glasbecher platziert.

Als galvanisches Bad wird ein Elektrolyt mit der gleichen Zusammensetzung wie bei der Herstellung der Modellelektrode verwendet. Die DHBT-Synthese erfolgt entweder galvanostatisch oder unter Anlegen eines Pulsstroms mithilfe eines Potentiostaten (Gamry Reference 3000, Gamry Instruments, USA). Dabei werden verschiedene Ladungsdichten im Bereich von  $20 \text{ A s cm}^{-2}$  bis  $50 \text{ A s cm}^{-2}$  verwendet, und die Puls-zu-Pause-Verhältnisse werden schrittweise verringert (DC, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4), wobei die Pausenzeit konstant bei 10 ms gehalten wird. Resultierende Abscheidezeiten sind in Tabelle 3 aufgeführt. Um eine konstante geometrische Fläche von  $5,8 \text{ cm}^2$  zu gewährleisten, werden die beschichteten Substrate in einem in-house gefertigten Halter montiert. Ein Abstand von 8 mm zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode wird während der Abscheidung eingehalten.

Tabelle 3: Resultierende Abscheidezeiten während der elektrochemischen DC- und PC-Abscheidungen mit Ladungsdichten von  $20 \text{ A s cm}^{-2}$  bis  $50 \text{ A s cm}^{-2}$ .

		Puls zu Pause Verhältnis				
		DC	2:1	1:1	1:2	1:4
<b>Ladungsdichte</b>	$20 \text{ A s cm}^{-2}$	40 s	60 s	80 s	120 s	200 s
	$30 \text{ A s cm}^{-2}$	60 s	90 s	120 s	180 s	300 s
	$40 \text{ A s cm}^{-2}$	80 s	120 s	160 s	240 s	400 s
	$50 \text{ A s cm}^{-2}$	100 s	150 s	200 s	300 s	500 s

Nach der Abscheidung werden die GDEs aus dem Elektrolyt entfernt, gründlich mit Reinstwasser gewaschen und in einer  $0,1 \text{ M KHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, um Säurereste zu entfernen. Anschließend werden sie an der Luft getrocknet. Um die hydrophoben Eigenschaften der GDEs zu modifizieren, wird eine Suspension von Perfluorsulfonsäure (PFSA) auf die Elektroden per Dropcasting-Verfahren aufgetragen. Diese Suspension enthält 1-Propanol und 12 – 18 Gew.-% eines kurzkettigen Ionomers mit einem Äquivalentgewicht von  $800 \text{ g mol}^{-1}$  (3M-800EW, 3M, USA). Während des Dropcasting-Verfahrens wird darauf geachtet, dass die Elektroden in einer flachen Position lagen, um eine gleichmäßige Verteilung

der Lösung zu gewährleisten. Nach dem Auftragen werden die GDEs für 24 h an der Luft getrocknet.

### **Ag-Sauerstoffverzehrkatoden**

Die in dieser Arbeit verwendeten Sauerstoffverzehrkatoden (engl. Oxygen Depolarized Cathode, ODC) sind von Projektpartnern der Forschergruppe FOR 2397 der TU Clausthal hergestellt und zur Verfügung gestellt. Sie werden mithilfe eines Airbrush-Verfahrens<sup>43</sup> hergestellt. Dabei wird eine wässrige Suspension aus Silbermikropartikeln (SF9ED, Ames Advanced Materials Corp, USA), PTFE-Dispersion (PTFE Dispersion TF 5060GZ, 3M Dyneon, Deutschland) und Methylcellulose-Lösung (WALOCCEL® MKX 70000 PP 01, Dow Wolff Cellulosics GmbH, Deutschland) gemischt und mit einem Ultra-Turrax-Homogenisator (IKA®-Werke GmbH & CO. KG, Deutschland) homogenisiert. Anschließend wird die Suspension mithilfe des Airbrush-Verfahrens auf ein Nickelnetz (106  $\mu\text{m}$   $\times$  118  $\mu\text{m}$  Maschenweite,  $d = 63 \mu\text{m}$ , Haver & Boecker OHG, Deutschland) aufgetragen. Diese vorgefertigten Elektroden werden dann einem Heißpressschritt ( $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\sigma = 15 \text{ MPa}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ) und einem Sinterschritt ( $T = 330 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 15 \text{ min}$ ) unterzogen, um die Methylcellulose zu verbrennen und die mechanische Stabilität durch PTFE-Sinterung zu verbessern. Durch diesen Herstellungsschritt entsteht eine homogene Mikrostruktur, bestehend aus mit PTFE ummantelten Silberpartikeln und einem verzweigten, vernetzten Porensystem zwischen den Nickel-Drähten des Gewebesubstrats. Die genannten Herstellungsschritte werden modifiziert, um eine Vielzahl unterschiedlicher Morphologien und Eigenschaften zu erzielen. Drei GDEs mit unterschiedlichen Silbergehalten von 92 Gew.-%, 95 Gew.-% und 97 Gew.-% ( $d_{ODC} = 300 \mu\text{m}$ ) werden im Rahmen der Arbeit ausführlich analysiert.

## 3.2 Elektrochemische Messmethoden

Die potentiostatischen und galvanostatischen CO<sub>2</sub>RR-Experimente werden jeweils in einem Drei-Elektroden-Aufbau durchgeführt, wobei ein Potentiostat (Gamry Reference 3000, Gamry Instruments, USA) zur Anwendung kommt.

### **H-Zellen Reaktor**

Die Modellelektroden werden in einer in-house gefertigten H-Zelle mit nicht-zirkulierendem Elektrolyt auf ihre katalytische Aktivität untersucht, CO<sub>2</sub> elektrochemisch umzusetzen. Die elektrochemische Charakterisierung findet an Raumtemperatur und unter Normaldruck in einem Drei-Elektroden-Aufbau statt, wobei die Ag-Modellelektrode ( $A_{geo} = 1 \text{ cm}^2$ ), ein Platin-Netz ( $A_{geo} = 6 \text{ cm}^2$ , Biologic, Frankreich) und eine Ag/AgCl-Elektrode (Biologic, Frankreich) als Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode fungieren. Zur präzisen Steuerung des CO<sub>2</sub>-Volumenstroms ( $\dot{v} = 20 \text{ ml min}^{-1}$ , 99,995 Vol.-%, Air Liquide, Frankreich) wird ein Massflowcontroller (100  $\text{ml min}^{-1}$ , Bronckhorst, Niederlande) verwendet, um das Elektrolyt über eine Glasfritteneingang mit CO<sub>2</sub> zu sättigen und konstant auf einen Anfangs-pH Wert von 6,8 zu halten. Katholyt- und Anolytkammer werden mit einem Elektrolytvolumen von 40 ml

befüllt und mit einer Selektion-Anionen-Austauschmembran (AGC Chemicals Europe, Großbritannien) gasdicht ionenleitend verbunden. Der für die CO<sub>2</sub>RR verwendete Elektrolyt (wässrige 0,1 M KHCO<sub>3</sub>-Lösung) wird aus Pulver (> 99,7 % KHCO<sub>3</sub>, Carl Roth, Deutschland) und Reinstwasser (Barnstead GenPure Pro, Thermo Scientific, USA) hergestellt. Der Headspace des Kathodenraums wird in-line mit einer Gaschromatografieanlage (GC, GC-2014, Shimadzu, Japan) verbunden, wodurch die gasförmigen Produkte nachgewiesen und quantifiziert werden (Abbildung 13).

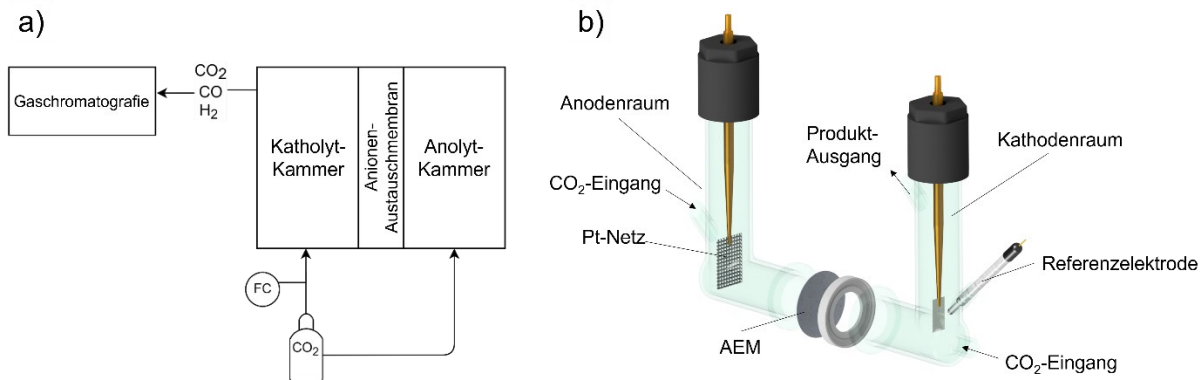


Abbildung 13: (a) Schematische Darstellung der verfahrenstechnischen Anlage und (b) Explosionsdarstellung der H-Zelle zur elektrochemischen Charakterisierung der DHBT-Modellelektroden.

### Flusszellen Reaktor

Die verwendeten GDEs werden in einem Flusszellenaufbau untersucht, welcher innerhalb des FOR-Projekts zur Verfügung gestellt wird (Abbildung 14). Zur Kontrolle des Elektrolyt-Füllstandes und der Gasentwicklung während des Betriebs, wird die Zelle aus transparentem Polymethylmetacrylat (PMMA) gefertigt. Der CO<sub>2</sub>-Eduktgasstrom wird mit 20 ml min<sup>-1</sup> per Massflowcontroller (100 ml min<sup>-1</sup>, Bronckhorst, Niederlande) konstant in den Gaseinlass der Zelle eingeleitet. Um eine gleichmäßige CO<sub>2</sub>-Begasung im Flow-by-mode der GDE und einen konstanten Überdruck von 3000 Pa zu gewährleisten, wird der H-Zellen-Aufbau um einen CO<sub>2</sub>-Gegendruckcontroller erweitert. Katholyt sowie Anolyt werden separat mit Peristaltikpumpen zirkuliert und einem Elektrolytfluss von 2 l h<sup>-1</sup> versorgt. Die verwendeten GDEs werden mit Silikon-Dichtungen abgedichtet.



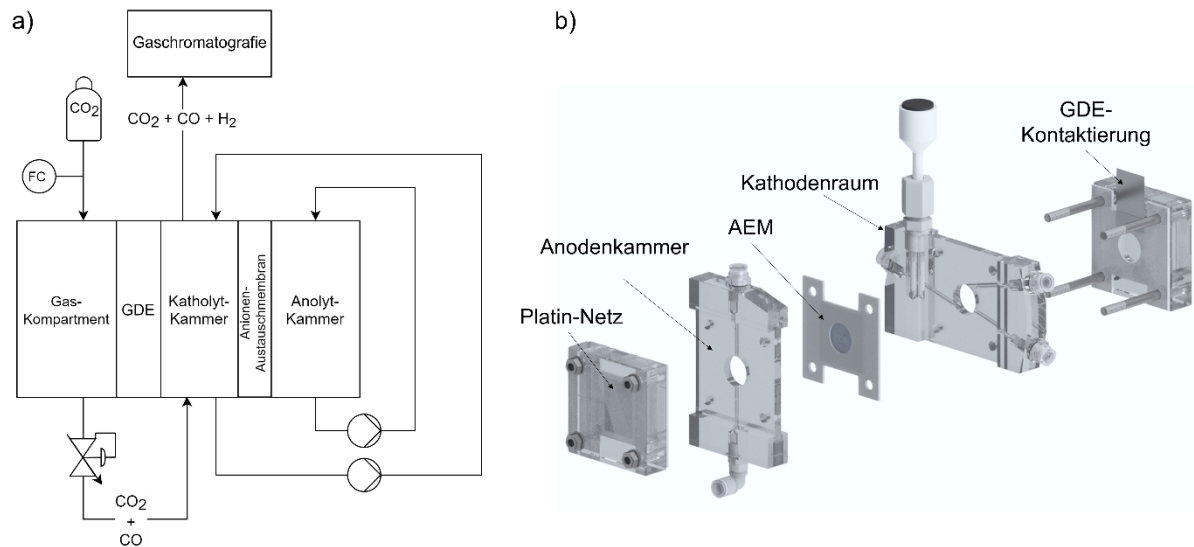


Abbildung 14: (a) Schematische Darstellung der verfahrenstechnischen Anlage und (b) Explosionsdarstellung der H-Zelle zur elektrochemischen Charakterisierung der getesteten DHBT-GDEs.

Zur Analyse der katalytischen Aktivität der hergestellten Modellelektroden, werden potentiostatische Messung gewählt. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Möglichkeit eine automatische Korrektur des Innenwiderstands durch eine Unterbrechung des Stromflusses und anschließende Impedanzmessung mit dem verwendeten Potentiostaten durchzuführen (engl. Current Interrupt, CI). Somit kann zu jederzeit ein konstantes Arbeitselektrodenpotenzial aufrechterhalten werden. Die getesteten GDEs wurden unter Verwendung von galvanostatischen Experimenten untersucht. Die FE der spezifischen Produkte  $x_i$  werden nach Gleichung (16) bestimmt, wobei das Verhältnis der Teilströme  $I_i$  und dem Gesamtstrom  $I_t$

$$FE_i = \frac{I_i}{I_t} \cdot 100 = \frac{x_i \cdot z_i \cdot F \cdot \dot{n}}{I_t} \quad (16)$$

Unter Verwendung der Volumenanteile des nachgewiesenen gasförmigen Produkts  $x_i$ , der Anzahl der beteiligten Elektronen für ein bestimmtes Reduktionsprodukt  $z_i$ , der Faraday-Konstante  $F$  und der molaren Durchflussrate  $\dot{n}$  kann die Effizienz berechnet werden. Bei der CO<sub>2</sub>RR entstehende Produktgase CO und H<sub>2</sub> sowie das Trägergas CO<sub>2</sub> werden nach der Dauer der Elektrolyse bei dem gegebenen Potenzial analysiert und durch in Reihe geschaltete Kapillarsäulen (HayeSep Q + HayeSep R, 80/100 mesh, 2 + 2 m × 1/8 in.) getrennt. Zum Nachweis des produzierten H<sub>2</sub> ist der GC mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (engl. Thermal Conductivity Detector; TCD) ausgestattet. Ein Flammenionisationsdetektor (FID) dient zum Nachweis von CO und CO<sub>2</sub> (in Form von CH<sub>4</sub> nach Durchlaufen einer Methanisierungseinheit vor dem FID). Als Trägergas wird Ar 5.0 verwendet.

Der Elektrolyt wird nach der Dauer des Elektrolyseexperimentes bei entsprechendem Potenzial bzw. entsprechender Stromdichte entnommen und in einer Hochleistungsflüssigkeitschromatografie-Anlage (engl. High Performance Liquid Chromatography, HPLC,

LC2010, Shimadzu, Japan) auf flüssige Produkte analysiert. Die FE der entsprechenden Flüssigphasen-Produkte wird nach (17) bestimmt:

$$FE_i = \frac{I_i}{I_t} \cdot 100 = \frac{c \cdot V \cdot z_i \cdot F \cdot \dot{n}}{I_t} \quad (17)$$

### **Lineare und Zyklische Voltammetrie**

Zur Analyse der Elektrodenperformance werden mithilfe linearer Sweep Voltammetrie (engl. Linear Sweep Voltammetry, LSV) Polarisationskurven aufgenommen. Diese Performancetests werden in der Flusszellen-Anordnung von GDEs durchgeführt. Dabei wird ein Potenzialbereich zwischen 0 – -1,5 V vs. RHE durchlaufen und die resultierende Stromdichte aufgenommen. Das Potenzial wird gegenüber dem Innenwiderstand mittels CI-Methode korrigiert.

Zur Bestimmung der ECSA werden Modellelektroden sowie entwickelte Ag-DHBT-GDEs im Drei-Elektroden-Aufbau im bereits beschriebenen H-Zellen-Aufbau untersucht. Die Elektroden werden in einem CO<sub>2</sub>-gesättigten Elektrolyten (Modellelektrode = 0,1 M KHCO<sub>3</sub>, pH-Wert 6,8, GDE = 1 M KHCO<sub>3</sub>) gemessen. Für die zyklischen Durchläufe werden Potenzialbereiche außerhalb der faraday'schen Bereiche gewählt (0,6 – 0,4 V vs. RHE für Modellelektroden, 0,03 – 0,07 V vs. RHE für GDEs), nachdem die Elektroden einen 15-sekündigen Konditionierungsschritt auf dem Ausgangspotenzial durchlaufen haben. Die elektrochemische Doppelschichtkapazität ( $C_{DL}$ ), die zur Berechnung der ECSA aus (19) verwendet wird, wird nach (18) berechnet. Der Durchschnittswert des Ladestroms  $I$ , setzt sich dabei aus dem Mittelwert des anodischen und kathodischen Sweeps und der Abtastrate,  $v_{LSV}$  zusammen. Es werden Abtastraten im Bereich (10 – 100 mV s<sup>-1</sup>) verwendet und die Schrittweite wird auf 2 mV festgelegt. Die Doppelschichtkapazitäten der Referenzen ( $C_{ref} = 1,69 \times 10^{-5} \text{ F} \pm 7,6 \times 10^{-8} \text{ F}$  für Modellelektroden,  $C_{ref} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ F} \pm 7,6 \times 10^{-8} \text{ F}$  für GDEs), sind experimentell bestimmt, wobei zum einen eine mechanisch polierte Ag-Folie verwendet wird, und zum anderen eine mit Ag besputterte Polymer-GDL.

$$C_{DL} = \frac{I}{v_{LSV}} \quad (18)$$

$$ECSA = \frac{C_{DL}}{C_{Ref}} \cdot A_{geo} \quad (19)$$

### 3.3 Verwendete Charakterisierungsmethoden

#### **Gravimetrische Messungen**

Bei der elektrochemischen Abscheidung der Ag-Strukturen mit der DHBT-Methode, wird der Fokus bewusst auf die abgeschiedenen Ag Strukturen gelegt, um eine Abscheideeffizienz zu ermitteln. Deshalb wird die Massendifferenzen ( $\Delta m$ ) der Ag-Schaumstrukturen vor und nach der galvanischen Abscheidung in Bezug auf die Gesamtmassen der Ausgangssubstrate für die elektrochemische Abscheidung nach (20) berechnet:

$$\Delta m = \frac{m_{\text{Polierte Folie}}}{m_{\text{Modellelektrode}}} = \frac{m_{\text{Ag-Sputter}}}{m_{\text{GDE}}} \quad (20)$$

Die Bestimmung der Massen erfolgt mit einer Präzisionswaage (Auflösung = 0,01 mg, Kern ABT 220-5DM, Kern & Sohn GmbH, Deutschland) nach einer Trockenzeit von 24 h in Laboratmosphäre bei Raumtemperatur. Aus (21) wird anschließend eine FE für die jeweilige Abscheidung bestimmt. Um Missverständnisse durch die gleichnamige FE während der CO<sub>2</sub>RR zu vermeiden, wird sich in Bezug auf die Elektrodenherstellung im Folgenden auf die Abscheideeffizienz (engl. Deposition Efficiency, DE) bezogen.

$$DE_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{Ag}}}{m_{\text{theor.}}} = \frac{m_{\text{Ag}} \cdot n \cdot F}{M_{\text{Ag}} \cdot I \cdot t} \quad (21)$$

#### **Messungen des Kontaktwinkels**

Zur Bestimmung der hydrophoben Eigenschaften der Elektrodenoberflächen werden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt (OCAH 230, DataPhysics Instruments GmbH, Deutschland). Die Benetzung der Oberflächen erfolgt mit den jeweiligen Elektrolyten, welche auch für die CO<sub>2</sub>RR Experimente verwendet werden, um die Testbedingungen während der CO<sub>2</sub>RR in den Zell-Setups zu simulieren. Mit Hilfe der Dispensieroption der SCA 20-Software (DataPhysics Instruments, Deutschland) wird ein Tropfen der Flüssigkeit (10  $\mu$ l) auf die Mitte der getesteten Elektrode gegeben.

#### **Physisorptionsmessungen**

Die Gasphysisorptionsmessungen werden unter Berücksichtigung der IUPAC-Empfehlungen für Gasphysisorption durchgeführt. Für die Messungen wird Krypton als Adsorptionsgas bei 77 K verwendet. Krypton-Physisorptionsdaten wurden im  $p/p_0$ -Bereich von 0,05 – 0,3 (fester  $p_0$ -Wert: 350,6 Pa) mit einem Anton Paar QuantaTec ASiQ-MP-MP-AG-Setup (Anton Paar QuantaTec, USA) erfasst. Die Daten werden mit der Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Methode ausgewertet (entweder durch Mehrpunkt- oder Einpunktanpassung). Vor den Messungen werden die Proben halbiert und für eine Dauer von 12 h bei einer Temperatur von 120 °C entgast, wobei anschließend die vollständige Entgastung geprüft wurde.

### **Kapillardurchflussporometrie**

Die Durchflusssporen und der Blasenpunktdruck werden mittels Kapillarflussporometrie (Porometer 3Gzh, Quantachrome, Anton Paar QuantaTec, USA) bestimmt. Eine stark benetzende Flüssigkeit mit einem Kontaktwinkel von Null (Porofil, Quantachrome) wird auf die Sonde mit einem Durchmesser von 18 mm aufgetragen, die im Gerät eingestellt wird. Anschließend wird die Flüssigkeit mit einem Druckgradienten aus den Poren getrieben. Der dabei entstehende Luftstrom wird an der Oberseite der Sonde gemessen. Der Blasenpunktdruck wird bei einer Flussrate von  $0,1 \text{ l min}^{-1}$  bestimmt. Die Verteilung der durchströmten Poren wird schließlich durch den Vergleich des Luftstroms durch die nasse und die trockene Sonde bestimmt.

### **Röntgendiffraktometrie**

Die Ag-Phase in den Proben wird durch Röntgenbeugung (engl. X-Ray Diffraction, XRD) (Philips X'Pert-MPD PW 3040/00) in Bragg-Brentano-Geometrie mit ungefilterter Cu-K $\alpha$ -Strahlung (PW3373/00 Cu LFF bei 40 kV und 40 mA) analysiert. Die Proben werden auf einer Stahlscheibe als Probenhalter platziert, und die Probenhöhe wird mit einer Messuhr (Käfer GmbH, Deutschland) eingestellt. Diffraktogramme werden mit einem Proportionalpunktdetektor (WP3011) bei einer Schrittweite von  $0,02^\circ 2\theta$  und einer Scanrate von  $0,12^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$  zwischen  $10^\circ$  und  $90^\circ 2\theta$  aufgenommen. Cu-K $\alpha$ 2-Reflexe werden nach der Messung mit der Highscore-Software entfernt. Die instrumentelle Verbreiterung  $\beta_{instrument}$  wurde aus dem Diffraktogramm eines Saphir-Einkristalls berechnet. Die Halbwertsbreite (engl. Full Width at Half Maximum, FWHM) der Reflexe wird über den  $2\theta$ -Winkel aufgetragen und linear angepasst. Die Anpassungsfunktion ermöglicht die Bestimmung der instrumentellen Verbreiterung bei einem bestimmten  $2\theta$ -Winkel. Alle Reflexe werden mit der Split-Pseudo-Voigt-Funktion in Profex 5<sup>106</sup> angepasst, und die Breiten der Ag-Reflexe werden aus der halben Breite des halben Maximums (engl. Half Width at Half Maximum, HWHM) wie folgt berechnet:

$$\beta = \text{HWHM} \sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} \quad (22)$$

Für die Bestimmung der Kristallitgrößen sowie der Dehnung der Ag-Proben wird die instrumentelle Verbreiterung unter Annahme einer Gaußschen Faltung subtrahiert:

$$\beta_{hkl}^2 = \beta_{\text{Messung}}^2 + \beta_{\text{Instrument}}^2 \quad (23)$$

Die Kristallitgrößen werden anhand der (111)-Reflexe unter Verwendung der Scherrer-Gleichung (24) berechnet:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (24)$$

Die Mikrodehnung wird durch Anwendung der Williamson-Hall-Methode bestimmt. Die Williamson-Hall-Gleichung (25) wird durch die Entfaltung der Breiten für die innere Kristallitverformung und die Kristallitgröße abgeleitet<sup>107</sup>:

$$\beta \cos \theta = G \cdot E \sin \theta + \frac{K\lambda}{L} \quad (25)$$

wobei  $\beta$  die Breite der gemessenen Reflexion ist,  $\theta$  der Bragg-Winkel,  $G$  eine Konstante von üblicherweise 4,  $E$  die dimensionslose inhomogene Dehnung,  $K$  eine Konstante entsprechend der Form der Kristallite, wobei 0,9 üblicherweise ein geeigneter Schätzwert ist,  $\lambda$  die Wellenlänge des einfallenden Röntgenstrahls ( $\lambda$  (Cu  $K\alpha_1$ ) = 15,4056 nm) und  $L$  die Kristallitgröße. Bei der Auftragung von  $\sin \theta$  gegen  $\beta \cos \theta$ , erhält man eine lineare Beziehung, bei der sich die Mikrodehnung aus der Steigung ergibt.

### **Rasterelektronenmikroskopie**

Hochauflösende Bilder werden mit dem Sekundärelektronendetektor eines Rasterelektronenmikroskops (REM, Zeiss Ultra plus, Carl Zeiss, Deutschland) aufgenommen. Um eine repräsentative Anzahl von Makroporen der Modellelektroden zu erhalten, werden für jede untersuchte Probe 16 Bilder mit dem Softwarepaket Fiji (ImageJ 1.52p)<sup>108,109</sup> zusammengefügt. Somit kann eine  $A_{geo}$  von etwa 15,29 mm<sup>2</sup> gleichzeitig analysiert werden. Für die chemische Analyse wird ein Bruker XFlash 6-100 Detektor zur energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) verwendet. Bei diesen Messungen wird eine Beschleunigungsspannung von 5 keV angewandt.

### **Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie**

Die topografischen Untersuchungen der Ag-Modellelektroden werden mit einem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (engl. Laser Scanning Confocal Microscope, LSCM, 900 M, Carl Zeiss, Deutschland) durchgeführt, welches mit einer Laserquelle mit einer Wellenlänge von 405 nm und einem 50 × Objektiv ausgestattet ist. Vor jeder Messung wird die Probe zentrisch zur Laserquelle platziert und eine Fläche von 1150  $\mu\text{m}$  × 1150  $\mu\text{m}$  gescannt. Die Ergebnisse werden mit der ConfoMap ST Software (Carl Zeiss, Deutschland) verarbeitet und analysiert. Alle Bilder werden mit einer linearen Funktion nivelliert, bevor Höhenprofile und Histogramme extrahiert werden. Die Volumina des Ag-Bulks und der Ag-Schäume sowie die Makroporosität werden anhand der folgenden Gleichungen berechnet:

$$V_{\text{total}} = x_{\text{total}} \cdot y_{\text{total}} \cdot z_{\text{total}} \quad (26)$$

$$V_{\text{Ag}} = \int_{y_{\text{min}}}^{y_{\text{max}}} \int_{x_{\text{min}}}^{x_{\text{max}}} z_{\text{Ag}} \cdot dx \cdot dy \quad (27)$$

$$\Phi = \frac{V_{\text{Ag}}}{V_{\text{total}}} \quad (28)$$

### **Fokussierter Ionenstrahl – Rasterelektronenmikroskopie**

Um die Nanostruktur der Ag-Schaum-Elektroden zu charakterisieren, werden die Elektroden mittels REM und fokussiertem Ionenstrahl (engl. Focused Ion Beam, FIB) analysiert (Zeiss Crossbeam 340 Gallium-FIB/REM, Carl Zeiss AG, Deutschland). Zur Analyse der Probe wird ein 10 mm × 10 mm großer Bereich mechanisch aus der Mitte der Elektrode herausgeschnitten und horizontal auf einem Probenhalter befestigt, wobei ein Kohlenstoffpad zur Fixierung verwendet wird. Zum Präparieren der Vorhöfe wird eine Energie von 30 keV und ein Strom von 15 nA verwendet. Der Polierschritt erfolgt mit 30 keV und 7 nA. Das REM-Bild wird mit einer Beschleunigungsspannung von 1 keV und einer Pixelgröße von 5 nm aufgenommen. Um die Schaumstruktur in 3D zu analysieren, werden die Proben mittels FIB-Tomografie charakterisiert. Dazu wird ein Bereich von 5 mm × 10 mm aus der Mitte der Elektrode mechanisch herausgeschnitten und in einem langsam aushärtenden Harz (Bühler, EpoThin™ 2, Epoxidharz und Härter) eingebettet. Anschließend wird die Probe senkrecht zur Elektrodenoberfläche geschliffen, um den Querschnitt der Elektrode freizulegen. Danach wird die Probe auf einen Probenhalter mit Silber und Kupferband montiert. Für die Vorhöfe wird eine Energie von 30 keV und ein Strom von 7 nA verwendet. Die Tomografien werden mit 30 keV und 3 nA bei einer Beschleunigungsspannung von 1 keV und einer Pixelgröße von 10 nm durchgeführt. Für jede Probe wird ein Mindestvolumen von 16 × 11 × 6 μm<sup>3</sup> (minimales Volumen = 1137 μm<sup>3</sup>; maximales Volumen = 3635 μm<sup>3</sup>) rekonstruiert. Die Rekonstruktion und Segmentierung des Schnittvolumens sowie weitere Berechnungen zur Analyse der nanoporösen Schaumstruktur werden mit Fiji (ImageJ 1.52p)<sup>108,109</sup> durchgeführt.

### **Mikro-Computertomografie und Synchrotron-Messungen**

Im Rahmen der Arbeit werden operando Computer Tomografien am Helmholtz-Zentrum Berlin durchgeführt, um operando Messungen der CO<sub>2</sub>RR durchzuführen. Hierbei kommt eine Hamamatsu-Röntgenquelle mit Wolfram-Anode und ein Hamamatsu-Detektor vom Typ C7942SK-05 zum Einsatz. Die Messungen werden bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV und einem Strom von 300 μA durchgeführt. Die Belichtungszeiten variieren abhängig von der Dicke der GDEs zwischen 1,8 s und 2,5 s. Eine Pixelgröße von 9,6 μm wird durch die Anpassung des Abstands zwischen der Röntgenquelle und der Probe festgelegt.

Im Anschluss an die operando Tests werden die radiografischen Projektionen der Messungen korrigiert und gefiltert, wodurch die Elektrolytverteilung (1,5 M  $\text{KHCO}_3$ ) während des Prozesses visualisiert werden kann. Die radiografischen Projektionen werden dabei auf den Referenzzustand normiert, der als „trockene“ Elektrode definiert ist (Elektrode, in der sich kein Elektrolyt befindet). Zudem werden die Röntgenbilder in Falschfarben dargestellt, um eine verbesserte Visualisierung zu ermöglichen.

Neben den  $\text{CO}_2$ RR operando Messungen im Labormaßstab im HZB wie bereits beschrieben, wurden diese ebenfalls an den Synchrotronringen BESSY II und DESY des Helmholtz-Zentrums Berlin (HZB) in Berlin und in Hamburg, durchgeführt, wodurch höhere zeitliche und örtliche Auflösung möglich waren. Die Radiografien werden mit einer Photonenenergie von 24 keV ( $\frac{\partial E}{E} \sim 4\%$ ) durchgeführt und mit einer  $4008 \times 2672$  Pixel CCD-Kamera (PCO 4000, PCO AG, Deutschland) mit einer Belichtungszeit von 1,7 s und einem  $60 \mu\text{m}$  CdWO<sub>4</sub>-Szintillator aufgenommen. Zwei Filter,  $200 \mu\text{m}$  Al und  $200 \mu\text{m}$  Be, werden eingesetzt, um zu verhindern, dass niedrigere Energien über Totalreflexion den Doppel-Mehrschicht-Monochromator (W/Si) passieren. Der optischen Aufbau (Optique Peter) besteht aus einer Linsenkombination, die eine effektive Pixelgröße von  $440 \text{ nm}$  und ein Sichtfeld von  $1,6 \text{ mm} \times 1,2 \text{ mm}$  bietet. Da die Durchstrahlung der massiven Metall-GDEs aufgrund des hohen Abschwächungskoeffizienten von Silber für Röntgenstrahlen eine Herausforderung darstellt, wird eine Energie knapp unterhalb der Silber K-Kante (25,5 keV) verwendet, um die Anregung der entsprechenden elektronischen Zustände zu verhindern. Auf diese Weise wird ein hoher Kontrast für den Elektrolyten (1,5 M  $\text{KHCO}_3$ ) gewährleistet. Die radiografischen Projektionen werden auf den Referenzzustand (trockene Elektrode) normalisiert, um die Elektrolytverteilung sichtbar zu machen. Außerdem wird die Intensität der Projektionen gegen den Ringstrom des Synchrotrons korrigiert, da die Injektion neuer Elektronen in den Synchrotronring zu sichtbaren Veränderungen der gemessenen Intensität während der operando Messungen führen. Alle Berechnungen werden mit Fiji (ImageJ 1.52p)<sup>108,109</sup> durchgeführt.

Die Tomografien werden mit einer Photonenenergie von 95 keV durchgeführt, wobei sowohl kontinuierliche (3001 Projektionen, Belichtungszeit = 200 ms) als auch unterbrochene (2001 Projektionen, Belichtungszeit = 150 ms) Scans getestet werden. Die resultierende Pixelgröße liegt bei  $0,62 \mu\text{m}$ , wobei eine KIT-Kamera verwendet wird. Die tomografischen Projektionen werden ebenfalls auf den Referenzzustand (trockene Elektrode) normalisiert, um die Elektrolytverteilung (1,5 M  $\text{CsHCO}_3$ ) sichtbar zu machen.





## 4. Ergebnisse 1 - Eigenschaften der Modellelektroden in der CO<sub>2</sub>RR

Im Folgenden sollen die Ergebnisse zur Herstellung und Charakterisierung der silberbasierten Modellelektroden beschrieben und diskutiert werden. Dabei steht das Verständnis der Prozesse durch Parametervariation im Zentrum des Interesses. Wesentliche Inhalte dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht<sup>110</sup>.

### 4.1 Parameterstudie der galvanostatischen DHBT

Zur Analyse der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Elektroden werden mithilfe der DHBT-Methode Modellelektroden hergestellt. Dabei dienen Ag-Folien als Arbeitselektroden gemäß den Angaben in Kapitel 4.1 Die hochporösen Ag-Schaumstrukturen werden durch elektrochemische Abscheidung auf den planaren Substraten erzeugt, wobei die Abscheidung oberhalb der Grenzstromdichte der Ag<sup>+</sup>-Ionenreduktion erfolgt. Eine schematische Darstellung des 2-Elektroden-Aufbaus ist in Abbildung 15 gezeigt.

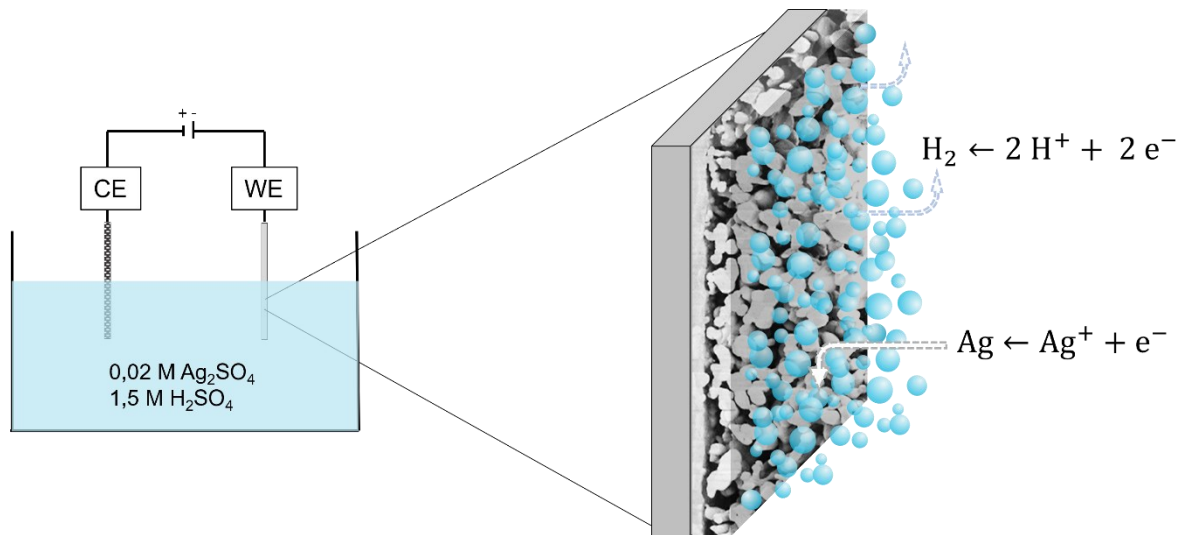


Abbildung 15: Schematische Darstellung der elektrochemischen Abscheidung mittels Dynamischer Wasserstoffblasen Templatierung. Zwei-Elektroden-Aufbau (links) und vergrößerte Darstellung der parallel ablaufenden Reaktionen der Reduktion von Ag<sup>+</sup>-Ionen und der Wasserstoffevolution zur Erzeugung der porösen Schaumstruktur (rechts).

Die verwendeten Parameter zur Herstellung der Elektroden mittels Gleichstromabscheidung sind in Tabelle 1 aufgeführt. Hierbei werden im ersten Schritt Modellelektroden mit einer geflossenen Ladungsdichte von 10 A s cm<sup>-2</sup> hergestellt, um mittels Elektronenmikroskopie eine qualitative Analyse der erzeugten Schaumstrukturen durchzuführen. Nach Abschluss der qualitativen Analyse werden die experimentellen Parameter um weitere Ladungsdichten erweitert, wobei der Fokus auf den in dieser Arbeit verwendeten niedrigen Abscheidestromdichten (engl. low current densities, lcd) von 0,5 mA cm<sup>-2</sup> und hohen Abscheidestromdichten (engl. high current densities, hcd) von 2,0 mA cm<sup>-2</sup> liegt.

Mikroskopie-Aufnahmen der hergestellten Strukturen zeigen, dass bereits bei einer aufgetragenen Ladungsdichte von  $10 \text{ A s cm}^{-2}$  und angelegten Stromdichten zwischen  $0,25 - 2,0 \text{ mA cm}^{-2}$  die Kristallisation der Ag-Partikel erfolgreich verläuft und Schaumstrukturen gebildet werden. Die Morphologie der Ag-Strukturen ist definiert durch poröse Makrokrater, welche durch  $\text{H}_2$ -Blasen während der elektrochemischen Reduktion der  $\text{H}^+$ -Ionen gebildet werden, die sich wiederum von der Elektrodenoberfläche lösen. Poröse Porenwände, die vorwiegend aus Nanonadeln bestehen, bilden die Stege zwischen den Makrokratern. Es ist festzuhalten, dass die Anzahl der Makrokrater, welche durch die parallele HER entstehen, mit zunehmender Stromdichte ansteigt, wobei die Porendurchmesser der oberflächlich erzeugten Porenkrater zwischen  $5 - 15 \mu\text{m}$  liegen (Abbildung 16).

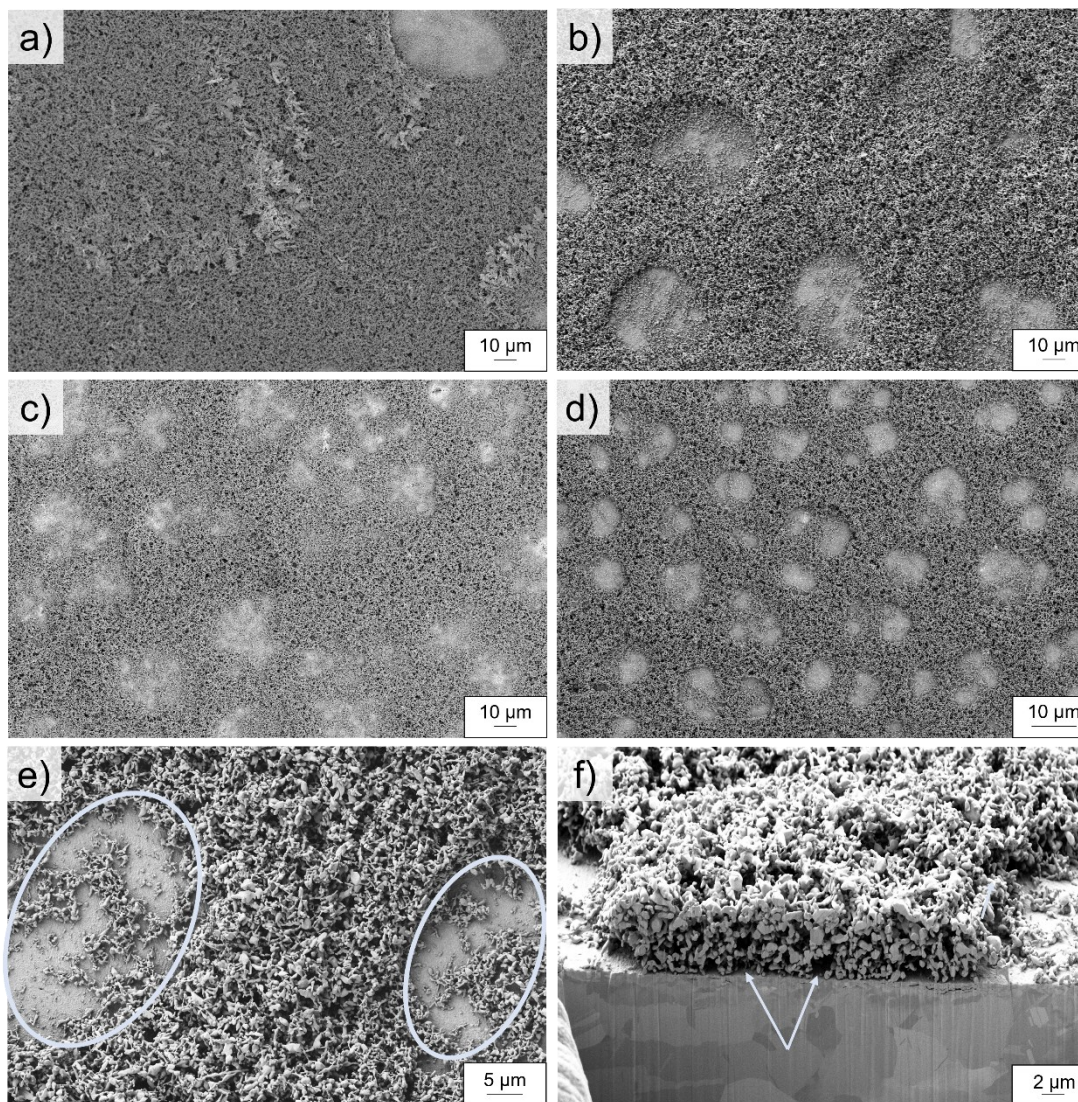


Abbildung 16: REM-Aufnahmen der hergestellten Ag-Schaumstrukturen mit einer Ladungsdichte von  $10 \text{ A s cm}^{-2}$ . (a)  $0,25 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ , (d)  $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$  und (e) FIB-Schnitt einer Schaumstruktur. Die Pfeile in (f) zeigen die entstandenen Nanoporen zwischen den Ag-Nanopartikeln.

Die Abscheideparameter werden nach Tabelle 1 ausgeweitet, um den Einfluss des elektrochemischen Abscheideprozesses auf die Schaummorphologien zu untersuchen. REM-Aufnahmen der erzeugten Schaumstrukturen zeigen eine ausgeprägte Schaummorphologie, die aus Makrokratern und nanoporösen Wänden zwischen den Kratern besteht (Abbildung 17). Darüber hinaus zeigen Schaumstrukturen, welche unter Anwendung höherer Stromdichten ( $2,0 \text{ A cm}^{-2}$ ) erzeugt wurden, oberflächliche Krater mit einem geringeren Durchmesser gegenüber den Strukturen, welche mit niedrigeren Stromdichten abgeschieden wurden. Um quantitative Aussagen über die Modellelektroden treffen zu können und den Einfluss der DHBT-Parameter auf die katalytische Fähigkeit detailliert beschreiben zu können, muss die Struktur der Elektroden mittels weiterer komplementärer physikochemischer und elektrochemischer Methoden analysiert werden.

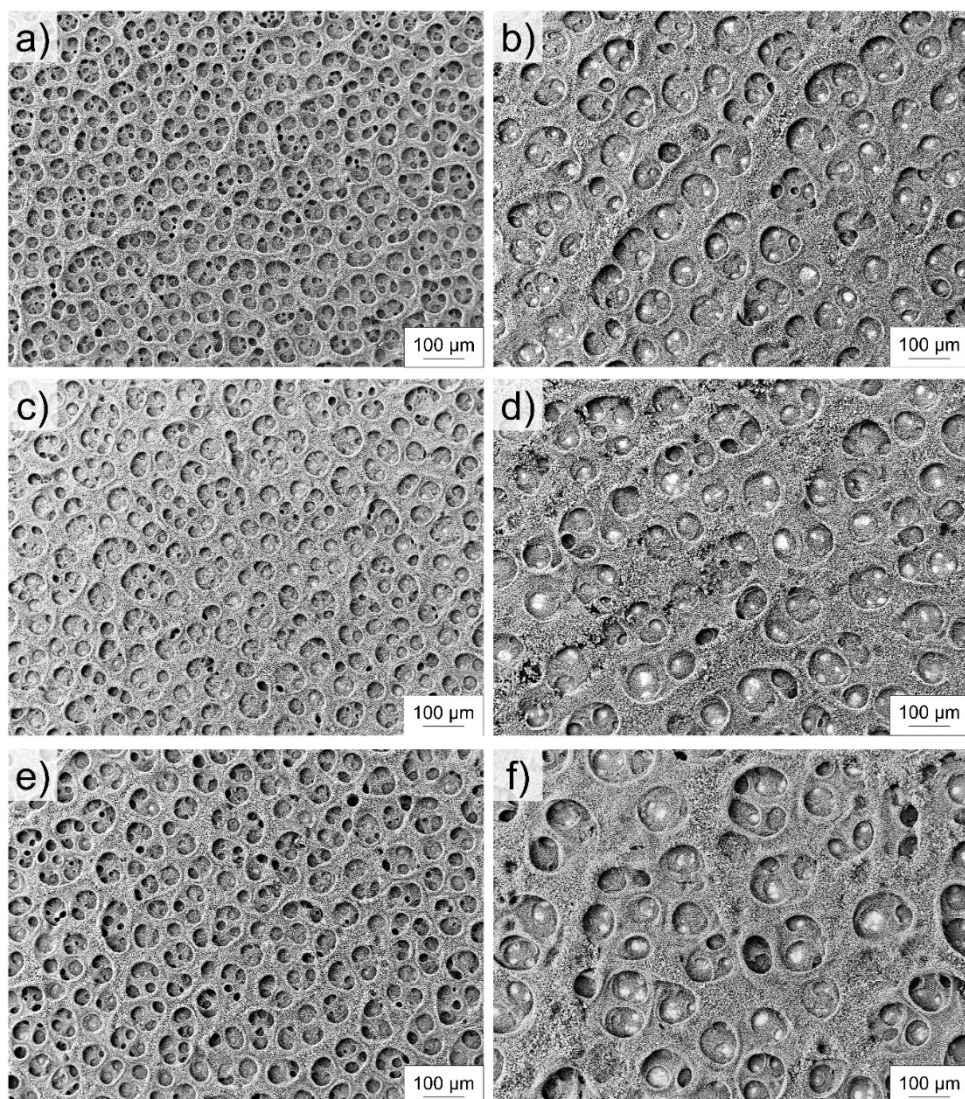


Abbildung 17: REM-Aufnahmen der hergestellten Modellelektroden. Alle Aufnahmen zeigen dieselbe Vergrößerung, um eine vergleichbare quantitative Analyse der Schaumstrukturen durchzuführen: (a)  $2,0 \text{ A cm}^{-2}$  10s, (b)  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$  40s, (c)  $2,0 \text{ A cm}^{-2}$  15s, (d)  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$  60s, (e)  $2,0 \text{ A cm}^{-2}$  20s, (f)  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$  80 s.

Für die quantitative Analyse des elektrochemischen Prozesses werden verschiedene Parameter wie die abgeschiedene Katalysatormasse, die Abscheideeffizienz, der Oberflächenkontaktwinkel und die elektrochemische Oberfläche bestimmt (Abbildung 18). Die Masse der Schäume nimmt sowohl bei lcd- als auch bei hcd-Elektroden mit zunehmender Abscheidungszeit bzw. elektrischer Ladungsdichte zu, wobei die höchsten Massen bei Zeiten von 80 s bzw. 20 s erreicht werden. Werden diese Ergebnisse in Bezug auf die elektrischen Ladungsdichten verglichen, wird deutlich, dass die galvanische Abscheidung mit niedrigen Stromdichten im Vergleich zu den hcd-Modellelektroden höhere Katalysatormassen erzeugt. Dieses Ergebnis wird durch die berechneten Abscheideeffizienzen der DHBT-Synthese für Ag unterstützt. Die lcd-Schäume zeigen eine höhere Abscheideeffizienz ( $DE_{Ag} = 7,8 - 9,1 \%$ ) im Vergleich zu den hcd-Schaumelektroden ( $DE_{Ag} = 4,2 - 4,4 \%$ ), was durch verstärkt auftretende HER bei höheren Stromdichten erklärt werden kann. Nikolić et al.<sup>66,68</sup> berichteten bereits über den Effekt der effektiven Überspannungen auf die H<sub>2</sub>-Effizienz und den Anstieg der Stromdichte während der galvanischen Metallabscheidung.

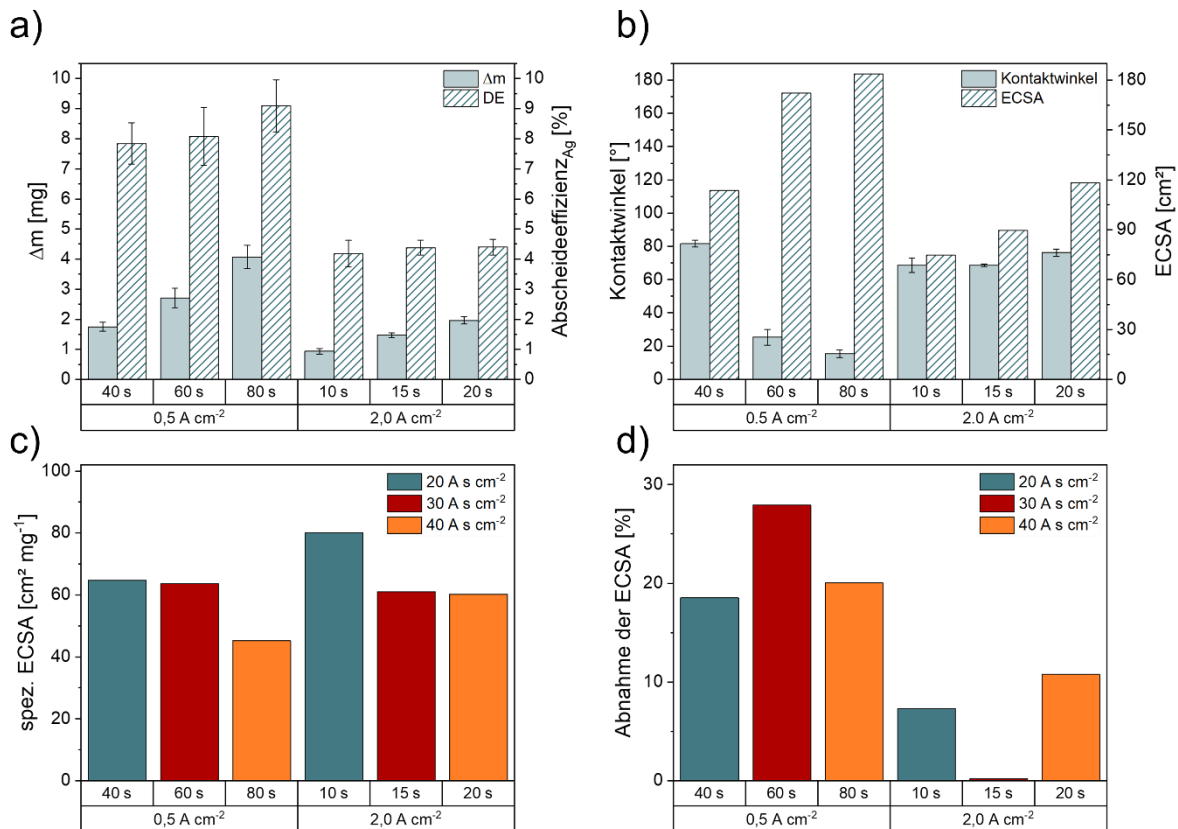


Abbildung 18: Einfluss der angewandten DHBT-Parameter auf die abgeschiedene Silbermasse, die Abscheidungs-effizienz, den Oberflächenkontaktwinkel und die resultierende elektrochemische Oberfläche. Massenzunahme und Ag-Abscheidungs-effizienz der DHBT-Methode (a), Kontaktwinkel und absolute Werte der ECSA aller getesteten Proben (b), die resultierende spezifische ECSA (c) und die Abnahme der ECSA nach 1 h CO<sub>2</sub>RR bei jedem getesteten Potenzial (d). Die Fehlerbalken entsprechen dem Durchschnitt von mindestens zwei Einzelmessungen an zwei verschiedenen Proben.

Der Einfluss der DHBT-Parameter auf die resultierenden Kontaktwinkel und die berechneten ECSA-Werte wird in Abbildung 18 b dargestellt. Die lcd-Schaumelektroden zeigen die

höchsten Kontaktwinkelwerte und damit die stärkste Hydrophobizität bei einer Abscheidungszeit von 40 s. Diese nimmt bei Abscheidungszeiten von 60 s und 80 s weiter ab. Bei den hcd-Elektroden ist eine langsam ansteigende Hydrophobizität mit zunehmender Abscheidungszeit zu beobachten. Obwohl die Bildung des Kontaktwinkels mit den Abscheideparametern der DHBT-Methode in Verbindung gebracht werden kann, um einen halbquantitativen Ansatz zur Charakterisierung der Schaumoberfläche der Modellelektroden zu erhaltenen, wird dieser nicht weiter für die Beurteilung für die CO<sub>2</sub>RR-Performance in einem Batch-Reaktor verwendet. Allerdings gewinnt dieser Parameter an Bedeutung, wenn der DHBT-Prozess für die Produktion von GDEs in größerem Maßstab skaliert wird, was ein Ziel dieser Arbeit darstellt und im folgenden Abschnitt näher erläutert wird.

Die berechnete elektrochemische Oberfläche (ECSA) nimmt mit zunehmender Abscheidungszeit für beide galvanostatischen Parameter zu (Abbildung 18 b). Dabei weisen die lcd-Schaumelektroden höhere Werte auf als die hcd-Schaumelektroden, die unter vergleichbaren elektrischen Ladungsdichten während der Synthese abgeschieden wurden. Eine kombinierte Betrachtung der abgeschiedenen Ag-Massen und der absoluten ECSA-Werte zeigt, dass hcd-Schäume vergleichbarer Ladungsdichten höhere spezifische ECSA-Werte als lcd-Schäume aufweisen. Bei mittleren Abscheidezeiten (60 s) zeigen hcd und lcd ähnliche spezifische ECSA-Werte (Abbildung 18 c). Die Analyse vor und nach CO<sub>2</sub>RR-Betrieb zeigt ein stabileres Verhalten von hcd-Schaum Schaumelektroden gegenüber lcd-Elektroden, da sie einen deutlich geringeren Leistungsabfall nach 1 h CO<sub>2</sub>RR-Betrieb aufweisen (Abbildung 18 d).

## 4.2 Elektrochemische Performance der Modellelektroden

### **CO<sub>2</sub>RR-Elektrolyse**

Um den Einfluss verschiedener Herstellungsparameter der Modellelektroden auf die CO<sub>2</sub>RR Performance zu bewerten, werden im ersten Schritt polierte Ag-Folie getestet, welche als Ausgangssubstrat für die DHBT verwendet werden. Die Teilstromdichten und die FE der entstandenen Produkte wurden daraufhin mit denen der Ag-Schaumelektroden verglichen, die mittels DHBT-Methode synthetisiert wurden. Nach einer Stunde wurden als Hauptprodukte CO, H<sub>2</sub> und HCOOH in detektierbaren Mengen mittels GC und HPLC nachgewiesen. Kuhl et al.<sup>111</sup> und Hatsukade et al.<sup>112</sup> zeigen, wie sich ein optimiertes Zelldesign positiv auf die CO<sub>2</sub>RR-Leistung der getesteten Elektroden auswirken kann. Die CO-Selektivität der unberührten Ag-Folie wurde durch einen ausgeklügelten Zellaufbau verbessert, bei dem die Limitierungen des CO<sub>2</sub>-Massentransports durch optimierten CO<sub>2</sub>-Fluss durch die Zelle und ein optimiertes Verhältnis von Elektrodenoberfläche zu Elektrolyt verringert werden konnten, was den Nachweis geringer Konzentrationen flüssiger Produkte nach der CO<sub>2</sub>RR ermöglichte. Es ist anzumerken, dass CO<sub>2</sub>RR-Experimente, die mit Ag-Folien in der hier verwendeten H-Zellen-Anordnung durchgeführt wurden, maximal bis -1,2 V vs. RHE realisiert werden konnten, da bei niedrigeren Potenzialen zwischen Folienelektrode und Gegenelektrode kein ausreichender

Stromfluss stattfinden konnte. Diese Überlastung des verwendeten Potentiostaten ist auf einen überhöhten Innenwiderstand durch starke Gasentwicklung (Gesamtmenge an H<sub>2</sub> + CO) sowie den großen Abstand zwischen WE und GE zurückzuführen. Abbildung 19 zeigt die Kurven der Teilstromdichte,  $i_x$  der polierten Ag-Folie nach einstündiger potentiostatischer Elektrolyse bei dem jeweiligen Potenzial und die entsprechenden FEs der entstandenen Produkte.

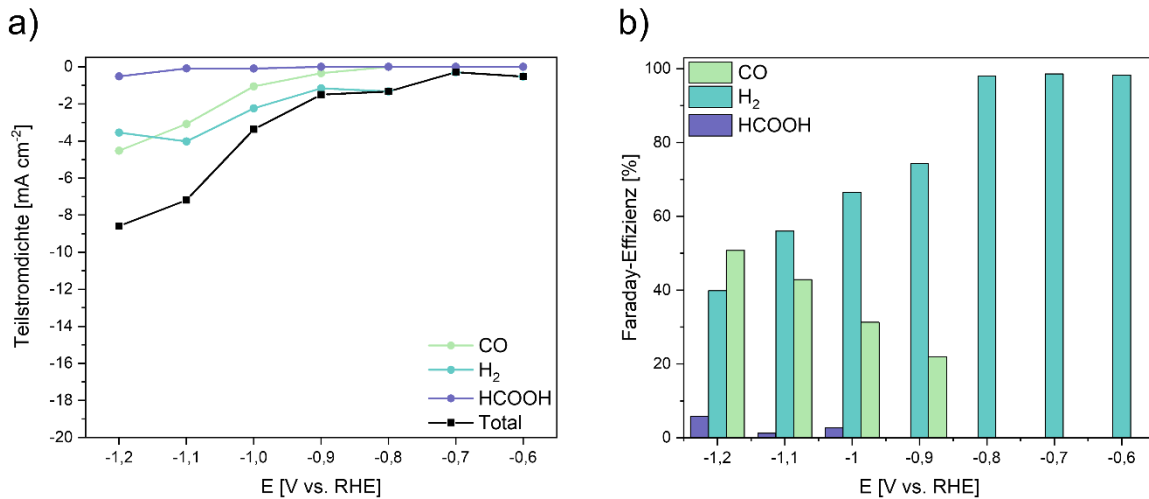


Abbildung 19: Elektrochemische Performance der polierten Ag-Folie nach 1 h Elektrolyse. (a) Teilstromdichten und (b) Faraday-Effizienz der entstandenen Produkte CO, H<sub>2</sub> und HCOOH.

Die Teilstromdichten der C<sub>1+</sub>-Produkte steigen mit zunehmend negativeren Potenzialen an, wobei erst ab einem Potenzial von -0,9 V vs. RHE Teilstromdichten  $i_{CO}$  bzw.  $i_{HCOOH}$  zu verzeichnen sind. Die  $i_{H_2}$  übersteigt die der C<sub>1+</sub>-Produkte bis zu einem Potenzial von -1,1 V vs. RHE, bevor die  $i_{CO}$  mit 4,5 mA cm<sup>-2</sup> ihren Maximalwert erreicht. Die maximal erreichte Gesamtstromdichte bei niedrigstem Potenzial liegt bei -8,6 mA cm<sup>-2</sup>. Die Auswertung der FEs zeigt, dass die HER bis zu einem Potenzial von -1,1 V vs. RHE die dominierende Reaktion darstellt und erst bei erhöhtem Potenzial von -1,2 V vs. RHE die CO<sub>2</sub>RR überwiegt. Die Entstehung von HCOOH kann ab einem Potenzial von -1,1 V vs. RHE beobachtet werden. Die Kurven der Teilstromdichten und der faraday'schen Wirkungsgrade sind mit der Literatur vergleichbar und zeigen gleiche Trends. Die FE<sub>CO</sub> steigt mit höheren negativen Potenzialen an und erreicht mit 50,7 % ihren Maximalwert, was über dem Wert liegt, der von Sun et al.<sup>113</sup> berichtet wurde.

Die Teilstromdichten der entstandenen CO<sub>2</sub>RR-Produkte ( $i_{CO}$ ,  $i_{H_2}$ ,  $i_{HCOOH}$ ) aller getesteten DHBT-Elektroden sowie die Gesamtstromdichten sind in Abbildung 20 gezeigt. Die  $i_{CO}$  aller getesteten Elektroden zeigen über alle getesteten Potenziale einen ähnlichen Anstieg bis -1,1 V vs. RHE, mit Ausnahme der lcd-Elektroden, die mit einer Ladungsmenge von 20 A s cm<sup>-2</sup> bzw. 40 A s cm<sup>-2</sup> hergestellt wurden. Bei niedrigeren Potenzialen stagniert der Anstieg bzw. die  $i_{CO}$  fällt ab. Gleichzeitig steigt die  $i_{H_2}$  ab Erreichen des Potentials von -1,2 V vs. RHE stark an. Hierbei zeigen lcd-Elektroden tendenziell höhere  $i_{H_2}$  als hcd-Elektroden. Der Verlauf der  $i_{HCOOH}$  aller Elektroden ist ähnlich und steigt mit zunehmend negativeren Potenzialen an, wobei hcd-Elektroden mit einer Ladungsdichte von 40 A s cm<sup>-2</sup>

die höchsten  $i_{\text{HCOOH,max}}$  von  $-2,3 \text{ mA cm}^{-2}$  verzeichnen. Bei der Betrachtung der Teilstromdichten für die Erzeugung von C<sub>1+</sub>-Produkten zeigen hcd Elektroden mit einer Ladungsmenge von  $40 \text{ A s cm}^{-2}$  die höchsten  $i_{\text{CO}}$ - als auch  $i_{\text{HCOOH}}$ -Werte. Bei der höchsten getesteten Überspannung erreichen sowohl lcd- als auch hcd-Elektroden, die mit einer abgeschiedenen Ladungsdichte von  $30 \text{ A s cm}^{-2}$  abgeschieden wurden, eine maximale Gesamtstromdichte von  $32,7$  bzw.  $32,9 \text{ mA cm}^{-2}$ , was mit den DHBT-synthetisierten Ag-Schäumen von Dutta et al.<sup>23</sup> übereinstimmt, die ähnliche Elektroabscheidungs- und CO<sub>2</sub>RR-Testbedingungen verwendeten.

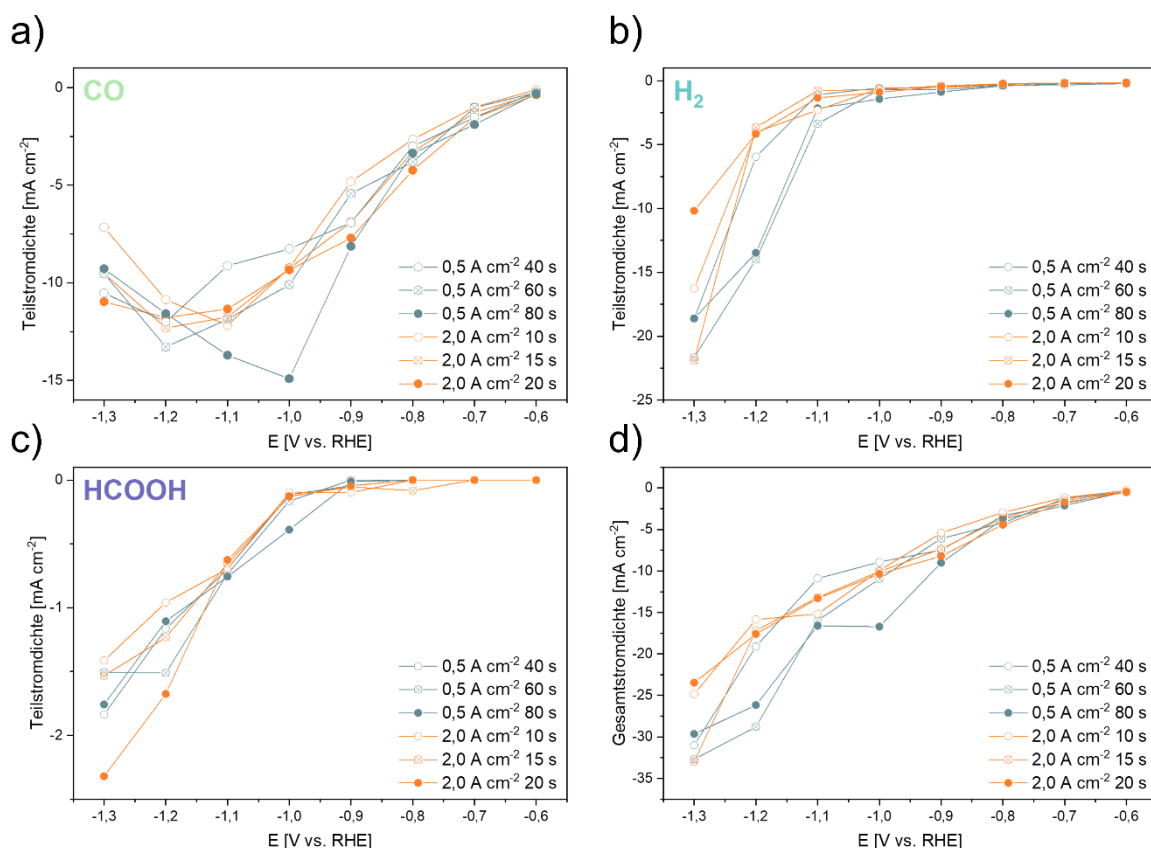


Abbildung 20: Teilstromdichten der entstandenen CO<sub>2</sub>RR-Produkte von (a) CO, (b) H<sub>2</sub>, (c) HCOOH sowie Gesamtstromdichten (d) der DHBT-Modellelektroden in der CO<sub>2</sub>RR.

Die FEs der hcd- und lcd-Schaum-Elektroden sind in Abbildung 21 dargestellt. Im Vergleich zu den Ag-Folien-Elektroden weisen die Schaumelektroden bereits bei dem niedrigsten Potenzial von  $-0,6 \text{ V vs. RHE}$  eine Umsetzung zu CO<sub>2</sub> auf, was das CO-Onsetpotenzial gegenüber den Ag-Folienelektroden um  $300 \text{ mV}$  senkt. Mit steigenden negativeren Potentialen stellt sich für jede der Modellelektroden ein nahezu konstantes Plateau in der FE<sub>CO</sub> von  $> 80 \%$  ein, welches für alle Elektroden in einem Potenzialfenster von  $400 \text{ mV}$  liegt. Obwohl die FE<sub>CO</sub> aller Elektroden innerhalb eines Potenzialfensters von  $500 \text{ mV}$  auf einem hohen Niveau ( $> 70 \%$ ) bleiben, stellt sich ein schneller Rückgang der FE<sub>CO</sub> bei negativeren Potentialen unterhalb von  $-1,1 \text{ V vs. RHE}$  ein. Hcd-Elektroden, welche mit einer Ladungsdichte von  $40 \text{ A s cm}^{-2}$  abgeschieden wurden, sind die einzigen Elektroden, die eine bevorzugte CO<sub>2</sub>RR bei jedem angelegten Potenzial aufweisen wobei die einsetzende HER

übertrifft wird. Schaumelektroden, die von Dutta et al.<sup>23</sup> mit noch höheren Stromdichten synthetisiert wurden, behalten hohe  $FE_{CO}$  bei erhöhten Potenzialen bis zu  $-1,3$  V vs. RHE. Bei einem Potenzial von  $-1,1$  V vs. RHE setzt bei jeder getesteten Modellelektrode die HCOOH-Produktion ein, wobei die  $FE_{HCOOH}$  mit zunehmend negativeren Potenzialen zunimmt. Die maximale  $FE_{HCOOH}$  aller getesteten Elektroden wird von der hcd-Modellelektrode mit einer Abscheidezeit von 20 s bei einem Potenzial von  $-1,3$  V vs. RHE erreicht und zeigt  $FE_{HCOOH,max} = 9,3$  %.

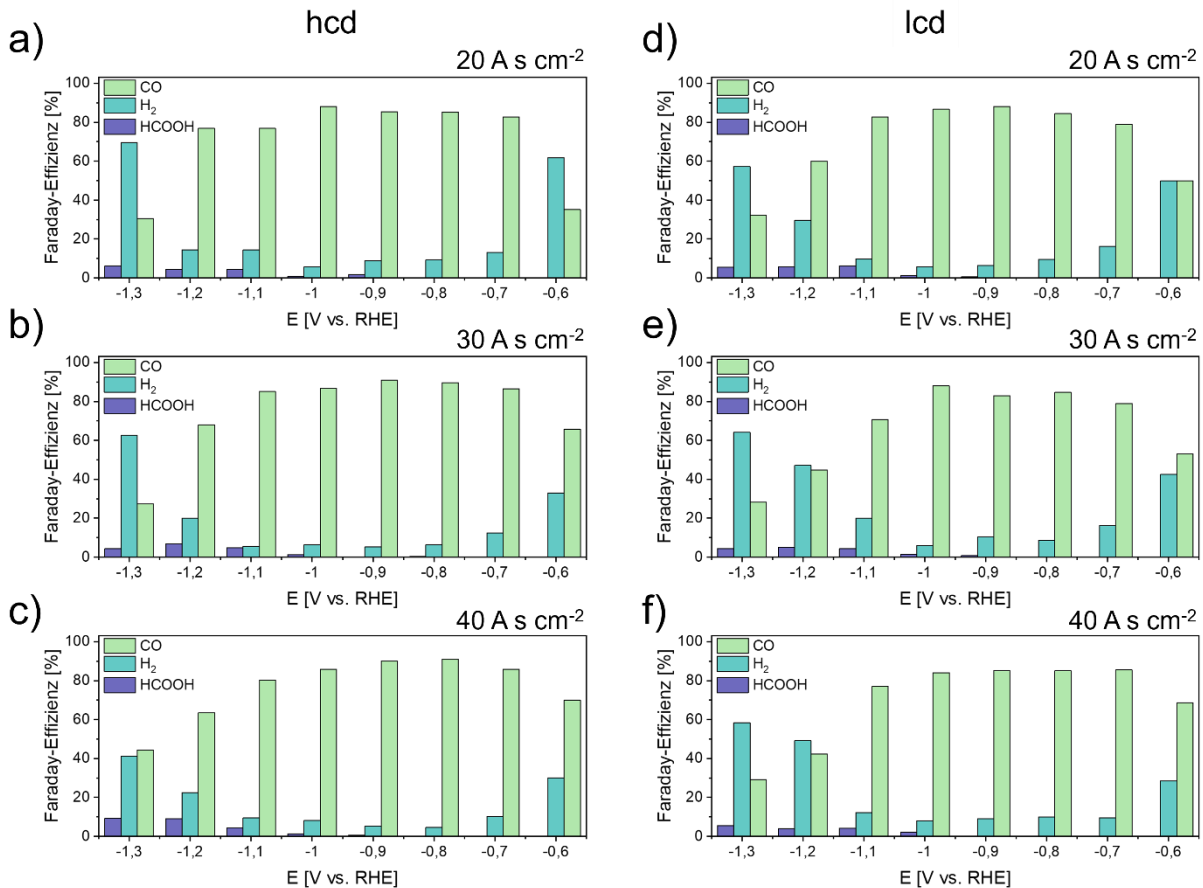


Abbildung 21: Faraday-Effizienzen der entstandenen Produkte nach potentiostatischer CO<sub>2</sub>RR in Abhängigkeit vom angelegten Potenzial für hcd-Modellelektroden mit abgedehnten Ladungsdichten von 20 (a), 30 (b) und 40 A s cm<sup>-2</sup> (c) und lcd-Modellelektroden mit abgedehnten Ladungsdichten von 20 (d), 30 (e) und 40 A s cm<sup>-2</sup> (f).

Die resultierenden Teilstromdichten der Modellelektroden, bezogen auf die ECSA sowie die Faraday-Effizienzen für die CO-Produktion in Abhängigkeit von der erzeugten Gesamtstromdichte sind in Abbildung 22 gezeigt. Mit Ausnahme der 40 A s cm<sup>-2</sup> lcd und der 20 A s cm<sup>-2</sup> hcd Elektrode, die ihr Maximum der  $i_{CO}$  bereits bei einem Potenzial von  $-1,0$  bzw.  $-1,1$  V vs. RHE erreichen, steigen die  $i_{CO}$  mit steigendem Potenzial an und fallen erst ab einem Potenzial von  $-1,3$  V vs. RHE. Die Werte der  $i_{CO}$  der lcd-Elektroden aller drei Ladungsdichten zeigen einen ähnlichen Verlauf als die der hcd-Elektroden. Bei den hcd-Elektroden zeigt sich nach Erreichen des Potenzials von  $-0,9$  V vs. RHE ein zunehmender Anstieg in der  $i_{CO}$  mit abnehmender Ladungsdichte, sodass die hcd-Modellelektrode mit



20 A s cm<sup>-2</sup> die höchste Teilstromdichte bei einem Potenzial von -1,1 V vs. RHE erreicht. Dieser Verlauf zeigt, dass bereits nach 10 s Abscheidezeit mit hohen Stromdichten eine Morphologie ausgebildet wurde, welche hohe Teilstromdichten für die CO-Produktion ermöglicht und spiegelt das Verhalten der spezifischen ECSA wieder. Die FE<sub>CO</sub> als Funktion der angelegten Gesamtstromdichte im potentiostatischen Betrieb zeigt, dass hcd Schaumelektroden CO effizienter produzieren bis zu Stromdichten von 10,36 mA cm<sup>-2</sup>. Obwohl FE<sub>CO</sub> für lcd-Schäume leicht über diesem Wert liegen, zeigen beide Schaumelektroden einen starken Rückgang von FE<sub>CO</sub>, wobei die CO<sub>2</sub>RR abnimmt (Abbildung 22 c, d).

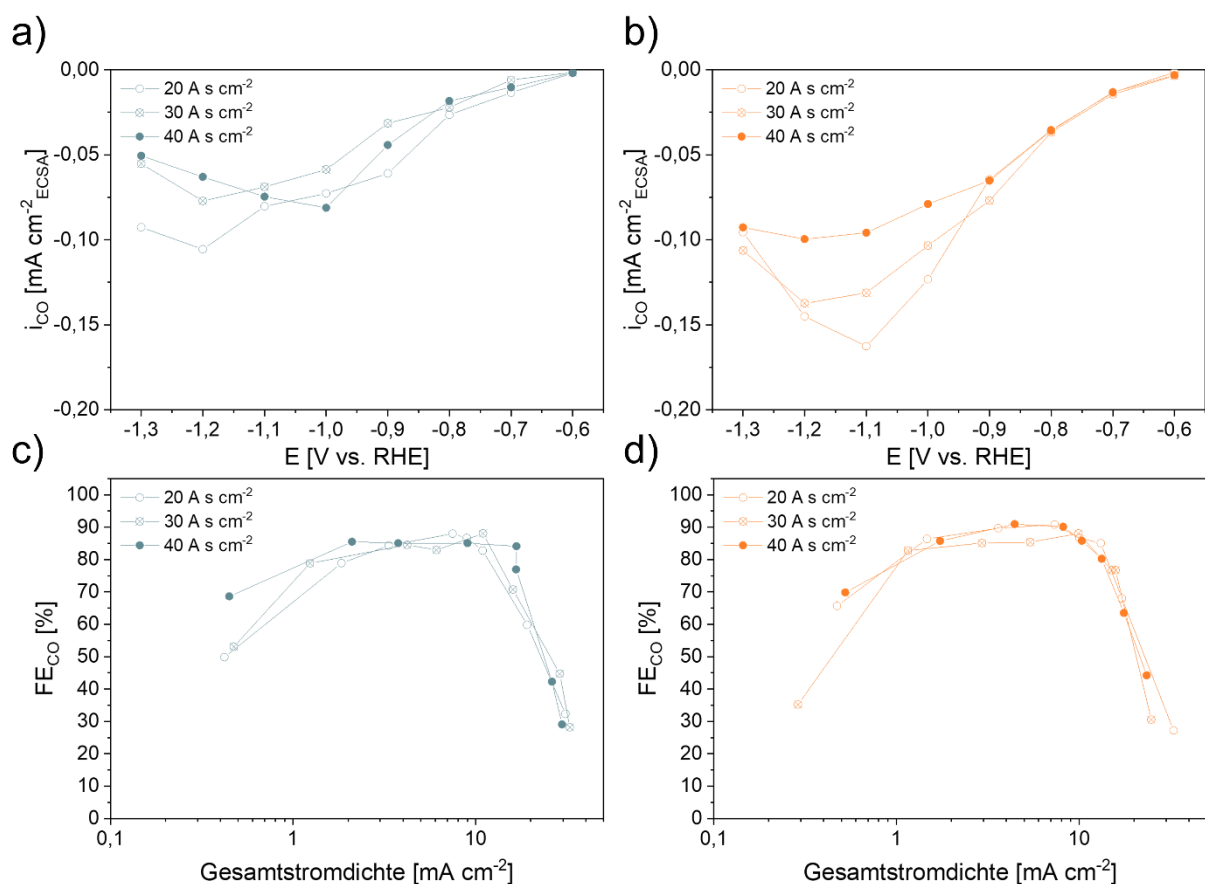


Abbildung 22: Teilstromdichten bezogen auf die ECSA in Abhängigkeit des angelegten Potenzials für lcd-Modellelektroden (a) und hcd-Modellelektroden (b), Faraday-Effizienz für die Bildung von CO in Abhängigkeit der geometrischen Gesamtstromdichte für lcd- (c) und hcd-Modellelektroden (d).

Da die berichteten Daten deutliche Unterschiede in der elektrochemischen CO<sub>2</sub>RR-Leistung und der Selektivität zwischen der ursprünglichen 2D-Ag-Folie und den elektrochemisch synthetisierten Schaumelektroden zeigen, aber auch zwischen den Schaumelektrodenstrukturen selbst, muss die Morphologie der getesteten Elektroden genauer untersucht und beschrieben werden, um zu einer angemessenen Struktur-Eigenschafts-Korrelation zu gelangen. Insgesamt zeigen die hcd-Schaumelektroden in Bezug auf die CO<sub>2</sub>RR bessere Werte.

## 4.3 Quantitative Strukturcharakterisierung

### **Kristallografische Strukturanalyse**

Bevor die morphologischen Eigenschaften der Strukturen untersucht werden, die im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen, ist die Analyse der Kristallstruktur der Elektroden erforderlich, um Unterschiede in der Kristallstruktur zwischen den untersuchten Proben auszuschließen. Zur Strukturidentifikation der kristallinen Katalysatormaterialien wurden Röntgendiffraktogramme aller Proben im Bereich  $10^\circ - 90^\circ 2\theta$  aufgenommen. Aus den gemessenen Röntgenintensitäten wurden Mikrodehnung und Korngröße der Ag-Kristallite nach der Williamson-Hall-Methode bzw. der Scherrer-Gleichung bestimmt (Abbildung 23). Die Diffraktogramme der vermessenen Proben zeigen jeweils die (111), (200), (220), (311) und (222)-Reflexe von Ag (ICDD: 04-001-2617) (Abbildung 23 a). Bei einem Winkel von  $43,3^\circ 2\theta$  wurde bei allen Proben ein Röntgenreflex mit unterschiedlichen normierten Intensitäten detektiert und als (110)-Reflex des Austenits (ICDD: 04-002-3692) der Stahlscheibe des Probenhalters identifiziert. Vergleiche mit der Literatur zeigen, dass Ag vorzugsweise in der (111)- und (200)-Orientierung kristallisiert, da diese Orientierungen die niedrigsten Oberflächenenergien aufweisen. Werden Oberflächen- und Dehnungsenergieminimierung kombiniert betrachtet, stellt die (311)-Orientierung eine noch bevorzugtere Orientierung dar<sup>114,115</sup>. Die Analyse der XRD-Diffraktogramme der Ag-Schäume zeigt eine bevorzugte Abscheidung in (111)-Orientierung für die DHBT-Synthese. Der Anteil der (111)-Reflexe an der Summe aller Reflexe steigt für die unbehandelte Ag-Schicht deutlich von 19,5 % auf 29,4 % gegenüber den Ag-Schäumen, die mit einer Ladungsdichte von  $40 \text{ A s cm}^{-2}$  abgeschiedenen wurden, was einer Zunahme von 51 % entspricht (Abbildung 23 b).

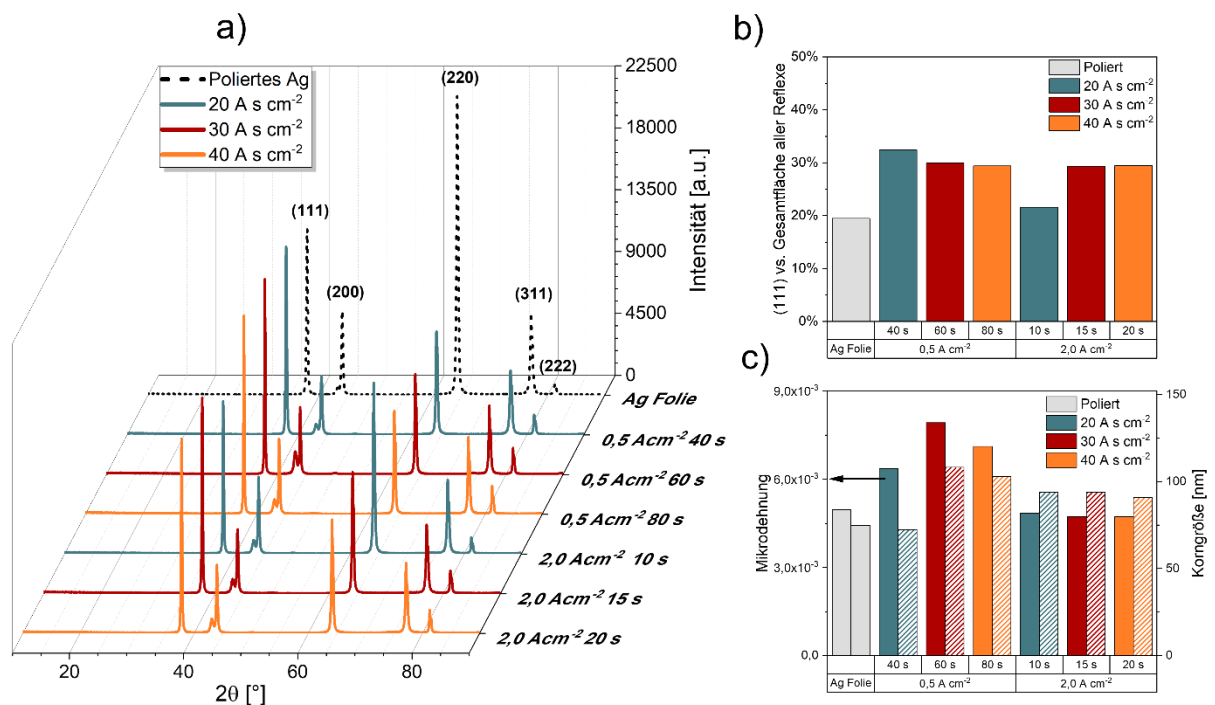


Abbildung 23: Röntgendiffraktogramme der Reflexintensitäten aller getesteten Proben im Vergleich zur mechanisch polierten, unbehandelten Ag-Folie. (a) Normalisierte Intensitäten der Reflexe im Vergleich zum (111)-Reflex (b) sowie Mikrodehnung und Ag-Korngröße der Ag-Kristallite, berechnet nach der Williamson-Hall-Methode bzw. der Scherrer-Gleichung (c).

Die Mikrodehnung der abgeschiedenen Schäume wurde mit der Williamson-Hall-Methode untersucht. Die Ag-Substratfolie weist eine Mikrodehnung von ca.  $5 \times 10^{-3}$  auf, was einerseits einen herstellungsbedingten Effekt darstellt und andererseits durch die mechanische Bearbeitung während des Schleif- und Polierschritts hervorgerufen wurde. Die Mikrodehnung steigt bei lcd-Schäumen an und erreicht bei einer Abscheidungszeit von 60 s den maximalen Wert im Vergleich aller untersuchten Ag-Strukturen ( $8 \times 10^{-3}$ ). Im Vergleich der hcd-Schäume zeigt die Mikrodehnung einen abnehmenden Trend (Abbildung 23 c).

Unter der Annahme, dass größere Körner statistisch eine höhere Anzahl an Defekten beinhalten können, was zu erhöhten Mikrodehnungen führt, sind bei Stromdichten von  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$  größere Korngrößen zu erwarten. Obwohl dieser Zusammenhang bei den  $20 \text{ A s cm}^{-2}$  nicht hergestellt werden kann, zeigen die aus dem (111)-Reflex berechneten Korngrößen, dass die Korngrößen der lcd-Schäume bei 60 s (108 nm) und 80 s (103 nm) etwas größer sind als die der hcd-Schäume bei 15 s (94 nm) und 20 s (91 nm) (Abbildung 23 c). Alle unter DHBT-Bedingungen abgeschiedenen Ag-Strukturen zeigen Nanostrukturen, welche denen von Ag-Dünnschichten ähneln. Somit kann geschlossen werden, dass die hohen Überspannungen während der Abscheidung keine erhöhte Mikrodehnung in die Schaumstrukturen einbringen. Die Röntgendiffraktogramme und die daraus abgeleiteten Kristallitgrößen korrelieren mit den Parametern, die bei der Abscheidung der Ag-Strukturen verwendet wurden, aber insgesamt bestätigen sie hauptsächlich ähnliche Kristallstrukturen und Wachstumsverhalten zwischen den verschiedenen Schaumstrukturen.

## 2D-Morphologiestudie

Um eine quantitativere Betrachtung für die Oberfläche von porösen Schaumstoffen anzustellen, wird routinemäßig die BET-Methode angewandt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt. Lcd- und hcd-Schäume weisen bei niedrigen Depositionszeiten die größte spezifische Oberfläche auf. Mit zunehmender Depositionszeit ist bei lcd- und hcd-Schäumen eine abnehmende spezifische Oberfläche zu beobachten, obwohl hcd-Schäume nach 20 s Depositionszeit einen leichten Anstieg der spezifischen Oberfläche verzeichnen. Die Werte für die spezifischen Oberflächen sind sehr niedrig, weshalb die Interpretation der Unterschiede der bei hohen Stromdichten synthetisierten Elektroden die tatsächlichen Werte möglicherweise überschätzt. Die geringe spezifische Oberfläche ist nicht auf die geringe Porosität der Schäume zurückzuführen, sondern auf die hohe Dichte von  $10,5 \text{ g cm}^{-3}$  von  $\text{Ag}^{116}$ .

Tabelle 4: Spezifische Oberflächen der porösen Schaumelektroden, berechnet nach der BET-Methode.

Parameter	Probe					
	0,5			2,0		
$i \text{ [A cm}^{-2}\text{]}$						
$t \text{ [s]}$	40	60	80	10	15	20
$\sigma \text{ [A s cm}^{-2}\text{]}$	20	30	40	20	30	40
$\text{BET}_{\text{Schaum}} \text{ [m}^2 \text{ g}^{-1}\text{]}$	3,4	1,8	1,3	0,4	0,2	0,3

Der abnehmende Trend der spezifischen Oberflächen von lcd- und hcd-Schaumproben, lässt sich dadurch erklären, dass bei der DHBT-Synthese der Modellelektroden nur sehr geringe Massen an Ag abgeschieden wurden ( $1 - 4 \text{ mg}_{\text{Ag}}$ ). Dies führt zu sehr kleinen absoluten Oberflächen ( $0,003 - 0,005 \text{ m}^2$ ), die mindestens eine Größenordnung unter den durch Krypton-Physisorption ermittelbaren Oberflächen liegen<sup>117,118</sup>. Daher wird auf andere Methoden zurückgegriffen, um aussagekräftige Schlussfolgerungen treffen zu können.

REM- und FIB-REM-Aufnahmen der porösen Modellelektroden zeigen, dass die Morphologie aus zwei porösen Regionen besteht, poröse Makrokrater, die sich um agglomerierte Wasserstoffblasen-Template bilden, und nanoporöse Wände, die die beobachteten Makrokrater verbinden. Um eine Struktur-Eigenschaftskorrelation der erzeugten Strukturen hinsichtlich ihrer katalytischen Fähigkeit  $\text{CO}_2$  elektrochemisch zu reduzieren, herstellen zu können, müssen die porösen Regionen quantifizierbar analysiert werden. Zur Quantifizierung der Porengrößenverteilung der oberflächlichen Makrokrater werden für jede Modellelektrode 16 REM-Mosaikbilder zusammengefügt, so dass sich eine analysierte Gesamtfläche von ca.  $15 \text{ mm}^2$  ergibt. Die Konturen der Oberflächenporenkrater werden hierfür manuell nachgezeichnet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Porengrößen der Oberflächenmakrokrater der bei hohen Stromdichten synthetisierten Schaumelektroden im Vergleich zu den bei niedrigen Stromdichten galvanisch abgeschiedenen Schäumen etwa 50 % kleiner sind

(Abbildung 24). Das Maximum der relativen Häufigkeit der Porenverteilung verschiebt sich bei hcd-Schäumen von  $653 \mu\text{m}^2$  auf  $947 \mu\text{m}^2$ , wenn die Abscheidungszeiten von 10 s auf 15 s erhöht werden, und erhöht sich auf  $1447 \mu\text{m}^2$ , wenn Abscheidungszeiten von 20 s angewendet werden. Das Maximum der relativen Häufigkeit der lcd-Schäume verbreitert sich sofort und verschiebt sich von  $3693 \mu\text{m}^2$  auf  $5547 \mu\text{m}^2$  nach Depositionszeiten von 60 s und bleibt nahezu konstant mit einem leichten Rückgang auf  $4470 \mu\text{m}^2$  nach 80 s (Abbildung 24 b).

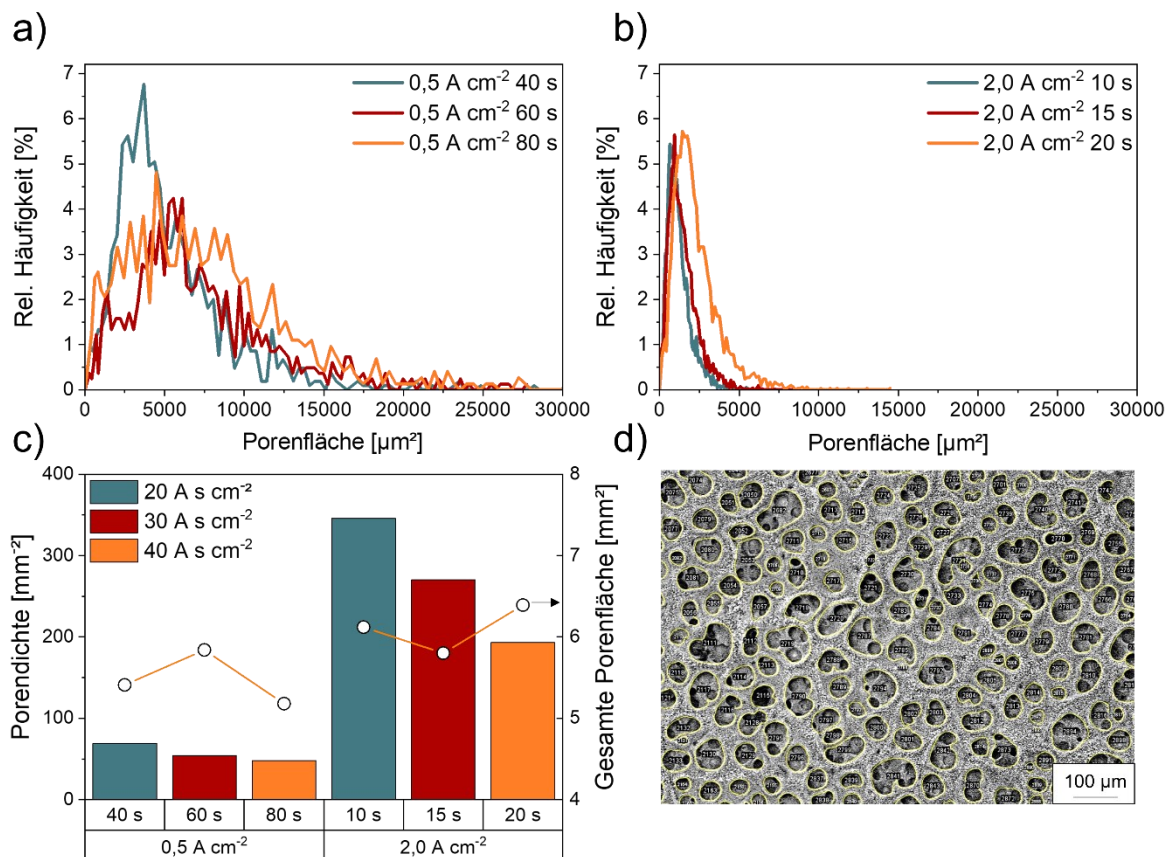


Abbildung 24: Einfluss der DHBT-Parameter auf die Porengrößenverteilung, Porendichte und die Größe der erzeugten Oberflächenporen. (a) Porengrößenverteilung der getesteten Proben mit  $2,0 \text{ A cm}^{-2}$  und (b) mit  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$  bei steigenden Abscheidungszeiten, (c) Porendichte und Gesamtporenfläche aller getesteten Proben, (d) eines von 16 exemplarischen, zu einem Mosaik zusammengesetzten REM-Bildern, die zur Analyse aufgenommen wurden.

Da sich die Porenverteilungen bei beiden Parametern mit zunehmender Depositionszeit verbreitern, unterstreicht dieses Ergebnis, dass Wasserstoffblasen, die als negative Template zur Bildung der porösen Krater verwendet werden, mit zunehmender Zeit agglomerieren, bevor sie freigesetzt werden und sich von der Oberfläche lösen. Dieses Ergebnis wird durch die abnehmende Porendichte bei zunehmender Depositionszeit unterstützt (Abbildung 24 c). Ag-Schäume, die mit denselben Ladungsdichten hergestellt werden, weisen eine höhere Porendichte auf, wenn höhere Abscheidestromdichten angelegt werden. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den korrelierenden Porenflächen, so lassen sich deutliche Unterschiede im Wachstumsverhalten ableiten. Da lcd-Schäume bei Depositionszeiten zwischen 40 s und 60 s eine abnehmende Porendichte und eine zunehmende Gesamtporenfläche aufweisen, wird

eine oberflächliche Porenkoaleszenz vermutet. Zwischen 60 s und 80 s ist die parallele Abnahme der Porendichte und der Gesamtporenfläche eine Folge des wachsenden Anteils miteinander verbundener nanoporöser Schaumwände. Die Analyse der bei hohen Stromdichten abgeschiedenen Proben zeigt das entgegengesetzte Verhalten (Abbildung 24 c).

### 3D-Morphologiestudie

Die mittels REM-Auswertung generierten Oberflächeninformationen sollen mit Informationen über die Porentiefe vervollständigt werden, weshalb die 2D-Information durch eine zusätzliche vertikale Analyse mittels LSCM ergänzt wird. Abbildung 25 zeigt die Ergebnisse der LSCM-Messungen an lcd-Modellelektroden, die für 40 s, 60 s und 80 s abgeschieden wurden, und an hcd-Modellelektroden, die für 10 s, 15 s und 20 s abgeschieden wurden.

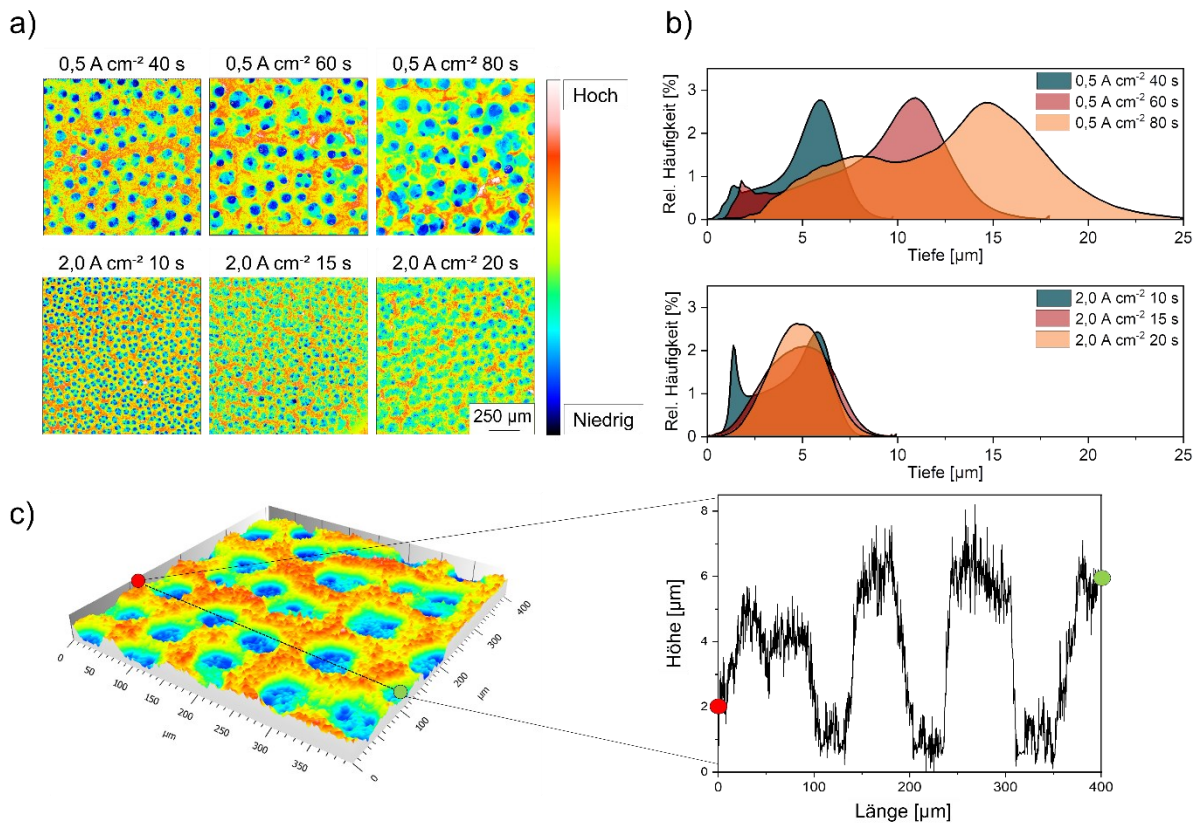


Abbildung 25: Laserkonfokale Rastermikroskopie (LSCM) Bilder aller getesteten Proben und die daraus resultierende Porentiefenverteilung. (a) Farbige 2D-LSCM-Aufnahmen von Schaumstoffelektroden mit niedriger Stromdichte und hoher Stromdichte mit hohen (rot bis weiß) und niedrigen (blau bis schwarz) Porentiefen, (b) Verteilung der Porentiefen im Verhältnis zu den angelegten Ladungsdichten aller getesteten Proben. (c) 3D-Rekonstruktion einer Schaumelektrode und der profilometrischen Informationen, die durch einen horizontalen Linienscan entlang der x-Achse gewonnen wurden.

Bei niedrigen Abscheidestromdichten werden Porentiefen zwischen 10 µm und 25 µm erreicht, während der Tiefenbereich von Schaumelektroden, die mit hohen Stromdichten abgeschieden wurden zwischen 8 µm und 10 µm liegt. Die Schaumabscheidung bei niedrigen Stromdichten, die bei 60 s und 80 s stattfindet, erhöht die Dicke der lcd-Schäume und die Porentiefe

entsprechend. Die Porentiefenverteilung der lcd-Schäume bleibt bimodal, unabhängig von der Abscheidungszeit. Bei Schaumelektroden, die bei hohen Stromdichten abgeschieden werden, ist dies nicht der Fall. Die bimodale Verteilung geht nach 15 s bzw. 20 s in eine monomodale Verteilung über. Vergleicht man die Ladungsdichten, so zeigen sich bei einer Aufbringung von  $20 \text{ A s cm}^{-2}$  und einer Abscheidedauer von 10 s häufiger flache Poren ( $d \sim 1,5 \mu\text{m}$ ) und weniger tiefe Poren als bei Abscheidungszeiten von 40 s. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte ein anderer Schaumwachstumsmechanismus auf der Makroebene sein. Während lcd-Schäume vorwiegend in vertikaler Richtung zum Substrat wachsen und ihre Porenverteilung bimodular bleibt, neigen hcd-Schäume dazu, flache Makroporen zu schließen, indem sie Teile von nanoporösen Schaumwänden bilden, wenn die Abscheidezeit verlängert wird. Darüber hinaus wachsen tiefe Poren zusammen, wie auf den REM-Bildern zu sehen ist, und bilden eine flachere, aber monomodale Verteilung.

Abbildung 25 c zeigt eine partielle 3D-Rekonstruktion ( $400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ ) einer Ag-Schaumelektrode und einen horizontalen Linienscan entlang der gemessenen x-Achse. Wie die profilometrischen Informationen des Linienscans zeigen, war es möglich, die gesamten 3D-Koordinaten der Schaumelektroden zu ermitteln. Mit den Gleichungen (18) und (19) wurde das Volumen eines Ag-Quaders und das Volumen des makroporösen Ag-Schaums, welches das Volumen unter der Kurve darstellt, berechnet. Das Verhältnis dieser Werte wurde durch Gleichung (20) angegeben und stellt die berechnete Makroporosität der getesteten Proben dar (Tabelle 5). Die berechnete Porosität der lcd-Schaumelektroden zeigt die höchsten Werte bei 40 s Abscheidungszeit. Mit zunehmender Abscheidungszeit von 60 s und 80 s nimmt die berechnete Porosität ab und erreichte die minimale Makroporosität von 49,4 % für lcd-Schäume. Die bei höheren Stromdichten abgeschiedenen Schaumelektroden zeigen den entgegengesetzten Trend, obwohl die berechnete Porosität nach 15 s und 20 s sehr ähnlich ist (Tabelle 5).

Tabelle 5: Berechnete Porosität der Schaumstoff-Elektroden durch Laser konfokale Rastermikroskopie-daten aller Schaumelektroden.

Parameter	Probe					
	0,5			2,0		
$i \text{ [A cm}^{-2}\text{]}$						
$t \text{ [s]}$	40	60	80	10	15	20
$\sigma \text{ [A s cm}^{-2}\text{]}$	20	30	40	20	30	40
$V_{\text{total}} \text{ [mm}^3\text{]}$	0,011	0,019	0,031	0,010	0,012	0,011
$V_{\text{Ag}} \text{ [mm}^3\text{]}$	0,006	0,010	0,015	0,005	0,006	0,006
$\Phi \text{ [%]}$	56,3	52,3	49,4	48,6	52,0	51,5

Während die Kombination von REM- und LSCM-Techniken einen Einblick in die Makroporosität der Schaumelektroden ermöglichte, müssen die nanoporösen Schaumwände ebenfalls quantitativ beschrieben werden. Daher wurden alle Proben mittels FIB-Tomografie analysiert.

### Morphologie der nano-porösen Wände

Um detaillierte Informationen über die Nanostruktur der Ag-Schäume zu erhalten, wurden die Proben durch FIB-Schneiden und Tomografien vermessen. Abbildung 26 a zeigt den Querschnitt einer nano-porösen Schaumwand, mit der Ag-Substratfolie im unteren Teil und den abgeschiedenen Ag-Partikeln oben. Anfängliche Versuche, die Schäume (mittels FIB-Tomografie) zu vermessen, schlugen fehl, da die Partikel von der Schnittfläche flogen oder sich wegbogen. Daher wurden die Ag-Schäume in Harz eingebettet, um ihre Stabilität während des Schneidprozesses zu verbessern (Abbildung 26 b).

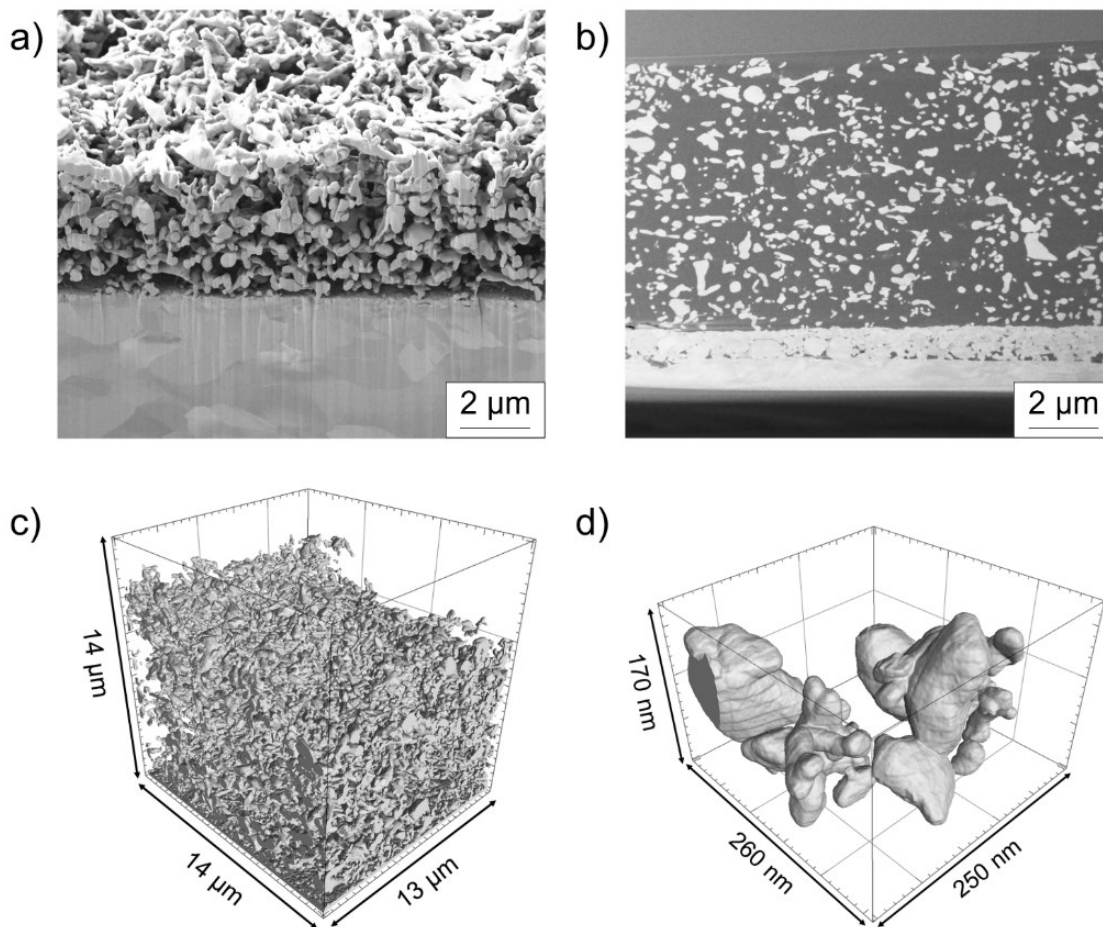


Abbildung 26: Mikrostruktur von nano-porösen Schaumwänden. (a) FIB-REM, Ag-Schaum, abgeschieden mit  $0,25 \text{ A cm}^{-2}$  für 40 s, nicht in Harz eingebettet, (b) FIB-REM, Ag-Schaum, abgelagert mit  $0,25 \text{ A cm}^{-2}$  für 40 s, eingebettet in Harz, (c) 3D-Rekonstruktion eines Schaums, abgelagert mit  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$  für 80 s, (d) Vergrößerung von (c), einzelne Partikel des Schaums.

Die FIB-Tomografien wurden rekonstruiert und segmentiert und anschließend zur Quantifizierung der Morphologie und Verteilung der Ag-Partikel sowie der Porengrößenverteilung innerhalb der nanoporösen Schaumwände verwendet (Abbildung 27). Abbildung 27 a und b zeigen den Flächenanteil der Ag-Partikel im untersuchten Volumen in Abhängigkeit von ihrem Abstand zur Oberfläche des Ag-Foliensubstrats. Bei den Icd-Schaumelektroden ist eine leichte Tendenz zu höheren Partikelflächenanteilen in der Nähe des Substrats erkennbar. Mit zunehmender Schaumdicke schwankt der Partikelflächenanteil



zwischen 15 % und 20 %. An der Schaumoberfläche nimmt der Partikelflächenanteil schnell ab. Nur die hcd-Schäume mit einer Abscheidungszeit von 20 s neigen zu höheren Flächenanteilen in Substratnähe. Ansonsten schwankt der Partikelflächenanteil über die Schaumdicke für alle drei Abscheidungszeiten zwischen 17 % und 22 %. Die Schaumdicke nimmt mit zunehmender Abscheidungszeit zu. Vergleicht man die lcd-Schäume mit den hcd-Schaumelektroden, so werden für die bei  $2,0 \text{ A cm}^{-2}$  abgeschiedenen Schäume etwas höhere Partikelflächenanteile beobachtet. Abbildung 27 c und d zeigen die Anzahl der Partikel im Volumen in Abhängigkeit von ihrem Abstand zur Oberfläche des Foliensubstrats. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde eine normierte geometrische Grundfläche für die untersuchten Schäume analysiert. Für jeden Schaum wurde eine Fläche von  $14 \times 10 \text{ }\mu\text{m}^2$  verwendet, wobei die dritte Dimension des analysierten Volumens, die Schaumdicke, nicht normiert wurde, da sie durch den Abscheidungsprozess selbst bedingt ist. Alle Schäume, die mit  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$  hergestellt wurden (Abbildung 27 c), zeigen eine deutlich höhere Partikeldichte während des ersten Mikrometers in Substratnähe. Über die Schaumdicke hinweg bleibt die Anzahl der Partikel bei allen Schäumen ungefähr gleich, bis zu den letzten ca.  $2 \text{ }\mu\text{m}$  nahe der Schaumoberfläche, wo die Anzahl der Partikel stark abnimmt. Die Ergebnisse zeigen auch weniger Partikel für den Schaum, der mit einer Depositionszeit von 40 s hergestellt wurde, als für die Schäume mit Depositionszeiten von 60 s und 80 s.

Hcd-Schäume zeigen die gleichen Eigenschaften (Abbildung 27 d): Innerhalb des ersten Mikrometers in der Nähe des Substrats ist über die gesamte Schaumdicke eine höhere Partikelzahl zu erkennen, die bis zu den letzten  $2 \text{ }\mu\text{m}$  in der Nähe der Schaumoberfläche gleich bleibt, wo die Partikelzahl schnell abnimmt. Vergleicht man Schäume, die mit gleichen Ladungsdichten abgeschieden wurden, so zeigen lcd-Schäume eine höhere Partikelbeladung als hcd-Schäume, was das Ergebnis der gravimetrischen Analyse widerspiegelt. Betrachtet man die Partikelbeladung bei gleichem Abstand zum Substrat, so zeigt sich, dass beide Abscheideströme mit zunehmender Abscheidedauer eine höhere Partikelbeladung aufweisen. Außerdem weisen hcd-Schäume im Vergleich zu lcd-Schäumen eine höhere Partikelbeladung auf. Es ist anzumerken, dass die Gesamtpartikelmenge der mit  $40 \text{ A s cm}^{-2}$  abgeschiedenen Schaumproben bei lcd- ( $323.130$ ) und hcd-Schäumen ( $320.696$ ) nahezu die gleichen Werte zeigt. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Ag-Schäume nicht nur in ihrer Dicke zunehmen, sondern dass die Partikeldichte der nanoporösen Schaumwände mit zunehmender Ablagerungszeit wächst. Folglich kann durch die Abscheidung mit hoher Stromdichte eine kompaktere Nanoschaumwandstruktur erzielt werden.

Zur Analyse des Partikelvolumens der verschiedenen Schäume wurde eine dreidimensionale Abstandstransformation, gefolgt von einer Wasserscheidentransformation, angewandt, um überlappende Partikel zu trennen. Anschließend wurde das Partikelvolumen gemessen und die gleichen Kugelradien berechnet. Abbildung 27 e und f zeigen Histogramme der gleichmäßigen Kugelradienverteilung. Um die Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Schäumen zu gewährleisten, wurde die Berechnung für Volumen mit einer einheitlichen Grundfläche von  $14 \times 10 \text{ }\mu\text{m}^2$  durchgeführt. Die dritte Volumendimension wird durch die

individuelle Schaumdicke bestimmt. Die Histogramme für die Ergebnisse der lcd-Schäume zeigen jeweils ein Maximum bei gleichen Kugelradien zwischen 0,11  $\mu\text{m}$  und 0,13  $\mu\text{m}$ , unabhängig von der Depositionszeit. Allerdings ist die Höhe des Maximums bei dem 40 s lang abgeschiedenen Schaum kleiner als bei den anderen Schäumen, was auf die geringere Schaumdicke zurückzuführen ist, sodass sich eine geringere Anzahl von Partikeln im analysierten Volumen befindet. Obwohl die lcd-Schäume im Vergleich zu den hcd-Schäumen den gleichen Trend aufweisen, liegen die Höhen der beiden Maxima der Schäume, die für 60 s und 80 s abgeschieden wurden, sehr nahe beieinander. Wahrscheinlich ist die gleiche Höhe der Maxima auf eine heterogenere Morphologie im Vergleich zu den hcd-Schäumen zurückzuführen. Für Schäume, die bei 2,0 A  $\text{cm}^{-2}$  abgeschieden wurden, zeigen die Histogramme unabhängig von der Abscheidungszeit Maxima für die gleichen Kugelradien zwischen 0,12  $\mu\text{m}$  und 0,14  $\mu\text{m}$ . Die Höhe der Maxima nimmt mit abnehmender Depositionszeit ab, was auf die abnehmende Partikelanzahl im untersuchten Volumen zurückzuführen ist, die wiederum auf die abnehmende Schaumdicke zurückzuführen ist. Vergleicht man die bei 0,5 A  $\text{cm}^{-2}$  und 2,0 A  $\text{cm}^{-2}$  hergestellten Schäume, so ist der gleiche Kugelradius der hcd-Schäume etwas höher.

Die Porengrößenverteilung wurde für die bei 0,5 A  $\text{cm}^{-2}$  für 80 s und 2,0 A  $\text{cm}^{-2}$  für 20 s hergestellten Schäume analysiert. Diese Bedingungen mit der längsten Depositionszeit für jede Serie wurden aufgrund ihrer hohen Schaumdicke und damit eines möglicherweise hohen Analysevolumens gewählt. Die Poren wurden durch Berechnung einer dreidimensionalen Abstandstransformation und anschließender Wasserscheidentransformation getrennt. Um die Vergleichbarkeit zwischen beiden Schäumen zu gewährleisten, wurden die Porengrößenmessung und die Berechnung der gleichen Kugelradien für Volumina mit einer einheitlichen Grundfläche von  $14 \times 10 \mu\text{m}^2$  durchgeführt (Abbildung 27 g). Der bei 0,5 A  $\text{cm}^{-2}$  abgeschiedene Schaum zeigt eine breite Porengrößenverteilung mit einem Maximum zwischen 0,22  $\mu\text{m}$  und 0,37  $\mu\text{m}$ . Der mit 2,0 A  $\text{cm}^{-2}$  hergestellte Schaum weist eine kleinere Porengrößenverteilung mit einem Maximum zwischen 0,28  $\mu\text{m}$  und 0,35  $\mu\text{m}$  auf. Somit lässt sich schlussfolgern, dass hcd-Schäume homogenere und dichtere Strukturen aufweisen als lcd-Schäume.

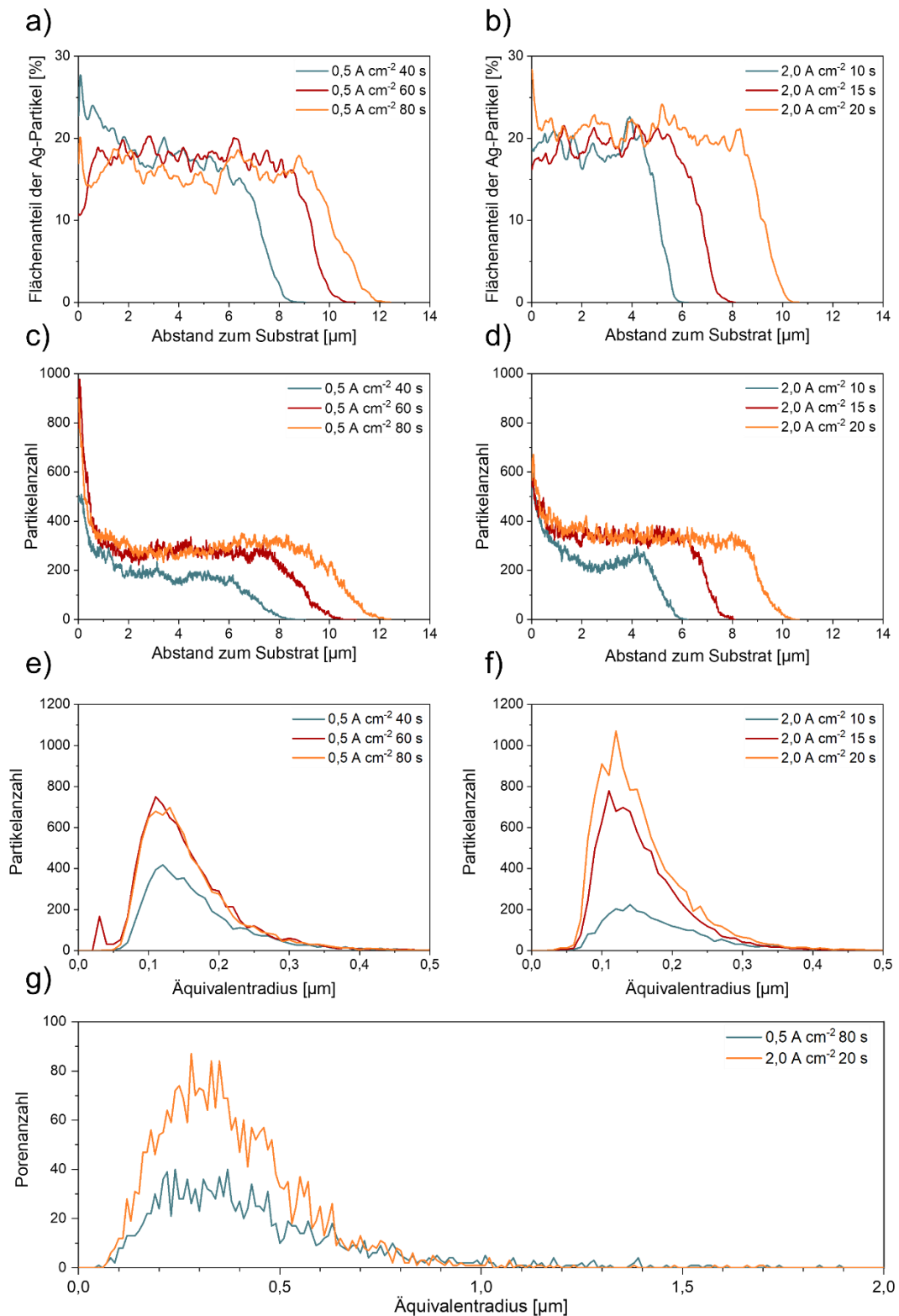


Abbildung 27: Ergebnisse der FIB-REM-Tomografien der nano-porösen Schaumstoffwände. (a) und (b) Flächenanteil der Ag-Partikel, die mit  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$  und  $2,0 \text{ A cm}^{-2}$  abgeschieden wurden in Abhängigkeit zum Abstand der Ag-Folie, (c) und (d) Partikelanzahl in Abhängigkeit zum Substratabstand der  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$  und  $2,0 \text{ A cm}^{-2}$  abgeschiedenen Schäume, (e) und (f) Äquivalentradius der mit  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$  und  $2,0 \text{ A cm}^{-2}$  abgeschiedenen Schaumpartikel und (g) Äquivalentradius der Poren der Schäume, die mit  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$  und  $2,0 \text{ A cm}^{-2}$  und einer Ladungsdichte von  $40 \text{ A s cm}^{-2}$  abgeschieden wurden.

#### 4.4 Struktur-Eigenschafts-Korrelation der Ag-Modellelektrode in der CO<sub>2</sub>RR

In diesem Kapitel wurde die komplexe Struktur von DHBT-synthetisierten Schäumen auf verschiedenen Längenskalen bewertet und damit eine semi-quantitative Charakterisierung ermöglicht. Die Kombination aus physikalisch-chemischen und elektrochemischen Methoden führte zur einer präziseren Strukturbeschreibung der 3D-Ag-Modellelektroden auf Makro- und Nanoskala. Eine effiziente Auswahl von Methoden wurde aufgezeigt, um die Morphologie dieser hierarchisch porösen Elektroden qualitativ und quantitativ zu analysieren, und gezeigt, dass die einzelnen Methoden nicht ausreichen, um ein vollständiges Bild zu erhalten. Durch die Kombination von elektrochemischen und mikroskopischen Methoden war es möglich, ein systematisches Screening der nanoskaligen Katalysatoren durchzuführen.

Zunächst wurde die komplexe 3D-Struktur der katalytisch aktiven Ag-Schäume für CO<sub>2</sub>RR durch FIB-REM-Analyse aufgeklärt, die ein zweiskaliges poröses Volumen erkennen ließ, das qualitativ in Makrokrater und ihre verbindenden nanoporösen Wände unterteilt werden kann. Die Analyse der Kristallstruktur zeigte, dass die beobachteten Leistungsunterschiede höchstwahrscheinlich nicht auf unterschiedliche kristalline Merkmale oder bevorzugte Orientierungs- und Dehnungseffekte zurückzuführen sind. Die Makrokrater wurden mit Hilfe der REM- und LSCM-Techniken analysiert. Die Analyse ergab eine engere Porenverteilung von hcd-Schaumelektroden im Vergleich zu lcd-Schäumen. Der komplementäre Einsatz der LSCM-Technik führte zur erfolgreichen Generierung von 3D-Informationen und die Umwandlung dieser Daten in eine berechnete Makroporosität der Schaumelektroden, der weitaus genauer ist als die geschätzte Bulk-Porosität anhand von Volumenverhältnissen. Mit Hilfe der FIB-REM-Tomografie wurden die Partikelgröße und die Porengrößenverteilungen der miteinander verbundenen nanoporösen Schaumstoffwände analysiert, die in den verschiedenen Stadien der templatgestützten Elektrodenverarbeitung erhalten wurden. Mit dieser Technik war es möglich, den Wachstumsmechanismus der Schäume aufzuklären, der mit den Abscheidungsparametern korreliert. Die Analysen der nanoporösen Schaumwände zeigen, dass beide Arten von Schäumen unabhängig von den Abscheidungszeiten homogene Partikelgrößenverteilungen über die Schaumdicken aufweisen. In der Nähe des Substrats und der Schaumoberfläche wurden jedoch signifikante Unterschiede in der Anzahl der Partikel festgestellt. Die Analysen der Porengrößenverteilung zeigten, dass die bei 2,0 A cm<sup>-2</sup> hergestellten Schäume eine homogenere Struktur aufweisen als die bei 0,5 A cm<sup>-2</sup> hergestellten Schäume. Eine Erhöhung der DHBT-Abscheidungsstromdichten führt somit zu dichter strukturierten Elektroden mit höherer, stabilerer spezifischer Oberfläche und erhöhter CO<sub>2</sub>RR-Aktivität gegenüber C<sub>1+</sub>-Produkten und ist in Abbildung 28 graphisch dargestellt. Die Ergebnisse, die durch die intelligente Kombination verschiedener Charakterisierungsmethoden erzielt wurden, bilden eine solide Grundlage für eine Struktur-Eigenschafts-Beziehung, die als Grundlage für die Entwicklung von technischen GDEs im folgenden Kapitel verwendet wird.

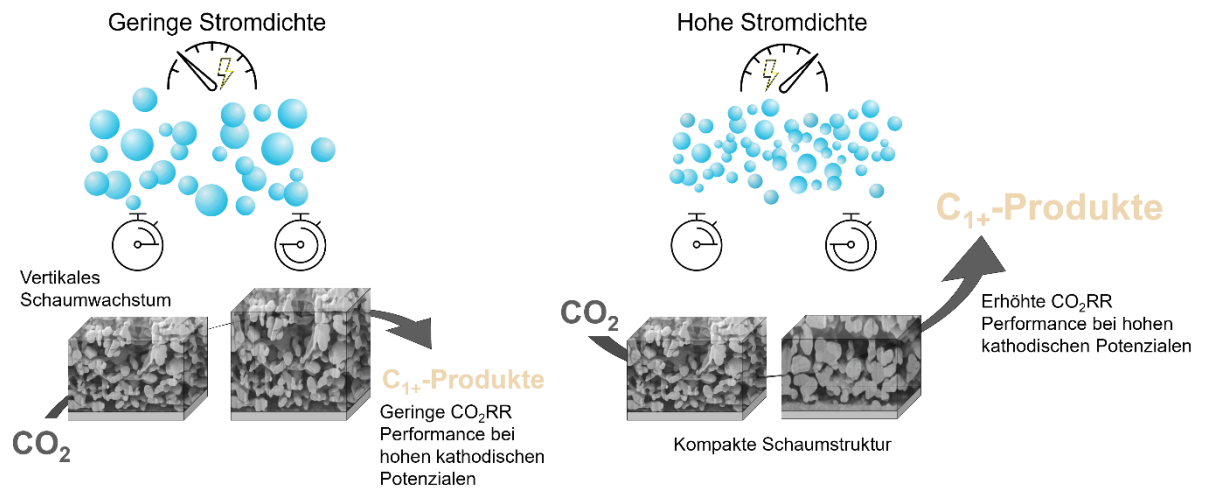


Abbildung 28: Grafische Darstellung des Einflusses der Abscheidebedingungen bei niedrigen und hohen Stromdichten auf die Herstellung von Ag-Schäumen, die zu einer höheren Stabilität und Leistung während der CO<sub>2</sub>RR im Hinblick auf die Produktion von C<sub>1+</sub>-Produkten führen.



## 5. Ergebnisse 2 - Entwicklung Ag-basierter Gasdiffusionselektroden

Obwohl das Katalysatordesign und seine Auswirkungen auf die CO<sub>2</sub>RR-Leistung sehr einfach in H-Zellen untersucht werden können, ist die Übertragung dieser Modellschaumelektroden auf GDEs notwendig, um den nächsten Entwicklungsschritt in Richtung industrielle Anwendung zu gehen und einen höheren TRL zu erreichen. Um dieses Ziel zu erreichen, werden Erkenntnisse aus Kapitel 4 in diesem Kapitel aufgegriffen, um mit Hilfe der elektrochemischen Abscheidung im Direktverfahren eine technische GDE zu entwickeln. Wesentliche Inhalte dieses Kapitels wurden auf einer wissenschaftlichen Konferenz vorgestellt<sup>119,120</sup> und in einer wissenschaftlichen Zeitschrift veröffentlicht<sup>121</sup>.

### 5.1 Konzept der Dynamischen Wasserstoffblasen-GDE

#### ***Konzeptionierung der GDE***

Für die Herstellung einer Ag-DHBT-GDE würden sich kohlenstoffbasierte GDL als Substrat-Ausgangsmaterial auf Grund ihrer elektrischen Leitfähigkeit eignen. Im Vorfeld wurde sich jedoch gegen kohlenstoffhaltige GDLs entschieden. Gründe hierfür sind der mangelnde Korrosionswiderstand in stark alkalischen Medien und die Notwendigkeit eines Aktivierungsschritts zur elektrochemischen Abscheidung in saurem Medium, was wiederum eine Verringerung der Hydrophobizität und letztlich das irreversible Flutungsverhalten zur Folge hätte. Letzteres wurde von mehreren Gruppen beschrieben<sup>96–98,122</sup>. Das Konzept der in dieser Arbeit entwickelten GDE ist in Abbildung 29 gezeigt. Die GDE setzt sich aus drei funktionellen Schichten zusammen. Ausgangsmaterial für die Herstellung ist ein bifunktionelles Polymerfiltermaterial, welches gaspermeable und hydrophobe Eigenschaften aufweist. Das poröse PET-Fasergelege ( $d \sim 105 \mu\text{m}$ ) sorgt für die notwendige mechanische Stabilität während der elektrochemischen Abscheidung sowie der späteren Anwendung in der CO<sub>2</sub>-Elektrolyse. Die poröse hydrophobe PTFE-Schicht ( $d \sim 20 \mu\text{m}$ ) liegt auf der PET-Schicht und stellt die erste Flutungsbarriere für den Elektrolyt dar, wodurch Permeat-Durchgang verringert werden soll. Die Funktionalität solcher polymerbasierter Elektroden wurde bereits von Sargent et al.<sup>35</sup> vorgestellt. Die Autoren verwendeten das Sputter-Verfahren, um Ag- und Cu-Nanopartikel auf eine Polymer-GDL aufzubringen und so eine GDE herstellten.

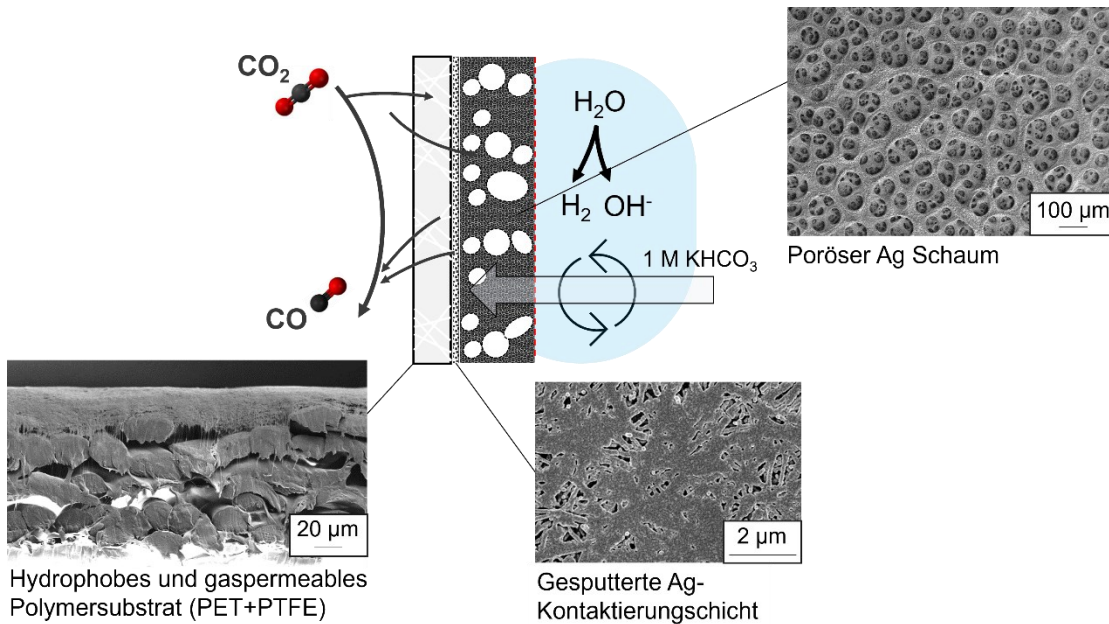


Abbildung 29: Schematische Darstellung der GDE, welche mit Hilfe der DHBT-Methode entwickelt wurde.

Auf die GDL wird eine Beschichtung mit der aktiven katalytischen Schicht mittels Airbrushing<sup>123</sup>, mit einem Raket<sup>124,125</sup>, durch Sputtern<sup>102,104,105</sup> oder durch elektrochemische Abscheidung aufgebracht<sup>126–128</sup>, um eine poröse 3D-Verbundstruktur zu erhalten. Luo et al.<sup>129</sup> berichteten eine Herstellungsstrategie zur Verbesserung der CO<sub>2</sub>RR-Aktivität durch elektrochemische Abscheidung eines porösen Zn-Katalysators auf einem Cu-Foliensubstrat und der Umwandlung der Metallstruktur in eine GDE durch Feinabstimmung der hydrophoben GDE-Bestandteile. Zeloual et al.<sup>123</sup> nutzen bereits die DHBT-Methode passiv in einem zweistufigen Schritt, um eine GDE herzustellen. Die Gruppe schied Bi-Schaumstrukturen elektrochemisch auf ein Cu-Substrat ab, bevor die Bi-Nanopartikel per Ultraschall in einem alkoholhaltigen Lösungsmittel gelöst wurden. Die resultierende Tinte wurde in einem zweiten Schritt per Airbrush-Verfahren auf eine Kohlenstoff-GDL aufgesprüht, um die endgültige GDE herzustellen. Diese Ansätze zeigen, dass die elektrochemische Abscheidung einer Katalysatorschicht zur Herstellung einer GDE auf einfache und schnelle Weise gewinnbringend verwendet werden kann. Das DHBT-Verfahren direkt in einem einstufigen Verfahren zur Abscheidung von Ag-Katalysatoren und zur Herstellung von GDEs zu verwenden, wurde jedoch noch nicht erreicht.

### Herstellungsprozess

Hierfür soll in dieser Arbeit im ersten Prozessschritt eine Metallschicht mit ausreichender Schichtdicke auf der Oberfläche der hydrophoben PTFE-Seite der Polymer-GDL aufgebracht werden. Diese Metallschicht soll einen offenporigen Charakter besitzen und gleichzeitig genügend elektrische Leitpfade ausbilden, um den Schichtwiderstand gering zu halten und die elektrochemische Abscheidung unter Anwendung hoher Stromdichten zu gewährleisten. Im zweiten Prozessschritt soll die DHBT-Methode direkt angewendet werden, um nanoporöse



Ag-Schaumstrukturen auf die Ag-Sputterschicht abzuscheiden. Eine schematische Darstellung des Herstellungsprozesses ist in Abbildung 30 gezeigt.

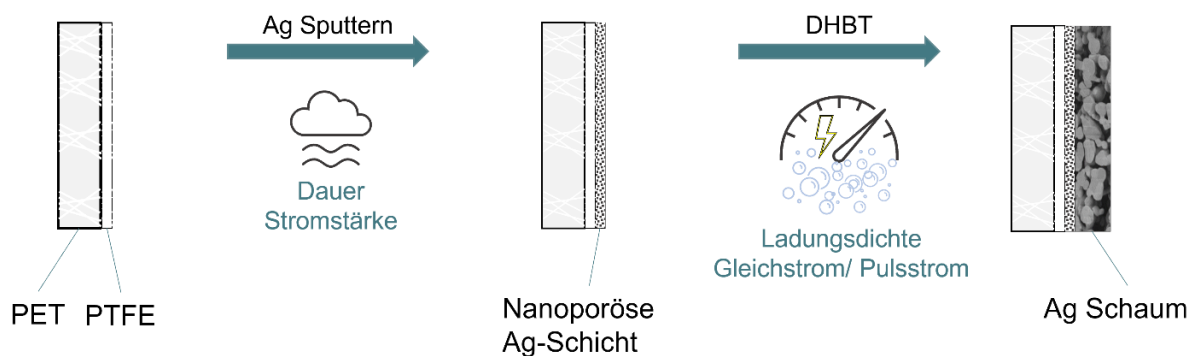


Abbildung 30: Zweistufiger Herstellungsprozess zur Aufbringung einer leitfähigen Ag-Sputterschicht und nachfolgender DHBT-Elektrodeposition des Ag-Schaums.

## 5.2 Modifizierung des Polymersubstrats für die galvanische Abscheidung

Zur Vorbereitung des nicht leitenden Polymergewebes für die galvanische Abscheidung wurde das Sputterverfahren angewandt, da es die Deposition von Metallschichten im Nanometer-Maßstab ermöglicht. Somit konnte die erforderliche poröse, gasdurchlässige und elektrisch leitfähige Schicht erzeugt werden. Diese Herangehensweise wurde bereits von anderen Arbeitsgruppen untersucht und hat sich als erfolgreiche Methode für die Elektrodenentwicklung in der CO<sub>2</sub>RR herausgestellt<sup>41,102,104,105</sup>. Um den Einfluss eines weiteren Metalls auf die Produktselektivität während der späteren Anwendung in der CO<sub>2</sub>RR zu vermeiden, wurde Ag als Kontaktierungsmaterial gewählt. Neben der elektrischen Leitfähigkeit, die eine qualitativ hochwertige galvanische Abscheidung und eine hohe CO<sub>2</sub>RR-Aktivität in den späteren Phasen ermöglicht, ist eine weitere Voraussetzung für eine effiziente GDE die einfache und gleichmäßige Zufuhr von CO<sub>2</sub>-Gas zur endgültigen Katalysatorschicht. Daher musste die Ag-Sputterschicht so dick wie möglich sein (für die elektrische Leitfähigkeit), ohne dass die Porosität durch eine vollständig geschlossene Ag-Oberflächenschicht auf den PTFE-Fasern beeinträchtigt wird. Um optimale Prozessparameter zu ermitteln, wurden die resultierenden Ag-Massen bestimmt und REM-Aufnahmen der resultierenden Strukturen verglichen. Dabei nimmt die Positionierung der Substrate signifikant Einfluss auf die Verteilung und erzeugt einen erhöhten Massenanstieg im zentralen Bereich des Sputtertargets, was auf die Sputterwolke zurückzuführen ist. Deswegen wurde die Anzahl an Polymersubstraten verringert und eine zentrale Anordnung gewählt. Die Auswertung der REM-Aufnahmen ergab eine zunehmende Ausbildung von elektrischen Leitpfaden durch ein Zusammenwachsen der Ag-Inseln, welche sich während des Sputtervorgangs bilden. Elektroden, die für eine Zeit von mindestens 300 s gesputtert wurden und demnach eine Ag-Massenbeladung von ~ 1 mg vorwiesen, wurden für gut befunden und haben sich für die elektrochemische DHBT-Abscheidung qualifiziert (Abbildung 31).

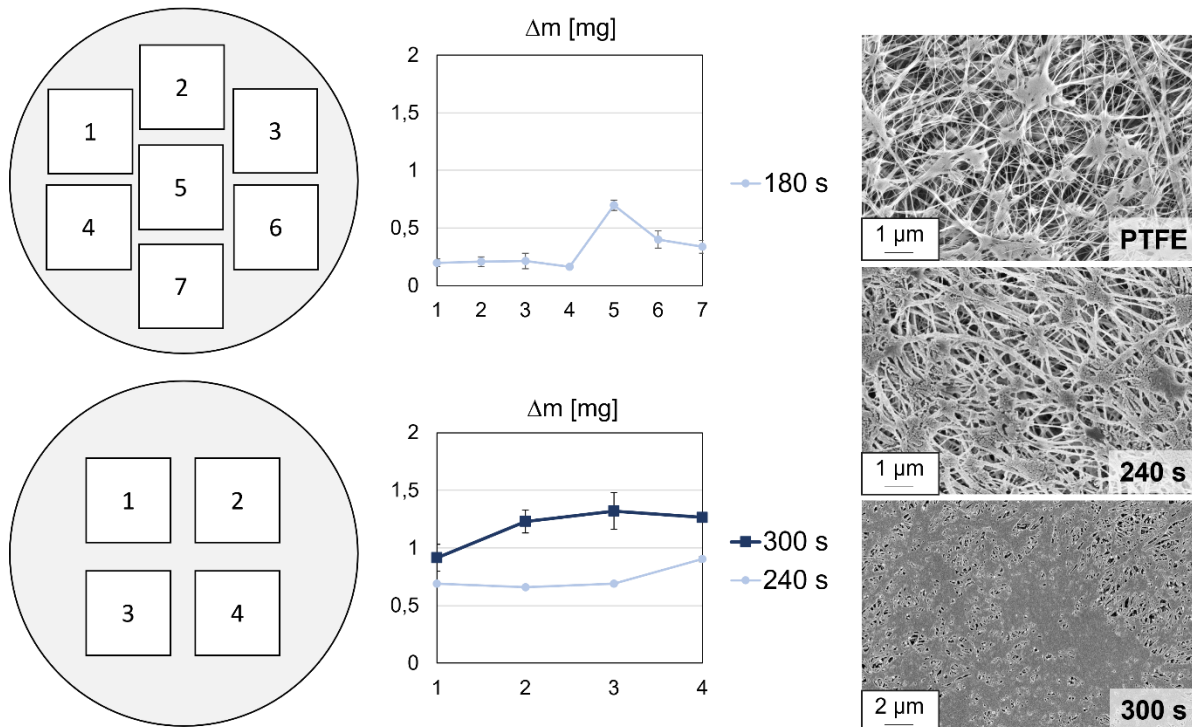


Abbildung 31: Sputterparameter für die Ag-Abscheidung. Schematische Darstellung der Substratpositionen, abgeschiedene Ag-Masse und REM-Aufnahmen der resultierenden Mikrostruktur.

Tabelle 6 fasst die verwendeten Parameter und die daraus resultierenden Spezifikationen der besputterten Polymersubstrate zusammen. Auf Grund zunehmender Degradation des Ag-Sputtertargets musste die Depositionszeit im Laufe der Experimente zwischen 300 s – 420 s variiert werden. Es wurde unter Feinvakuum und einem konstanten Argon-Strom gearbeitet und eine konstante Stromstärke angelegt. Durch eine Abscheidung von  $\sim 1$  mg Ag kann unter Annahme einer geschlossenen Schichtdicke eine Dicke der gesputterten Schicht von  $\sim 124$  nm berechnet werden.

Tabelle 6: Parameter (Zeit, Strom) für das Sputtern und die abgeschiedene Masse, das spezifische Gewicht und die Dicke der dünnen Ag-Schicht auf dem Polymersubstrat, um eine leitfähige GDL für die Elektroabscheidung zu erhalten.

Parameter	Wert
Zeit, $t$ [s]	300 – 420
Stromstärke, $I$ [A]	0,016
Kammerdruck, $p$ [Pa]	7
Aufgebrachte Masse, $\Delta m$ [mg]	$1,09 \pm 0,12$
Spez. Masse, $m_{\text{spez}}$ [ $\text{mg cm}^{-2}$ ]	0,13
Schichtdicke, $d$ [nm]	$123,68 \pm 13,95$

### **Charakterisierung der Mikrostruktur**

Das besputterte Polymerfasersubstrat wurde als WE im elektrochemischen DHBT-Prozess verwendet, wie in Kapitel 3 beschrieben. Abbildung 32 zeigt eine grafische Darstellung des DHBT-Prozesses, bei dem die parasitäre HER genutzt wird, um mit Hilfe der H<sub>2</sub>-Blasen als negative Templat die endgültige poröse Schaumstruktur auf dem leitfähigen Substrat zu erzeugen. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 32 zeigen die charakteristische DHBT-Schaumstruktur, bestehend aus mikroporösen Kratern, die von Wasserstoffblasen gebildet werden, und den nanoporösen Schaumwänden, die aus Ag-Nadeln bestehen. In Abbildung 32 d ist die poröse Ag-Sputterschicht unter den Nanonadeln zu sehen. Abbildung 32 zeigt die Diffraktogramme des Probenhalters aus Edelstahl, des Polymersubstrats und der beiden Ag-Proben. Fünf kleine Reflexe können auf den Probenhalter selbst zurückgeführt werden. Die Röntgenbeugungsmessung des Polymersubstrats ergab eine Abnahme der Intensität der Hintergrundpeaks. Zusätzlich können amorphe Reflexe der teilkristallinen Struktur des PET (Reflex bei 22° und 26° 2θ) und der kristalline Peak des PTFE und PET bei 18° 2θ festgestellt werden<sup>115,130</sup>. Das Hinzufügen einer sehr dünnen Ag-Sputterschicht von 124 nm führt zu fünf kleinen Reflexen bei 38°, 44°, 64°, 77° und 81° 2θ, die als die charakteristischen (111)-, (200)-, (220)-, (311)- und (222)-Reflexe des gesputterten Ag indiziert werden können. Das Beugungsdiagramm des elektrochemisch abgeschiedenen Ag-Schaums zeigt eine Zunahme der Intensität aller charakteristischen fcc-Ag-Reflexe, begleitet von einer Abnahme der Intensität der kristallinen PTFE- und amorphen PET-Reflexe, was auf die erfolgreiche Herstellung einer gebrauchsfertigen metallischen GDE schließen lässt.

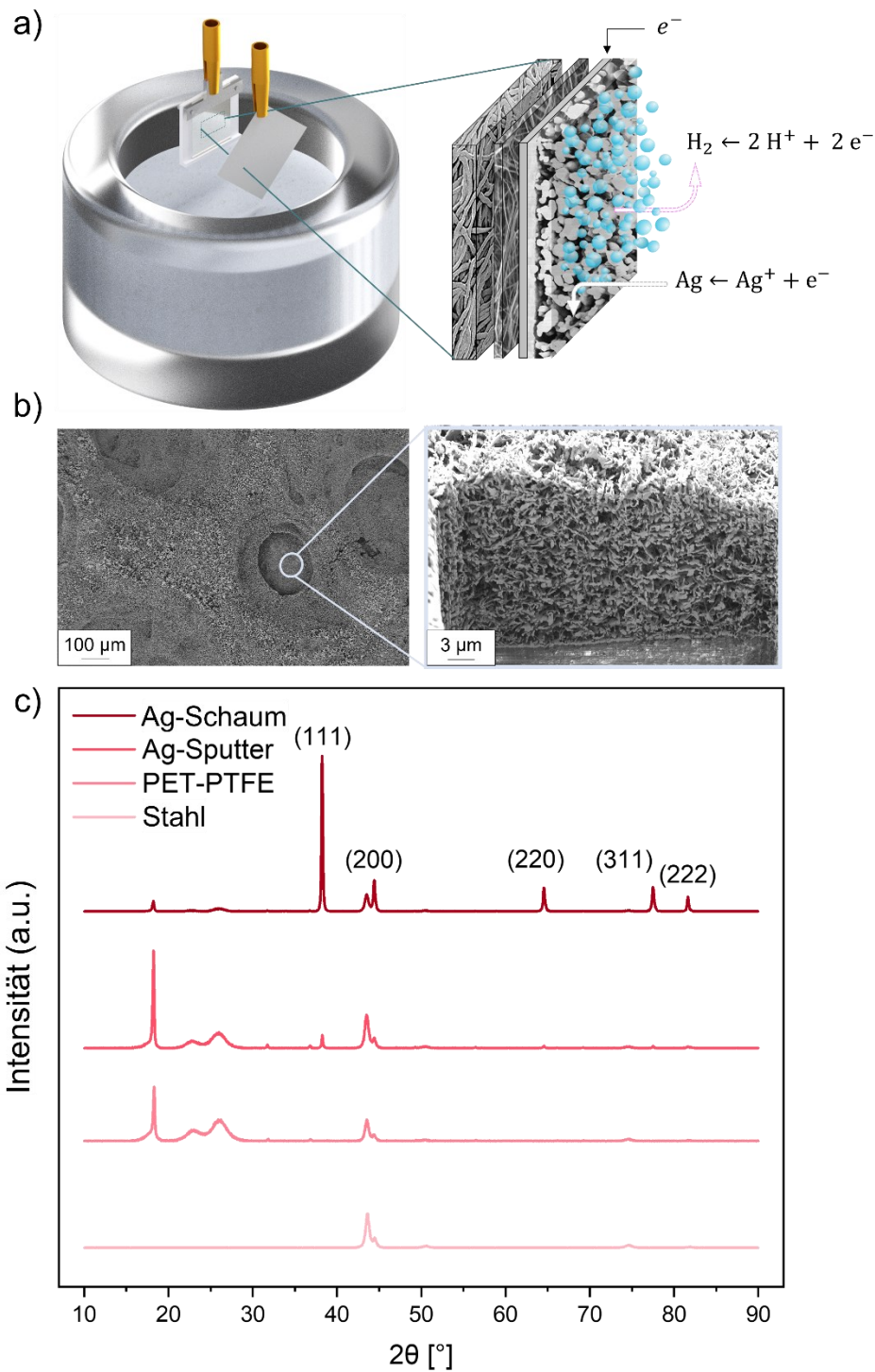


Abbildung 32: Grafische Darstellung des Funktionsprinzips der DHBT-Methode (a), Draufsicht mit Schaumlöchern durch HER, die während der DHBT-Methode entstehen und hochauflösendes Bild einer Ag-Pore mit agglomerierten Ag-Nanopartikeln auf der porösen Sputterschicht, (c) XRD-Muster der Referenzstahlplatte (ICDD: 04-006-1881), PTFE-PET-Substrat (ICDD: 00-054-1595, 00-050-2275), der Ag-Sputterschicht (ICDD: 04-001-2617) und des Ag-DHBT-Schaums (04-006-1881).

### Dynamische Wasserstoffblasen-Templatierung

Zur Analyse der Qualität des DHBT-Prozesses zur Herstellung einer GDE, wird die galvanisch abgeschiedene Ag-Masse bestimmt und die Ag-Abscheideeffizienz (engl. Deposition Efficiency,  $DE_{Ag}$ ) berechnet. Mit zunehmender Ladungsdichte steigt die abgeschiedene Ag-Masse, jedoch bleibt die  $DE_{Ag}$  mit steigender Ladungsdichte nahezu unverändert auf dem gleichen Niveau (Abbildung 33).

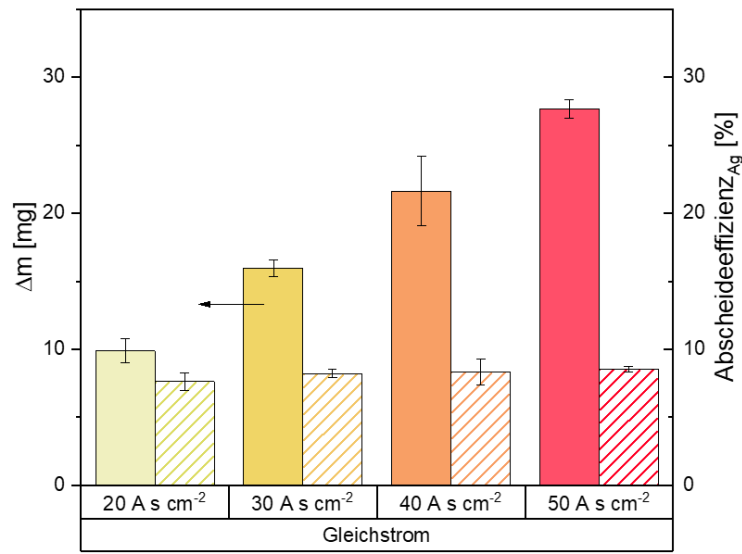


Abbildung 33: Abgeschiedene Ag-Masse und berechnete Ag-Abscheideeffizienz der DHBT-Schaumelektroden mit zunehmenden Ladungsdichten im Gleichstrom-Modus.

Abbildung 34 a zeigt die abgeschiedenen Ag-Massen der besputterten Ag-Elektrode im Vergleich zu den im DC-Modus hergestellten DHBT-Elektroden sowie die Entwicklung der ECSA-Werte mit zunehmender Ladungsdichte im DC-Modus. Die abgeschiedene Ag-Masse nimmt mit zunehmender Ladungsdichte im galvanostatischen Abscheidungsmodus zu. Bei der Gleichstromabscheidung kann die höchste Ag-Katalysatorbeladung mit  $\sim 26$  mg bei  $50 A s cm^{-2}$  verzeichnet werden. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Erhöhung der Ag-Beladung eher eine Folge der zunehmenden Depositionszeit, während der Gleichstromabscheidung als der erhöhten coulomb'schen Effizienz während des DHBT-Prozesses ist. Auf der Grundlage der Messungen der Doppelschichtkapazität steigt auch die berechnete ECSA mit zunehmender Abscheidezeit im Gleichstrommodus an (Abbildung 34). Ähnliche Ergebnisse wurden in Kapitel 4 für die Modellelektroden der H-Zellen-Anwendungen gezeigt.

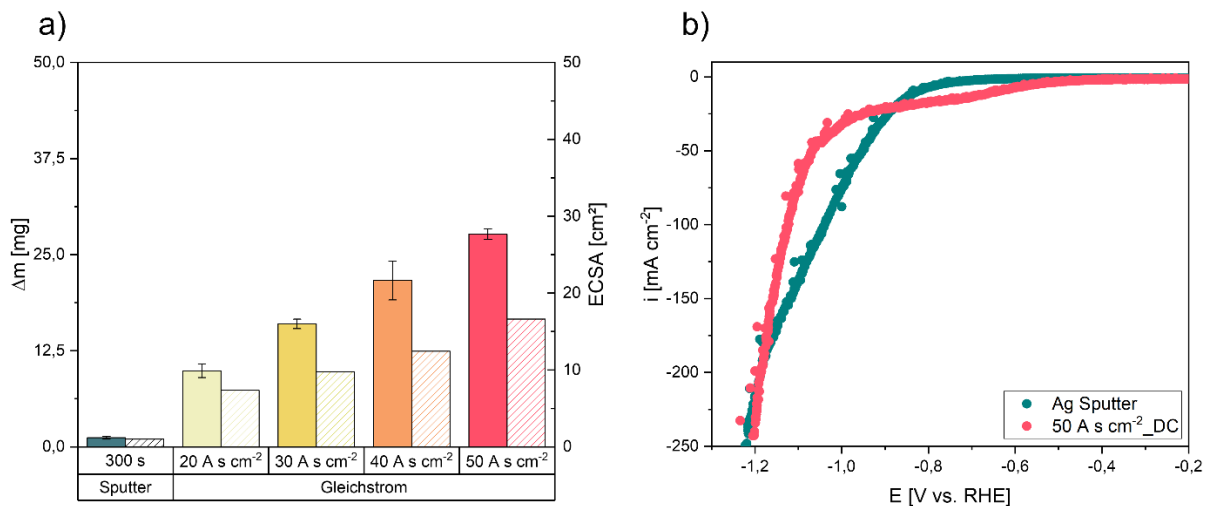


Abbildung 34: Charakterisierung der gesputterten Ag-Elektrode im Vergleich zu den im DC-Modus hergestellten DHBT-Elektroden. (a) Abgeschiedene Ag-Masse und ECSA-Werte der gesputterten Ag-Elektrode und der DHBT-Schaum-Elektroden mit zunehmender Ladungsdichte im DC-Modus, (b) lineare Voltammetrie-Kurven für die gesputterte Ag-Elektrode und die DC 50 A s cm<sup>-2</sup> Elektrode zur Prüfung der elektrochemischen Leistung (IR-korrigierte Potenziale durch Anwendung der CI-Methode).

Die gesputterte Ag-Elektrode und die DC-Elektrode mit dem höchsten ECSA-Wert (DC 50 A s cm<sup>-2</sup>) wurden auf ihre elektrochemische Leistung in der Flusszelle getestet (Abbildung 34 b). Im Vergleich zur Sputter-Elektrode weist die DHBT-Elektrode im Potenzialfenster zwischen -0,6 und -0,9 V vs. RHE minimal höhere Stromdichten auf. Unterhalb von -0,9 V vs. RHE steigen die Stromdichten beider Elektroden steil an, wobei die Sputter-Elektrode etwas höhere Werte aufweist. Der Zielwert von 200 mA cm<sup>-2</sup> wird für beide Elektroden bei einem angelegten Potenzial von -1,2 V vs. RHE erreicht. Folglich scheint die applizierte Schaumstruktur im Gleichstrommodus zu keinem durchschlagenden positiven Effekt und höherer Leistung zu führen.

Da die DHBT-Elektrode bei Erreichen industrieller Stromdichten (200 mA cm<sup>-2</sup>) im LSV-Perfomancetest ein ähnliches Verhalten wie die Sputter-GDE zeigt, soll im nächsten Schritt die Überspannung der Elektrode durch Erhöhung der Katalysatorbeladung verringert werden, um damit die Elektrodenleistung zu steigern. Eine ähnliche Strategie wurde von Yang et al.<sup>98,99</sup> verfolgt. Die Gruppe erhöhte den Flutungswiderstand der Elektroden, indem sie die Elektrobenetzung verhinderte, was zu einer Verringerung des erforderlichen Überpotenzials führte. Um dieses Ziel zu erreichen, wird von der Gleichstromabscheidung zu gepulster Abscheidung übergegangen, um eine höhere Effizienz der Metallabscheidung durch Begrenzung der HER während der elektrochemischen Abscheidung zu erreichen<sup>50</sup>. Durch die Unterbrechung des Gleichstroms wird ein quasistationärer Zustand der Reduktionsprodukte der galvanischen Abscheidung erreicht, während die Verarmung der Metallionen in der Nähe der Oberfläche verringert und die konkurrierende HER begrenzt wird. Eine Verkürzung der Pulszeit führt darüber hinaus zu einer Verkleinerung der pulsierenden Diffusionsschicht, was zu einer gleichmäßig zugänglichen Elektrodenoberfläche für die elektrochemische Abscheidung führt und in einer homogenen Schaumstruktur resultieren soll<sup>50</sup>. Nikolić et al.<sup>131</sup>

wiesen nach, dass die Hemmung der Elektrolytumwälzung durch eine weniger ausgeprägte HER-Blasenbildung zur Bildung von Dendriten und kleinen Metallagglomeraten führt, was auf ein abnehmendes Puls-zu-Pausen-Verhältnis bei der PC-Abscheidung zurückzuführen ist. Dieser Effekt sollte zu einer vergrößerten Oberfläche führen, der in dieser Arbeit Anwendung findet.

Abbildung 35 zeigt die Ergebnisse der abgeschiedenen Ag-Masse, der  $DE_{Ag}$  und der resultierenden ECSA sowie der massenspezifischen ECSA in Abhängigkeit von den angewandten Puls-zu-Pause-Verhältnissen. Höhere Ladungsdichten sowie niedrigere Puls-zu-Pausen-Verhältnisse zeigen einen Anstieg der Ag-Massenbeladung (Abbildung 35 a).

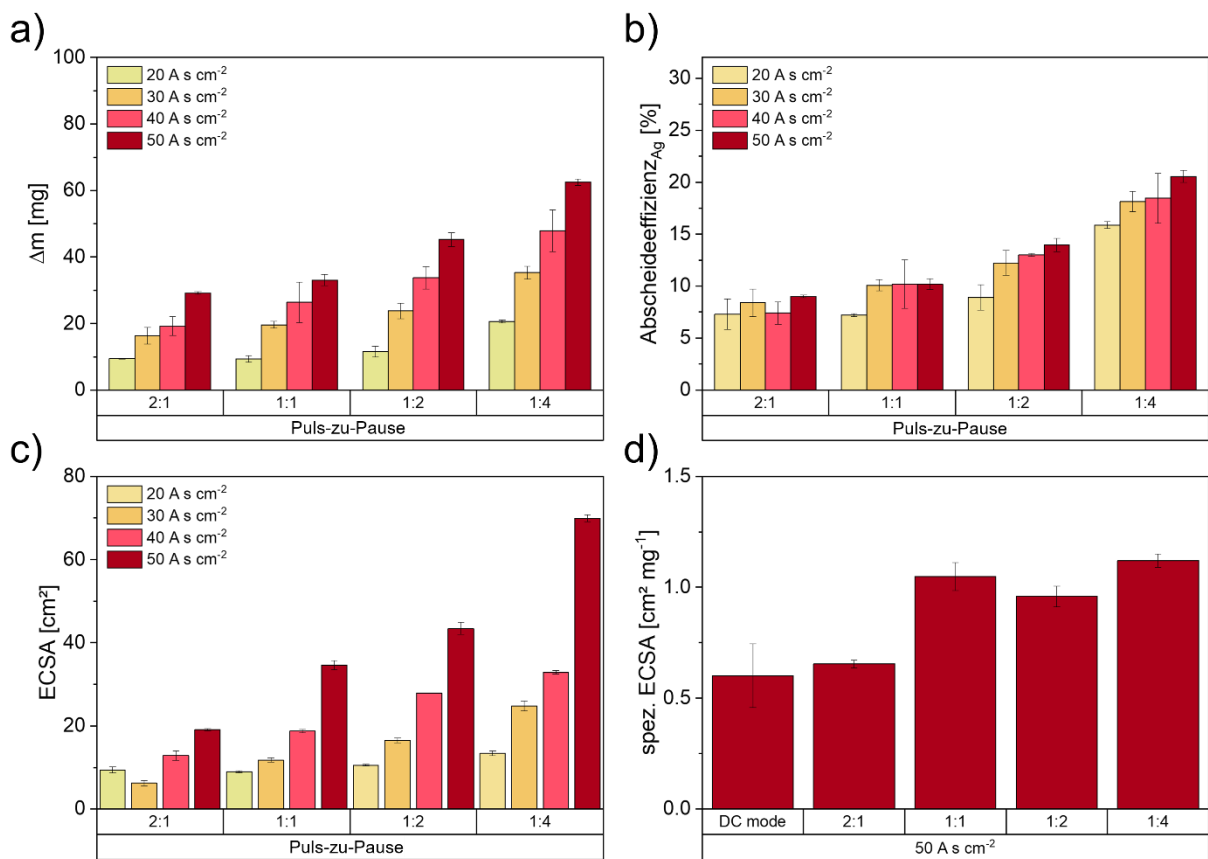


Abbildung 35: Elektrochemisch abgeschiedene Massen (a) und die berechnete FE der DHBT in Abhängigkeit von den variierten Puls-zu-Pausen-Verhältnissen (b); berechnete ECSA-Werte durch Messung der Doppelschichtkapazität und spezifische ECSA (d) der abgeschiedenen Proben mit 50 A s cm<sup>-2</sup> in Abhängigkeit von den Puls-zu-Pausen-Verhältnissen.

Elektroden, die mit dem niedrigsten Puls-zu-Pausen-Verhältnis (1:4) abgeschieden wurden, weisen den höchsten Anstieg der Ag-Beladung auf, was zu der höchsten  $DE_{Ag}$  führt (Abbildung 35 b). Es fällt auf, dass die  $DE_{Ag}$  bei Puls-zu-Pausen-Verhältnissen von 2:1 und 1:1 auf einem ähnlichen Niveau bleibt, bei 1:2 und 1:4 mit zunehmender Beschichtungszeit aber ansteigt. Ein Grund hierfür ist das negative Zellpotenzial, welches mit zunehmender Depositionszeit sinkt, wodurch die parasitäre HER an der Arbeitselektrode verringert wird (Abbildung 36).

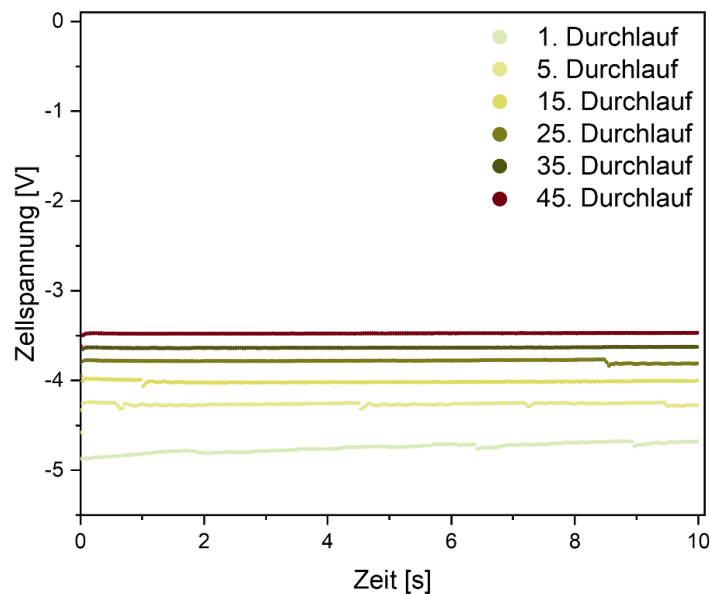


Abbildung 36: Zellspannungsverlauf während der elektrochemischen Pulse nach definierten Durchläufen bei  $50 \text{ A s cm}^{-2}$  1:4.

Dieser Effekt verstärkt sich bei niedrigeren Puls-zu-Pausen-Verhältnissen, da die Abscheidungszeiten hier bei gleicher Ladungsdichte höher sind. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Ag-Beladung durch höhere Ladungsdichten und kürzere Strompulse erheblich gesteigert werden kann, so dass die  $\text{Ag}^+$ -Ionen genügend Zeit haben, aus dem Bulk Elektrolyt an die Elektrodenoberfläche zu diffundieren, wo die elektrochemische Reduktion zur Bildung von Ag-Schaumstrukturen stattfindet.

Abbildung 35 c zeigt die berechneten ECSA-Werte auf der Grundlage der Messungen der Doppelschichtkapazitäten. Die ECSA steigt mit zunehmender Beschichtungsdauer an, sodass Elektroden, die mit  $50 \text{ A s cm}^{-2}$  abgeschieden wurden, bei jedem Puls-zu-Pausen-Verhältnis die höchsten Werte aufweisen. Mit Ausnahme einer Probe ( $30 \text{ A s cm}^{-2}$  2:1), bei der die niedrigeren ECSA-Werte durch eine abgelöste Schaumstruktur erklärt werden können, ist ein ansteigender Trend der ECSA mit abnehmenden Puls-zu-Pausen-Verhältnissen festzustellen. Da die Zunahme der abgeschiedenen Masse ein höheres Volumen erfordert und die Abnahme des Puls-zu-Pausen-Verhältnisses zu einer Abnahme der Agglomeratgröße führt, wird davon ausgegangen, dass der Gesamtwert des ECSA direkt mit der nach dem erfolgreichen DHBT-Prozess abgeschiedenen Ag-Masse zusammenhängt. Unter Einbeziehung des Fehlers für die abgeschiedenen Massen von 7,2 % für  $20 \text{ A s cm}^{-2}$  und 3,4 % für  $50 \text{ A s cm}^{-2}$  beträgt die Korrelation zwischen der abgeschiedenen Masse und der ECSA 95 %. Die Analyse der spezifischen ECSA ergab höhere Werte für Elektroden, die im PC-Modus abgeschieden wurden (Abbildung 35 d). Bei PC-Elektroden ist ein zunehmender Trend bei der spezifischen ECSA festzustellen, der auf eine geringere effektive Abscheidungsstromdichte  $i_{\text{eff}}$  zurückzuführen ist. Die effektive Abscheidungsstromdichte, die zur Durchführung der DHBT angewandt wird, ist bei einem geringeren Puls-zu-Pausen-Verhältnis niedriger, was zu einer



verringerten H<sub>2</sub>-Blasen-Entwicklung durch die parasitäre HER und folglich zu höheren Ag-Massenbeladungen führt.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass die elektrochemischen Oberflächen (Abbildung 35 a) und die Massen (Abbildung 35 c) im Wesentlichen das gleiche Verhalten aufweisen. Dies lässt darauf schließen, dass eine größere Masse einer größeren elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) entspricht. Es besteht eine starke Korrelation zwischen ECSA und Masse, die durch einen gut quantifizierten Korrelationskoeffizienten von 0,95 gekennzeichnet ist. Diese Korrelation wird in Abbildung 37 als lineare Beziehung deutlich sichtbar.

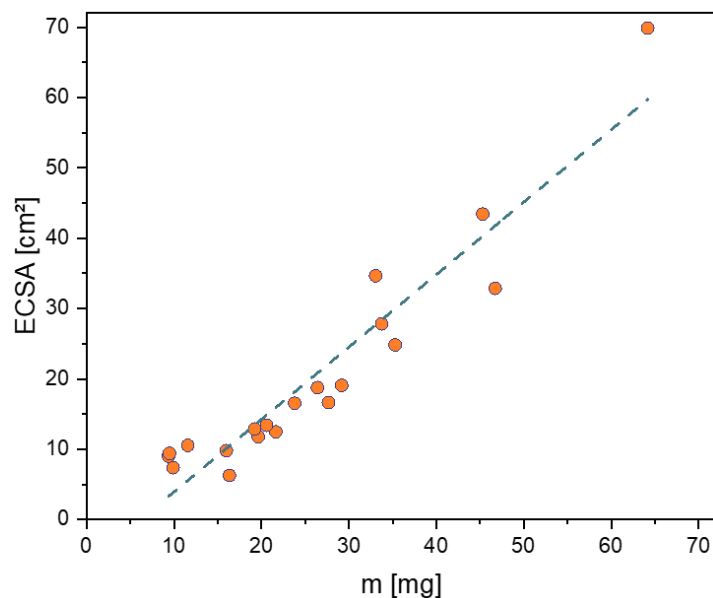


Abbildung 37: Die Korrelation zwischen ECSA und Masse wird als Gerade im ECSA-Masse-Diagramm erkennbar. Die Tatsache, dass ein X-Achsenabschnitt existiert, weist auf einen weiteren Effekt auf die ECSA neben der Masse hin.

### **Elektrochemische Performance der Ag DHBT GDE**

Um den Einfluss der erhöhten Ag-Massenbeladung sowie der gesteigerten ECSA auf die elektrochemische Leistung der Elektroden zu analysieren, wurden erneut LSV-Sweeps der GDEs in der Flusszelle durchgeführt (Abbildung 38 a). Mit sinkenden Puls-zu-Pausen-Verhältnissen zeigt sich ein Anstieg der erreichbaren Stromdichten bei gleichem anliegenden Potenzial. Ein Vergleich aller getesteten Elektroden zeigt, dass für sinkende Puls-zu-Pausen-Verhältnisse bei gleicher Überspannung höhere Stromdichten erzeugt werden können, wobei die Elektrode mit dem niedrigsten Puls-zu-Pause-Verhältnis (50 A s cm<sup>-2</sup>\_1:4) die höchsten Stromdichten erzielt. Diese Elektrode zeigt bei einer erreichten Stromdichte von 200 mA cm<sup>-2</sup>, dass die Überspannung um etwa 200 mV reduziert werden konnte. Da die Leistungsunterschiede der Elektroden PC\_2:0 und PC\_1:4 sehr groß sind und die Proben 2:1, 1:1 und 1:2 trotz signifikanter Ag-Massenunterschiede von 29 mg, 33 mg und 45 mg ein fast

ähnliches Verhalten zeigen, scheint die Ag-Massenbeladung des abgeschiedenen Katalysators jedoch nicht der einzige Grund für die Leistungssteigerung zu sein.

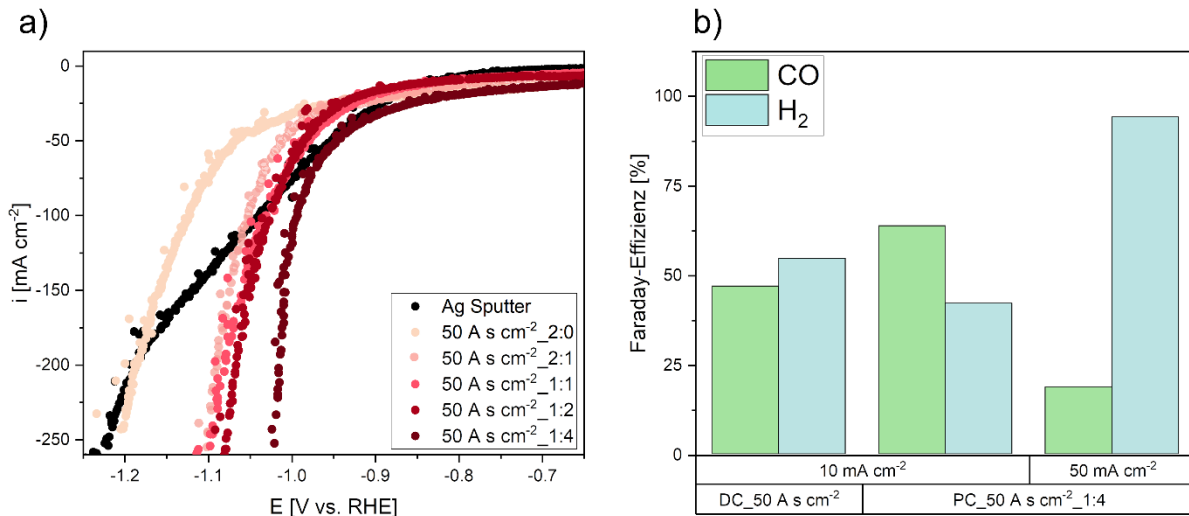


Abbildung 38: Lineare Sweep-Voltammetrie-Messungen für GDEs, die bei einer Ladungsdichte von  $50 \text{ A s cm}^{-2}$  abgeschieden wurden (a), Faraday-Effizienz der nachgewiesenen  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Produkte nach einer 1 h Betrieb (b).

Dies lässt darauf schließen, dass die erzeugte Schaummorphologie ebenfalls einen großen Einfluss auf die Elektrodenleistung hat und über das Puls-zu-Pausen-Verhältnis gesteuert werden kann. Da Gleichstromelektroden, welche bei höheren Stromdichten mit einer ausgeprägteren Bildung größerer Schaumkrater und größerer Agglomerate abgeschieden wurden, die schlechteste Elektrodenleistung zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass diese Makroporosität für die DHBT-Elektrode nicht die optimale Struktur darstellt. Daher scheint ein kompakter und dicht strukturierter nanoporöser Schaum, der bei niedrigeren Puls-zu-Pause-Verhältnissen abgeschieden wird, für die  $\text{CO}_2\text{RR}$  besser geeignet zu sein. Dieses Ergebnis wurde bereits in Kapitel 4 berichtet, in dem beschrieben wurde, dass Modellelektroden, die bei höheren Stromdichten in eine kompaktere und dichtere Schaumstruktur abgeschieden wurden, eine bessere  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Leistung zeigten<sup>110</sup>.

Da die  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Leistung der Elektroden aufgrund der parallelen  $\text{CO}_2\text{RR}$  und HER nicht allein durch LSV-Scans bewertet werden kann, wurden die Elektroden unter galvanostatischer Elektrolyse bei verschiedenen Stromdichten für 1 h getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 38 b dargestellt. Bei niedrigen Stromdichten von  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  zeigt die PC\_50  $\text{A s cm}^{-2}$ \_1:4-Elektrode bereits eine höhere  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Selektivität als die DC-Elektrode. Eine Erhöhung der angelegten Stromdichte von  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  auf  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  verschiebt die Selektivität der PC-Elektrode in Richtung der HER. Dieses Verhalten lässt sich durch einen gefluteten Ag-Katalysator und die damit verbundene erhebliche Limitierung des  $\text{CO}_2$ -Massentransports erklären. Da die katalytisch aktive Schicht der GDE ausschließlich aus einer porösen, hydrophilen Ag-Sputter sowie Ag-Schaumstruktur besteht, wird angenommen, dass die

Oberfläche der Elektrode vollständig mit Elektrolyt geflutet wird und folglich, dass die Diffusionswege des CO<sub>2</sub>-Gases im Bulk-Elektrolyt zu groß werden, um effizient an den Dreiphasengrenzflächen gelöst zu werden und an der Zweiphasengrenze zu reagieren. Ohne die Integration hydrophober Komponenten zur Optimierung der mikromorphologischen Umgebung und der Verringerung der Diffusionslängen in der GDE, werden die Grenzen des Stofftransports bei steigenden Stromdichten erreicht. In der Folge verschiebt sich die CO<sub>2</sub>RR-Selektivität in Richtung der unerwünschten HER<sup>35,132</sup>. Daher ist ein hydrophobes Bindemittel erforderlich, um die GDE-Struktur zu verbessern.

### 5.3 Infiltration mit perfluoriertem Ionomer

In den letzten Jahren wurde in der Literatur über verschiedene Ansätze berichtet, wie das Flutungsverhalten der GDE durch den Elektrolyten gesteuert und die Benetzbarkeit der Elektrode kontrolliert werden kann<sup>99</sup>. Insbesondere durch den Einsatz verschiedener fluorierter sowie nicht fluorierter Polymere wie PTFE, PFSA (z. B. Nafion oder Sustainion) kann eine hydrophobe Mikroumgebung geschaffen werden<sup>41,92,125,133,134</sup>. Dies führt zu einer geringeren Elektrodenflutung und fördert den Gastransport in der Katalysatorschicht, was wiederum zu verbesserten Stromdichten während der CO<sub>2</sub>RR führt<sup>35,99,135</sup>. Darüber hinaus können funktionelle Gruppen enthaltende Ionomere, wie PFSA mit seiner Sulfonsäuregruppe, nicht nur einen hydrophoben Teil (PTFE-Rückgrat), sondern auch einen hydrophilen Teil, der für die Ausbildung von Wasserkanälen innerhalb der Ionomerstruktur sorgt und dadurch protonenleitende Pfade innerhalb der GDE während der CO<sub>2</sub>RR bietet. Das dadurch entstehende saure Milieu führt zu einer höheren Protonenproduktion und einem schnelleren Protonentransport, was zu einer ausreichenden Protonenversorgung für die komplexe mehrstufige CO<sub>2</sub>-Reduktionsreaktion führt<sup>86,136</sup>. Diese Ionomereigenschaften können durch die Wahl des Ionomertyps, der Dispersionslösungsmittel oder der Trocknungsparameter erheblich verbessert werden und haben einen starken Einfluss auf die Viskosität, die Verteilung in der Katalysatorschicht, die strukturelle Konformation, die Wasseraufnahme und damit die Ionenleitfähigkeit<sup>135</sup>. García de Arquer et al.<sup>35</sup> haben einen Katalysator-Ionomer-Bulk-Heteroübergang auf der Grundlage von langkettigen PFSA-modifizierten Ag-GDEs entwickelt und umgesetzt und eine CO<sub>2</sub>RR-Teilstromdichte von 400 mA cm<sup>-2</sup> erreicht.

Um die Bildung günstig verbundener Dreiphasengrenzen innerhalb der Struktur der eigens entwickelten GDE zu ermöglichen, wird der zweistufige Prozess der GDE-Herstellung um einen weiteren Schritt erweitert. Der dritte Herstellungsschritt besteht aus einer Infiltration mit einem Perfluorsulfonsäure-Ionomer mit kurzer Seitenkette (3M-800EW). Der gesamte Herstellungsablauf der GDE ist schematisch in Abbildung 39 dargestellt.

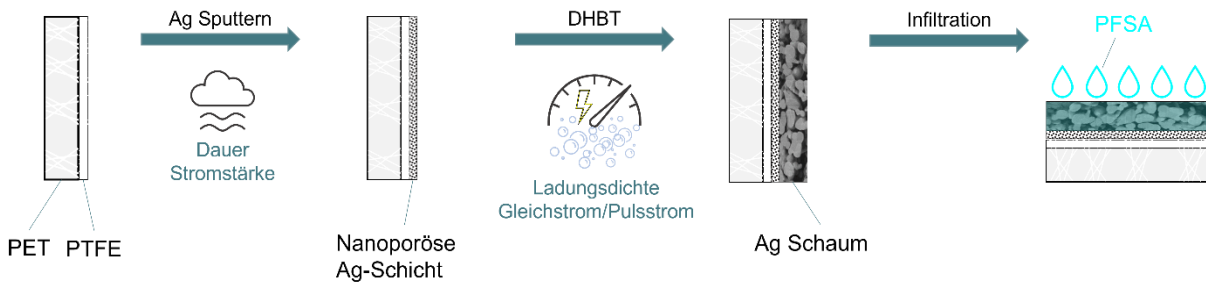


Abbildung 39: Schematische Darstellung des dreistufigen Herstellungsprozesses zur Herstellung einer DHBT-GDE, inklusive der Ionomer-Infiltration.

Zur qualitativen Analyse der Ag-F-Verteilung erfolgten EDX-Mappings an verschiedenen Stellen der GDE. Die Aufnahmen in Abbildung 40 a zeigen breite Bereiche der GDE-Oberfläche, welche streifenartig mit dem PFSA-Ionomer überzogen sind. Obwohl das PFSA mittels Infiltrationsprozess auf die GDE aufgebracht wurde, verbleiben dennoch großflächige Rückstände an der Oberfläche. Abbildung 40 b und c zeigen vergrößerte Aufnahmen der elektrochemisch abgeschiedenen dendritischen und nadelförmigen Ag-Strukturen und einen FIB-Schnitt durch eine nanoporöse Schaumwand. Das EDX-Mapping zeigt gleichmäßige, feinverteilte F-Anlagerungen in der Nanostruktur der DHBT-GDE, was auf eine gleichmäßige Infiltration mit PFSA schließen lässt.

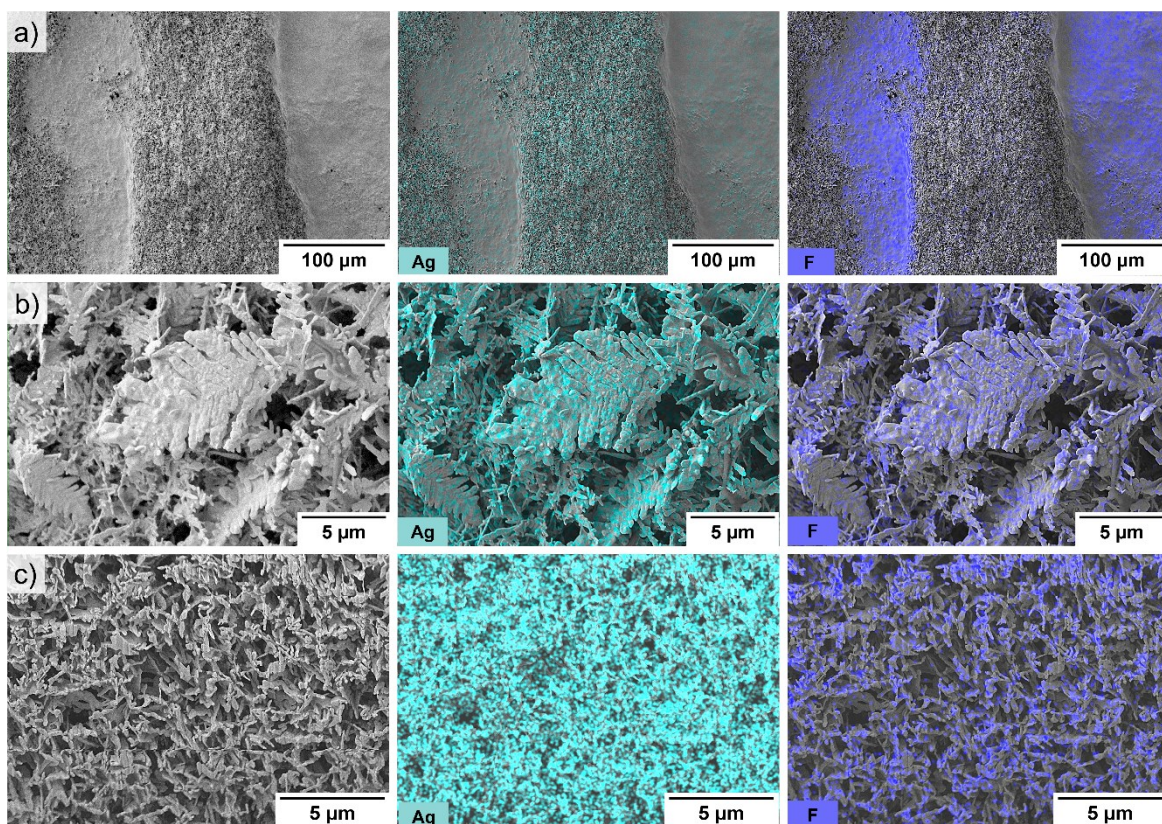


Abbildung 40: EDX-Analyse der Ag- und F-Verteilung einer PFSA-infiltrierten DHBT-GDE. (a) Aufsicht einer GDE, (b) hochauflösende Aufnahme dendritischer und nadelförmiger Ag-Strukturen und (c) nanoporöse Schaumwand, freigelegt mit FIB-Schnitt.

Die vorteilhafte Wirkung des geringen Äquivalentgewichts und der kurzen Seitenkette führt zu einer höheren Protonenleitfähigkeit gegenüber Ionomeren mit langer Seitenkette, die in früheren Studien verwendet wurden<sup>135,137</sup>. Lees et al.<sup>138</sup> haben gezeigt, dass eine optimierte Ionomer-Beladung erforderlich ist, damit die Elektroden hohe Faraday-Effizienzen erzielen. Mit zunehmender Ionomerbeladung nimmt die  $FE_{CO}$  ab und fördert die HER aufgrund der Verstopfung der Poren durch das Ionomer. Daher wurde der Einfluss verschiedener Ionomer-Gewichtskonzentrationen auf das hydrophobe Verhalten der Oberfläche und die resultierende ECSA der Ag-Schaum-GDE untersucht. Eine grafische Darstellung des Infiltrationsprozesses des PFSA-Ionomer ist in Abbildung 41 a zu sehen.

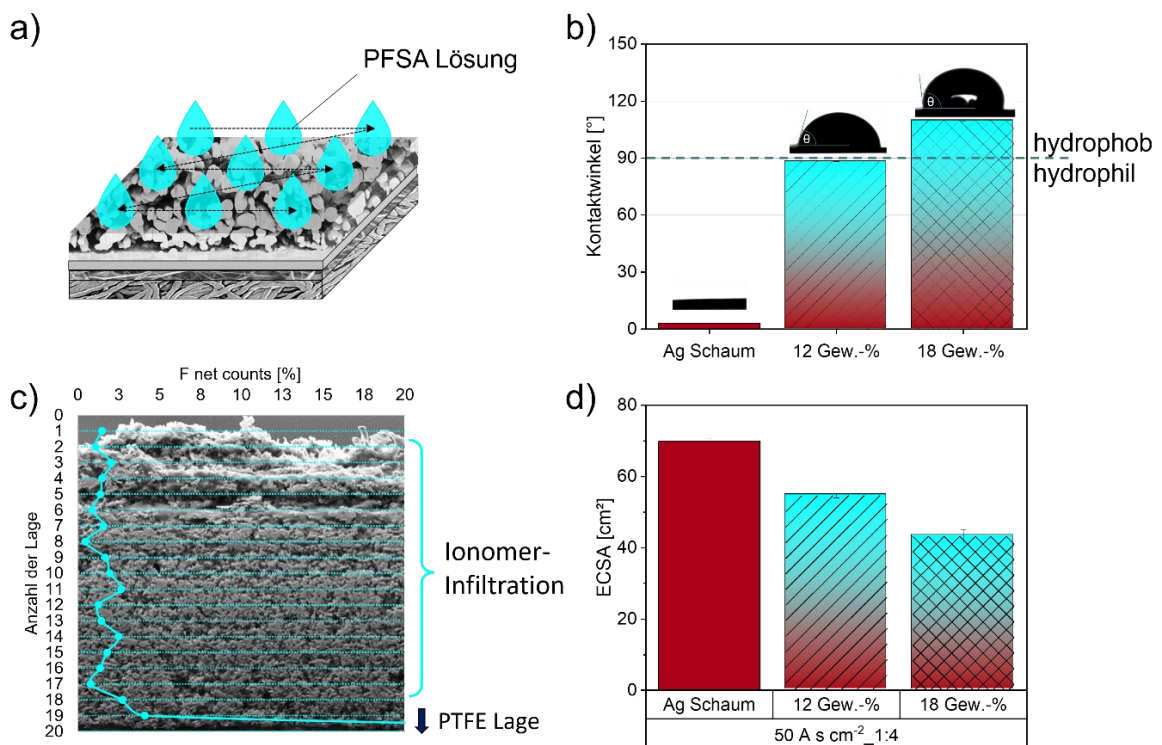


Abbildung 41: Einfluss der PFSA-Infiltration auf die Hydrophobizität und die ECSA der GDE. (a) Infiltrationsroutine der Elektroden, (b) Oberflächenkontaktwinkel der Ag-Schaum-Elektroden vor und nach der Infiltration mit unterschiedlichen PFSA-Gehalten, (c) F-Verteilung entlang des Querschnitts der GDE und (d) Auswirkung unterschiedlicher Gewichtsprozent des perfluorierten Polymers auf die ECSA der GDE.

Zur Analyse der unterschiedlichen Ionomerkonzentrationen auf das hydrophobe Verhalten der Elektrodenoberfläche wurden die resultierenden Kontaktwinkel gemessen und in Abbildung 41 b dargestellt. An der Oberfläche des abgeschiedenen Ag-Schaums der DHBT-GDE bildet sich ein Kontaktwinkel von ca. 3° aus, was einem maximal hydrophilen Verhalten entspricht. Mit zunehmender Ionomerkonzentration steigen diese auf 89° bzw. 110° für 12 Gew.-% bzw. 18 Gew.-% PFSA, was mit einer Zunahme der Hydrophobizität der Oberfläche einhergeht. Um die Qualität des Infiltrationsprozesses innerhalb der GDE zu untersuchen, wurden EDX-Linienscans an Querschnitten der GDEs durchgeführt. Die Ergebnisse in Abbildung 41 c zeigen eine nahezu gleichmäßige F-Verteilung über den gesamten Querschnitt des Ag-Schaums. Der Anstieg des F-Signals an der Unterseite der Elektrode ist auf die PTFE-

Faserschicht des Polymersubstrats selbst zurückzuführen. Um den Einfluss des perfluorierten Ionomers auf die katalytisch aktiven Zentren abzuschätzen, wurden ECSA-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse in Abbildung 41 d zeigen deutlich, dass die ECSA mit steigender Ionomerkonzentration wie erwartet abnimmt<sup>99</sup>, weil das verwendete Ionomer diese blockiert.

Zur Analyse des Einflusses morphologischer Veränderungen der porösen Struktur auf die Katalysatoroberfläche, das Porenvolumen und den Porendurchmesser während der verschiedenen Verarbeitungsschritte, werden Physisorptionsmessungen mit Hilfe der BET-Methode und Kapillardurchflussporometrie-Messungen des Ausgangssubstrats sowie von Proben jedes Herstellungsschritts durchgeführt (Abbildung 42). Durch Sputtern einer dünnen Ag-Schicht auf das Polymersubstrat steigt die Oberfläche und das Porenvolumen von  $0,69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf  $0,85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bzw. von  $34,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  auf  $37,6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  an (Abbildung 42 a). Die elektrochemische Abscheidung des porösen Ag-Schaums führt nur zu einer geringfügigen Vergrößerung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens, was sich bereits bei der Analyse der DHBT-Schaumstrukturen der Modellelektroden zeigte (Kapitel 4)<sup>110</sup>. Die Infiltration des Ag-Schaums durch das Ionomer führt zu einem Verschluss von  $\sim 50 \%$  der zugänglichen Poren im Vergleich zum Ausgangssubstrat, was zu einer BET-Oberfläche von  $0,35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und einem Porenvolumen von  $20,8 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  führt. Die geringe spezifische Oberfläche ist eher auf die hohe Dichte von  $10,5 \text{ g cm}^{-3}$  von  $\text{Ag}^{116}$  zurückzuführen als auf die geringe Porosität der Schäume. Die Ergebnisse der Kapillardurchflussporometrie zeigen, dass sich der mittlere Porendurchmesser durch das Sputtern von  $0,15 \text{ }\mu\text{m}$  auf  $0,16 \text{ }\mu\text{m}$  und durch die DHBT-Synthese auf  $0,24 \text{ }\mu\text{m}$  erhöht. Nach erfolgreicher Ionomerinfiltration verbleibt der Wert auf dem gleichen Niveau (Abbildung 42 b).

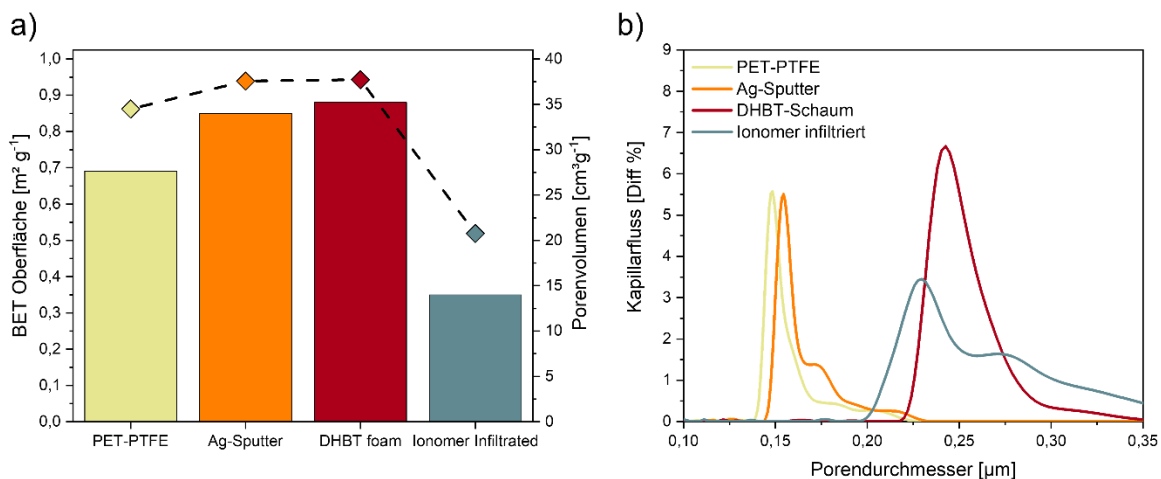


Abbildung 42: Einfluss der PFSA-Infiltration auf die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porendurchmesser-Verteilung. (a) BET-Oberfläche sowie ermitteltes Porenvolumen nach Kapillardurchflussporometrie aller Prozessschritte, (b) Verteilung der Porendurchmesser nach jedem Prozessschritt.

### CO<sub>2</sub>RR Flusszellen-Tests

Um die entwickelte Ag-DHBT-GDE mit einer kommerziell erhältlichen Elektrode zu vergleichen, wird eine Ag-basierte Covestro GDE<sup>43</sup> im gleichen elektrochemischen Zellaufbau bis zu Stromdichten von 300 mA cm<sup>-2</sup> getestet (Abbildung 43 a). Nachdem die kommerzielle GDE bei 30 mA cm<sup>-2</sup> die höchste FE<sub>CO</sub> von 100 % zeigt, nimmt die FE<sub>CO</sub> mit steigenden Stromdichten bei galvanostatischem Betrieb kontinuierlich ab und die CO<sub>2</sub>RR-Selektivität verlagert sich in Richtung HER. Bei Stromdichten von 300 mA cm<sup>-2</sup> zeigt die kommerzielle GDE eine FE<sub>CO</sub> von 55 %. Während der Tests steigt das Potenzial an der GDE linear mit zunehmenden Stromdichten an.

Die CO<sub>2</sub>RR Performance der eigens entwickelten Ag-DHBT-GDE mit dem ausgeprägtesten hydrophoben Verhalten (18 Gew.-%) wird galvanostatisch bis zu einer Stromdichte von 500 mA cm<sup>-2</sup> getestet (Abbildung 43 b). An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass bei dieser GDE, im Gegensatz zu anderen Arbeiten in der Literatur mit ähnlichen Elektrodenanordnungen<sup>92</sup>, nur geringe Mengen an C<sub>1+</sub>-Produkten erzeugt werden, die mittels NMR-Analyse nachgewiesen werden (Abbildung 46). Da in der Literatur bekannt ist, dass Ag-Elektroden in der elektrochemischen Reduktion von CO<sub>2</sub> erfolgreich die Bildung weiterer C<sub>1+</sub>, sowie C<sub>2+</sub>-Produkte katalysieren können, liegt die Ursache hierfür im Zelldesign der Durchflusszelle und kann die Verwendung einer AEM sein. Die Verwendung einer AEM kann zur Diffusion von Carbonat- (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) und Formiat-Ionen (HCOO<sup>-</sup>) in die Anodenkammer führen, was die elektrochemische Oxidation der Produkte zur Folge hat<sup>139</sup>. Da das Hauptziel dieser Arbeit auf der Optimierung der GDEs für die CO-Produktion liegt, wurde die Abstimmung der Produktselektivität durch verschiedene Zelldesigns und Ionenaustauschmembranen nicht weiter untersucht.

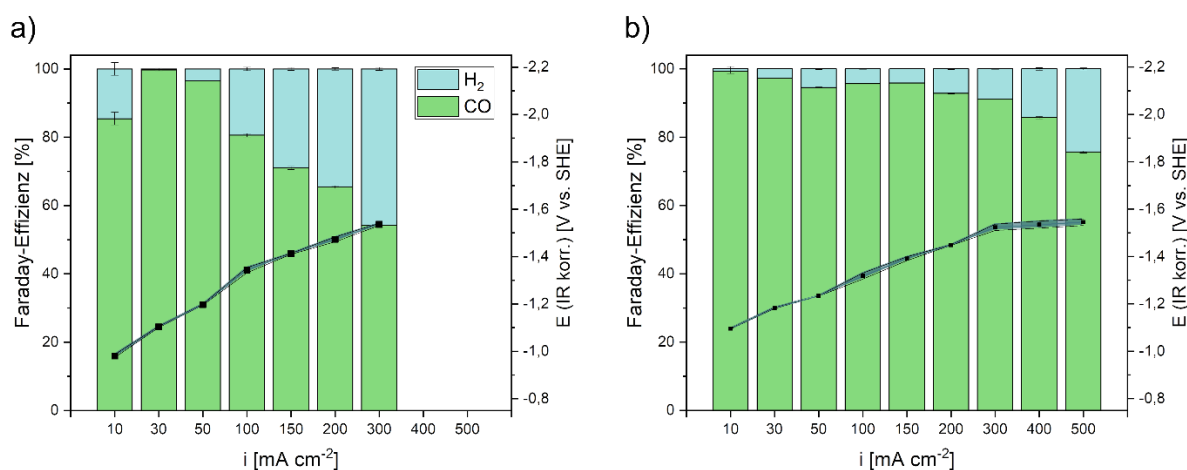


Abbildung 43: Normierte FE<sub>CO</sub> und FE<sub>H<sub>2</sub></sub> nach galvanostatischem Betrieb bei Stromdichten bis zu 500 mA cm<sup>-2</sup> und das aufgezeichnete WE-Potenzial nach Korrektur des Innenwiderstands. (a) Kommerzielle Covestro-GDE und (b) in-house entwickelte Ag-DHBT-GDE. Die gezeigten Fehlerbalken sowie die Fehlerkurve stellen den Mittelwert aus mindestens zwei wiederholten Messungen dar, wobei die entsprechenden Standardabweichungen durch die schattierten Bereiche gekennzeichnet sind.

Die galvanostatische CO<sub>2</sub>RR-Performance der Ag-DHBT-GDEs zeigt eine ausgezeichnete CO-Selektivität. Bei einer Stromdichte von 10 mA cm<sup>-2</sup> erreicht die FE<sub>CO</sub> Werte von 100 % und bleibt im Bereich von 30 mA cm<sup>-2</sup> bis 200 mA cm<sup>-2</sup> bei Werten über 93 %, wobei die Selektivität für HER vernachlässigbar ist. Bei weiterer Erhöhung der angelegten Stromdichten bis zu 300 mA cm<sup>-2</sup> zeigt die entwickelte Ag-DHBT-GDE eine bemerkenswerte FE<sub>CO</sub> von 91 % und damit eine Leistungssteigerung von 65 % im Vergleich zur kommerziellen GDE, insbesondere bei industriell relevanten Stromdichten (300 mA cm<sup>-2</sup>). Da die CO<sub>2</sub>RR bei den vergleichbaren Stromdichten noch überwiegt, wird die Stromdichte bis auf 500 mA cm<sup>-2</sup> erhöht. Bei Stromdichten von 500 mA cm<sup>-2</sup> bleibt die FE<sub>CO</sub> bei Werten über 76 %, was auf eine überwiegende CO<sub>2</sub>RR im gesamten getesteten Bereich hinweist. Bemerkenswerterweise steigen die WE-Potenziale für beide Elektroden mit zunehmenden Stromdichten und zeigen ähnliche Werte. Während Ag-Elektroden im Allgemeinen für eine effiziente CO<sub>2</sub>-Umwandlung in CO bekannt sind<sup>102–104</sup>, zeigt die in dieser Arbeit entwickelte GDE eine außergewöhnlich hohe CO-Selektivität bei erhöhten Stromdichten (500 mA cm<sup>-2</sup>) in 1 M KHCO<sub>3</sub>-Elektrolyt. Diese Werte übertreffen die aktuellen Literaturergebnisse und etablierten damit die entwickelte GDE als zukünftige Benchmark-Elektrode<sup>102–104,140–143</sup> (Tabelle 7).

Tabelle 7: Zusammenfassung der CO<sub>2</sub>RR-Langzeitleistungen für Ag-Elektroden in neutralen und basischen Medien.

Katalysator	Elektrolyt	Stromdichte [mA cm <sup>-2</sup> ]	FE [%]	Stabilität [h]	Literatur
Ag/PFSA	1 M KHCO <sub>3</sub>	200	> 95	100	Diese Arbeit
Ag/PFSA	1 M KHCO <sub>3</sub>	500	> 75	1	Diese Arbeit
C/Ag/PTFE	1 M KHCO <sub>3</sub>	160	> 90	100	Dinh et al. <sup>92</sup>
C/Ag/PTFE	1M KOH	150	> 90	100	Dinh et al. <sup>92</sup>
Ag + Ionomer	1 M KHCO <sub>3</sub>	250	> 60	n. a.	García de Arquer et al. <sup>35</sup>
Ag + Ionomer	1 M KHCO <sub>3</sub>	320	> 55	n. a.	García de Arquer et al. <sup>35</sup>
Ag	2 M KHCO <sub>3</sub>	27	96	15	Monti et al. <sup>104</sup>
Ag	1 M KOH	365	99	n. a.	Monti et al. <sup>104</sup>
Ag/PTFE	1 M KOH	300	84	10	Gabardo et al. <sup>144</sup>
Ag	1 M KHCO <sub>3</sub>	100	97	41	Senocrate et al. <sup>102</sup>
Ag	1 M KHCO <sub>3</sub>	200	> 90	n. a.	Sassenburg et al. <sup>103</sup>



Es ist anzunehmen, dass die Elektrodenperformance der Ag-DHBT-GDE durch das Zusammenspiel von kontrollierten Porengrößen, der Menge des Katalysators mit großer Oberfläche und der gut verteilten phasenseparierten PFSA erreicht wird. Die hydrophobe Eigenschaft spielt eine wichtige Rolle bei der Verhinderung des Flutens der Elektrode, während hydrophile Bestandteile den Transport und die Verfügbarkeit von Protonen an der Katalysatoroberfläche kontrollieren. Da die nanostrukturierte Ag-Elektrode aus einer großen Anzahl katalytisch aktiver Zentren besteht, kann das wichtige  $\text{COOH}_{\text{ads}}$ -Zwischenprodukt stabilisiert werden, da die Energiebarriere des anfänglichen Elektronentransferschritts verringert wird<sup>85</sup>. Wie bereits in früheren Studien zu den  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Mechanismen<sup>9,86,145</sup> vorgeschlagen, ist der geschwindigkeitsbeschränkende Faktor in dieser Reaktion der protonengekoppelte Elektronenübergang-Schritt (Abbildung 44).

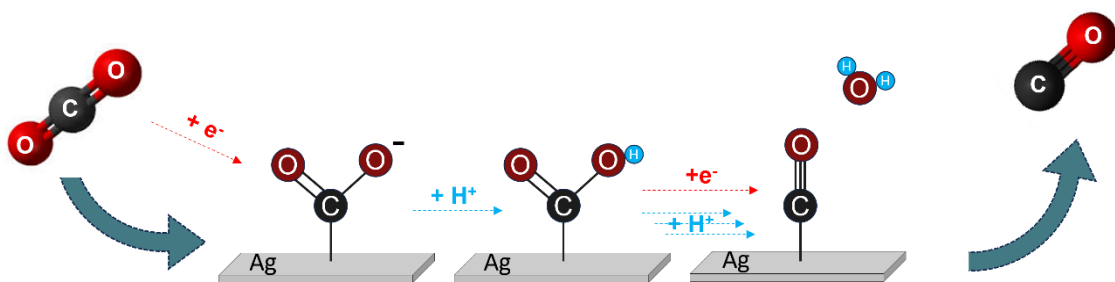


Abbildung 44: Reaktionsmechanismus an Ag Elektroden zur Produktion von CO, nach<sup>85</sup>.

Es wird davon ausgegangen, dass die  $\text{SO}_3^-$ -Gruppe des PFSA, Protonen schnell und effizient für die Reaktion zur Verfügung stellen kann, was zu einer schnellen Umwandlungsrate von  $\text{COOH}_{\text{ads}}$  zu  $\text{CO}_{\text{ads}}$  führt<sup>85</sup>. Darüber hinaus können  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen einen entscheidenden Einfluss auf die OH-Inhibition haben, indem sie höhere pH-Werte erzeugen, die für die erfolgreiche Unterdrückung der HER erforderlich sind, wie bereits von Berlinguette et al.<sup>138</sup> und Bell et al.<sup>133,134</sup> gezeigt wurde. Um eine  $\text{FE}_{\text{CO}}$  von über 90 % bei Stromdichten von bis zu  $300 \text{ mA cm}^{-2}$  zu erzielen, ist ein Zusammenspiel mehrerer Faktoren unerlässlich. Hierzu gehören die  $\text{COOH}_{\text{ads}}$ , die die nanostrukturierte Ag-Morphologie stabilisieren, die schnelle Protonenleitfähigkeit durch das hochprotonenleitfähige PFSA sowie die Erhöhung des lokalen pH-Werts durch  $\text{OH}^-$ -Spezies, die durch die raschen kathodischen Reaktionen ( $\text{CO}_2\text{RR}/\text{HER}$ ) bereitgestellt werden.

Um die Stabilität und das Verhalten der Ag-Schaum-GDE unter industrienahe Stromdichten zu untersuchen, werden galvanostatische Langzeitmessungen bei einer Stromdichte von  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  für bis zu 100 h durchgeführt (Abbildung 45). Die FE und das Elektrodenpotenzial werden über den gesamten Zeitraum gemessen. Während der ersten 42 h zeigt die GDE einen sehr stabilen Verlauf des Elektrodenpotenzials, der lediglich von Schwankungen von  $\sim 50 \text{ mV}$  geprägt ist. In dieser Phase der  $\text{CO}_2\text{RR}$  wird davon ausgegangen, dass sehr kurze Diffusionswege vorliegen, die es dem gelösten  $\text{CO}_2$  erlauben, schnell an der Zweiphasengrenze der katalytischen Ag-Partikel zu reagieren und den gebildeten CO-Molekülen, schnell zu desorbieren. Zwischen 43 – 54 h Betriebszeit ist ein

Übergangsverhalten zwischen Flow-by und Flow-through Modus im Betrieb festzustellen, welcher auf die Bildung von Salzablagerungen an der Rückseite der GDE (PET-Schicht) zurückzuführen ist. Die Carbonatkristalle beginnen den Gasauslass der Durchflusszelle zu blockieren, was zu einem Wechsel vom Flow-by zum Flow-through Modus führt. Infolgedessen tritt ein "Sägezahn"-Muster in der Potenzialkurve auf, welches sich mit zunehmender Betriebsdauer verstärkt und sich in der Zunahme der HER-Selektivität widerspiegelt<sup>146,147</sup>. Während des Übergangs zum Flow-through Modus schwankt das Arbeitspotenzial der Elektrode um 100 mV. Nach 54 h Betrieb wird die Elektrode vollständig im CO<sub>2</sub>-Flow-through Modus betrieben, was zu Schwankungen im Arbeitselektrodenpotenzial von ~ 200 mV führt. Die HER sinkt und verbleibt unter 5 %, wodurch eine mittlere FE<sub>CO</sub> von 96 % für 100 h berichtet werden kann.

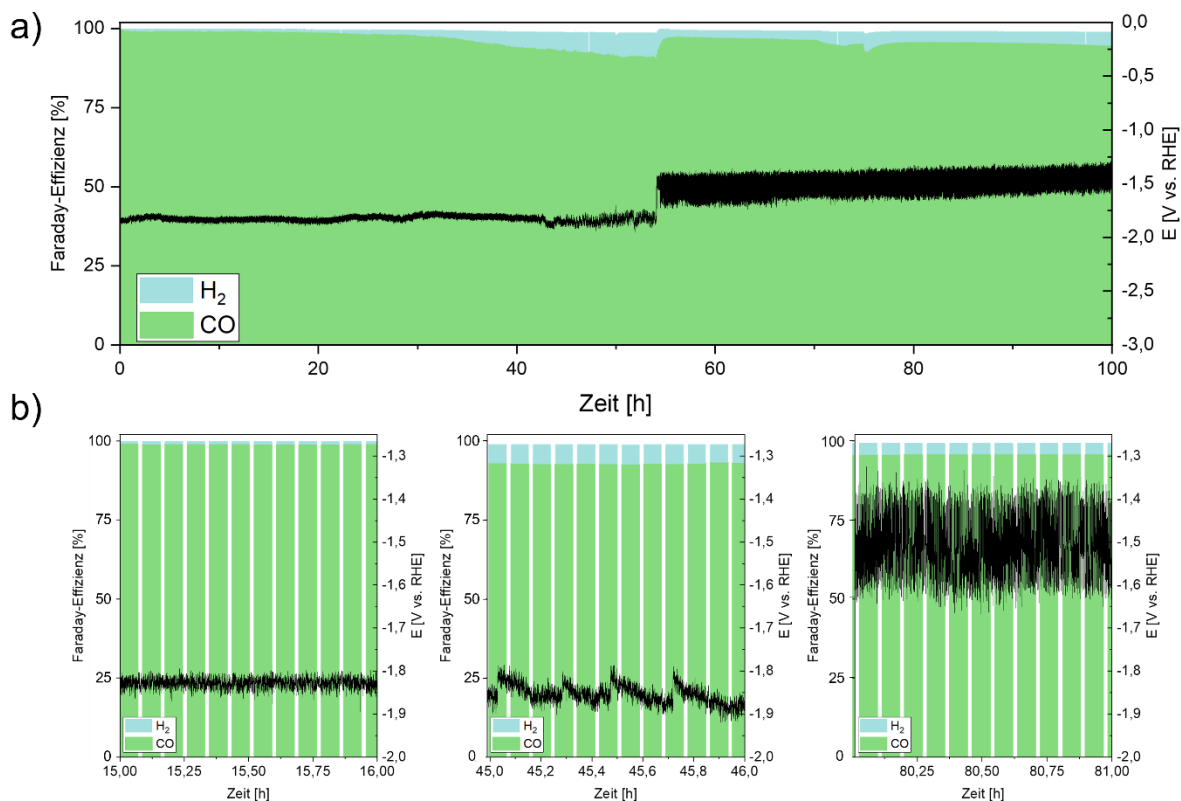


Abbildung 45: (a) Langzeitstabilitätstests der DHBT-GDE im galvanostatischen Modus bei 200 mA cm<sup>-2</sup> für 100 h und (b) ausgewählte Bereiche mit erhöhter Auflösung des Arbeitselektrodenpotenzials.

### Post-Mortem Analyse der Elektrode

Zur Bewertung der Langzeitstabilität der DHBT-GDE wird der Elektrolyt beider Kammern mit der NMR-Methode sowie die Mikrostruktur und die Kristallstruktur mit FIB-REM und XRD analysiert.

Die Analyse der Elektrolytproben beider Elektrodenkammern mittels <sup>19</sup>F-NMR zeigt, dass während des langfristigen elektrochemischen CO<sub>2</sub>RR-Experiments kein Abbau des PFSA stattfindet, was die Stabilität des Systems unter industriell relevanten Bedingungen

unterstreicht (Abbildung 46). Das Ionomer scheint langfristig stabil zu sein, da das F-Signal homogen über den Querschnitt der Elektrode detektiert wird (Abbildung 47). Die Analyse der Elektrolyt-Kompartimente mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR hat zeigt, dass keine Degradation des PFSA während des Langzeitversuchs zur elektrochemischen  $\text{CO}_2\text{RR}$  auftritt, was die Stabilität des Systems unter industriell relevanten Bedingungen hervorhebt.

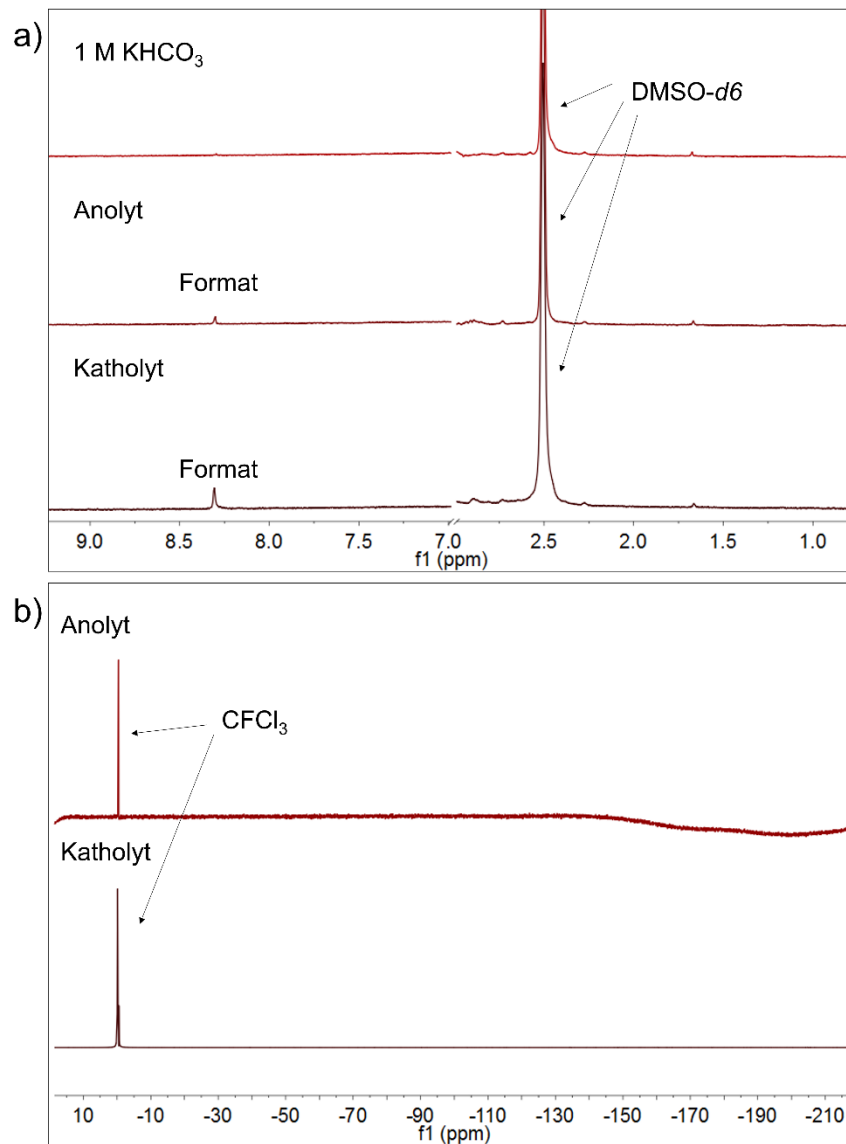


Abbildung 46: (a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und (b)  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren des Elektrolyts der Kathoden- und der Anodenkammer (in  $\text{DMSO-d}_6$ ) nach einer Betriebszeit von 100 h im Langzeitstabilitätstest der DHBT-GDE.

Qualitative post-mortem Analysen der Ag-DHBT-GDE nach 100 h sind in Abbildung 47 gezeigt. REM-Aufnahmen der Oberfläche sowie des Querschnitts der Elektrode zeigen entstandene Salzablagerungen sowie Einlagerungen innerhalb der nanoporösen Wände nach dem Betrieb. Diese auskristallisierten Elektrolytrückstände können mittels EDX-Elementanalyse durch Signale von C und K nachgewiesen werden. Das Ionomer scheint nach einer Betriebszeit von 100 h und einer industrienahen Stromdichte langfristig stabil zu sein, da

das F-Signal über den gesamten Querschnitt der Elektrode homogen nachgewiesen werden kann. Die Post-mortem-Analyse der Mikrostruktur durch FIB-REM-Analyse ergab nur geringfügige Veränderungen der Nadelform der Schaumwände. Eine allgemeine Veränderung der Schaummorphologie kann jedoch ausgeschlossen werden.

Die geringe Löslichkeitsgrenze von Carbonat- und Bicarbonat-Spezies kann zu Salzausfällungen durch Kristallisation auf der Oberfläche der GDL führen, die die Verdunstung von Wasser zwischen isolierten Salzkristallen begrenzen. Die poröse und hygroskopische Natur der GDL pumpt das Elektrolyt mittels Kapillarkräfte durch seine Struktur. Infolgedessen werden die Gasdiffusionswege in den Elektrodenporen durch ausgefallene Salze blockiert, die  $\text{CO}_2$  verbrauchen und Bicarbonate durch Reaktionen mit den Carbonatablagerungen bilden. Die Arbeit von Jeanty et al.<sup>44</sup> hebt die Bedeutung der Vermeidung von geflutetem Gasraum hervor und zeigt, wie eine optimierte Langzeitstabilität der  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse durch gezielte Anpassungen des Turbulenzgrades und der Gasbewegung in der Gaskammer erreicht werden kann. Dieser Ansatz zielt darauf ab, Ablagerungen von Salzen zu vermeiden.

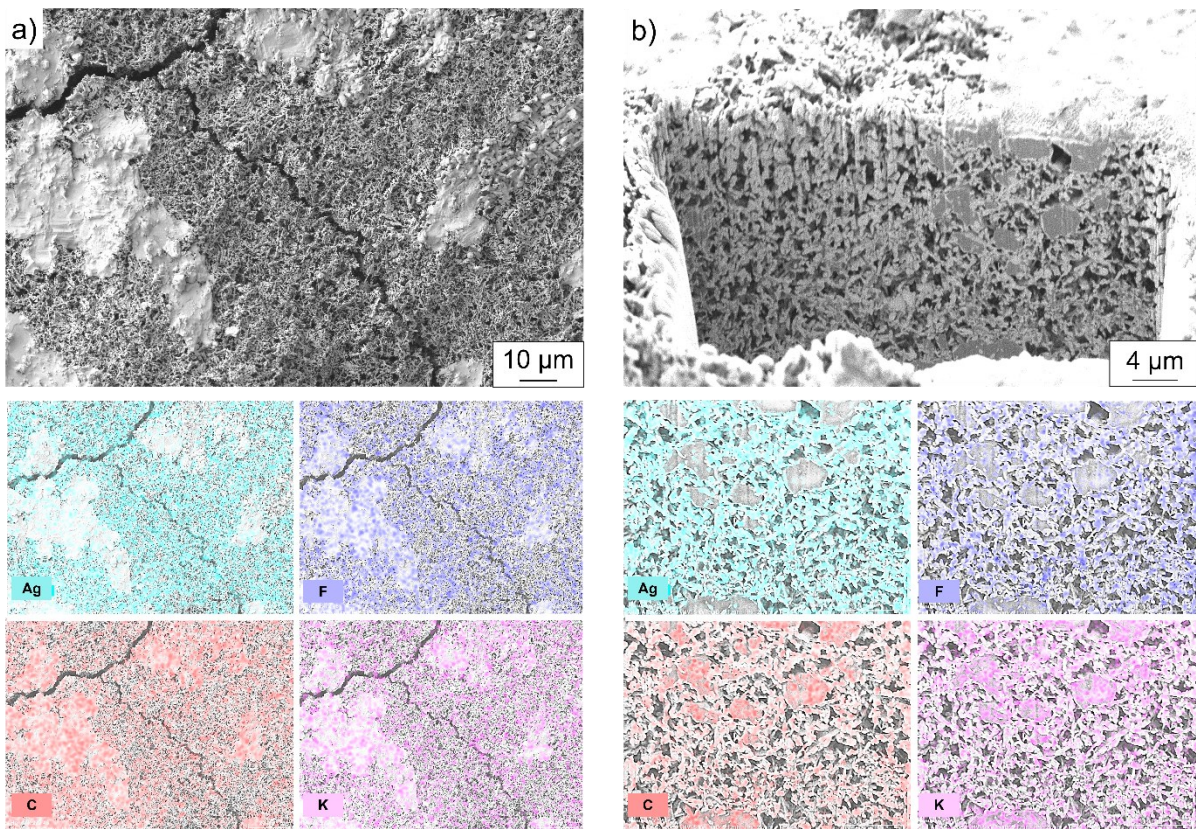


Abbildung 47: REM bzw. FIB-REM Aufnahmen zur post-mortem Analyse der Mikrostruktur der DHBT-GDE. (a) Draufsicht der DHBT-GDE und (b) Querschnitt der Ag-Schaumwand inklusive Elementanalyse der Elemente Ag, F, C und K.

Nach einer Laufzeit von 100 Stunden wies die Kristallstruktur des Systems das gleiche XRD-Diffraktogramm auf wie die Ag-DHBT-GDE vor Beginn der Langzeitmessung. Eventuell auftretende Kristallreflexe des auskristallisierten Kaliumhydrogencarbonats konnten nicht detektiert werden. (Abbildung 48).

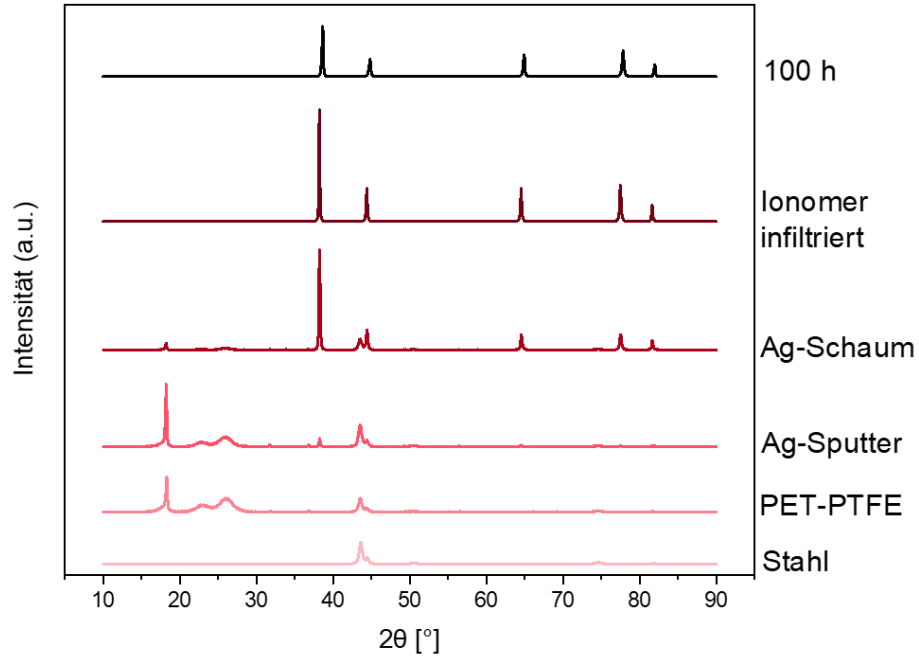


Abbildung 48: XRD-Muster der Referenzstahlplatte, des PTFE-PET-Substrats, der Ag-Sputterschicht, des Ag-DHBT-Schaums, der mit Ionomer infiltrierten GDE und der geprüften Ag-DHBT-GDE nach 100 h  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Betrieb.

## 5.4 Technischer Reifegrad des DHBT-Prozesses zur GDE-Herstellung

In diesem Kapitel wurde die Entwicklung eines einfachen und schnellen Herstellungsverfahrens für polymerbasierte Ag-DHBT-GDEs demonstriert, bei dem die gepulste elektrochemische Abscheidung von Ag-Katalysatoren mit einer Ionomer-Infiltration kombiniert wurde. Der Sputterprozess war notwendig, um das isolierende polymere Fasergewebe für die elektrochemische Abscheidung vorzubereiten, indem eine elektrisch leitfähige Dünnschicht aufgebracht wurde. Die besputterte Schicht erfüllte die Anforderungen für den elektrochemischen Abscheidungsprozess und führte zu einer leitfähigen GDL, die es ermöglichte, während der DHBT-Synthese Stromdichten von bis zu  $500 \text{ mA cm}^{-2}$  aufzuprägen, ohne ihren porösen Charakter zu verlieren, der für den Gastransport und die Gasverteilung in der Ag-Schaumstruktur während der  $\text{CO}_2\text{RR}$  unerlässlich war. Mit der DHBT-Methode haben wir die parasitäre HER genutzt, um die lösungsmittelfreie Strukturierung des 3D-Katalysatornetzwerks zu unterstützen und direkt eine GDE herzustellen.

Obwohl mit galvanostatischer Abscheidung Ag-Schaumstrukturen mit einer Morphologie aus Makrokratern und nanoporösen Wänden erzeugt werden konnten, zeigten diese PC-GDEs keinen Vorteil in der Elektrodenleistung gegenüber den hergestellten Sputter-Ag-Elektroden. Daher wurde der Vorgang der galvanostatischen Abscheidung um einen gepulsten DHBT-Vorgang erweitert und das Puls-zu-Pause-Verhältnis variiert. Die Studie resultierte in einem effizienten Ag-Abscheidungsprozess, der zu einer hohen Ag-Massenbeladung und hohen ECSA-Absolutwerten führte, während die poröse Schaumstruktur durch die Verringerung der Pulszeiten erhalten blieb. Lineare Sweep-Voltammetrie-Tests der Elektroden zeigten eine Leistungssteigerung von etwa 200 mV von PC-DHBT-Elektroden im Vergleich zu DC-DHBT-GDEs bei industrienahen Stromdichten ( $200 \text{ mA cm}^{-2}$ ), was zu einer etwas höheren  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Selektivität im galvanostatischen  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Betrieb bei geringen Stromdichten führte. Eine Annäherung der  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Betriebsstromdichte außerhalb der H-Zellen-Stromdichten erforderte einen weiteren Entwicklungsschritt, da hier die HER für reine Ag-Schaum-Elektroden ab Stromdichten von  $> 10 \text{ mA cm}^{-2}$  vorherrschend wurde. Um das Fluten der Elektrode zu verhindern und die Einschränkungen des  $\text{CO}_2$ -Massentransports während der  $\text{CO}_2\text{RR}$  zu verringern, wurde die Elektrode zusätzlich mit einem geeigneten Perfluorsulfonsäure-Ionomer infiltriert. REM- und EDX-Analysen zeigten eine homogene Ag/F-Verteilung entlang des Elektrodenquerschnitts. Die Infiltration der Ag-Schaum-GDE mit perfluoriertem PFSA-Ionomer ermöglichte den  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Betrieb bis zu Stromdichten von  $500 \text{ mA cm}^{-2}$ , wobei eine CO-Selektivität von bis zu 76 % erhalten blieb.

Um die Elektrolytverteilung und die Bildung der Drei-Phasen-Grenze innerhalb der Elektroden zu untersuchen, können radiografische und tomografische Methoden genutzt werden. Hierbei können experimentelle Analysen mittels hochauflösender Synchrotron-Bildgebung der nächste Schritt sein, um weitere Erkenntnisse zu gewinnen<sup>46,47,147</sup>. Diese Untersuchungen haben das Potenzial, das Design der Elektroden zu optimieren, indem die Porenstruktur während des Herstellungsprozesses angepasst wird, was zu einer verbesserten Leistung der

CO<sub>2</sub>RR führen kann. Das nächste Kapitel wird sich mit der Entwicklung möglicher Zelldesigns befassen, die entscheidend für den Erfolg dieser Messungen sind.





## 6. Ergebnisse 3 - Analyse der GDE-Flutung während der CO<sub>2</sub>RR

Für die röntgenbasierte Untersuchung von GDEs werden spezielle Zellen benötigt, die sich von herkömmlichen Zelldesigns unterscheiden. Diese speziellen Zelldesigns ermöglichen den Einsatz bildgebender Verfahren, wie beispielsweise der Röntgenbildgebung, um GDEs in im Betrieb zu analysieren. Das Hauptaugenmerk bei der Entwicklung dieser Zellen liegt darauf, die elektrochemische Leistungsfähigkeit mit der Fähigkeit zur Beobachtung elektrochemischer Prozesse innerhalb der GDEs mittels Röntgenstrahlen in Einklang zu bringen. Diese speziellen Zelldesigns eröffnen neue Möglichkeiten, um die elektrochemischen Prozesse in GDEs zu untersuchen und ein besseres Verständnis für ihre Leistungsfähigkeit zu gewinnen. Sie ermöglichen die direkte Beobachtung der Vorgänge während der elektrochemischen Reaktionen und tragen so zur Weiterentwicklung und Optimierung von GDEs bei.

Im Rahmen des bearbeiteten Projekts wurden zwei verschiedene Zelldesigns entwickelt, die jeweils für radiografische und tomografische Analysen der Elektroden geeignet sind. Das radiografische Zelldesign, beschrieben in Kapitel 6.1, ermöglicht eine zweidimensionale Bildgebung der Elektroden und wurde bereits veröffentlicht<sup>147–149</sup>. Dabei können Informationen über die Verteilung von Materialien und Prozessen in der Elektrode gewonnen werden. Das tomografische Zelldesign, beschrieben in Kapitel 6.2, erlaubt eine dreidimensionale Bildgebung der Elektroden. Durch die Kombination von mehreren Schichtbildern kann eine detaillierte räumliche Darstellung der Elektrodenstruktur und der Verteilung von Reaktionsprodukten gewonnen werden. Wesentliche Inhalte dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht<sup>147</sup>.

### 6.1 Gesprühte Ag-basierte Elektroden

Die in dieser Arbeit entwickelten Ag-DHBT-GDEs wurden nicht für die operando Messungen verwendet. Stattdessen wurden Ag-basierte ODCs eingesetzt, die mittels Sprühverfahren wie in Kapitel 3.1 beschrieben hergestellt und von der TU Clausthal bereitgestellt wurden. Um das Flutungsverhalten in den Zellen zu untersuchen, wurde das Ag-PTFE-Verhältnis variiert, um den Einfluss hydrophober Bestandteile auf die Leistung und die Elektrolytverteilung der Elektroden zu erfassen. Dazu wurden ODCs mit einem hohen hydrophilen Anteil und einem Ag-Gehalt von 97 Gew.-% (Ag-97) sowie einem Ag-Gehalt von 92 Gew.-% (Ag-92) untersucht. Ursprünglich wurden diese Sprühelektroden für die Anwendung in der Chlor-Alkali-Elektrolyse entwickelt, bei der es vorteilhaft ist, herkömmliche Kathodenmaterialien durch Ag-basierte GDEs zu ersetzen. Anstelle von H<sub>2</sub> als Nebenprodukt fördern Ag-Katalysatoren die Sauerstoffreduktion, wenn sie mit Sauerstoff versorgt werden. Durch das positivere reversible Potenzial für die ORR (1,23 V vs. RHE) im Vergleich zur HER (0 V vs. RHE) kann die reversible Spannung des Elektrolyseurs reduziert werden. Dadurch konnte die Gesamtzellspannung um ein Drittel gesenkt werden, was einen Energieeintrag von nur 70 % während der ORR ermöglicht und die herkömmliche Membran-Elektrolyse-Technologie deutlich übertrifft<sup>150–152</sup>. Durch die Reduzierung der Gesamtzellspannung um ca. 1 V sind Energieeinsparungen von bis zu 30 % im industriellen Einsatz möglich.

Diese Art Analysen geben nicht nur einen Einblick in die Elektrolytverteilung, sondern auch bereits erste Rückschlüsse über bevorzugte Pfade, die der Elektrolyt benötigt, um seinen Weg durch die GDE zu finden. Außerdem werden diese Ergebnisse benötigt, um Modelle für die Vorhersage der Medienverteilung während der CO<sub>2</sub>RR zu entwickeln. Ein erstes Modell wurde bereits von Löffelholz et al.<sup>153</sup> vorgestellt. Die Modellergebnisse heben zwei Hauptprobleme hervor, die überwunden werden müssen, um einen effizienteren CO<sub>2</sub>RR-Prozess bei hohen Stromdichten zu erreichen: Erstens wird die Elektrodenleistung bei höheren Stromdichten stark durch den CO<sub>2</sub>-Massentransport eingeschränkt. Zweitens wird nur etwa die Hälfte des verbrauchten CO<sub>2</sub> elektrochemisch umgewandelt, während der Rest chemisch im Elektrolyten zu Carbonat und Bicarbonat abreagiert, was zu einer niedrigen Kohlenstoffeffizienz führt.

Abbildung 49 zeigt eine FIB-REM-Aufnahme sowie eine rekonstruierte FIB-Tomografie einer Ag-basierten ODC<sup>47,147</sup>. Die Abbildung zeigt ein Gerüst aus hellen und verdrehten Silberkörnern mit Zwillingsgrenzen (rote Pfeile), umgeben von einem verzweigten Porensystem. Das dunkle PTFE befindet sich an den Grenzflächen zwischen den Silberkörnern und den Poren (grüne Pfeile). Dabei kleidet ein dünner PTFE-Film die Poren ganz oder teilweise aus (Abbildung 49 b)

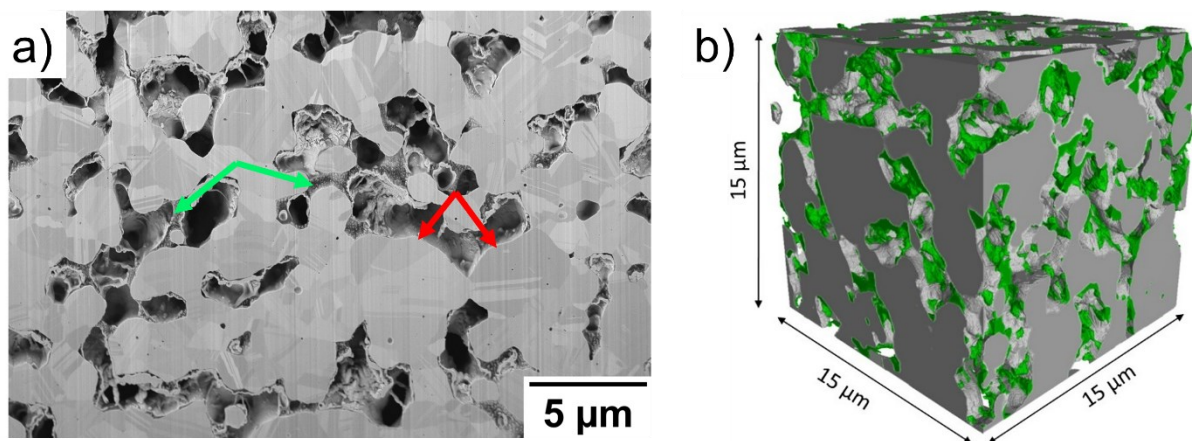


Abbildung 49: Analyse der Mikrostruktur einer ODC. (a) FIB-REM Aufnahme des porösen Ag-Netzwerks mit Ag-Körnern (rote Pfeile) und PTFE-Anteilen (grüne Pfeile) und (b) Rekonstruktion einer Ag-basierten ODC mit Ag-Anteilen (grau) und hydrophoben PTFE-Anteilen (grün)<sup>47,147</sup>.

## 6.2 Radiografische Analyse der Elektrolytverteilung

### Entwicklung der radiografischen Zelle

Das Design der Zelle, welches für die operando Messungen entwickelt wurde, ist in Abbildung 50 dargestellt. Das Zelldesign besteht aus einem Drei-Elektroden-Aufbau und setzt sich aus drei Bauteilen zusammen: CO<sub>2</sub>-Gasraum, Elektrolytraum (Breite 15 mm) und Gegenstück zur Befestigung des Strahlenstempels.

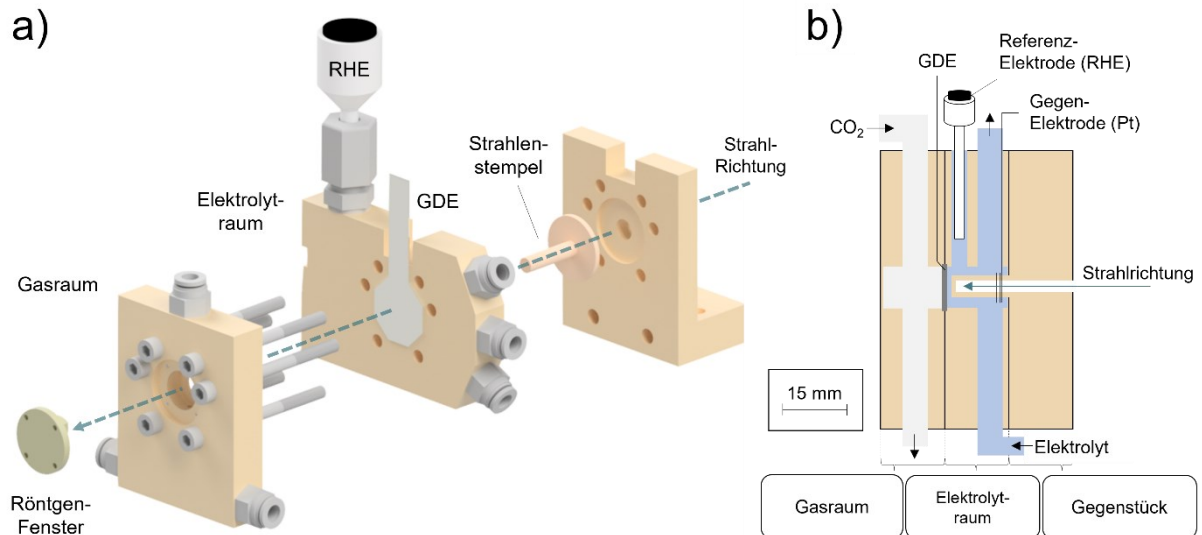


Abbildung 50: Darstellung der Zelle zur Durchführung von operando Messungen im 3-Kompartiment-Design. (a) Explosionsdarstellung des Zelldesigns für radiografische operando Messungen und (b) schematische Darstellung des Zellaufbaus.

Die CO<sub>2</sub>-Kammer steuert den Gasfluss und leitet das CO<sub>2</sub> an der GDE vorbei, die als WE verwendet wird. Der Auslass für den Gasfluss wurde am Boden des Kompartiments positioniert, damit Elektrolyt, der während der Messung durch die GDE permittiert, entweichen kann und die aktive Oberfläche der Elektrode nicht blockiert wird. Das Gewinde für eine einschraubbare Wasserstoff-Referenzelektrode wurde so platziert, dass die RE ionenleitend über eine dünne Bohrung per Luggin-Kapillare mit der WE verbunden ist, um das Potenzial an der Arbeitselektrode zu kontrollieren und gleichzeitig seitlich im Zellgehäuse und außerhalb des Strahlengangs liegt. Der Elektrolyt wird um den Strahlenstempel (Länge 14 mm) geführt und verlässt die Zelle auf der Oberseite, sodass O<sub>2</sub>-Blasen der OER an der CE, sowie H<sub>2</sub>-Blasen oder evtl. durchtretendes CO<sub>2</sub> an der WE leicht entweichen können und nicht durch die Elektrolytflussrichtung in der Zelle gefangen bleiben. Das Röntgenfenster wurde nahe der GDE implementiert, so dass die Röntgenstrahlen nur eine dünne, absorbierende Elektrolytschicht durchdringen müssen, indem sie die Zelle in der Mitte des Röntgenfensterfachs passieren. Um die Strahlenabschwächung durch das Elektrolytvolumen zu minimieren, wurde mit Hilfe eines PEEK-Stempels ein definierter Abstand von 1 mm vor der GDE eingehalten. Einer Materialdegradation auf Grund hochalkalischer Medien wurde durch die Verwendung von Polyetheretherketon (PEEK) als Zellmaterial entgegengewirkt.

Darüber hinaus ist die Strahlungsabsorption während der operando Messungen aufgrund der geringen Dichte ( $\rho_{\text{PEEK}} = 1,32 \text{ g cm}^{-3}$ ) und der geringen Dicke des Strahlenfensters vernachlässigbar.

### **Eignung des Zellendesigns für elektrochemische CO<sub>2</sub>RR**

Zur erfolgreichen Durchführung von operando Messungen stark absorbierender metallbasierter GDEs sind Zellen erforderlich, die eine bildgebende Analyse ebenso wie elektrochemische Messungen ermöglichen. Deshalb muss die elektrochemische Leistungsfähigkeit des Zellendesigns im Hinblick auf ihre Eignung für zuverlässige elektrochemische Tests und die Vergleichbarkeit mit anderen Flusszellen-Aufbauten überprüft werden. Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung einer Ag-97 Elektrode während der CO<sub>2</sub>RR ist in Abbildung 51 zu sehen. Es wurden potentiostatische Tests für eine Dauer von 20 min durchgeführt, wobei das angelegte Potenzial in 100 mV Schritten erhöht wurde. Es wurden chronoamperometrische Messungen verwendet, um mit Hilfe des verwendeten Potentiostaten iR-Korrekturen des Innenwiderstands vorzunehmen, die mit Hilfe der CI-Methode durchgeführt wurde.

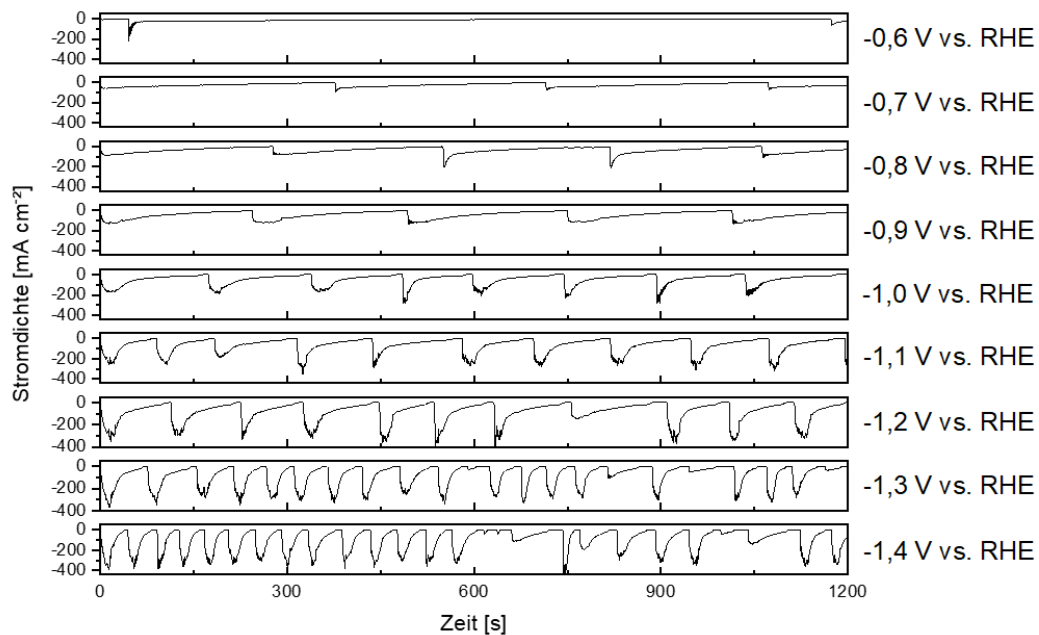


Abbildung 51: Zeitlicher Verlauf der potentiostatischen CO<sub>2</sub>RR einer Ag-97 im 3-Kompartiment-Aufbau.

Das gewählte Startpotenzial von -0,6 V vs. RHE zeigt eine durchschnittliche resultierende Stromdichte von  $-14 \text{ mA cm}^{-2}$ , wobei bereits Sprünge in der Stromdichtekurve zu erkennen sind. Die Potenzialerhöhung intensiviert die Anzahl der Sprünge der Stromdichtekurve und erzeugt ein „Sägezahn-Muster“. Dieser Verlauf ist charakteristisch für Systeme, die neben dem Gaskonsum (CO<sub>2</sub>) Gase erzeugen (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). Sobald Gasblasen an der Arbeitselektrode entstehen und dadurch elektrochemisch aktive Fläche der Elektrode bedecken, wirken diese Blasen isolierend und reduzieren die aktive Fläche zur Aufrechterhaltung der Reaktion.

Folglich sinkt der Strom, der sich durch das konstante angelegte Potenzial einstellt. Haben die Gasblasen eine ausreichende Größe erreicht, desorbieren diese von der Oberfläche der Elektrode und geben aktive Fläche frei. Folglich springt die Stromdichtekurve und erreicht das Vorniveau. Dieses Verhalten lässt auf starke Gasevolution in der Elektrolyt-Kammer schließen. Hierfür können bei der in Abbildung 50 gezeigten Anordnung sowohl kathodisch erzeugte H<sub>2</sub>-Blasen, die während der parasitär ablaufenden HER auf der Elektrolytseite der GDE erzeugt werden, als auch anodisch erzeugte O<sub>2</sub>-Blasen der OER an der Platin-CE verantwortlich sein. Dieses Verhalten ist in der Literatur bereits beschrieben worden<sup>147</sup>. Für die Eignung der Zelle zur Durchführung von operando Messungen zur radiografischen Bestimmung des Elektrolytverhaltens innerhalb der GDE ist die Vermeidung dieses „Sägezahn-Musters“ von entscheidender Bedeutung. Starke Gasblasenentwicklung im Strahlengang soll vermieden werden, sodass während des Betriebs der Zelle auftretende Intensitätsunterschiede vorwiegend auf Elektrolyt innerhalb der GDE zurückzuführen sind. Diese Absorptionsunterschiede gegenüber einer „trockenen“ GDE sollen im Auswerteprozess dazu verwendet werden mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes Elektrolyt-Sättigungskurven zu berechnen. Neben der fehlenden bildgebenden Eignung konnten mit dem vorliegenden Zelldesign keine stationären Stromdichten, die zur Bewertung der Faraday-Effizienz der GDEs erforderlich sind, erreicht werden. Folglich war eine Modifikation des Zelldesigns notwendig.

### ***Modifizierung der Zellkonstruktion für CO<sub>2</sub>RR***

Damit das Zelldesign alle notwendigen Anforderungen der CO<sub>2</sub>RR operando Tests erfüllte, wurden modulare Anpassungen an dem in Abbildung 50 gezeigten Zelldesign vorgenommen. Der Drei-Elektroden-Aufbau wurde beibehalten und um drei Bestandteile erweitert. Es wurden ein zusätzliches Elektrolytkompartiment (Breite = 15 mm) und eine Verlängerung des Strahlenstempels (Länge = 29 mm) implementiert, um weiterhin einen konstanten Abstand von 1 mm zwischen GDE und Strahlenfenster aufrecht zu erhalten, wodurch das zu durchstrahlende Elektrolytvolumen beibehalten wurde. Beide Elektrolytkammern wurden durch den Einbau einer AEM getrennt, sodass der Ionenfluss gegeben war, aber keine Durchmischung kathodisch und anodisch erzeugter Gase stattfinden konnte. An die Elektrolytkammern schließen beidseitig jeweils die CO<sub>2</sub>-Kammer als auch die Kammer zur Befestigung des integrierten Strahlenfensters an, welches weiterhin einen konstanten Abstand (1 mm) zur GDE ermöglicht. Die beiden Elektrolytkammern sind baugleich und unterscheiden sich nur durch die Implementierung der Luggin-Kapillare für die RE in der Katholytkammer. Der Aufbau der modularen Zelle, die für die CO<sub>2</sub>RR operando Messungen verwendet wurde, ist in Abbildung 52 dargestellt.

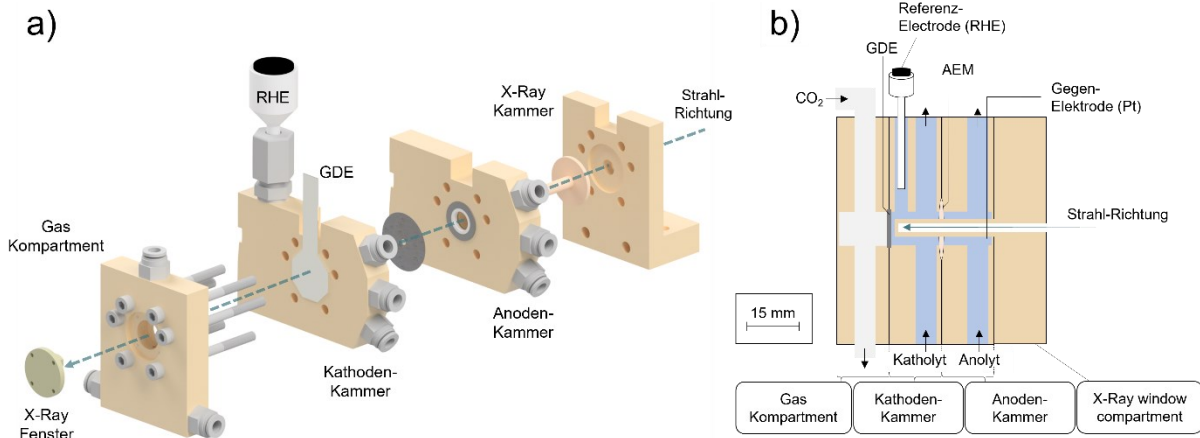


Abbildung 52: Darstellung der Zelle zur Durchführung von operando Messungen im 4-Kompartiment-Design. (a) Explosionsdarstellung des Zelldesigns für radiografische operando Messungen und (b) schematische Darstellung des Zellaufbaus.

Dieses Zelldesign wurde daraufhin auf seine elektrochemische sowie radiografische Eignung getestet. Die elektrochemischen Tests erfolgten mit GDEs mit unterschiedlichen Ag-Gehalten (Ag-92, Ag-95, Ag-97). Hierfür wurden potentiostatische Messungen bei einem Potenzial von -0,7 V vs. RHE durchgeführt und die Stromantwort für eine Dauer von 20 min protokolliert. Abbildung 53 zeigt den deutlichen Einfluss der Zellmodifikationen auf die aufgenommenen Stromdichtekurven. Die CA-Messung in dem nicht modifizierten Zelldesign führte zum Absinken der Stromdichten innerhalb der ersten 350 – 400 s (schwarze Kurve). Die Sprünge in der Stromdichtekurve konnten durch die konstruktiven Anpassungen vermieden werden, wodurch sich für GDEs aller Ag-Gehalte stationäre Stromdichtekurven ausbildeten.

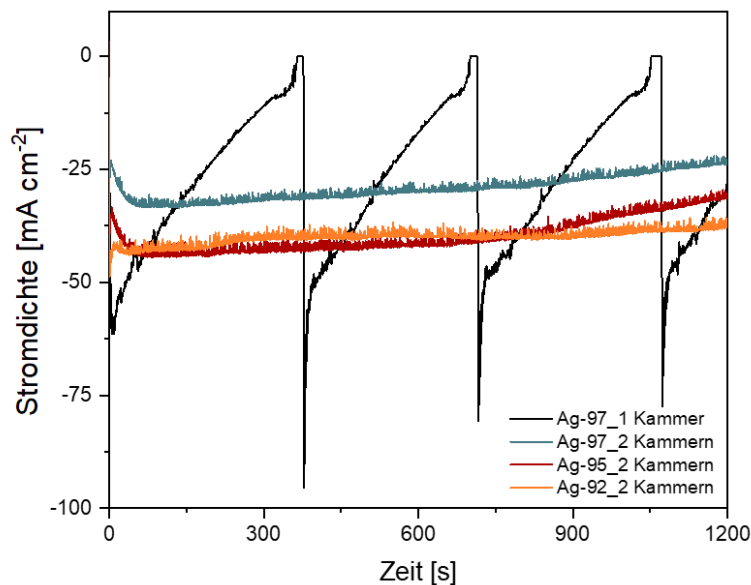


Abbildung 53: Eignungstest der Zelle für operando CO<sub>2</sub>RR-Messungen von Ag-97, Ag-95 und Ag-92 Elektroden sowie die Auswirkungen der Elektrolytkammeranzahl auf die CA-Kurven einer Ag-97 GDE.

Um alle Voraussetzungen für eine erfolgreiche operando Bildgebung der Elektrolytverteilung innerhalb der GDEs zu erfüllen, wurde der Zellaufbau in einer Mikro-Computertomografie-Anlage getestet. Abbildung 54 a zeigt eine Synchrotron-Radiografie einer eingebauten GDE. Das metallische Nickelnetz (weiß), die hochabsorbierenden Ag-Strukturen (schwarz) sowie das miteinander verbundene Porennetzwerk (blaue Pfeile) sind deutlich zur erkennen. Somit konnte die Funktionalität der modularen Zelle und der stabile Betrieb nachgewiesen werden.

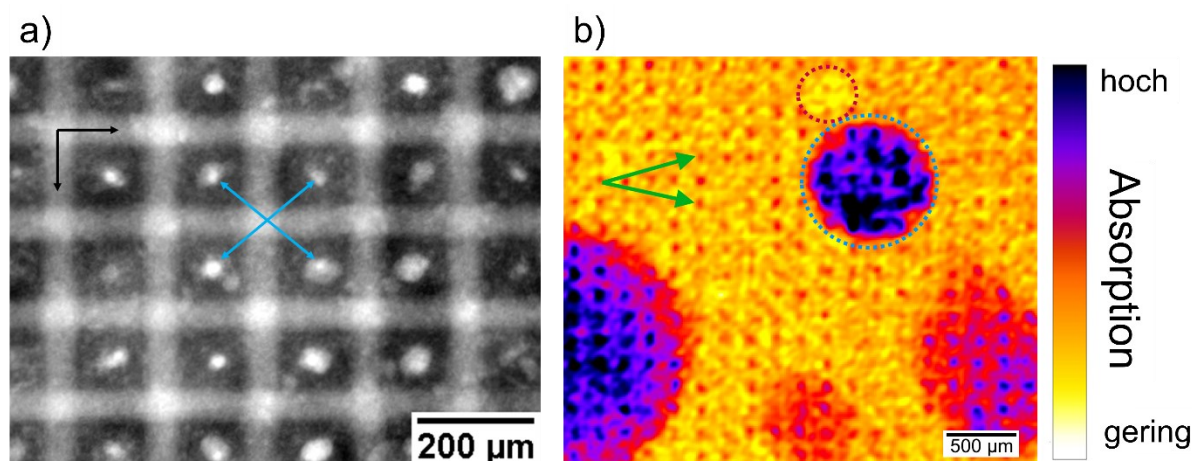


Abbildung 54: (a) Synchrotron-Radiografie einer Ag-97 GDE, aufgenommen am DESY, Hamburg, Beamline P07, (b) operando Radiografie der Elektrolyt- und Gasverteilung innerhalb einer Ag-97 GDE 100 mA cm<sup>-2</sup> mittels Mikro-Computertomografie im Laboraufbau. Poren gefüllt mit Elektrolyt (grüne Pfeile), Elektrolyttropfen auf der Gasseite der GDE (blaue gepunktete Umrandung), Gasblasen auf der Elektrolytseite der GDE (rote gepunktete Umrandung). Zur besseren Darstellungsübersichtlichkeit wurde das Ni-Netz nicht dargestellt (im Gegensatz zu anderen Abbildungen).

Die integrale Verteilung des Elektrolyten und die Entwicklung gasförmiger Produkte während der CO<sub>2</sub>RR wurden durch Mikro-Computertomografiemessungen im Labor beobachtet. Abbildung 54 b zeigt die Projektion der Medienverteilung außerhalb und innerhalb einer GDE mit 97 Gew.-% Ag bei einer galvanostatischen CO<sub>2</sub>RR von 100 mA cm<sup>-2</sup>. In diesem Bild ist das Ni-Netz nicht herausgerechnet (helles Gitter, siehe Abbildung 54 a), um die Klarheit aufgrund des Maßstabs des ausgewählten Bildes zu erhalten und sich auf die oben genannten Effekte zu konzentrieren. Es sind Elektrolyttropfchen (blau gepunkteter Kreis) auf der Gasseite und Gasblasen (rot gepunkteter Kreis) auf der Elektrolytseite der GDE während der elektrochemischen Messungen zu erkennen. Zudem ist zu erkennen, dass sich die größeren Porensysteme mit Elektrolyt füllen (grüne Pfeile), wie es bereits in früheren operando Messungen in der Chlor-Alkali-Elektrolyse während der ORR beobachtet werden konnte<sup>46,47</sup>. Im Gegensatz zur ORR, deren kathodische Reaktion Gas konsumiert und O<sub>2</sub> in OH<sup>-</sup>-Ionen umsetzt, sind bei der CO<sub>2</sub>RR Gasblasen sichtbar.

### **Flutungsverhalten der GDEs während der CO<sub>2</sub>RR**

Nachdem die Funktionalität der modularen Zelle und der stabile Betrieb nachgewiesen wurden, wurden operando Messungen am Synchrotron am BESSY II in Berlin durchgeführt. Für die operando Experimente wurden drei Potenziale festgelegt, um verschiedene

Betriebsbedingungen der GDE zu untersuchen. Mit der Steigerung der zunehmend negativeren Potentiale wurden höhere Stromdichten angestrebt, die das Flutungsverhalten der GDE beschleunigen sollten. Darüber hinaus wurden die Potentiale so gewählt, dass während der Messungen industriennahe Stromdichten erreicht werden können, um die GDEs in realistischen Einsatzbedingungen zu analysieren. Die Ergebnisse der CA-Messungen bei drei verschiedenen Potenzialen (-0,7 V, -0,85 V, -1,0 V vs. RHE) von GDEs mit drei verschiedenen Ag-Gehalten (92 Gew.-%, 95 Gew.-%, 97 Gew.-%) sind in Abbildung 55 dargestellt. CA-Studien mit einer GDE mit 92 Gew.-% Ag zeigen höhere Anfangsstromdichten bei höheren Überspannungen (Abbildung 55 a). Innerhalb der ersten 1200 s des Experiments nehmen die Stromdichten bei allen angelegten Potenzialen stetig ab, bis die Kurven konstante Werte zwischen  $25 \text{ mA cm}^{-2}$  –  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  erreichen. Während dieser 1200 s ist zu erwarten, dass die porösen Kanäle innerhalb der GDE mit Elektrolyt gefüllt werden, bis die Dreiphasengrenzen gründlich gebildet sind und das Druckverhältnis zwischen dem gasförmigen CO<sub>2</sub> und dem wässrigen Elektrolyten konstant gehalten werden kann. Nach dieser Anfangsphase können für jedes getestete Potenzial bis zum Ende des Experiments stationäre Stromdichten realisiert werden. Die CA-Kurven einer GDE mit einem Ag-Gehalt von 95 Gew.-% zeigen ein ähnliches Verhalten in der Anfangsphase, aber höhere Anfangsstromdichten im Vergleich zu der GDE mit einem Ag-Gehalt von 92 Gew.-%. Nach Abschluss der Konditionierungsphase bleiben die stationären Stromdichten bei höheren Werten bis zu  $150 \text{ mA cm}^{-2}$  bei 1,0 V vs. RHE (Abbildung 55 b). Von allen für CO<sub>2</sub>RR getesteten GDE-Varianten wurden die höchsten Stromdichten (bis zu  $300 \text{ mA cm}^{-2}$ ) mit einer Ag-97 GDE erreicht. Hier wurde kein anfängliches Phasenverhalten bei -1,0 V vs. RHE festgestellt (Abbildung 55 c).

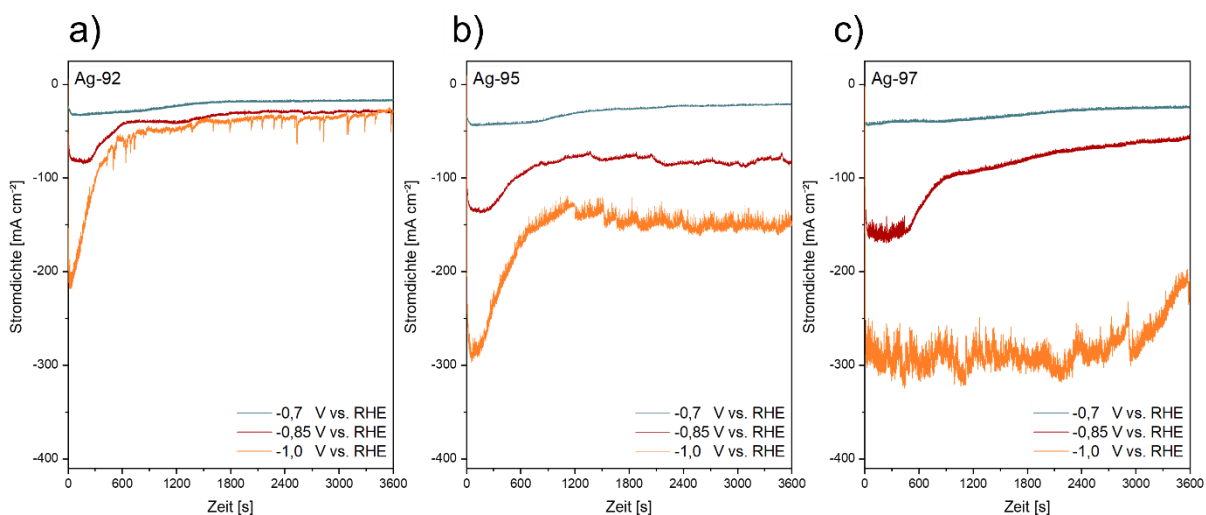


Abbildung 55: Potentiostatische CO<sub>2</sub>RR operando Messungen von Ag-basierten GDEs mit unterschiedlichen Ag/PTFE-Verhältnissen. (a) 92 Gew.-% Ag, (b) 95 Gew.-% Ag und (c) 97 Gew.-% Ag.

Abbildung 56 zeigt Synchrotron-Radiografien von Ag-97 und Ag-92 GDEs die bei zwei verschiedenen Potenzialen, -0,7 V vs. RHE und -1,0 V vs. RHE, und einer Dauer von 1 h getestet wurden. Bei niedrigem angelegten Potenzial von -0,7 V vs. RHE kann bei der GDE



mit 97 Gew.-% Ag die Füllung größerer Poren (grüne Pfeile) beobachtet werden (Abbildung 56 a). Die Erhöhung des Potentials auf  $-1,0$  V vs. RHE führt zu zusätzlichen Gasblasen auf der Elektrolytseite (roter Kreis) und Elektrolyttröpfchen auf der Gasseite (hier nicht dargestellt) (Abbildung 56 b). Außerdem wurde die Ausfällung feiner Kristalle innerhalb der Elektrolyttröpfchen beobachtet. Die verminderte Blasenbildung an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche und das Bilden von Elektrolyttröpfchen an der Elektroden-Gas-Grenzfläche bei niedrigen negativen Potentialen ermöglicht einen stabile Verlauf der Stromdichten (siehe Abbildung 55 c). Bei diesem angelegten Potential ist die Produktion von CO als Produktgas die bevorzugte Reaktion. Mit steigenden kathodischen Potentialen nehmen die Stromunterbrechungen zu und behindern stabile Stromdichten, die durch eine Kombination aus Gasblasenbildung an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche und Elektrolyttröpfchen durch Elektrodenflutung verursacht werden<sup>146,154</sup>. Da sich im wässrigen Elektrolyten Gasblasen bilden, wird vermutet, dass in diesem Potenzialbereich die HER begünstigt wird und abgebildet werden kann.

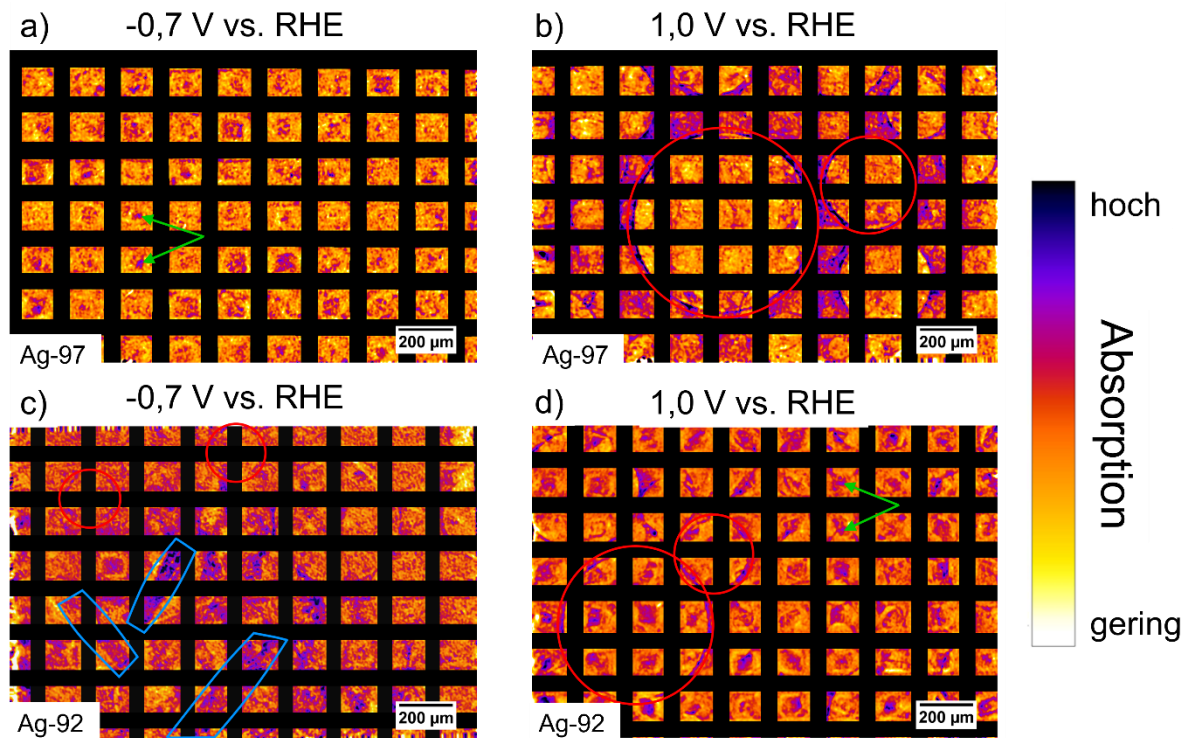


Abbildung 56: Projektionen, die die Medienverteilung mittels Absorptionskontrast zeigen, Elektrolyt- und Gasverteilung (weiß bis orange  $\triangleq$  geringe Absorption, violett bis dunkelblau  $\triangleq$  hohe Absorption), Ni-Netz (nachträglich in das Bild eingefügt, schwarz), (a) Röntgenaufnahme einer Ag-97 GDE bei  $-0,7$  V vs. RHE, Poren mit Elektrolyt gefüllt (grüne Pfeile), (b) Röntgenaufnahme einer Ag-97 GDE bei  $-1,0$ -V vs. RHE, Gasblasen auf der Elektrolytseite (roter Kreis), (c) Röntgenaufnahme einer GDE mit 92 Gew.-% Ag bei  $-0,7$  V vs. RHE, Gasblasen auf der Elektrolytseite (roter Kreis) und Kristalle (blauer Rand), (d) Röntgenaufnahme einer GDE mit 92 Gew.-% Ag bei  $-1,0$  V vs. RHE, Poren gefüllt mit Elektrolyt (grüne Pfeile) und Gasblasen auf der Elektrolytseite (roter Kreis).

Bei der Ag-92 GDE ist bei  $-0,7$  V vs. RHE die Füllung der großen Poren sowie Gasblasen und Elektrolyttröpfchen zu beobachten. Außerdem wurde in diesem Zustand die Bildung großer Kristalle (blauer Rand) beobachtet, die aus dem Elektrolyten ausfielen (Abbildung 56 c). Bei

einem kathodischeren Potenzial von -1,0 V vs. RHE zeigt diese GDE die Füllung der größeren Poren und die Bildung von Gasblasen und Elektrolyttröpfchen. Obwohl hier nicht gezeigt, wurde während der Messung unter diesen Bedingungen ebenfalls die Bildung von Kristallen beobachtet (Abbildung 56 d).

Im Vergleich zur Ag-97 GDE mit 3 Gew.-% PTFE zeigt die Ag-92 GDE mit höheren PTFE-Anteilen bei beiden Potenzialen eine vermehrte Gasbildung. Da der hydrophobe Charakter der GDE mit 92 Gew.-% Ag stärker ausgeprägt ist, wird die Elektrolytverteilung innerhalb der GDE bei höheren anodischen Potenzialen stark verzögert. Aufgrund einer unzureichenden Menge an Elektrolyt, die während des Experiments durch die GDE fließt, können sich große Salzkristallite bilden. Bei höheren kathodischen Potenzialen wird die Elektrodenflutung verstärkt und verhindert durch die starke Permeatbildung Kristallausscheidungen. Obwohl das Auftreten stationärer Stromdichten bei beiden angelegten Potenzialen für die Ag-92 möglich ist (Abbildung 55 a), erklären die starke Blasenbildung und die unzureichende Bildung der Dreiphasengrenze die niedrigeren Stromdichten im Vergleich zu einer GDE mit 97 Gew.-% bei -0,7 V vs. RHE und verhindern hohe Stromdichten beim Wechsel zu kathodischeren Potenzialen.

Operando Imaging Aufnahmen der GDE-Zustände ermöglichen qualitative Aussagen über das Flutungsverhalten der GDE. Eine Erweiterung anhand von Sättigungskurven können Daten zur Aufstellung von Flutungsmodellen der GDE ermöglichen. Zeitliche Verläufe des Absorptionsverhaltens eines Ausschnitts einer Ag-97 und einer Ag-92 sind in Abbildung 57 gezeigt.

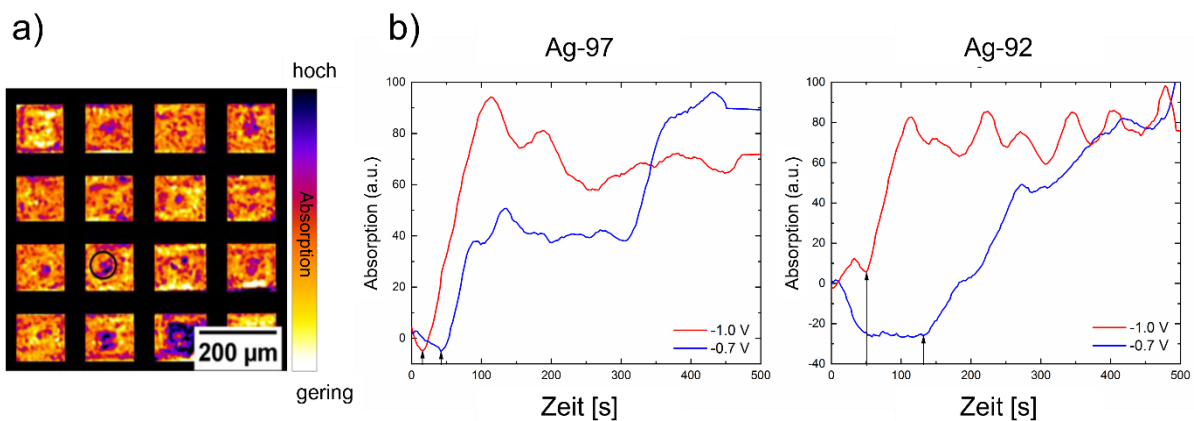


Abbildung 57: Analyse des Flutungsverhalten des Porennetzwerks während potentiostatischer CO<sub>2</sub>RR operando Messungen. (a) Elektrolytverteilung in der Projektion (vermutlich zum Ende der Versuchszeit). Der Kreis zeigt eine der gefluteten Poren in der Höhe des Ni-Netzes. Repräsentativer Ausschnitt eines gefluteten Porengangs, (b) zeitlicher Verlauf der Elektrolytsättigung einer Ag-97 und (c) einer Ag-92 Elektrode, bei Potenzialen von -0,7 V vs. RHE (blau) und -1,0 V vs. RHE (rot).

Der Beginn des Eindringens des Elektrolyten in ausgewählte Poren (Beginn des Flutungsprozesses) ist in den Diagrammen durch schwarze Pfeile gekennzeichnet. Dieser Startpunkt wird bei den Ag-97 Elektroden innerhalb der ersten Minute erreicht. Bei den Ag-92 Elektroden kann dieser Vorgang bis zu 140 s in Anspruch nehmen. Der Eindringvorgang tritt

bei Elektroden mit höherem Ag-Gehalt zeitlich früher auf und spiegelt damit einen geringeren Widerstand gegen das Füllverhalten bei niedrigem PTFE-Gehalt wider. Bei beiden Elektroden erzeugt ein Anstieg der angelegten kathodischen Spannung von  $-0,7$  V vs. RHE auf  $-1,0$  V vs. RHE einen beschleunigt einsetzenden Flutungsprozess und eine Verstärkung der Flutungsgeschwindigkeit, was zum einen an der Verschiebung des Startpunkts hin zu kleineren Zeiten und zum anderen an der Absorptionskurve zu erkennen ist. Interessanterweise erhöht das Überpotenzial die Flutungsgeschwindigkeit ebenfalls mit höherem PTFE-Gehalt. Anhand dieser Ergebnisse lässt sich der Einfluss des Electrowettings belegen.

Das in diesem Kapitel beschriebene und verwendete Zelldesign wurde speziell für radiografische operando Messungen entwickelt. Diese Messungen ermöglichen eine zeitlich aufgelöste 2D-Analyse des Flutungsverhaltens innerhalb der hochabsorbierenden Ag-basierten GDEs und ermöglichen Rückschlüsse auf die CO<sub>2</sub>RR-Produkte in Abhängigkeit vom angelegten Potenzial. Zusätzlich konnten Elektrolyt-Sättigungskurven berechnet werden, die eine qualitative Analyse des Flutungsverhaltens der GDE ermöglichen. Die radiografischen operando Messungen haben gezeigt, dass unabhängig von den Gewichtsanteilen der hydrophoben GDE-Bestandteile der Flutungsprozess der Elektroden durch höhere kathodische Potenziale beschleunigt wird.

Die radiografischen operando Messungen haben gezeigt, dass der Flutungsprozess der Elektrode, je nach hydrophoben Anteilen und angelegtem kathodischen Überpotenzial innerhalb der ersten Minuten beginnt. Dennoch beschränkten sich die radiografischen Analysen auf das Sättigungsverhalten in der Ebene aufgrund der orthogonalen Durchstrahlung (through-plane) der GDE und des Zelldesigns, welches nicht für eine Rotation um die GDE-Achse ausgelegt war. Dabei wurden örtlich aufgelöste Informationen, die in verschiedenen Ebenen auftreten, überlagert. Um diese Überlagerung zu vermeiden, wird im Folgenden ein weiteres Zelldesign vorgestellt, das es ermöglicht, zeitlich aufgelöste 3D-Informationen über das Elektrolytverhalten zu generieren.

### 6.3 Tomografische Analyse der Elektrolytverteilung

#### ***Entwicklung der tomografischen Zelle***

Das in dieser Arbeit vorgestellte Zelldesign verwendet einen Drei-Elektroden-Aufbau und besteht aus zwei Hauptkammern. Der Elektrolytraum ist oberhalb der GDE positioniert und die Rotationsachse der Zelle liegt orthogonal zur Strahlrichtung. Diese Anordnung wurde gewählt, um eine gravitationsgestützte gleichmäßige Benetzung der Elektrode ohne eine Elektrolytförderung in Richtung der GDE zu gewährleisten und dadurch den Füllvorgang zu verbessern. Der Gasfluss in Richtung des Zellkopfes unterstützt die Freisetzung der Gasblasen. Im Deckel der Zelle sind die CE sowie die RE integriert, die in den Elektrolytraum ragen. Zur besseren Umwälzung des Elektrolyts ist ein Elektrolytein- und ausgang mittels Schläuchen angebracht, um die entstehenden Gasblasen aus den tiefergelegenen

Elektrolytbereichen zu spülen. Eine Explosionsdarstellung sowie eine schematische Darstellung der Zelle sind in Abbildung 58 gezeigt.

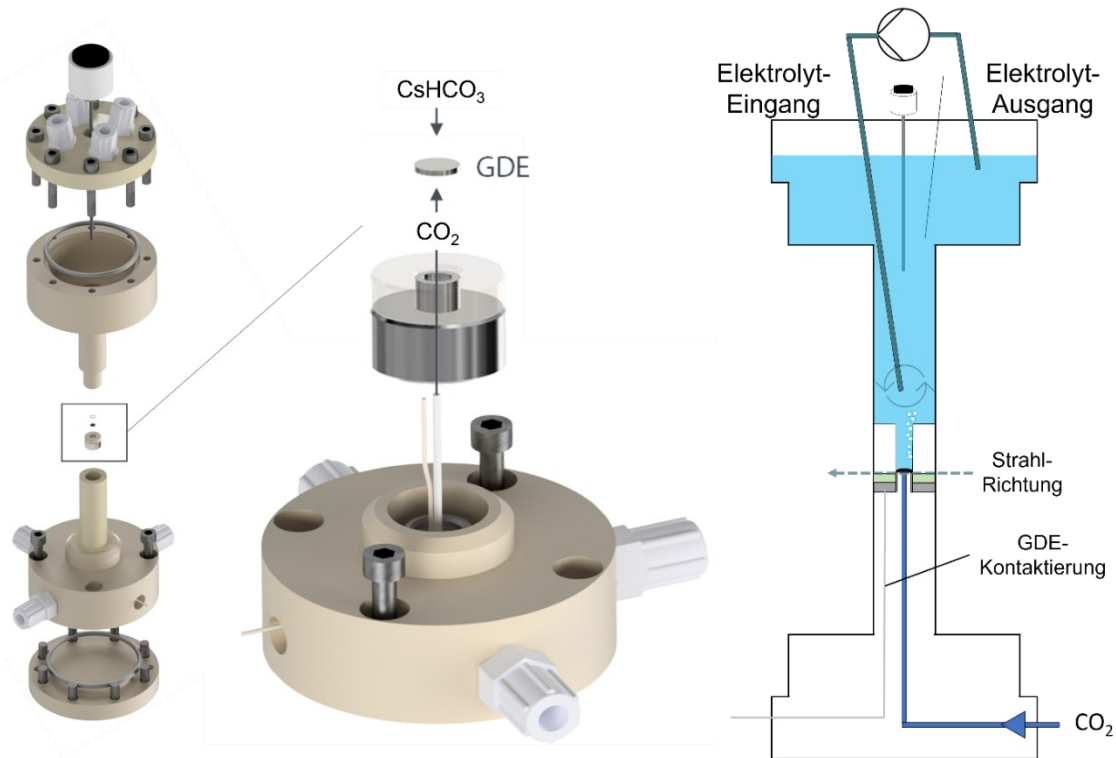


Abbildung 58: Explosionsdarstellung des Zelldesigns zur tomografischen bildgebenden Analyse von Elektrolyteindringverhalten während der elektrochemischen CO<sub>2</sub>RR an silberbasierten GDEs (links) und Großdarstellung der Gaszuführung und Kontaktierung der Elektrode (rechts).

Um eine hohe Korrosionsbeständigkeit, eine hohe mechanische Stabilität sowie eine geringe Röntgenabsorption der Zelle zu gewährleisten, wurde für den Aufbau der tomografischen Zelle, ähnlich wie bei der Radiografiezelle, PEEK als Konstruktionswerkstoff gewählt. Die GDE wurde mit einem Durchmesser von 3 mm ausgestanzt und zentrisch zwischen den beiden Kammern der Zelle platziert. Im Gegensatz zur orthogonalen Durchstrahlung der GDE mit einer Dicke von etwa 300 µm während der radiografischen Messungen wird die GDE während der tomografischen Anordnung in-plane durchstrahlt, wodurch sich die durchstrahlende Materie in etwa um den Faktor zehn erhöht. Ex-situ Tests im Vorfeld ergaben, dass der gewählte Elektrodendurchmesser eine Durchstrahlbarkeit ermöglicht und eine Verringerung des Durchmessers die Handhabbarkeit für die Messungen deutlich erschwert. Die GDE wird über einen hohlen, zylindrisch geformten Nickel-Stromkollektor kontaktiert, der über einen Ag-Draht entlang der Gasversorgung aus der Zelle herausgeführt wird. Auf der Elektrolytseite wird die GDE durch einen O-Ring abgedichtet, um ein Austreten des Elektrolyten zu verhindern. Um einen reibungslosen Betrieb der CO<sub>2</sub>RR zu gewährleisten, wird der Elektrolyt mit einer Peristaltikpumpe umgewälzt. Dadurch können anodisch (O<sub>2</sub>) und kathodisch (CO, H<sub>2</sub>) entstehende Gasblasen einfacher durch die obere Öffnung der Zelle entweichen. Die gewählte Zellkonstruktion ermöglicht eine effiziente Durchstrahlung der GDE für tomografische

Messungen und sorgt gleichzeitig für eine sichere Abdichtung und Handhabung des Elektrolyten. Durch das kontrollierte Entweichen der Gasblasen kann der Betrieb der CO<sub>2</sub>RR in der Zelle hinsichtlich elektrochemischer Messungen optimiert werden (Abbildung 58).

### ***Dreidimensionale Bildgebung der stark absorbierenden Ag-GDE***

In Abbildung 58 wird eine Rekonstruktion einer Synchrotron-Tomografie der Ag-basierten GDE gezeigt. In Abbildung 58 a ist der Elektrolyt zu sehen, welcher zentral an der GDE anliegt und zur Analyse der Elektrolytverteilung verwendet wurde. Der umgebende Bereich wurde durch den verwendeten Viton-Dichtring vom Elektrolyten abgeschirmt. Die stark absorbierenden Bereiche aus Ag sowie das absorbierende Nickelnetz können deutlich von den schwarzen Porenräumen unterschieden werden. Die Querschnittsabbildung in Abbildung 58 a zeigt feinere Poren im Mikrometerbereich. Abbildung 58 b zeigt eine Draufsicht auf die zentrale Schnittebene der GDE. Hier sind aufgrund des Herstellungsprozesses die Poren mit den größten Durchmessern erkennbar. Die Rekonstruktion der GDE in der Tomografie-Zelle zeigt, dass das poröse Netzwerk der GDE abgebildet werden konnte und deutlich erkennbare Poren über die gesamte Fläche verteilt sind. Die Synchrotron-Tomografie liefert somit detaillierte Informationen über die Porenstruktur und Porenverteilung der GDE, wodurch Rückschlüsse auf ihre Leistungsfähigkeit und Effizienz gezogen werden können. Diese Untersuchungsmethode ermöglicht es, das Innere der Elektrode im dreidimensionalen Raum zu visualisieren und liefert wichtige Erkenntnisse für die Weiterentwicklung und Optimierung von GDEs. Durch Anwendung der hohen Energie, die für die Durchstrahlung benötigt wird, ist das PTFE nicht sichtbar.

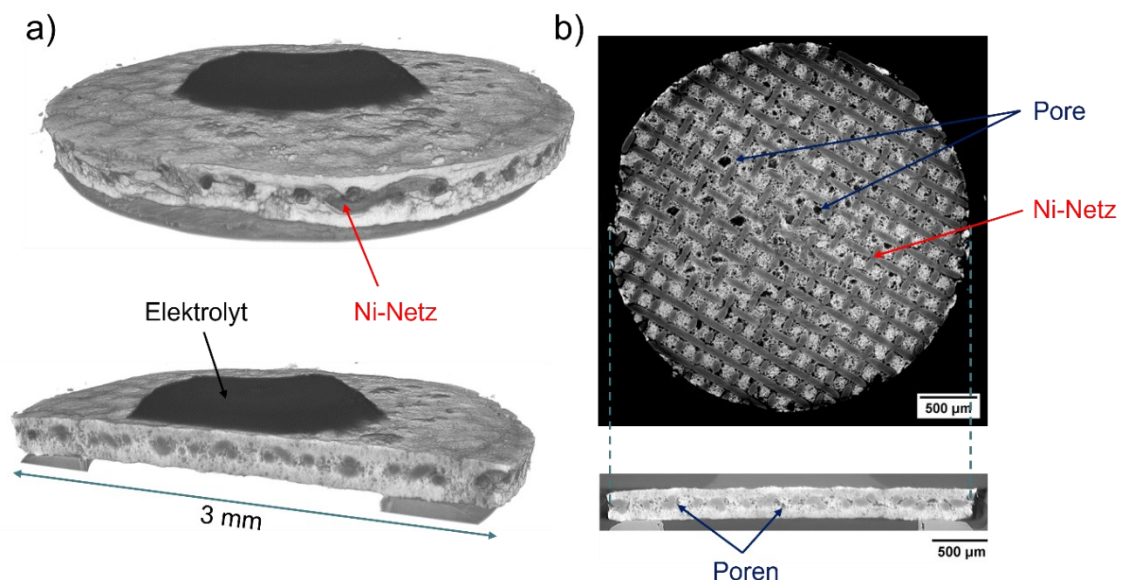


Abbildung 59: Synchrotron Tomografie einer Ag-basierten GDE während des CO<sub>2</sub>RR Betriebs, a) 3D-Ansicht mit Querschnitt und b) Darstellung der mittleren Ebene der rekonstruierten Tomografie inklusive Querschnitt.

### ***Eignung der Tomo-Zelle für elektrochemische Tests***

Um zu testen, ob die Zelle ihre elektrochemischen Anforderungen erfüllt und tomografierbar ist, werden zunächst einstündige galvanostatische Tests bei unterschiedlichen Stromdichten durchgeführt. Auf Grund der erforderlichen Anordnung der drei Elektroden im selben Elektrolytraum ist während der Messungen eine starke Gasblasenentwicklung unvermeidbar. Ähnlich den radiografischen Untersuchungen mit starker Gasblasenentwicklung durch die parallel ablaufenden Redox-Reaktionen der CO<sub>2</sub>RR/ HER an der WE und der OER an der CE, werden bei den tomografischen Experimenten im selben Elektrolytraum starke Gasblasen gebildet. Durch die geometrische Anordnung der GDE im Zentrum der Zelle, der parallelen Anordnung und der Nähe der CE und der RE, sind aufsteigende Gasblasen gezwungen diese zu passieren und stören dabei die Potenzialbestimmung. Bei erhöhten Stromdichten ( $> -100 \text{ mA cm}^{-2}$ ) kann die Gasblasenentwicklung dementsprechend stark ausfallen, sodass durch iR-Korrektur mithilfe der CI-Methode eine Potenzialsteuerung erschwert wird. Deswegen wurden bei allen Tomografie-Messungen ausschließlich galvanostatische Elektrolysen durchgeführt.

Abbildung 60 zeigt die unkorrigierten Potenzialverläufe der einstündigen galvanostatischen CO<sub>2</sub>RR-Messungen mit Ag-Elektroden unterschiedlicher Ag-Gehalte (Ag-92 und Ag-97) bei  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  und  $-100 \text{ mA cm}^{-2}$ . Die Potenzialverläufe der getesteten GDEs zeigen bei niedriger Stromdichte nahezu den gleichen Potenzialverlauf, bei einer WE-Spannung von ca.  $-0,5 \text{ V vs. RHE}$ . Der Potenzialverlauf bleibt über die Testdauer von 1 h nahezu unverändert und weist kaum Potenzialausschläge durch entstehende Blasenbildung auf. Dies lässt darauf schließen, dass in diesem Stromdichtebereich die CO<sub>2</sub>RR bevorzugt ablaufen konnte, wodurch das entstandene CO-Gas über die Gasseite abtransportiert werden konnte. HER und die resultierenden H<sub>2</sub>-Blasen traten während des Testverlaufs kaum auf. Lediglich O<sub>2</sub>-Blasen durch die OER am CE-Draht führten zu Fluktuationen im Potenzialverlauf (Abbildung 60 a). Somit konnte auch die elektrochemische Funktionalität des Zelldesigns für Tomografie-Messungen und der stabile Betrieb nachgewiesen werden.

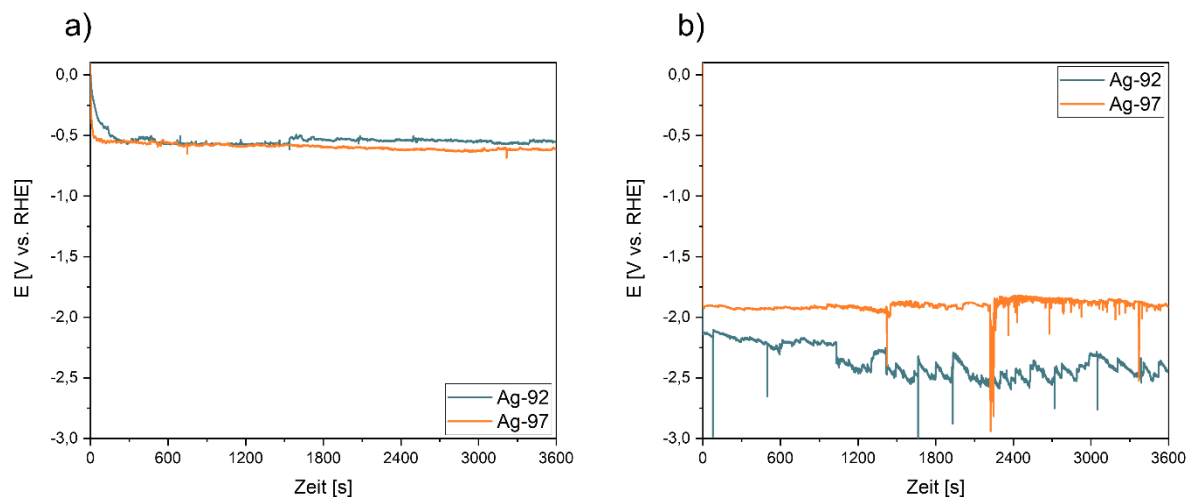


Abbildung 60: Zeitliche Potenzialverläufe einstufiger galvanostatischer CO<sub>2</sub>RR-Messungen mit Elektroden unterschiedlicher Ag-Gehalte. (a) Galvanostatische CO<sub>2</sub>RR-Messungen bei  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  und (b) bei  $-100 \text{ mA cm}^{-2}$ .

### Flutungsverhalten der GDEs während der CO<sub>2</sub>RR

Wie in Kapitel 6.2 dargestellt, kann der Flutungsprozess der Elektroden innerhalb der ersten Minuten beginnen. Um den Fortschritt des Elektrolyten innerhalb der Elektrode tomografisch abzubilden, wurde die Messlaufzeit im Vergleich zu den Testmessungen verkürzt. Daher wird für eine galvanostatische Messung eine Laufzeit von 60 Sekunden eingestellt, die fünfmal wiederholt wird. Nach jedem elektrochemischen „Step“ wird eine Tomografie durchgeführt, ohne Anliegen einer Stromdichte. Zum Abschluss der Messreihen wurde ein Abschlusslauf von 300 s eingestellt. Die Ergebnisse der galvanostatischen Step-Experimente sind in Abbildung 61 für eine Ag-92 Elektrode bei  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  und  $-100 \text{ mA cm}^{-2}$  dargestellt.

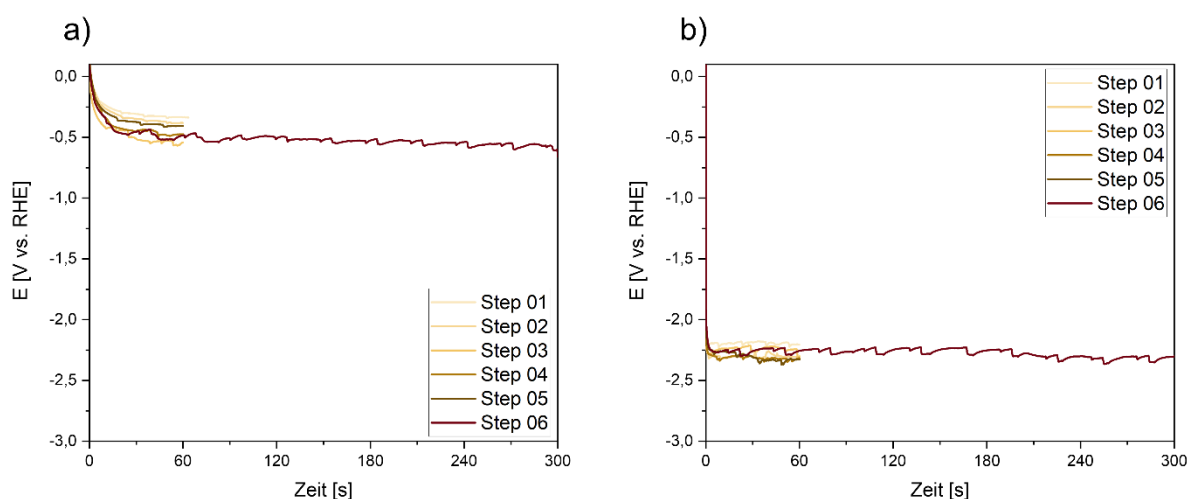


Abbildung 61: Zeitliche Potenzialverläufe galvanostatischer Step-Experimente einer Ag-92 GDE. (a) Galvanostatische CO<sub>2</sub>RR-Messungen bei  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  und (b) bei  $-100 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Das unkorrigierte Potenzial an der GDE schwankt bei einer Stromdichte von  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  zwischen  $-0,25$  und  $-0,5 \text{ V vs. RHE}$  und bei  $-100 \text{ mA cm}^{-2}$  zwischen  $-2,1 \text{ V vs. RHE}$  und  $-2,3 \text{ V vs. RHE}$ . Die Potenzialkurven der Step Verläufe zeigen innerhalb der ersten 60 s ein „Einfahrverhalten“, welches bei geringen Stromdichten ausgeprägter vorliegt als bei höheren Stromdichten. Die Potenzialkurven der geringen Stromdichten nehmen bis zu Step 03 schrittweise höhere Werte an, bevor sie schwanken. Diese Verläufe zeigen den Einfluss der zunehmenden Benetzung der GDE-Struktur. Mit Hilfe von Falschfarbenbildern kann die Elektrolytverteilung innerhalb der Elektrode deutlich gemacht werden. In Abbildung 62 ist der Fortschritt des Elektrolytvolumens innerhalb der Ag-92 GDE während der 6 Step-Messungen und einer Gesamt-Elektrolysedauer von 10 min gezeigt. Die tiefblauen Bereiche zeigen den Beginn des Füllvorgangs. Der Füllvorgang hat nach einer Elektrolysezeit von 1 min schon begonnen, wobei der Füllvorgang unterhalb des Elektrolytvolumens der GDE stärker ausgeprägt ist als an den Rändern. Dennoch gestaltet sich der Füllvorgang der GDE weitestgehend homogen, was ebenfalls auf eine homogene Porositätsverteilung und ein „Querfließen“ des Elektrolyts schließen lässt. In vereinzelten Porengängen nimmt das Elektrolytvolumen stark zu. Mit zunehmender Testdauer werden ebenfalls Randbereiche stark geflutet (gelb).

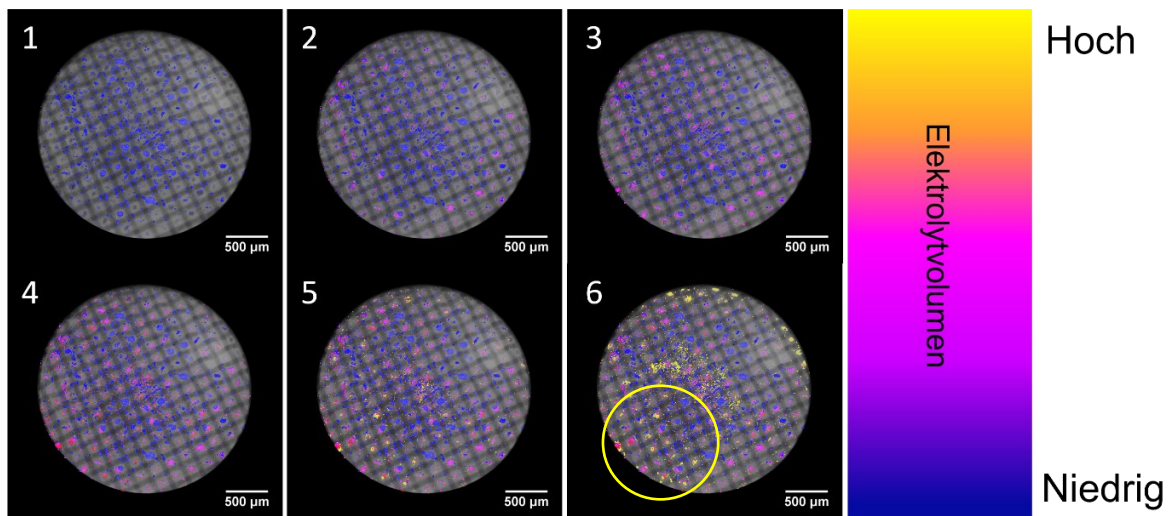


Abbildung 62: Verlauf des Füllvorgangs der Ag-basierten GDE mit Elektrolytvolumen während der operando CO<sub>2</sub>RR-Messung. Die Abbildung zeigt sechs unterschiedliche Tomografien, welche schrittweise aufgenommen wurden.

Die Ergebnisse in Abbildung 60 geben ausschließlich Informationen über die zweidimensionale Verteilung des Elektrolyten innerhalb der Elektrode und demnach keinen Mehrwert gegenüber radiografischen operando Messungen. Deshalb wurde die Elektrolytverteilung eines Bereiches segmentiert (gelber Ring). Die 3D Verteilung und das fortschreitende Eindringen des Elektrolyts ist in Abbildung 63 gezeigt.



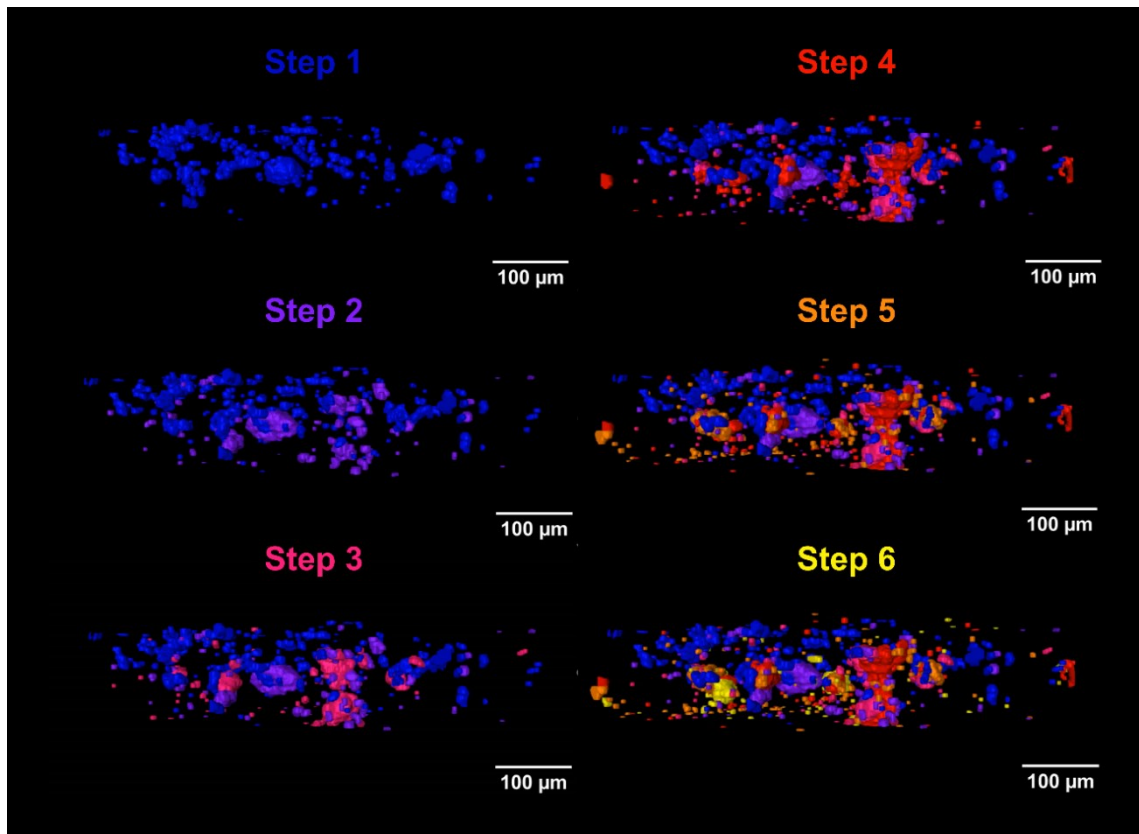


Abbildung 63: 3D Abbildung der Elektrolytverteilung innerhalb der Ag-92 Elektrode nach sechs aufeinanderfolgenden und schrittweise aufgenommenen Tomografien. Step 1 bis 5 zeigen Tomografien nach einer Elektrolysedauer von jeweils 1 min, Step 6 zeigt den Elektrolytverteilung nach einer Gesamtelektrolysezeit von 10 min.

Bereits nach dem ersten Step sind ein Großteil der größeren Poren gefüllt und der Elektrolyt ist sehr weit in Richtung der Gasseite vorgedrungen. Der Flutungsvorgang schreitet mit jedem Schritt voran und es ist kein Zurückweichen des Elektrolyts nach den Step-Versuchen zu erkennen. Nach Step zwei und drei werden zwei weitere „sehr große“ Poren auf der rechten Seite gefüllt, wobei sich nach 3 Minuten der erste Elektrolytkanal ausbildet und ein Durchbruch des Elektrolyts von der Elektrolyt- zur Gasseite entsteht. Der Füllvorgang ist selbst nach 10 min noch nicht abgeschlossen, was daran zu erkennen ist, dass noch im sechsten Schritt neue gefüllte Bereiche zu erkennen sind (unterer linker Bereich, gelb).

## 6.4 Anforderungen an Zelldesigns für die operando CO<sub>2</sub>RR-Elektrolyse

Operando Röntgenabsorptionsmessungen wurden verwendet, um das Eindringen und die Verteilung des Elektrolyts im Porenraum der stark absorbierenden Ag-basierten GDEs während der elektrochemischen CO<sub>2</sub>RR-Elektrolyse radiografisch und tomografisch zu untersuchen. Zur Durchführung der Messungen wurden verschiedene Zelldesigns vorgestellt und validiert.

Mit Hilfe von Variationen im Design der Radiografiezone konnten starke Schwankungen in den Stromdichtekurven ausgeglichen werden, die auf die starke kathodische und anodische Gasblasenentwicklung im anfänglich gemeinsam positionierten Elektrolytraum zurückzuführen waren. Auf Grund der Anordnung der GDE im Strahlengang war es notwendig, Störquellen für die anschließende Bildgebung zu reduzieren. Die Erweiterung des Setups um einen weiteren Elektrolytraum, die Implementierung einer Anionenaustauschmembran zur gasdichten Trennung von Katholyt- und Anolytraum sowie die Verlängerung des Strahlenstempels zur Einhaltung eines konstanten Elektrolytvolumens in Strahlenrichtung waren notwendig, um die Störungen zu beseitigen und einen reibungslosen Ablauf der operando Messungen zu gewährleisten. Eine Konzentration des Elektrolyts von 1,5 M KHCO<sub>3</sub> war ausreichend, um CO<sub>2</sub>RR Elektrolysen mit Stromdichten von bis 300 mA cm<sup>-2</sup> zu realisieren. Der Kontrast zwischen den Poren der GDEs und dem flutenden Elektrolyt konnte mit der Konzentration des Elektrolyts ebenfalls abgebildet werden. Die Auswertung der hochauflösenden Synchrotron operando Messungen ergab die Kristallisation des Elektrolyten aufgrund des hydrophoben Charakters der GDE. Darüber hinaus konnten die Blockierung der Ag-basierten GDE durch HER-Blasen und der daraus resultierende Abfall der Stromdichten im realen Betrieb abgebildet und überwacht werden.

Mit dem vorgestellten tomografischen Zelldesign war es möglich, operando CO<sub>2</sub>RR-Messungen an Ag-basierten GDEs mit unterschiedlichem Ag-Gehalten zu messen. Die Entwicklung und die Validierung des tomografischen Zelldesigns ergab eine elektrochemische als auch bildgebende Eignung. Die Konstruktion der Zelle und die damit einhergehende Anordnung der CE und der RE in derselben Elektrolytkammer erforderte die Umwälzung des Elektrolyts, um die kathodisch und anodisch entstehenden CO-, H<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Gasblasen beim Aufsteigen zu unterstützen. Die Anordnung der GDE im Strahlengang verlangte nach einer Reduzierung der geometrischen Elektrodenfläche, sodass die GDE mit einem Durchmesser von 3 mm zum Einsatz kam. Obwohl hochabsorbierende poröse Elektroden mit Gewichtsanteilen von bis zu 97 % eingesetzt wurden, war eine Bildgebung des Elektrolyten möglich. Um Kontraste zwischen den porösen Bereichen der Elektrode und dem flutenden Elektrolyt abbilden und qualitativ auswerten zu können, wurde das herkömmlich verwendete KHCO<sub>3</sub>-Elektrolyt durch CsHCO<sub>3</sub> substituiert. Durch den im Lambert-Beerschen Gesetz<sup>155</sup> festgelegten Zusammenhang aus der Stoffmengenkonzentration  $c$ , dem dekadischen Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_\lambda$  bei gegebener Wellenlänge  $\lambda$  und der Schichtdicke  $d$  des zu

durchstrahlenden Körpers kann die Absorption des jeweiligen Materials  $E_\lambda$  berechnet werden (29):

$$E_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (29)$$

So war es trotz der hohen notwendigen Synchrotronstrahlen-Energien möglich, durch die höhere molare Masse des CsHCO<sub>3</sub>-Elektrolyts und folglich eines höheren Extinktionskoeffizienten möglich ausreichend hohe Kontraste zwischen der Absorption der trockenen luftgefüllten und der gefluteten Elektrode abzubilden.



## 7. Einordnung der Ergebnisse in den aktuellen Forschungsstand

Der Kern dieser Arbeit bestand aus der Entwicklung und Optimierung Ag-basierter Elektroden zur Effizienzsteigerung der elektrochemischen CO<sub>2</sub>-Reduktion. Zur Herstellung der Ag-Katalysatorstrukturen wurde die DHBT-Methode verwendet und zunächst Modellelektroden für elektrochemische Experimente im Labmaßstab ( $A_{geo} = 1 \text{ cm}^2$ ) charakterisiert. Shin et al.<sup>17</sup> stellten im Jahr 2003 diese schnelle Fertigungstechnik vor, mit der Metallschaumelektroden innerhalb von Sekunden hergestellt werden können. Die Metallionen werden durch die Anwendung ausreichend hoher Überpotenziale reduziert und elektrochemisch abgeschieden. Gasblasen, welche durch die parasitäre HER entstehen, dienten als auflösende negative Schablone, wobei aufsteigende und agglomerierende Gasblasen makroporöse Schichten mit nanoskaligen verbundenen Schaumwänden entstehen ließen. Wichtige Fertigungsparameter wie Abscheidezeit und Stromdichte während der DHBT-Synthese sind bekannt dafür, die Morphologie der makroskopischen Schaumstrukturen zu beeinflussen, die häufig mittels REM und 2D-Bildanalyse untersucht wurden. Zhang et al.<sup>156</sup> kombinierten LSCM und REM, um die Auswirkungen der Koaleszenz von Wasserstoffblasen auf das morphologische Verhalten von DHBT-gebildeten Kupferschäumen zu untersuchen. Sie zeigten den Einfluss des Blasentemplats auf die Porengrößenverteilung und die Porendichte. Rudnev et al.<sup>157</sup> erhielten zusätzliche Einblicke in die Porentiefe durch Messungen mittels Weißlichtinterferometrie und schätzten damit auch die Schaumdicken ab. Arévalo-Cid et al.<sup>158</sup> kombinierten Draufsicht und querschnittliche REM-Analyse, LSCM-Messungen und Python-unterstützte Analyse von Mikroskopiebildern, um den Einfluss der Abscheidezeit auf die makroskopische Struktur von DHBT-synthetisierten Schäumen zu bewerten.

Bisher gab es eine Lücke hinsichtlich der Kombination von physikochemischen und elektrochemischen Methoden zur Beurteilung der komplexen Struktur von Schaumstrukturen, die durch DHBT-Synthese hergestellt wurden. Das Hauptziel dieser Arbeit ist es, eine umfassende Bewertung der komplexen Struktur von DHBT-synthetisierten Schäumen auf unterschiedlichen Längenskalen zu ermöglichen und gleichzeitig eine teilweise quantitative Beschreibung bereitzustellen. Besonderes Augenmerk galt der Analyse poröser 3D-Modell-Elektroden aus Silber. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine effektive Kombination von Methoden zur qualitativen und quantitativen Analyse der Morphologie dieser hierarchisch porösen Elektroden präsentiert. Dabei wurde deutlich gemacht, dass die isolierte Anwendung einzelner Methoden nicht ausreicht, um ein vollständiges Bild zu erlangen. Durch die Verwendung von REM wurden das Wachstumsverhalten und die Porenverteilung der Oberflächenporen untersucht. Mit Hilfe der LSCM-Technik wurden 3D-Informationen erfolgreich in eine berechnete makroporöse Struktur der Schaumelektroden umgewandelt. Durch Hinzufügen der Morphologieanalyse mittels FIB-Tomografie wurden 2D- und 3D-Informationen zur Analyse von Ag-Partikelanteilen und Porengrößenverteilung der nanoporösen Schaumwände gewonnen. Letztendlich wurde eine Struktur-Eigenschafts-Beziehung aus der angewendeten Stromdichte für die Schaumabscheidung und dem Einfluss der Schaummorphologie auf die katalytische CO<sub>2</sub>RR-Aktivität abgeleitet.

Die Überführung der Schaumelektroden in GDEs ist notwendig, um die Massentransportlimitierung durch die begrenzte  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit im Elektrolyten zu minimieren und durch das Anlegen industrieller Stromdichten ( $\geq 200 \text{ mA cm}^{-2}$ ) den TRL der Elektroden zu erhöhen. Die Ergebnisse des Kapitels zur Herstellung und Charakterisierung der Modellelektroden legten den Grundstein für die Entwicklung einer GDE unter direkter Anwendung der DHBT-Methode. Zu den Ansätzen zur Beschichtung der GDLs mit der aktiven katalytischen Schicht zählen die Methoden des Airbrushens, Rakelns, Sputterns oder elektrochemischer Abscheidung, um eine poröse 3D-Verbundstruktur zu erzeugen. Luo et al.<sup>129</sup> berichteten über eine Fertigungsstrategie zur Verbesserung der  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Aktivität durch elektrochemische Abscheidung eines porösen Zn-Katalysators auf einem Cu-Substrat und Umwandlung der Metallstruktur in eine GDE durch Feinabstimmung mit hydrophoben Teilen. Zelocualtecatl Montiel et al.<sup>123</sup> haben Bi-Schaumstrukturen elektrochemisch auf ein Cu-Substrat abgeschieden, die vor dem Auftragen der Bi-Nanopartikel enthaltenden Tinte mittels Ultraschall in einem alkoholischen Lösungsmittel entfernt wurden, um die endgültige GDE auf einem Kohlenstoff-GDL herzustellen. Diese Beispiele zeigen, dass der DHBT-Ansatz zur einfachen und schnellen Herstellung einer GDE verwendet werden kann.

Allerdings blieb das Vorhaben, den elektrochemischen DHBT-Prozess direkt auf einem Polymer-Substrat anzuwenden und somit die porösen Ag-Strukturen auf die GDE-Verarbeitung zu übertragen, bisher unerreicht. Diese Arbeit konzentriert sich darauf, eine effektive Herstellungsmethode für GDEs auf Silberbasis zu entwickeln, die in der Lage sind, die  $\text{CO}_2$ -Reduktion zu CO bei industriellen Stromdichten zu katalysieren. Als Ausgangsmaterial zur GDE-Herstellung wurde ein nichtleitendes Polymerfiltermaterial als Gasdiffusionsschicht verwendet. Mittels Sputtertechnik wurde eine dünne leitfähige Ag-Schicht auf die Oberfläche der isolierenden GDL aufgebracht und ermöglichte die elektrochemische Abscheidung bei Stromdichten bis zu  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ . Durch die Anwendung der DHBT-Methode in Kombination mit der Gleichstromelektrolyse wurde eine poröse Katalysatorschicht erzeugt. Diese Schicht ermöglichte es, nach erfolgreicher Integration in eine GDE,  $\text{CO}_2$  bei niedrigen Stromdichten zu CO umzusetzen. Eine Verbesserung der  $\text{FE}_{\text{CO}}$  wurde durch die gepulste Elektroabscheidung oberhalb der Grenzstromdichte erreicht, wodurch eine hochporöse und aktive 3D-Elektrode entstand. Schließlich führte die Infiltration mit einem perfluorierten Ionomer zu einer GDE, die die  $\text{CO}_2\text{RR}$  zu CO bei Stromdichten von bis zu  $500 \text{ mA cm}^{-2}$  in  $1 \text{ M KHCO}_3$ -Elektrolyt mit beispiellos hoher Selektivität ermöglichte.

Während des Betriebs von Flusszellenelektrolyseuren in alkalischen Medien können verschiedene Komplikationen auftreten. Diese treten nicht nur auf, wenn poröse Kanäle oder katalytisch aktive Zentren durch Carbonat-Ausfällungen blockiert werden, sondern auch, wenn entstehende Gasblasen den Zugang zur Elektrodenoberfläche unterbrechen. Frühere Arbeiten von Haas et al.<sup>159</sup> zeigen den stabilen Langzeitbetrieb der  $\text{CO}_2\text{RR}$  mit kommerziellen Ag-basierten Elektroden<sup>43</sup> bei Stromdichten von bis zu  $300 \text{ mA cm}^{-2}$  für 1200 h. Jeanty et al.<sup>44</sup> berichteten über den Langzeitbetrieb von kommerziellen GDEs mit unerwünschten Salzablagerungen, die durch geeignete Betriebsbedingungen kontrolliert werden müssen, um

stabile und hohe CO-Umsatzraten zu erreichen. Die Arbeit von Lee et al.<sup>146</sup> konzentrierte sich auf die Blasenbildung und deren Auswirkungen auf die elektrochemische Stabilität während galvanostatischer Messungen von bis zu  $80 \text{ mA cm}^{-2}$  unter Verwendung von Synchrotronstrahlungs-Bildgebung. Obwohl die untersuchten Elektroden bereits kommerziell verfügbar sind, ist wenig über die Auswirkungen der Mikrostruktur auf die Elektrolytverteilung innerhalb des GDE bekannt. Dies liegt insbesondere an den Schwierigkeiten, die bei der Untersuchung von Ag-GDEs unter realistischen Bedingungen während des Betriebs auftreten. Die starke Absorption der nahezu massiven Ag-Elektroden und ihre 3D-poröse Struktur machen radiografische und tomografische Messungen äußerst anspruchsvoll. Arbeiten von Gebhard et al.<sup>45</sup> und Paulisch et al.<sup>46,47</sup> haben neue Erkenntnisse über die Verwendung von Ag-GDEs in der Chlor-Alkali-Elektrolyse während des Betriebs erbracht. Vorgestellte Zellkonstruktionen ermöglichten operando Tests unter industrienahen Arbeitsbedingungen und somit erstmals die Visualisierung der Elektrolytverteilung innerhalb der GDEs mittels Röntgen- und Neutronenbildgebung. Mit dem gezeigten Zellendesign wurde ein beschleunigender Effekt der Elektrobenetzung auf das Eindringen und die Verteilung des Elektrolyten in den einzelnen Poren der Elektrodenstruktur aufgrund steigender Überpotenziale und einer optimierten Hydrophilie demonstriert<sup>46,47</sup>. Aufgrund des niedrigen Signal-Rausch-Verhältnisses war eine hochauflösende Analyse des Elektrolyt-Eindringens in die stark absorbierenden Ag-basierten GDEs nicht durchführbar. Dieses Phänomen resultiert aus dem hohen Elektrolytvolumen, das der Strahl passieren muss, bevor er die GDE und den darin befindlichen Elektrolyten erreicht. Darüber hinaus ermöglichte das berichtete Halbzellendesign nur die Durchführung elektrochemischer Reaktionen, die sowohl an der Kathode als auch an der Anode in selben Elektrolytkammer auftreten. Im Fall der elektrochemischen  $\text{CO}_2\text{RR}$  an Ag-Katalysatoren erfordert eine genaue Produktanalyse, insbesondere der gasförmigen Produkte an der Arbeitskathode, eine Trennung der entstehenden Produktgase. In dieser Arbeit wurde eine Weiterentwicklung einer modularen Zelle zur operando Röntgenbildgebung von stark absorbierenden metallischen Elektroden für Gas-Flüssig-Reaktionen in porösen GDEs vorgestellt. Das berichtete Design wurde verwendet, um Ag-basierte GDEs in der  $\text{CO}_2\text{RR}$  zu untersuchen. Inspiriert von der Arbeit in Ref.<sup>45</sup> wurde die modulare Zellenkonfiguration hinsichtlich des Strahlenwegs und des Elektrolytvolumens für einen besseren Kompromiss zwischen Bildgebung und elektrochemischen Anforderungen entwickelt und verbessert. Die zu durchstrahlende Distanz des Elektrolytraums wurde auf 1 mm reduziert, indem das Elektrolytvolumen in direktem Kontakt mit der GDE-Elektrolyt-Schnittstelle minimiert wurde, ohne die angelegten Stromdichten zu beeinträchtigen. Darüber hinaus wurde die geometrische Elektrodenoberfläche von  $3,14 \text{ cm}^2$  auf  $0,78 \text{ cm}^2$  verringert, um die Untersuchung der Elektrolytverteilung innerhalb der GDE durch Fokussierung auf eine kleinere Fläche während des Betriebs zu verbessern. Unter Verwendung entsprechender Zellenmodifikationen konnten operando Messungen der  $\text{CO}_2\text{RR}$  durchgeführt werden, um das Verhalten der Elektrolytverteilung des GDEs bei der Zufuhr von gasförmigem  $\text{CO}_2$  erstmals zu untersuchen, wobei Stromdichten von bis zu  $300 \text{ mA cm}^{-2}$  erreicht wurden. Durch die Messung des lokalen

Absorptionsverhaltens war es möglich, die Elektrolytverteilung innerhalb des GDE zu berechnen. Somit konnte das Eindringen des Elektrolyts in das GDE, die Perkolationszeit und die Dauer des Füllvorgangs verfolgt werden. Basierend auf diesen Ergebnissen konnte eine Abschätzung der Medienverteilung vorgenommen werden.

Zukünftige Forschungen sollten sich darauf konzentrieren, das Verständnis und die Anwendung der vorgestellten Ag-Schaum-Elektroden zu vertiefen. Eine eingehendere Analyse der Ag-Schaum-Materialien könnte die Entwicklung noch effizienterer Elektroden ermöglichen. Durch die präzise Anpassung der porösen Struktur und der Katalysatorschichtdicke sowie der Ionomerart, ließe sich die katalytische Aktivität sowie die Selektivität für die CO<sub>2</sub>-Reduktion weiter steigern. Die Entwicklung präziser theoretischer Modelle, die die komplexen elektrochemischen und physikalischen Prozesse auf den Ag-Schaum-Elektroden abbilden, könnte zu einem tieferen Verständnis beitragen und gezielte Optimierungsmöglichkeiten aufzeigen. Die Übertragung der entwickelten Technologie auf größere Maßstäbe und ihre nahtlose Integration in bestehende elektrochemische Systeme stellen essenzielle Aspekte dar. Forschungsarbeiten zur Skalierbarkeit und Integration könnten die praktische Anwendbarkeit entscheidend voranbringen. Die Gewährleistung der Langzeitstabilität der Ag-Schaum-Elektroden unter realen Betriebsbedingungen ist darüber hinaus von zentraler Bedeutung. Künftige Studien könnten sich darauf konzentrieren, wie die Degradation der Elektroden über längere Zeiträume hinweg minimiert werden kann. Jenseits der CO<sub>2</sub>RR könnten die Ag-Schaum-Elektroden auch für andere elektrochemische Reaktionen und Anwendungen, wie zum Beispiel der ORR in der Chlor-Alkali-Elektrolyse, von Interesse sein. Untersuchungen zu solchen erweiterten Anwendungsbereichen könnten neue Horizonte eröffnen. Insgesamt bieten die Ag-Schaum-Elektroden vielversprechende Ansätze für die CO<sub>2</sub>RR und darüber hinaus. Fortführung der Forschungsarbeiten in diesen Bereichen könnte maßgeblich dazu beitragen, die Effizienz, Selektivität und praktische Anwendbarkeit dieser Technologie für eine nachhaltige CO<sub>2</sub>-Reduktion weiter zu optimieren.







## 8. Literaturangaben

1. Luderer, G., Kost, C. & Sörgel, D. Deutschland auf dem Weg zur Klimaneutralität 2045 - Szenarien und Pfade im Modellvergleich (2021).
2. H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, M. Tignor, E.S. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Craig, S. Langsdorf. IPCC, 2022: Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Intergovernmental Panel on Climate Change. *Cambridge University Press*, 3056 pp (2022).
3. Morice, C. P. *et al.* An Updated Assessment of Near-Surface Temperature Change From 1850: The HadCRUT5 Data Set. *Geophys Res Atmos* 126; 10.1029/2019JD032361 (2021).
4. Lan, X., Tans, P., Thoning, K. & NOAA Global Monitoring Laboratory. Trends in globally-averaged CO<sub>2</sub> determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements (2023).
5. Rabiee, H. *et al.* Gas diffusion electrodes (GDEs) for electrochemical reduction of carbon dioxide, carbon monoxide, and dinitrogen to value-added products: a review. *Energy Environ. Sci.* 14, 1959–2008; 10.1039/D0EE03756G (2021).
6. Sharifian, R., Wagterveld, R. M., Digdaya, I. A., Xiang, C. & Vermaas, D. A. Electrochemical carbon dioxide capture to close the carbon cycle. *Energy Environ. Sci.* 14, 781–814; 10.1039/D0EE03382K (2021).
7. Vesztegom, S. *et al.* Hydrogen Bubble Templated Metal Foams as Efficient Catalysts of CO<sub>2</sub> Electroreduction. *ChemCatChem* 13, 1039–1058; 10.1002/cctc.202001145 (2021).
8. Feaster, J. T. *et al.* Understanding Selectivity for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid and Carbon Monoxide on Metal Electrodes. *ACS Catal.* 7, 4822–4827; 10.1021/acscatal.7b00687 (2017).
9. Kortlever, R., Shen, J., Schouten, K. J. P., Calle-Vallejo, F. & Koper, M. T. M. Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *The journal of physical chemistry letters* 6, 4073–4082; 10.1021/acs.jpcllett.5b01559 (2015).
10. Bagger, A., Ju, W., Varela, A. S., Strasser, P. & Rossmeisl, J. Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction: A Classification Problem. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* 18, 3266–3273; 10.1002/cphc.201700736 (2017).
11. Su, Z. & Chen, T. Porous Noble Metal Electrocatalysts: Synthesis, Performance, and Development. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 17, e2005354; 10.1002/sml.202005354 (2021).
12. Arenas, L. F., Ponce de León, C. & Walsh, F. C. Three-dimensional porous metal electrodes: Fabrication, characterisation and use. *Current Opinion in Electrochemistry* 16, 1–9; 10.1016/j.coelec.2019.02.002 (2019).
13. Du, R. *et al.* Engineering Self-Supported Noble Metal Foams Toward Electrocatalysis and Beyond. *Adv. Energy Mater.* 10, 1901945; 10.1002/aenm.201901945 (2020).

14. Kottakkat, T. *et al.* Electrodeposited AgCu Foam Catalysts for Enhanced Reduction of CO<sub>2</sub> to CO. *ACS applied materials & interfaces* 11, 14734–14744; 10.1021/acsami.8b22071 (2019).
15. Klingan, K. *et al.* Reactivity Determinants in Electrodeposited Cu Foams for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction. *ChemSusChem* 11, 3449–3459; 10.1002/cssc.201801582 (2018).
16. Darayen, J. *et al.* Porous Electrodeposited Cu as a Potential Electrode for Electrochemical Reduction Reactions of CO<sub>2</sub>. *Applied Sciences* 11, 11104; 10.3390/app112311104 (2021).
17. Shin, H.-C., Dong, J. & Liu, M. Nanoporous Structures Prepared by an Electrochemical Deposition Process. *Adv. Mater.* 15, 1610–1614; 10.1002/adma.200305160 (2003).
18. Cherevko, S., Xing, X. & Chung, C.-H. Electrodeposition of three-dimensional porous silver foams. *Electrochemistry Communications* 12, 467–470; 10.1016/j.elecom.2010.01.021 (2010).
19. Plowman, B. J., Jones, L. A. & Bhargava, S. K. Building with bubbles: the formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition. *Chemical communications (Cambridge, England)* 51, 4331–4346; 10.1039/c4cc06638c (2015).
20. Wang, J., Shao, H., Ren, S., Hu, A. & Li, M. Fabrication of porous Ni-Co catalytic electrode with high performance in hydrogen evolution reaction. *Applied Surface Science* 539, 148045; 10.1016/j.apsusc.2020.148045 (2021).
21. Yu, Y. *et al.* Comparative Study between Pristine Ag and Ag Foam for Electrochemical Synthesis of Syngas with Carbon Dioxide and Water. *Catalysts* 9, 57; 10.3390/catal9010057 (2019).
22. Li, Q. *et al.* Tuning Sn-Cu Catalysis for Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Partially Reduced Oxides SnOx-CuOx-Modified Cu Electrodes. *Catalysts* 9, 476; 10.3390/catal9050476 (2019).
23. Dutta, A., Morstein, C. E., Rahaman, M., Cedeño López, A. & Broekmann, P. Beyond Copper in CO<sub>2</sub> Electrolysis: Effective Hydrocarbon Production on Silver-Nanofoam Catalysts. *ACS Catal.* 8, 8357–8368; 10.1021/acscatal.8b01738 (2018).
24. Sen, S., Liu, D. & Palmore, G. T. R. Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> at Copper Nanofoams. *ACS Catal.* 4, 3091–3095; 10.1021/cs500522g (2014).
25. Du, D. *et al.* Achieving Both High Selectivity and Current Density for CO<sub>2</sub> Reduction to Formate on Nanoporous Tin Foam Electrocatalysts. *ChemistrySelect* 1, 1711–1715; 10.1002/slct.201600451 (2016).
26. Chen, C. *et al.* Sharp Cu@Sn nanocones on Cu foam for highly selective and efficient electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formate. *J. Mater. Chem. A* 6, 19621–19630; 10.1039/C8TA06826G (2018).
27. Rahaman, M., Kiran, K., Zelocualtecatl Montiel, I., Dutta, A. & Broekmann, P. Suppression of the Hydrogen Evolution Reaction Is the Key: Selective Electrosynthesis of Formate from CO<sub>2</sub> over Porous In<sub>55</sub>Cu<sub>45</sub> Catalysts. *ACS applied materials & interfaces* 13, 35677–35688; 10.1021/acsami.1c07829 (2021).

28. Mehrabi, H. *et al.* Electrochemical Control of the Morphology and Functional Properties of Hierarchically Structured, Dendritic Cu Surfaces. *Energy Technol.* 11, 2201124; 10.1002/ente.202201124 (2023).
29. Dutta, A. *et al.* A Tandem (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→ Bi met ) Catalyst for Highly Efficient ec-CO<sub>2</sub> Conversion into Formate: Operando Raman Spectroscopic Evidence for a Reaction Pathway Change. *ACS Catal.* 11, 4988–5003; 10.1021/acscatal.0c05317 (2021).
30. König, M., Vaes, J., Klemm, E. & Pant, D. Solvents and Supporting Electrolytes in the Electrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub>. *iScience* 19, 135–160; 10.1016/j.isci.2019.07.014 (2019).
31. Gennaro, A., Isse, A. A. & Vianello, E. Solubility and electrochemical determination of CO<sub>2</sub> in some dipolar aprotic solvents. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 289, 203–215; 10.1016/0022-0728(90)87217-8 (1990).
32. Hernandez-Aldave, S. & Andreoli, E. Fundamentals of Gas Diffusion Electrodes and Electrolysers for Carbon Dioxide Utilisation: Challenges and Opportunities. *Catalysts* 10, 713; 10.3390/catal10060713 (2020).
33. Sun, Z., Ma, T., Tao, H., Fan, Q. & Han, B. Fundamentals and Challenges of Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Using Two-Dimensional Materials. *Chem* 3, 560–587; 10.1016/j.chempr.2017.09.009 (2017).
34. Burdyny, T. & Smith, W. A. CO<sub>2</sub> reduction on gas-diffusion electrodes and why catalytic performance must be assessed at commercially-relevant conditions. *Energy Environ. Sci.* 12, 1442–1453; 10.1039/C8EE03134G (2019).
35. García de Arquer, F. P. *et al.* CO<sub>2</sub> electrolysis to multicarbon products at activities greater than 1 A cm<sup>-2</sup>. *Science (New York, N.Y.)* 367, 661–666; 10.1126/science.aay4217 (2020).
36. Lees, E. W., Mowbray, B. A. W., Parlange, F. G. L. & Berlinguette, C. P. Gas diffusion electrodes and membranes for CO<sub>2</sub> reduction electrolysers. *Nat Rev Mater*; 10.1038/s41578-021-00356-2 (2021).
37. Etzold, B. J. *et al.* Understanding the activity transport nexus in water and CO<sub>2</sub> electrolysis: State of the art, challenges and perspectives. *Chemical Engineering Journal* 424, 130501; 10.1016/j.cej.2021.130501 (2021).
38. Higgins, D., Hahn, C., Xiang, C., Jaramillo, T. F. & Weber, A. Z. Gas-Diffusion Electrodes for Carbon Dioxide Reduction: A New Paradigm. *ACS Energy Lett.* 4, 317–324; 10.1021/acsenerylett.8b02035 (2019).
39. Schmidt, V. M. *Elektrochemische Verfahrenstechnik* (Wiley, 2003).
40. Xu, Y. *et al.* Self-Cleaning CO<sub>2</sub> Reduction Systems: Unsteady Electrochemical Forcing Enables Stability. *ACS Energy Lett.* 6, 809–815; 10.1021/acsenerylett.0c02401 (2021).
41. Dinh, C.-T. *et al.* CO<sub>2</sub> electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface. *Science (New York, N.Y.)* 360, 783–787; 10.1126/science.aas9100 (2018).
42. Jännsch, Y., Hämmerle, M., Simon, E., Fleischer, M. & Moos, R. Contributions of Pulsed Operation Along with Proper Choice of the Substrate for Stabilizing the Catalyst Performance in Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> Toward Ethylene in Gas Diffusion

- Electrode Based Flow Cell Reactors. *Energy Technol.* 10; 10.1002/ente.202200046 (2022).
43. Bulan, A. *Method of manufacturing gas diffusion electrodes* (2006).
44. Jeanty, P. *et al.* Upscaling and continuous operation of electrochemical CO<sub>2</sub> to CO conversion in aqueous solutions on silver gas diffusion electrodes. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 24, 454–462; 10.1016/j.jcou.2018.01.011 (2018).
45. Gebhard, M. *et al.* Design of an In-Operando Cell for X-Ray and Neutron Imaging of Oxygen-Depolarized Cathodes in Chlor-Alkali Electrolysis. *Materials (Basel, Switzerland)* 12; 10.3390/ma12081275 (2019).
46. Paulisch, M. C. *et al.* Operando Laboratory X-Ray Imaging of Silver-Based Gas Diffusion Electrodes during Oxygen Reduction Reaction in Highly Alkaline Media. *Materials (Basel, Switzerland)* 12; 10.3390/ma12172686 (2019).
47. Paulisch, M. C. *et al.* Operando Synchrotron Imaging of Electrolyte Distribution in Silver-Based Gas Diffusion Electrodes During Oxygen Reduction Reaction in Highly Alkaline Media. *ACS Appl. Energy Mater.* 4, 7497–7503; 10.1021/acsaem.1c01524 (2021).
48. Fuller, T. F. & Harb, J. N. *Electrochemical engineering* (Wiley, Hoboken NJ USA, 2018).
49. Kurzweil, P. *Angewandte Elektrochemie* (Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2020).
50. Kanani, N. *Galvanotechnik. Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie.* 3rd ed. (Hanser, München, 2020).
51. Morales, D. M. & Risch, M. Seven steps to reliable cyclic voltammetry measurements for the determination of double layer capacitance. *J. Phys. Energy* 3, 34013; 10.1088/2515-7655/abee33 (2021).
52. Wiesener, K. Studienbücherei Elektrochemische Reaktionen und Prozesse. Von R. Landsberg und H. Bartelt ; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977; 248 Seiten mit 88 Bildern und 9 Tabellen; Format L 6 N, Kart. 14,80 M. *Z. Chem.* 19, 79–80; 10.1002/zfch.19790190227 (1979).
53. Schindewolf, U. C. H. Hamann, W. Vielstich: Elektrochemie II, Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie, Taschentext 42, Verlag Chemie, Physik Verlag, Weinheim 1981. 428 Seiten, Preis: DM 52,-. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 86, 764; 10.1002/bbpc.19820860826 (1982).
54. Bigall, N. C. *et al.* Hydrogels and aerogels from noble metal nanoparticles. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 48, 9731–9734; 10.1002/anie.200902543 (2009).
55. Tappan, B. C. *et al.* Ultralow-density nanostructured metal foams: combustion synthesis, morphology, and composition. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 6589–6594; 10.1021/ja056550k (2006).
56. PICKERING, H. W. & SWANN, P. R. Electron Metallography of Chemical Attack Upon Some Alloys Susceptible to Stress Corrosion Cracking. *Corrosion* 19, 373t-389t; 10.5006/0010-9312-19.11.373 (1963).
57. Popov, K. I., Djokić, S. S., Nikolić, N. D. & Jović, V. D. *Morphology of Electrochemically and Chemically Deposited Metals* (Springer International Publishing, Cham, 2016).

58. Gold, V. *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, 2019).
59. German, R. M. *Powder metallurgy science*. 2nd ed. (Metal Powder Industries Federation, Princeton, N.J, 1994).
60. van Rysselberghe, P. *Electrochemistry: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. vol. 1, *Electrochemistry*. Paul Delahay, Ed. (335 pp.); vol. 2, *Electrochemical Engineering*. Charles W. Tobias, Ed. (309 pp.). Interscience (Wiley), New York, 1962. Illus. \$12 each. *Science (New York, N.Y.)* 139, 747; 10.1126/science.139.3556.747.b (1963).
61. Nikolić, N. D. & Popov, K. I. Electrodeposition of Copper Powders and Their Properties. In *Electrochemical Production of Metal Powders*, edited by S. S. Djokić (Springer US, Boston, MA, 2012), Vol. 54, pp. 125–185.
62. Kozlov, V. & Peraldo Bicelli, L. Influence of the nature of metals on the formation of the deposit's polycrystalline structure during electrocrystallization. *Journal of Crystal Growth* 203, 255–260; 10.1016/S0022-0248(99)00091-3 (1999).
63. Winand, R. Electrodeposition of metals and alloys—new results and perspectives. *Electrochimica Acta* 39, 1091–1105; 10.1016/0013-4686(94)E0023-S (1994).
64. Janssen, L. & Hoogland, J. G. The effect of electrolytically evolved gas bubbles on the thickness of the diffusion layer. *Electrochimica Acta* 15, 1013–1023; 10.1016/0013-4686(70)80041-X (1970).
65. Ibl, N. Probleme des konvektiven Stofftransports bei der Elektrolyse. *Chemie Ing. Techn.* 33, 69–74; 10.1002/cite.330330202 (1961).
66. Nikolić, N. D., Popov, K. I., Pavlović, L. & Pavlović, M. G. The effect of hydrogen codeposition on the morphology of copper electrodeposits. I. The concept of effective overpotential. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 588, 88–98; 10.1016/j.jelechem.2005.12.006 (2006).
67. Ibl, N. Probleme des Stofftransportes in der angewandten Elektrochemie. *Chemie Ing. Techn.* 35, 353–361; 10.1002/cite.330350508 (1963).
68. Nikolić, N. D., Popov, K. I., Pavlović, L. J. & Pavlović, M. G. Morphologies of copper deposits obtained by the electrodeposition at high overpotentials. *Surface and Coatings Technology* 201, 560–566; 10.1016/j.surfcoat.2005.12.004 (2006).
69. Nikolic, N. D., Zivkovic, P. M., Jokic, B., Pavlovic, M. G. & Stevanovic, J. S. Comparative analysis of the polarization and morphological characteristics of electrochemically produced powder forms of the intermediate metals. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 33, 169; 10.20450/mjce.2014.509 (2014).
70. Cherevko, S. & Chung, C.-H. Impact of key deposition parameters on the morphology of silver foams prepared by dynamic hydrogen template deposition. *Electrochimica Acta* 55, 6383–6390; 10.1016/j.electacta.2010.06.054 (2010).
71. Puipe, J. C. & Leaman, F. (eds.). *Theory and practice of pulse plating* (Orlando, Fla., 1986).
72. Jean-Claude Puipe. Qualitative Approach to Pulse Plating. *Surface Technology White Papers*, 6–14 (2021).

73. Al-Mamoori, A., Krishnamurthy, A., Rownaghi, A. A. & Rezaei, F. Carbon Capture and Utilization Update. *Energy Technol.* 5, 834–849; 10.1002/ente.201600747 (2017).
74. Chu, S. & Majumdar, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature* 488, 294–303; 10.1038/nature11475 (2012).
75. Kondratenko, E. V., Mul, G., Baltrusaitis, J., Larrazábal, G. O. & Pérez-Ramírez, J. Status and perspectives of CO<sub>2</sub> conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes. *Energy Environ. Sci.* 6, 3112; 10.1039/C3EE41272E (2013).
76. Jhong, H.-R. ., Ma, S. & Kenis, P. J. A. Electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities. *Current Opinion in Chemical Engineering* 2, 191–199; 10.1016/j.coche.2013.03.005 (2013).
77. Garg, S. *et al.* Advances and challenges in electrochemical CO<sub>2</sub> reduction processes: an engineering and design perspective looking beyond new catalyst materials. *J. Mater. Chem. A* 8, 1511–1544; 10.1039/C9TA13298H (2020).
78. Qiao, J., Liu, Y., Hong, F. & Zhang, J. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. *Chemical Society reviews* 43, 631–675; 10.1039/c3cs60323g (2014).
79. Bard, A. J., Parsons, R. & Jordan, J. *Standard Potentials in Aqueous Solution* (Routledge, 2017).
80. Fan, L. *et al.* Strategies in catalysts and electrolyzer design for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction toward C<sub>2+</sub> products. *Science advances* 6, eaay3111; 10.1126/sciadv.aay3111 (2020).
81. Hori, Y., Wakebe, H., Tsukamoto, T. & Koga, O. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrodes in aqueous media. *Electrochimica Acta* 39, 1833–1839; 10.1016/0013-4686(94)85172-7 (1994).
82. Hori, Y., Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Metal Electrodes. In: Vayenas, C.G., White, R.E., Gamboa-Aldeco, M.E. (eds) *Modern Aspects of Electrochemistry. Modern Aspects of Electrochemistry*, vol 42. Springer, New York, NY., 10.1007/978-0-387-49489-0\_3 (2008).
83. Murata, A. & Hori, Y. Product Selectivity Affected by Cationic Species in Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> and CO at a Cu Electrode. *BCSJ* 64, 123–127; 10.1246/bcsj.64.123 (1991).
84. Firet, N. J. & Smith, W. A. Probing the Reaction Mechanism of CO<sub>2</sub> Electroreduction over Ag Films via Operando Infrared Spectroscopy. *ACS Catal.* 7, 606–612; 10.1021/acscatal.6b02382 (2017).
85. Ma, M., Trzeźniewski, B. J., Xie, J. & Smith, W. A. Selective and Efficient Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide on Oxide-Derived Nanostructured Silver Electrocatalysts. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 55, 9748–9752; 10.1002/anie.201604654. (2016).
86. Rosen, J. *et al.* Mechanistic Insights into the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to CO on Nanostructured Ag Surfaces. *ACS Catal.* 5, 4293–4299; 10.1021/acscatal.5b00840 (2015).



87. Nwabara, U. O., Cofell, E. R., Verma, S., Negro, E. & Kenis, P. J. A. Durable Cathodes and Electrolyzers for the Efficient Aqueous Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>. *ChemSusChem* 13, 855–875; 10.1002/cssc.201902933 (2020).
88. Ma, S., Luo, R., Moniri, S., Lan, Y. & Kenis, P. J. A. Efficient Electrochemical Flow System with Improved Anode for the Conversion of CO<sub>2</sub> to CO. *J. Electrochem. Soc.* 161, F1124–F1131; 10.1149/2.1201410jes (2014).
89. Jiang, H. *et al.* Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to formate on Tin cathode: Influence of anode materials. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 26, 408–414; 10.1016/j.jcou.2018.05.029 (2018).
90. Salvatore, D. & Berlinguette, C. P. Voltage Matters When Reducing CO<sub>2</sub> in an Electrochemical Flow Cell. *ACS Energy Lett.* 5, 215–220; 10.1021/acsenergylett.9b02356 (2020).
91. Gawel, A. *et al.* Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction - The macroscopic world of electrode design, reactor concepts & economic aspects. *iScience* 25, 104011; 10.1016/j.isci.2022.104011 (2022).
92. Dinh, C.-T., García de Arquer, F. P., Sinton, D. & Sargent, E. H. High Rate, Selective, and Stable Electroreduction of CO<sub>2</sub> to CO in Basic and Neutral Media. *ACS Energy Lett.* 3, 2835–2840; 10.1021/acsenergylett.8b01734 (2018).
93. Weng, L.-C., Bell, A. T. & Weber, A. Z. Modeling gas-diffusion electrodes for CO<sub>2</sub> reduction. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 20, 16973–16984; 10.1039/c8cp01319e (2018).
94. Kim, B., Hillman, F., Ariyoshi, M., Fujikawa, S. & Kenis, P. J. Effects of composition of the micro porous layer and the substrate on performance in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CO. *Journal of Power Sources* 312, 192–198; 10.1016/j.jpowsour.2016.02.043 (2016).
95. Jhong, H.-R. “., Brushett, F. R. & Kenis, P. J. A. The Effects of Catalyst Layer Deposition Methodology on Electrode Performance. *Adv. Energy Mater.* 3, 589–599; 10.1002/aenm.201200759 (2013).
96. Leonard, M. E., Clarke, L. E., Forner-Cuenca, A., Brown, S. M. & Brushett, F. R. Investigating Electrode Flooding in a Flowing Electrolyte, Gas-Fed Carbon Dioxide Electrolyzer. *ChemSusChem* 13, 400–411; 10.1002/cssc.201902547 (2020).
97. Legrand, U., Lee, J. K., Bazylak, A. & Tavares, J. R. Product Crossflow through a Porous Gas Diffusion Layer in a CO<sub>2</sub> Electrochemical Cell with Pressure Drop Calculations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 60, 7187–7196; 10.1021/acs.iecr.1c01316 (2021).
98. Yang, K., Kas, R., Smith, W. A. & Burdyny, T. Role of the Carbon-Based Gas Diffusion Layer on Flooding in a Gas Diffusion Electrode Cell for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction. *ACS Energy Lett.* 6, 33–40; 10.1021/acsenergylett.0c02184 (2021).
99. Li, M. *et al.* The role of electrode wettability in electrochemical reduction of carbon dioxide. *J. Mater. Chem. A* 9, 19369–19409; 10.1039/d1ta03636j (2021).
100. Mot, B. de, Hereijgers, J., Duarte, M. & Breugelmans, T. Influence of flow and pressure distribution inside a gas diffusion electrode on the performance of a flow-by CO<sub>2</sub>

- electrolyzer. *Chemical Engineering Journal* 378, 122224; 10.1016/j.cej.2019.122224 (2019).
101. Li, Y. C. *et al.* Binding Site Diversity Promotes CO<sub>2</sub> Electroreduction to Ethanol. *J. Am. Chem. Soc.* 141, 8584–8591; 10.1021/jacs.9b02945 (2019).
  102. Senocrate, A. *et al.* Importance of Substrate Pore Size and Wetting Behavior in Gas Diffusion Electrodes for CO<sub>2</sub> Reduction. *ACS Appl. Energy Mater.* 5, 14504–14512; 10.1021/acsaem.2c03054 (2022).
  103. Sassenburg, M. *et al.* Characterizing CO<sub>2</sub> Reduction Catalysts on Gas Diffusion Electrodes: Comparing Activity, Selectivity, and Stability of Transition Metal Catalysts. *ACS Appl. Energy Mater.* 5, 5983–5994; 10.1021/acsaem.2c00160 (2022).
  104. Monti, N. B. D. *et al.* Facile Fabrication of Ag Electrodes for CO<sub>2</sub>-to-CO Conversion with Near-Unity Selectivity and High Mass Activity. *ACS Appl. Energy Mater.* 5, 14779–14788; 10.1021/acsaem.2c02143 (2022).
  105. Huq, F. *et al.* Influence of the PTFE Membrane Thickness on the CO<sub>2</sub> Electroreduction Performance of Sputtered Cu-PTFE Gas Diffusion Electrodes. *ChemElectroChem* 9; 10.1002/celec.202101279 (2022).
  106. Doebelin, N. & Kleeberg, R. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *Journal of applied crystallography* 48, 1573–1580; 10.1107/S1600576715014685 (2015).
  107. Williamson, G. & Hall, W. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica* 1, 22–31; 10.1016/0001-6160(53)90006-6 (1953).
  108. Legland, D., Arganda-Carreras, I. & Andrey, P. MorphoLibJ: integrated library and plugins for mathematical morphology with ImageJ. *Bioinformatics (Oxford, England)* 32, 3532–3534; 10.1093/bioinformatics/btw413 (2016).
  109. Schindelin, J. *et al.* Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature methods* 9, 676–682; 10.1038/nmeth.2019 (2012).
  110. Hoffmann, H. *et al.* Multi-scale morphology characterization of hierarchically porous silver foam electrodes for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction. *Communications Chemistry* 6, 50; 10.1038/s42004-023-00847-z (2023).
  111. Kuhl, K. P., Cave, E. R., Abram, D. N. & Jaramillo, T. F. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. *Energy Environ. Sci.* 5, 7050; 10.1039/c2ee21234j (2012).
  112. Hatsukade, T., Kuhl, K. P., Cave, E. R., Abram, D. N. & Jaramillo, T. F. Insights into the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on metallic silver surfaces. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 16, 13814–13819; 10.1039/c4cp00692e (2014).
  113. Zhang, Y. *et al.* Iodide-derived nanostructured silver promotes selective and efficient carbon dioxide conversion into carbon monoxide. *Chemical communications (Cambridge, England)* 54, 2666–2669; 10.1039/c8cc00984h (2018).
  114. Thompson, C. V. On the grain size and coalescence stress resulting from nucleation and growth processes during formation of polycrystalline thin films. *J. Mater. Res.* 14, 3164–3168; 10.1557/JMR.1999.0424 (1999).

115. Li, T., Zheng, L., Zhang, W. & Zhu, P. Determining the Preferred Orientation of Silver-Plating via X-ray Diffraction Profile. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* 11; 10.3390/nano11092417 (2021).
116. Haynes, W. M. (ed.). *CRC handbook of chemistry and physics*. 95th ed. (CRC Press, an imprint of Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2014).
117. Lowell, S. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density* (Springer, Dordrecht, 2004).
118. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 87, 1051–1069; 10.1515/pac-2014-1117 (2015).
119. Roth, C. & Hoffmann, H. CO<sub>2</sub> Electrolysis: From Model Metal Foams to Gas Diffusion Electrodes Using Dynamic Hydrogen Bubble Templation. *Meet. Abstr.* MA2023-01, 1749; 10.1149/MA2023-01271749mtgabs (2023).
120. Hoffmann, H., Kutter, M. & Roth, C. Ag-Based Gas Diffusion Electrodes for the Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction by Pulsed Hydrogen Bubble Templation. *Meet. Abstr.* MA2023-01, 1700; 10.1149/MA2023-01261700mtgabs (2023).
121. Hoffmann, H. *et al.* Highly Selective Ag Foam Gas Diffusion Electrodes for CO<sub>2</sub> Electroreduction by Pulsed Hydrogen Bubble Templation, *EES. Catal.*, 2, 286-299, (2024).
122. Leonard, M. E. *et al.* Editors' Choice—Flooded by Success: On the Role of Electrode Wettability in CO<sub>2</sub> Electrolyzers that Generate Liquid Products. *J. Electrochem. Soc.* 167, 124521; 10.1149/1945-7111/abaa1a (2020).
123. Zelocualtecatl Montiel, I. *et al.* CO<sub>2</sub> Conversion at High Current Densities: Stabilization of Bi(III) Containing Electrocatalysts under CO<sub>2</sub> Gas Flow Conditions (2022).
124. Liu, G., McLaughlin, D., Thiele, S. & Pham, C. Correlating Catalyst Ink Design and Catalyst Layer Fabrication with Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Performance. *SSRN Journal*; 10.2139/ssrn.4306052 (2022).
125. Junge Puring, K. *et al.* Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction: Tailoring Catalyst Layers in Gas Diffusion Electrodes. *Adv. Sustainable Syst.* 5, 2000088; 10.1002/adsu.202000088 (2021).
126. Oh, S. *et al.* Fabrication of Large Area Ag Gas Diffusion Electrode via Electrodeposition for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction. *Coatings* 10, 341; 10.3390/coatings10040341 (2020).
127. Ham, Y. S. *et al.* Proton-exchange membrane CO<sub>2</sub> electrolyzer for CO production using Ag catalyst directly electrodeposited onto gas diffusion layer. *Journal of Power Sources* 437, 226898; 10.1016/j.jpowsour.2019.226898 (2019).
128. Zhang, J., Luo, W. & Züttel, A. Self-supported copper-based gas diffusion electrodes for CO<sub>2</sub> electrochemical reduction. *J. Mater. Chem. A* 7, 26285–26292; 10.1039/C9TA06736A (2019).
129. Luo, W., Zhang, J., Li, M. & Züttel, A. Boosting CO Production in Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction on Highly Porous Zn Catalysts. *ACS Catal.* 9, 3783–3791; 10.1021/acscatal.8b05109 (2019).

130. Fernández, S., Martínez-Steele, A., Gandía, J. J. & Naranjo, F. B. Radio frequency sputter deposition of high-quality conductive and transparent ZnO:Al films on polymer substrates for thin film solar cells applications. *Thin Solid Films* 517, 3152–3156; 10.1016/j.tsf.2008.11.097 (2009).
131. Nikolić, N. D. & Branković, G. Effect of parameters of square-wave pulsating current on copper electrodeposition in the hydrogen co-deposition range. *Electrochemistry Communications* 12, 740–744; 10.1016/j.elecom.2010.03.021 (2010).
132. Weekes, D. M., Salvatore, D. A., Reyes, A., Huang, A. & Berlinguette, C. P. Electrolytic CO<sub>2</sub> Reduction in a Flow Cell. *Accounts of chemical research* 51, 910–918; 10.1021/acs.accounts.8b00010 (2018).
133. Bui, J. C. *et al.* Engineering Catalyst-Electrolyte Microenvironments to Optimize the Activity and Selectivity for the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Cu and Ag. *Accounts of chemical research* 55, 484–494; 10.1021/acs.accounts.1c00650 (2022).
134. Kim, C. *et al.* Tailored catalyst microenvironments for CO<sub>2</sub> electroreduction to multicarbon products on copper using bilayer ionomer coatings. *Nat Energy* 6, 1026–1034; 10.1038/s41560-021-00920-8 (2021).
135. Kusoglu, A. & Weber, A. Z. New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers. *Chemical reviews* 117, 987–1104; 10.1021/acs.chemrev.6b00159 (2017).
136. Xue, Y., Guo, Y., Cui, H. & Zhou, Z. Catalyst Design for Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to Multicarbon Products. *Small Methods* 5, e2100736; 10.1002/smt.202100736 (2021).
137. Giffin, G. A., Haugen, G. M., Hamrock, S. J. & Di Noto, V. Interplay between structure and relaxations in perfluorosulfonic acid proton conducting membranes. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 822–834; 10.1021/ja3099799 (2013).
138. Lees, E. W. *et al.* Linking gas diffusion electrode composition to CO<sub>2</sub> reduction in a flow cell. *J. Mater. Chem. A* 8, 19493–19501; 10.1039/d0ta03570j (2020).
139. Larrazábal, G. O. *et al.* Analysis of Mass Flows and Membrane Cross-over in CO<sub>2</sub> Reduction at High Current Densities in an MEA-Type Electrolyzer. *ACS applied materials & interfaces* 11, 41281–41288; 10.1021/acsami.9b13081 (2019).
140. Verma, S. *et al.* Insights into the Low Overpotential Electroreduction of CO<sub>2</sub> to CO on a Supported Gold Catalyst in an Alkaline Flow Electrolyzer. *ACS Energy Lett.* 3, 193–198; 10.1021/acsenergylett.7b01096 (2018).
141. Abeyweera, S. C., Yu, J., Perdew, J. P., Yan, Q. & Sun, Y. Hierarchically 3D Porous Ag Nanostructures Derived from Silver Benzenethiolate Nanoboxes: Enabling CO<sub>2</sub> Reduction with a Near-Unity Selectivity and Mass-Specific Current Density over 500 A/g. *Nano letters* 20, 2806–2811; 10.1021/acs.nanolett.0c00518 (2020).
142. Liu, S. *et al.* Shape-Dependent Electrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to CO on Triangular Silver Nanoplates. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 2160–2163; 10.1021/jacs.6b12103 (2017).
143. Kim, C. *et al.* Achieving Selective and Efficient Electrocatalytic Activity for CO<sub>2</sub> Reduction Using Immobilized Silver Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 13844–13850; 10.1021/jacs.5b06568 (2015).

144. Gabardo, C. M. *et al.* Combined high alkalinity and pressurization enable efficient CO<sub>2</sub> electroreduction to CO. *Energy Environ. Sci.* 11, 2531–2539; 10.1039/C8EE01684D (2018).
145. Hansen, H. A., Varley, J. B., Peterson, A. A. & Nørskov, J. K. Understanding Trends in the Electrocatalytic Activity of Metals and Enzymes for CO<sub>2</sub> Reduction to CO. *The journal of physical chemistry letters* 4, 388–392; 10.1021/jz3021155 (2013).
146. Lee, C. *et al.* Bubble Formation in the Electrolyte Triggers Voltage Instability in CO<sub>2</sub> Electrolyzers. *iScience* 23, 101094; 10.1016/j.isci.2020.101094 (2020).
147. Hoffmann, H. *et al.* Development of a Modular Operando Cell for X-ray Imaging of Strongly Absorbing Silver-Based Gas Diffusion Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 169, 44508; 10.1149/1945-7111/ac6220 (2022).
148. Hoffmann, H. *et al.* A Modular in-Situ Cell to Monitor Gas Diffusion Electrodes during ORR and CO<sub>2</sub>RR. *Meet. Abstr.* MA2022-01, 1773; 10.1149/MA2022-01391773mtgabs (2022).
149. Proceedings of the III. Electrochemical Cell Concepts Colloquium - E3C 2022, 2022.
150. Jörisen, J., Turek, T. & Weber, R. Chlorherstellung mit Sauerstoffverzehrkatoden. Energieeinsparung bei der Elektrolyse. *Chemie in unserer Zeit* 45, 172–183; 10.1002/ciuz.201100545 (2011).
151. Moussallem, I., Pinnow, S., Wagner, N. & Turek, T. Development of high-performance silver-based gas-diffusion electrodes for chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 52, 125–131; 10.1016/j.cep.2011.11.003 (2012).
152. Kintrup, J., Millaruelo, M., Trieu, V., Bulan, A. & Mojica, E. S. Gas Diffusion Electrodes for Efficient Manufacturing of Chlorine and Other Chemicals. *Electrochem. Soc. Interface* 26, 73–76; 10.1149/2.F07172if (2017).
153. Löffelholz, M. *et al.* Modeling electrochemical CO<sub>2</sub> reduction at silver gas diffusion electrodes using a TFFA approach. *Chemical Engineering Journal* 435, 134920; 10.1016/j.cej.2022.134920 (2022).
154. Krause, K. *et al.* Unstable Cathode Potential in Alkaline Flow Cells for CO<sub>2</sub> Electroreduction Driven by Gas Evolution. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 9, 5570–5579; 10.1021/acssuschemeng.0c08993 (2021).
155. Beer. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. *Ann. Phys. Chem.* 162, 78–88; 10.1002/andp.18521620505 (1852).
156. Zhang, H., Ye, Y., Shen, R., Ru, C. & Hu, Y. Effect of Bubble Behavior on the Morphology of Foamed Porous Copper Prepared via Electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.* 160, D441–D445; 10.1149/2.019310jes (2013).
157. Rudnev, A. V. *et al.* Enhanced electrocatalytic CO formation from CO<sub>2</sub> on nanostructured silver foam electrodes in ionic liquid/water mixtures. *Electrochimica Acta* 306, 245–253; 10.1016/j.electacta.2019.03.102 (2019).
158. Arévalo-Cid, P. *et al.* On the growth and mechanical properties of nanostructured cobalt foams by dynamic hydrogen bubble template electrodeposition. *Materials Characterization* 169, 110598; 10.1016/j.matchar.2020.110598 (2020).

159. Haas, T., Krause, R., Weber, R., Demler, M. & Schmid, G. Technical photosynthesis involving CO<sub>2</sub> electrolysis and fermentation. *Nat Catal* 1, 32–39; 10.1038/s41929-017-0005-1 (2018).

## Verzeichnis eigener Publikationen

### **Begutachtete Artikel**

**H. Hoffmann**, M. Kutter, J. Osiewacz, M. C. Paulisch-Rinke, S. Lechner, B. Ellendorff, A. Hilgert, I. Manke, T. Turek und C. Roth, Highly Selective Ag Foam Gas Diffusion Electrodes for CO<sub>2</sub> Electroreduction by Pulsed Hydrogen Bubble Templatation. *EES. Catal.*, 2, 286-299, (2024).

M. Kutter, C. Greve, M. Maier, M. Schilling, A. Mael, A. Hilgert, **H. Hoffmann**, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, R. Zeis, J. Senker, T. Böhm, E. M. Herzig, T. Gerdes and C. Roth, Recycling of Perfluorosulfonic Acid-Based Membranes and Their Re-Application in Pem Fuel Cells. *J. Membr. Sci.*, 693, 122370, (2024).

**H. Hoffmann**, M. C. Paulisch-Rinke, M. Gernhard, Y. Jännsch, J. Timm, C. Brandmeir, S. Lechner, R. Marschall, R. Moos, I. Manke und C. Roth, Multi-scale morphology characterization of hierarchically porous silver foam electrodes for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction. *Commun. Chem.*, 6, 50; (2023).

B. F. Gomes, M. Prokop, T. Bystron, R. Loukrakpam, J. Melke, C. M. S. Lobo, M. Fink, M. Zhu, E. Voloshina, M. Kutter, **H. Hoffmann**, K. V. Yussenko, A. Guilherme Buzanich, B. Röder, K. Bouzek, B. Paulus, C. Roth, *ACS Catal.*, 12, 11472–11484, (2022).

**H. Hoffmann**, M. C. Paulisch-Rinke, M. Gebhard, J. Osiewacz, M. Kutter, A. Hilger, T. Arlt, N. Kardjilov, B. Ellendorff, F. Beckmann, H. Markötter, M. Luik, T. Turek, I. Manke und C. Roth, Development of a Modular Operando Cell for X-ray Imaging of Strongly Absorbing Silver-Based Gas Diffusion Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 169, 44508; (2022).

### **Konferenzbeiträge**

**H. Hoffmann**, Ag-Based Gas Diffusion Electrodes for the Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction by Pulsed Hydrogen Bubble Templatation. In: *ECS Meeting Abstracts*. Bd. MA2023-01 (2023) Heft 26. - S. 1700.

C. Roth und **H. Hoffmann**, CO<sub>2</sub> Electrolysis: From Model Metal Foams to Gas Diffusion Electrodes Using Dynamic Hydrogen Bubble Templatation. In: *ECS Meeting Abstracts*. Bd. MA2023-01 (2023) Heft 27. - S. 1749.

**H. Hoffmann**, Efficient Methods to Characterize the Morphology of Highly Porous 3D Metallic Foam Electrodes, *GDE Symposium Magdeburg, 2022*, Poster.

**H. Hoffmann**, A Modular in-Situ Cell to Monitor Gas Diffusion Electrodes during ORR and CO<sub>2</sub>RR. In: *ECS Meeting Abstracts*. Bd. MA2022-01 (2022) Heft 39. - S. 1773.

**H. Hoffmann**, Development of a Modular Operando Cell for Radiography Analysis of Gas Diffusion Electrodes in Gas-consuming Reactions, *Electrochemical Cell Concepts Colloquium – E3C, 2022*, virtuelle Konferenz.

## Urheberrechtshinweise

Diese Arbeit enthält Abschnitte, die bereits in begutachteten, englischsprachigen Fachzeitschriften veröffentlicht wurden. Teile davon wurden unter der Open-Access Lizenz CC-BY publiziert. Betroffene Daten, Abbildungen und die zugehörige Publikationen, die in dieser Dissertation verwendet wurden, sind nachfolgend aufgeführt:

Abbildung 12 aus<sup>92</sup>

Abbildung 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28 aus<sup>110</sup>

Abbildung 49 aus<sup>47,147</sup>

Abbildung 50, 52, 53, 54, 55, 56 aus<sup>147</sup>

Abbildung 14, 15, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 40, 41, 42, 43, 45, 46, 47, 48 aus<sup>120,121</sup>

Tabelle 4, 5 aus<sup>110</sup>



## Danksagung

Ich möchte diese Gelegenheit nutzen, um meine tiefe Dankbarkeit und Anerkennung für die Menschen auszudrücken, die mich während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter begleitet haben und dazu beigetragen haben meine Promotionsreise zu einer unvergesslichen und erfüllenden Erfahrung zu machen.

Mein großer Dank gilt meiner Doktormutter Prof. Dr.-Ing. Christina Roth. Deine unermüdliche Unterstützung, unendliche Geduld und deine Fähigkeit, mich dazu zu ermutigen, meine Grenzen zu überschreiten, haben meine wissenschaftliche Entwicklung auf eine Weise vorangetrieben, und das Vertrauen in meine eigenen Fähigkeiten gestärkt.

Ich möchte diese Gelegenheit nutzen, um meine Dankbarkeit an Dr.-Ing. Daniel Leykam für seine wertvolle Unterstützung und seinen Vorschlag für die Doktorandenstelle auszudrücken. Für deine Anerkennung meiner Fähigkeiten und deinen Vertrauensbeweis in meine Arbeit danke ich dir von Herzen.

Diese Arbeit ist im Rahmen eines DFG-Projektes entstanden. Für das entgegengebrachte Vertrauen und die finanzielle Unterstützung möchte ich mich herzlich bedanken. Bei allen Mitwirkenden der DFG-Forscherguppe 2397 bedanke ich mich hiermit ebenfalls herzlich. Unsere Zusammenarbeit, eure Fachexpertise und kollektiven Anstrengungen haben unser Projekt zu einem bedeutenden Erfolg gemacht, und dafür bin ich zutiefst dankbar. Im Besonderen möchte ich meinen Dank an meine geschätzten Projektpartner der TU Clausthal richten. Vielen Dank Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek, Dr. Barbara Ellendorff, Jens Osiewacz und Marco Löffelholz. Mein Dank und meine Anerkennung gehen ebenfalls an Dr. Ingo Manke, Dr. Tobias Arlt, Dr. André Hilger, Dr. Nikolay Kardjilov und Dr. Felix Beckmann. Euer Fachwissen, eure Expertise und eure fachliche Unterstützung während der Messzeiten in Hamburg und Berlin und der Auswertung erhobener Daten der Synchrotron-Imaging-Experimente haben meine Forschungsarbeit bereichert, und dafür möchte ich euch danken.

Mit aufrichtiger Dankbarkeit möchte ich mich an alle aktuellen und ehemaligen Mitarbeitenden des Lehrstuhls für Werkstoffverfahrenstechnik wenden, die zu dem Abschluss der Promotion beigetragen haben. Eure Hingabe, euer Fachwissen und starken Nerven haben diese besondere Reise zu einer großartigen Zeit gemacht. Im Speziellen gilt mein Dank Kerstin Söllner, Angelika Kreis, Lena Geiling und Stefan Hofmann für die tolle Organisation, die Unterstützung und den Beistand bei Dienstreisen, Probencharakterisierungen und Messzeiten an den Synchrotron-Ringen dieses Landes, Dr.-Ing. Tobias Michlik für die nachhaltige Möglichkeit jederzeit mit einem Rasterelektronenmikroskop Proben zu analysieren und die vielen Momente fränkischer Verbundenheit, Tilo Held für die Unterstützung im Umgang mit großen Datenmengen und den Glauben daran, dass es nie zu spät ist mit dem Programmieren anzufangen, Dr.-Ing. Michael Fink für die Unterstützung bei der Durchführung elektrochemischer Messungen und die Inspiration für bisherige und viele weitere gemeinsame Motorradtouren, Marius Gernhard für die Unterstützung bei Projekttreffen und der gedanklichen Grundsteinlegung mehrerer Start-Up Unternehmen, Dr.-Ing. Sebastian Müller

für gelungene verfahrenstechnische Kniffe und das Vorbild für ein gesundes Maß an Gelassenheit und meinen beiden Bachelor-Studierenden Carola Brandmeir und Steffen Lechner für eure hervorragende Arbeit, eure engagierte Unterstützung und euer Einsatz in unserem gemeinsamen Forschungsprojekt.

Mein Dank gilt meinem Kollegen Dr.-Ing. Yannick Jännsch. Die inspirierenden Gespräche und Diskussionen haben meine Perspektive erweitert und meine Denkweise beeinflusst. Dein analytisches Denken und dein kreativer Ansatz haben mir geholfen, neue Lösungswege zu sehen und innovative Ideen zu entwickeln.

Es ist mir eine Freude, an dieser Stelle meine aufrichtige Wertschätzung und Dankbarkeit gegenüber meinen Vorgängern Dr. Tintula Kottakkat und Dr. Marcus Gebhard auszudrücken. Eure Bereitschaft, Wissen zu teilen, Ratschläge anzubieten und auf meine Fragen einzugehen, waren für mich von unschätzbarem Wert. Eure Erfahrungen und Einblicke haben mir geholfen, mich schnell auf die Anforderungen dieser Position einzustellen und haben den Grundstein für viele erfolgreiche Synchrotron-Messzeiten gelegt.

Meinen Dank und meine Wertschätzung für meine Kollegin Dr.-Ing. Melanie Cornelia Paulisch-Rinke möchte ich an dieser Stelle zum Ausdruck bringen. Deine Kollegialität und deine Unterstützung bei der Durchführung gemeinsamer Messzeiten haben meine Promotionszeit sehr bereichert, und dafür danke ich dir von Herzen.

Danke an meinen Freund und Kollegen Maximilian Kutter. Die gemeinsamen Erfolge und die Dienstreisen nach Berlin, Hamburg, München, Altötting, Goslar, Vancouver und Boston haben großen Spaß gemacht und den Grundstein für viele weitere gemeinsame Abenteuer gelegt.

Zu guter Letzt möchte ich meine tiefe Dankbarkeit für meinen Bruder David Hoffmann, meine Eltern Kerstin und Günter Hoffmann und meine Großmutter Irmgard Hoffmann ausdrücken. Euer steter Rückhalt, eure bedingungslose Liebe und eure ständige Ermutigung haben meine Reise zu diesem bedeutenden Meilenstein begleitet und erleichtert. Eure Opferbereitschaft und euer Verständnis für meine zeitaufwändigen Studien und Forschungen sind etwas, das ich nie als selbstverständlich betrachten werde. Euer Verzicht auf kostbare Momente und eure Bereitschaft, meine Ambitionen zu unterstützen, haben meine Motivation gesteigert und mich inspiriert, unablässig nach Exzellenz zu streben.

## Lebenslauf

Vor- und Zuname: Hendrik Stefan Hoffmann

Geburtstag: 19.08.1990

Geburtsort: Coburg

- 05/2020 – 09/2023      **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**  
*Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik, Universität Bayreuth*
- 01/2020                    **Abschluss: Master of Science (M.Sc.)**  
*Thema der Masterarbeit: Finite-Elemente-Analyse mechanischer und thermomechanischer Belastungen einer Festoxid-Brennstoffzelle*
- 05/2017 – 01/2020      **Masterstudiengang Materialwissenschaften und Werkstofftechnik**  
*Universität Bayreuth*
- 04/2017                    **Abschluss: Bachelor of Science (B.Sc.)**
- 05/2016 – 06/2018      **Werkstudent**  
*Zentrale Entwicklung – Simulation, Brose Fahrzeugteile SE & Co. KG, Bamberg*  
*Zentrale Entwicklung – Werkstofftechnik, Brose Fahrzeugteile SE & Co. KG, Bamberg*
- 10/2015 – 01/2016      **Industriepraktikum**  
*Zentrale Entwicklung – Werkstofftechnik, Brose Fahrzeugteile SE & Co. KG, Bamberg*
- 05/2013 – 09/2019      **Werkstudent**  
*Arbeitsgruppe Materialprüfung, Fraunhofer-Zentrum für Hochtemperatur Leichtbau, Bayreuth*
- 10/2012 – 04/2017      **Bachelorstudiengang Materialwissenschaften und Werkstofftechnik**  
*Universität Bayreuth*
- 10/2011 – 09/2012      **Bachelorstudiengang Fahrzeugbau: Werkstoffe und Komponenten**  
*TU Bergakademie Freiberg*
- 2010                        **Allgemeine Hochschulreife**  
*Gymnasium Alexandrinum Coburg*