

# **Ausgewählte Materialien und Methoden für die elektrochemische Reduktion von CO<sub>2</sub>**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften  
der Universität Bayreuth  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Andreas Sigismund Engelbrecht**

aus  
Hummeltal  
(Landkreis Bayreuth)

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos  
Zweitgutachter: Prof. Dr. habil. Maximilian Fleischer  
Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 2019

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien  
Universität Bayreuth  
2019



## Vorwort der Herausgeber

Energiewende – unter diesem Begriff sollen der Anteil erneuerbarer Energien am Gesamtenergieverbrauch in Deutschland erhöht und die CO<sub>2</sub>-Emissionen gesenkt werden. Neben dem zügigen Ausbau erneuerbarer Energien ist es daher notwendig, die vor allem im Sommer vorhandene Überschussenergie zu speichern. Neben der Speicherung in Batterien bietet es sich an, fluktuierend vorhandene elektrische Überschussenergie zu nutzen, um mittels elektrochemischer Reduktion (Elektrolyse) kohlenstoff- und/oder wasserstoffhaltige chemische Energieträger zu erzeugen. Das wohl bekannteste Beispiel hierfür ist der Wasserstoffelektrolyseur, bei dem Wasser elektrochemisch zu Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten wird.

In jüngster Zeit wird vermehrt versucht, Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) elektrochemisch aufzuspalten, um daraus die Energieträger Methan (CH<sub>4</sub>) oder Kohlenmonoxid (CO) zu gewinnen. Nachteilig ist dabei, dass der Preis dieser umweltfreundlich hergestellten Energieträger nicht mit fossilen Energieträgern konkurrieren kann. Alkene, die als Grundstoffe in der chemischen Industrie genutzt werden können, erzielen wesentlich höhere Verkaufserlöse.

Hier setzt Herrn Engelbrechts Arbeit an. Er untersucht, ob es möglich ist, CO<sub>2</sub> elektrochemisch mit dem Ziel einer möglichst großen Ethen-Ausbeute zu reduzieren. Aus der Literatur war bereits bekannt, dass Kupferelektroden geeignet sind, um mit einer einigermaßen hohen Selektivität CO<sub>2</sub> zu Ethen zu reduzieren.

Die Schwerpunkte der Arbeit lagen in Betriebsführungskonzepten und in der Frage, ob und wie Beimengungen gasförmiger Komponenten die Selektivität beeinflussen. Besonders hat sich die Frage gestellt, wie Sauerstoff im Eduktgas die CO<sub>2</sub>-Reduktion beeinflusst. Es wurde herausgefunden, dass selbst typisches Kraftwerksabgas, das einige Prozent Sauerstoff enthält, direkt der Elektrolyse unterzogen werden kann, wobei durch eine geeignete gepulste Betriebsführung über mehr als 100 h langzeitstabil eine hohe Faraday-Effizienz hinsichtlich Ethen erhalten bleibt.

Bayreuth im Juli 2019

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer



## Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der elektrochemischen Reduktion von  $\text{CO}_2$  an kupferbasierten Elektroden in wässrigen Elektrolyten bei Raumtemperatur. Neben  $\text{CO}$  und weiteren produzierten Kohlenwasserstoffen lag der Fokus auf den gasförmigen Produkten Ethen und Methan. Diese Produkte lassen sich auf Grund ihres Aggregatzustands leicht von der Flüssigphase, dem Elektrolyten, abtrennen und sind zudem wirtschaftlich interessant: Ethen als Grundstoff für die chemische Industrie und Methan als chemischer Energiespeicher, beispielsweise für Überschussenergie aus regenerativen Energiequellen.

Die Arbeit gliedert sich inhaltlich in drei Abschnitte. Zunächst wurden verschiedene Kupferqualitäten auf ihre Eignung für die elektrochemische Reduktion von  $\text{CO}_2$  untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich an allen Qualitäten die Hauptprodukte  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{H}_2$  bildeten, wobei eine Kupfersorte ein besonders breites elektrochemisches Fenster für die Bildung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  aufwies. Des Weiteren wurde untersucht, ob die gewählte Messmethode der sogenannten Screening-Messung für die Untersuchung der elektrochemischen Reduktion von  $\text{CO}_2$  geeignet ist, indem zwei randomisierte Messreihen durchgeführt wurden. Im Ergebnis konnte gezeigt werden, dass dies der Fall ist. Weitere grundlegende Untersuchungen widmeten sich dem Einfluss eines möglicherweise katalytisch aktiven Substrates bei Verwendung dünner, aufgedampfter Kupferschichten und dem Einfluss der Temperatur während der Elektrolyse. Erste Langzeitelektrolysen von 16 Stunden Dauer, wobei das Verhalten unter Verwendung eines konstanten Potentials und das Verhalten bei konstantem Strom untersucht wurde, wiesen darauf hin, dass mit diesen Betriebsarten keine stabile Produktbildung erzeugt werden kann.

Der Literatur zum Thema der elektrochemischen Reduktion von  $\text{CO}_2$  lässt sich entnehmen, dass Kupferoxid bzw. kupferoxidhaltige Katalysatoren eine erhöhte Selektivität bezüglich der Bildung von  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffen aufweisen. Aus diesem Grund wurde in Stichversuchen Kupfer in situ durch Zugabe eines chemischen Oxidationsmittels oxidiert und in weiteren Versuchen auf den Elektroden präparierte Kupferoxid-Schichten in situ reduziert. In beiden Versuchsreihen zeigte sich eine erhöhte Selektivität für die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$ , was die Sonderstellung von Kupferoxid in diesem Zusammenhang unterstreicht.

Der zweite Abschnitt greift die In-situ-Bildung von Kupferoxid auf, zum einen durch die Beimengung von gasförmigem  $\text{O}_2$  zum Eduktgas und zum anderen durch die Variation des Potentials während der Elektrolyse, auch gepulste Potentialführung genannt.

Bei der  $\text{O}_2$ -Zudosierung wurde der Anteil des Sauerstoffs zwischen 2 % und 75 % variiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich die Selektivität für die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  durch eine Zugabe

von 2 % bis 60 % O<sub>2</sub> erhöhen lässt, wobei die absolute Menge an Kohlenwasserstoffen ab 40 % O<sub>2</sub> zurückgeht, was auf das verminderte CO<sub>2</sub>-Angebot infolge des O<sub>2</sub>-Anteils zurückzuführen ist. Aus der Analyse der Katalysatoroberfläche wurde geschlossen, dass sich in den Elektrolysepausen Kupferoxid bildet, welches bei Anlegen eines negativen Potentials anscheinend nicht vollständig reduziert wird.

Bei der gepulsten Potentialführung, die vereinzelt auch in der Literatur zu finden ist, ist die Idee, dass durch periodische Umpolung der Elektrolysezelle eine Reinigung der Katalysatoroberfläche stattfindet und dadurch die Selektivität für die Bildung von Kohlenwasserstoffen wenigstens erhalten bleibt. Im Rahmen der eigenen Messreihen zeigte sich, dass durch die gepulste Betriebsführung Effekte erzielt werden, die von der Reinigung, über die Umstrukturierung bis hin zur Oxidation und Auflösung sowie Redeposition des Katalysatormaterials auf der Oberfläche reichen. Der Parameterraum wurde systematisch untersucht, indem zunächst sowohl das kathodische (»untere«) als auch das anodische (»obere«) Potential variiert wurde. Die Pulsstufendauer betrug jeweils fünf Sekunden. Die Bildung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mit der höchsten Selektivität zeigte sich bei einem kathodischen Potential von  $-1,6\text{ V}$  und einem anodischen Potential von  $+0,15\text{ V}$ . Anschließend wurde die kathodische Reaktionsdauer variiert, wobei das Optimum bei 25 Sekunden gemessen wurde. Bei der Variation des anodischen Potentials wurde gezeigt, dass positive Effekte auf die Produktbildung bereits mit »oberen« Potentialen erreicht werden können, die sich im Bereich des anfänglichen OCP und sogar darunter befinden und daher negative Werte haben. Dadurch ist es möglich, die rechnerischen, relativen Verlustladungen, die bei Umschaltung des Potentials in Kauf genommen werden müssen, auf unter 0,1 % zu minimieren. Weiterhin war es mit der gepulsten Betriebsführung möglich, reproduzierbar eine über 16 Stunden hinweg stabile Produktbildung zu erreichen.

Da sich im zweiten Abschnitt unter anderem gezeigt hatte, dass das CO<sub>2</sub> für die elektrochemische Reduktion nicht unbedingt in Reinform zur Verfügung gestellt werden muss, wurde im dritten Abschnitt erfolgreich eine Elektrolyse mit einer Gasmischung durchgeführt, deren Zusammensetzung einem typischen Rauchgas einer Kraftwerksanlage entsprach. Weiterhin wurde nachgewiesen, dass die gepulste Betriebsführung die elektrochemische Reduktion von CO<sub>2</sub> über mehr als 85 Stunden stabilisieren kann.

Insgesamt konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass CO<sub>2</sub> mit Hilfe der untersuchten Methoden der elektrochemischen Reduktion sinnvoll als Rohstoff genutzt werden kann.

## Summary

The aim of the present work was to investigate the electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  on copper-based electrodes in aqueous electrolytes at room temperature. Besides CO and other hydrocarbons produced, the focus was on the gaseous products ethene and methane. Due to their aggregate state, these products can be easily separated from the liquid phase, the electrolyte, and are also of economic interest: ethylene as a basic material for the chemical industry and methane as a chemical energy store, for example for excess energy from regenerative energy sources.

The work is divided into three sections. First, different copper qualities were examined for their suitability for the electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$ . It was shown that the main products CO,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{H}_2$  were formed at all qualities, whereby one copper type had a particularly wide electrochemical window for the formation of  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Furthermore, it was examined whether the chosen measurement method of the so-called screening measurement is suitable for the investigation of the electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  by carrying out two randomized series of measurements. As a result it could be shown that this is the case. Further fundamental investigations were devoted to the influence of a possibly catalytically active substrate when using thin, vapor-deposited copper layers and the influence of temperature during electrolysis. First long-term electrolyses of 16 hours duration, where the behaviour was investigated using a constant potential and the behaviour at constant current, indicated that no stable product formation can be achieved with these operating modes.

Relevant literature on the topic of the electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  shows that copper oxide or catalysts containing copper oxide have an increased selectivity with regard to the formation of  $\text{C}_2$ -hydrocarbons. For this reason, on the one hand copper was oxidized in situ by the addition of a chemical oxidizing agent, on the other hand copper oxide layers prepared on the electrodes were reduced in situ in further tests. Both series of experiments showed an increased selectivity for the formation of  $\text{C}_2\text{H}_4$ , which underlines the special role of copper oxide in this context.

The second section takes up the in-situ formation of copper oxide, on the one hand by adding gaseous  $\text{O}_2$  to the reactant gas and on the other hand by varying the potential during electrolysis, also known as pulsed potential electrolysis.

During  $\text{O}_2$  addition, the proportion of oxygen was varied between 2 % and 75 %. It could be shown that the selectivity for the formation of  $\text{C}_2\text{H}_4$  can be increased by adding 2 % to 60 %  $\text{O}_2$ ,

whereby the absolute amount of hydrocarbons decreases from 40 % O<sub>2</sub>, which is due to the reduced CO<sub>2</sub> supply due to the O<sub>2</sub> content. From the analysis of the catalyst surface it was concluded that copper oxide is formed in the electrolysis pauses and is apparently not completely reduced when a negative potential is applied.

With pulsed potential electrolysis, which can also be found occasionally in the literature, the idea is that by periodically reversing the polarity of the electrolysis cell the catalyst surface is cleaned and thus the selectivity for the formation of hydrocarbons is at least maintained. In the context of the own series of measurements it was shown that effects are achieved by pulsed operation, which range from cleaning and restructuring to oxidation and dissolution as well as repositioning of the catalyst material on the surface. The parameter space was systematically investigated by first varying both the cathodic (“lower”) and the anodic (“upper”) potential. The pulse step duration was five seconds each. The formation of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> with the highest selectivity was found at a cathodic potential of  $-1.6\text{ V}$  and an anodic potential of  $+0.15\text{ V}$ . The cathodic reaction time was then varied, with the optimum measured at 25 seconds. By varying the anodic potential it was shown that positive effects on product formation can already be achieved with “upper” potentials which are in the range of the initial OCP and even below and therefore have negative values. Thus it is possible to minimize the arithmetic, relative loss charges, which have to be accepted when switching the potential, to below 0.1%. In addition, pulsed operation electrolysis made it possible to achieve stable product formation over a period of 16 hours in a reproducible manner.

Since the second section had shown, among other things, that the CO<sub>2</sub> does not necessarily have to be provided in pure form for the electrochemical reduction, an electrolysis with a gas mixture whose composition corresponded to a typical flue gas of a power plant was successfully carried out in the third section. It was also demonstrated that pulsed operation can stabilize the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> for more than 85 hours.

Altogether it could be shown in this work that CO<sub>2</sub> can be used sensibly as a raw material with the help of the investigated methods of electrochemical reduction.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>i</b>
<b>Summary</b>	<b>iii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen und Stand der Technik</b>	<b>5</b>
2.1 Relevante Begriffe aus der Elektrochemie . . . . .	5
2.1.1 Elektrochemische Zelle . . . . .	5
2.1.2 Faraday-Effizienz . . . . .	6
2.1.3 Stromdichte . . . . .	7
2.2 CO <sub>2</sub> -Elektrolyse - Stand der Technik . . . . .	8
2.2.1 Hintergrund . . . . .	8
2.2.1.1 Elektrolytchemie . . . . .	8
2.2.1.2 Reduktionsprodukte verschiedener Katalysatoren . . . . .	11
2.2.1.3 Katalyse an Kupfer . . . . .	13
2.2.1.4 Bildungspfade . . . . .	13
2.2.2 Elektrolysezellen . . . . .	15
2.2.3 Elektrodenmaterialien . . . . .	16
2.2.3.1 Massive Elektroden . . . . .	16
2.2.3.2 Gasdiffusionselektroden . . . . .	16
2.2.4 Analysemethoden . . . . .	17
2.2.4.1 Gaschromatographie – GC . . . . .	17
2.2.4.2 Rasterelektronenmikroskopie – REM . . . . .	17
2.2.4.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie – EDX . . . . .	18
2.2.4.4 Kernspinresonanzspektroskopie – NMR . . . . .	18
2.2.4.5 Röntgendiffraktometrie – XRD . . . . .	19
2.2.4.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie – XPS . . . . .	19
<b>3 Zielsetzung der Arbeit</b>	<b>21</b>

---

<b>4</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>23</b>
4.1	Elektrochemische Zelle . . . . .	23
4.1.1	Anforderungen . . . . .	23
4.1.2	Design und Ausführung . . . . .	24
4.2	Peripherie der Elektrolysezelle . . . . .	26
4.2.1	Kryostat . . . . .	27
4.2.2	Gasdosierung . . . . .	27
4.2.3	Potentiostat . . . . .	27
4.2.4	Gaschromatograph . . . . .	29
4.3	Potentiostatprogrammierung . . . . .	33
4.3.1	Übersichtsmessungen . . . . .	34
4.3.2	Kontinuierliche Elektrolysen . . . . .	35
4.4	Durchführung der Elektrolysen . . . . .	35
4.5	Datenauswertung . . . . .	38
4.5.1	Berechnung der Faraday-Effizienz . . . . .	38
4.5.2	Berechnung der Stromdichte . . . . .	44
4.5.3	Fehlerabschätzung zur Auswertung von Übersichtsmessungen . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Allgemeine Experimente</b>	<b>49</b>
5.1	Untersuchung unterschiedlicher Elektrolytkonzentrationen . . . . .	49
5.2	Untersuchung verschiedener Elektrodenmaterialien . . . . .	51
5.2.1	Verschiedene Kupfersorten . . . . .	52
5.2.2	Silber . . . . .	56
5.2.2.1	Reines Silber . . . . .	56
5.2.2.2	Gradientenbeschichtung mit Kupfer . . . . .	57
5.2.2.3	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	63
5.3	Übersichtsmessungen mit zufälliger Abfolge der Potentialstufen . . . . .	64
5.3.1	Versuchsplanung und -durchführung . . . . .	64
5.3.2	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	67
5.4	Temperaturvariation . . . . .	71
5.5	Elektrolysen mit kupferoxidhaltigen Katalysatoren . . . . .	73
5.5.1	In-situ-Oxidation von Kupfer . . . . .	74
5.5.2	In-situ-Reduktion von Kupferoxid (CuO) . . . . .	78
5.6	Langzeitstabilität statischer Elektrolysen . . . . .	82
<b>6</b>	<b>Maßnahmen zur Erhöhung von Selektivität und Langzeitstabilität</b>	<b>85</b>
6.1	CO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -Mischungen . . . . .	85
6.1.1	Durchführung der Elektrolysen . . . . .	85
6.1.2	Elektrolyseergebnisse . . . . .	86
6.1.3	Analyse der Katalysatoroberfläche . . . . .	90

---

6.1.3.1	REM . . . . .	90
6.1.3.2	Röntgendiffraktometrie . . . . .	93
6.1.3.3	Fazit . . . . .	95
6.2	Gepulste Potentialführung . . . . .	96
6.2.1	Versuchsdurchführung . . . . .	97
6.2.2	Vergleichende Darstellung gepulster Elektrolysen . . . . .	99
6.2.3	Ergebnisse der Parametervariation . . . . .	100
6.2.3.1	Variation des kathodischen Potentials . . . . .	100
6.2.3.2	Variation der kathodischen Reaktionsdauer . . . . .	102
6.2.3.3	Variation des anodischen Potentials . . . . .	104
6.2.4	Auswirkungen der Spannungspuls-Methode . . . . .	107
6.2.4.1	Ladungsverluste . . . . .	107
6.2.4.2	Einfluss der anodischen Polarisation auf die Katalysatoroberfläche . . . . .	111
6.2.4.3	Gepulste Elektrolysen unter Anwesenheit von O <sub>2</sub> . . . . .	115
6.2.5	Stromgesteuerter und gemischt gepulster Betrieb . . . . .	122
6.2.5.1	Variation des anodischen Stroms . . . . .	122
6.2.5.2	Variation des kathodischen Stroms . . . . .	126
6.2.5.3	Katalysatoroberfläche bei stromgesteuertem Pulsbetrieb . . . . .	127
6.2.5.4	Gemischt gepulster Betrieb . . . . .	128
<b>7</b>	<b>CO<sub>2</sub>-Elektrolysen mit konkretem Anwendungsbezug</b>	<b>130</b>
7.1	Reduktion von CO <sub>2</sub> als Bestandteil von Rauchgas . . . . .	130
7.2	Langzeitelektrolysen . . . . .	132
7.2.1	Frischelektrolytssystem . . . . .	133
7.2.2	Mischelektrolytssystem . . . . .	135
<b>8</b>	<b>Resümee</b>	<b>137</b>
	<b>Anhang</b>	<b>141</b>
A	Geräte, Materialien und Bezugsquellen . . . . .	141
B	Abschätzung der Konzentration in Wasser gelöster Gase . . . . .	143
C	Berechnung des Spannungsabfalls zwischen Arbeits- und Gegenelektrode . . . . .	143
D	Beschichtung von Elektroden mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung . . . . .	145
E	Ergänzende Elektrolyseergebnisse . . . . .	146
F	Änderung des Stroms während fünfsekündiger anodischer Potentiale . . . . .	165
G	Ergänzende REM-Aufnahmen . . . . .	166
	<b>Abkürzungen und Symbole</b>	<b>167</b>
	<b>Urheberrechtshinweise</b>	<b>175</b>

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>177</b>
<b>Verzeichnis eigener Publikationen</b>	<b>189</b>
<b>Danksagung</b>	<b>191</b>

# 1 Einleitung

Rohstoffe aller Art gehören zu den bedeutendsten Wirtschaftsgütern seitdem es Menschen auf der Erde gibt, angefangen von Metallen bzw. Erzen bis hin zu Energieträgern wie Kohle, Erdöl und Erdgas. Abgesehen von nachwachsenden, erneuerbaren Ressourcen sind Rohstoffe überwiegend begrenzt verfügbar. Mit fortschreitender Industrialisierung, die sich global über alle Länder der Erde erstreckt, werden die anthropogenen Einflüsse auf die Umwelt spürbar und vor allem immer deutlicher sichtbar. Seit der Mitte des letzten Jahrhunderts entwickelte sich zunehmend ein Bewusstsein dafür, dass die Rohstoffe dieses Planeten nicht grenzenlos verfügbar sein werden und deren Nutzung im globalen Maßstab auch nicht folgenlos bleiben wird. Insbesondere gilt dies für die Nutzung der fossilen Energieträger Kohle, Erdöl und Erdgas, auf die ganze Industriezweige angewiesen sind. Vor allem betrifft das einen Großteil der chemischen Industrie, den Mobilitätssektor, der fast vollständig von Verbrennungsmotoren abhängig ist, und den Energiesektor.

Der größte Teil der angesprochenen fossilen Energieträger wird am Ende der Wertungskette thermisch genutzt, in dem sie verbrannt werden. Dabei wird Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) als Abgas in die Atmosphäre freigesetzt.  $\text{CO}_2$  ist die stabilste Verbindung des Kohlenstoffs, weshalb es chemisch gesehen von Natur aus sehr reaktionsträge ist. Eine weitere Eigenschaft des  $\text{CO}_2$  ist seine Treibhauswirkung, da es elektromagnetische Strahlung im Infrarotbereich absorbiert und auch streut. Aufgrund dieser Eigenschaft ist das  $\text{CO}_2$ , welches sich durch die Verbrennung fossiler Energieträger immer weiter in der Atmosphäre anreichert, hauptsächlich für den anthropogenen Klimawandel verantwortlich. Laut der Statistik des deutschen Umweltbundesamtes wurden allein in Deutschland in den Jahren 2014 bis 2017 durchschnittlich 800 Millionen Tonnen  $\text{CO}_2$  pro Jahr emittiert [1]. Weitere klimaschädliche Gase wie z. B. Methan, perfluorierte Kohlenwasserstoffe und Lachgas erhöhen die Treibhausgasemissionen durchschnittlich um weitere 100 Millionen Tonnen  $\text{CO}_2$ -Äquivalente pro Jahr [1]. Die Verschärfung von Gesetzen, die Einführung von Emissionszertifikaten und das Festlegen von Reduktionszielen für zukünftige Legislaturperioden sind politische Hilfsmittel, um diese Emissionen auf ein für zukünftige Generationen vertretbares Maß zu reduzieren. Ein prominentes Schlagwort ist hierbei das sogenannte »Zwei-Grad-Ziel«, welches es einzuhalten gilt und einen maximalen Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur von zwei Grad Celsius gegenüber dem Stand vor der Industrialisierung Mitte des 19. Jahrhunderts erlaubt [2].

Neben der Reduzierung des  $\text{CO}_2$ -Ausstoßes in die Atmosphäre durch effizientere Verbrennungsprozesse oder gar deren Vermeidung ist auch eine stoffliche Nutzung von  $\text{CO}_2$  möglich, so dass

dieses einem neuen Rohstoffkreislauf zugeführt und nicht als vermeintliches Abfallprodukt in die Atmosphäre emittiert wird. Zweckmäßig wäre dabei die Rückführung des  $\text{CO}_2$  in einen Rohstoff, der ähnlich nutzbar ist wie fossile Energieträger. Also Kohlenwasserstoffe, die entweder chemisch, als Grundstoff für entsprechende Industriezweige, oder thermisch, als Energieträger für Verbrennungsprozesse, verwertet werden können.

Ein etablierter Prozess zur Synthese von Kohlenwasserstoffen ist z. B. das Fischer-Tropsch-Verfahren. Hierbei wird jedoch statt  $\text{CO}_2$  als Ausgangsstoff ein Synthesegas bestehend aus Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) benötigt. Dieses wird oftmals aus der Kohlevergasung gewonnen und beansprucht demzufolge wiederum einen fossilen Rohstoff. Daher wäre es von entscheidendem Vorteil,  $\text{CO}_2$  direkt als Edukt nutzbar zu machen, so dass der enthaltene Kohlenstoff wieder als Rohstoff in Form von elementarem Kohlenstoff, Kohlenwasserstoffen oder zumindest als  $\text{CO}$  zur Verfügung steht. Durch die anschließende Nutzung würde der Kohlenstoff wenigstens zum Teil in einen menschengemachten Kreislauf gebracht werden. Aktuelle  $\text{CO}_2$ -Senken beschränken sich auf die Dissoziation in den Weltmeeren und die Deposition durch Photosynthese in Pflanzen. An dieser Stelle kann die (elektro-)chemische Reduktion von  $\text{CO}_2$  ansetzen. Damit ist in diesem Fall nicht die Verringerung der Ausstoßmenge gemeint, sondern die »Reduktion« als das gegenteilige Pendant zur »Oxidation«, u. a. auch bekannt als Verbrennung, durch die das  $\text{CO}_2$  gebildet wurde.

Erste Ansätze zur chemischen Reduktion gab es laut Hollander und Spialter [3] bereits in den Dreißigerjahren des letzten Jahrhunderts, als mit Kohlenstoff als Katalysator bei sehr hohen Temperaturen  $\text{CO}$  aus  $\text{CO}_2$  hergestellt wurde. In dieser Zeit wurden ebenfalls Versuche mit verschiedensten Metallen und Metalllegierungen durchgeführt, wobei der Energieeintrag zur Anregung der  $\text{CO}_2$ -Moleküle durch die verwendeten hohen Temperaturen und Drücke erfolgte. Erzielt wurde damit bereits die Umsetzung von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$ , Methan, Alkoholen und weiteren leichten Kohlenwasserstoffen. Diese Verfahren waren wegen ihrer geringen Ausbeuten bei sehr hohem Energieaufwand aus wirtschaftlichen Gründen jedoch nicht erfolgversprechend. In den 1980er-Jahren wurden dann grundlegende Arbeiten zur elektrochemischen  $\text{CO}_2$ -Reduktion von Hori et al. [4–8] durchgeführt, bei denen die Reduktion durch eine angelegte Spannung bei Raumtemperatur und unter Normaldruck durchgeführt wurden. Außerdem untersuchte diese Arbeitsgruppe die Eignung verschiedener Metalle als Katalysator. Der Energieeintrag, welcher die Reduktion ermöglicht, erfolgt hierbei durch eine Stromquelle. Kupfer als Katalysator erwies sich dabei als besonders aussichtsreich, da hieran überwiegend Kohlenwasserstoffe, wie Methan und Ethen, gebildet wurden.

Um den Prozess wirtschaftlich rentabel zu machen, ist es notwendig, werthaltige Produkte zu generieren, die als Rohstoff für die chemische Industrie nutzbar sind, wie z. B. Ethen, und somit möglichst gewinnbringend verkauft werden können. Ein weiteres Reduktionsprodukt ist Methan. Dieses kann zwar auf absehbare Zeit nicht preiswerter synthetisiert werden, als es in Form von Erdgas zur Verfügung steht, jedoch stellt es einen effizienten chemischen Speicher für

elektrische Energie dar, der den aktuellen Speichertechnologien um Größenordnungen überlegen ist. Das elektrochemisch erzeugte Methan könnte in das bereits vorhandene Erdgasnetz eingespeist werden. Dieses hatte 2012 in Deutschland eine Energiespeicherkapazität von etwa 217 TWh. Weitere 163 TWh befanden sich damals im Bau oder in Planung [9]. Im Vergleich dazu betrug 2010 die Kapazität aller zur Verfügung stehenden Stromspeicher in Deutschland etwa 40 GWh (0,04 TWh) [9]. Der größte Anteil entfiel dabei auf Pumpspeicherkraftwerke. Aufgrund geographischer Randbedingungen können diese aber nicht beliebig ausgebaut werden. Andere Technologien wie Druckluftspeicher oder Redox-Flow-Batterien sind zwar vielversprechend, können aber keine vergleichbare Speicherkapazität liefern. Würden beispielsweise Druckluftspeicher in vorhandene Salzstöcke eingerichtet, wäre nach einer Schätzung von 2012 mit ihnen eine Speicherkapazität von 27,3 TWh möglich [9].

Chemische Energiespeicher wie  $H_2$ , die bereits in Pilotanlagen unter der Bezeichnung »Power-to-Gas« etabliert sind, oder Methan aus der  $CO_2$ -Elektrolyse haben als Speichertechnologie vor allem in Verbindung mit dem Erdgasnetz als Speicher hohes Potential. Hierbei ist Methan jedoch dem  $H_2$  überlegen, da  $H_2$ -Moleküle aufgrund ihrer geringen Größe und außerordentlich hohen Reaktivität einerseits nicht beliebig lang gespeichert und andererseits auch nur zu einem bestimmten Anteil in das Erdgasnetz eingespeist werden können. Ein Forschungsprojekt des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches e. V. (DVGW) kam zu dem Schluss, dass die  $H_2$ -Toleranz des deutschen Erdgasnetzes aktuell bei bis zu 10 %  $H_2$  liegt [10]. Methan hingegen speichert gegenüber  $H_2$  pro Molekül die vierfache Ladungsmenge (s. Tabelle 4.1, S. 38) und kann relativ unkritisch gelagert werden bzw. in beliebiger Menge in das Erdgasnetz eingespeist werden.

Die Relevanz dieser Energiespeicherproblematik erlangt eine größere Bedeutung, betrachtet man zusätzlich die zunehmende Produktion von erneuerbaren Energien, für die kostengünstige Energiespeicher in ausreichendem Maß bereitgestellt werden sollen. Im Jahr 2017 existierte in Deutschland eine Kapazität an erneuerbaren Energien von 417,4 TWh. Davon entfielen 10 % auf die Photovoltaik und 25 % auf die Windenergie [11]. Ein Stromüberschuss, der u. a. durch Überproduktion und fehlende Abnehmer zustande kommt, macht eine Verwendung der  $CO_2$ -Reduktion als Energiespeicher interessant. Die Wetterabhängigkeit von Photovoltaik und Windenergie verstärken das Problem der zeitweisen Überproduktion zusätzlich. Aus diesem Grund werden beispielsweise Windparks regelmäßig von den Netzbetreibern vom Netz genommen, um dieses zu stabilisieren [12]. Der Ausbau geeigneter Speichertechnologien ist daher unerlässlich.

Mit der elektrochemischen  $CO_2$ -Reduktion lassen sich zwei Technologiezweige effizient miteinander verknüpfen. Elektrolyseanlagen lassen sich in kurzer Zeit hoch- und herunterfahren, womit auch gezielt Überschussstrom aus erneuerbaren Energien genutzt werden kann. Dabei wird dieser zum einen chemisch gespeichert und nutzt zum anderen als Ausgangsstoff ein meist in die Atmosphäre emittiertes Abgas:  $CO_2$ . So könnte mit der elektrochemischen  $CO_2$ -

Reduktion ein Beitrag zum Klimaschutz bei gleichzeitiger Schaffung eines flexiblen Energiespeichers geleistet werden.

An dieser Stelle setzt die vorliegende Arbeit an, in welcher zunächst verschiedene Kupferbleche als Katalysatoren erprobt wurden. Besonderes Augenmerk galt der In-situ-Modifikation des Kupfers durch Zugabe chemischer Oxidationsmittel und der In-situ-Bildung von Katalysatoren, z. B. durch Reduktion von Kupferoxid. Näher untersucht wurde in diesem Zusammenhang die Beimengung von  $O_2$  in das Eduktgas sowie die Auswirkungen oxidierender Potentialstufen in einem gepulsten Betrieb des Elektrolyseurs. Mit solchen gepulsten Methoden wurde ein wesentlich stabilerer Betrieb der Elektrolysen erreicht, als es bei konstanten Betriebspunkten der Fall ist. So konnten Elektrolysen von über 85 Stunden Dauer durchgeführt werden.



## 2 Grundlagen und Stand der Technik

### 2.1 Relevante Begriffe aus der Elektrochemie

In einem frühen Werk über die Elektrochemie heißt es folgendermaßen:

Das Gebiet der Elektrochemie umfaßt die Gesamtheit derjenigen Prozesse, bei denen entweder beim Verlauf chemischer Vorgänge elektrische Energie entsteht oder chemische Reaktionen unter Mitwirkung elektrischer Energie vollzogen werden. [13]

Während im ausgehenden 18. und frühen 19. Jahrhundert Luigi Galvani, später Alessandro Volta und viele weitere die Elektrochemie durch ihre empirische Forschung befeuerten, war es Michael Faraday, der wichtige Grundbegriffe und Gesetzmäßigkeiten der Elektrochemie definierte und erforschte. Er prägte in Zusammenarbeit mit William Whewell die Begriffe, die zur Beschreibung elektrochemischer Vorgänge heute üblich sind [14]. Stoffe, welche Strom unter gleichzeitigem Transport von Masse leiten, wurden »Elektrolyte« genannt, die entsprechenden Ladungsträger »Ionen« und die Zersetzung, die an den »Elektroden« stattfindet, »Elektrolyse«. Positiv geladene Ionen, welche sich im elektrischen Feld auf die »Kathode« zubewegen, werden »Kationen«, die negativ geladenen, die sich dementsprechend auf die »Anode« zubewegen, »Anionen« genannt [13]. Die nachfolgenden Forschungen im ausgehenden 19. und beginnenden 20. Jahrhundert, u.a. von Hermann von Helmholtz, Walther Nernst, Julius Tafel und vielen weiteren ermöglichten ein tieferes Verständnis von den Grenzflächenprozessen, die in der Elektrochemie die wesentliche Rolle spielen, das Verständnis von Reduktions- und Oxidationsprozessen sowie die Entwicklung von Bezugssystemen, wie der elektrochemischen Spannungsreihe.

#### 2.1.1 Elektrochemische Zelle

Als »elektrochemische Zelle« wird die Verbindung aus mindestens zwei Elektroden, die beide Kontakt zu einem Elektrolyten haben, genannt. Moderne Zellen lassen sich grob in drei Gruppen unterteilen. Die einen sind solche Zellen, die als mobile Energiespeicher praktisch jeden Bereich unseres Alltags erobert haben. Diese werden unterschieden in Primär- und Sekundärzellen, wobei die letztgenannten wiederaufladbare Batterien meinen, »Akkumulatoren« genannt. Die zweite große Gruppe sind Brennstoffzellen, bei denen Energie genutzt wird, welche

bei der Reaktion von meist  $H_2$  und  $O_2$  zu  $H_2O$  frei wird und somit der dezentralen Energieversorgung dienen. Die Brennstoffzelle kann auch für die mobile Energiebereitstellung eingesetzt werden, dies ist zum aktuellen Stand der Technik aber noch Nischen- bzw. Spezialanwendungen wie der Raumfahrt vorbehalten.

Die letzte Gruppe sind Zellen, die der Herstellung bestimmter Produkte dienen. Sie werden als »Elektrolyseure« bezeichnet. Sie kommen bei der galvanischen Aufreinigung von Metallen zum Einsatz oder ermöglichen erst deren großtechnische Darstellung, wie beispielsweise bei der Gewinnung von Aluminium aus Bauxit, dem BAYER-Verfahren. Ein wirtschaftlich noch bedeutenderer Prozess ist die Chlor-Alkali-Elektrolyse, bei der aus einer wässrigen chloridhaltigen Lösung (NaCl-Lösung) elementares Chlor  $Cl_2$  hergestellt wird.

Ebenfalls bedeutsam ist die elektrochemische Zerlegung von  $H_2O$  in Wasserstoff und Sauerstoff, ein Prozess, der für die Bereitstellung dieser Gase in Kleinanlagen, z. B. für die Forschung, relevant ist, sich in großtechnischem Maßstab jedoch nur lohnt, wenn ausreichend kostengünstige Energie zur Verfügung steht.

### 2.1.2 Faraday-Effizienz

Eine wichtige, aber dennoch verhältnismäßig unbekanntere Größe bei der Bewertung von Elektrolyseprozessen ist die sogenannte Faraday-Effizienz  $FE$  in %. Dabei handelt es sich um eine Ladungsbilanz, welche für jedes der relevanten Produkte aufgestellt wird. Gleichung 2.1 zeigt die Berechnung dieser Größe. Dabei bezeichnet  $Q_{input}$  die insgesamt in der elektrochemischen Zelle geflossenen Ladung. Diese Ladung, respektive der Stromfluss, der durch die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden fließt, verursacht im Allgemeinen an beiden Elektroden eine chemische Reaktion. Da es sich dementsprechend um Reaktionen mit Elektronenübergängen handelt, spricht man von Redox-Reaktionen, bei denen einer Reduktion an der Kathode eine Oxidation an der Anode gegenübersteht. Um nun zu ermitteln, welche Ladung in die Bildung eines Produktes geflossen ist ( $Q_{Output}$ ), muss die Anzahl dieser Produktmoleküle quantifiziert werden und die Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen bekannt sein.

$$FE = \frac{Q_{Output}}{Q_{Input}} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

Durch die Gleichheit des Elektronenflusses im äußeren Stromkreis mit dem Fluss positiv und negativ geladener Ionen ergibt sich eine Proportionalität zwischen der an einer Elektrode umgesetzten Masse eines Stoffes und der geflossenen elektrischen Ladung (1. Faradaysches Gesetz [15]). Bezogen auf 1 Mol eines Stoffes, zu dessen Bildung nur ein Elektron benötigt wird, entspricht die Ladung dementsprechend dem Produkt aus Elementarladung  $e_0$  und der Avogadrokonstante  $N_A$ . Dieser Wert wird Faraday-Konstante  $F$  in  $C/mol$  genannt (s. Gl. 2.2) und stellt

zugleich die Proportionalitätskonstante für die Berechnung des Ladungsinhalts von 1 Mol z-fach geladener Teilchen dar (Gl. 2.3).

$$F = \frac{Q}{n} = \frac{N_A \cdot e_0}{n} = \frac{96485,33289 \text{ A} \cdot \text{s}}{\text{mol}} \quad (2.2)$$

$$Q_{\text{Produkt}} = F \cdot n_{\text{Produkt}} \cdot z_{\text{Produkt}} \quad (2.3)$$

$$\frac{n_{\text{Produkt}}}{t} = \frac{Q_{\text{Produkt}}}{t \cdot F \cdot z_{\text{Produkt}}} = \frac{i}{F \cdot z_{\text{Produkt}}} \quad (2.4)$$

Durch Umformung der Gleichung lässt sich ebenfalls eine direkte Beziehung zwischen der in einem Zeitintervall gebildeten Stoffmenge eines Produktes und dem in diesem Zeitraum geflossenen Strom herstellen (Gl. 2.4).

### 2.1.3 Stromdichte

Befindet sich ein elektrochemisches System in einem Gleichgewichtszustand, fließt kein äußerer Strom. An der Phasengrenze findet jedoch ein ständiger Austausch von Ladungsträgern statt. Diese Vorgänge lassen sich als eine kathodische Teilstromdichte  $-j_c$  und eine genau entgegen gerichtete anodische Teilstromdichte  $j_a$  beschreiben, bei deren Betrag es sich um die sogenannte Austauschstromdichte  $j_0$  handelt (Gl. 2.5). Diese Teilstromdichten kompensieren sich, sodass am Gleichgewichtspotential kein Strom fließt und auch keine Reaktion stattfindet. [16]

$$j_0 = j_a = -j_c \quad (2.5)$$

Befindet sich das System nicht im Gleichgewicht, findet eine Reaktion mit einer auf die Oberfläche bezogenen Umsatzgeschwindigkeit  $v_A$  statt. Mit dieser lässt sich eine Durchtrittsström-dichte nach Gleichung 2.6 formulieren, sowohl für die anodische, als auch die kathodische Teilreaktion.

$$j = n \cdot F \cdot v_A = \frac{i}{A} \quad (2.6)$$

Ihr Betrag entspricht der Stromdichte  $j$ , welche durch den Bezug des geflossenen Stroms  $i$  auf die geometrische Oberfläche  $A$  der Elektrode berechnet wird (Gl. 2.6). Damit lassen sich die Aktivitäten unterschiedlich dimensionierter Elektroden vergleichen. In dieser Arbeit wird die Durchtrittsström-dichte vorzugsweise in  $\text{mA}/\text{cm}^2$  angegeben.

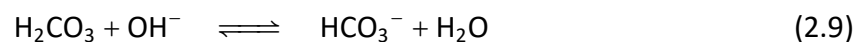
## 2.2 CO<sub>2</sub>-Elektrolyse - Stand der Technik

### 2.2.1 Hintergrund

Nachfolgend werden wesentliche Punkte zur elektrochemischen Reduktion von CO<sub>2</sub> bei Normaldruck in wässrigen Elektrolyten erläutert. Dabei spielt die Zusammensetzung des Elektrolyten sowie die daraus resultierenden Eigenschaften eine entscheidende Rolle für diesen Prozess. Anschließend werden in Frage kommende Katalysatormaterialien vorgestellt und auf die Sonderstellung von Kupfer eingegangen. Die Bildungswege für Kohlenwasserstoffe sind noch nicht abschließend geklärt, jedoch wird ein kurzer Überblick über bisherige Forschungsergebnisse gegeben.

#### 2.2.1.1 Elektrolytchemie

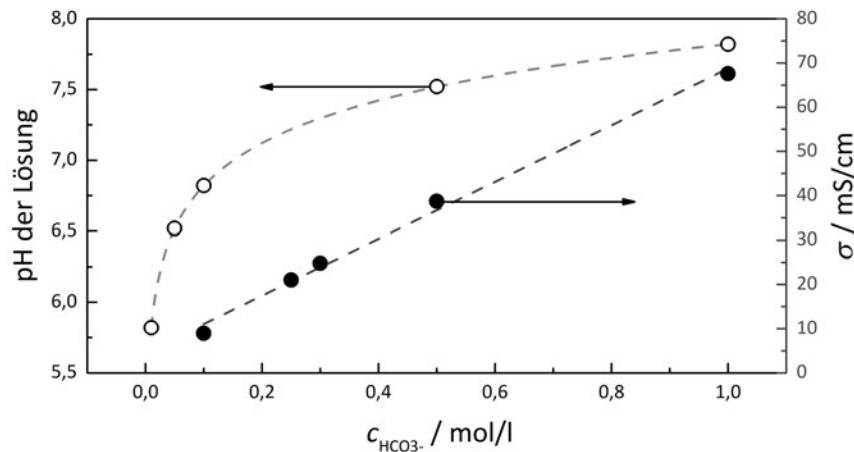
CO<sub>2</sub> wird in Wasser zum größten Teil physikalisch gelöst. Nur rund 0,2 % werden chemisch gelöst, d. h. es bildet sich Kohlensäure H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, die abhängig vom pH-Wert der Lösung zu HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> oder CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dissoziiert (s. Gleichungen (2.7) und (2.8)). Es stellt sich ein Gleichgewicht in Abhängigkeit der Konzentration, respektive des Partialdrucks von CO<sub>2</sub> ein, welches in allgemeiner Form über die Beziehungen in den Gleichungen (2.9) und (2.10) formuliert ist. Hori berechnete, wie sich der pH-Wert von Wasser unter einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck von  $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ atm}$  bei 25 °C in Abhängigkeit von der HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentration entwickelt [17]. Die Abbildung 2.1 veranschaulicht dies grafisch.



Da diese Reaktionen unmittelbar ablaufen, lässt sich ein Gleichgewichtszustand herstellen, indem die Konzentration an HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> vorgegeben wird. Das bedeutet, dass definierte KHCO<sub>3</sub>-Lösungen reproduzierbare Startbedingungen schaffen, da sie das Gleichgewicht vorwegnehmen, das sich in Abhängigkeit der Konzentration an Kationen ohnehin einstellen würde. Dieser Umstand limitiert auch die Variation des Elektrolyt-pH-Wertes durch Vorlage von KOH- oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösungen, da aus jeder KOH-Lösung bei Sättigung mit CO<sub>2</sub> eine gleich konzentrierte KHCO<sub>3</sub>-Lösung würde. Aus einer K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung würde dementsprechend eine KHCO<sub>3</sub>-Lösung der doppelten Konzentration [17]. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> keine elektroaktive Spezies darstellt. In entsprechenden Experimenten mit HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Lösungen wurde jedoch nachgewiesen,

dass HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> nicht direkt reduziert wird, sondern das daraus entstehende, gelöste CO<sub>2</sub>. Die entsprechende Reaktion (Gl. (2.9)) läuft vergleichsweise langsam ab und war bei den Experimenten der limitierende Schritt [7, 17, 18].

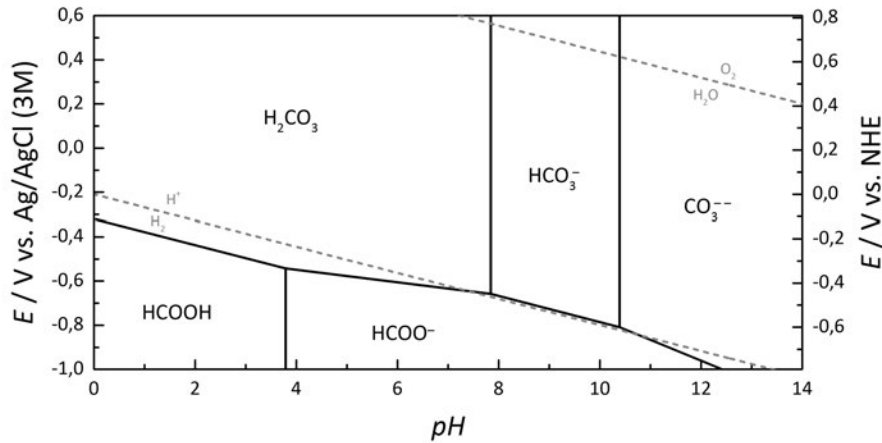
Abhängig von der vorgelegten Salzkonzentration ändert sich auch die Leitfähigkeit der Lösung. Da dies für den späteren Zellbetrieb relevant ist, wurde die Leitfähigkeit der verschiedenen konzentrierten KHCO<sub>3</sub>-Lösungen bestimmt. Die Daten sind ebenfalls in Abbildung 2.1 dargestellt.



**Abbildung 2.1:** pH-Wert bei Lösung von CO<sub>2</sub> in Wasser bei  $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ atm}$  bei 25 °C, Henry-Konstante  $h = 3,38 \cdot 10^{-2}$  (nach [17]) und die gemessenen Leitfähigkeiten  $\sigma$  von definierten KHCO<sub>3</sub>-Lösungen der Konzentration  $c_{\text{HCO}_3^-}$ .

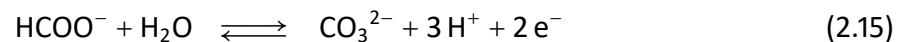
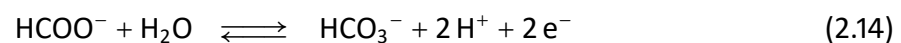
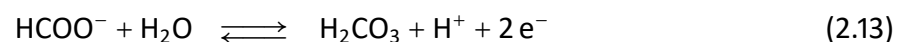
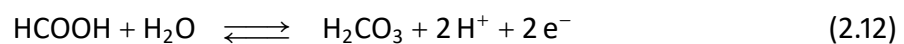
Bei den Gleichgewichtsreaktionen ((2.7)–(2.10)) sind H<sup>+</sup> bzw. OH<sup>-</sup> beteiligt, daher sind sie allein vom pH-Wert abhängig. Reaktionen, bei denen hingegen nur eine Übertragung von Elektronen stattfindet, sind nur vom herrschenden Potential abhängig. Solche Reaktionen, bei denen zusätzlich zu Elektronen auch Protonen beteiligt sind, sind demnach von pH-Wert und vom Potential abhängig. Die grafische Veranschaulichung solcher Zusammenhänge wird als Pourbaix-Diagramm bezeichnet<sup>1</sup>. Darin wird ein elektrochemisches System in einem Potential-pH-Wert-Diagramm dargestellt. Darin enthaltene Linien stellen die Zustände gleicher Aktivität der an den dargestellten Gleichgewichtsreaktionen beteiligten Stoffe dar. Abbildung 2.2 zeigt ein solches Diagramm für die möglichen Zustände von CO<sub>2</sub> in Wasser und für die Bildung von Karbonat und Formiat. Für die Bildung von Methanol, Formaldehyd, Methan oder den möglichen Oxalaten verschieben sich die unteren Bereiche entsprechend der jeweiligen Reaktionen, die Prädominanzbereiche der Kohlensäure und ihrer Dissoziationsprodukte bleiben jedoch gleich (s. Gleichungen (2.9) und (2.10)). Das Gleichgewicht zwischen Ameisensäure (HCOOH) und Formiat (HCOO<sup>-</sup>) wird beschrieben nach Gleichung (2.11), ist ebenfalls nur vom pH-Wert abhängig und stellt im Pourbaix-Diagramm entsprechend eine senkrechte Linie dar.

<sup>1</sup>Nach Marcel Pourbaix (1904-1998), belgischer Chemiker an der Université Libre de Bruxelles, der 1963 den Atlas der elektrochemischen Gleichgewichte [19] mit Potential-pH-Diagrammen aller bis dahin bekannten Elemente veröffentlichte.



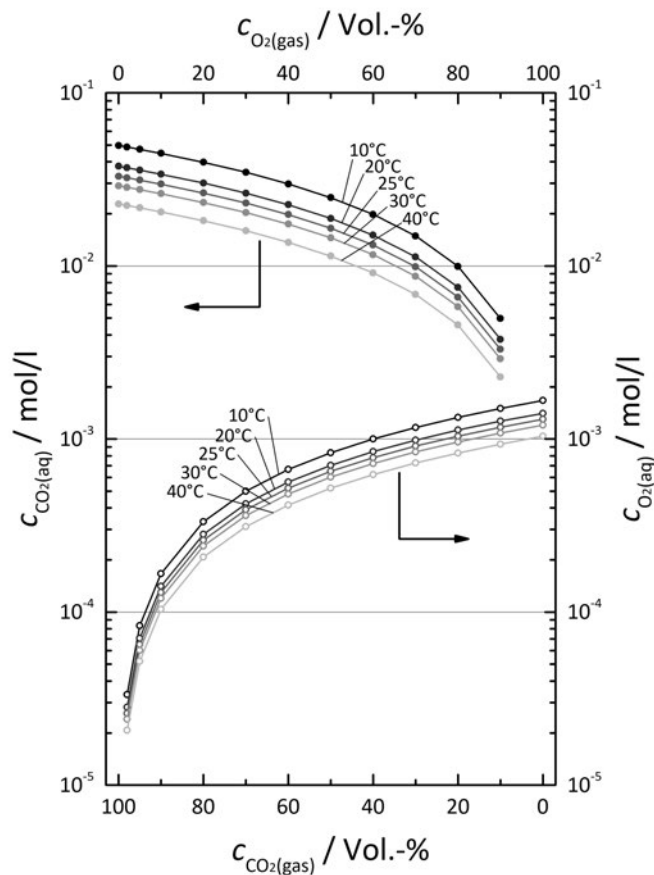
**Abbildung 2.2:** Pourbaix-Diagramm von  $\text{CO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  mit einem Partialdruck  $p(\text{CO}_2) = 1\text{ atm}$ , bei Bildung von Karbonat und Formiat (nach [17, 19]). Die Ordinaten beziehen sich auf verschiedene Referenzelektroden, links aufgetragen gegen  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $3\text{ mol/l}$ , rechts gegen NHE (Normal-Wasserstoff-Elektrode).

Die Bildung von Ameisensäure und Formiat aus der Kohlensäure beziehungsweise den Karbonaten wird durch die Gleichgewichtsreaktionen in den Gleichungen (2.12)-(2.15) beschrieben. Da hier nun eine Beteiligung von Elektronen und Kationen vorliegt, ergeben sich schräge Grenzlinien.



Die Gleichgewichtsreaktionen sind vom Partialdruck bzw. der Aktivität der beteiligten Spezies, der Temperatur und dem Umgebungsdruck abhängig und müssen bei Bedarf für den jeweiligen Fall berechnet werden.

Die Menge des gelösten Gases ist auch vom Partialdruck desselben im Gasraum über der Flüssigkeit abhängig.  $\text{CO}_2$  löst sich auf Grund seiner polaren Natur sehr gut in Wasser. Wird reines  $\text{CO}_2$  zur Verfügung gestellt, liegt die berechnete  $\text{CO}_2$ -Konzentration bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  in idealer Näherung bei  $c_{\text{CO}_2} = 3,764 \cdot 10^{-2}\text{ mol/l}$ . Wird reiner Sauerstoff angeboten, liegt die Konzentration dagegen nur bei  $c_{\text{O}_2} = 1,408 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$ . Abbildung 2.3 veranschaulicht die Ergebnisse für die reinen Gase sowie für die Mischungen aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  bei  $10\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $30\text{ }^\circ\text{C}$  und  $40\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 2.3:** Berechnete gelöste Menge von CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses der Gase. Die Löslichkeitskoeffizienten bei 20 °C betragen für CO<sub>2</sub>  $h_{\text{CO}_2}^{\text{cp}} = 3,764 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \cdot \text{bar}$  und für O<sub>2</sub>  $h_{\text{O}_2}^{\text{cp}} = 1,408 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{bar}$ . Die Berechnungen wurden für Normaldruck durchgeführt. Die Details zur Berechnung sind dem Anhang B zu entnehmen.

Die obigen Betrachtungen beziehen sich alle auf die ungestörte Lösung, entfernt von der Reaktionsschicht an der Elektrode. Das CO<sub>2</sub> als Edukt der angestrebten Reaktionen muss jedoch an den Katalysator transportiert werden. Dieser Transport ist diffusionslimitiert, da sich in einer gerührten Lösung eine Diffusionsschicht an der Oberfläche der Elektrode ausbildet. In dieser wird CO<sub>2</sub> zum einen durch die Reduktion verbraucht, zum anderen findet weiterhin die teilweise Dissoziation statt. Gupta et al. [20] haben die entsprechenden Stoffströme simuliert und festgestellt, dass sich der pH-Wert in der Reaktionsschicht in basische Richtung verschiebt, da OH<sup>-</sup> generiert beziehungsweise H<sup>+</sup> verbraucht werden. Da sich diese Reaktionen proportional zur Stromdichte steigern, verstärkt sich dieser Effekt für höhere Umsätze an der Elektrodenoberfläche. Weiterhin wird der pH-Wert in der Grenzschicht gegenüber dem pH-Wert der Lösung umso basischer, je geringer die Pufferkapazität des Elektrolyten, also die vorgelegte Konzentration an KHCO<sub>3</sub>, ist. Ein weiterer wichtiger Einfluss ist die angenommene Grenzschichtdicke, welche z. B. von der Rührgeschwindigkeit, aber auch von der Rauigkeit der Elektrolytoberfläche abhängt.

### 2.2.1.2 Reduktionsprodukte verschiedener Katalysatoren

In den frühen Untersuchungen zur elektrochemischen Reduktion von CO<sub>2</sub> galt es, die in Frage kommenden Elemente auf ihre Reduktionsprodukte hin zu untersuchen. Umfangreiche Ex-

perimente wurden von Hori et al. [21] durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Metalle als Arbeitselektroden verwendet und die Elektrolyse von  $\text{CO}_2$  in, soweit nicht anders angegeben, wässrigen  $\text{KHCO}_3$ -Elektrolyten durchgeführt. Als Elektrolysezelle wurde eine H-Zelle mit etwa 60 ml Volumen pro Halbzelle verwendet. Tabelle 2.1 [21] gibt einen Überblick über die untersuchten Elemente.

**Tabelle 2.1:** Nach Hori et al. [21]. Übersicht über die Hauptprodukte (in  $FE / \%$ ) bei der elektrochemischen Reduktion von  $\text{CO}_2$  an Elektroden ( $WE$ ) aus verschiedenen Materialien. Die Elektrolysen wurden, soweit nicht anders angegeben, in  $0,1 \text{ mol/l KHCO}_3$ -Lösung bei  $18,5 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.

$WE$	$U$ V	$j$ $\text{mA/cm}^2$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_4$	EtOH	PrOH	CO %	$\text{HCOO}^-$	$\text{H}_2$	$\Sigma$
Cu	-1,44	5,0	33,3	25,5	5,7	3,0	1,3	9,4	20,5	103,5 <sup>1)</sup>
Au	-1,14	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	87,1	0,7	10,2	98,0
Ag	-1,37	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	81,5	0,8	12,4	94,6
Zn	-1,54	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	79,4	6,1	9,9	95,4
Pd	-1,20	5,0	2,9	0,0	0,0	0,0	28,3	2,8	26,2	60,2
Ga	-1,24	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	23,2	0,0	79,0	102,0
Pb	-1,63	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	97,4	5,0	102,4
Hg	-1,51	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	99,5	0,0	99,5
In	-1,55	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	94,9	3,3	100,3
$\text{Sn}^{2)}$	-1,48	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,1	88,4	4,6	100,1
Cd	-1,63	5,0	1,3	0,0	0,0	0,0	13,9	78,4	9,4	103,0
Tl	-1,60	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	95,1	6,2	101,3
Ni	-1,48	5,0	1,8	0,1	0,0	0,0	0,0	1,4	88,9	92,4 <sup>3)</sup>
Fe	-0,91	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	94,8	94,8
Pt	-1,07	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	95,7	95,8
Ti	-1,60	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	tr.	0,0	99,7	99,7

<sup>1)</sup> Enthalten sind zusätzlich  $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$  (1,4 %),  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (1,1 %),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  (2,3 %).

<sup>2)</sup> Als Elektrolyt wurde  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung verwendet, um einen pH-Wert kleiner als 3 sicherzustellen. Bei höheren Werten bildet sich  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ .

<sup>3)</sup> Enthalten ist zusätzlich  $\text{C}_2\text{H}_6$  (0,2 %).

Je nach dem Hauptprodukt, welches aus dem  $\text{CO}_2$  gebildet wird, lassen sich die Elemente in Gruppen unterteilen. Es gibt  $\text{CO}$ -bildende,  $\text{HCOO}^-$ -bildende und  $\text{H}_2$ -bildende Katalysatoren. Bei der Klassifikation steht im Vordergrund, ob  $\text{CO}_2$  überhaupt umgesetzt wird, daher wird beispielsweise Gallium ebenfalls zu den  $\text{CO}$ -bildenden Katalysatoren gezählt, obwohl mit 79 %  $FE$  überwiegend  $\text{H}_2$  entsteht, mit 23,2 %  $FE$  aber verhältnismäßig wenig  $\text{CO}$ . Es zeigt sich, dass allein an Kupfer mit nennenswerter Effizienz höherwertige Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

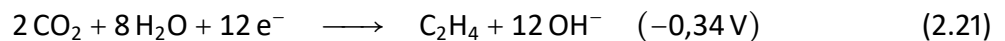
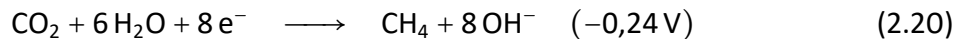
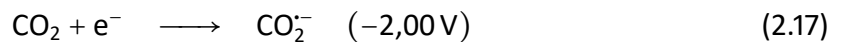
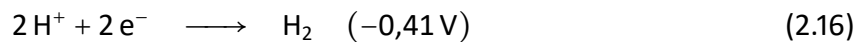
Der Unterschied, der zu diesem Verhalten führt, liegt nach Hori et al. [17] in der Stärke der  $\text{CO}$ -Adsorption an der Metalloberfläche. Laut Gattrell et al. [22] muss die materialspezifische Überspannung für die  $\text{H}_2$ -Bildung ebenfalls berücksichtigt werden. Das bedeutet, dass auf einem



Metall an welchem CO sehr stark an der Oberfläche gebunden wird, keine weiteren Reaktionen damit stattfinden. Stattdessen bildet sich nur H<sub>2</sub>. Die HCOO<sup>-</sup>-bildenden Metalle werden separiert betrachtet, da die Formiatbildung auf einem anderen Reaktionspfad stattfindet als die Entwicklung von CO [17]. Die entsprechenden Metalle (Tabelle 2.1, Pb ...Tl) weisen eine vernachlässigbare CO-Adsorption und gleichzeitig eine hohe Überspannung für die H<sub>2</sub>-Bildung auf und bilden hauptsächlich HCOO<sup>-</sup> [22].

### 2.2.1.3 Katalyse an Kupfer

Die Gleichgewichte, die beispielhaft für die Bildung von HCOOH im obigen Pourbaix-Diagramm (Abbildung 2.2) berechnet wurden, zeigen, dass die Standardpotentiale  $E^\circ$  der Reaktionen verhältnismäßig gering sind. Die Gleichungen (2.18)–(2.21) bieten eine Übersicht über die Reaktionen und Standardpotentiale der Bildung von HCOOH, CO, CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bei pH 7 [23].



Es fällt auf, dass die Redoxreaktionen der Bildung von Kohlenwasserstoffen sehr geringe Standardpotentiale haben. Dies erscheint zunächst günstig, bei näherer Betrachtung der Reaktionsmechanismen wird die konkurrierende Bildung von Wasserstoff (*HER*, engl. hydrogen evolution reaction) als Problem erkannt, da diese schon bei ähnlich geringer Überspannung  $E_{\text{H}_2}^\circ = -0,41 \text{ V}$  abläuft. Dass die Bildung von CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> theoretisch schon bei geringeren Überspannungen abläuft, bietet indes keinen Vorteil, da das CO<sub>2</sub>-Molekül zunächst aktiviert werden muss (s. Gleichung (2.17)). Dieses aktivierte, negativ geladene CO<sub>2</sub>-Molekül wird meist mit einem Punkt, welcher das zusätzliche Elektron symbolisiert, dargestellt: CO<sub>2</sub><sup>-</sup> [7, 17, 24]. Da CO<sub>2</sub> die reaktionsträgste Form des Kohlenstoffs darstellt, ist die dafür benötigte Überspannung mit  $E_{\text{CO}_2^-}^\circ = -2,0 \text{ V}$  entsprechend hoch [17]. Durch diese Aktivierung werden die Folgereaktionen der CO<sub>2</sub>-Reduktion jedoch erst möglich.

### 2.2.1.4 Bildungspfade

Als gesichert gilt, dass das CO<sub>2</sub>-Molekül zunächst durch Aufnahme eines Elektrons aktiviert werden muss (Gleichung (2.17)) [17, 23, 25, 26]. Erst danach kann das an der Oberfläche adsorbierte

\*CO<sub>2</sub> weiter reagieren. Der entscheidende Schritt für die Bildung von Kohlenwasserstoffen (außer HCOO<sup>-</sup>) findet über adsorbiertes Kohlenmonoxid \*CO statt [8, 27–30].

### Bildung von Formiat

Formiat (HCOO<sup>-</sup>) wird nach der elektrochemischen Reduktion von CO<sub>2</sub> immer wieder gelöst im Elektrolyten nachgewiesen (z.B. [31–33]). Während bekannt ist, dass Formiat das Schlüsselintermediat bei der Methanolsynthese darstellt [34–36], ist das bei der elektrochemischen CO<sub>2</sub>-Reduktion gebildete Formiat inaktiv und wird nicht weiter umgesetzt. Gezielte Untersuchungen von Schmid et al. [33], bei denen Formiat im Elektrolyten vorgelegt und eine Kontamination durch CO<sub>2</sub> ausgeschlossen wird, indem Argon durch die Zelle geleitet wird, bestätigen dies. Schouten et al. mutmaßen, dass die entscheidenden Faktoren für die Umsetzung zu Methanol an Kupfer-haltigen Katalysatoren erhöhter Druck sowie erhöhte Temperatur sind [34]. Eine Veröffentlichung von Wesselbaum et al. belegt dagegen die Umsetzbarkeit an Ruthenium-haltigen Katalysatoren bei Raumtemperatur [37].

### Bildung von Kohlenwasserstoffen aus CO

Nachdem die aktivierten CO<sub>2</sub>-Moleküle an der Kupferoberfläche adsorbiert wurden, kann sich bei ausreichender Überspannung gemäß Gleichung (2.19) adsorbiertes \*CO bilden. Dieses stellt das Schlüsselintermediat dar, aus welchem gasförmige Kohlenwasserstoffe gebildet werden [17, 33, 34, 38–41].

Nach den Ausführungen von [17, 27, 32, 39, 42–44] geschieht die Bildung von CH<sub>4</sub> dabei vermutlich über die Protonierung von oberflächengebundenem \*CO und ist vom pH-Wert abhängig. Als Zwischenschritt wird die Bildung von \*COH vermutet, welches mit dem CO und den Protonen in der Lösung in elektrochemischem Gleichgewicht steht. Die Bildung dieses Intermediats ist abhängig vom lokalen pH-Wert in der Reaktionsschicht, da dabei ein Transfer von Protonen und Elektronen stattfindet.

Die Zwischenschritte der Ethenbildung sind ebenfalls noch nicht vollständig aufgeklärt. Bei Untersuchungen von beispielsweise Varela et al. [45] wurde gezeigt, dass die Bildung von Ethen nicht vom lokalen pH-Wert abhängig ist, wie dies bei der Bildung von Methan der Fall ist. Eine Erklärung wäre daher, dass die Dimerisierung von \*CO mit gelöstem CO unter Aufnahme eines Elektrons der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ethenbildung ist, da hier kein Protonen-Transfer beteiligt ist [22, 45–50]. Jedoch zeigte sich, dass es einen weiteren, pH-Wert-abhängigen Reaktionspfad für die Ethenbildung geben muss, der sich als Intermediat das \*(CHO) mit dem Pfad der Methanbildung teilt [22, 27, 39, 42, 45–47, 50]. Die Zwischenreaktionen sind dabei abhängig von der Überspannung und der Kristallorientierung der beteiligten

Kupferoberfläche und beinhalten wiederum Protonen/Elektronentransferprozesse, beispielsweise bei der Bildung von oberflächengebundenen Carbenen (\*CH<sub>2</sub>), welche durch Dimerisierung zu Ethen weiter reagieren (u.a. [47, 50–52]).

### 2.2.2 Elektrolysezellen

In den oben genannten etablierten Verfahren wie z. B. der Chlor-Alkali-Elektrolyse oder auch der elektrolytischen Aufreinigung von Metallen kommen zahlreiche Module bzw. große Becken mit einer großen Anzahl von Elektrolyseeinheiten bzw. Elektrodenblechen zum Einsatz. Solche Anlagen sind effizienzoptimiert und erreichen z. B. im Fall der Chlor-Alkali-Elektrolyse Stromdichten von bis zu 14,5 kA/m<sup>2</sup>.

Die Erhöhung der Effizienz solcher Anlagen wird dabei nach Optimierung der Einzelzelle stets durch den parallelen Betrieb mehrerer Zellen erreicht. Solche »Zellstacks« sind ebenfalls für die CO<sub>2</sub>-Elektrolyse Gegenstand der Forschung [53], da sich durch die geringeren Abstände innerhalb der Zelle Verluste minimieren und Stofftransportprozesse optimieren lassen. Das Gros der Grundlagenforschung findet jedoch in forschungsnahen Zellen statt, die wesentlich einfacher aufgebaut sind, dadurch aber gewisse Vorteile bieten. Sogenannte H-Zellen bestehen aus zwei Kompartimenten, welche durch eine Membran voneinander getrennt werden. Diese Membran ist meist zwischen zwei Flanschen fixiert, welche die Kompartimente verbinden, sodass die Zellform dem Buchstaben H ähnelt. Die Kompartimente sind transparent und ermöglichen die optische Beurteilung des Geschehens im Inneren, des Weiteren ist es problemlos möglich, verschiedene Sensoren und Elektroden in der Zelle unterzubringen. Im Fall der CO<sub>2</sub>-Elektrolyse kommt diesen Zellen eine gewisse Bedeutung zu, da es möglich ist, durch die Anwendung einer Referenzelektrode das Potential der Arbeitselektrode zu messen bzw. einzustellen. Etablierte industrielle Elektrolyseprozesse werden hingegen häufig galvanostatisch durchgeführt, da eine permanente Regelung auf eine Referenzelektrode häufig nicht möglich ist.

Für spezielle Untersuchungen kommen in der Forschung auch Miniaturzellen zum Einsatz. Ein Beispiel sind miniaturisierte H-Zellen, die genutzt werden können, um sehr teure Medien wie ionische Flüssigkeiten oder Elektrolyte aus hochpreisigen Salzen zu untersuchen. Eine weitere Bauform wurde entwickelt um CO<sub>2</sub>-Elektrolyse auf kleinstem Raum, etwa das Volumen eines Tropfens, durchzuführen. Dabei wird zusätzlich eine Membran eingebaut, durch welche Produkte in ein Massenspektrometer geleitet werden können, um alle gebildeten Produkte qualitativ zu erfassen. Eine automatisierte Anlage dieser Art kann theoretisch in verhältnismäßig kurzer Zeit eine große Anzahl verschiedener Materialien auf ihre katalytischen Eigenschaften untersuchen [54, 55].

Wird die Umsetzbarkeit für den späteren Einsatz untersucht, kommen Fließzellen zum Einsatz. Diese werden als gestapelte Anordnung verschiedener Funktionselemente realisiert, ähnlich

wie Brennstoffzellen. Sie grenzen sich von H-Zellen insofern ab, als dass sie darauf ausgelegt sind, die Elektrolyte durch die Halbzellen zu pumpen. Der Elektrolyt *fließt* durch den Aufbau. Mit dem Elektrolytstrom werden dabei auch gasförmige Produkte aus der Zelle transportiert. Der Vorteil dieser Zellen liegt in den geringen Abständen der Elektroden zueinander und der damit deutlich reduzierten Gesamtzellspannung. Weiterhin können in diesen Zellen Gasdiffusionselektroden (s. Kapitel 2.2.3.2) verwendet werden. Einige Beispiele für die Anwendung in der CO<sub>2</sub>-Elektrolyse sind z. B. bei [56–58] zu finden.

### 2.2.3 Elektrodenmaterialien

Abhängig von der Bauform der Elektrolysezelle sind verschiedene Elektrodenarten erforderlich beziehungsweise möglich. Dabei wird grundsätzlich unterschieden, ob der Katalysator nachträglich aufgebracht wird oder die Elektrode aus dem Katalysator selbst besteht.

#### 2.2.3.1 Massive Elektroden

Massive oder »Bulk-«Elektroden bestehen aus dem Katalysator. Sie dienen gleichzeitig der elektrischen Kontaktierung an den Potentiostaten und katalysieren die stattfindenden Reaktionen an dem Teil ihrer Oberfläche, welche mit dem Elektrolyten in Kontakt steht. Verwendet werden diese im Rahmen der CO<sub>2</sub>-Elektrolyse in den oben erwähnten H-Zellen, wie sie auch für die Versuche in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurden. Die Bleche werden dafür zunächst in die gewünschte Form gebracht und vor der Verwendung als Elektrode gereinigt (s. Kapitel 4.4).

#### Beschichtung mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung

Die Oberflächen dieser Elektroden können gegebenenfalls auch modifiziert werden, beispielsweise durch die aerosolbasierte Kaltabscheidung (auch genannt Aerosol-Depositions-Methode – ADM –). Bei diesem Verfahren wird das aufzubringende Material in Pulverform bereitgestellt. Das Substrat, in diesem Fall das Kupferblech, befindet sich in einer Vakuumkammer. Die Pulverschüttung befindet sich außerhalb dieser Kammer in einer speziellen Flasche, in der beim Einströmen eines Trägergases, hier Helium, ein Aerosol erzeugt wird. Dieses wird durch die Druckdifferenz zwischen Flasche und Kammer in Richtung des Substrates beschleunigt. Der Strahl wird dabei durch eine geeignete Düse geformt. Die Details zu dieser Beschichtungsmethode sind umfangreich und in entsprechender Fachliteratur zu finden (z. B. [59–62]).

#### 2.2.3.2 Gasdiffusionselektroden

In entsprechenden Zellen (s. o.) kommen sogenannte Gasdiffusionselektroden zum Einsatz. Bei diesen handelt es sich um poröse Elektroden, häufig Kohlenstoff-Fasergelege, welche einseitig

hydrophob funktionalisiert sind (z. B. durch eine Beschichtung mit Kohlenstoffpartikeln in einer PTFE-Matrix). Diese können mit Katalysatormaterialien beschichtet werden und bieten so einen Dreiphasenkontakt zwischen Elektrolyt, Katalysator und gasförmigem Edukt. Die Reaktion wird so von der Diffusion des gelösten Kohlendioxids zum Katalysator entkoppelt, so dass höhere Umsatzraten erzielt werden können.

## 2.2.4 Analysemethoden

Nachfolgend werden die verwendeten Analysemethoden in aller Kürze vorgestellt. Detailliertere Informationen können den genannten Literaturquellen entnommen werden.

### 2.2.4.1 Gaschromatographie – GC

Bei der Gaschromatographie handelt es sich um eine Analysemethode, bei der Stoffgemische auf sogenannten Trennsäulen zunächst aufgetrennt und anschließend analysiert werden. Die Voraussetzung ist dabei, dass die Proben gasförmig vorliegen oder durch Verdampfen in einen gasförmigen Zustand gebracht werden können. Die Auftrennung basiert auf dem unterschiedlichen Ad- und Desorptionsverhalten der Komponenten. Die häufigsten Trennsäulentypen, die dabei zum Einsatz kommen, sind Kapillartrennsäulen und gepackte Trennsäulen. Bei erstgenannten Säulen geschieht die Auftrennung dabei über den extrem langen Weg, gepackte Säulen sind mit einem Polymer großer Oberfläche gefüllt und erreichen damit eine Auftrennung auf kürzerer Strecke. Der Säulen- bzw. auch Polymertyp ist je nach den zu analysierenden Spezies auszuwählen. Die Säulen befinden sich in einem Ofen, der typischerweise zwischen Raumtemperatur und max. 450 °C betrieben wird. Durch die Verwendung erhöhter Temperatur oder programmierter Temperaturrampen kann die Auftrennung optimiert werden. Die Analyse der separierten Komponenten geschieht in verschiedenen Detektoren. Die am häufigsten verwendeten sind Wärmeleitfähigkeits- (WLD) und Flammenionisationsdetektoren (FID). Die Voraussetzung für die Verwendbarkeit eines WLD ist, dass sich die Wärmeleitfähigkeiten von Probe und Referenzgas ausreichend unterscheiden. Die Werte werden verglichen, indem die Heizleistungsdifferenz zweier Glühwendel kontinuierlich verglichen wird. Eine Wendel wird von Referenzgas (häufig Ar aber auch N<sub>2</sub> möglich) umspült, die andere von Probengas. Für eine erfolgreiche Identifikation und Quantifizierung der Komponenten ist eine entsprechende Kalibrierung mit bekannten Konzentrationen dieser Komponenten durchzuführen. Weitere Informationen zur Gaschromatographie sind in der einschlägigen Fachliteratur zu finden, z. B. [63].

### 2.2.4.2 Rasterelektronenmikroskopie – REM

Die Rasterelektronenmikroskopie ist ein bildgebendes Analyseverfahren, bei der elektrisch leitfähige Probenoberflächen von einem sogenannten Primär-Elektronenstrahl abgerastert wer-

den. Dieser Strahl wechselwirkt mit der Probenoberfläche, die entweder bereits leitfähig ist oder mit einer dünnen leitfähigen Schicht besputtert werden muss, um die Elektronen abzuführen. Durch die Wechselwirkung des Strahls mit den Probenatomen werden sog. Sekundärelektronen erzeugt, die mit einem entsprechenden Halbleiterdetektor aufgenommen werden können und Oberflächen zuverlässig abbilden. Um einen Materialkontrast zu untersuchen, können beispielsweise sog. (höherenergetische) Rückstreuielektronen mit einem entsprechenden Detektor analysiert werden. Die Anzahl dieser zurückgestreuten Elektronen ist von der Ordnungszahl des untersuchten Elementes abhängig, was zu einem deutlich sichtbaren Kontrast zwischen schwereren (heller) und leichteren (dunkler) Elementen führt. Weitere Informationen zur Rasterelektronenmikroskopie sind in der einschlägigen Fachliteratur zu finden, z. B. [64, 65].

#### **2.2.4.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie – EDX**

Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie handelt es sich um eine Analysemethode die üblicherweise in REM-Geräten integriert ist. Dabei wird ein Primärelektronenstrahl mit deutlich höherer Anregungsenergie verwendet, als er für die Erstellung von REM-Bildern notwendig ist. Dabei wechselwirkt der Strahl in der Art mit der Oberfläche, dass aus der inneren Schale ein Elektron herausgeschlagen wird. Die resultierende Lücke wird von oben her aufgefüllt. Bei diesem Übergang entsteht eine charakteristische Röntgenstrahlung, die den jeweiligen Elementen zugeordnet werden kann [66]. Diese Analysemethode ist qualitativ sehr zuverlässig, quantitative Aussagen sind zwar möglich, jedoch ist die Größe des untersuchten Volumens von der Ordnungszahl der in der Probe enthaltenen Elemente abhängig, was gerade die Untersuchung von dünnen Schichten oder singulären Partikeln erschwert.

#### **2.2.4.4 Kernspinresonanzspektroskopie – NMR**

Die Kernspinresonanzspektroskopie ist eine der wichtigsten Methoden zur Strukturaufklärung in der organischen Chemie. Voraussetzung ist, dass die zu untersuchenden Isotope einen von null verschiedenen Spin, also ein magnetisches Moment aufweisen. Dann können sie durch ein hochfrequentes magnetisches Wechselfeld angeregt werden, wenn sie sich in einem starken statischen Magnetfeld befinden. Wichtige Kerne, die zur Kernresonanz fähig sind, sind das Proton ( $^1\text{H}$ ), Deuterium ( $^2\text{H}$ ) oder das Isotop  $^{13}\text{C}$  des Kohlenstoffs. Die Besonderheit liegt darin, dass durch die Wechselwirkung mit Nachbaratomen in einem Molekül die Struktur von Molekülen analysiert werden kann. Diese Methode verlangt nach einer Kalibrierung mit bekannten internen Standards und kann sehr zuverlässig zur qualitativen und, bei sehr präziser Probenvorbereitung, quantitativen Analyse verwendet werden. Weitere Informationen sind in einschlägiger Fachliteratur (z. B. [67, 68]) zu finden.

### 2.2.4.5 Röntgendiffraktometrie – XRD

Die Röntgendiffraktometrie ist eine Untersuchungsmethode für die Analyse kristalliner Stoffe. Sie bedient sich des physikalischen Effekts der Beugung von Strahlung, in diesem Fall von Röntgenstrahlen, am Gitter des zu untersuchenden Kristalls. Beugungseffekte treten auf, wenn die Gitterabstände der Probe im Bereich der Wellenlänge der einfallenden Strahlung liegen (bei Röntgenstrahlung 1 pm bis 10 nm) und entsprechen der konstruktiven Überlagerungen der reflektierten Strahlung. Der Zusammenhang zwischen Wellenlänge  $\lambda$ , Abstand der Gitterebenen  $d$  und dem Beugungs- oder Bragg-Winkel  $\theta$  wird durch die Bragg-Gleichung 2.22 beschrieben. Der Faktor  $n_B$  repräsentiert dabei die Beugungsordnung und ist stets eine natürliche Zahl [69].

$$n_B \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (2.22)$$

mit:  $n_B$  = Beugungsordnung  
 $\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung  
 $d$  = Abstand der Gitterebenen  
 $\theta$  = Beugungswinkel zwischen Gitterebene und Röntgenstrahl

Aus den ermittelten Reflexen kann über diese Beziehung auf den kristallographischen Aufbau der Probe rückgeschlossen werden. Entsprechende Referenzdaten unterschiedlicher Qualität (sog. Referenzkarten mit der Bezeichnung »PDF ##-###-####«) werden in umfangreichen Datenbanken gelistet und dienen in der Praxis dem Abgleich mit den eigenen Messdaten zur Identifikation der Probenbestandteile. Darüber hinaus sind tiefgehendere Untersuchungen wie die Bestimmung von Gitterverspannungen und Partikelgrößen möglich. Tiefere Einblicke bietet entsprechende Fachliteratur (z. B. [70–73]).

In der vorliegenden Arbeit kam ein XRD-Gerät von Bruker (Bruker D8 ADVANCE) mit Bragg-Brentano-Anordnung zum Einsatz. Als Strahlungsquelle diente eine 2,2 kW Cu-Anode mit einem Ge-K $\alpha_1$ -Monochromator ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Die Spannung betrug 40 kV, der Strom 40 mA.

### 2.2.4.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie – XPS

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist eine Methode zur qualitativen Untersuchung der Zusammensetzung von Festkörperoberflächen. Genutzt wird der äußere photoelektrische Effekt (Hallwachs-Effekt), also die Möglichkeit, durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen, Elektronen aus den Atomrümpfen herauszulösen. Diese werden an die Oberfläche transportiert, treten schließlich aus dem Material aus und werden an einem sogenannten Halbkugelanalysator detektiert. Über die kinetische Energie der Photoelektronen kann auf die Bindungsenergie

rückgeschlossen werden. Dadurch kann festgestellt werden, aus welcher Art Atom das Photoelektron stammt. Über die Zählrate der im Detektor auftreffenden Elektronen kann auch eine quantitative Auswertung erfolgen, da sich diese proportional zum Anteil der jeweiligen Atome in der Probe verhält. Die Auswertung ist jedoch komplex, bedarf entsprechender Erfahrung und wurde im Rahmen dieser Arbeit vom Projektpartner übernommen. Weitere Details sind entsprechender Fachliteratur zu entnehmen, z. B. [74].



### 3 Zielsetzung der Arbeit

Im Rahmen dieses Projekts sollen verschiedene Aspekte der CO<sub>2</sub>-Reduktion erforscht werden, um ein besseres Verständnis der Prozesse zu erreichen. Das Ziel ist dabei stets die Steigerung der Effizienz, Stabilität und Produktselektivität. Gasförmige Produkte stehen im Fokus der Untersuchungen, da sie gegenüber flüssigen Produkten den entscheidenden Vorteil der leichteren Abtrennbarkeit aus dem flüssigen Elektrolyten bieten. Auf Basis der Literatur und im Sinne einer zukünftigen, wirtschaftlichen Nutzung gilt das Interesse vorwiegend den kohlenstoffhaltigen Produkten Kohlenmonoxid (CO), Methan (CH<sub>4</sub>) und Ethen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Dabei ist darauf zu achten, die ebenfalls möglichen C<sub>2</sub>-Produkte Ethan (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) und Ethin (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) voneinander getrennt zu analysieren. Die Analyse des bei der Reaktion entstehenden Wasserstoffs (H<sub>2</sub>) soll dabei unterstützen, die Selektivität der Reaktion beurteilen zu können. Dieser entsteht aus den im Anodenraum gebildeten Protonen, welche an der Kathode für die Bildung von Kohlenwasserstoffen verbraucht werden und im Rahmen einer Konkurrenzreaktion auch miteinander zu Wasserstoff reagieren können. Das heißt, je weniger H<sub>2</sub> bei der Elektrolyse mit wässrigen Elektrolyten detektiert wird, desto effizienter wurden die Protonen für die Bildung von Kohlenwasserstoffen verwendet.

Zunächst sollen Grundlagen der CO<sub>2</sub>-Reduktion erforscht werden. Dazu zählen Experimente zum Einfluss der Elektrolytkonzentration und die Variation und Modifikation der eingesetzten Elektrodenmaterialien. Im Fokus dieser Untersuchungen soll stets stehen, mit welchen Methoden die Ausbeute bzw. die Selektivität für die Bildung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> erhöht werden kann. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> stellt einen Grundstoff der chemischen Industrie dar, aus dem zahlreiche Produkte gewonnen werden können, und der somit wirtschaftlich sehr interessant ist. Der Begriff »Methoden« umfasst dabei sowohl die Vorbehandlung bzw. Variation des Katalysatormaterials als auch die In-situ-Bildung von Katalysatoren während des Elektrolyseprozesses. Diese kann sowohl durch die Betriebsführung der elektrochemischen Reaktionen als auch durch Beimengung flüssiger oder gasförmiger Komponenten erfolgen. In diesem Zusammenhang ist ebenfalls von Interesse, ob die erfolgreiche elektrochemische Reduktion von CO<sub>2</sub> der Bereitstellung von reinem CO<sub>2</sub> bedarf, oder ob CO<sub>2</sub>-haltige Gasmischungen ausreichend sind. Das könnte die Rentabilität des Prozesses in Verbindung mit Kraftwerksanlagen deutlich erhöhen, da eine aufwändige Aufbereitung der Abgase entfallen könnte.

Ebenso soll geprüft werden, inwieweit die Reaktion durch Eingriff in die Prozessbedingungen, beispielsweise durch Veränderung des Arbeitspotentials, verändert oder gesteuert werden kann. Gemäß einschlägiger Literatur auf diesem Gebiet ist bekannt, dass die elektrochemische

Reduktion von CO<sub>2</sub> an Kupfer keine ausreichende Langzeitstabilität erreicht. Aus diesem Grund soll untersucht werden, inwieweit eine gepulste Potentialführung die Langzeitstabilität der Reaktion erhöht und welche Prozesse auf der Katalysatoroberfläche dafür entscheidend sind.

## 4 Experimenteller Aufbau

Im Folgenden werden die wichtigsten Komponenten des verwendeten Versuchsaufbaus ausführlich beschrieben, um die Experimente nachvollziehbar darzustellen. Dabei wird zwischen der Peripherie und der elektrochemischen Zelle unterschieden.

### 4.1 Elektrochemische Zelle

Nachfolgend wird die Planung und Realisierung der verwendeten Elektrolysezelle beschrieben, in der die elektrochemische CO<sub>2</sub>-Reduktion stattfindet.

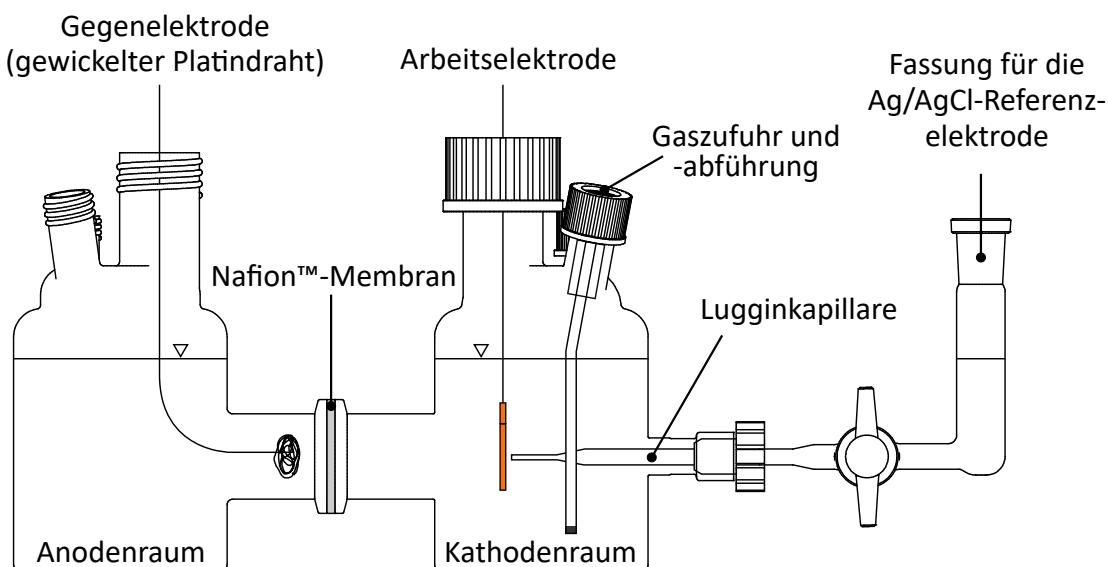
#### 4.1.1 Anforderungen

Das Gefäß soll aus zwei Teilgefäßen bestehen, welche über eine auswechselbare Membran voneinander getrennt werden können. Diese Form entspricht einer sogenannten »H-Zelle«. Die beiden Halbzellen dienen später als Kathoden- bzw. Anodenraum. Zu diesem Zweck müssen Elektroden in die Kompartimente eingebracht werden können. Im Anodenraum soll sich die Anode (hier: Gegenelektrode - CE) befinden, während sich im Kathodenraum die Kathode (Arbeitselektrode - WE) und die Anbindung der Referenzelektrode (RE) in Form einer Luggin-Kapillare befinden. Des Weiteren müssen der Lösung Eduktgase zugeführt und entstehende Produktgase aus der Gasphase abgezogen werden können. Zusätzlich soll bei beiden Kompartimenten eine weitere Öffnung für eine Probenentnahme des Elektrolyten oder den Einsatz weiterer Elektroden (z. B. für eine pH-Wert-Messung) vorhanden sein. Der Kathodenraum und bei Bedarf auch der Anodenraum muss gasdicht mit der Analytik verbunden werden können. Zudem soll die Positionierung der Kathode gegenüber der Luggin-Kapillare möglichst reproduzierbar sein. Die gesamte Zelle soll zusätzlich temperierbar sein, also doppelwandig ausgeführt werden, aber dennoch die Anwendung von magnetischen Rührfischen für die konstante Durchmischung der Elektrolyte erlauben. Weiterhin soll zumindest der Kathodenraum einem moderaten Überdruck von bis zu 200 mbar standhalten. Das Material, aus welchem die Zelle gefertigt wird, muss chemisch beständig, leicht zu reinigen und transparent sein. Letzteres erleichtert die Kontrolle der Füllstände, ermöglicht die Positionierung der Arbeitselektrode und erlaubt die Beobachtung des Geschehens im Zellinneren. Die Zelle soll so ausgelegt werden, dass keine Metalle, abgesehen von den Elektroden, Kontakt zu dem Elektrolyten bzw. dem

gesamten Innenraum der Halbzellen haben. Anderenfalls könnte die Lösung durch Metallionen kontaminiert werden, wodurch die elektrochemische Reduktion undefiniert beeinflusst bzw. die Messergebnisse verändert würden.

#### 4.1.2 Design und Ausführung

Die Zelle für die Elektrolyseexperimente zur CO<sub>2</sub>-Reduktion wird aus Glas gefertigt. Die Verbindung zwischen den doppelwandigen Kompartimenten wird durch Kleinflansche realisiert. Kleinflansche, bezogen von der Firma EVAC AG, bieten die Möglichkeit, Dichtungen mit zusätzlichen Innendichtscheiben zu verwenden. Diese eignen sich gut, um die Membran, die den Kathoden- vom Anodenraum trennt, gasdicht einzuspannen. Als Membran wird eine Nafion™-Membran (N117) verwendet. Das Design der Zelle ist kommerziellen<sup>1</sup> H-Zellen entlehnt und wurde im Rahmen einer vorangegangenen Arbeit [75] entworfen. Die Herstellung der Zelle erfolgte durch die Glasbläserei der Universität Bayreuth.



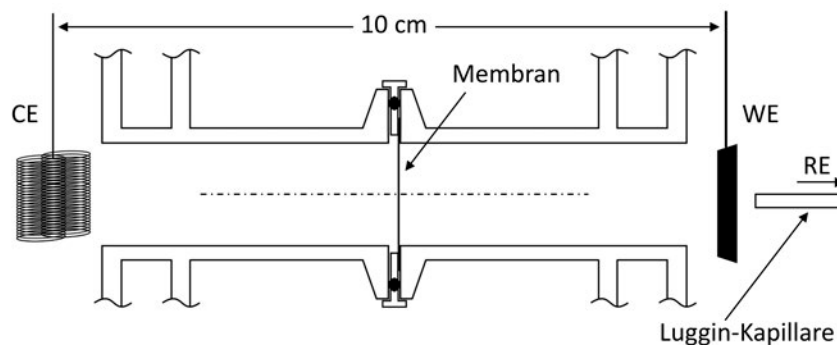
**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der Doppelzelle aus Glas. Die Zelle ist doppelwandig ausgeführt, um die Temperierbarkeit zu gewährleisten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde im Schema auf die Doppelwand verzichtet. (Gezeichnet von Hr. Conrad Uhlig, M. Sc., nach einer Zeichnung von Hr. Michael Dittrich, Glasbläserei Universität Bayreuth.)

Wie in Abb. 4.1 gezeigt, werden die Arbeits- und die Gegenelektrode über die größte Öffnung in die Halbzellen eingeführt. Die angewinkelte Öffnung daneben dient der Gaszu- und -abführung. Dies wird durch ein doppelwandiges Rohr ermöglicht, welches durch das verlängerte innere Rohr das CO<sub>2</sub> in den Elektrolyten einleitet, während die entstehenden Gase durch das äußere,

<sup>1</sup> s. beispielsweise die »Microbial Fuel Cells« von Adams & Chittenden Scientific Glass, Berkeley, CA, USA

konzentrische Rohr wieder austreten können. Die Luggin-Kapillare ist so ausgeführt, dass deren Bewegungsachse genau mit der Rotationsachse des großen Glasgewindeansatzes für die Arbeitselektrode zusammentrifft, wodurch die Spitze präzise hinter der Elektrode positioniert werden kann. Für die Versuche werden im Anoden- und Kathodenraum jeweils 125 ml Elektrolytlösung verwendet. Die resultierende Füllhöhe ist schematisch in Abbildung 4.1 eingezeichnet. Im Betrieb stehen die Kompartimente auf je einem Labdisc-Magnetrührer, mit welchen über magnetische Rührfische die Durchmischung der Elektrolyte gewährleistet wird.

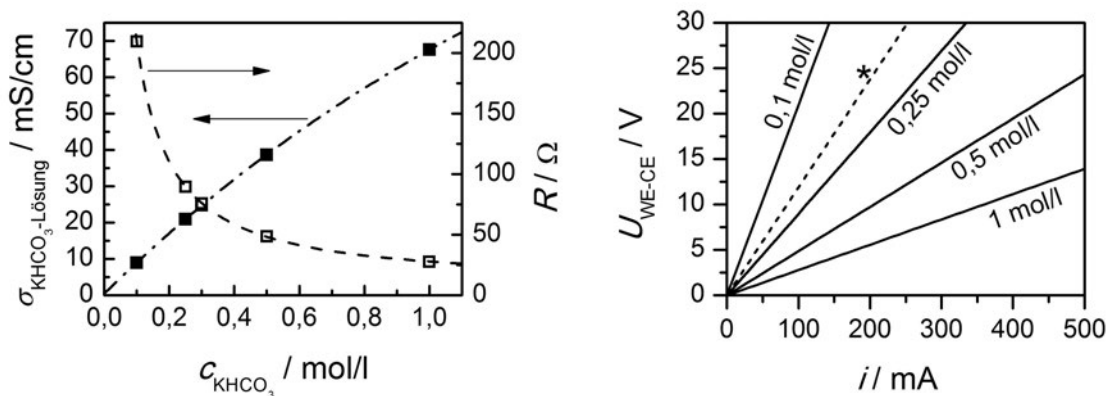
Auf Grund der hohen Temperaturen bei der Verarbeitung der gläsernen Bestandteile der Zelle ist die minimal erreichbare Länge beim Anschmelzen eines Kleinflansches beschränkt, da anderenfalls die Wärme nicht abgeführt werden könnte und sich der Flansch verziehen würde. In der Folge wäre es nicht mehr möglich, die Halbzellen miteinander zu verbinden. Dieser Umstand führt dazu, dass der Abstand der beiden Elektroden ca. 10 cm beträgt, wie in Abbildung 4.2 illustriert. Über diese Distanz findet auf Grund des Widerstandes des Elektrolyts ein Spannungsabfall zwischen WE und CE statt. Da die maximale Spannung (»Compliance Voltage«) des Potentiostaten begrenzt ist, ist somit auch die maximal erzielbare Elektrolysestromstärke begrenzt. Um diese für die verwendete Zellgeometrie abzuschätzen, wurden zunächst die spezifischen Leitfähigkeiten verschieden konzentrierter  $\text{KHCO}_3$ -Lösungen gemessen. Daraus wurde der ohmsche Widerstand der in Abbildung 4.2 skizzierten Anordnung berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.3 a) dargestellt.



**Abbildung 4.2:** Detailzeichnung der ursprünglichen Elektrodenpositionen und des Flansch-Kontaktes, in welchem die Nafion™-Membran eingespannt wird. Der Elektrodenabstand (CE – WE) beträgt ca. 10 cm, der Innendurchmesser der Flansche 2,6 cm.

Der verwendete Potentiostat ermöglicht eine »Compliance-Voltage« von maximal 30 V, das entspricht im vorliegenden Fall der Gesamt-Zellspannung. Anhand der Widerstände wurde berechnet, welche Stromflüsse in diesem Spannungsbereich erreicht werden können. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.3 b) dargestellt, die Details zu der Berechnung sind dem Anhang C zu entnehmen. Es zeigte sich, dass bei Verwendung einer  $0,1 \text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$ -Lösung als Elektrolyt in beiden Kompartimenten nur ein Strom von 150 mA möglich ist. Das bedeutet, dass mit sehr kleinen Elektroden gearbeitet werden müsste, um die in der Literatur dargestellten Stromdich-

ten an den Arbeitselektroden zu erreichen. Da die produzierte Gasmenge bei gleicher Stromdichte mit der Elektrodenfläche skaliert, bestünde bei Verwendung von kleinen Elektroden die Gefahr, dass die geringeren, produzierten Gasmengen mit dem Gaschromatographen nicht zuverlässig quantifizierbar sind. Daher wurde der Anodenraum mit einer  $1 \text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$ -Lösung gefüllt, während die Reduktion des  $\text{CO}_2$  im Kathodenraum weiterhin in einer  $0,1 \text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$ -Lösung stattfand, sofern nichts anderes angegeben ist. Der daraus resultierende Widerstand ist in Abbildung 4.3 a) als Stern eingezeichnet. Die Simulation des Zellbetriebes mit diesem Elektrolytwiderstand ist in Abbildung 4.3 b) als gepunktete Linie eingezeichnet. Mit dieser Elektrolytkombination wird ein maximaler Zellstrom von ca.  $250 \text{ mA}$  möglich. Bei einer Elektrodenoberfläche von ca.  $4,2 \text{ cm}^2$  entspricht dies einer maximal erreichbaren Stromdichte von etwa  $60 \text{ mA/cm}^2$ . Literaturwerte für erzielte Gesamtstromdichten reichen von beispielsweise ca.  $10 \text{ mA/cm}^2$  bis zu etwa  $50 \text{ mA/cm}^2$  [31, 34, 41, 76, 77]. Das zeigt, dass die im vorliegenden Zellaufbau erzielbaren Stromdichten für die geplanten Untersuchungen ausreichend sind. Der Widerstand der Nafion™-Membran wurde in dieser Abschätzung vernachlässigt (vgl. [78]).



**Abbildung 4.3:** Abschätzung der Grenzen beim Betrieb der Zelle mit verschiedenen konzentrierten  $\text{KCHO}_3$ -Elektrolyten. Die Leitfähigkeiten wurden gemessen, daraus unter Anwendung der vereinfachten Geometrie aus Abbildung 4.2 der ohmsche Widerstand der Anordnung berechnet (a) sowie die erreichbaren Stromflüsse bis zu einer maximalen Zellspannung von  $30 \text{ V}$  (b). Der Asterisk in b) kennzeichnet den berechneten Spannungsabfall bei Verwendung von  $1 \text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$  im Anodenraum und  $0,1 \text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$  im Kathodenraum ( $R_{\text{gesamt}} = 118,8 \Omega$ ). Details zu der Berechnung sind Anhang C zu entnehmen.

## 4.2 Peripherie der Elektrolysezelle

An dieser Stelle werden alle Komponenten beschrieben, die für den Betrieb der Elektrolysezelle benötigt werden. Dies ist der Kern des Aufbaus, in dem die  $\text{CO}_2$ -Reduktion stattfindet.

### 4.2.1 Kryostat

Um eine konstante Zelltemperatur zu gewährleisten, kam ein Kryo-Thermostat CF41 der Firma Julabo zum Einsatz. Dieser ermöglichte mit dem verwendeten Kühlmittel Wasser eine effiziente Kühlung auf bis zu 5 °C und eine Beheizung der Zelle auf bis zu 70 °C. Das Kühlflüssigkeitsreservoir wurde über isolierte Schläuche so an der Elektrolysezelle angeschlossen, dass in Serie zunächst der Kathodenraum von unten nach oben und anschließend in der gleichen Richtung der Anodenraum durchspült und dadurch temperiert wurde. Die Flussrichtung ermöglichte das Austreiben eingeschlossener Luft, welche sonst die Temperierung gestört hätte. Der externe Temperaturfühler tauchte dabei in den Anolyten ein und ermöglichte so die Regelung auf die Elektrolyttemperatur in der Zelle.

### 4.2.2 Gasdosierung

Die Eduktgaszufuhr wurde durch vier Massenflussregler (engl. Mass Flow Controller – MFC) von Brooks Instruments geregelt. Diese können maximal 200 ml/min (kalibriert auf N<sub>2</sub>), 200 ml/min (kalibriert auf O<sub>2</sub>), 40 ml/min (kalibriert auf N<sub>2</sub>) und 10 ml/min (kalibriert auf N<sub>2</sub>) einstellen. Die Abstufung ist notwendig, da die Genauigkeit unterhalb 10 % des Nennflusses nicht garantiert werden kann, in der vorliegenden Arbeit jedoch verschiedene Eduktgaszusammensetzungen mit Einzelflüssen im Bereich von 100 ml/min bis 1 ml/min untersucht wurden. Die einzelnen Gaskanäle werden zudem durch Magnetventile abgeriegelt oder freigegeben, wodurch garantiert werden konnte, dass keine versehentliche Kontamination durch minimale Gasflüsse bei abgeschalteten MFCs auftrat. Um den Gesamtfluss der aus dem Elektrolyseur austretenden Gase kontrollieren zu können, wurde zusätzlich ein Massenflussmesser (engl. Mass Flow Meter – MFM) von Bronkhorst High-Tech B.V. installiert. So können die Dichtigkeit der Elektrolysezelle kontrolliert und gegebenenfalls abweichende Gasflüsse bei der Auswertung berücksichtigt werden. Dies sichert die Verwertbarkeit der Messdaten. Die Steuerung der Ventile, der MFCs und des MFMs erfolgt über eine eigens dafür programmierte Software.

Das dosierte Gas oder auch die Gasmischung wird über eine 1/32 Zoll Edelstahlkapillare, welche vor Eintritt in den Reaktionsraum in ein Glasrohr überführt wird, in die Elektrolysezelle geleitet. Das Glasrohr ist dabei mit einer Glasfritte versehen, durch die das Gas in Form kleiner Gasblasen austritt. Werden Gase gemischt, geschieht dies in T-Stücken zwischen Dosiereinheit und Edelstahlkapillare.

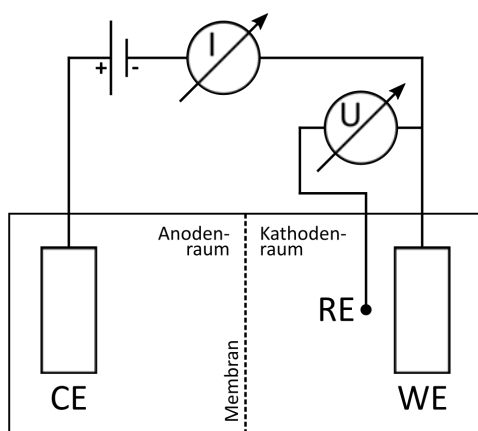
### 4.2.3 Potentiostat

Abbildung 4.4 zeigt schematisch eine elektrochemische Zelle, welche über eine 3-Elektroden-Anordnung betrieben wird. Dabei liegt eine Spannung zwischen der Arbeitselektrode (WE) und

der Gegenelektrode (CE) an, wobei der resultierende Stromfluss gemessen wird. Um das Potential zu bestimmen, auf welchem sich die Arbeitselektrode befindet, wird eine Referenzelektrode (RE) eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit kommt eine Ag/AgCl-Referenzelektrode mit einer Konzentration von  $3 \text{ mol/l}$  KCl zum Einsatz. Wird auf den Messwert dieser Elektrode geregelt, übernimmt den Betrieb einer solchen Elektrolysezelle im Regelfall ein Potentiostat.

Im Laufe der Arbeit werden zwei verschiedene Potentiostate verwendet. Zunächst ein Autolab PGSTAT30 der Deutsche METROHM GmbH & Co. KG (kurz: Metrohm), im späteren Verlauf der Arbeit auch ein Autolab PGSTAT302N des gleichen Herstellers.

Bei den verwendeten Systemen handelt es sich um kombinierte Geräte, die sowohl als Potentiostat als auch als Galvanostat eingesetzt werden können. Innerhalb der Baureihe unterscheiden sie sich im Wesentlichen in der maximalen Ausgangsleistung. Die Geräte der 30er-Baureihe haben eine maximale Ausgangsspannung von 30 V und einen Maximalstrom von 1,2 A (PGSTAT30) bzw. 2 A (PGSTAT302N). Die Funktionalität dieser Grundgeräte ist über Module erweiterbar. Beide Geräte verfügen über ein »FRA«-Modul, welches Impedanzmessungen ermöglicht. Der PGSTAT302N ist zusätzlich mit einem »pX1000«-Modul ausgestattet, welches die In-situ-Messung des pH-Wertes ermöglicht.



**Abbildung 4.4:** Vereinfachte Skizze eines Potentiostaten mit 3-Elektroden-Anordnung. Zwischen Gegenelektrode (CE) und Arbeitselektrode (WE) wird eine Zellspannung angelegt. Der resultierende Stromfluss wird, ebenfalls zwischen diesen Elektroden, gemessen. Zusätzlich wird in unmittelbarer Nähe der Arbeitselektrode eine Referenzelektrode (RE) eingebracht. Als Elektrode werden elektrochemische Zellen mit bekanntem Bezugspotential verwendet, beispielsweise Ag/AgCl, um stromlos das Potential der Arbeitselektrode zu bestimmen.

Die Geräte verfügen über umschaltbare Messbereiche, welche die präzise Strommessung zwischen 10 nA und 1 A mit einer Genauigkeit von 0,3 % des jeweiligen Strombereichs ermöglichen.

Die Potentiostate werden mit der Software NOVA (Version 1.11) von Metrohm betrieben. In dieser werden in Form von Skripten sogenannte Prozeduren erstellt, deren enthaltene Befehle nacheinander ausgeführt werden.

Da von Metrohm keine geeignete pH-Elektrode mit einem ausreichend geringen Schaftdurchmesser erhältlich war, wird für die Messung des pH-Wertes eine pH-Elektrode der Mettler-Toledo GmbH verwendet. Diese ist im Gegensatz zu den pH-Elektroden von Metrohm nicht mit einem Pt1000, sondern mit einem 30 k $\Omega$  NTC zur Bestimmung der Temperatur ausgestattet.



Daher wird ein eigens dafür gefertigter Pt1000-Fühler verwendet, um die Referenztemperatur in das pX1000-Modul einzukoppeln, während der Ausgang des NTC mit der Masse dieses Moduls kurzgeschlossen wird. Dies ist notwendig, da die pH-Wertmessung innerhalb einer sich im Betrieb befindenden elektrochemischen Zelle einer simulierten Masse bedarf, welche im pX1000-Modul bereitgestellt wird. Andernfalls treten Oszillationen im System auf, welche die pH-Wertmessung unbrauchbar machen.

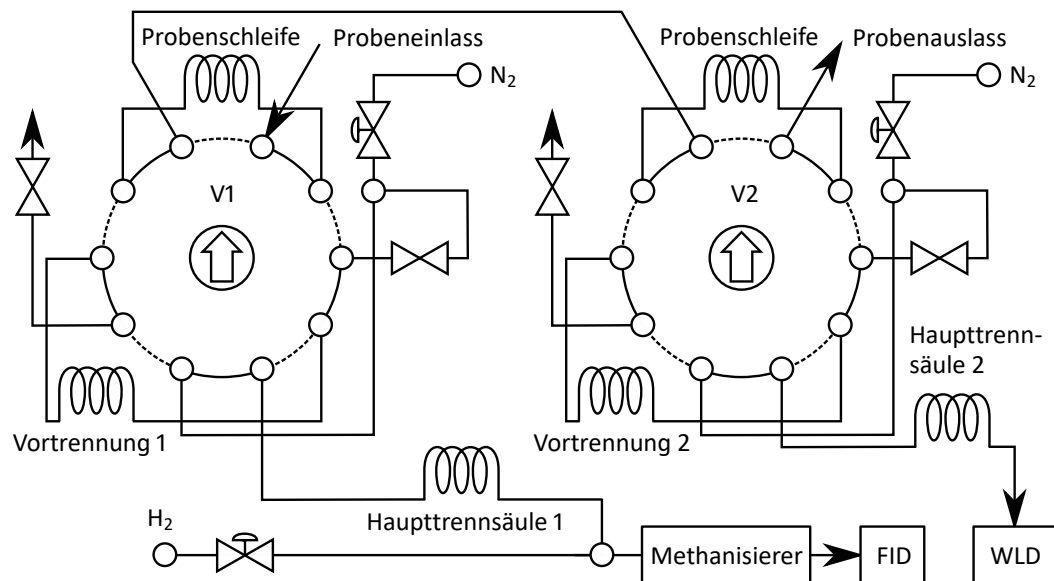
#### 4.2.4 Gaschromatograph

Bei der Gaschromatographie handelt es sich um ein Messverfahren, mit dem die Bestandteile von Gasmischungen qualitativ und quantitativ analysiert werden können. Dabei wird die Mischung zunächst mit Hilfe sogenannter Trennsäulen in ihre einzelnen Bestandteile aufgetrennt. Die Trennsäule stellt dabei die stationäre Phase dar, das Probengemisch die mobile Phase. Die Auftrennung wird möglich durch die voneinander verschiedenen Wechselwirkungen der Bestandteile des Probengemisches mit der stationären Phase. Unterschieden wird im Wesentlichen in (mikro)gepackte Säulen und Kapillarsäulen. Erstere sind kürzer, haben einen größeren Durchmesser als Kapillarsäulen und sind mit speziellen Polymeren gefüllt, wodurch eine sehr große Oberfläche erreicht wird. Zweitere erreichen die große Oberfläche durch ihre enorme Länge von bis zu 100 m. Gepackte Säulen zeichnen sich dabei durch eine rasche Auftrennung aus, während Kapillarsäulen durch ihre hohe Trennleistung überzeugen. Da möglichst geringe Analysezeiten erreicht werden sollen, kommen im verwendeten Chromatographen gepackte Säulen, darunter auch eine 5 Å-Molsiebsäule, zum Einsatz. Diese befinden sich in einem Ofen, der durch seine geringe thermische Masse eine maximale Heizrate von 125 °C/min ermöglicht.

Das Ad-/Desorptionsverhalten kann durch geeignete Temperaturprofile des Ofens gesteuert werden, um eine optimale Auftrennung in optimaler Zeit zu erreichen. Am Ende der Säulen gelangen die Gaskomponenten dann nacheinander in Detektoren, häufig Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) oder Flammenionisationsdetektoren (FID). Um die Signale quantitativ auswerten zu können, ist die vorherige Kalibrierung mit Gasmischungen bekannter Konzentrationsabstufungen unerlässlich. Erst die Kenntnis darüber, wann welches Produkt in welcher Konzentration die Detektoren passiert, ermöglicht die Zuordnung und quantitative Auswertung von Signalen unbekannter Mischungen.

Um die in der Zelle entstehenden Produktgase zu analysieren, wird ein modifizierter Gaschromatograph (GC) eingesetzt: Modell Trace 1310 von ThermoFisher Scientific. Die Anforderung war die On-Line-Analyse der Produktgase CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> mit möglichst geringer Zykluszeit. Um dies umzusetzen, war der Einbau von zwei getrennten Analysekanälen mit unterschiedlichen Detektoren notwendig.

Abbildung 4.5 zeigt schematisch die Konfiguration des Gaschromatographen [75]. Dargestellt ist der »OFF«-Schaltzustand der 10-Port-Ventile. In diesem durchströmt das zu analysierende



**Abbildung 4.5:** (Nach [75]) Schematische Darstellung des Probenaufgabesystems bestehend aus zwei 10-Port-Ventilen, den Probenschleifen mit einem Volumen von je 250 µl, den Vortrennsäulen, welche sich in einem separaten Ofen befinden und den Haupttrennsäulen, die im eigentlichen Gaschromatographen verbaut sind. Im links dargestellten System werden CO, CO<sub>2</sub> sowie die Kohlenwasserstoffe analysiert, im rechts dargestellten System der in der Probe enthaltene Wasserstoff (H<sub>2</sub>).

Gas beide Probenschleifen und verlässt das System durch den Probenauslass wieder. Gleichzeitig durchströmt reiner Stickstoff sowohl die Vortrennungen 1 und 2 als auch die Haupttrennsäulen 1 und 2. Die Wege des Gases können anhand der nicht gestrichelten Verbindungslinien in der kreisförmigen Umrandung der Ventildarstellung nachvollzogen werden. Im »ON«-Schaltzustand der Ventile fließen die Gase entlang der gestrichelten Linien durch die Ventile und spülen so im Moment des Umschaltens die in den Probenschleifen befindlichen Gasmengen zunächst auf die jeweilige Vortrennsäule, im Anschluss auf die jeweilige Haupttrennsäule und zuletzt in den jeweiligen Detektor.

Der erste Kanal wurde mit mikrogepackten Säulen (HayeSep S) ausgestattet. Diese ermöglichen die rasche Auftrennung von C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Komponenten, welche anschließend in einem FID analysiert werden. Da in diesem Detektor die ankommenden Gase in einer kleinen H<sub>2</sub>-Flamme thermisch ionisiert werden, kann das CO, in welchem der Kohlenstoff bereits oxidiert vorliegt, nicht detektiert werden. Daher wurde dem Detektor ein Methanisierer vorgeschaltet, in welchem sich ein auf 300 °C geheizter Katalysator auf Nickelbasis befindet, der das hindurchströmende CO zu CH<sub>4</sub> umsetzt. Dieses kann anschließend im Detektor analysiert werden. Das in der Probe enthaltene CO<sub>2</sub> wird ebenfalls im Methanisierer umgesetzt und im Detektor analysiert. Die in der Software hinterlegte logarithmische Kennlinie ist jedoch für die Analyse solcher hoher Konzentrationen (> 90 %) nicht geeignet.

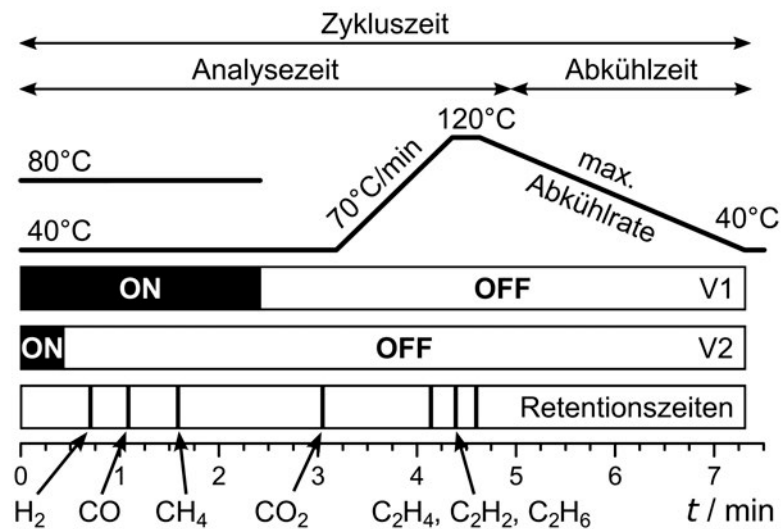
Kanal 2, welcher  $H_2$  detektieren soll, wurde mit einer 5 Å-Molsieb-Säule (Abbildung 4.5 »Haupttrennsäule 2«) ausgestattet. Diese ist sehr feuchteempfindlich, weshalb eine Vortrennung in einem extra angebauten Ofen erfolgt, welche nur  $H_2$  durchlässt und das Wasser abtrennt. Dieser Kanal endet in einem WLD. Dabei handelt es sich um ein sehr dünnes Drähtchen, vergleichbar mit einer Glühwendel in einer Glühlampe, welches durch die vorbeiströmenden Gase unterschiedlich stark abgekühlt wird. Die Differenz der aufgenommenen Leistung zu der eines Vergleichsdrähtchens, welches von einem konstanten  $N_2$ -Strom umströmt wird, wird als elektrisches Messsignal ausgewertet. Die Größe des Differenzsignals dient dabei der Quantifizierung. Auf Grund der Retentionszeiten kann nach Kalibrierung auf die Art des analysierten Gases rückgeschlossen werden. Die Voraussetzung ist, dass sich die thermischen Eigenschaften von Probe und Vergleichsgas, hier  $N_2$ , unterscheiden. Als grobe Richtgröße dient das Molekulargewicht.

Die oben erwähnte Vortrennung besteht auf beiden Kanälen aus mikrogepackten Säulen des Typs HayeSep Q, welche in einem weiteren Ofen auf 80 °C temperiert werden. Während sie auf Kanal 2 die wichtige Funktion der Feuchtigkeitsabtrennung erfüllt, dient sie auf Kanal 1 tatsächlich der Vortrennung der Gasproben und ermöglicht in Kombination mit der Haupttrennsäule des gleichen Kanals eine ordentliche Auftrennung der  $C_2$ -Komponenten.

Um die verlässliche Quantifizierung der gasförmigen Elektrolyseprodukte zu gewährleisten, wurde der Gaschromatograph regelmäßig kalibriert. Dazu wurden zwei Kalibriergasmischungen der Klasse 1 verwendet. Das bedeutet, die relative Messunsicherheit bezogen auf den gegebenen Sollwert beläuft sich auf jeweils  $\pm 2\%$ , bei einer Herstelltoleranz von  $\pm 5\%$  von 100 ppm bis 999 ppm der jeweiligen Gaskomponente und  $\pm 2\%$  von 0,1 % bis 4,9 % der jeweiligen Gaskomponente. Kalibriergas 1 bestand aus 52,7 ppm CO, 50,6 ppm  $CH_4$ , 48,2 ppm  $C_2H_4$ , 51,4 ppm  $C_2H_6$ , 47,6 ppm  $C_2H_2$  und 50,4 ppm  $H_2$  in  $CO_2$  und Kalibriergas 2 aus 490 ppm CO, 994 ppm  $CH_4$ , 1032 ppm  $C_2H_4$ , 528 ppm  $C_2H_6$ , 585 ppm  $C_2H_2$  und 1,2 %  $H_2$  in  $CO_2$ .

In Abbildung 4.6 ist der Ablauf eines Analysezyklus dargestellt. Dieser setzt sich zusammen aus der eigentlichen Analysezeit, gefolgt von der Abkühlzeit, in welcher der Ofen wieder auf die Starttemperatur für den nächsten Zyklus abgekühlt wird. V1 und V2 bezeichnet die beiden 10-Port-Ventile und »ON« und »OFF« deren Schaltzustände. Im OFF-Zustand werden die Probenschleifen mit der Probe durchspült. Bei  $t = 0$  min wird der Inhalt beider Schleifen in die Vortrennung geleitet. Diese hat die konstante Temperatur von 80 °C und spült die vorgetrennten Produkte direkt in die jeweilige Haupttrennsäule weiter. Schaltet ein Ventil wieder in den OFF-Zustand, wird die Vortrennsäule direkt rückgespült. Das bedeutet, dass die Fließrichtung des Gases umgedreht wird, um unerwünschte Komponenten aus der Säule in die Abluft zu spülen. Auf dem  $H_2$ -Kanal geschieht das bereits nach kurzer Zeit, da  $H_2$  die Vortrennung rasch verlässt und durch die zeitige Rückspülung der Eintrag von Feuchtigkeit in die Haupttrennung vermieden wird. Die Kohlenwasserstoffe weisen im Vergleich dazu größere Retentionszeiten auf und werden bis  $t \approx 2,5$  min aus der Vortrennung gespült, bevor auch dieses Ventil zurückgeschaltet

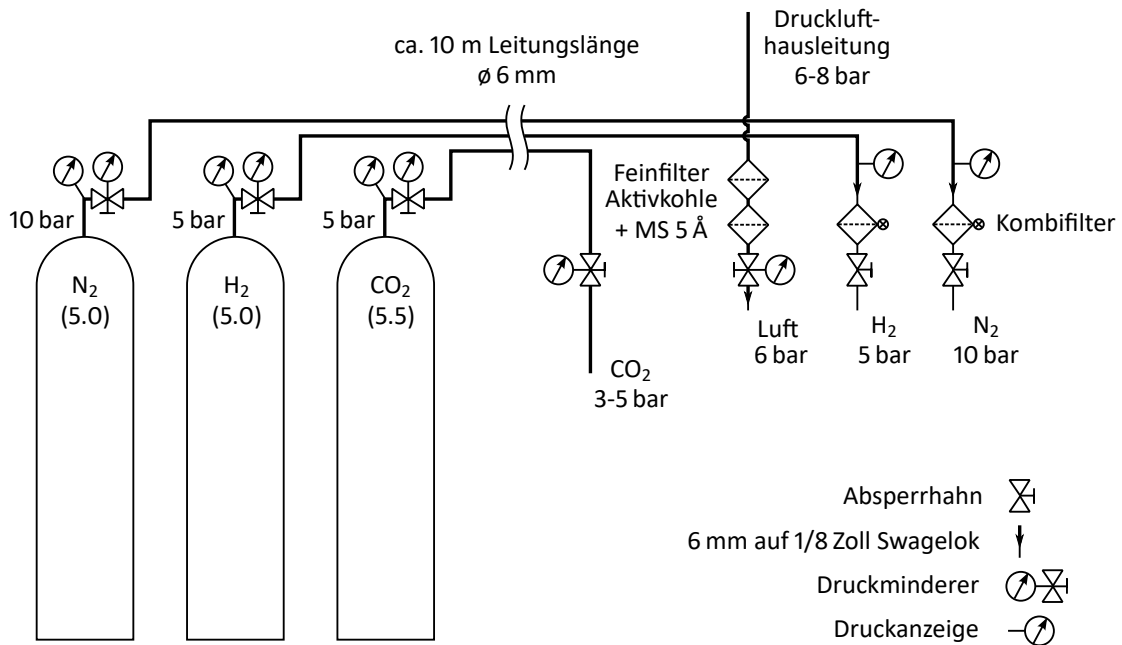
wird. Die Desorption der Kohlenwasserstoffe wird durch die anschließende Temperaturrampe beschleunigt, wodurch die eigentliche Auftrennung nach 4,7 min beendet ist. Weitere 2,6 min sind zum Abkühlen des Systems auf den Ausgangszustand erforderlich. Insgesamt ergibt sich eine Zykluszeit von 7,3 min. Die Retentionszeiten der einzelnen Komponenten sind direkt über der Zeitachse dargestellt.



**Abbildung 4.6:** Übersicht über die Schaltzeiten im Verlauf einer Analyse von 7,3 min Dauer. V1 ist das Einlassventil zu Kanal 1, Ventil V2 das zu Kanal 2. Während der ersten 2,5 min ist zusätzlich die Temperatur im Ofen mit den Vortrennsäulen (80 °C) dargestellt, anschließend nur noch der Temperaturverlauf des Ofens mit den Haupttrennsäulen. Dieser startet und endet auf 40 °C.

Die Versorgung des Gaschromatographen mit den notwendigen Betriebsgasen erfolgt über ein dafür installiertes Leitungssystem. Abbildung 4.7 zeigt dieses schematisch. Die pneumatischen Ventile werden über die Druckluftausleitung versorgt. Um den Eintrag von Verschmutzungen wie z. B. Ölrückständen zu vermeiden, wird die Druckluft durch einen Filter geleitet. Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid werden in Druckzylindern zur Verfügung gestellt. So wird sichergestellt, dass die Betriebsgase möglichst keinen Qualitätsschwankungen unterliegen. Der Stickstoff liegt in einer Reinheit von 5.0 (entspricht 99,999 %) vor und dient der permanenten Spülung der Trennsäulen sowie als sog. Make-up-Gas für den Betrieb der Flamme im FID. Zum Betrieb dieser Flamme wird der Wasserstoff (Reinheit 5.0), gemischt mit doppelt gefilterter Pressluft aus der Hausleitung, verwendet. Des Weiteren dient Wasserstoff als Vergleichsgas im Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Das CO<sub>2</sub> dient als Eduktgas für die Elektrolyse und liegt in der Reinheit 5.5 (entspricht 99,9995 %) vor. Alle Betriebsgase des GCs werden vor der Zuführung zu ihrem jeweiligen Zweck durch Feuchtigkeits- oder O<sub>2</sub>-Filter bzw. entsprechende Kombifilter geleitet.

Der Betrieb des Gaschromatographen sowie die Organisation und Auswertung der Messdaten erfolgt mit der Software Chromeleon 7 von ThermoFisher Scientific. Die Software sieht eine



**Abbildung 4.7:** (Nach [75]) Schematische Darstellung der Betriebsgasversorgung des Gaschromatographen sowie der Versorgung mit CO<sub>2</sub> für die Elektrolysezelle. Bis auf die benötigte Druckluft werden alle Gase aus Gasflaschen zur Verfügung gestellt. Alle Betriebsgase werden vor dem Gaschromatographen durch entsprechende Filtersysteme gereinigt.

umfangreiche Erkennungsfunktion für gemessene Peaks vor, wobei jeder Peak eine detektierte Gaskomponente repräsentiert. Jedoch mussten auf Grund der kurzen Analysezeiten Kompromisse eingegangen werden, die sich teilweise auf die Qualität der Basislinie bzw. die Trennbarkeit von Peaks auswirken, da einige, abhängig von den Konzentrationen, auf dem Tailing<sup>1</sup> anderer Peaks auftreten. Das machte es erforderlich, alle gemessenen Chromatogramme von Hand zu kontrollieren und falsch erkannte Peaks zu korrigieren. Dies erhöhte den Arbeitsaufwand für eine Messung erheblich, garantierte jedoch eine gleichbleibend hohe Qualität der Auswertungen.

### 4.3 Potentiostatprogrammierung

Für die Durchführung der verschiedenen Elektrolysen wurden unterschiedliche Programmabläufe benötigt. Diese wurden mit der Software NOVA™, Version 1.11 von Autolab programmiert. Der grundlegende Aufbau der wichtigsten Abläufe wird nachfolgend beschrieben.

<sup>1</sup>Tailing bezeichnet die asymmetrische Form eines Chromatographie-Peaks durch den verzögerten Austrag einer Komponente.

### 4.3.1 Übersichtsmessungen

Bei einer sogenannten Übersichtsmessung wurde nacheinander eine vorab definierte Reihe von Betriebspunkten für eine festgelegte Dauer eingestellt. Es ist dabei unerheblich, ob galvanostatische (Vorgabe eines Stroms) oder potentiostatische (Vorgabe einer Spannung) Elektrolysen durchgeführt wurden. Beide Betriebsmodi konnten auch aufeinanderfolgend innerhalb eines Programmes verwendet werden. Die meisten Untersuchungen in der Literatur gehen so vor, dass für einen gewissen Zeitraum elektrolysiert wird, die gasförmigen Produkte in dieser Zeit gesammelt und anschließend analysiert werden sowie die Flüssigphase gegebenenfalls nach der gesamten Messung beprobt und ebenfalls auf Produkte untersucht wird [77, 79, 80]. Dieses Vorgehen ist zeitaufwändig und schlecht automatisierbar. Der Vorteil ist jedoch, dass der gesamte Aufbau für jeden Betriebspunkt mit frischer Elektrolytlösung neu aufgesetzt wird, sodass immer vergleichbare Startbedingungen vorliegen. Allerdings treten dadurch auch neue Unsicherheiten auf, wie die Verwendung verschiedener Elektroden, die sich u. U. nicht gleich verhalten. Bei den Übersichtsmessungen konnten mehrere Betriebspunkte mit derselben Elektrode untersucht werden. Jedoch war hier der Elektrolyt möglichen zeitabhängigen Prozessen wie der Anreicherung mit flüssigen oder löslichen Produkten unterworfen und damit möglicherweise einer Verschiebung des pH-Wertes. Daher wurde die Aussagekraft von Übersichtsmessungen in einer separaten Versuchsreihe validiert (s. Abschnitt 5.3).

Bei der Wahl der Betriebspunkte wurde zunächst auf die Literatur bzw. frühere Arbeiten [75] zurückgegriffen, da es wichtig ist, das für den jeweiligen Katalysator relevante elektrochemische Fenster zu untersuchen. Für die hier verwendeten Kupfer-basierten Katalysatoren hatte es sich bewährt, bei  $-1,45\text{ V vs. Ag/AgCl}$  zu beginnen und in  $25\text{ mV}$ -Schritten Potentiale bis meist  $-1,80\text{ V vs. Ag/AgCl}$  zu untersuchen. Bei positiveren Spannungen als  $-1,45\text{ V}$  reichte das Potential nicht für die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus. Bei negativeren Spannungen jenseits von  $-1,80\text{ V vs. Ag/AgCl}$  wurde nur noch Wasserstoff gebildet. Der Übersichtsmessung wurde dabei stets ein zusätzlicher Elektrolyseschritt auf dem geringsten Potential vorgeschaltet. Es hatte sich gezeigt, dass dies die Reproduzierbarkeit der darauffolgenden Elektrolyseschritte wesentlich erhöhte. Bei diesem ersten Elektrolyseschritt wurde häufig eine erhöhte Ausbeute an Wasserstoff festgestellt (vgl. auch Kapitel 5.3). In der Auswertung wird auf die Darstellung der Ergebnisse dieser Vorelektrolysen verzichtet.

Die Elektrolysedauer bei jedem untersuchten Potential lag bei  $30\text{ min}$ , jeweils unterbrochen von einer Pause bei OCP (engl. Open Circuit Potential), welche notwendig war, um die produzierten Gase auszuspülen bevor die nächste Potentialstufe angelegt wurde. Bei hohen Umsatzzraten war es teilweise erforderlich, die Spülpause auf  $45\text{ min}$  zu erhöhen.

Die Übersichtsmessungen wurden verwendet, um einen Überblick über die Eigenschaften eines Katalysatormaterials bei verschiedenen Potentialen zu erhalten. Dadurch war es möglich, sinnvolle Betriebspunkte für kontinuierliche Elektrolysen (s. nächster Abschnitt) auszuwählen.

### 4.3.2 Kontinuierliche Elektrolysen

Kontinuierliche Elektrolysen grenzen sich dadurch von Übersichtsmessungen ab, dass keine Unterbrechung durch Spülpausen stattfindet. Sie wurden eingesetzt, wenn die Langzeitstabilität eines Katalysatormaterials bei einem Betriebspunkt, oder die Fähigkeit einer bestimmten Prozessmethode, die Langzeitstabilität zu erhöhen, untersucht werden sollte.

Für die Realisierung eines konstanten Betriebspunktes wurde dieser entweder für die entsprechende Dauer gehalten oder in mehrere unmittelbar aneinander anschließende Abschnitte unterteilt, falls bei einer langen Elektrolysezeit durch die hohe Anzahl von Messpunkten ein Speicherüberlauf drohte. Auch in diesem Fall konnte als Betriebspunkt sowohl eine Spannung oder ein Strom vorgegeben werden.

Die Implementierung gepulster Sequenzen war je nach Dauer der einzelnen Sequenzabschnitte unterschiedlich. Bei Pulsdauern von  $\geq 5$  s konnte eine Schleife programmiert werden, in welcher ein gesamter Zyklus enthalten war, die dann für die benötigte Anzahl an Wiederholungen aufgerufen wurde. Bei kürzeren Zeiten sieht die NOVA™-Software ein Modul vor, welches die Schaltvorgänge mit einem internen Prozessor im Potentiostaten steuert und auch die Speicherung der Daten in einem internen Speicher vorsieht, um eine ausreichende Geschwindigkeit der Schaltvorgänge zu gewährleisten. An dieser Stelle muss darauf geachtet werden, dass eine maximale Anzahl Messpunkte wegen eines möglichen Speicherüberlaufs nicht überschritten werden darf. Generell konnten damit rechteckförmige Pulse realisiert werden. Sollen Pulssequenzen mit schrägen Flanken oder sinusförmige Anregungen des Systems durchgeführt werden, könnte dies durch die Überlagerung einer Gleichspannung mit einem externen Frequenzgeneratorsignal erreicht werden.

## 4.4 Durchführung der Elektrolysen

Nachfolgend wird erläutert, wie einige Komponenten vor den Elektrolysen vorbereitet wurden. Das umfasst die Präparation der Membran, der Zelle und der Arbeitselektrode.

### Reinigung der Membran

Die verwendete Membran war eine Nafion™-N117-Membran. Diese ist durchlässig für H<sup>+</sup>-Ionen, bedarf jedoch einer speziellen Vorbereitung, um genutzt werden zu können. Solche Membranen werden häufig in Brennstoffzellen eingesetzt. Es wurde eine angepasste Methode für die Membranreinigung zum späteren Einsatz in der CO<sub>2</sub>-Elektrolyse verwendet, da sich die bisherigen Untersuchungen zur Membran-Vorbehandlung auf die Verwendung in Brennstoffzellen fokussieren (s. z. B. [78, 81, 82]).

Bei der Reinigung wird das Material zunächst gebleicht, indem es 2 h lang bei 90 °C in eine 3 %-ige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung getaucht wird. Anschließend erfolgt ein Spülschritt mit Millipore®-Wasser mit einem 2-stündigen Bad in Millipore®-Wasser bei 80 °C, gefolgt von der Protonierung der Membran in 0,5 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 80 °C (Dauer: 1 h). Nach einem weiteren Spülschritt mit Millipore®-Wasser wird die Membran 1 h lang in 0,1 mol/l  $\text{KHCO}_3$ -Lösung bei 80 °C gelagert und kann anschließend dauerhaft in 0,1 mol/l  $\text{KHCO}_3$ -Lösung gelagert werden. Es ist zu beachten, dass die Membran nicht vor dieser Prozedur in die benötigte Form gestanzt werden darf, sondern erst im präparierten Zustand. Bei der Protonierung findet eine erhebliche anisotrope Quellung statt. Bei Kontakt mit der  $\text{KHCO}_3$ -Lösung findet auf der Oberfläche der Membran ein teilweiser Austausch der oberflächlich eingelagerten Protonen mit Ionen aus der Elektrolytlösung statt. Dies macht sich zum einen durch die Bildung zahlreicher Gasbläschen bemerkbar (vermutlich durch Ansäuerung gebildetes  $\text{CO}_2$ ) und zum anderen in der Ausdehnung der Oberfläche, welche beispielsweise bei nur einseitigem Kontakt zum Elektrolyten zu einem Zusammenrollen der Membran führt. Dies ist ein Zeichen für eine Volumenvergrößerung an der Oberfläche durch den Einbau größerer Ionen, wie  $\text{K}^+$ -Ionen.

Nach diesem Prozess wurde die Elektrode im noch feuchten Zustand zugeschnitten bzw. in der gewünschten Form ( $\varnothing$  31 mm) ausgestanzt. Diese wurde anschließend auf den Dichtring gelegt und im noch nassen Zustand zwischen den Halbzellen eingebaut. Da die Austrocknung der Membran auch zu einer anisotropen Schwindung führt, war an dieser Stelle die Zelle umgehend mit  $\text{KHCO}_3$ -Lösung zu befüllen, um die Membrandichtigkeit zu gewährleisten.

Die Membranvorbereitung ist nicht vor jeder Elektrolyse durchzuführen. Wird sie feucht gehalten und kommt nur mit  $\text{KHCO}_3$ -Lösung in Kontakt, kann sie mehrfach verwendet werden. Getestet werden konnte die Langzeitstabilität nicht, da Kontaminationen sowie Schädigungen der Membran, z. B. durch zu hohen Innendruck in der Zelle, regelmäßig auftraten und die Membran entsprechend häufig erneuert wurde.

### Vorbereitung der Zelle

Die beiden Halbzellen werden, ebenso wie die Luggin-Kapillare, gründlich gereinigt und am Ende der Reinigung mit Millipore®-Wasser abgespült. Die vorbereitete und noch feuchte Membran wird auf den Dichtring aufgelegt, der später zwischen den Flanschverbindungen beider Halbzellen sitzt. Die Flanschverbindung wird anschließend mit einer Klemmvorrichtung fixiert. Dabei ist auf eine zügige Arbeitsweise zu achten, da sich die Membran bereits nach wenigen Minuten an Luft zu verformen beginnt. Die seitliche Öffnung des Kathodenraumes wird zunächst mit der mit frischem Katholyt befüllten Luggin-Kapillare verschlossen. Anschließend werden 125 ml des Katholyts (0,1 mol/l  $\text{KHCO}_3$ ) in den Kathodenraum eingefüllt. Der Anodenraum wird mit 125 ml Anolyt (1 mol/l  $\text{KHCO}_3$ ) befüllt.



Anschließend wird die Zelle zur Temperierung an den Kryostaten angeschlossen, wobei der externe Temperaturfühler in den Anolyten eingebracht wird. Dies ermöglicht eine möglichst genaue Temperierung der Elektrolysezelle. Eine Regelung der Temperatur auf die interne Temperaturmessstelle des Kryostaten ist durch den Wärmeübergang an den Zuleitungen zur Zelle nicht so genau wie eine Regelung mithilfe eines externen Temperaturmessfühlers. Es wird eine Temperatur von üblicherweise 20 °C eingestellt. Mindestens 15 min vor dem Versuch wird damit begonnen, gasförmiges CO<sub>2</sub> in den Katholyten einzuleiten, um diesen mit CO<sub>2</sub> zu sättigen. Das ist wichtig, um stets gleiche Startbedingungen herzustellen. Anschließend werden die Elektroden in der Zelle positioniert. Dabei wird die Arbeitselektrode parallel zur Nafion™-Membran ausgerichtet und der Abstand zur Luggin-Kapillare so eingestellt, dass er etwa dem doppelten Durchmesser der Kapillarenöffnung ( $\varnothing$  1 mm) entspricht [83]. Die Gegenelektrode, ein gewickelter Platindraht, wird mit Millipore®-Wasser abgespült und so in den Anodenraum eingebaut, dass sie später der Arbeitselektrode gegenübersteht. Die Arbeitselektrode hingegen muss aufwändiger vorbereitet werden (s. nächster Abschnitt).

### Reinigung und Vorbereitung der Arbeitselektrode

Da die aus Metallblechen gewonnenen Elektroden mit starken oberflächlichen Verschmutzungen aus dem formgebenden Draht-Erosions-Prozess kommen, ist es notwendig, diese vor einer Elektrolyse gründlich zu reinigen.

Die Elektroden werden zunächst mit Hilfe eines in Ethanol getränkten Tuchs abgerieben, um sie zu entfetten. Anschließend werden sowohl die Vorder- als auch die Rückseite auf einem 2400er SiC-Nassschleifpapier der Firma Struers manuell in kreisenden Bewegungen abgeschliffen bis deutlich sichtbar Material von der Elektrodenoberfläche entfernt wurde. Die Kanten der Bleche werden ebenfalls geschliffen und durch schräges Anschleifen gebrochen.

Schleifmittelreste werden durch die erneute Reinigung mit Ethanol entfernt und anschließend Vorder- und Rückseite der Elektrode auf einem 4000er SiC-Nass-Schleifpapier (Struers) poliert. Nach erneuter Reinigung mit Ethanol und Millipore®-Wasser werden letzte lose Partikel (u. a. Schleifmittelreste) im Ultraschallbad (Millipore®-Wasser) entfernt.

Die Bleche werden im Anschluss daran bei 80 °C in frischer 0,3 mol/l (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Lösung<sup>1</sup> für 2 min geätzt. Dadurch wird die Oberfläche unabhängig von der Kristallorientierung der einzelnen Körner des polykristallinen Materials durch Auflösen abgetragen. Nach erneuter gründlicher Spülung in Millipore®-Wasser wird die Elektrode im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet und an dem Elektrodenhalter (eine kleine Krokodilklemme, die an einem Kupferdraht angelötet ist) befestigt. Dann wird alles außer der Elektrodenfläche sorgfältig und dicht mit PTFE-Band umwickelt, um die Beteiligung des metallischen Elektrodenhalters an der Elektrolyse auszuschließen.

<sup>1</sup>Bei Ammoniumperoxodisulfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) handelt es sich um ein Salz der Peroxidschwefelsäure. Diese ist ein starkes Oxidationsmittel und wird beispielsweise beim Ätzen von gedruckten Leiterplatten verwendet.

Silberelektroden werden analog zu den Kupferelektroden zunächst geschliffen und anschließend poliert, jedoch werden sie im Gegensatz zu den Kupferelektroden anschließend bei Raumtemperatur für 10 s in 0,3 mol/l  $\text{HNO}_3$ -Lösung getaucht.

## 4.5 Datenauswertung

### 4.5.1 Berechnung der Faraday-Effizienz

Bei der Faraday-Effizienz  $FE$  handelt es sich um eine Art produktbezogene Ladungseffizienz, bei welcher die zur Bildung eines bestimmten Produktes aufgewendete Ladung  $Q_{\text{Output}}$  mit der insgesamt investierten Ladung  $Q_{\text{Input}}$  ins Verhältnis gesetzt wird (s. Gleichung 2.1, Abschnitt 2.1.2). Für die Berechnung der Ladungsäquivalente der jeweiligen Produkte ist die Kenntnis der Netto-Reaktionsgleichungen und damit der Anzahl Elektronen  $z$ , welche zur Bildung eines Produktmoleküls verwendet werden, notwendig (s. Tabelle 4.1)

**Tabelle 4.1:** Anzahl der pro Bildung eines Produktmoleküls benötigten Elektronen  $z$ .

Produkt	CO	$\text{HCOO}^-$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{H}_2$
$z$	2	2	8	12	16	2

Je nach Elektrolysemethode (gepulst bzw. kontinuierlich) ist die Berechnungsmethode für die Faraday-Effizienz anders. Da nur gasförmige Produkte analysiert werden, wird das ideale Gasgesetz (Gl. (4.1)) zugrunde gelegt.

$$p \cdot V = n \cdot R_{\text{Gas}} \cdot T \quad (4.1)$$

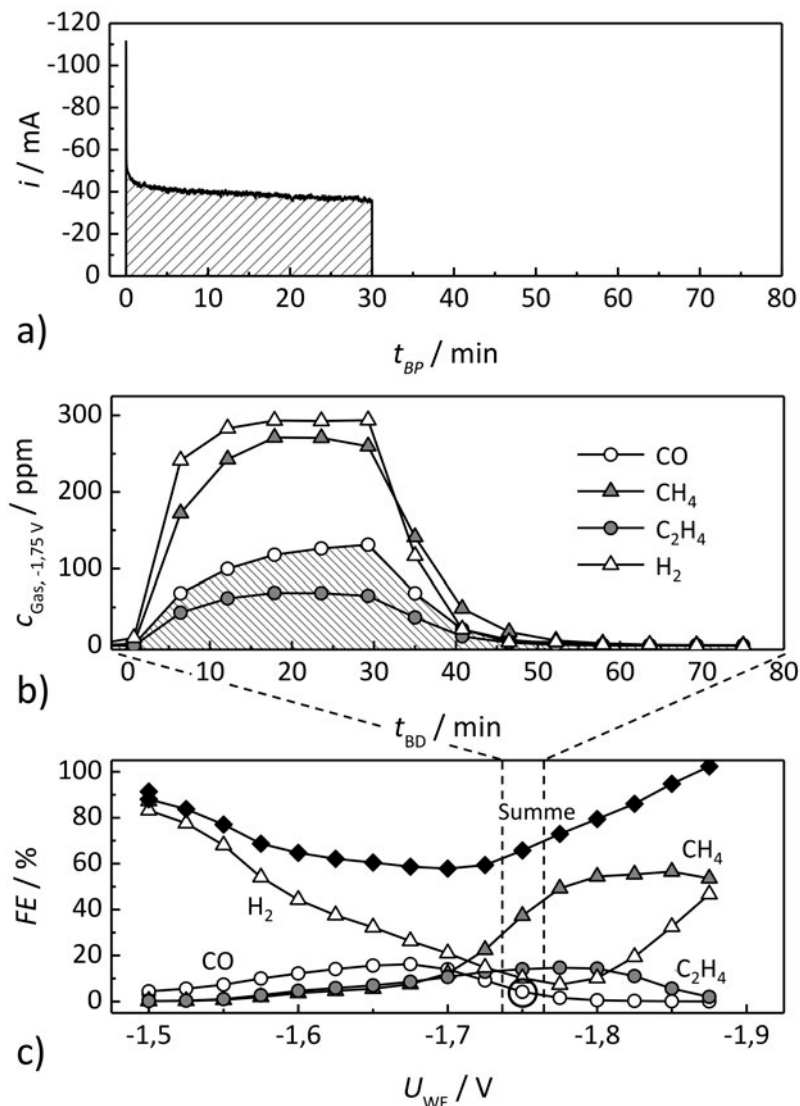
mit:

- $p$  = Druck in Pa
- $V$  = betrachtetes Volumen in  $\text{m}^3$
- $n$  = Stoffmenge in mol
- $R_{\text{Gas}}$  = univ. Gaskonstante  $R_{\text{Gas}} = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
- $T$  = absolute Temperatur in K

Die Auswertemethoden für die Übersichts- bzw. Pulsmessungen unterscheiden sich und werden daher im Folgenden separat erläutert.

## Übersichtsmessung

Wie oben beschrieben, werden bei diesem Messtyp von Messungen aufeinanderfolgend Spannungstufen angelegt. Zwischen den Spannungstufen werden die produzierten Gase aus der Glazelle ausgespült. Das Ziel ist es, für jeden Spannungswert die Faraday-Effizienz der einzelnen Produkte zu berechnen. Abb. 4.8 a) zeigt den Stromfluss während einer Elektrolysestufe (hier:  $-1,75\text{ V}$ ) und Abbildung 4.8 b) die Konzentrationsverläufe der analysierten Gase bei dieser Elektrolysestufe.



**Abbildung 4.8:** Beispielhafte Auswertung einer Elektrolysestufe bei  $-1,75\text{ V}$  (in a) und b)) einer gesamten Übersichtsmessung im Bereich  $-1,5\text{ V}$  bis  $-1,875\text{ V}$  (c)). a) Stromverlauf bei 30 min Elektrolyse auf dem gewählten Betriebspunkt (BP). b) Konzentrationsverlauf der analysierten Gase während dieser Elektrolysedauer, gefolgt von der Abspülzeit der Zelle. c) Berechnete Faraday-Effizienzen sowohl der analysierten Produkte als auch deren Summe über dem Potential der jeweiligen Betriebspunkte. Der mit Hilfe der schraffierten Flächen in a) und b) berechnete Punkt ist in c) markiert (○).

Für die Berechnung der Faraday-Effizienz, mit der ein Produkt gebildet wurde, muss zunächst die insgesamt aufgewendete Ladung  $Q_{BP}$  für jeden Betriebspunkt  $BP$  berechnet werden. Bei stromgesteuerten Elektrolysen mit verschiedenen konstanten Strömen  $i_{BP}$  als Betriebspunkte vereinfacht sich dies zu Gleichung (4.2). Spannungsgesteuerte Elektrolysen erfordern für die Ladungsberechnung die Integration über den geflossenen Strom nach Gleichung (4.3). Diesem Fall entspricht das Beispiel in Abbildung 4.8 a).

Ebenso wird mit den Konzentrationsverläufen aller quantifizierten Gase verfahren. Jedoch muss hier über die jeweils gesamte Betriebspunkt-dauer  $t_{BD}$ , d. h. die eigentliche Elektrolysedauer pro Betriebspunkt ( $t_{BP}$ ) plus der erforderlichen Ausspülzeit  $t_{Spül}$  für die generierten Produkte integriert werden (s. Gleichungen (4.4) und (4.5) sowie Abbildung 4.8). Nur so kann sichergestellt werden, dass für jedes Produkt ein für den Elektrolysezeitraum repräsentativer Wert  $\bar{c}_{Produkt}$  ermittelt wird.

$$Q_{BP,galv.} = i_{BP} \cdot t \quad (4.2)$$

$$Q_{BP,pot.} = \int_{t_{BP,0}}^{t_{BP,end}} i_{BP,pot.} \cdot dt \quad (4.3)$$

$$t_{BD} = t_{BP} + t_{Spül} \quad (4.4)$$

$$\bar{c}_{Produkt} \cdot t_{BD} = \int_{t_{BD,0}}^{t_{BD,end}} c_{Produkt} \cdot dt \quad (4.5)$$

Über die bekannten Randbedingungen des Elektrolyseprozesses wie Geschwindigkeit des  $CO_2$ -Gaststroms  $v_{CO_2}$ , Temperatur  $T$  und Druck  $p$  wird nach Umformung von Gleichung (4.1) mit Gleichung (4.6) die Anzahl der jeweils produzierten Produktgasmoleküle  $n_{Gas}$  abgeschätzt. Da die Reaktionsgleichungen für die Bildung der verschiedenen Gase und damit auch die Anzahl  $z$  der jeweils benötigten Elektronen bekannt sind (s. Tabelle 4.1), kann anschließend ermittelt werden, welchem Ladungsäquivalent  $Q_{Produkt}$  diese Molekülmenge  $n_{Produkt}$  entspricht (Gleichungen (4.7) und (4.8)). Nun kann mit Gleichung (2.1) die Faraday-Effizienz berechnet und über dem Potential der Betriebspunkte aufgetragen werden (s. Abbildung 4.8 c).

$$n_{Gas} = \frac{p \cdot V}{R_{Gas} \cdot T} = \frac{p \cdot v_{CO_2} \cdot t_{BD}}{R_{Gas} \cdot T} \quad (4.6)$$

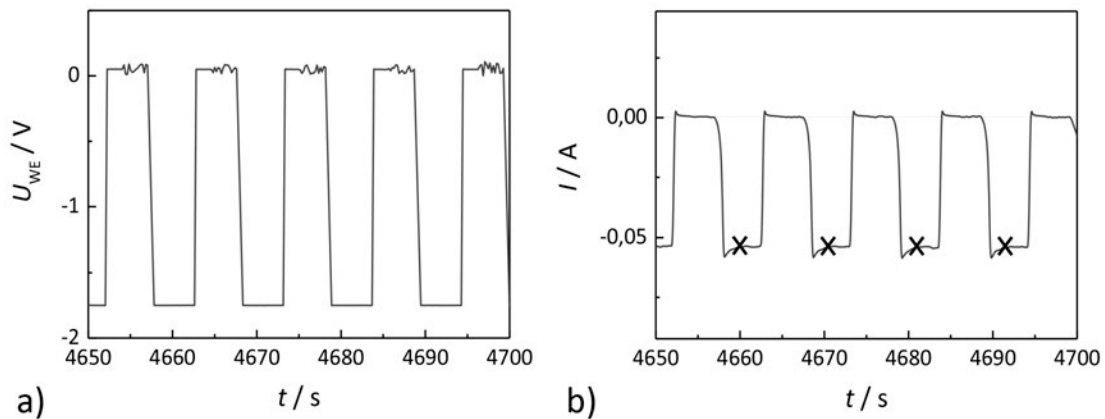
$$n_{Produkt} = n_{Gas} \cdot \bar{c}_{Produkt} \quad (4.7)$$

$$Q_{Produkt} = F \cdot n_{Produkt} \cdot z_{Produkt} \quad (4.8)$$

### Gepulste und konstant betriebene Langzeitelektrolysen

Es werden neben den Übersichtsmessungen zur Katalysatorcharakterisierung auch Elektrolysen durchgeführt, die der Beurteilung der Langzeitstabilität des Prozesses dienen. Dabei ist

grundsätzlich zwischen konstant betriebenen Elektrolysen und gepulsten Elektrolysen zu unterscheiden. Letztere dienen der Beurteilung von Betriebsweisen, bei denen nicht ein konstanter Betriebspunkt, sondern eine wiederkehrende Abfolge verschiedener Betriebspunkte eingestellt wird.



**Abbildung 4.9:** a) Beispieldarstellung des Spannungsverlaufs einer gepulsten Elektrolyse. Die Dauer des kathodischen sowie des anodischen Pulsabschnittes beträgt jeweils 5 s. b) Darstellung des sich in Folge der gepulsten Spannung einstellenden Stromverlaufs. Eingezeichnet sind die Punkte ( $\times$ ), an denen die Berechnung der Faraday-Effizienz erfolgen soll.

Da es hier nicht möglich ist, durch eine geschickte Wahl von Spülzeiten und anschließender Integration der Daten einen Mittelwert, der pro Betriebspunkt gebildeten Produkte zu errechnen, wurde eine kontinuierliche Berechnung der Faraday-Effizienz gewählt. Dafür wird das kontinuierliche Signal in kleine Abschnitte einer festgelegten Dauer zerlegt und für jede dieser Abschnitte die Berechnung der Faraday-Effizienz durchgeführt. Es werden zeitabhängige Größen eingeführt, welche diesen momentanen Zustand des Systems erfassbar machen. Der Anteil eines zum Zeitpunkt  $t$  produzierten Produktgases am Gesamtvolumen in ppm wird als  $x_{\text{Gas}}(t)$  bezeichnet. Der mittlere Strom zum Mittelpunkt dieses Zeitraums wird als  $\bar{I}_{\text{arithm.}}(t)$  bezeichnet. Abbildung 4.9 a) zeigt als Beispiel den Spannungsverlauf einer im 5 s-Takt gepulsten Elektrolyse. Nebenstehend ist der entsprechende Stromverlauf abgebildet. Wenn die Spannung auf einen Wert nahe 0 V eingestellt wird, fließt kurzzeitig ein kapazitiver Strom, der von der Umladung der elektrochemischen Doppelschicht herrührt. Anschließend fällt der Strom im vorliegenden Beispiel auf null ab, was bedeutet, dass keine faradayschen Prozesse stattfinden. Innerhalb dieser Pulsabschnitte wird das angebotene  $\text{CO}_2$  nicht reduziert. Erst beim Einstellen einer negativen Spannung finden die gewünschten Reaktionen statt und ein nennenswerter Strom kann gemessen werden. Um die Faraday-Effizienz an den in Abbildung 4.9 b) eingezeichneten Punkten zu berechnen, sollen daher nur die kathodischen Ströme berücksichtigt werden. Die Auswertung der eingezeichneten Punkte stellt eine praktikable Vereinfachung dar. Es ist zu beachten, dass die Produkte, die zu diesem Zeitpunkt produziert wurden, erst nach einer Verweilzeit von 20–30 min im GC analysiert werden (vgl. Abbildung 4.8 b)).

Wenn die Berechnung der Effizienz an allen Mittelwerten der kathodischen Sequenzen stattfinden soll, ergibt sich das Problem, dass der Gaschromatograph nur alle 7,3 min einen Messwert liefert. Da sich Veränderungen, gerade der katalytischen Aktivität des Systems, unmittelbar im Stromsignal bemerkbar machen, soll die Berechnung auch mit einer möglichst hohen Anzahl von Punkten erfolgen. Daher werden die Werte zwischen zwei Analysen des Gaschromatographen linear interpoliert und die interpolierten Werte an den berechneten Strommittelwerten ausgelesen. Auf diese Weise ergeben sich die Punkte  $c_{\text{Produkt}}(t)$ . Anschließend kann nach Gleichung (4.9) die scheinbare Faraday-Effizienz  $FE^*$  für das jeweilige Produkt berechnet werden.  $\dot{F}_m$  bezeichnet dabei den Stoffmengenstrom in mol/s, der sich aus der Flussrate des Eduktgases und der Abschätzung der Stoffmenge über die ideale Gasgleichung (s. Gl. (4.1)) ergibt, also auch die Umgebungsbedingungen der Messungen berücksichtigt.

$$FE_{\text{Produkt}}^*(t) = \frac{z \cdot F \cdot c_{\text{Produkt}}(t) \cdot \dot{F}_m}{\bar{i}_{\text{arithm.}}(t)} \cdot 100 \% \quad (4.9)$$

mit:	$z$	=	Anzahl der für die Bildung eines Produktgasmoleküls benötigten $e^-$
	$F$	=	Faraday-Konstante in C/mol
	$c_{\text{Produkt}}(t)$	=	Konzentration des produzierten Gases zum Zeitpunkt $t$ in ppm
	$\dot{F}_m$	=	Stoffmengenstrom in mol/s
	$\bar{i}_{\text{arithm.}}(t)$	=	Gemittelter kathodischer Strom je Puls zum Zeitpunkt $t$ in A
	$FE_{\text{Produkt}}^*$	=	Scheinbare Faraday-Effizienz in %

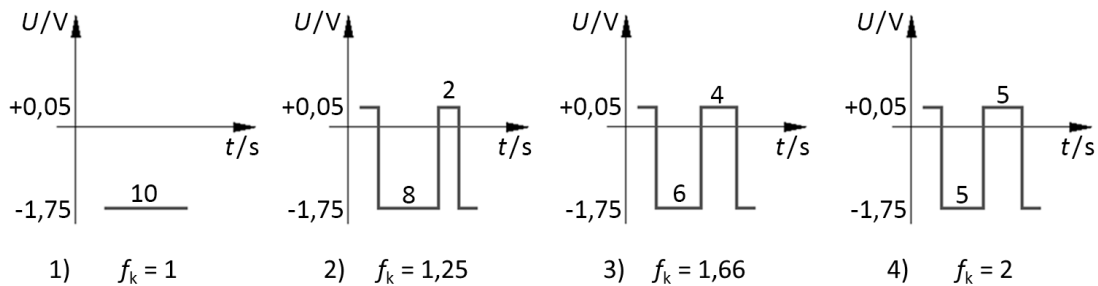
Es handelt sich hierbei nur um eine scheinbare Faraday-Effizienz  $FE^*$ , da die Unterbrechungen, in denen keine Elektrolyse stattfindet, noch nicht berücksichtigt werden. Anschaulich bedeutet das, dass ein höherer kathodischer Strom angenommen wird, als im Mittel tatsächlich während der Elektrolyse floss. In der Folge werden zu geringe Faraday-Effizienzen errechnet, da die entsprechende Gasmenge des tatsächlich geflossenen Stroms am Gaschromatographen gemessen wird. Es wird daher ein Korrekturfaktor  $f_k$  eingeführt, der den kathodischen Anteil an der Gesamtelektrolysedauer wiedergibt und sich aus dem Verhältnis der Gesamtdauer eines Pulszyklus ( $t_{\text{keine Reduktion}} + t_k$ ) zum kathodischen Anteil  $t_k$  eines solchen Pulses berechnet (Gl. (4.10)). Die tatsächliche Faraday-Effizienz  $FE$  berechnet sich nach Gleichung (4.11) durch Multiplikation mit diesem Faktor.

$$f_k = \frac{t_{\text{keine Reduktion}} + t_k}{t_k} \quad (4.10)$$

$$FE = FE^* \cdot f_k \quad (4.11)$$

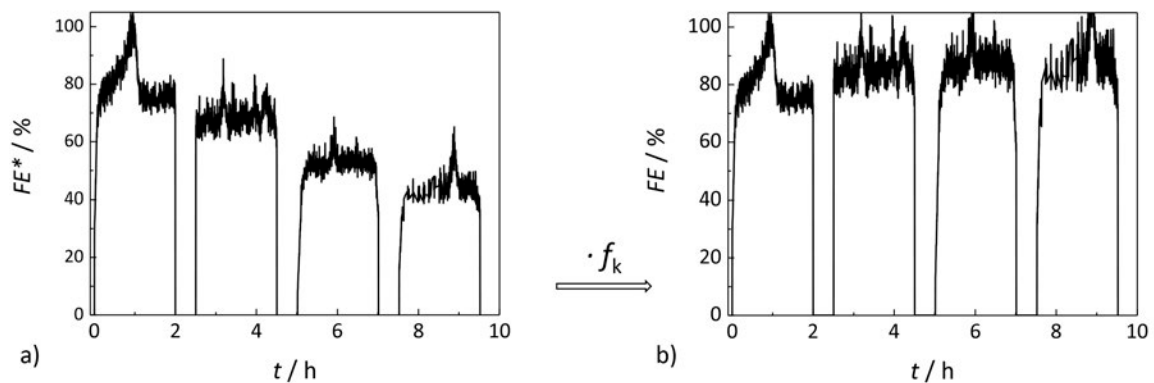
Zur Verifikation dieser Rechnung und auch zur Veranschaulichung der Richtigkeit des Korrekturfaktors wurden gepulste Elektrolysen mit verschiedenen Verhältnissen von kathodischen Pulslängen  $t_k$ , anodischen Pulsabschnitten  $t_a$  und Pausen  $t_{\text{OCP}}$ , an denen keine Spannung ange-

legt wird, durchgeführt. Abbildung 4.10 zeigt die verwendeten Spannungsprofile zusammen mit den sich daraus ergebenden Korrekturfaktoren.



**Abbildung 4.10:** 1) Vergleichselektrolyse bei konstantem Potential. 2-4) Pulssequenzen, die zur Überprüfung der Gültigkeit der sich daraus ergebenden Korrekturfaktoren durchgeführt werden.

Die Elektrolysen zur Verifikation der errechneten Korrekturfaktoren  $f_k$  wurden mit einer Silber-Elektrode durchgeführt. In Anlehnung an eine Veröffentlichung von Yano et al. [84] wird als Katholyt eine 0,5 mol/l KCl-Lösung verwendet, die mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 4,8 angesäuert wurde. Das anodische Potential wird auf +0,05 V festgelegt, das kathodische liegt bei -1,75 V. Diese Elektrolysebedingungen wurden gewählt, da Silber unter geeigneten Bedingungen aus  $\text{CO}_2$  fast ausschließlich CO produziert [17, 84] und daher problemlos eine Faraday-Effizienz von 80 % bis 90 % erreichbar sein sollte.



**Abbildung 4.11:** a) Scheinbare Faraday-Effizienzen (für CO) der gepulsten Silber-Elektrolysen bei Auswertung ohne die Korrekturfaktoren  $f_k$ , die sich durch die Spannungspulse ergeben (vgl. Abbildung 4.10) und b) Faraday-Effizienz nach Multiplikation mit dem jeweiligen Korrekturfaktor.

Abbildung 4.11 zeigt die Faraday-Effizienzen der gepulsten Elektrolysen mit einer Silberelektrode einmal bei Auswertung ohne und einmal mit den jeweiligen Korrekturfaktoren  $f_k$ . Die Vergleichselektrolyse bei konstantem Potential (vgl. Abbildung 4.10 1)) zeigt keine konstante CO-Entwicklung. Jedoch liegt die Faraday-Effizienz im Mittel >80 % (Abbildung 4.11 »1«). Wird

die Elektrolyse durch anodische Abschnitte unterbrochen, zeigt sich eine zur Dauer der Unterbrechung proportionale Verringerung der scheinbaren Faraday-Effizienz bei Auswertung ohne Korrekturfaktor. Werden die Faktoren multipliziert, werden bei allen vier Betriebsarten gleiche Werte erzielt, womit die Zulässigkeit des Korrekturfaktors nachgewiesen ist. Um nachzuweisen, dass es unerheblich ist, ob sich die Zelle während der Unterbrechung im OCP-Zustand oder in einem anodischen Zustand befindet, wurde eine weitere Messreihe mit unterschiedlichen OCP-Zeiten durchgeführt. Diese ist im Anhang in den Abbildungen E.28 und E.29 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass es keinen Einfluss auf das Elektrolyseergebnis hat, zu welchem Anteil die Unterbrechung aus einem anodischen oder OCP-Zustand besteht.

#### 4.5.2 Berechnung der Stromdichte

Die Gesamtstromdichte wird berechnet, indem der gemessene Strom auf die Oberfläche der Elektrode bezogen wird. Da verschiedene Elektrodengeometrien zum Einsatz kamen, gibt Tabelle 4.2 einen Überblick über die Oberflächen. Bei Cu-OF handelt es sich um eine bestimmte Kupfersorte, auf welche in Abschnitt 5.2.1 näher eingegangen wird.

**Tabelle 4.2:** Oberflächen der verschiedenen Elektroden.

Elektrode	$A / \text{cm}^2$
große Kupferelektrode	4,285
große Cu-OF-Elektrode	4,570
kleine Kupferelektrode	1,760
kleine Silberelektrode	1,684

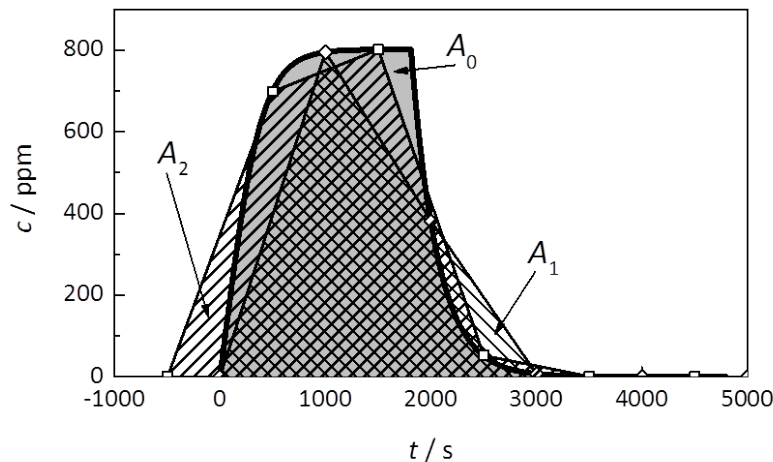
Für die Berechnung der Teilstromdichten einzelner Produkte wird die Gesamtstromdichte mit der Faraday-Effizienz multipliziert. Die Differenz zwischen Gesamtstromdichte und der Summe aller Teilstromdichten ergibt somit die Stromdichte, die auf die Bildung nicht analysierter Produkte oder andere Verlustmechanismen entfällt.

#### 4.5.3 Fehlerabschätzung zur Auswertung von Übersichtsmessungen

Bei der Durchführung von Übersichtsmessungen werden verhältnismäßig kurze Elektrolysezeiträume mit Ausspülzeit gewählt, um repräsentative Daten möglichst vieler Betriebspunkte zu erhalten. Der Gaschromatograph zieht jedoch nur alle 7,3 Minuten eine Probe aus dem kontinuierlichen Produktgasstrom. Es ist mit dem verwendeten Aufbau nicht möglich, die Startzeitpunkte der GC-Probenentnahme mit dem Beginn einer jeden Betriebspunktstufe zu synchroni-



sieren. Das bedeutet, dass die erste Beprobung des Gasstroms zu verschiedenen, nicht vorher-sagbaren Zeitpunkten vor dem Beginn der jeweiligen Elektrolyse stattfindet. Da anschließend für die Berechnung der mittleren gebildeten Produktgaskonzentration (s. Gleichung (4.5)) der GC-Datensatz bei der Integration linear interpoliert wird, ist es notwendig, die dadurch verursachte Abweichung von dem realen Konzentrationswert in Abhängigkeit des GC-Analysestartzeitpunkts zu untersuchen.



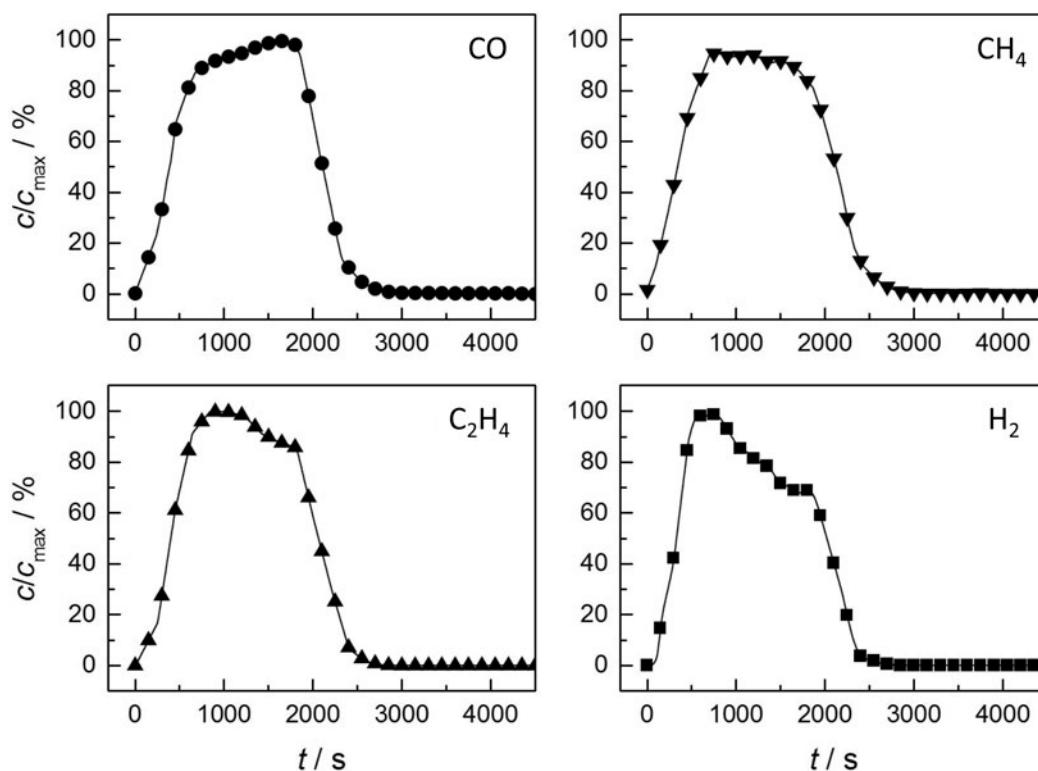
**Abbildung 4.12:** Schematische Darstellung der abweichenden Flächen ( $A_1 < A_0 < A_2$ ), welche bei der Integration von Datensätzen ermittelt werden, die mit zwei verschiedenen Raten ein kontinuierliches Signal (schwarze Linie mit eingeschlossener Fläche  $A_0$ ) abtasten. Ein negativer Zeitwert bedeutet in diesem Fall eine Probenentnahme vor Beginn der Elektrolyse bei  $t = 0$  s.

Abbildung 4.12 illustriert den Einfluss des Probenentnahmezeitpunkts auf die ermittelte Konzentration. Die durchgehende schwarze Kurve stellt einen theoretischen Konzentrationsverlauf dar, wie er bei einem diskontinuierlich betriebenen Reaktor erwartet wird. Zunächst steigt die Produktkonzentration negativ exponentiell an und erreicht einen konstanten Wert, wenn die Gasproduktion durch die Elektrolyse und der Austrag der Produkte im Gleichgewicht stehen. Hört die Bildung des Produktes auf, fällt die Konzentration exponentiell ab, bis der Reaktor ausgespült ist. Wird nun dieser Produktstrom beginnend bei  $t = 0$  s nur alle 1000 s analysiert, ergibt sich bei Integration über die Messpunkte die schraffierte Fläche  $A_1$ . Wenn allerdings die Analyse zu einem nicht steuerbaren, also unbekanntem Zeitpunkt (z. B.  $t = -500$  s) startet, ergibt sich dementsprechend eine verschobene Abtastung des Signals und damit eine abweichende Fläche  $A_2$ . In diesem Beispiel gilt im Vergleich zur tatsächlichen Fläche  $A_0$ :

$$A_1 < A_0 < A_2 \quad (4.12)$$

Das zugrundeliegende Signal (s. Abbildung 4.12) wurde zwar an einen tatsächlich gemessenen Konzentrationsverlauf von  $C_2H_4$  während einer Elektrolyse angepasst, jedoch muss berücksichtigt werden, dass die Konzentrationsverläufe sehr unterschiedlich aussehen können und eine

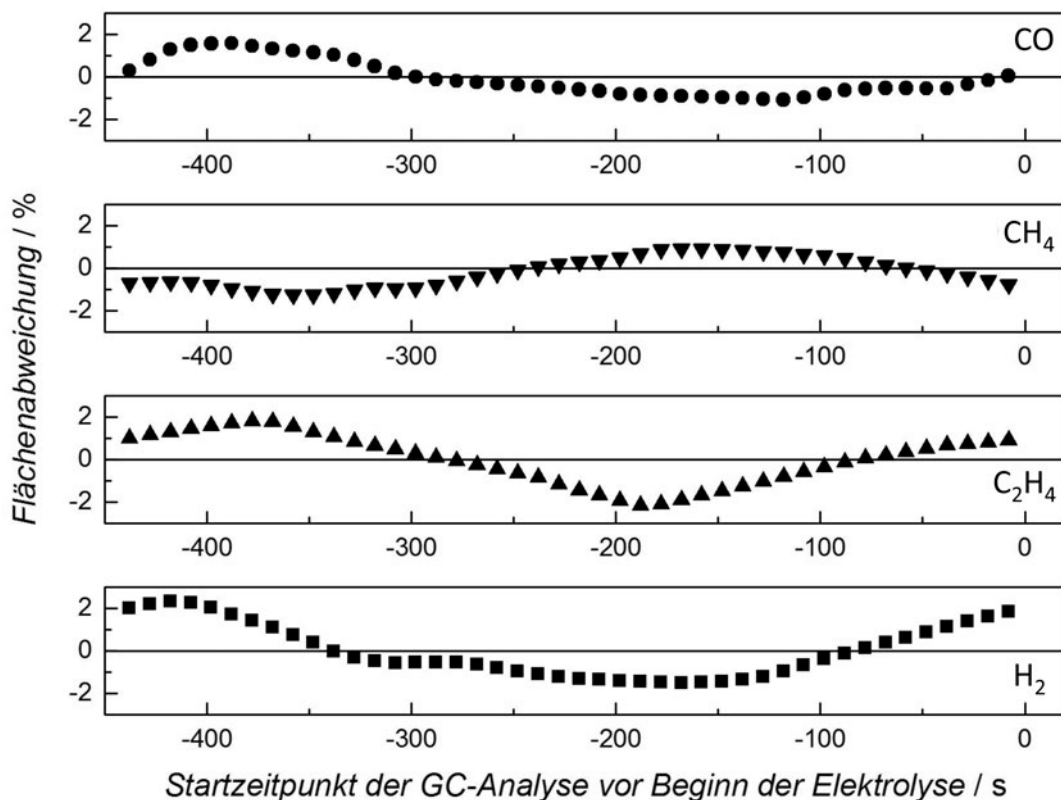
zahlenmäßige Fehlerabschätzung auf dieser Basis nicht repräsentativ ist. Daher wurde eine Übersichtsmessung mit einer Cu-DHP Elektrode für eine genauere Abschätzung ausgewertet. Es wurden die Konzentrationsverläufe für das jeweilige Produktgas (CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>) bei allen untersuchten Spannungen (–1,45 V bis –1,85 V in 25 mV-Schritten) übereinander gelegt und auf ihr jeweiliges Maximum normiert. Das ist nötig, da die Konzentrationen im untersuchten elektrochemischen Fenster um zwei Dekaden variieren können. Diese normierten Signale sind zueinander verschoben, da sie eben nicht synchronisiert abgetastet werden. Da keine Informationen über den Verlauf der Produktgenerationsraten vorliegen, dürfen die Abschnitte jedoch nicht im Zeitraum der Elektrolyse aneinander ausgerichtet werden. Das einzig vergleichbare Verhalten der relativen Konzentrationen ist während der Spülpause zu erwarten. Daher können diese Bereiche anhand des Abklingverhaltens der Konzentrationen (vgl. Abbildung 4.13, jeweils ab 1800 s) aneinander ausgerichtet werden. Offensichtlich fehlerhafte Datensätze, wie sie gelegentlich durch sich lösende, große Gasblasen im Reaktor oder durch Softwarefehler des Gaschromatographen ausgelöst werden, wurden dabei nicht berücksichtigt.



**Abbildung 4.13:** Typische Entwicklung der normierten Produktgaskonzentrationen während einer halbstündigen Elektrolyse, gefolgt von 45 min Spülpause. Die Konzentrationssignale wurden aus einer Elektrolyse mit Cu-DHP entnommen und normiert. Die normierten Verläufe wurden übereinander aufgetragen und aneinander anhand des Ausspülverlaufes ausgerichtet. Anschließend wurde ein geglätteter Mittelwert errechnet. Es wurden Punkte mit einem Intervall von 10 s berechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Anzahl der Punkte in der Grafik reduziert.

Diese Daten werden anschließend mit einem sogenannten Lowess-Filter geglättet. Dabei handelt es sich um eine Glättung mittels lokal gewichteter Regressionsanalyse. Hierfür wurden 10 % der Daten als Bandweite vorgegeben. Der Vorteil dieser Methode ist, dass der Trend der Daten gut wiedergegeben wird, ohne stark durch Ausreißer bzw. lokale Fluktuationen beeinflusst zu werden. Abbildung 4.13 zeigt die so errechneten typischen Verläufe der relativen Konzentration von CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> bei Übersichtsmessungen.

An diesen Konzentrationssignalen wurde anschließend mit Hilfe von Matlab simuliert, wie sich unterschiedliche Startzeitpunkte der Abtastung durch den Gaschromatographen auf die anschließende Berechnung der Fläche mittels numerischer Trapez-Integration auswirkt. Die Fläche unter den Graphen in Abbildung 4.13 gilt dabei als tatsächliche Fläche und dient später als Referenzwert für die Berechnung der Abweichung. Wird ein Analyseintervall von 7,3 min angesetzt, wie es bei dem verwendeten Gaschromatographen auch vorliegt, entspricht das 438 s. Demnach beginnt die Analyse im ersten betrachteten Fall bei  $t = -438$  s (gleichbedeutend mit  $t = 0$  s) und wird dann in 10 s Intervallen Richtung  $t = 0$  s verschoben. Die Flächen aller dabei erfassten Signale werden berechnet und deren Abweichung zur tatsächlichen Fläche ermittelt.



**Abbildung 4.14:** Maximale Abweichung der durch Integration ermittelten Fläche unter typischen Konzentrationsverläufen der Produktgase in Abhängigkeit vom Startzeitpunkt der GC-Analyse (alle 7,3 min) vor Beginn einer Elektrolysestufe einer Übersichtsmessung, berechnet in 10 s-Intervallen.

Abbildung 4.14 zeigt die Abweichungen der so ermittelten Flächen für die vier Produktgase. Bei allen zeigt sich sowohl eine Abweichung nach unten als auch nach oben, abhängig vom Startzeitpunkt der Abtastung. Der Fehlerverlauf variiert zudem von Gas zu Gas. Das ist eine Folge der unterschiedlichen Konzentrationsverläufe. Für CO und CH<sub>4</sub> ist die Abweichung kleiner als  $\pm 2\%$ , für C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> unterschreitet der Fehler  $-2\%$  unter bestimmten Bedingungen, für H<sub>2</sub> überschreitet er  $2\%$ . Insgesamt liegt die Abweichung somit für alle Gase unterhalb von  $\pm 3\%$ .

Eine Abschätzung für andere Elektrolysedauern als 30 min wurde nicht durchgeführt, da dies in dieser Arbeit die kürzeste sinnvolle Dauer einer Elektrolysestufe darstellt. Da sich die oben für 30-minütige Elektrolysen berechnete Abweichung auf ein definiertes Analyseintervall von 7,3 min bezieht, ist davon auszugehen, dass sie größer wird, wenn sich die Elektrolysedauer der Dauer des Analyseintervalls annähert. Bei Verlängerung der Elektrolysedauer würde sie dementsprechend geringer.

## 5 Allgemeine Experimente

Die nachfolgend vorgestellten Untersuchungen beleuchten verschiedene Aspekte der elektrochemischen Reduktion von  $\text{CO}_2$ . Sie wurden teilweise weiterverfolgt, teilweise aber auch wieder verworfen. Insgesamt runden sie das Gesamtbild ab.

### 5.1 Untersuchung unterschiedlicher Elektrolytkonzentrationen

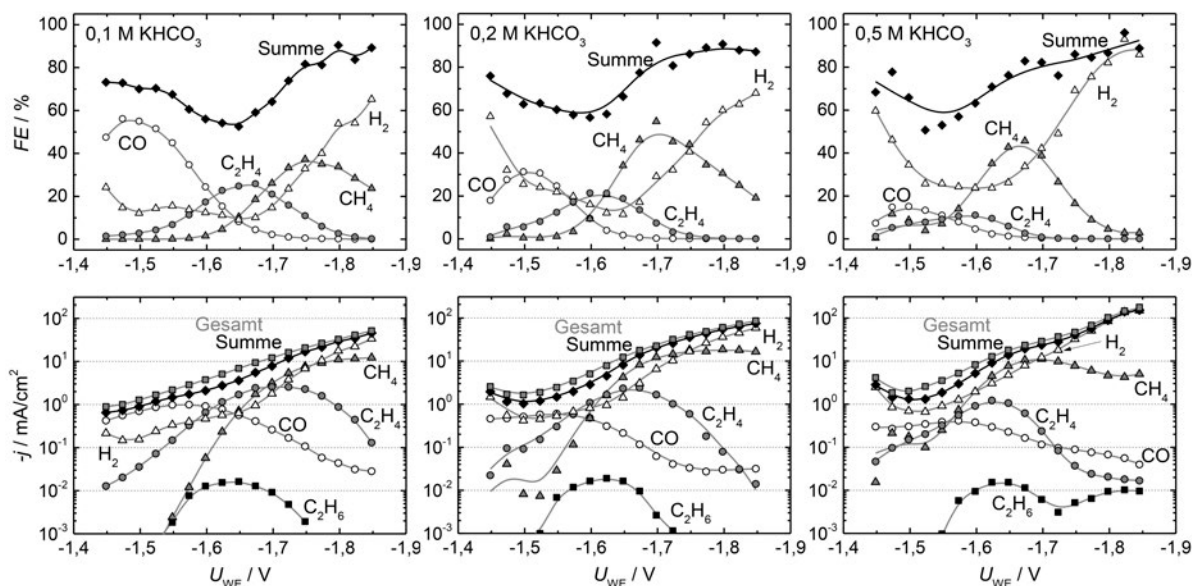
Wie in Abschnitt 2.2.1.1 dargelegt, variiert der anfängliche pH-Wert des Elektrolyten in Abhängigkeit der verwendeten  $\text{KHCO}_3$ -Konzentration (s. Abbildung 2.1). Eine Veränderung des pH-Wertes der Lösung wirkt sich auch auf den pH-Wert in der Reaktionsschicht in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberfläche und damit auf die Bildungspfade der Produkte aus [17, 27, 32, 39, 42–44]. Um die Auswirkungen auf die Produktverteilung zu untersuchen, wurden Elektrolysen mit Cu-DHP-Elektroden durchgeführt und dabei verschiedene  $\text{KHCO}_3$ -Konzentrationen im Katholyten verwendet ( $0,1 \text{ mol/l}$ ,  $0,2 \text{ mol/l}$  und  $0,5 \text{ mol/l}$ ). Die Temperatur in der Elektrolysezelle betrug jeweils  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  und das Elektrolytvolumen  $125 \text{ ml}$  pro Halbzelle. Gasförmiges  $\text{CO}_2$  wurde mit einem Fluss von  $100 \text{ ml/min}$  in den Katholyten eingeleitet.

Abbildung 5.1 zeigt die Faraday-Effizienzen sowie die Stromdichten der detektierten gasförmigen Produkte über dem Elektrolysepotential. Dabei zeigt sich zunächst, dass unabhängig von der Elektrolytkonzentration  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  gebildet wurden, letzteres aber kaum. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Faraday-Effizienz von  $\text{CO}$  bei höher konzentrierten Elektrolyten abnimmt. Ebenso nimmt die Faraday-Effizienz für Ethen ab. Methan wird hingegen verstärkt gebildet. Die Bildung von Wasserstoff nimmt ebenfalls zu.

Da die Faraday-Effizienzen der einzelnen Produkte auf den jeweiligen Gesamtstrom normiert werden, ist es zudem sinnvoll, die Teilstromdichten zu vergleichen. Eine entsprechende Auftragung liefert Abbildung 5.2. Darin werden die Teilstromdichten der gasförmigen Produkte sowie die Gesamtstromdichte für verschiedene  $\text{KHCO}_3$ -Konzentrationen miteinander verglichen.

Es zeigt sich, dass die Gesamtstromdichte mit der Elektrolytkonzentration zunimmt. Den Hauptanteil daran hat die Bildung von  $\text{H}_2$ , die ebenfalls zunimmt.  $\text{CH}_4$  wird bei geringeren Spannungen mit höherer Teilstromdichte gebildet, d. h. das sogenannte Onset-Potential verringert sich mit zunehmender  $\text{KHCO}_3$ -Konzentration. Bei Potentialen unterhalb von  $-1,7 \text{ V}$  verringert sich die Methanbildung bei  $0,5 \text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$  wieder. Das Onset-Potential für die Ethen-Bildung

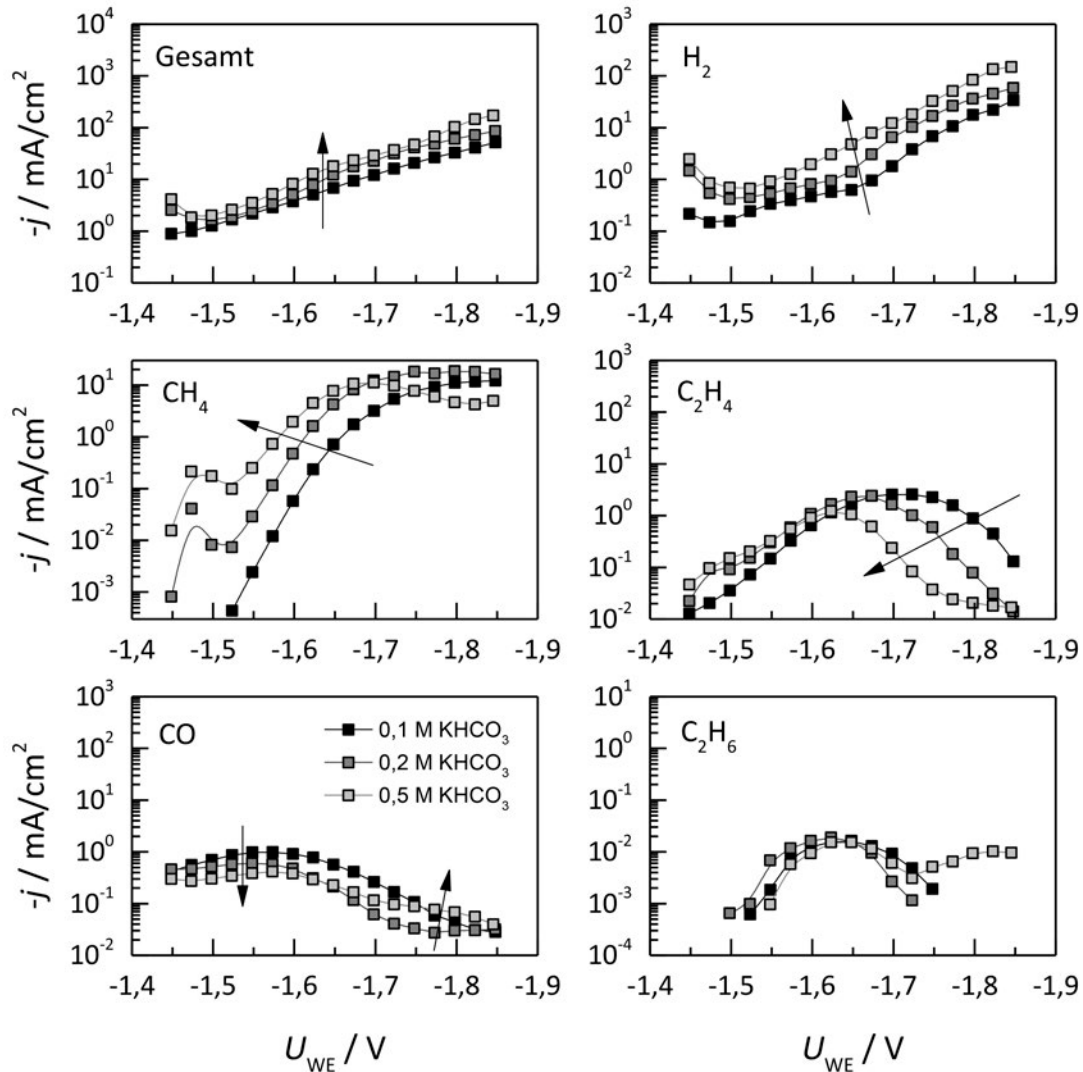
verringert sich kaum, jedoch geht sie bei Potentialen unter  $-1,65\text{ V}$  mit steigender  $\text{KHCO}_3$ -Konzentration stark zurück. Die Bildung von  $\text{CO}$  geht bei Verdopplung der Elektrolytkonzentration von  $0,1\text{ mol/l}$  auf  $0,2\text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$  stark zurück und sinkt bei  $0,5\text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$  noch weiter ab. Die Bildung von Ethan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) zeigt keine Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration. Lediglich bei  $0,5\text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$  steigt sie bei Potentialen unterhalb von  $-1,725\text{ V}$  wieder an, was mit dem Rückgang der Teilstromdichte von Methan korreliert.



**Abbildung 5.1:** Faraday-Effizienzen und Stromdichten bei der Elektrolyse von  $\text{CO}_2$  an Cu-DHP-Elektroden in Elektrolyten verschiedener  $\text{KHCO}_3$ -Konzentration. Verwendet wurden Katholyte mit einer Konzentration von  $0,1\text{ mol/l}$ ,  $0,2\text{ mol/l}$  und  $0,5\text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$ , wobei die Konzentration im Anolyten stets  $1\text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$  betrug. Da nur in sehr geringer Menge Ethan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) detektiert wurde, ergäbe sich eine Faraday-Effizienz nahe null, daher wurde auf die Darstellung von Ethan in den Faraday-Effizienz-Plots verzichtet.

Die beobachteten Tendenzen für  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  finden sich in ähnlicher Ausprägung bei Kas et al. [50]. Sie untersuchten die Elektrolyseprodukte von Cu-Nanopartikeln bei  $U = -1,8\text{ V}$  vs.  $\text{Ag/AgCl}$  in  $\text{KHCO}_3$ -Konzentrationen zwischen  $0,1\text{ mol/l}$  und  $0,5\text{ mol/l}$  und beobachteten einen Rückgang der Ethen-Faraday-Effizienz um etwa 30 %, während sich die Faraday-Effizienz für  $\text{CH}_4$  bei Erhöhung der  $\text{KHCO}_3$ -Konzentration von  $0,3\text{ mol/l}$  auf  $0,5\text{ mol/l}$  beinahe verdreifacht. Hori et al. [8] variierten die Konzentration in einem größeren Bereich ( $0,03\text{ mol/l}$  bis  $1,5\text{ mol/l}$ ). Deren Ergebnisse wurden in galvanostatischen Messungen erzielt und sind daher nur qualitativ mit den hier vorliegenden Messergebnissen vergleichbar. Jedoch bestätigen sie sowohl die Zunahme der  $\text{H}_2$ -Bildung mit der Konzentration als auch die Beobachtung, dass die Bildung von  $\text{CH}_4$  ein Maximum durchläuft und bei weiterer Erhöhung der Konzentration wieder abnimmt. Das Maximum liegt bei Hori et al. bei  $0,3\text{ mol/l}$ , in unserem Fall bei  $0,2\text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$ . In den eigenen Messungen wird sowohl die höchste Faraday-Effizienz als auch die höchste Teilstromdichte für  $\text{C}_2\text{H}_4$  bei  $0,1\text{ mol/l}$  erzielt. Auf Grund dieser Ergebnisse wird diese Konzentration als optimaler Betriebspunkt für weitere Elektrolysen festgelegt. Der pH-Wert einer mit  $\text{CO}_2$  gesättigten  $1\text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$ -Lösung liegt bei ca. 6,8

und wird mit steigender Elektrolytkonzentration basischer (vgl. auch Abbildung 2.1). Somit decken sich die Ergebnisse gut mit den Daten von Kas et al. [50], die zeigen, dass bei zunehmend basischem pH-Wert mehr  $\text{CH}_4$  gebildet wird, während die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  abnimmt.



**Abbildung 5.2:** Darstellung der Stromdichten der Elektrolyseprodukte bei verschiedenen  $\text{KHCO}_3$ -Konzentrationen im Elektrolyten. Die Pfeile zeigen Veränderungen in Richtung zunehmender Konzentrationen an. Die Ordinaten umfassen jeweils fünf Dekaden, zeigen jedoch je nach Lage der Daten andere Bereiche.

## 5.2 Untersuchung verschiedener Elektrodenmaterialien

Es sollen verschiedene handelsübliche und kostengünstige Kupferbleche untersucht werden. Weiterhin interessant ist die Untersuchung von Silberelektroden, welche laut entsprechender Literatur hauptsächlich als  $\text{CO}$ -Bildner bekannt sind [5, 17, 21, 85–87], sowie verschiedener kupferhaltiger Legierungen. Nachfolgend werden die entsprechenden Ergebnisse dargelegt.

### 5.2.1 Verschiedene Kupfersorten

Es wurden verschiedene kommerziell erhältliche Kupfersorten untersucht. Dabei handelt es sich um Cu-ETP, Cu-OF und Cu-DHP. Cu-ETP (engl. Electrolytic Tough Pitch Copper) ist ein Kupfer, welches durch elektrolytische Abscheidung gewonnen wird. Es enthält Sauerstoff und wird auf Grund seiner hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit in der Elektrotechnik eingesetzt [88]. Bei Cu-OF (engl. Oxygen Free Copper) handelt es sich um ein hochreines und sauerstofffreies Kupfer. Dieses weist ebenfalls eine sehr hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit auf, weswegen es ebenfalls in den Bereichen der Elektronik und Elektrik eingesetzt wird. Im Unterschied zum stark sauerstoffhaltigen Cu-ETP eignet es sich sehr gut zum Hart- und Weichlöten [89]. Cu-DHP (engl. Deoxidized High Phosphorus Copper) bezeichnet ein desoxidiertes Kupfer, welches einen erhöhten Phosphorgehalt aufweist. Daher eignet es sich ebenfalls gut zum Hartlöten und auch Schweißen. Da es eine geringere elektrische Leitfähigkeit als die anderen genannten Kupfersorten aufweist, wird es nicht in der Elektronik, sondern u. a. für Installationsarbeiten sowie Gebäudeverkleidungen, etc. verwendet [90].

Die nachfolgende Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der vorgestellten Kupfersorten. Das als »Cu-rein« angegebene Kupfer dient dabei als Referenz, ist jedoch aus Kostengründen nicht dauerhaft für die Elektrolysen geeignet. Aufgrund der Anwendungsnähe dieser Arbeit wurden vor allem kostengünstigere Kupfersorten untersucht.

**Tabelle 5.1:** Zusammensetzung der verwendeten Kupfersorten (Massenanteil in %). Fehlt die Angabe, ist der Grenzwert für den jeweiligen Massenanteil nicht spezifiziert [88–91]

	Cu	O	P	Ag	Bi	Pb	$\Sigma_{\text{Sonstige}}$
Cu-ETP	$\geq 99,9$	$\leq 0,04$	-	$\leq 0,015$	$\leq 0,0005$	$\leq 0,005$	$\leq 0,03^{1)}$
Cu-OF	$\geq 99,99$	$^{-2)}$	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0025$	$\leq 0,0002$	$\leq 0,0005$	$^{-3)}$
Cu-DHP	$\geq 99,9$	-	$0,015-0,04$	-	-	-	-
Cu-rein	$\geq 99,99$	-	-	$\leq 0,007$	$\leq 0,0001$	$\leq 0,0002$	$^{-4)}$

1) Ausgenommen Ag und O.

2) Anforderungen zur Wasserstoffbeständigkeit nach DIN EN 1976 müssen erfüllt sein.

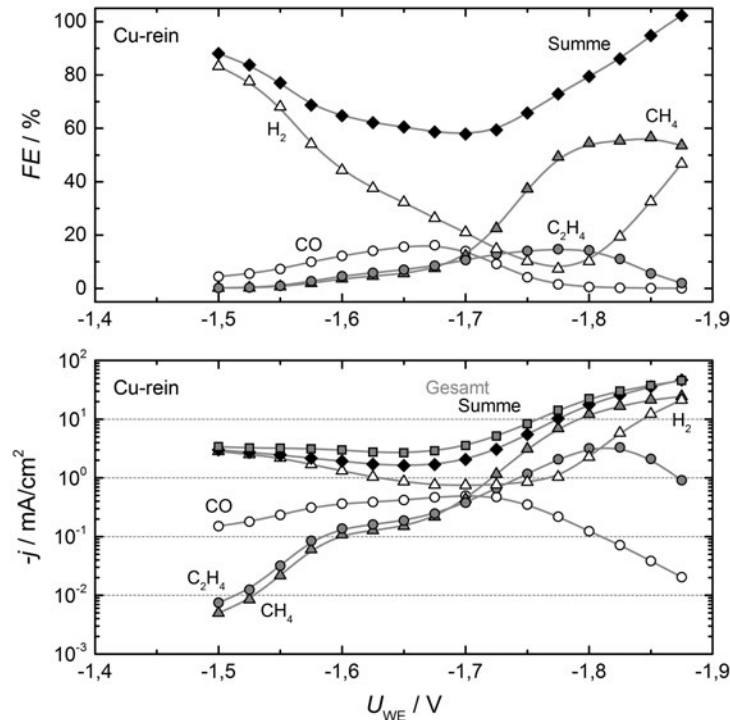
3) Zulässige Bestandteile: 0,0015 S, 0,001 Ni, 0,001 Fe, 0,0005 As, 0,0001 Cd, 0,0005 Mn, 0,0004 Sb, 0,00020 Se, 0,0002 Sn, 0,00020 Te, 0,0001 Zn

4) Typische Bestandteile: Al, Ca, Cr, Mg, Mn, Na, Sn: je 0,0001, Fe, Ni, Si: je 0,0002 %

Abbildung 5.3 zeigt die Faraday-Effizienzen und Stromdichten einer Elektrolyse mit dem reinen Kupfer. Dabei zeigte sich, dass bei Potentialen bis  $-1,7\text{ V}$  die Wasserstoffbildung dominant ist und das Hauptprodukt der  $\text{CO}_2$ -Reduktion CO ist. Am Verlauf der Stromdichten ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmend negativerem Potential der Arbeitselektrode die Bildung von Methan und Ethen zunahm, diese aber erst bei Potentialen ab  $-1,725\text{ V}$  zu den gasförmigen



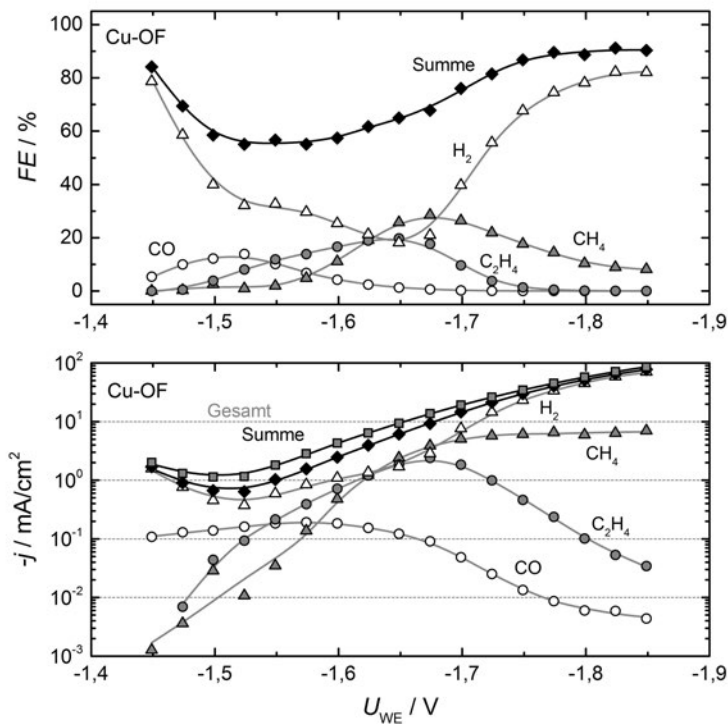
Hauptprodukten wurden. Die Bildung von Methan ist dabei besonders hervorzuheben, da es in einem weiten Bereich ( $-1,775\text{ V}$  bis  $-1,875\text{ V}$ ) mit einer Faraday-Effizienz von ca. 50 % gebildet wurde. Ethen ist eher als Nebenprodukt der  $\text{CH}_4$ -Bildung zu betrachten und überschreitet 20 % FE nicht.



**Abbildung 5.3:** Ergebnisse einer Elektrolyse mit einer reinen Cu-Elektrode (s. Tabelle 5.1 »Cu-rein«). Dargestellt sind sowohl die Faraday-Effizienz  $FE$  als auch die Stromdichte  $j$ , jeweils über dem Elektrolysepotential  $U_{WE}$ . Die Elektrolysedauer an jedem Betriebspunkt betrug 1800 s, gefolgt von 2700 s Spülpause.

Bei der Elektrolyse mit dem sauerstofffreien Cu-OF (Abbildung 5.4) zeigte sich im gesamten untersuchten Potentialbereich eine relativ dominante Entwicklung von Wasserstoff. Es fand zwar  $\text{CO}_2$ -Reduktion statt, jedoch waren die Stromdichten dabei sehr gering. Die Faraday-Effizienz für  $\text{CO}$  ist der bei Verwendung von reinem Kupfer ähnlich, die von  $\text{C}_2\text{H}_4$  ebenfalls. Letzteres wurde am sauerstofffreien Kupfer sogar bei geringeren Überspannungen gebildet. Bei der maximalen Effizienz von Ethen wurde jedoch bereits die Bildung von Methan dominant, welche ab  $-1,7\text{ V}$  aber von der Wasserstoffentwicklung überholt wurde. Der Verlauf der Stromdichte lässt erkennen, dass die Bildungsrate des  $\text{CH}_4$  konstant blieb, die Bildung von  $\text{H}_2$  aber zunahm.

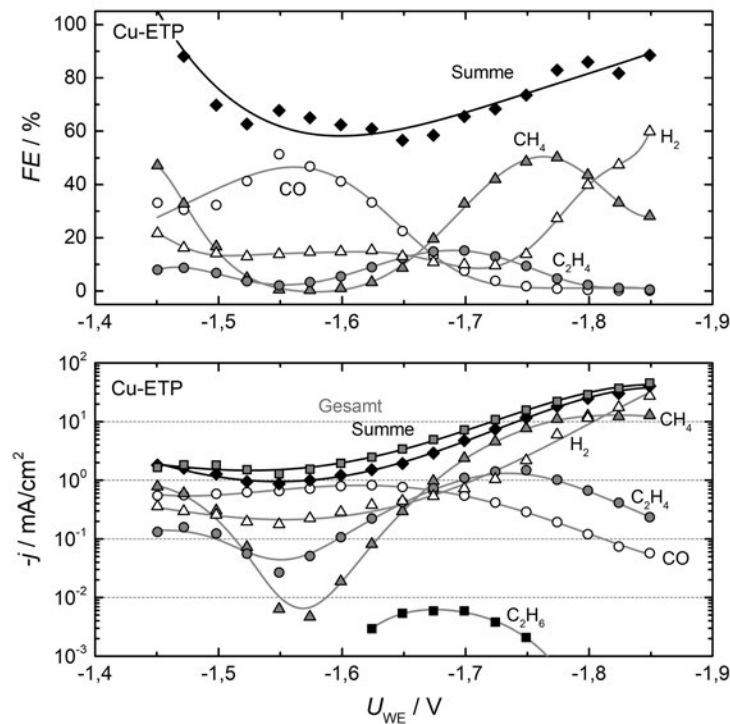
Ein wesentlich breiteres Fenster, in welchem die Wasserstoffbildung unterdrückt und die Reduktion des  $\text{CO}_2$  dominant ist, zeigte sich an Cu-ETP-Elektroden (s. Abbildung 5.5). Bei geringen Potentialen wurde mit bis zu ca. 50% FE Kohlenmonoxid gebildet. Zu Beginn der Elektrolyse wurde sogar mit hoher Faraday-Effizienz Methan gebildet, jedoch nur mit vergleichsweise geringer Stromdichte  $|j| < 1\text{ mA}/\text{cm}^2$ , welche auf  $|j| < 0,01\text{ mA}/\text{cm}^2$  bei  $-1,55\text{ V}$  absank. Ab  $-1,675\text{ V}$



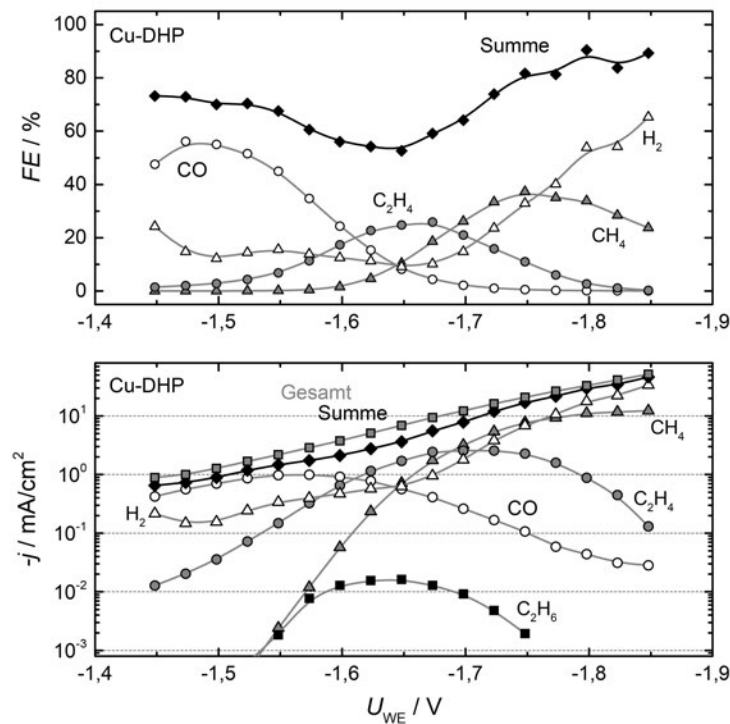
**Abbildung 5.4:** Ergebnisse einer Elektrolyse mit einer Cu-OF-Elektrode. Dargestellt sind sowohl die Faraday-Effizienz  $FE$  als auch die Stromdichte  $j$ , jeweils über dem Elektrolysepotential  $U_{WE}$ . Die Elektrolysedauer an jedem Betriebspunkt betrug 1800 s, gefolgt von 2700 s Spülpause.

begann die Methanbildung zu dominieren. Die Bildung von  $C_2H_4$  nahm ebenfalls etwas zu, sank aber bei negativeren Potentialen wieder ab. Ebenfalls wurde in Spuren auch Ethan ( $C_2H_6$ ) nachgewiesen. Auf die Berechnung der erzielten Faraday-Effizienz wird jedoch verzichtet, da die Konzentrationen unterhalb von 1 ppm liegen und damit die Faraday-Effizienz gegen null gehen würde, was für das Gesamtergebnis nicht von Bedeutung ist.

Die Elektrolyse mit Cu-DHP, dargestellt in Abbildung 5.6, zeigte ein ähnliches Verhalten wie die anderen Kupfersorten. Die Bildung von Wasserstoff wurde in einem vergleichbar weiten Bereich unterdrückt wie es bei der Cu-ETP-Elektrode der Fall war. Bei geringen Überspannungen ergab sich ein Maximum für die CO-Bildung bei  $-1,475$  V. Bei höheren Überspannungen von  $-1,75$  V wurde hauptsächlich Methan gebildet, bei noch negativeren Potentialen wieder Wasserstoff. Erstmals zeigte sich eine nennenswert selektive Bildung von  $C_2H_4$  bei  $-1,65$  V, unabhängig von der Methanentwicklung. In diesem Bereich wird ebenfalls in Spuren Ethan nachgewiesen. Cu-DHP scheint als einzige Kupfersorte einen Bildungspfad zu ermöglichen, der ohne separate Modifikation des Katalysators zu einer nennenswerten Entwicklung von  $C_2$ -Komponenten führt. In Abbildung E.1 des Anhangs ist eine weitere Elektrolyse mit Cu-DHP gezeigt. Dabei war die CO-Bildung bei geringen Überspannungen weniger ausgeprägt und die Bildung von Methan setzte bereits bei geringeren Potentialen ein. Für die Faraday-Effizienz von Ethen ergab sich ein sehr ähnlicher Verlauf.



**Abbildung 5.5:** Ergebnisse einer Elektrolyse mit einer Cu-ETP-Elektrode. Dargestellt sind sowohl die Faraday-Effizienz  $FE$  als auch die Stromdichte  $j$ , jeweils über dem Elektrolysepotential  $U_{WE}$ . Die Elektrolysedauer an jedem Betriebspunkt betrug 1800 s, gefolgt von 2700 s Spülpause.



**Abbildung 5.6:** Ergebnisse einer Elektrolyse mit einer Cu-DHP-Elektrode. Dargestellt sind sowohl die Faraday-Effizienz  $FE$  als auch die Stromdichte  $j$ , jeweils über dem Elektrolysepotential  $U_{WE}$ . Die Elektrolysedauer an jedem Betriebspunkt betrug 1800 s, gefolgt von 2700 s Spülpause.

Es fällt auf, dass bei allen Kupfersorten nur selten 100 % Faraday-Effizienz erreicht werden. Das liegt daran, dass nur gasförmige Produkte analysiert werden, neben diesen aber noch eine Vielzahl flüssiger und löslicher Produkte gebildet werden können [17, 31, 33, 40, 92]. Diese können mit dem eingesetzten Gaschromatographen nicht gemessen werden. Das Produktspektrum ist bei allen Kupfersorten ähnlich. Mit Elektroden aus Cu-DHP und Cu-ETP konnte die Bildung von Ethan nachgewiesen werden. Auf Grund der prominenten Bildung von Ethen an Cu-DHP wird dieses als Ausgangsmaterial bei weiteren Elektrolysen und Katalysatormodifikationen benutzt.

## 5.2.2 Silber

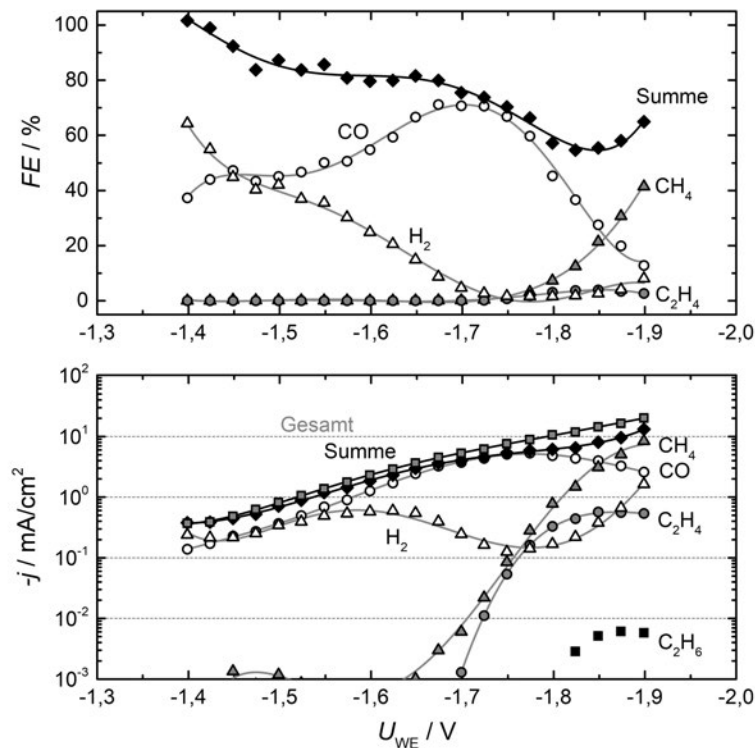
Silber gehört bei der elektrochemischen Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu den CO-bildenden Metallen [5, 17, 21, 85–87, 93]. Nachfolgend werden die Produkte untersucht, die an einer reinen Silberelektrode entstehen. Anschließend wird geprüft, ob sich durch Aufbringen verschieden dicker Kupferschichten Synergieeffekte aus den katalytischen Eigenschaften von Kupfer und Silber erzielen lassen, da CO das Schlüsselintermediat der Kohlenwasserstoffbildung darstellt<sup>1</sup> [17, 33, 34, 38–41].

### 5.2.2.1 Reines Silber

Abbildung 5.7 zeigt das Elektrolyseergebnis mit einer reinen Silberelektrode. Diese wurde vor der Verwendung mit Isopropanol gereinigt, anschließend zunächst mit 2400er SiC-Schleifpapier geschliffen und danach mit 4000er SiC-Schleifpapier poliert. Darauf folgte ein Bad für 10 s in  $0,1 \text{ mol/l}$   $\text{HNO}_3$ -Lösung bei Raumtemperatur. Bei den berechneten Faraday-Effizienzen zeigt sich schon bei der geringsten Überspannung von  $-1,4 \text{ V}$  ein hoher Wert für die Bildung von CO ( $FE_{\text{CO}} \approx 40\%$ ), die bei  $-1,7 \text{ V}$  bis auf  $FE_{\text{CO}} > 70\%$  ansteigt. Jedoch sind zu Beginn die Teilstromdichten für CO sehr gering ( $\approx 0,1 \text{ mA/cm}^2$ ) und die Ausbeute dementsprechend niedrig. Erst bei betragsmäßig größeren Überspannungen erhöht sich die Gesamtstromdichte. Dabei erhöht sich  $j_{\text{CO}}$  bei  $-1,7 \text{ V}$  auf ca.  $4 \text{ mA/cm}^2$ . Gasförmige Kohlenwasserstoffe werden bis zu einem Potential von  $-1,725 \text{ V}$  nicht gebildet. Erst unterhalb  $-1,8 \text{ V}$  wird mit geringer Effizienz  $\text{C}_2\text{H}_4$  gebildet ( $FE_{\text{C}_2\text{H}_4} \approx 5\%$ ). Die Faraday-Effizienz für das gebildete Methan erreicht bei  $-1,9 \text{ V}$  mehr als 40 %. Dieses Verhalten wurde nicht erwartet, da Belege für die elektrochemische Bildung von Kohlenwasserstoffen an Silber in der Literatur kaum zu finden sind. Ein Nachweis für die Bildung von Methan findet sich beispielsweise bei Hatsukade et al. [87] mit ca.  $0,08\%$   $FE$  bei  $-1,4 \text{ V}$  gegen RHE. In dieser Studie wird an diesem Betriebspunkt jedoch bereits die  $\text{H}_2$ -Bildung dominant, weshalb auch bei negativeren Potentialen nicht mit vergleichbaren Faraday-Effizienzen für  $\text{CH}_4$  zu rechnen ist.

<sup>1</sup>Die Vorbereitungen und Messungen zu den Silberelektroden und den bedampften Silberelektroden wurden von Herrn Conrad Uhlig, M. Sc., im Rahmen seiner Abschlussarbeit unter meiner Anleitung durchgeführt.

Bei geringen Überspannungen wird noch mit über 50 % Faraday-Effizienz  $H_2$  gebildet. Jedoch geht diese mit zunehmend negativer Spannung unter 10 % zurück. Die entsprechende Teilstromdichte zeigt hingegen ein schwankendes Verhalten. Zunächst steigt sie im Zuge der Potentialerhöhung an, sinkt jedoch im Bereich der höchsten  $CO$ -Bildungsraten wieder ab. Erst bei der Bildung von Kohlenwasserstoffen bei noch höheren Überspannungen fällt wieder mehr gasförmiger  $H_2$  als Nebenprodukt an. Bei Betrachtung der Summeneffizienz für die gasförmigen Produkte fällt auf, dass sie von anfangs  $\approx 100\%$  auf  $\approx 60\%$  sinkt. Da sich dieses Verhalten in der Gesamtstromdichte jedoch nicht widerspiegelt, sondern nur die Lücke zwischen Gesamt- und Summeneffizienz größer wird, bedeutet das, dass ein lösliches bzw. flüssiges Produkt gebildet worden sein muss. Dabei handelt es sich möglicherweise um Methanol, Ethanol [87] oder auch Formiat [94]. Die Flüssigphase konnte allerdings nicht analysiert werden, da der eingesetzte Online-Gaschromatograph nur für die Quantifizierung gasförmig anfallender Proben ausgelegt ist.



**Abbildung 5.7:** Ergebnis einer Elektrolyse mit reinem Silber. Als Katholyt diente eine 0,1 mol/l  $KHCO_3$ -Lösung, als Anolyt eine entsprechende 1 molare Lösung. Die Temperatur wurde auf 20 °C eingestellt. Sowohl die Pausen- als auch die Elektrolysedauer betragen 1800 s.

### 5.2.2.2 Gradientenbeschichtung mit Kupfer

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, hat sich Silber als starker  $CO$ -Bildner bestätigt. Aber im Gegensatz zu den einschlägigen Literaturquellen [5, 17, 21, 85, 86] wird  $CO_2$  an Sil-

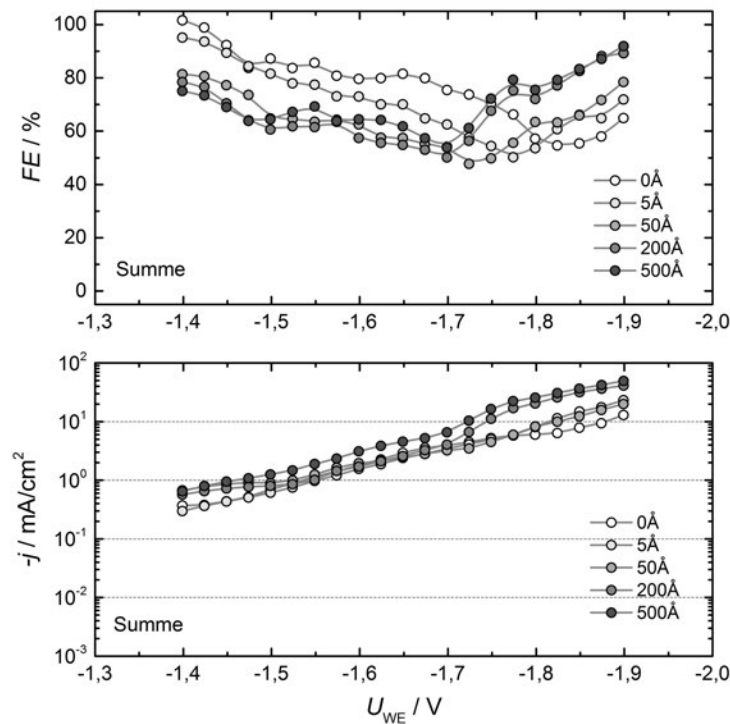
ber bei ausreichend negativen Potentialen auch zu  $\text{CH}_4$  und mit geringer Faraday-Effizienz sogar zu  $\text{C}_2\text{H}_4$  reduziert, wie in Abbildung 5.7 zu sehen ist. Daher wird versucht, die bevorzugte Bildung des Schlüsselintermediats CO an Silber gemeinsam mit der Fähigkeit des Kupfers zur katalytischen Bildung von Kohlenwasserstoffen aus CO zu nutzen. Einen Ansatzpunkt zur Vorgehensweise liefert eine Studie von Reske et al. [76]. In dieser wurde nachgewiesen, dass trotz der Bedeckung eines  $\text{H}_2$ -bildenden Katalysators mit einer sehr dünnen Schicht von 5 nm des  $\text{CO}_2$ -reduzierenden Metalls Kupfer die katalytischen Eigenschaften des Substrates das Elektrolyseergebnis noch beeinflussen.

Für die Elektrolysen werden Silberelektroden mit Kupfer bedampft. Dazu werden die Proben in einer evakuierten Kammer oberhalb eines Tiegels platziert, in welchem Kupfer thermisch verdampft wird. Um die Schichtdicke einzustellen, wird simultan ein Schwinquartz mit beschichtet. Es handelt sich dabei um ein weitgehend gerichtetes Beschichtungsverfahren, bei dem zwar auch schräge Flächen mit beschichtet werden, Hinterschneidungen oder Flächen, die senkrecht zur Beschichtungsrichtung liegen, jedoch nicht. Es ist davon auszugehen, dass die Schichtdicke auf schrägen Flächen in Abhängigkeit des Neigungswinkels abnimmt. Es wurden Schichten von  $d_{\text{Cu}}=5, 50, 200$  und  $500 \text{ \AA}$  aufgebracht, was bei einem Atomradius von  $r_{\text{Cu, Metall}}=128 \text{ pm}$  [95] in der Theorie ca. 4, 39, 156 und 391 Atomlagen Kupfer entspräche. Da es sich bei dem Substrat aber um ein polykristallines Silber handelt, dessen Oberfläche »nur« gereinigt und poliert wurde, ist mit einer gewissen Inhomogenität der Schicht zu rechnen.

Im Gegensatz zu den Kupferelektroden werden die Silberelektroden für diesen Zweck nicht geätzt. Die vorherige Behandlung ist jedoch weitgehend gleich (Schleifen mit 2400er SiC-Papier und Polieren mit 4000er SiC-Papier). Zusätzlich werden sie mit Isopropanol und einem anschließenden Bad in  $0,1 \text{ mol/l HNO}_3$ -Lösung chemisch gereinigt. Die Kanten werden dabei besonders gründlich schräg angeschliffen, um sicherzustellen, dass diese ebenfalls bedampft werden und keine freiliegenden Silberränder die Elektrolysen verfälschen.

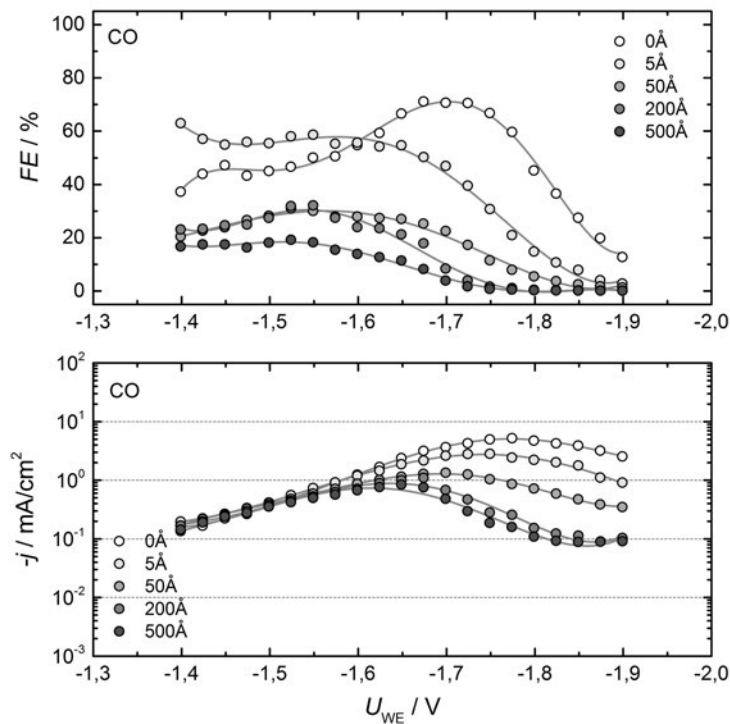
Die Abbildungen 5.8–5.12 zeigen die Elektrolyseergebnisse der einzelnen Produkte sowie die Summen der Faraday-Effizienzen mit den kupferbeschichteten Silberelektroden. Dargestellt ist sowohl die Faraday-Effizienz  $FE$  als auch die Stromdichte  $j$  für die verschiedenen Beschichtungsstärken des Silbers mit Kupfer über dem untersuchten Potentialbereich. Dieser erstreckt sich, wie schon bei der Untersuchung des reinen Silbers, von  $-1,4 \text{ V}$  bis  $-1,9 \text{ V}$ . Abbildung 5.8 zeigt die entsprechenden Ergebnisse für die berechneten Faraday-Effizienzsummen und Summenstromdichten der gasförmigen Produkte. Diese Faraday-Effizienzsumme ergibt sich aus den Einzel-Faraday-Effizienzen der vier untersuchten gasförmigen Produkte  $\text{H}_2$ , CO,  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  (vgl. Abbildungen 5.9–5.12) und darf nicht mit der Gesamtstromdichte verwechselt werden, welche sich aus dem insgesamt geflossenen Strom und der Elektrodengeometrie berechnet. Während die summierte Stromdichte mit der Dicke der Beschichtung insgesamt zunimmt, nimmt die Faraday-Effizienzsumme zunächst ab. Das bedeutet, dass flüssige oder lösliche Produkte wie Alkohole [87] oder Formiat [94] gebildet wurden. Es fällt auf, dass sich das Faraday-Effizienz-

maximum dieser Produkte, also das Minimum der hier aufgetragenen Summe, mit steigender Kupferschichtdicke hin zu weniger negativen Potentialen verschiebt. Dadurch zeigt sich, dass die Faraday-Effizienzsumme bei noch negativeren Potentialen mit der Beschichtungsdicke zunimmt.

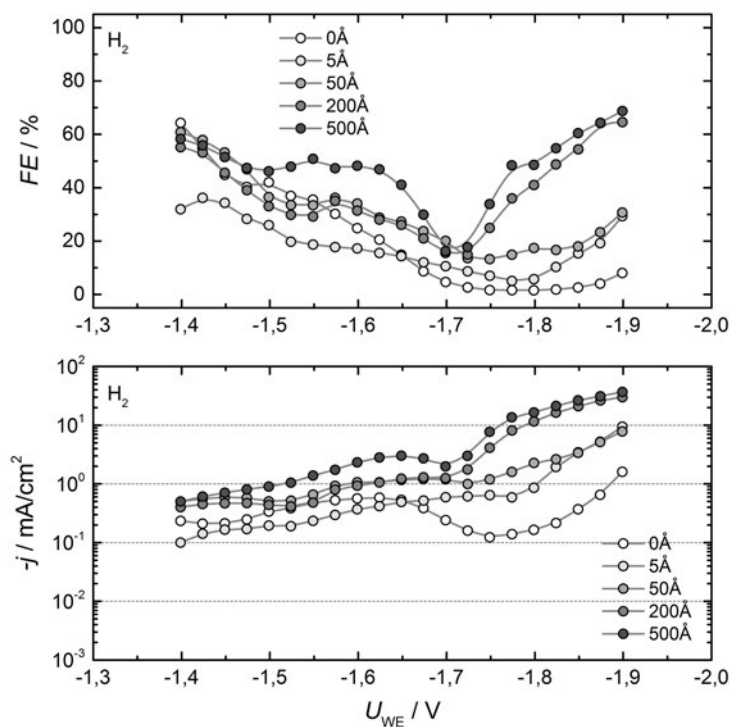


**Abbildung 5.8:** Faraday-Effizienz und Stromdichte für die Summe der gebildeten Gase aufgetragen über dem Elektrolysepotential für Silberelektroden, die mit unterschiedlich dicken Kupferschichten bedampft wurden. Zum Vergleich ist das Elektrolyseergebnis einer reinen Silberelektrode (0 Å) mit dargestellt.

Bei der Entwicklung von CO fällt auf, dass die Stromdichten zwischen  $U_{WE} = -1,4 \text{ V}$  und  $-1,6 \text{ V}$  beinahe gleich sind (s. Abbildung 5.9). Das bedeutet, dass die Bildungsrate von CO von der Dicke der Kupferschicht zunächst unabhängig ist. Bei Vergleich mit den Faraday-Effizienzen lässt sich schlussfolgern, dass ab  $50 \text{ Å}$  Kupferbeschichtung ein zusätzlicher Prozess in diesem Potentialbereich stattfindet, da  $FE_{CO}$  sinkt. Sehr deutlich kommt dieser Effekt bei Potentialen unterhalb von  $-1,7 \text{ V}$  zum Tragen, da sowohl die Faradayeffizienz als auch die Stromdichte sinken. Daher findet entweder eine völlig andere Reaktion statt (die Gesamtstromdichte sinkt nicht proportional ab, sie steigt sogar an, vgl. Abbildung 5.8), oder das gebildete CO desorbiert nicht länger, sondern wird in Folgereaktionen zu anderen Produkten umgesetzt [33, 96, 97].



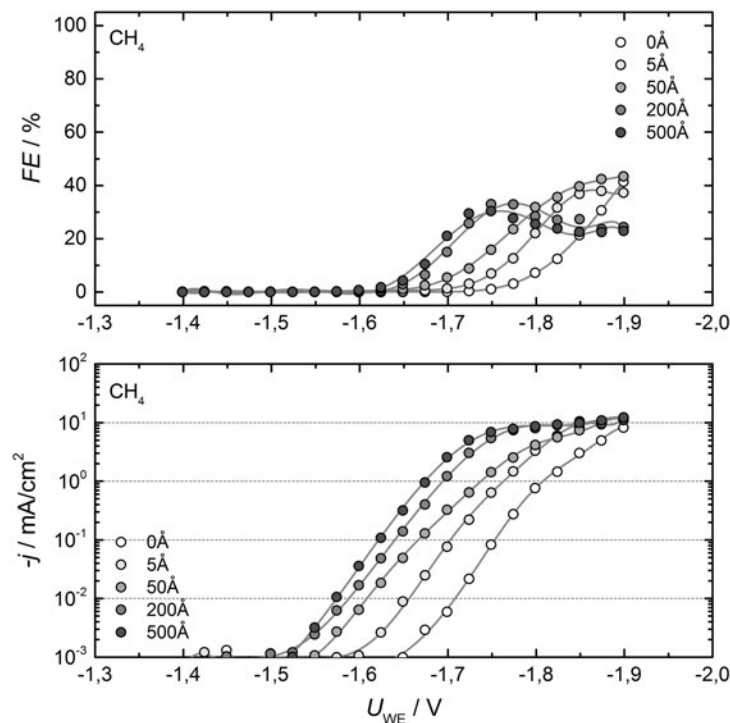
**Abbildung 5.9:** Faraday-Effizienz und Stromdichte für die Bildung von CO über dem Elektrolysepotential für Silberelektroden, die mit unterschiedlich dicken Kupferschichten bedampft wurden. Zum Vergleich ist das Elektrolyseergebnis einer reinen Silberelektrode (0 Å) mit dargestellt.



**Abbildung 5.10:** Faraday-Effizienz und Stromdichte für die Bildung von H<sub>2</sub> aufgetragen über dem Elektrolysepotential für Silberelektroden, die mit unterschiedlich dicken Kupferschichten bedampft wurden. Zum Vergleich ist das Elektrolyseergebnis einer reinen Silberelektrode (0 Å) mit dargestellt.



Die entsprechenden Ergebnisse für  $H_2$  sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Es zeigt sich im Verlauf der Teilstromdichten, dass die Wasserstoffentwicklung für reines Silber sowie für die Beschichtung mit 5 Å Kupfer im gesamten Potentialbereich weitgehend unterdrückt wird. Erst bei dickeren Kupferschichten steigt sie um ein bis zwei Dekaden an. Das bedeutet, dass die Überspannung für die  $H_2$ -Bildung an Kupfer geringer sein muss als an Silber. Interessant dabei ist, dass dieser Effekt nicht im gesamten Bereich auftritt. Zwischen  $U_{WE} = -1,65$  V und  $-1,75$  V steigt die Wasserstoffbildung mit der Beschichtungsdicke zwar an, zeigt jedoch bei 500 Å Kupfer einen un stetigen Verlauf. Besonders deutlich zeichnet sich dieser Effekt im Verlauf der Faraday-Effizienzen ab, wo die Bildung zwischen  $U_{WE} = -1,7$  V und  $-1,725$  V auf unter 20 % fällt. Demnach müssen hier andere Reaktionen als die Bildung von  $H_2$  stattgefunden haben.

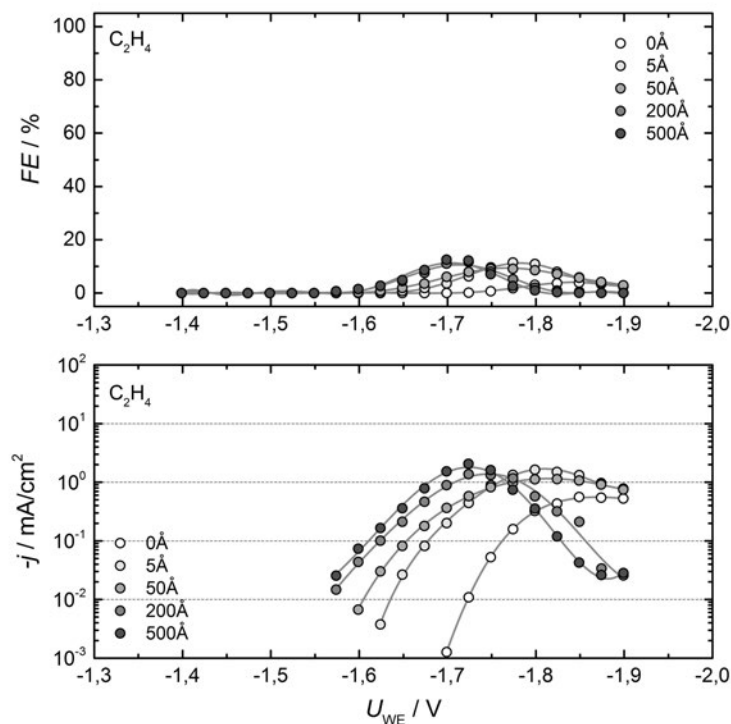


**Abbildung 5.11:** Faraday-Effizienz und Stromdichte für die Bildung von  $CH_4$  über dem Elektrolysepotential für Silberelektroden, die mit unterschiedlich dicken Kupferschichten bedampft wurden. Zum Vergleich ist das Elektrolyseergebnis einer reinen Silberelektrode (0 Å) mit dargestellt.

Die Quantifizierung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe, die sich typischerweise an Kupferkatalysatoren bilden, füllt diese Lücke zumindest teilweise. Abbildung 5.11 zeigt die Faraday-Effizienz für  $CH_4$  und die dazugehörigen Stromdichten über dem Potential der Arbeitselektrode. Es fällt auf, dass unterhalb von  $-1,6$  V  $CH_4$  keinen nennenswerten Anteil am Produktgas hat. Bei Betrachtung der Stromdichten fällt jedoch auf, dass sich das Onset-Potential der  $CH_4$ -Bildung mit steigender Kupferschichtdicke von  $-1,65$  V hin zu  $-1,525$  V verschiebt. Die gebildeten Mengen sind jedoch so gering, dass sie umgerechnet in Faraday-Effizienz erst ab einer Stromdichte von  $-0,1 \text{ mA/cm}^2$  sinnvoll darstellbar werden. Ab einer Kupferschichtdicke von 200 Å ergibt

sich eine  $\text{CH}_4$ -Maximaleffizienz von etwa 30 % bei  $-1,75$  V. Bei geringeren Schichtdicken verschiebt sich das Maximum zu negativeren Potentialen, wobei etwa 40 % FE erreicht werden. Bemerkenswert ist, dass auch bei der reinen Silberelektrode  $\text{CH}_4$  entsteht, bei  $-1,9$  V mit einer Effizienz von 40 %, wobei das Maximum anscheinend noch nicht erreicht ist. Bei den stark negativen Potentialen ist die  $\text{CH}_4$ -Effizienz für hohe Schichtdicken wieder rückläufig, obwohl die Stromdichte konstant bei etwa  $10 \text{ mA/cm}^2$  liegt. Das deutet darauf hin, dass verstärkt andere Produkte (hier  $\text{H}_2$ , s. Abbildung 5.10) gebildet werden.

In Abbildung 5.12 sind die entsprechenden Ergebnisse für  $\text{C}_2\text{H}_4$  dargestellt. Die dickste Kupferschicht erreicht dabei nur eine maximale Faraday-Effizienz von etwa 15 % bei einem Potential von  $-1,7$  V. Jedoch ist deutlich zu erkennen, dass dieses Maximum für abnehmende Schichtdicken geringer wird und sich zu negativeren Potentialen verschiebt. Die reine Silberelektrode erreicht knapp 5 % FE bei  $-1,85$  V. Der beschriebene Trend zeichnet sich auch in den Verläufen der Stromdichte ab. Es fällt auf, dass die Ergebnisse für  $200 \text{ \AA}$  und  $500 \text{ \AA}$  sowie die für  $5 \text{ \AA}$  und  $50 \text{ \AA}$  untereinander sehr ähnlich sind.



**Abbildung 5.12:** Faraday-Effizienz und Stromdichte für die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  über dem Elektrolysepotential für Silber-Elektroden, die mit unterschiedlich dicken Kupferschichten bedampft wurden. Zum Vergleich ist das Elektrolyseergebnis einer reinen Silberelektrode ( $0 \text{ \AA}$ ) mit dargestellt.

### 5.2.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Bei der  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse mit einer reinen Silberelektrode zeigt sich das erwartete Verhalten in der Form, dass hauptsächlich  $\text{CO}$  entsteht, wobei das Maximum bei ca.  $-1,7\text{ V}$  liegt. Bei niedrigeren Überspannungen wird zusätzlich  $\text{H}_2$  gebildet, bei höheren trat die Bildung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  auf. Bei Aufbringung dünner Kupferschichten verändert sich die Produktzusammensetzung dahingehend, dass das gebildete  $\text{CO}$  mit steigender Kupferschichtdicke bereits bei niedrigeren Überspannungen zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt wird. Die Bildung von Wasserstoff nimmt ebenfalls mit der Kupferschichtdicke zu, wird allerdings zwischen  $-1,65\text{ V}$  und  $-1,75\text{ V}$  effektiv unterdrückt, da die Protonen in diesem Spannungsfenster bevorzugt in die Bildung von Kohlenwasserstoffen fließen. Ein Verhalten, das dem reiner Kupferelektroden vergleichbar wäre, stellt sich auch bei der dicksten Kupferschicht von  $500\text{ \AA}$  ( $=50\text{ nm}$ ) nicht ein. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu einer vergleichbaren Studie von Reske et al. [76], bei der Elektroden aus Platin, ein reiner  $\text{H}_2$ -Bildner, mit Kupfer in verschiedenen Dicken beschichtet wurden (1 Monolage,  $50\text{ \AA}$  und  $150\text{ \AA}$ ). Dabei zeigt sich, dass sich bereits ab  $50\text{ \AA}$  Kupfer ein Verhalten ähnlich zu reinem Kupfer abzeichnete und zudem keine Veränderung in der  $\text{H}_2$ -Bildung mehr nachweisbar war. In der vorliegenden Untersuchung zeigt sich jedoch eine deutliche Abhängigkeit der  $\text{H}_2$ -Entwicklung in Abhängigkeit der Schichtdicke. Die Ergebnisse sind nicht direkt übertragbar, da die Studie von Reske et al. [76] einen Bereich niedrigerer Überspannungen abdeckt und das Substrat ein reiner  $\text{H}_2$ -Bildner ist und nicht wie Silber ein Katalysator, an dem sich sowohl Wasserstoff als auch Kohlenstoffmonoxid bildet. Ein Vergleich der Tendenzen ist aber dennoch sinnvoll. Die Studie gibt an, eine Verschiebung des Onset-Potentials für die Wasserstoffentwicklung zu beobachten. Das deutet darauf hin, dass die katalytischen Eigenschaften des Substrates durch die Beschichtung hindurch Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen haben. So wie bei Reske et al. [76] dieser Effekt beim  $\text{H}_2$  am ausgeprägtesten ist, kann im vorliegenden Fall die zunehmende Verdrängung der Substrateigenschaften am besten an der Faraday-Effizienz des  $\text{CO}$  gezeigt werden. Da Kupfer selbst auch  $\text{CO}$  bildet, ist die Betrachtung des elektrochemischen Fensters sinnvoll, in dem es zu Kohlenwasserstoffen weiter reagiert ( $-1,65\text{ V}$  bis  $-1,75\text{ V}$ ). Hier zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit von der Beschichtungsdicke. Reske et al. [76] ermitteln keine nennenswerte Beeinflussung des Onset-Potentials für die Methan- und Ethenbildung, jedoch ist die Verschiebung der Methanbildung hin zu weniger negativen Potentialen in Abbildung 5.11 deutlich zu erkennen. Bei den Faraday-Effizienzen von Ethen (Abbildung 5.12) ist der Trend auf Grund der geringen Werte nicht eindeutig zu erkennen, jedoch zeigt sich die Verschiebung klar in der Stromdichte. Es ist zwar so, dass  $\text{CH}_4$  bei Schichten  $\geq 200\text{ \AA}$  mit geringerer Effizienz bei ebenfalls geringeren Spannungen gebildet wird, während sich die Ethenbildung, deren Faraday-Effizienz aber sogar leicht zunimmt, nur verschiebt. Eine Steuerung der Selektivität bzw. des  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$ -Verhältnisses durch die Beschichtungsdicke lässt sich daraus jedoch nicht ableiten. Der Effekt kommt zustande, weil die Unterdrückung der  $\text{H}_2$ -Bildung bei Überspannungen  $< -1,725\text{ V}$  mit steigender Kupferschichtdicke abnimmt, während sie im Bereich

der maximalen Ethenbildung erhalten bleibt. Zusammenfassend zeigt sich also lediglich eine Verschiebung der Reduktionsfenster für die einzelnen Produkte hin zu weniger negativen Potentialen, wenn Silber mit Kupfer beschichtet wird. Die Hypothese, dass sich eine verbesserte CO<sub>2</sub>-Reduktion durch Kombination von Ag und Cu erreichen lässt, beispielsweise weil die katalytische Aktivität des Silbers in höherem Maße CO bereitstellt, welches dann am Kupfer zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt wird, lässt sich nicht bestätigen. Reines CO ist ebenfalls als Eduktgas einsetzbar und kann in der Elektrolyse sogar zu einer erhöhten Selektivität für Kohlenwasserstoffe führen [33, 40, 98].

### 5.3 Übersichtsmessungen mit zufälliger Abfolge der Potentialstufen

Da bei den bereits vorgestellten Übersichtsmessungen aus Kapitel 5 diverse Betriebspunkte (Potentiale der Arbeitselektrode) nacheinander untersucht werden, ist es wichtig ebenfalls zu untersuchen, welchen Einfluss die jeweilige Vorgeschichte eines Betriebspunktes auf die Ergebnisse der Elektrolyse hat. Zu diesem Zweck werden Messreihen durchgeführt, bei denen die Arbeitspotentiale nicht kontinuierlich negativer eingestellt und an die Elektrode angelegt werden, sondern zufällig aus dem Bereich der zu untersuchenden Potentiale ausgewählt werden.

#### 5.3.1 Versuchsplanung und -durchführung

Üblicherweise besteht eine Übersichtsmessung aus bis zu 17 Betriebspunkten, also 17 unterschiedlichen Potentialen, die aber vom ersten bis zum letzten Betriebspunkt kontinuierlich negativere Werte aufweisen. Allerdings würde bei 17 Betriebspunkten eine Elektrolyse ohne Vor- und Nachbereitung sowie Auswertung bereits 22,5 h dauern. Das Ziel dieser Messreihen war die grafische Darstellung von Faraday-Effizienzen und Teilstromdichten in einer Matrix aus Potentialstufen über den Betriebspunkten. Im Ergebnis sollte demnach jedes angelegte Potential in jeder der Übersichtsmessungen bei einem anderen Betriebspunkt (also zu einem anderen Zeitpunkt innerhalb der Übersichtsmessung) angelegt worden sein. Aufgrund des hohen Zeitaufwandes bei Übersichtsmessungen mit 17 Betriebspunkten, wurden für die hier vorgestellten Übersichtsmessungen mit zufälliger Abfolge der Potentialstufen Elektrolysen mit neun Betriebspunkten gewählt. Der untersuchte Spannungsbereich wurde zwar bei  $-1,45$  bis  $-1,85$  V belassen, die Spannung jedoch nicht in 25-mV-Schritten, sondern mit einem Inkrement von 50 mV variiert. Somit ergibt sich mit Durchführung von neun Übersichtsmessungen eine erste Matrix, in welcher jedes Potential einmal zu jedem Betriebspunkt (1–9) angelegt war. Um die Aussagekraft der Versuchsreihe zu gewährleisten, wurde eine weitere, unabhängige Abfolge von neun Übersichtsmessungen durchgeführt, wobei darauf geachtet wurde, dass die einzel-

nen Potential-Betriebspunkt-Kombinationen eine andere Vorgeschichte als in den ersten neun Übersichtsmessungen aufwiesen.

**Tabelle 5.2:** Tabellarische Übersicht über die 18 durchgeführten Übersichtsmessungen (Messreihen) zu je neun Betriebspunkten mit zufälliger Abfolge der Potentialstufen (Angabe in V).

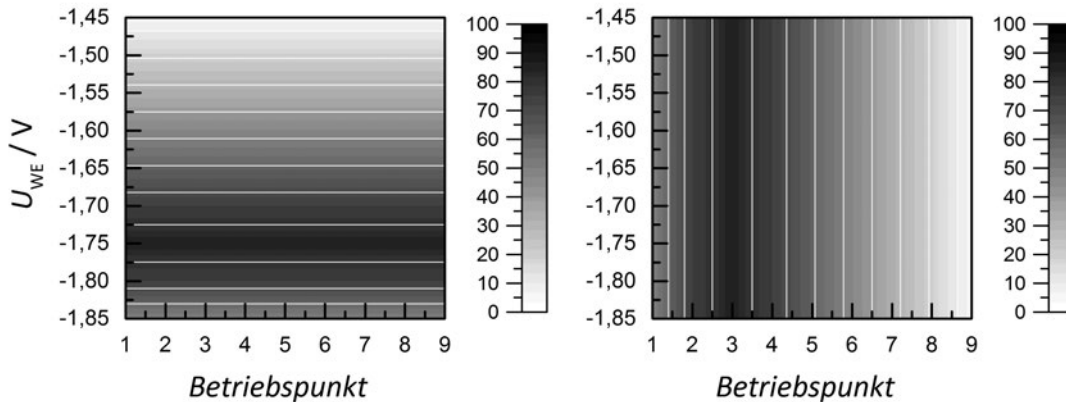
Messreihe	BP 1	BP 2	BP 3	BP 4	BP 5	BP 6	BP 7	BP 8	BP 9
1	-1,55	-1,6	-1,8	-1,75	-1,7	-1,5	-1,65	-1,45	-1,85
2	-1,85	-1,7	-1,65	-1,6	-1,45	-1,55	-1,5	-1,8	-1,75
3	-1,5	-1,45	-1,75	-1,65	-1,85	-1,8	-1,55	-1,7	-1,6
4	-1,65	-1,85	-1,55	-1,8	-1,6	-1,7	-1,75	-1,5	-1,45
5	-1,75	-1,5	-1,7	-1,55	-1,65	-1,45	-1,6	-1,85	-1,8
6	-1,6	-1,8	-1,45	-1,5	-1,75	-1,85	-1,7	-1,55	-1,65
7	-1,8	-1,55	-1,6	-1,85	-1,5	-1,75	-1,45	-1,65	-1,7
8	-1,7	-1,75	-1,5	-1,45	-1,8	-1,65	-1,85	-1,6	-1,55
9	-1,45	-1,65	-1,85	-1,7	-1,55	-1,6	-1,8	-1,75	-1,5
10	-1,65	-1,55	-1,6	-1,7	-1,75	-1,8	-1,85	-1,45	-1,5
11	-1,7	-1,75	-1,5	-1,45	-1,85	-1,65	-1,55	-1,6	-1,8
12	-1,45	-1,85	-1,8	-1,55	-1,6	-1,5	-1,65	-1,7	-1,75
13	-1,8	-1,65	-1,85	-1,75	-1,7	-1,45	-1,6	-1,5	-1,55
14	-1,6	-1,5	-1,7	-1,8	-1,65	-1,55	-1,75	-1,85	-1,45
15	-1,75	-1,45	-1,55	-1,85	-1,5	-1,6	-1,8	-1,65	-1,7
16	-1,85	-1,7	-1,45	-1,65	-1,55	-1,75	-1,5	-1,8	-1,6
17	-1,5	-1,8	-1,75	-1,6	-1,45	-1,85	-1,7	-1,55	-1,65
18	-1,55	-1,6	-1,65	-1,5	-1,8	-1,7	-1,45	-1,75	-1,85

Tabelle 5.2 zeigt die durchgeführten 18 Messungen. Für die Erstellung wurden zwei 9x9-Matrizen gewählt, in dessen Zeilen und Spalten die neun Reduktionspotentiale jeweils einmalig vorkommen. So werden auffällige, beispielsweise um einen oder zwei Betriebspunkte versetzte Ähnlichkeiten, wie sie sich bei vielen der möglichen Permutationen ergeben würden, bestmöglich vermieden.

Die Daten werden in der Auswertung als 3D-Konturabbildung dargestellt. Dabei wird die Faraday-Effizienz bzw. die Stromdichte als Höhenwert in der 9x9-Matrix von Betriebspunkten und Reduktionspotentialen dargestellt. Dunkle Bereiche deuten dabei jeweils einen hohen Wert, hellere Bereiche entsprechend geringere Werte an. Die genaue Grauwertzuordnung ist der jeweils nebenstehenden Skala zu entnehmen. Die eingezeichneten Höhenlinien dienen der besseren Orientierung.

In dieser Darstellung wird zwischen den zwei Extremzuständen unterschieden, die in Abbildung 5.13 dargestellt sind. Ändert sich der Grauwert dabei in vertikaler Richtung (Abbildung 5.13, links) bedeutet das, dass der dargestellte Wert nur vom gewählten Reduktionspotential abhängt, also unabhängig von der Position innerhalb der Abfolge von Betriebspunkten einer Screening-Elektrolyse ist. Im anderen Extremfall, der reinen Abhängigkeit von der Position in der Screening-Elektrolyse, würde sich eine Veränderung des Grauwertes ausschließlich in horizontaler Richtung (Abbildung 5.13, rechts) ergeben. Der Wert wäre also unabhängig vom ge-

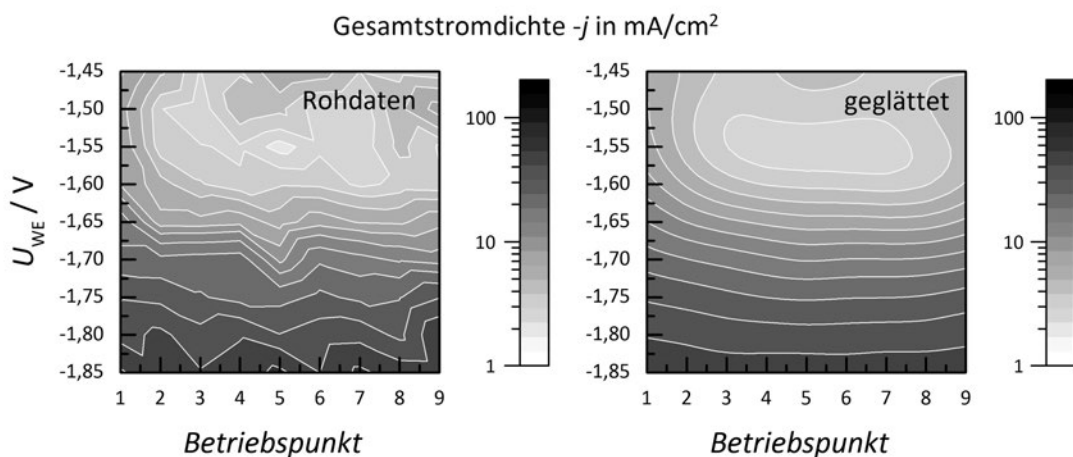
wählten Reduktionspotential. Dementsprechend bedeuten schräge Verläufe des Höhenwertes eine Kombination beider Effekte.



**Abbildung 5.13:** Prinzipielle Darstellung der Elektrolyseergebnisse mit randomisierten Betriebspunktfolgen. Dargestellt wird entweder die Faraday-Effizienz oder die Stromdichte als Höhen-/(Farb-)Wert in der Elektrolysepotentialmatrix über dem jeweiligen Betriebspunkt. Die Höhenlinien sind zur besseren Sichtbarkeit in Weiß dargestellt. Es wird zwischen zwei Extremfällen unterschieden: In der linken Darstellung hängt der dargestellte Wert ausschließlich vom Reduktionspotential ab, im anderen Fall ist der Wert nur von der Nummer des Betriebspunktes, also der Position innerhalb der Screening-Elektrolyse, abhängig.

In Abbildung 5.14 sind exemplarisch die Gesamtstromdichten dargestellt, die bei den Messreihen (vgl. Tab. 5.2) ermittelt wurden. Bei Betrachtung der Rohdaten fällt auf, dass die Stromdichte mit betragsmäßig steigendem Potential zunimmt. Dieses Verhalten entspricht im Wesentlichen dem in Abbildung 5.13, links dargestellten Fall. Somit ist die Gesamtstromdichte vom Arbeitselektrodenpotential abhängig. Lediglich bei Betriebspunkt 1 und 2 zeigt sich eine erhöhte Stromdichte über dem gesamten Potentialbereich. Gut zu erkennen ist dies auch im geglätteten Datensatz (vgl. Abbildung 5.14, rechts) an den bei den ersten Betriebspunkten abbiegenden Isolinien. Dieses Verhalten ist vermutlich auf die nach dem Ätzen der Elektroden deutlich vergrößerte Oberfläche zurückzuführen, welche sich durch Reorganisationsprozesse während der Elektrolyse wieder reduziert. Bei der Glättung, die zu dieser Darstellung führt, handelt es sich um eine Thin-Plate-Spline-Interpolation, wie sie in der Software OriginPro von OriginLabs® für die Glättung von Kontur-Darstellungen implementiert ist.

Die Elektrolysen wurden mit Cu-DHP Elektroden durchgeführt. Als Elektrolyt kam im Anodenraum  $1 \text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$  zum Einsatz. Im Kathodenraum wurde  $0,1 \text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$  verwendet. Das Volumen betrug jeweils 125 ml und die Temperatur in der Zelle wurde auf  $20^\circ\text{C}$  eingestellt. Die Elektrolyse- sowie Spüldauer betrug bei jedem Betriebspunkt 1800 s. Der Durchfluss des Eduktgases  $\text{CO}_2$  wurde auf  $100 \text{ ml/min}$  eingestellt.



**Abbildung 5.14:** Konturdiagramm der Gesamtstromdichten aus den durchgeführten Messreihen (vgl. Tab. 5.2). Die Daten sind logarithmisch aufgetragen. Links sind die interpolierten Rohdaten dargestellt, rechts geglättete Daten (Thin-Plate-Spline-Interpolation, implementiert in OriginLabs® OriginPro), um die Abhängigkeit der Gesamtstromdichte vom Reduktionspotential besser zu veranschaulichen.

### 5.3.2 Diskussion der Ergebnisse

Abbildung 5.15 zeigt in der linken Spalte die gemittelten Faraday-Effizienzen der verschiedenen Produktgase in der oben erläuterten Darstellung. Die Graphen für CO, CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sind dabei nur von 0 bis 60 % FE skaliert, während für H<sub>2</sub> die Darstellung von Werten zwischen 0 bis 100 % FE sinnvoll ist. In der rechten Spalte sind die dazugehörigen Stromdichten abgebildet, wobei die Schattierung in einer logarithmischen Skala erfolgt.

Bei der Faraday-Effizienz von CO bildet sich ein sichtbares Effizienzband aus, welches bei Betriebspunkt 1 zwischen –1,45 V und –1,6 V startet und sich über die nachfolgenden Betriebspunkte hin zu negativeren Potentialen verschiebt (–1,55 V bis –1,7 V). Die schräge Lage dieses Bandes deutet darauf hin, dass hier die Hauptabhängigkeit zwar beim Potential der Arbeitselektrode besteht, jedoch auch ein gewisser Einfluss des zeitlichen Verlaufs der Elektrolyse vorliegt. Zudem fällt auf, dass bei Betriebspunkt 1 tendenziell weniger CO gebildet wird als bei den anderen Betriebspunkten. Unterhalb von –1,7 V spielt CO relativ zu den anderen Produkten betrachtet keine Rolle mehr.

Bei Betrachtung der Stromdichten fällt auf, dass CO aber auch in diesem Bereich dauerhaft, jedoch nur mit geringen Stromdichten gebildet wird. Der Bereich maximaler Stromdichte verschiebt sich bei späteren Betriebspunkten, ähnlich wie der der maximalen Faraday-Effizienz, hin zu negativeren Potentialen und verbreitert sich zudem etwas. Dabei nimmt diese betragsmäßig etwas zu.

Die Faraday-Effizienz von H<sub>2</sub> weist sowohl eine Abhängigkeit von der Nummer des Betriebspunktes als auch vom gewählten Arbeitselektrodenpotential auf. Während zu Beginn der Messreihen (Betriebspunkte 1 und 2) mit erhöhter Effizienz im gesamten Potentialbereich H<sub>2</sub> gebil-

det wird, reduziert sich die dominante  $\text{H}_2$ -Entwicklung im weiteren Verlauf auf den Potentialbereich  $< -1,7\text{ V}$ . Diese Beobachtung bestätigt sich ebenfalls im Verlauf der Stromdichte, die sich gleichermaßen verhält.

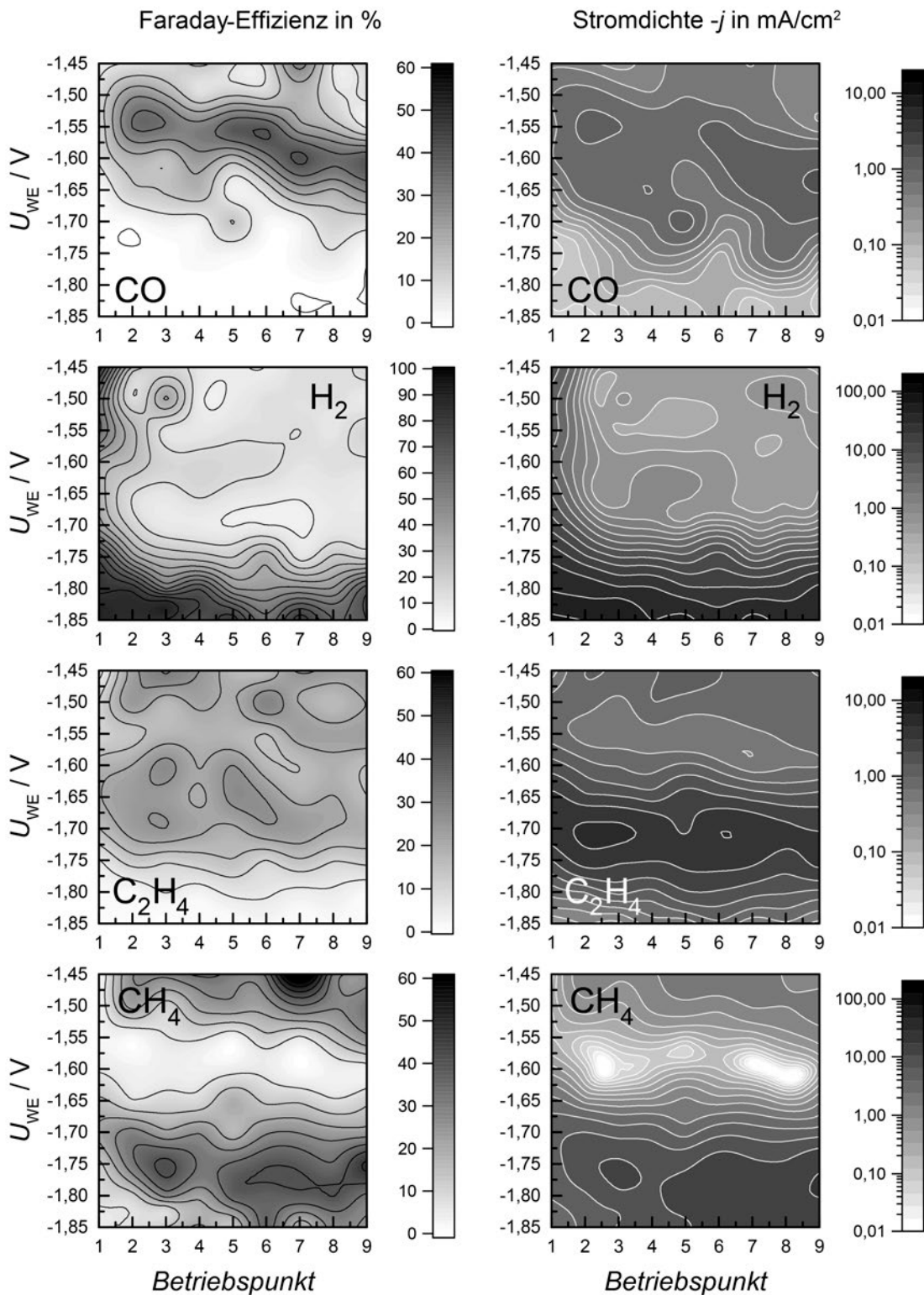
Bei  $\text{C}_2\text{H}_4$  bilden sich zwei Effizienzbereiche aus: einer mit Maxima bei etwa  $-1,5\text{ V}$  und ein zweiter zwischen  $-1,6\text{ V}$  und  $-1,7\text{ V}$ . Eine Verschiebung der Bereiche hin zu negativeren Potentialen bei späteren Betriebspunkten wird nicht beobachtet. Jedoch nimmt die Faraday-Effizienz im negativeren Bereich mit steigender Betriebspunktnummer ab. Eine solche Interpretation muss jedoch stets mit der Stromdichte validiert werden. Hier zeigen sich auch entsprechende Bänder. Allerdings wird klar, dass im negativeren Bereich mit wesentlich größerer Stromdichte  $\text{C}_2\text{H}_4$  gebildet wird. Diese Stromdichte zeigt ebenfalls eine Abnahme mit steigender Betriebspunktnummer, was darauf hindeutet, dass zeitabhängige Prozesse in der Zelle stattfinden, die sich negativ auf die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  auswirken. Die mittlere Stromdichte im weniger negativen Bereich bleibt über der Betriebspunktnummer konstant.

Ebenfalls zwei Bereiche ergeben sich für die Bildung von  $\text{CH}_4$ . Der erste befindet sich bei Potentialen zwischen  $-1,45\text{ V}$  und  $-1,55\text{ V}$ . Zwischen  $-1,55\text{ V}$  und  $-1,65\text{ V}$  wird kaum  $\text{CH}_4$  gebildet. Bei Potentialen unter  $-1,65\text{ V}$  entsteht wieder verstärkt Methan. Sowohl die Faraday-Effizienz als auch die Stromdichte zeigen in diesem Bereich eine Abhängigkeit von der Betriebspunktnummer auf. Das bedeutet: wird ein negativeres Potential zu einem späteren Zeitpunkt innerhalb einer Elektrolyse untersucht, bildet sich mehr Methan als es bei einem früheren Zeitpunkt der Fall wäre.

Es kann zunächst festgestellt werden, dass die Faraday-Effizienzen und die Stromdichten nur eine geringe Abhängigkeit von der Betriebspunktnummer aufweisen.  $\text{H}_2$  wird stets am Beginn einer Elektrolyse dominant gebildet, relativ unabhängig vom eingestellten Potential. Die Faraday-Effizienz und die Stromdichte von  $\text{CO}$  nehmen im Verlauf etwas zu und der Potentialbereich der  $\text{CO}$ -Bildung verschiebt sich zu negativeren Potentialen. Der Verlauf der  $\text{CH}_4$ -Bildung bleibt anscheinend konstant. Sowohl die Stromdichte als auch die Faraday-Effizienz von  $\text{CH}_4$  nehmen bei späteren Betriebspunkten jedoch etwas zu. Bei  $\text{C}_2\text{H}_4$  ergibt sich eine leichte Abnahme der Faraday-Effizienz mit steigender Betriebspunktnummer. Die größten Stromdichten der Ethenbildung werden zwischen  $-1,65\text{ V}$  und  $-1,80\text{ V}$  ermittelt, wobei auch hierbei die Tendenz fallend ist.

Es finden demnach zeitabhängige Veränderungen des Systems statt. Diese sind mutmaßlich auf pH-Wert-Änderungen in Katholyt und Anolyt zurückzuführen, wobei sie verschiedene Ursachen haben können. Es ist bekannt, dass Nafion™-Membranen nicht ausschließlich für Protonen durchlässig sind. Baldwin [99] untersuchte beispielsweise die Durchlässigkeit für Halogenid-Anionen, insbesondere für  $\text{Br}^-$ -Ionen. Xu et al. [100] dokumentierten die Durchlässigkeit für  $\text{Li}^+$ -,  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cs}^+$ -Ionen. Auf dieser Basis und auch auf der Reaktion, die eine protonierte Nafion™-Membran auf den Kontakt mit  $\text{K}^+$ -haltigen Lösungen zeigt (s. Kapitel 4.4, Reinigung der Membran), ist davon auszugehen, dass auch  $\text{K}^+$ -Ionen die Membran passieren. Die-





**Abbildung 5.15:** Geglättete Darstellung der bei den Übersichtsmessungen mit zufälliger Abfolge der Potentialstufen (18 Messreihen) ermittelten Faraday-Effizienzen und Stromdichten der vier gasförmigen Hauptprodukte als Konturdiagramme. In der linken Spalte ist jeweils die Faraday-Effizienz, in der rechten Spalte die dazugehörige Stromdichte (logarithmisch) abgebildet. Die nicht geglätteten Daten sind in Abbildung E.6 des Anhangs gezeigt.

ser Vorgang wird durch das Konzentrationsgefälle zwischen Anolyt ( $1 \text{ mol/l KHCO}_3$ ) und Katholyt ( $0,1 \text{ mol/l KHCO}_3$ ) verstärkt. Wie bereits in den Grundlagen in Abschnitt 2.2.1.1 beschrieben wurde, stellt sich im Katholyt, hier  $0,1 \text{ mol/l KHCO}_3$ , ein Gleichgewicht zwischen vorgelegtem  $\text{HCO}_3^-$  und durch Dissoziation des eingeleiteten  $\text{CO}_2$  entstehendem  $\text{HCO}_3^-$  ein, bei welchem sich ein Anfangs-pH-Wert von 6,8 (bei 1 bar) ergibt [8, 20, 50]. Erhöht sich nun durch Diffusion die Konzentration der  $\text{K}^+$ -Ionen im Katholyt, wird sich durch Dissoziation des chemisch als Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$  gelösten  $\text{CO}_2$  entsprechend ein neues Gleichgewicht einstellen. Dadurch kann sich der pH-Wert ändern sowohl in der Lösung, die saurer wird, als auch in der Reaktionsschicht am Katalysator. In dieser wird der sich während der  $\text{CO}_2$ -Reduktion einstellende pH-Wert saurer, wenn die  $\text{KHCO}_3$ -Konzentration ansteigt. Relativ zum pH-Wert der Lösung ist dieser jedoch wesentlich basischer, da bei der Bildung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen  $\text{H}_3\text{O}^+$  verbraucht wird. Allerdings kann ein genauer Wert nicht pauschal angegeben werden, da dieser von einer Reihe von Randbedingungen, wie der Stromdichte während der Reaktion, dem Abstand zur Oberfläche, den gebildeten Produkten und auch wesentlich von der Rauigkeit der Oberfläche abhängt [8, 17, 20, 30, 40, 42, 50]. Das ist insofern relevant, als dass in mehreren Studien die Produktverteilung in Abhängigkeit von der  $\text{KHCO}_3$ -Konzentration untersucht wurde [8, 20, 50]. Dabei zeigte sich, dass mit steigender Elektrolytkonzentration die Methanbildung zunahm, während die Ethenbildung entweder relativ unabhängig von der pH-Wert-Änderung zu sein schien [8, 20] oder abnahm [50]. Dieses widersprüchliche Verhalten des Ethens ist darauf zurückzuführen, dass es sich auf verschiedenen Reaktionswegen bilden kann. Diese wurden an verschiedenen Einkristallelektroden von Schouten et al. [101] beobachtet. Dabei ergab sich ein pH-unabhängiger Bildungspfad an  $\text{Cu}(100)$  durch teilweise adsorbierte  $\text{CO}$ -Dimere und ein pH-abhängiger Reaktionspfad an  $\text{Cu}(111)$  bei Bildung über ein Intermediat ( $\text{CHO}$ ), welches auch zur Bildung von Methan führt. Es ist davon auszugehen, dass am polykristallinen Katalysator beide oder noch weitere Effekte anderer Orientierungen zum Tragen kommen, weshalb die pH-Wert-Abhängigkeit der  $\text{CH}_4$ -Bildung stärker ausgeprägt ist als die der  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Bildung.

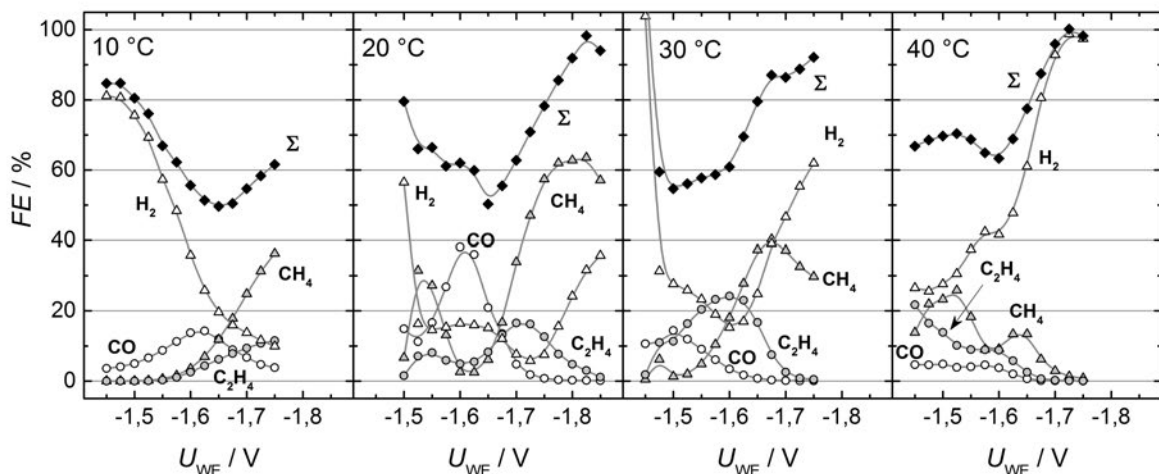
Eine vergleichende Betrachtung für die beobachtete Bildung von Wasserstoff kann hier nicht erfolgen, da in der Literatur leider häufig auf die Angabe einer Faraday-Effizienz oder Stromdichte für dieses unerwünschte Nebenprodukt verzichtet wird.

Die beobachteten Veränderungen bei den Übersichtsmessungen mit zufälliger Abfolge der Potentialstufen sind insgesamt nur gering. Somit sind umgekehrt Übersichtsmessungen mit definiertem, zunehmend negativer werdendem Potentialverlauf geeignet, um verschiedene Katalysatoren zu beurteilen. Es ist jedoch sinnvoll, am ersten Betriebspunkt zweimal zu elektrolysieren und nur die zweite Elektrolyse bei Analyse und Interpretation zu berücksichtigen, da dann die nur anfänglich stärkere  $\text{H}_2$ -Bildung abgeklungen ist.

## 5.4 Temperaturvariation

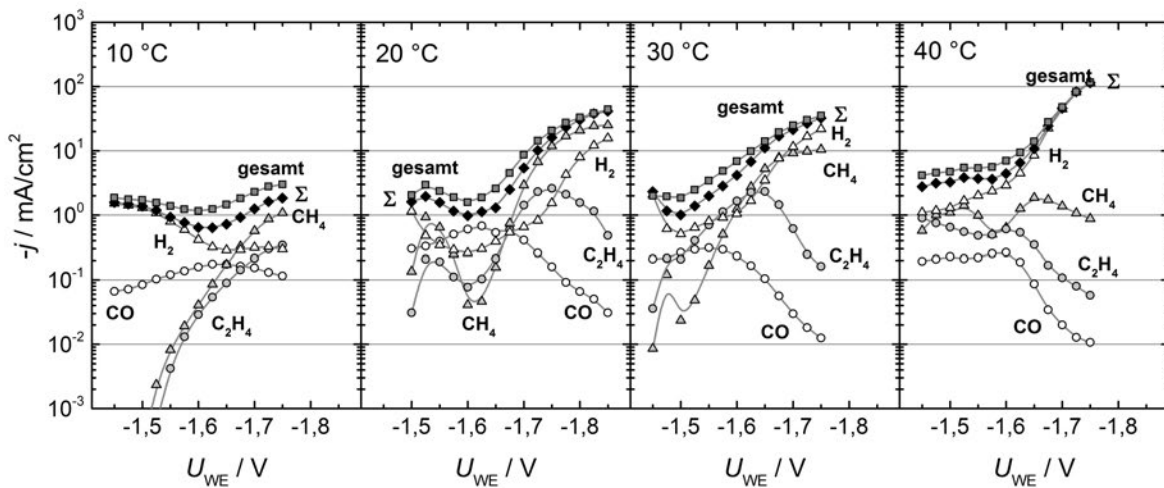
In der verwendeten Elektrolysezelle ist eine der Limitierungen dadurch gegeben, dass das  $\text{CO}_2$  gasförmig in den Elektrolyten eingeleitet wird und somit nur das physikalisch gelöste Gas durch Diffusion an die Elektrode transportiert wird. Die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in Wasser ist temperaturabhängig (vgl. Abbildung 2.3).

Daher wird untersucht, inwieweit sich die Variation der Temperatur auf die Produktgaszusammensetzung auswirkt. Als Elektrodenmaterial wird Cu-DHP verwendet, das Potential erstreckt sich jeweils über 300 mV bzw. 350 mV bei 20 °C. Als Katholyt werden 125 ml 0,1 mol/l  $\text{KHCO}_3$ -Lösung verwendet, als Anolyt 125 ml 1 mol/l  $\text{KHCO}_3$ -Lösung. Die Temperatur wird in 10 °C-Schritten von 10 °C bis 40 °C untersucht. In Abbildung 5.16 sind die Faraday-Effizienzen der gasförmigen Produkte über den Potentialen der Arbeitselektrode aufgetragen, Abbildung 5.17 zeigt die entsprechenden Stromdichten.



**Abbildung 5.16:** Faraday-Effizienzen der gasförmigen Produkte von Screening-Elektrolysen mit Cu-DHP Arbeitselektroden bei verschiedenen Temperaturen.

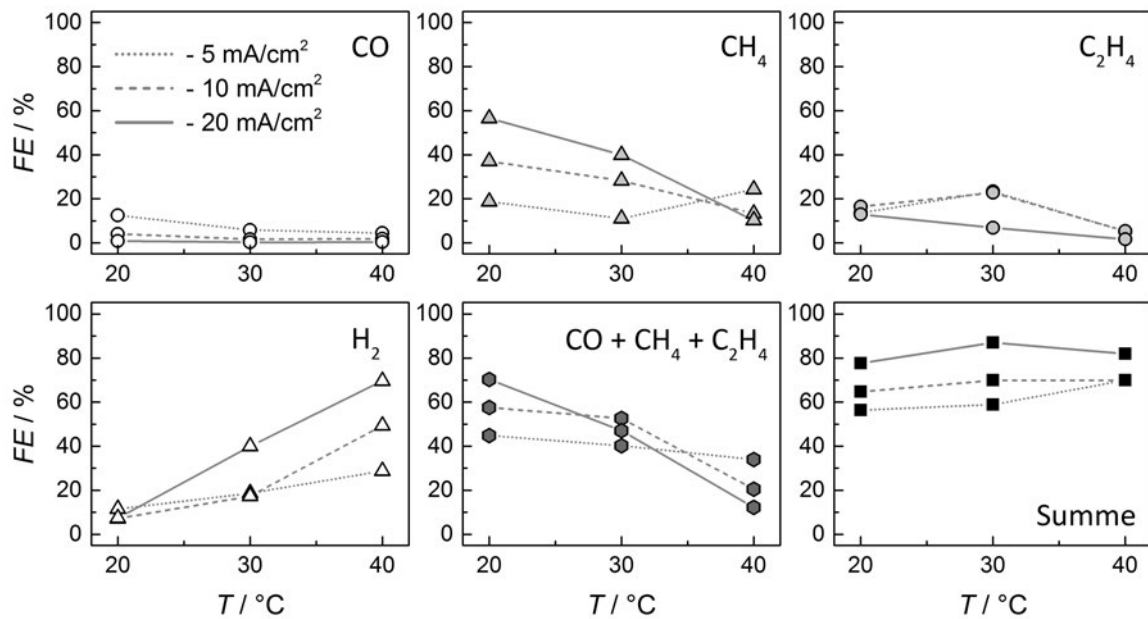
Durch die Temperaturerhöhung und die damit verbundene Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeiten unterscheidet sich die umgesetzte Ladung zwischen den einzelnen Versuchen deutlich. Bei 10 °C wird eine maximale Stromdichte von  $|j_{\text{gesamt}}| \approx 3 \text{ mA/cm}^2$  erreicht, bei 40 °C von  $|j_{\text{gesamt}}| > 100 \text{ mA/cm}^2$ . Daher werden drei Stromdichten ( $-5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-10 \text{ mA/cm}^2$  und  $-20 \text{ mA/cm}^2$ ) als Untersuchungspunkte ausgewählt. Die Betriebspunkte mit diesen Gesamtstromdichten können bei der spannungsgesteuerten Elektrolyse nicht direkt eingestellt werden, liegen jedoch bei den Elektrolysen mit 20 °C, 30 °C und 40 °C innerhalb des untersuchten Bereichs. Daher werden die Messdaten linear interpoliert und die Faraday-Effizienzen bei den geforderten Stromdichten ausgelesen. Die Messung bei 10 °C ist aufgrund der geringen Gesamtstromdichte somit nicht in der Auswertung enthalten.



**Abbildung 5.17:** Stromdichten der gasförmigen Produkte von Übersichtsmessungen mit Arbeitselektroden aus Cu-DHP bei verschiedenen Temperaturen.

Abbildung 5.18 zeigt die (interpolierten) Faraday-Effizienzen der gasförmigen Produkte bei verschiedenen Stromdichten über der Temperatur, die während der Elektrolyse herrschte. Kohlenmonoxid wird nur mit geringer *FE* nachgewiesen, bei geringen Stromdichten mit ca. 10% *FE*, mit zunehmender Stromdichte bis 0% *FE*. Die Methanbildung zeigt hingegen sowohl eine Abhängigkeit von der Temperatur als auch von der Stromdichte. Während sie mit steigender Stromdichte überwiegend zunimmt, reduziert sie sich bei Erhöhung der Temperatur von 20 °C auf 40 °C im Mittel um die Hälfte. Die Bildung von Ethen nimmt bei moderaten Stromdichten zunächst mit der Temperatur zu, fällt jedoch bei 40 °C unabhängig von der Stromdichte auf unter 10% *FE* ab. Da es sich bei den kohlenstoffhaltigen Produkten CO, CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> um die Reduktionsprodukte aus dem zugeführten CO<sub>2</sub> handelt, werden diese zusätzlich in der Summe betrachtet. Dabei zeigt sich, dass die Ausbeuten, abhängig von der Stromdichte, bei 20 °C zwischen 40% *FE* und 80% *FE* liegen, bei 40 °C bereits nur noch zwischen 40% *FE* und 10% *FE*. Dementsprechend nimmt die Wasserstoffbildung mit steigender Temperatur zu.

Eine Untersuchung, die als Vergleich herangezogen werden kann, wurde von Hori et al. [6] veröffentlicht. Die zugrunde liegenden Elektrolysen wurden bei einer konstanten Stromdichte von  $-10 \text{ mA/cm}^2$  durchgeführt, als Elektrolyt wurde  $0,5 \text{ mol/l-KHCO}_3$ -Lösung verwendet. Im Gegensatz zu Elektrolyten mit  $0,1 \text{ mol/l KHCO}_3$  wurden bei eigenen Elektrolysen in  $0,5 \text{ mol/l KHCO}_3$ -Lösung höhere Faraday-Effizienzen für H<sub>2</sub> sowie eine höhere Selektivität für die CH<sub>4</sub>-Bildung beobachtet, die Faraday-Effizienz für C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sank bei erhöhter Stromdichte mit steigender Salzkonzentration (vgl. Kap. 5.1). Vor diesem Hintergrund stimmen die Tendenzen für die CH<sub>4</sub>-Entwicklung gut mit den eigenen Messungen (Daten für  $-10 \text{ mA/cm}^2$ ) überein: Hori et al. [6] ermitteln bei 20 °C noch ca. 50% *FE*, bei 40 °C sind es weniger als 5% *FE*. Für CO und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ermitteln Hori et al. [6] mit der Temperatur steigende Effizienzen, die so nicht beobachtet werden konnten, jedoch liegen die



**Abbildung 5.18:** Vergleichende Auswertung der Messungen mit Temperaturvariation (Abbildungen 5.16 und 5.17) durch Interpolation der Messdaten bei den Gesamtstromdichten  $-5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-10 \text{ mA/cm}^2$  und  $-20 \text{ mA/cm}^2$  und Auftragung der interpolierten Faraday-Effizienzen über der Temperatur  $T$ .

Effizienzen in der gleichen Größenordnung. Die starke Zunahme der Wasserstoffentwicklung wird wiederum durch die Literatur abgesichert.

Es lässt sich somit zusammenfassen, dass bei der verwendeten Elektrolytkonzentration von  $c_{\text{KHCO}_3} = 0,1 \text{ mol/l}$  die Temperatur während der Elektrolyse auf  $20 \text{ °C}$  eingestellt werden sollte, wenn die Effizienz der Bildung kohlenstoffhaltiger Reduktionsprodukte maximiert werden soll.

## 5.5 Elektrolysen mit kupferoxidhaltigen Katalysatoren

Da in der Literatur immer wieder berichtet wird, dass Kupferoxide im Vergleich zu metallischem Kupfer eine höhere Selektivität für C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe aufweisen [30, 42, 102], wurde in einigen Stichversuchen untersucht, inwieweit sich Kupferoxid als Precursor für die Bildung eines geeigneten Katalysators für die elektrochemische Reduktion von CO<sub>2</sub> eignet. Das geschieht zunächst, indem im Prozess oxidierende Zusätze zugegeben werden. Dadurch findet eine sogenannte In-situ-Oxidation statt. Anschließend erfolgt durch Verwendung von mit Kupferoxiden beschichteten Kupferblechen die Katalysatorbildung durch eine In-situ-Reduktion.

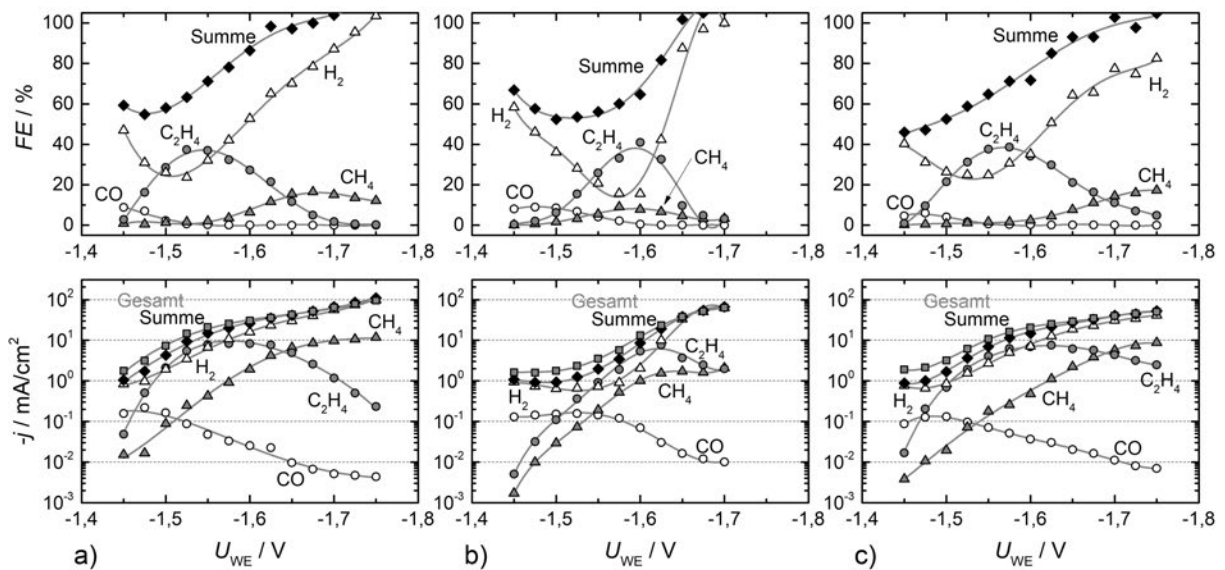
### 5.5.1 In-situ-Oxidation von Kupfer

Für die In-situ-Oxidation von Kupfer wurden Cu-Bleche als Arbeitselektrode verwendet, die ebenso gereinigt und vorbereitet wurden, wie bereits in Kapitel 4.4 beschrieben wurde. Mit dem Ziel, die Oberfläche der Elektroden in situ zu oxidieren, wird zusätzlich zum  $\text{KHCO}_3$  im Katholyt ( $0,1 \text{ mol/l}$ ) ein Oxidationsmittel zugegeben. Da es sich bei Ammoniumperoxodisulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), welches auch zum Ätzen der Kupferbleche verwendet wird, um ein starkes Oxidationsmittel handelt, werden in Stichversuchen dem Katholyten ( $V_{\text{Katholyt}} = 125 \text{ ml}$ )  $0,5 \text{ ml}$  und  $1 \text{ ml}$  einer  $0,3 \text{ mol/l}$   $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung zugegeben. Als Elektrodenwerkstoffe werden Cu-DHP und Cu-ETP getestet. Es wurden Screening-Elektrolysen in einem Potentialbereich von  $-1,45 \text{ V}$  bis  $-1,75 \text{ V}$  durchgeführt, um das Verhalten der Kupferelektroden unter Anwesenheit eines chemischen Oxidationsmittels während der Elektrolyse zu untersuchen.

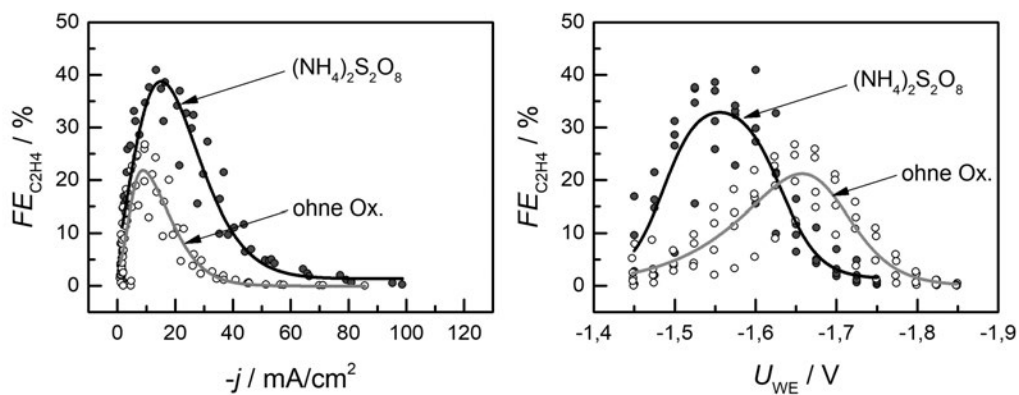
#### Ergebnisse der Elektrolysen

In Abbildung 5.19 sind die Faraday-Effizienzen  $FE$  und Stromdichten  $j$  über dem Potential der Arbeitselektrode  $U_{\text{WE}}$  dargestellt. Dabei zeigt sich eine erhöhte Selektivität für die  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Bildung. Die Maxima liegen bei  $FE_{\text{C}_2\text{H}_4} \approx 40\%$ , unabhängig davon ob  $1 \text{ ml}$  oder  $0,5 \text{ ml}$  Oxidationsmittel zugegeben werden. Die Teilstromdichte der Ethenbildung  $j_{\text{C}_2\text{H}_4}$  liegt dabei zwischen  $7 \text{ mA/cm}^2$  und  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Die Umsetzung von CO zu Kohlenwasserstoffen nimmt mit negativeren Potentialen zu, das heißt, dass in der Folge eine geringere Faraday-Effizienz für CO ermittelt wird. Die geringste Effizienz für die Bildung von Wasserstoff ergibt sich stets dort, wo die meisten Kohlenwasserstoffe gebildet werden, da hierfür Protonen verbraucht werden, aus denen sich sonst  $\text{H}_2$  bilden würde. Bei Zugabe von  $0,5 \text{ ml}$  Oxidationsmittel werden ca.  $22\%$  Faraday-Effizienz für  $\text{H}_2$  erreicht, bei Verdopplung der Menge etwa  $18\%$ . Die Unterdrückung der Wasserstoffbildung verbessert sich demnach, wenn mehr Oxidationsmittel zugegeben wird. Die  $\text{CH}_4$ -Bildung wird weitgehend unterdrückt und liegt im Maximum zwischen  $10\%$  und  $20\%$ . Bei Zugabe von  $0,5 \text{ ml}$  Oxidationsmittel (Abbildungen 5.19 a) und c)) zeigt sich eine Entkopplung der Proportionalität der Bildung des Ethens zu der des Methans. Ethen wird zudem in diesem Fall bei auffallend niedrigeren Spannungen (im Mittel  $-1,55 \text{ V}$ ) gebildet, als es an Kupfer ohne Zusatz eines Oxidationsmittels ( $-1,65 \text{ V}$  bis  $-1,775 \text{ V}$ ) der Fall ist (vgl. Abbildungen 5.3–5.6).

Die Zugabe von  $1 \text{ ml}$  Oxidationsmittel (Abbildung 5.19 b)) stellt insofern einen Sonderfall dar, als dass hier keine separate Bildung von  $\text{CH}_4$  bei negativeren Potentialen beobachtet wird. Zudem steigt die Faraday-Effizienz der  $\text{H}_2$ -Bildung unterhalb von  $-1,6 \text{ V}$  stark an. Die Messung musste bei  $-1,7 \text{ V}$  abgebrochen werden, da aufgrund der Oberflächenvergrößerung auf der Elektrode die erforderliche Spannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode vom Potentiostat nicht länger aufgebracht werden konnte, weil dieser offenbar an eine seiner Betriebsgrenzen gestoßen ist (s. Abschnitt 4.2.3).



**Abbildung 5.19:** Darstellung der Faraday-Effizienzen ( $FE$ ) und Stromdichten ( $j$ ) für Screening-Elektrolysen in 0,1 mol/l  $\text{KHCO}_3$ -Lösung unter Zugabe verschiedener Mengen  $V_{Ox}$  eines Oxidationsmittels (0,3 mol/l  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung). a) Arbeitselektrode: Cu-DHP,  $V_{Ox} = 0,5$  ml, b) Arbeitselektrode: Cu-DHP,  $V_{Ox} = 1,0$  ml, c) Arbeitselektrode: Cu-ETP,  $V_{Ox} = 0,5$  ml.



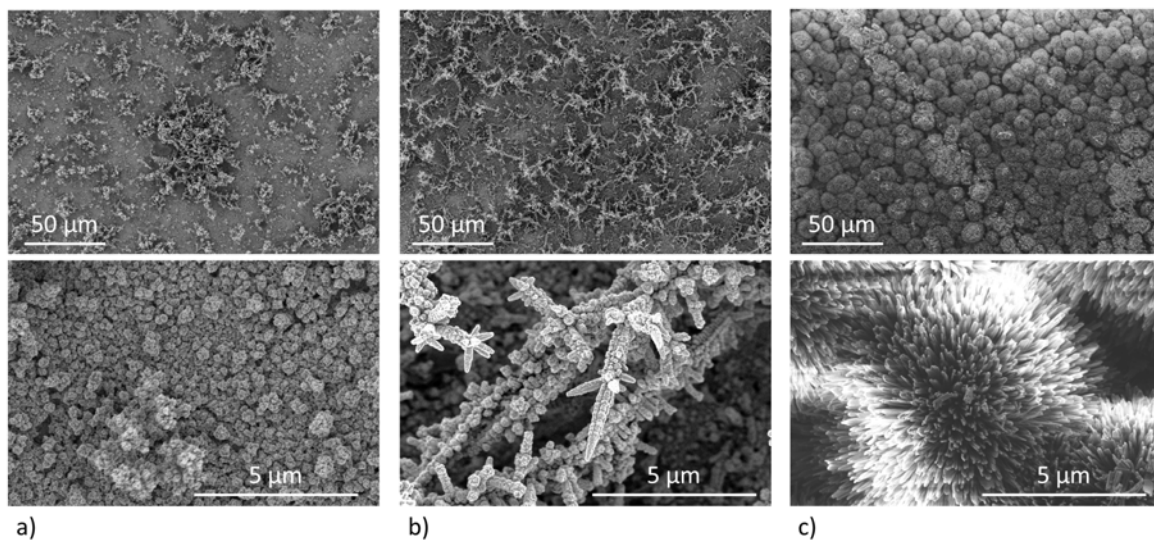
**Abbildung 5.20:** Darstellung der Faraday-Effizienz von  $\text{C}_2\text{H}_4$  ( $FE_{\text{C}_2\text{H}_4}$ ) über der Gesamtstromdichte ( $-j$ ) und über dem Potential der Arbeitselektrode  $U_{WE}$ . Verglichen werden die Effizienzen, die bei der Reduktion von  $\text{CO}_2$  ohne oxidierende Zusätze («ohne Ox.») und bei Zugabe verschiedener Mengen eines flüssigen Oxidationsmittels (0,3 mol/l  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) erzielt wurden (« $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ «).

Abbildung 5.20 zeigt die Faraday-Effizienz für Ethen  $FE_{\text{C}_2\text{H}_4}$  aufgetragen sowohl über der Gesamtstromdichte  $j$  als auch über dem Potential der Arbeitselektrode  $U_{WE}$ . Das erlaubt den direkten Vergleich mit entsprechenden Ergebnissen aus Elektrolysen, die ohne Oxidationsmittel durchgeführt wurden. Dabei zeigt sich die Verdopplung der Faraday-Effizienz von etwa 20 % auf etwa 40 % bei gleichzeitig höheren Gesamtstromdichten. Im direkten Vergleich ist die Streuung der Werte bei Auftragung über dem Potential größer als bei der Auftragung über der Stromdichte. Weiterhin ist eindeutig zu erkennen, dass die höheren Effizienzen bei gleichzeitig

geringeren Spannungen erreicht werden. Bei Zugabe von Ammoniumperoxodisulfat wird die Faraday-Effizienz für  $C_2H_4$  bei ca.  $-1,55$  V maximal, ohne Oxidationsmittel bei etwa  $-1,65$  V.

### Analyse der Oberfläche

Nach den Elektrolysen zeigten die Kupferoberflächen nicht mehr den ursprünglichen metallischen Glanz. Das Reflexionsverhalten aller Proben ist als matt zu beschreiben. Weiterhin zeigen die Cu-DHP-Elektroden nach der Elektrolyse unter Beimengung von 0,5 ml Oxidationsmittel eine intensive rote Färbung und bei Verdopplung der Oxidationsmittelmenge eine dunkelbraune Färbung. Die Cu-ETP-Elektrode erscheint nach der Elektrolyse tiefschwarz. Um die Ursache der Farbeindrücke und damit die Vorgänge bei Zugabe eines Oxidationsmittels besser zu verstehen, wurden REM-Aufnahmen der Elektroden angefertigt (s. Abbildung 5.21).



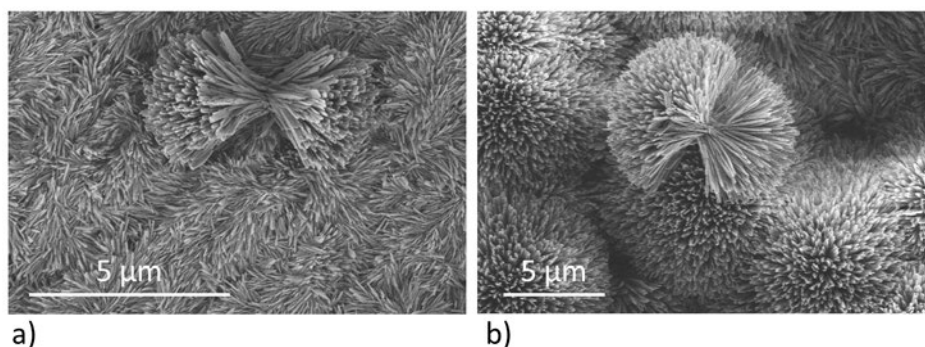
**Abbildung 5.21:** REM-Aufnahmen der Elektroden aus den Elektrolysen unter Zugabe verschiedener Mengen  $V_{Ox}$  des Oxidationsmittels  $(NH_4)_2S_2O_8$ . Gezeigt sind jeweils eine Übersichtsaufnahme sowie eine Detailansicht. a) Cu-DHP,  $V_{Ox} = 0,5$  ml b) Cu-DHP,  $V_{Ox} = 1,0$  ml c) Cu-ETP,  $V_{Ox} = 0,5$  ml. Die Elektrolyseergebnisse hierzu sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Die Aufladungen des Mikroskopie-Elektronenstrahls in Teilbild c) zeigen, dass die Ladungen nicht ordentlich abgeführt werden können. Dies ist auf die starke Strukturierung der Oberfläche zurückzuführen und deutet auch auf eine schlechte elektrische Leitfähigkeit des Materials hin.

Abbildung 5.21 zeigt die Oberflächen von Cu-DHP nach Screening-Elektrolysen unter Beimengung von a) 0,5 ml und b) 1 ml Ammoniumperoxodisulfat. Das Teilbild c) zeigt die Oberfläche der Cu-ETP-Elektrode nach einer Elektrolyse unter Beimengung von 0,5 ml des Oxidationsmittels. Bei Cu-DHP zeigt sich, dass Material in unregelmäßigen Strukturen mit großer Oberfläche auf der Elektrode abgeschieden wird. Der Bedeckungsgrad ist dabei bei der höheren Konzentration des Oxidationsmittels größer. Abbildung 5.21 a) unten zeigt eine Detailaufnahme der



Elektrodenoberfläche. Auch bei dieser Vergrößerung zeigt sich die Abscheidung von Material auf der Oberfläche. Abbildung 5.21 b) unten zeigt eine Detailaufnahme der nadelartigen Strukturen, die in ihrer Form elektrochemisch abgeschiedenem Kupfer zugeordnet werden können. Diese sind der simultanen Lösung und Redeposition von Kupfer geschuldet [44, 103]. Reller et al. [103] erzeugten ähnliche Strukturen unter Verwendung einer 0,1 mol/l KBr-Lösung mit  $\text{Br}_2$  als Oxidationsmittel und berichten, dass bei Zugabe von einerseits Sauerstoff und andererseits Peroxodisulfat ähnliche Ergebnisse erzielt wurden. Des Weiteren wurden vergleichbare Strukturen unter Zugabe von  $\text{CuSO}_4$  hergestellt. Die Analyse der Proben mittels XRD unter streifendem Einfall der Strahlung (engl. *grazing incidence X-ray diffraction* – GIXRD) ergab, dass  $\text{Cu}_2\text{O}$  neben Kupfer den Hauptbestandteil der Dendriten darstellt, so wie sie in Abbildung 5.21 b) unten zu sehen sind.

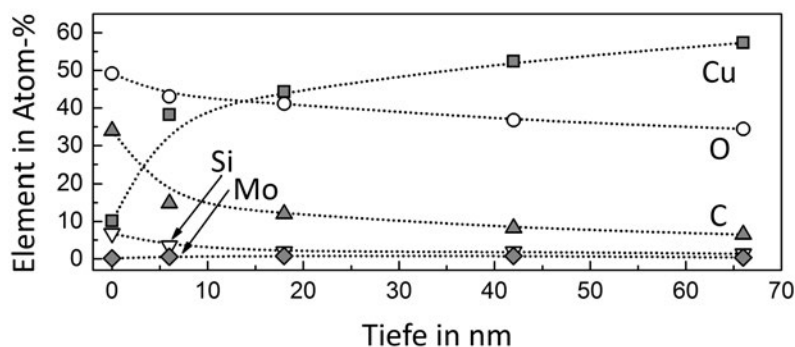
Die Strukturen auf der Cu-ETP-Elektrode (Abbildung 5.19 c)) unterscheiden sich hingegen wesentlich von der auf Cu-DHP. Es bildeten sich Kugeln aus stängelförmigen Kristalliten. Abbildung 5.22 zeigt dabei sehr deutlich, dass sich aus stängelförmigen Kristallen, die auf der Oberfläche emporwachsen, zunächst hantelförmige Strukturen, vermutlich um einen Kristallisationskeim herum, bilden. Diese werden zu vollständigen Kugeln aufgefüllt (vgl. Abbildung 5.21 c)).



**Abbildung 5.22:** Bildung der büschelartigen Strukturen auf Cu-ETP bei Elektrolyse von  $\text{CO}_2$  in 125 ml einer 0,1 mol/l  $\text{KHCO}_3$ -Lösung unter Anwesenheit von 0,5 ml einer 0,3 mol/l  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung. a) Anfangsstadium, bei dem sich stängelförmige Kristallite einer moosartigen Oberflächenstruktur zu einer hantelförmigen Überstruktur arrangieren, die b) im weiteren Verlauf zu einer Kugel aufgefüllt wird.

Strukturen mit vergleichbaren Morphologien sind auch in der Literatur zu finden. Hong et al. [104] synthetisierten Nanopartikel mit einer vergleichbaren büschelartigen Struktur, indem sie eine wässrige Ethylenglycol- $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -KOH-Mischung bei 100 °C für 12 h autoklavierten. In der anschließenden Analyse mittels XRD wurde nachgewiesen, dass es sich bei den so synthetisierten 2 µm bis 5 µm großen Partikeln um CuO handelt. Das bestätigen auch die Untersuchungen weiterer Gruppen an morphologisch vergleichbaren Partikeln [105–108].

Um die Zusammensetzung der in dieser Arbeit erzeugten Oberfläche zu erforschen, wurden XPS-Messungen durchgeführt<sup>1</sup>. Dabei wurden Messungen in verschiedenen Tiefen vorgenommen, indem die Oberfläche nach jeder Messung mittels Ionenstrahl abgetragen wurde, bevor erneut XPS-Messungen durchgeführt wurden. Abbildung 5.23 zeigt die dabei ermittelten Gehalte an Cu, O, C, Si und Mo über der Eindringtiefe.



**Abbildung 5.23:** Mittels XPS bestimmte Gehalte an Cu, O, C, Si und Mo auf der Oberfläche des unter Anwesenheit von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  elektrolysierten Cu-ETP-Blechs (vgl. Abbildungen 5.21 c) und 5.22), dargestellt über die Eindringtiefe in nm.

Dabei zeigt sich ein hoher Gehalt an Kohlenstoff auf der Oberfläche, der vermutlich auf adsorbierte Intermediate sowie in Verbindung mit dem hohen Gehalt an Sauerstoff ( $\approx 50\%$ ) auf Reste des Elektrolyten ( $\text{KHCO}_3$ ) zurückzuführen ist. Bei Molybdän und Silizium handelt es sich vermutlich um Verunreinigungen, die über die verwendeten Salze oder den Schleifprozess (SiC) eingetragen wurden. Diese nehmen zusammen mit dem Kohlenstoffgehalt mit der Eindringtiefe rasch ab. In Anbetracht der unregelmäßigen Struktur der Oberfläche (vgl. Abbildungen 5.21 c) und 5.22) ist zwar nicht klar, inwieweit der flächige Abtrag der Oberfläche mittels Ionenstrahl einen sinnvollen Einblick in die Zusammensetzung einzelner Kristalle ermöglicht, jedoch lässt die Stöchiometrie von Kupfer und Sauerstoff eher auf die Anwesenheit von  $\text{CuO}$  schließen als auf  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Damit untermauert diese Analyse den Vergleich mit morphologisch vergleichbaren Strukturen in der Literatur und es kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den gebildeten stängelförmigen Kristallen auf der Oberfläche um  $\text{CuO}$  handelt [104–108].

### 5.5.2 In-situ-Reduktion von Kupferoxid ( $\text{CuO}$ )

Auf Basis der Elektrolyseergebnisse mit in situ erzeugten Kupferoxiden auf der Oberfläche (Kapitel 5.5.1) wurden ex situ Kupferoxidschichten mittel aerosolbasierter Kaltabscheidung (auch Aerosol-Depositions-Methode – ADM – genannt) auf Kupferblechelektroden aufgebracht, um

<sup>1</sup>Vielen Dank an Dr. Kerstin Wiesner-Fleischer der Siemens AG München, die die Messungen für uns in Auftrag gegeben hat.

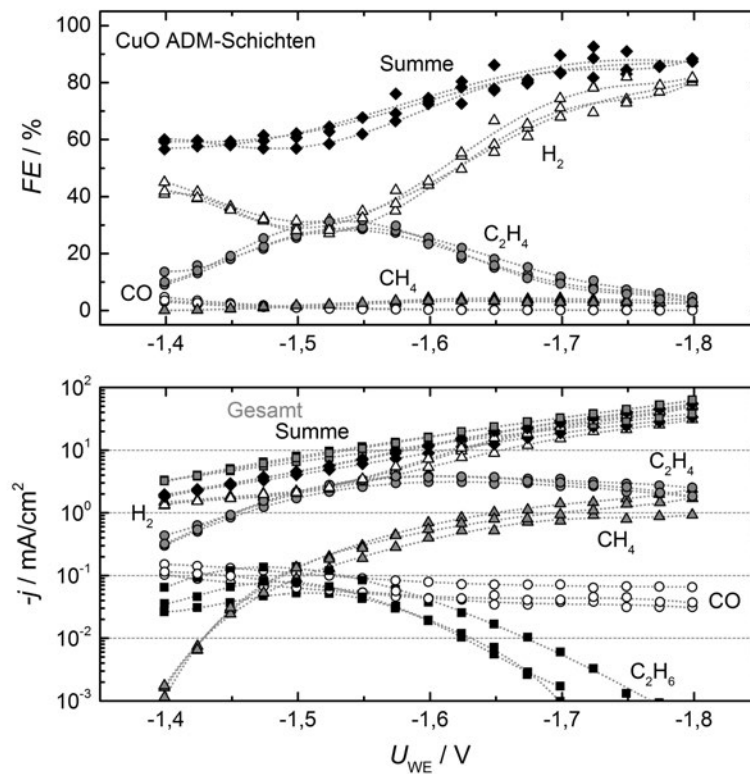
in einem weiteren Ansatz die Reduktion von Kupferoxid für die Katalysatorbildung zur  $\text{CO}_2$ -Reduktion zu untersuchen<sup>1</sup>. Bei dieser Beschichtungsmethode wird ein meist keramisches Pulver durch eine Druckdifferenz gerichtet auf ein Substrat hin beschleunigt, welches dementsprechend beschichtet wird. Die Vorbereitung des Kupferoxids (hier:  $\text{CuO}$ ) in Pulverform beinhaltet neben dem Mahlen in einer Planetenkugelmühle unter Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  als Schmiermittel die mehrtägige Lagerung in einem Trockenschrank bei  $220\text{ }^\circ\text{C}$ . Wesentliche Details zur Herstellung der Proben sind dem Anhang D zu entnehmen.

Mit den Kupferoxidschichten wurden Screening-Elektrolysen im Potentialbereich von  $U_{\text{WE}} = -1,4\text{ V}$  bis  $-1,8\text{ V}$  durchgeführt. Als Katholyt wurde eine  $0,1\text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$ -Lösung verwendet. Die  $\text{KHCO}_3$ -Konzentration im Anolyt betrug  $1\text{ mol/l}$ . Die halbstündige Vorelektrolyse (s. Kapitel 5.3) wurde bei  $U_{\text{WE}} = -1,6\text{ V}$  durchgeführt und in diesem Fall auch dazu verwendet, die  $\text{CuO}$ -Schicht vor der eigentlichen Screening-Elektrolyse elektrochemisch zu reduzieren. So wird ein Zustand eingestellt, der bis zum Erreichen von  $U_{\text{WE}} = -1,6\text{ V}$  als Arbeitselektrodenpotential stabile Bedingungen bietet und ähnliche Startbedingungen liefert. Es war mit dem Auge gleich zu Beginn zu beobachten, wie die ursprünglich schwarze Elektrodenbeschichtung im Moment der Spannungsbeaufschlagung zu metallischem Kupfer reduziert wurde.

Abbildung 5.24 zeigt Faraday-Effizienzen und Stromdichten von drei unabhängigen Messungen mit  $\text{CuO}$ -ADM-Schichten über dem Potential der Arbeitselektrode. Die Messungen wurden in jeweils frisch angesetzten Elektrolysezellen mit jeweils einer anderen Elektrode durchgeführt, die jedoch alle aus einem ADM-Beschichtungsvorgang stammen. Es zeigt sich eine hohe Reproduzierbarkeit unter den Einzelelektrolysen, womit auch die generelle Reproduzierbarkeit von Messungen im verwendeten Aufbau untermauert wird. Da es sich bei der Faraday-Effizienz um eine normierte Größe handelt, ist die Übereinstimmung der Einzeleffizienzen besser als bei den Teilstromdichten. Jedoch ist auch hier die hohe Übereinstimmung beachtenswert, da sie den Schluss zulässt, dass die aktive Oberfläche der verwendeten, elektrochemisch reduzierten Elektroden annähernd gleich gewesen sein muss.

Bei den Elektrolysen wurde kaum  $\text{CH}_4$  gebildet. Die geringe Ausbeute an  $\text{CO}$  bedeutet, dass dieses, wenn es gebildet wurde, fast vollständig umgesetzt worden sein muss. In diesem Fall anscheinend zu  $\text{C}_2\text{H}_4$ , welches sehr selektiv gebildet wurde und nur mit der  $\text{H}_2$ -Bildung konkurriert. Des Weiteren müssen in der ersten Hälfte der Elektrolyse, auf Grund der relativ niedrigen Summeneffizienz gasförmiger Produkte von etwa 60 %, 40 % der eingesetzten Ladung in die Bildung flüssiger oder löslicher Produkte geflossen sein. Die Faraday-Effizienz für  $\text{C}_2\text{H}_4$  lag bei ca. 30 % bei einem Potential von  $U_{\text{WE}} = -1,525\text{ V}$ . Damit ist das Potential der maximalen Ethen-Effizienz wiederum signifikant geringer als bei Verwendung von Kupfer, welches nicht über einen oxidischen Präkursor gewonnen wurde. Um den direkten Vergleich zu ermöglichen, wurde Abbildung 5.20 um die entsprechenden Daten erweitert (s. Abbildung 5.25). Dabei zeigt

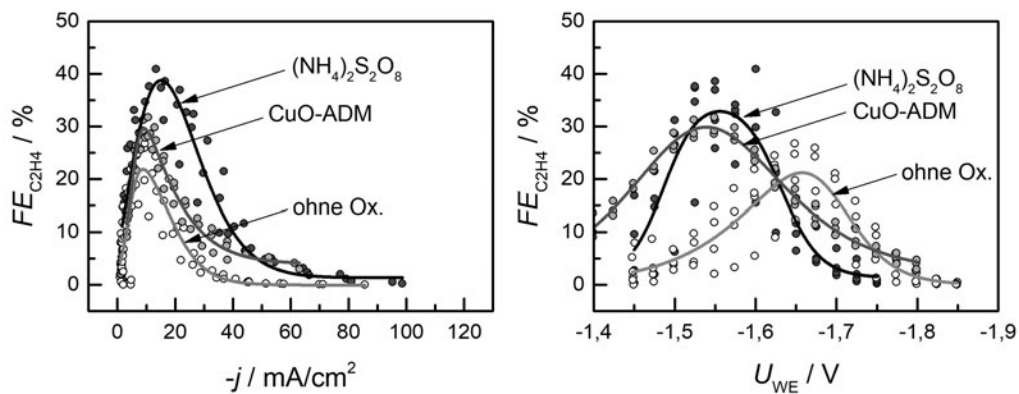
<sup>1</sup>Die Probenherstellung mittels ADM sowie die Elektrolysen mit den beschichteten Elektroden wurden von Herrn Conrad Uhlig, M. Sc., im Rahmen seiner Abschlussarbeit unter meiner Anleitung durchgeführt.



**Abbildung 5.24:** Darstellung der Faraday-Effizienzen und Stromdichten für die gasförmigen Produkte von drei, voneinander unabhängigen Screening-Elektrolysen von  $CO_2$  an CuO-Schichten, welche mittels ADM auf Cu-DHP-Elektroden aufgebracht wurden. Die Spannung wurde zwischen  $-1,4\text{ V}$  und  $-1,8\text{ V}$  in  $25\text{ mV}$ -Schritten erhöht. Die halbstündige Vorelektrolyse wurde bei  $-1,6\text{ V}$  durchgeführt und diente neben der Erhöhung der Reproduzierbarkeit (vgl. Kapitel 5.3) dazu, die (schwarze) CuO-Schicht elektrochemisch zu metallischem Kupfer zu reduzieren.

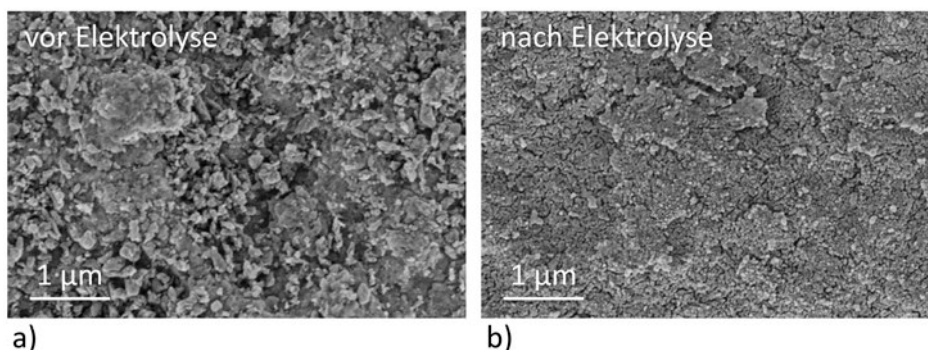
sich eine gute Übereinstimmung mit dem Trend, der schon bei Zugabe eines Oxidationsmittels während der Elektrolyse beobachtet wurde. Bei Auftragung über  $U_{WE}$  zeigt sich mit den CuO-Schichten ein breiteres Potentialfenster für  $FE_{C_2H_4}$ , da sehr selektiv  $C_2H_4$  gebildet wurde.

Es ist demnach ein eindeutiger Trend erkennbar, wenn oxidische Kupferspezies in den Prozess eingebracht werden. Bei der Verwendung von CuO-ADM-Schichten werden insgesamt geringere Faraday-Effizienzen für Ethen erreicht als bei Zugabe eines Oxidationsmittels. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass das Kupferoxid nur einmalig zu Beginn der Elektrolyse vorhanden ist, während bei Anwesenheit eines Oxidationsmittels die Oberfläche fortlaufend, zumindest während der Spülpausen der Screening-Elektrolysen, modifiziert wird, indem Atome herausgelöst werden, die im anschließenden Elektrolyseschritt wieder redeponiert werden. Es ist an dieser Stelle aber nicht möglich zu unterscheiden, ob die Anwesenheit oxidischer Kupferspezies während der Elektrolyse diesen Effekt verursacht oder die Neubildung von metallischem Kupfer bei Reduktion des Oxids dafür verantwortlich ist.



**Abbildung 5.25:** Darstellung der Faraday-Effizienz von  $C_2H_4$  ( $FE_{C_2H_4}$ ) über der Gesamtstromdichte ( $-j$ ) und über dem Potential der Arbeitselektrode ( $U_{WE}$ ). Verglichen werden die Effizienzen, die bei der Reduktion von  $CO_2$  ohne oxidierende Zusätze (»ohne Ox.«), bei Zugabe eines flüssigen Oxidationsmittels (» $(NH_4)_2S_2O_8$ «) und bei der In-situ-Reduktion von mittels ADM aufgebrachtten CuO-Schichten (»CuO-ADM«) erzielt wurden.

Die stete Bereitstellung von neuen Hochindexflächen, verursacht durch das Wechselspiel aus Korrosion und Redeposition, das zu Topographien mit enorm großer Oberfläche führt (vgl. Abbildung 5.21) und damit auch einen Einfluss auf die lokale pH-Wert-Verteilung hat, kann jedoch als alleinige Ursache des beobachteten Effekts ausgeschlossen werden. Abbildung 5.26 zeigt die Oberfläche der ADM-Proben vor und nach der Elektrolyse. Die einmalige Reduktion zu Beginn der Elektrolyse ( $U_{WE, Vorelektrolyse} = -1,6 V$ ) führt zu einer gleichmäßigen Schicht, an deren Oxidationszustand sich zumindest bis zum Erreichen von  $U_{WE} = -1,6 V$  als Arbeitselektrodenpotential nichts mehr ändern sollte. Bei Überschreiten dieser Spannung könnte eine weitere Reduktion eventuell noch vorhandener oxidischer Spezies stattfinden. An dieser Stelle ist das Effizienzmaximum der Ethenbildung aber schon überschritten.



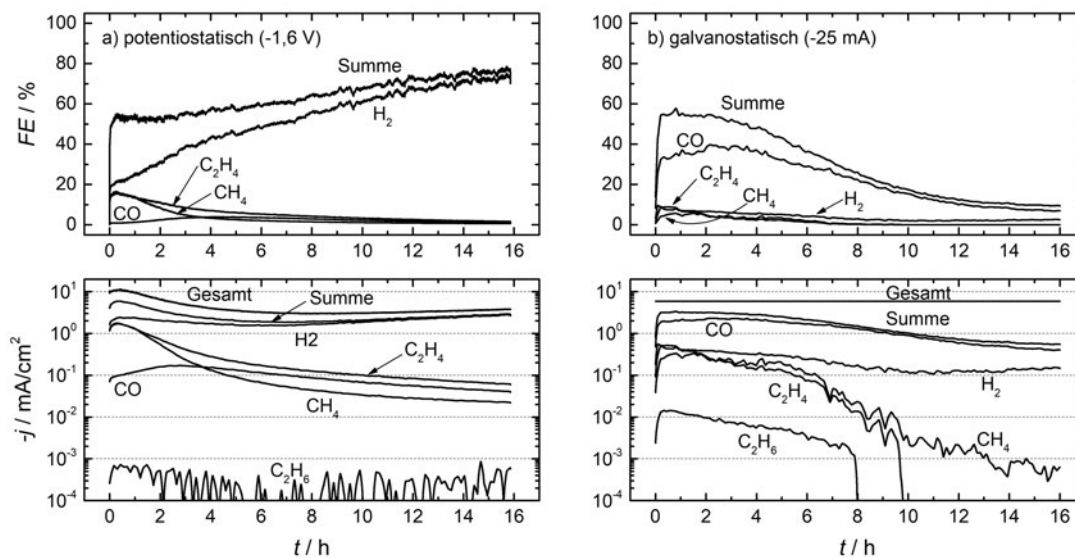
**Abbildung 5.26:** REM-Aufnahmen der mittels ADM mit CuO beschichteten Elektroden. a) Vor der Elektrolyse und b) nach einer Screening-Elektrolyse zwischen  $U_{WE} = -1,4 V$  bis  $-1,8 V$ .

Zusammenfassend eröffnen sich somit neue Möglichkeiten der Selektivitätssteigerung, wenn es gelingt, gezielt die Entstehung oxidischer Oberflächenspezies während der Elektrolyse zu erreichen und deren positiven Einfluss auf die Bildung von  $C_2$ -Produkten nutzbar zu machen. Im weiteren Verlauf wird gezeigt werden, dass es dazu verschiedene Möglichkeiten gibt, wie die Beimengung von Sauerstoff zum Eduktgas oder die Oxidation des Kupferkatalysators durch Anlegen anodischer Potentiale.

## 5.6 Langzeitstabilität statischer Elektrolysen

Die bisherigen Untersuchungen wurden in Form von Screening-Messungen durchgeführt. Diese bieten einen guten Überblick über das untersuchte elektrochemische Fenster, lassen jedoch keine Rückschlüsse auf die Langzeitstabilität des Prozesses zu. Daher werden Elektrolysen bei konstantem Potential und konstantem Strom über eine lange Zeit durchgeführt.

Abbildung 5.27 zeigt zwei Langzeitelektrolysen (je 16 h). Dabei wurde eine Elektrolyse mit einem konstanten Potential von  $U_{WE} = -1,6\text{ V}$ , die andere mit mit einem konstanten Strom von  $i_{WE} = 25\text{ mA}$  durchgeführt. Dieser Strom wurde gewählt, da so die Gesamtstromdichte etwa dem Mittelwert der Gesamtstromdichte bei potentiostatischem Betrieb ( $U_{WE} = -1,6\text{ V}$ ) entspricht.



**Abbildung 5.27:** Faraday-Effizienzen und Stromdichten zweier Langzeitelektrolysen mit Cu-DHP als Arbeitselektrode. Als Katholyt kam eine  $0,1\text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$ -Lösung zum Einsatz, als Anolyt  $1\text{ mol/l}$ . Verglichen wird a) der potentiostatische Betrieb bei  $U_{WE} = -1,6\text{ V}$  mit b) dem galvanostatischen Betrieb bei  $i_{WE} = -25\text{ mA}$ . So entspricht dieser galvanostatische Betriebspunkt etwa der mittleren Gesamtstromdichte des potentiostatischen Betriebs.

Es zeigt sich, dass bei beiden Betriebsarten nur mit geringer Effizienz von 10–20 % Kohlenwasserstoffe ( $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) gebildet werden. Zudem nehmen diese Faraday-Effizienzen im weiteren Verlauf ab und sinken innerhalb der ersten 3–4 h jeweils auf die Hälfte des Maximalwertes ab. Während bei potentiostatischem Betrieb (Abbildung 5.27 a)) nur wenig CO gemessen wird, liegt die Faraday-Effizienz für CO bei galvanostatischem Betrieb zunächst bei 30–40 %, nimmt jedoch im Verlauf der Elektrolyse auf unter 10 % ab. In der Summe startet die Effizienz für gasförmige Produkte bei potentiostatischem Betrieb bei ca. 60 % und nimmt, durch die dominante  $\text{H}_2$ -Bildung, auf 80 % zu. Im galvanostatischen Betrieb, bei dem kaum  $\text{H}_2$  gebildet wird, startet die Effizienzsumme ebenfalls bei ca. 60 %, fällt jedoch im Verlauf von 16 h Elektrolyse auf 10 % ab. Um zu klären, wie die daraus resultierende Differenz von 90 % in der Gesamtsumme zu Stande kommt, wurde bei einer vergleichbaren Elektrolyse (s. Anhang, Abbildung E.26) zusätzlich die Flüssigphase mittels NMR analysiert. Dabei zeigte sich, dass im Mittel über die 16 h Elektrolyse neben Propanol (2,7 %), Ethanol (3,5 %) und Acetaldehyd (3,4 %) mit einer Faraday-Effizienz von ca. 58,6 %  $\text{HCOO}^-$  (Formiat) gebildet wurde (s. Tabelle 6.1, S. 124). Obwohl nicht erklärt werden kann, warum sich die beiden Elektrolysen (Abbildung 5.27) so unterschiedlich verhalten, ist das Elektrolyseergebnis in Abbildung 5.27 b) somit nachvollziehbar und plausibel.

Mögliche Gründe für die beobachtete »Deaktivierung« der Kupferelektrode werden in der Literatur vielfach diskutiert. Hori et al. [96] fassen drei Hauptursachen zusammen: Demnach würden geringste Schwermetall-Verunreinigungen in den verwendeten Salzen ausreichen, um die entsprechenden Ionen bei der Elektrolyse auf der Kathode abzuscheiden [109, 110]. Diese sind ihrerseits katalytisch aktiv, jedoch nicht für die Bildung der gewünschten Kohlenwasserstoffe (vgl. Tabelle 2.1). Des Weiteren könne das verwendete Wasser trotz sorgfältigster Vorbereitung noch geringe Mengen organischer Substanzen beinhalten, die im Laufe der Elektrolyse auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten und diese deaktivierten. Es sei aber auch möglich, dass Intermediate beziehungsweise Reduktionsendprodukte der  $\text{CO}_2$ -Reduktion auf der Oberfläche verblieben und nachfolgende Reaktionen vergifteten [109].

Es hat sich gezeigt, dass die Langzeitstabilität etwas erhöht werden kann, wenn der Elektrolyt vor der Elektrolyse durch eine Vorelektrolyse gereinigt wird [111, 112]. Allerdings wurden dabei auch ohne vorheriger Aufreinigung keine Fremdmetalle auf der Elektrode nachgewiesen, weshalb die Abscheidung von Fremdmetallionen als Hauptursache ausgeschlossen und die Blockierung der Oberfläche durch Intermediate als Ursache identifiziert wurde.

Phänomenologisch wurde von Wasmus et al. [29] und DeWulf et al. [109] berichtet, dass die Elektroden nach der Elektrolyse schwarz aussahen. Wasmus et al. [29] identifizierten graphitischen Kohlenstoff auf der Oberfläche und erprobten erfolgreich, ebenso wie Shiratsuchi et al. [113], periodische anodische Behandlungen zur zeitweisen Reaktivierung des Katalysators.

Offenbar können demnach periodisch angelegte, anodische Potentiale geeignet sein, die Langzeitstabilität der  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse zu erhöhen. Zudem hat sich bereits gezeigt, dass oxidische

Spezies auf der Katalysatoroberfläche, wie sie auch durch anodische Polarisierung erzeugt werden können, zu einer erhöhten Selektivität für die Bildung von  $C_2H_4$  führen. Das bedeutet, dass ein entsprechend gepulster Betrieb geeignet sein könnte, über längere Zeit die selektive Bildung von  $C_2H_4$  zu stabilisieren.



## 6 Maßnahmen zur Erhöhung von Selektivität und Langzeitstabilität

### 6.1 CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Mischungen

Bei der Untersuchung kupferoxidhaltiger Katalysatoren, dargestellt in Abschnitt 5.5, zeigte sich, dass die Anwesenheit oxidischer Spezies auf der Oberfläche des Kupferkatalysators zu einer erhöhten Selektivität für die Bildung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> führt. Dieser Effekt zeigte sich zunächst bei der Zugabe löslicher Oxidationsmittel zum Katholyten und wurde bestätigt durch den Einsatz von Kupferoxid-beschichteten Elektroden, die sehr reproduzierbar ähnlich positive Auswirkungen auf die Bildung von Ethen zeigten. Daher wurde nachfolgend untersucht, inwieweit die Zudosierung von Sauerstoff eine weitere Methode darstellt, mit der eine kontrollierbare In-situ-Oxidation des Katalysators ermöglicht wird.<sup>1</sup>

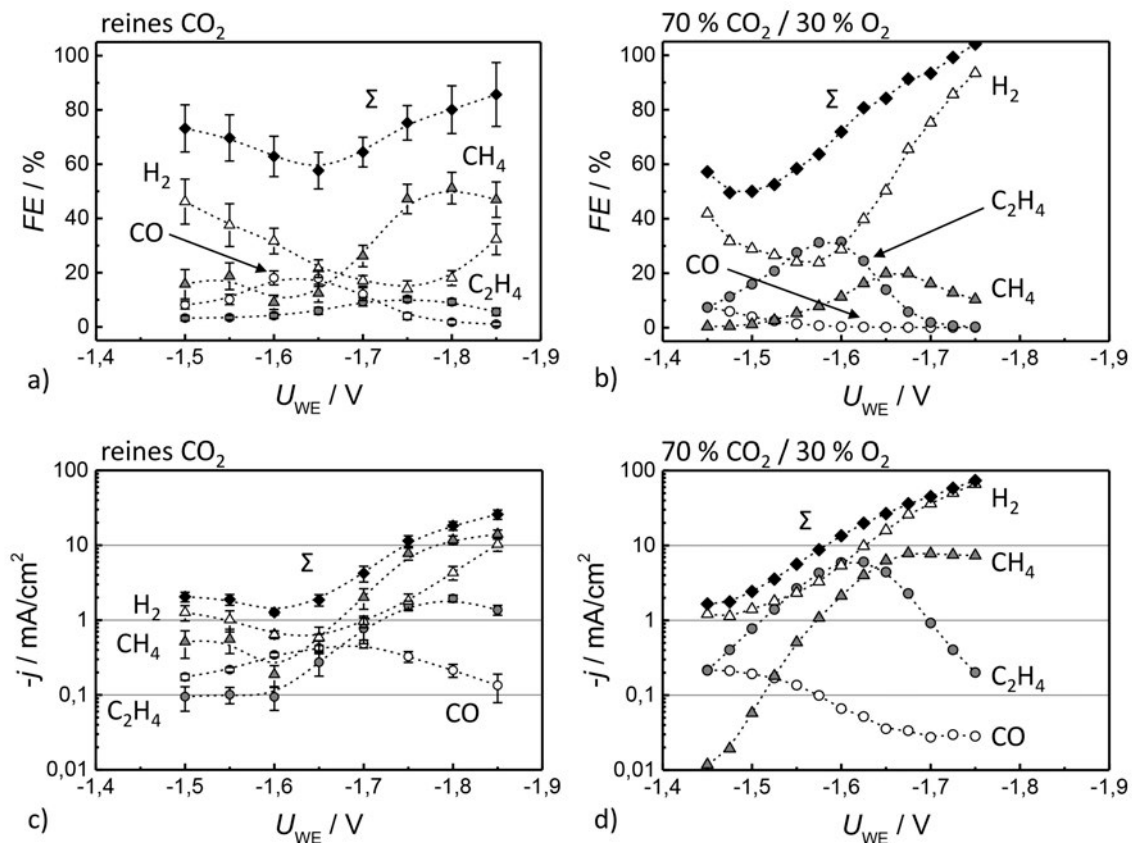
#### 6.1.1 Durchführung der Elektrolysen

In Abbildung 6.1 sind Faraday-Effizienzen und Stromdichten für die analysierten gasförmigen Produkte (CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>), gemessen bei Elektrolysen mit reinem CO<sub>2</sub> oder einer Mischung aus CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>, abgebildet. Die Messungen mit reinem CO<sub>2</sub> sind dabei als Mittelwerte mit Fehlerbalken dargestellt. Diese wurden aus neun einzelnen Elektrolysen berechnet. Zusätzlich wurden 18 Elektrolysen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen von CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> durchgeführt. Der O<sub>2</sub>-Gehalt wurde dabei zwischen 2 % und 75 % variiert. Da es nicht sinnvoll ist, Messungen mit verschiedenen Versuchsbedingungen gemittelt darzustellen, wird hier exemplarisch nur eine Messung gezeigt, bei der 30 % des CO<sub>2</sub>-Gasstroms (100 ml/min) mit O<sub>2</sub> substituiert wurden. Die häufig sehr ähnlichen Elektrolyseergebnisse für die anderen O<sub>2</sub>-Konzentrationen sind im Anhang in den Abbildungen E.7 bis E.24 dargestellt. Signifikantere Unterschiede zwischen den Messreihen traten nur bei sehr geringen oder sehr hohen Sauerstoffkonzentrationen auf. Diese werden weiter unten diskutiert. Bei den Elektrolysen handelt es sich um Übersichtsmessungen (s. Abschnitt 4.3.1), das bedeutet, es werden nacheinander die angegebenen Potentiale, von weniger negativen hin zu negativeren Werten, an der Arbeitselektrode eingestellt (Dauer 1800 s), jeweils unterbrochen von 2700 s Spülpause, in der die gasförmigen Produkte aus der Zelle gespült werden.

<sup>1</sup>Die Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht, siehe [114].

### 6.1.2 Elektrolyseergebnisse

In der Summe der analysierten Produktgase wurden Faraday-Effizienzen zwischen 60 % und 80 % ermittelt. Wie schon in den Grundlagen beschrieben, entfallen die restlichen 40 % bis 20 % auf die Bildung flüssiger oder löslicher Produkte wie Alkohol oder Formiat. Es wurde ebenfalls kein  $C_2H_2$  nachgewiesen. Ethan ( $C_2H_6$ ) wurde zwar in Spuren gemessen, es lag jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze des Gaschromatographen von 1 ppm. In den Abbildungen 6.1 a), c) zeigt sich, vergleichbar zu den anderen Elektrolysen mit reinem  $CO_2$  (vgl. Abschnitt 5.2.1), dass Wasserstoff bei weniger negativen Potentialen das Hauptprodukt darstellt, während sich die kohlenstoffhaltigen Produkte unterhalb einer Faraday-Effizienz von 20 % bewegen. Zwischen  $-1,6\text{ V}$  und  $-1,65\text{ V}$  wird ein  $CO$ -Maximum gemessen. Dieses gilt als Schlüsselintermediat für die Bildung von Kohlenwasserstoffen [17, 40, 47] und nimmt ab, wenn bei Potentialen ab  $-1,7\text{ V}$  verstärkt Methan gebildet wird ( $\approx 50\% \text{ FE}$  bei  $10\text{ mA/cm}^2$ ). Die Bildung von Wasserstoff ist an dieser Stelle auf Werte unter 20 % FE unterdrückt. Als Nebenprodukt der  $CH_4$ -Bildung entsteht  $C_2H_4$  mit einer Faraday-Effizienz von etwa 10 %.



**Abbildung 6.1:** Faraday-Effizienzen und Stromdichten gasförmiger Produkte, aufgetragen über dem Potential der Arbeitselektrode. a) und c) zeigen die Mittelwerte von neun Elektrolysen mit reinem  $CO_2$  als Eduktgas, die Fehlerbalken stellen dabei das 95 % Konfidenzintervall dar. Die Graphen b) und d) zeigen jeweils eine einzelne Elektrolyse mit 30 %  $O_2$  und 70 %  $CO_2$  im Eduktgasstrom, welcher für alle Elektrolysen  $100\text{ ml/min}$  betrug.

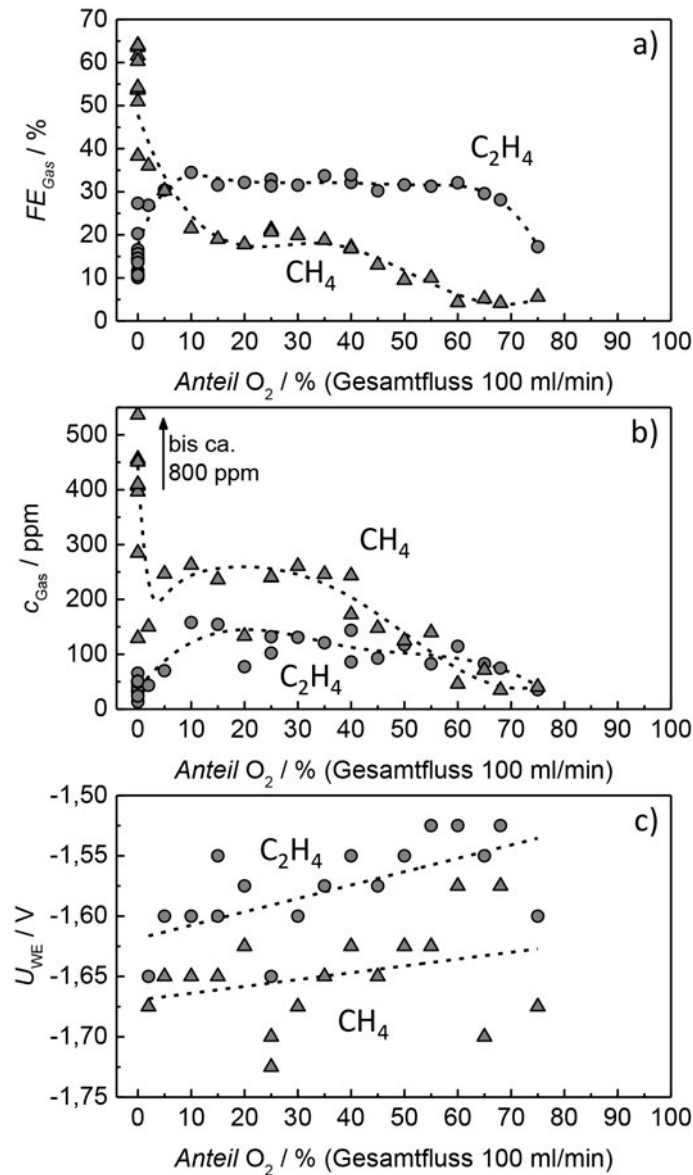
Wurde ein Teil des Eduktgases durch Sauerstoff ersetzt, verschob sich sowohl das Maximum der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Effizienz als auch das Minimum der Wasserstoffproduktion hin zu weniger negativen Potentialen. Gleichzeitig wurde die Bildung von CH<sub>4</sub> unterdrückt (s. Abbildung 6.1 b,d). Zwischen –1,55 V und –1,6 V wurde C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mit Faraday-Effizienzen bis über 30 % gebildet und war damit das gasförmige Hauptprodukt der Elektrolyse. Die Stromdichte verdreifachte sich dabei von ungefähr 2 mA/cm<sup>2</sup> bei –1,55 V auf etwa 6 mA/cm<sup>2</sup> bei –1,6 V. Das deutet darauf hin, dass Reaktionspfade auftraten, die von der Anwesenheit von Kupferoxid stammen [42]. Die Verschiebung der Onset-Potentiale für die Reduktion von CO<sub>2</sub> könnte nach Verdaguer-Casadevall et al. [115] mit einer stärkeren Bindungsenergie des CO an der oxidierten Kupferoberfläche erklärt werden. Andere Gruppen haben ebenfalls ein geringeres Startpotential der Reduktion beobachtet, als sie thermisch oxidierte Kupferbleche [116] einerseits und mit einem O<sub>2</sub>-Plasma behandelte Kupferfolien [42] andererseits als Elektroden einsetzten. Mit den Mischungen aus CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> traten ebenfalls über einen weiten Spannungsbereich große Differenzen der Summe der Faraday-Effizienzen gasförmiger Produkte zu 100 % FE auf. Dies kann in diesem Fall aber auch teilweise durch die Reduktion von O<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>O verursacht worden sein.

Abbildung 6.2 a) zeigt die jeweiligen maximalen Faraday-Effizienzen von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und CH<sub>4</sub> über dem Sauerstoffgehalt im Eduktgas. Die Werte wurden unabhängig vom jeweiligen Potential an den Maxima ausgelesen. Die dazugehörigen Spannungen sind in Abbildung 6.2 c) dargestellt. Es ist zu sehen, dass das Ergebnis der Elektrolysen, gerade an den Rändern des untersuchten Bereichs (2 % bis 75 %), vom Sauerstoffgehalt abhängig ist. Während mit reinem CO<sub>2</sub> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> nur mit geringer Effizienz gebildet wird, steigt die Effizienz mit O<sub>2</sub> im Eduktgas von 10 % auf etwa 35 % an. Anschließend ist die C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Effizienz weitgehend unabhängig vom O<sub>2</sub>-Gehalt. Bis 60 % O<sub>2</sub> liegt sie zwischen 30 % und 35 %. Die Effizienz von CH<sub>4</sub> zeigt hingegen eine deutliche Abhängigkeit von O<sub>2</sub>. Oberhalb von 40 % O<sub>2</sub> sinkt sie kontinuierlich von etwa 20 % auf etwa 5 %. Mit reinem CO<sub>2</sub> werden dagegen Effizienzen über 60 % erreicht. Das lässt die Annahme zu, dass abhängig von der Anwesenheit von O<sub>2</sub> während der Übersichtsmessung ein Katalysator oder zumindest die Vorstufe eines Katalysators gebildet wurde, an dem bevorzugt C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gebildet wird und die Bildung von CH<sub>4</sub> deutlich weniger ausgeprägt ist als bei reinen Kupferelektroden.

Die entsprechenden Konzentrationen von Ethen und Methan an den ausgelesenen Effizienz-Maxima sind in Abbildung 6.2 b) abgebildet. Da natürlich im Zuge der O<sub>2</sub>-Beimengung bei gleichbleibendem Gesamtfluss die Konzentration des CO<sub>2</sub> im Eduktgas sinkt, nimmt auch die Menge des gelösten, zu reduzierenden CO<sub>2</sub> und damit die Menge der gebildeten Kohlenwasserstoffe ab (vgl. auch Anhang E). Weiterhin deckt sich diese Beobachtung mit der anderer Gruppen, dass abhängig von der Anwesenheit und Menge von oxidischen Katalysatoren oder solchen, die in-situ aus Cu<sub>2</sub>O gewonnen werden, die CH<sub>4</sub>-Bildung zunehmend unterdrückt wird [30, 42, 102].

Abbildung 6.3 a) zeigt Faraday-Effizienzen aller analysierten Produkte in Abhängigkeit des O<sub>2</sub>-Gehalts. Die Werte wurden an den Spannungen ausgelesen, bei denen jeweils das Effizienz-

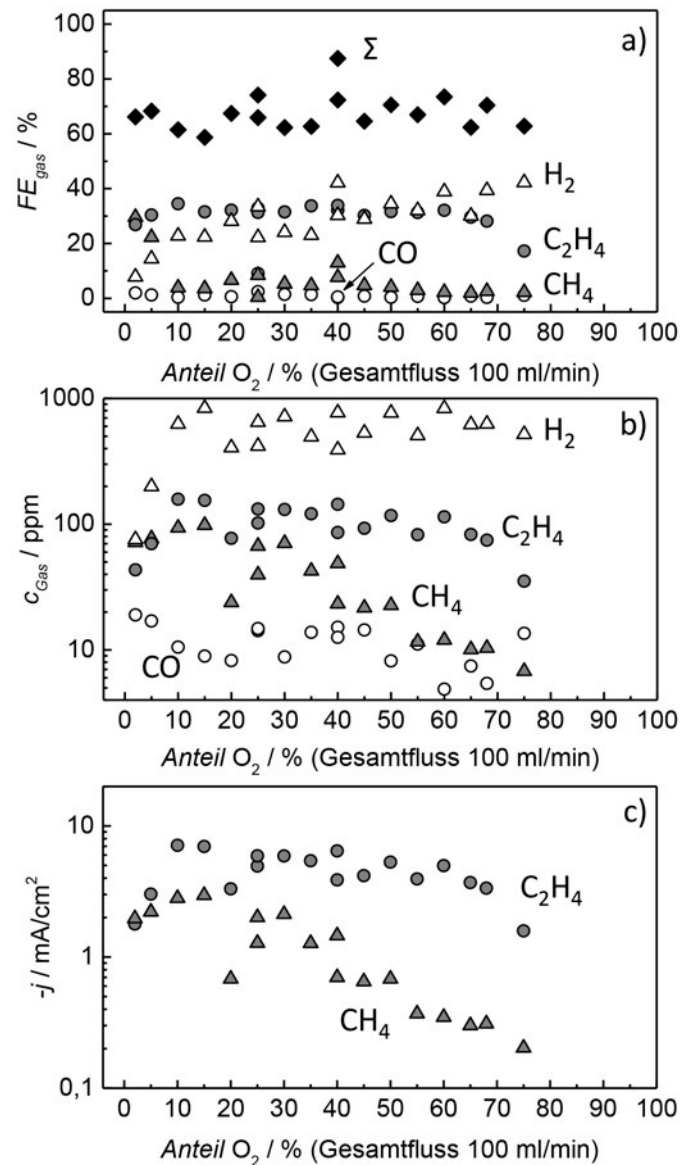
Maximum für Ethen auftrat (vgl. Abbildung 6.2 c). Es zeigt sich, dass ab 10 % Sauerstoff die  $\text{CH}_4$ -Bildung am Effizienzmaximum von Ethen wirksam unterdrückt wird. Da auch nur wenig Kohlenmonoxid detektiert wurde, wurde es offenbar sehr effizient zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Die Faraday-Effizienz von  $\text{H}_2$  steigt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt an und übersteigt die des  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Maximums ab etwa 40 %  $\text{O}_2$ .



**Abbildung 6.2:** a) Faraday-Effizienz von  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{CH}_4$ , ausgelesen am jeweiligen Maximum, unabhängig vom dabei anliegenden Potential, b) die Konzentrationen an diesen Effizienz-Maxima und c) die Potentiale, an denen diese Maxima auftraten.

Die entsprechenden Konzentrationen aller analysierten, gasförmigen Produkte, ebenfalls ausgelesen am Potential der maximalen Faraday-Effizienz von Ethen, sind in Abbildung 6.3 b) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass  $\text{C}_2\text{H}_4$  sehr selektiv gebildet wurde und nur mit der Bildung von Wasserstoff konkurriert. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt im Gasstrom steigt die Faraday-

Effizienz von H<sub>2</sub> an. Dabei steigt auch die Schichtdicke der Oxidschicht auf der Cu-Elektrode mit dem Sauerstoffgehalt an, wie anschließend näher ausgeführt wird. Diese Korrelation deckt sich mit den Beobachtungen von Ren et al. [102] und Kas et al. [30], die ebenfalls feststellten, dass mit zunehmender Oxidschichtdicke die Wasserstoff-Effizienz steigt.



**Abbildung 6.3:** a) Faraday-Effizienzen der anderen gasförmigen Produkte über dem Sauerstoffgehalt, ausgelesen bei dem Potential des jeweiligen Effizienz-Maximums von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (vgl. Abbildung 6.2), b) die entsprechenden Konzentrationen über dem O<sub>2</sub>-Gehalt und c) die Teilstromdichten für C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und CH<sub>4</sub>.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Zudosierung von nur 2 % Sauerstoff zu der effektivsten Unterdrückung der Wasserstoffbildung führte. Jedoch wurde dabei in gleichem Maße Ethen und Methan gebildet, die Selektivität für C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> also nicht erhöht. Erst ab etwa 10 % O<sub>2</sub> im Eduktgas wurde Ethen mit einer Faraday-Effizienz von etwa 30 % gebildet. Dabei erhöhte sich die Selektivität für C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bis etwa 60 % O<sub>2</sub> im Eduktgas, der Umsatz sank jedoch kontinuierlich auf

Grund der höheren Verdünnung des  $\text{CO}_2$ . Dies lässt sich nicht nur anhand von Abbildung 6.3 b), sondern auch am Verlauf der maximalen Teilstromdichten für  $\text{C}_2\text{H}_4$  erkennen, die mit den Teilstromdichten für  $\text{CH}_4$  als Funktion des  $\text{O}_2$ -Anteils in Abbildung 6.3 c) aufgetragen sind.

### 6.1.3 Analyse der Katalysatoroberfläche

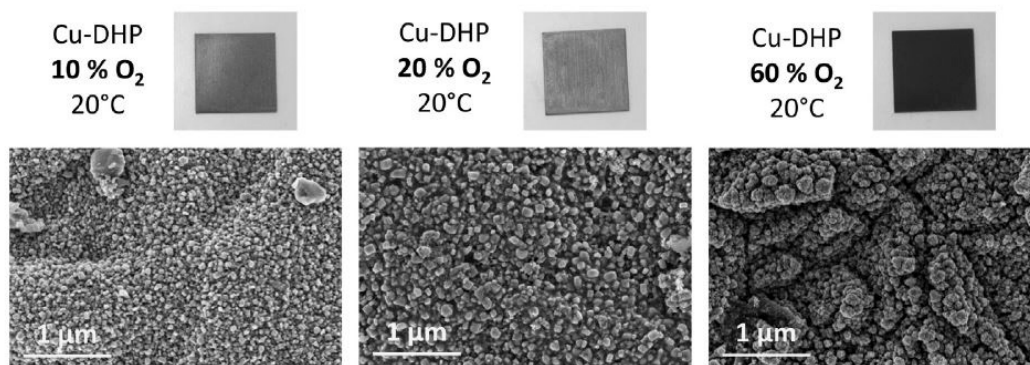
Um die Vorgänge besser zu verstehen, die zu der erhöhten Selektivität für Ethen und die Unterdrückung der Wasserstoffentwicklung verantwortlich sein könnten, werden die Elektroden mittels REM und anschließend die Zusammensetzung der Oberfläche mittels XRD untersucht. Das Ziel ist es, einen Nachweis für die Annahme zu finden, dass sich durch die Anwesenheit von Sauerstoff eine Oxidschicht auf der Kupferoberfläche bildet, die auch bei den angelegten negativen Potentialen erhalten bleibt.

#### 6.1.3.1 REM

Die Auswirkung der  $\text{O}_2$ -Zudosierung wurde bereits anhand von Übersichtsmessungen untersucht (s. Abschnitt 6.1.2). Das bedeutet, dass verschiedene Potentiale stufenweise in Richtung negativer Spannungen an die Arbeitselektrode angelegt werden, während nach der jeweiligen Elektrolyse bei einer Potentialstufe die gebildeten Gase für eine gewisse Zeit, in diesem Fall 2700 s, ausgespült werden. Diese Spülung erfolgt durch den Eduktgasstrom, der auch die Produktgase in die Probenschleifen des Gaschromatographen transportiert. Die  $\text{O}_2$ -Dosierung wird dabei zu keinem Zeitpunkt unterbrochen, es gelangt also auch während der Spülzeit Sauerstoff in den Elektrolyten.

In Abbildung 6.4 sind REM-Aufnahmen ausgewählter Elektroden nach der Elektrolyse in  $\text{CO}_2$ - $\text{O}_2$ -Mischungen (10 %, 20 % und 60 %) dargestellt. Schon bei der Zugabe von 10 % Sauerstoff (Abbildung 6.4 a)) bildet sich eine gleichmäßige Schicht aus Kristallen, deren Größe überwiegend unter 100 nm liegt. Die Schicht bedeckt relativ homogen die gesamte Oberfläche und ist nur an vereinzelt Stellen mit größeren Partikeln belegt. Die Bildung dieser Kristalle ist offensichtlich von der Konzentration des Sauerstoffs im Gasstrom abhängig, da ihre Größe bei 20 %  $\text{O}_2$  bereits deutlich zugenommen hat (Abbildung 6.4 b)). Bei hohen Sauerstoffbeimengungen sind die Kristalle nicht mehr gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Es bildet sich eine dicke und zerklüftete Schicht aus.

Diese Veränderungen der Oberfläche abhängig vom  $\text{O}_2$ -Gehalt im Eduktgas sind auch mit dem bloßen Auge wahrnehmbar. Die Elektrode bei 10 % Sauerstoff schimmert leicht goldfarben, bei 20 % Sauerstoff geht die Färbung bereits in eine Mischung aus Grün und Blau über und bei 60 %  $\text{O}_2$  erscheint die Elektrode matt schwarz. Im letzteren Fall könnte aus der Farbe rückgeschlossen werden, dass es sich hierbei um  $\text{Cu(II)O}$  ( $\text{CuO}$ ) handelt, jedoch ist bei der Analyse mittels XRD dieses nicht nachweisbar (s. Abschnitt 6.1.3.2).



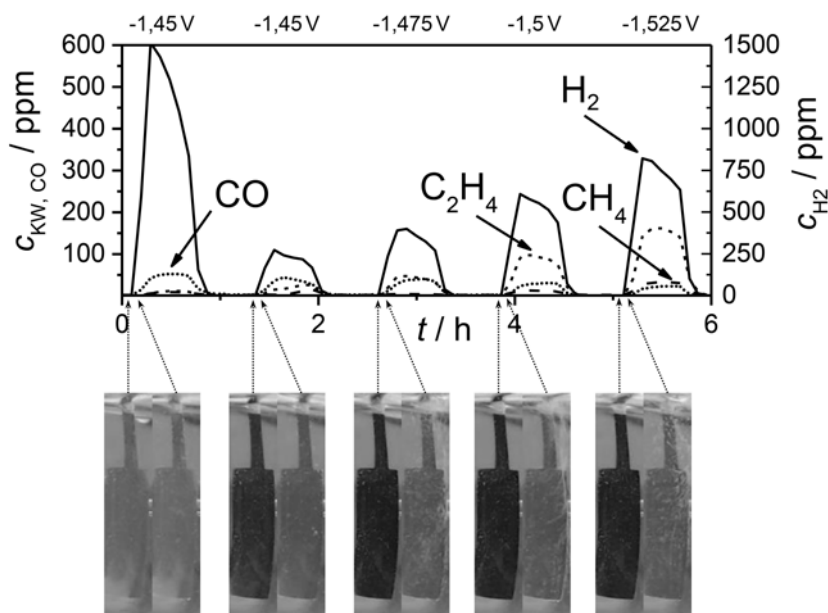
**Abbildung 6.4:** REM-Aufnahmen und Fotografien der analysierten Abschnitte ausgewählter Kupferelektroden, die während der Elektrolyse verschiedenen konzentrierten CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Mischungen ausgesetzt waren. a) 10 %, b) 20 % und c) 60 % O<sub>2</sub>. Es zeigt sich ein Wachstum nano-skaliger Kristalle auf der Oberfläche, deren Größe mit steigendem Sauerstoffgehalt zunimmt. Bei 60 % O<sub>2</sub> wurde eine dicke, zerklüftete Oberfläche gebildet. Die abgebildeten Elektroden sind quadratisch, da sie zuvor geteilt wurden.

Weiterhin ist daraus ersichtlich, dass sich die Rauigkeit der Oberfläche mit steigendem Sauerstoffgehalt erhöht. Die Faraday-Effizienz der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Bildung bleibt jedoch zwischen 10 % und 60 % O<sub>2</sub> weitgehend konstant. Diese Beobachtung bestätigt die Arbeit von Mistry et al. [42], in welcher widerlegt wird, dass die Selektivität für C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> einzig von der Rauigkeit der Oberfläche abhängig ist. Zu diesem Schluss kommen beispielsweise Ren et al. [102] und Tang et al. [52]. Es ist zwar bei metallischen Kupferoberflächen davon auszugehen, dass die Rauigkeit ein relevanter Parameter sein kann, da sie Einfluss auf die Reaktionsschichtdicke und in der Folge auf die pH-Wert-Verteilung an der Oberfläche hat [8, 42, 117]. Jedoch scheint dieser Zusammenhang bei Anwesenheit von Kupferoxid eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Eine andere Interpretation macht die Reduktion des entstandenen Kupferoxids für die Erhöhung der Selektivität verantwortlich. Dabei entstünden unterkoordinierte Kupferatome, deren atomare Struktur einen wesentlichen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften habe. Werden zu dieser Argumentation Studien an Einkristallen hinzugezogen, welche der Oberflächenrauigkeit keinen nennenswerten Einfluss bescheinigen, kann zusammenfassend gesagt werden, dass zwei Oberflächen, die eine vergleichbare Rauigkeit aufweisen, völlig unterschiedliche katalytische Eigenschaften haben können, wenn sich die Struktur der unterkoordinierten Atome nur genügend unterscheidet [47, 101, 118, 119]. Obwohl am Ende jedes Elektrolyseschrittes Cu<sub>2</sub>O erhalten zu bleiben scheint (s. Abschnitt 6.1.3.2), ist davon auszugehen, dass bei Anlegen der Reduktionsspannung ein gewisser Teil des Cu<sub>2</sub>O zu Kupfer reduziert wird (vgl. auch Abbildung 6.22). Die Möglichkeit, dass sich dementsprechend unterkoordinierte Strukturen ausbilden, ist also gegeben.

Abbildung 6.5 zeigt die ersten fünf Spannungsstufen einer Elektrolyse mit 20 % Sauerstoff. Aufgetragen ist der Konzentrationsverlauf der analysierten Gase über die Zeit. Zusätzlich sind paarweise Photographien der Arbeitselektrode dargestellt. Die linke Aufnahme zeigt dabei jeweils

die Elektrode am Ende jeder Spülpause bei OCP beziehungsweise im Ausgangszustand bei der ersten Aufnahme ganz links. Die rechte Abbildung zeigt die Elektrode jeweils wenige Sekunden nach Anlegen der Spannung. Während die Elektrode vor der Elektrolyse noch kupferfarben ist und sich dieser Farbton auch während des ersten Potentialschrittes nicht ändert, erscheint die Elektrode bereits nach der ersten Spülpause wesentlich dunkler. Diese Verfärbung verstärkt sich noch nach der zweiten Spülpause. Anschließend ist keine Veränderung mehr erkennbar. Wird nach der Spülpause das Potential angelegt, wird die Oberfläche sichtbar reduziert. Der Prozess läuft zwar relativ schnell ab, bei Beobachtung ist jedoch mit bloßem Auge gut zu erkennen, dass sich eine Reaktionsfront, beginnend an den Rändern der Elektrode, über die Oberfläche bewegt. Anschließend erscheint die Elektrode in der Graustufen-Abbildung wieder sehr hell. Jedoch wird der Eindruck durch die sich entwickelnden Gasblasen gestört. Die Elektrode wird zwar heller, kehrt aber nicht zum ursprünglichen Farbton zurück. Im Laufe der gesamten Elektrolyse wird sie auch während der Reduktionsstufen zunehmend dunkler. Das deutet darauf hin, dass ein Teil des in der Spülpause gebildeten Oxids nicht reduziert wird, auch wenn zunehmend negativere Potentiale angelegt werden. Eine Untersuchung der Oberfläche mittels Röntgendiffraktometrie soll genauere Informationen über die Oberflächenzusammensetzung der Elektroden nach der Elektrolyse liefern.



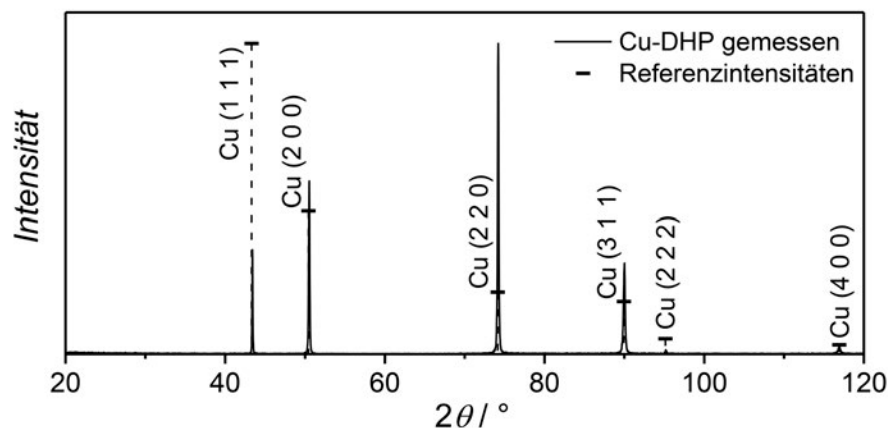
**Abbildung 6.5:** Darstellung der mit bloßem Auge wahrnehmbaren Veränderung der Elektrode während einer Elektrolyse mit 20%  $\text{O}_2$  im Eduktgas. Die Kupferelektroden sind jeweils paarweise dargestellt. Die linken Aufnahmen zeigen dabei die Elektrode im Ausgangszustand, bzw. nach jedem Spülschritt bei OCP, die rechten Aufnahmen die Elektrode einige Sekunden nachdem das jeweilige Potential angelegt wurde.



### 6.1.3.2 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktogramme wurden aufgenommen, um die Zusammensetzung der Schichten zu klären, die sich während der Elektrolysestufen mit CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Mischungen ausbilden. Da die Proben nach der Elektrolyse aus der Zelle entnommen und abgespült, anschließend aber an Luft gelagert werden, wurde als Referenz ein Cu-DHP-Blech verwendet, welches nur unter CO<sub>2</sub> elektrolysiert aber ebenfalls an Luft gelagert wurde. Abbildung 6.6 zeigt diese Vergleichsmessung zusammen mit den zu erwartenden, relativen Reflexhöhen für reines Kupfer. Im Ergebnis entsprechen die gemessenen Reflexe denen von reinem Kupfer. Es fällt auf, dass die relativen Reflex-Intensitäten im Vergleich zur Referenzkarte untereinander unterschiedlich verteilt sind.

Die naheliegende Erklärung dafür ist der Herstellungsprozess des Kupferbleches. Der (2 2 0)-Reflex scheint hier die dominante Kristallorientierung darzustellen, gefolgt von (2 0 0) und (1 1 1), derartige Beobachtungen sind typisch für gewalzte Bleche [120].



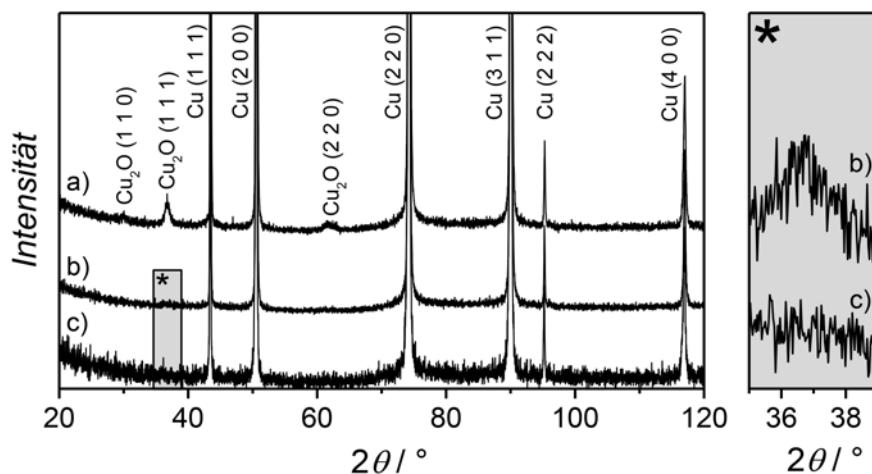
**Abbildung 6.6:** XRD-Messung einer Cu-DHP-Elektrode nach einer Übersichtsmessung mit 100 % CO<sub>2</sub> im Vergleich zu den relativen Intensitäten einer Referenzkarte von reinem Kupfer (PDF 00-004-0836).

Für die weiteren Untersuchungen werden Elektroden verwendet, welche während der Elektrolyse einer 1:1-Mischung aus CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> ausgesetzt waren. Eine Elektrode (Probe a) wird im letzten Drittel einer Übersichtsmessung am Ende einer Spülpause aus der Zelle entnommen, da in diesem Fall die dickste Oxidschicht zu erwarten ist. Eine zweite Probe (Probe b) wird nach ähnlicher Zeit aus der Elektrolyse entfernt, jedoch in der Mitte einer Elektrolysestufe, um zu prüfen, ob auch hier noch Oxid auf der Elektrodenoberfläche nachweisbar ist. Die Vergleichsprobe (Probe c) wird nach einer Übersichtsmessung mit 100 % CO<sub>2</sub> untersucht. Die Nachweisbarkeit von dünnen Schichten (wenige µm und dünner) ist aufgrund von Durchstrahlung der Schicht generell problematisch, gerade wenn der Untergrund, in diesem Fall polykristallines Kupfer, selbst deutliche Reflexe verursacht. Durch eine wesentlich erhöhte Verweilzeit pro Winkel-Inkrement

kann das Signal-zu-Rauschverhältnis jedoch so weit verbessert werden, dass auch die Reflexe dünner Schichten erkennbar sind.

Abbildung 6.7 zeigt die Diffraktogramme dieser drei Proben im Vergleich. Die Analyse von Probe a) zeigt sehr deutlich den Hauptreflex von  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111). Zudem sind auch zwei der Nebenreflexe zu erkennen, (110) und (220). Sie sind schwach ausgeprägt, aber eindeutig vorhanden, was für eine sichere Identifikation wichtig ist. Somit wird die Annahme bestätigt, dass die Probenoberfläche während der Spülpause durch die Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff oxidiert wird. Die Färbung der Elektrode resultiert demnach aus der Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  an der Oberfläche.  $\text{CuO}$  kann nicht nachgewiesen werden, obwohl der schwarze Farbton der Elektrode ursprünglich (s.o.) die Bildung von  $\text{CuO}$  vermuten ließ.

Die Diffraktogramme der Proben b) und c) zeigen auf den ersten Blick nur die Reflexe von Kupfer. Der Bereich zwischen  $35^\circ$  und  $39^\circ$ , in dem der Hauptreflex von  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu erwarten ist, wurde daher mit zwanzig- bzw. einhundertfacher Messzeit pro Winkelinkrement untersucht. Das hat eine deutliche Erhöhung der Messempfindlichkeit zur Folge. In der Vergrößerung in Abbildung 6.7 (rechter, grauer Kasten) sind die entsprechenden Messdaten abgebildet. Dabei zeigt sich in schwacher Ausprägung bei der Probe b) der Hauptreflex von  $\text{Cu}_2\text{O}$ , während in der Vergleichsprobe kein Kupferoxid nachweisbar ist.



**Abbildung 6.7:** Röntgendiffraktogramme von Cu-DHP-Elektroden bei einer Übersichtsmessung mit a) 50 %  $\text{O}_2$ , am Ende einer Spülpause aus der Zelle entnommen (0,5 s pro  $0,02^\circ$ -Schritt gemessen), b) 50 %  $\text{O}_2$ , in der Mitte einer Elektrolysestufe aus der Zelle entnommen (0,5 s pro  $0,02^\circ$ -Schritt gemessen) und c) 0 %  $\text{O}_2$  (bzw. 100 %  $\text{CO}_2$ ) am Ende einer Übersichtsmessung aus der Zelle entnommen (0,1 s pro  $0,02^\circ$ -Schritt gemessen). \*) Der vergrößert dargestellte Ausschnitt zeigt höher aufgelöste Messungen (10 s pro  $0,035^\circ$ -Schritt gemessen) im Winkelbereich des zu erwartenden Hauptreflexes von  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Im Ergebnis lässt sich sagen, dass sich während der Spülpausen unter Anwesenheit von  $\text{O}_2$  auf der Elektrodenoberfläche  $\text{Cu}_2\text{O}$  bildet, welches in den jeweils folgenden Elektrolysestufen bei zunehmend negativ werdenden Potentialstufen nicht vollständig reduziert wird. Diese Beobachtung wird ebenfalls gestützt durch die Ergebnisse von Mistry et al. [42]. Bei ihnen wurden

Kupferfolien durch ein Sauerstoffplasma oxidiert und anschließend in einer Elektrolyse reduzierenden Bedingungen ausgesetzt. Dabei konnte die Anwesenheit stabiler Cu<sup>+</sup>-Spezies auf der Oberfläche mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie nachgewiesen werden.

### 6.1.3.3 Fazit

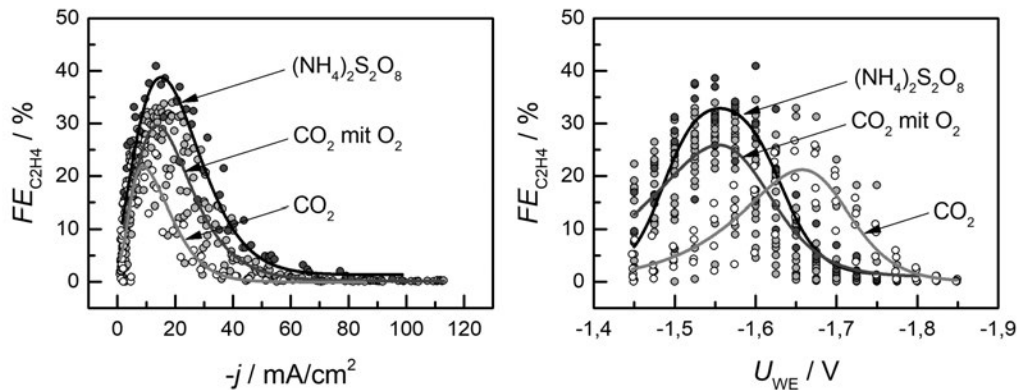
Es kann also festgehalten werden, dass die Verwendung von CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Mischungen bei der elektrochemischen Reduktion von CO<sub>2</sub> zur Bildung von Kupferoxid auf der Elektrodenoberfläche führt. Am Anfang einer Elektrolysestufe wird diese Oxidschicht zumindest teilweise reduziert. Dabei wird gleichzeitig eine höhere Selektivität für C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> beobachtet. Dieses wird tendenziell bei geringeren Überspannungen, im Vergleich mit Elektrolysen mit 100 % CO<sub>2</sub>, gebildet. Dieser Effekt wird entweder durch das frisch gebildete Kupfer auf der Elektrodenoberfläche, das bei der teilweisen Reduktion des Cu<sub>2</sub>O entsteht, verursacht oder durch die Veränderungen der lokalen Koordination der Kupferatome auf der Oberfläche [42, 102].

Ein weiterer Erklärungsansatz könnte das auf der Oberfläche verbleibende Oxid sein [42], welches für die C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Bildung ausschlaggebend ist. Die Arbeiten von Verdaguer-Casadevall et al. [115] haben ergeben, dass auf der Basis von Kupferoxid gewonnene Katalysatoren das CO stärker an die Oberfläche binden, was ein essentieller Vorgang bei der Umsetzung dieses Schlüsselintermediats zu Kohlenwasserstoffen ist [17, 40, 47]. Diese Schlussfolgerung deckt sich auch mit den Beobachtungen aus Kapitel 5.5. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 6.8 die Faraday-Effizienzen für C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, welche bei der Reduktion mit CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Mischungen erzielt wurden, im Vergleich mit denen, die unter Verwendung von reinem CO<sub>2</sub> ohne und mit Beimengung eines flüssigen Oxidationsmittels, erreicht wurden. Es zeigt sich, dass im Vergleich zu reinem CO<sub>2</sub> mit den CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Mischungen eine höhere  $FE_{C_2H_4}$  bei tendenziell höheren Gesamtstromdichten erzielt werden kann. Die bei Verwendung eines Oxidationsmittels beobachtete Verschiebung des Effizienzmaximums hin zu weniger negativen Potentialen findet sich hier auch.

Es ist noch nicht abschließend geklärt, wodurch die Selektivität der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Bildung letztendlich erhöht wird. Der Effekt der Selektivitätserhöhung ist jedoch eindeutig nachweisbar. An dieser Stelle wäre es sinnvoll, die Langzeitstabilität von Elektrolysen mit O<sub>2</sub>-Zugabe zu untersuchen oder auch alternative Methoden zu prüfen, mit denen ähnliche Effekte auf der Oberfläche erreicht werden können. Es könnte beispielsweise die Sauerstoffzudosierung gepulst erfolgen. Es könnte auch der an der Anode erzeugte Sauerstoff direkt in das Eduktgas eingeleitet werden, was das Potential birgt, die Systemeffizienz von Elektrolysen mit CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Mischungen insgesamt zu erhöhen.

Weiterhin wurde gezeigt, dass das CO<sub>2</sub> für die erfolgreiche Reduktion nicht in Reinform zur Verfügung gestellt werden muss. Dadurch eröffnen sich neue Möglichkeiten, wie eventuell die direkte Nutzung von Abgasen aus Kraftwerksanlagen. Bei diesen handelt es sich stets um ein

Gasgemisch und eine Abtrennung des  $\text{CO}_2$  wäre aufwändig und teuer. Ein entsprechender Versuch mit einem synthetischen Rauchgas, welches neben anderen Komponenten noch etwa 4 %  $\text{O}_2$  enthielt, wird in Kapitel 7.1 gezeigt.



**Abbildung 6.8:** Darstellung der Faraday-Effizienz von  $\text{C}_2\text{H}_4$  ( $FE_{\text{C}_2\text{H}_4}$ ) über der Gesamtstromdichte ( $-j$ ) und über dem Potential der Arbeitselektrode  $U_{\text{WE}}$ . Verglichen werden die Effizienzen, die bei der Reduktion von  $\text{CO}_2$  ohne oxidierende Zusätze (» $\text{CO}_2$ «), bei Zugabe eines flüssigen Oxidationsmittels (» $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ «) und unter Verwendung von  $\text{CO}_2$ - $\text{O}_2$ -Mischungen (» $\text{CO}_2$  mit  $\text{O}_2$ «) erzielt wurden. Die letztgenannte Gruppe enthält die Daten aus allen Elektrolysen mit  $\text{O}_2$ , mit  $\text{O}_2$ -Gehalten zwischen 2 % und 75 %.

## 6.2 Gepulste Potentialführung

Da sich in den Vorversuchen gezeigt hat, dass es den verwendeten Katalysatoren bei potentiostatischem Betrieb an Langzeitstabilität mangelt (s. Kapitel 5.6), soll erforscht werden, wie die Langzeitstabilität signifikant erhöht werden kann. Dabei ist auf die gleichzeitige Erhaltung bzw. Steigerung der Selektivität des Prozesses zu achten.

Die gepulste Potentialführung, also das regelmäßige Ändern des Potentials der Arbeitselektrode, meist verbunden mit der Umpolung der elektrochemischen Zelle, wird bereits vereinzelt in der Literatur erwähnt: Das Ziel ist dabei die Erhöhung der Langzeitstabilität von auf Kupfer basierenden Katalysatoren, da die Bildung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  meist schon nach kurzer Zeit ( $< 1$  h) stark zurückgeht [96, 109, 111, 112] und die Bildung von  $\text{H}_2$  zunimmt [96, 111]. Wird frisch abgeschiedenes Kupfer als Katalysator eingesetzt, wird diese Deaktivierung meist auf morphologische Veränderungen der Katalysatoroberfläche zurückgeführt, da Hochindexflächen, denen eine hohe Selektivität für die Kohlenwasserstoffbildung nachgesagt wird [42, 103], durch Umlagerungsprozesse zugunsten energetisch günstigerer kristallographischer Oberflächenorientierungen im Laufe einer Elektrolyse abgebaut würden [103].

Ein weiterer Grund für die Deaktivierung ist die mögliche Vergiftung des Katalysators, beispielsweise durch die Abscheidung von unlöslichen Reduktionsprodukten wie graphitischem Kohlenstoff auf der Oberfläche [109] oder die Abscheidung von Fremd-Metallionen aus den

verwendeten Elektrolytsalzen [110]. Die Verwendung hochreiner Salze sowie die Aufreinigung des Elektrolyten durch intensive Vor-Elektrolysen mit Platin-Black-Elektroden<sup>1</sup> soll diesem Effekt jedoch vorbeugen können [96]. Dagegen spricht, dass Kyriacou et al. [111] und Jermann et al. [112] keine abgeschiedenen Verunreinigungen auf ihren Elektroden fanden, obwohl sie ohne Vor-Elektrolyse arbeiteten.

Der größere Fokus liegt in der Literatur auf der Reaktivierung des Katalysators durch regelmäßige anodische Behandlungen. Rechteckförmige Pulssequenzen mit einer anodischen Spannung von 0 V gegen SCE wurden von Shiratsuchi et al. [113] und Nogami et al. [121] untersucht. Sie schlussfolgerten, dass sich bei der anodischen Behandlung eine Oxidschicht an der Oberfläche des Katalysators bildet, die beim anschließenden Umschalten auf das negative Potential reduziert wird. Dadurch entstünden Reaktionsplätze, die die Bildung von oberflächengebundenen Intermediaten der CO<sub>2</sub>-Reduktion ermöglichten. Jermann et al. [112] nutzten drei rasche zykovoltammetrische Sequenzen mit einem anodischen Umkehrpotential und hohen Scanraten zwischen 5-minütigen Elektrolysezeiten, um die Oberfläche zu reaktivieren und erreichten damit eine hohe Faraday-Effizienz für CH<sub>4</sub> (im Mittel etwa 40 %) über etwa fünfzig Stunden. Mögliche Erklärungen dafür sind sowohl die Reinigung der Oberfläche als auch die Bildung und anschließende Reduktion oxidischer Cu-Spezies. Yano et al. [122] untersuchten rechteckförmige Pulssequenzen mit anodischen Potentialen von 0 V bis 2 V gegen Ag/AgCl und wiesen mittels röntgenspektroskopischer Untersuchungen nach, dass sich Kupferoxide spätestens ab einem Pulspotential von  $\geq 0,5$  V bilden. Dabei entsteht zunächst Cu<sub>2</sub>O, ab einem Pulspotential von 0,9 V bildet sich zusätzlich CuO.

Die bisher genannten Studien untersuchten vornehmlich moderat anodische bis sehr anodische Pulspotentiale. Dies geht, gerade bei häufiger Pulsung, mit einem erheblichen Ladungsfluss einher, der nicht direkt an der Bildung von Reduktionsprodukten beteiligt ist und somit die Effizienz des Prozesses verringert. Daher wird neben der Charakterisierung verschiedener kathodischer Potentiallevel im Pulsbetrieb auch untersucht, inwieweit die Anzahl der Pulse reduziert und das angelegte anodische Potential minimiert werden kann, um die Verluste durch die Ladungsumverteilung auf ein Minimum zu reduzieren.

### 6.2.1 Versuchsdurchführung

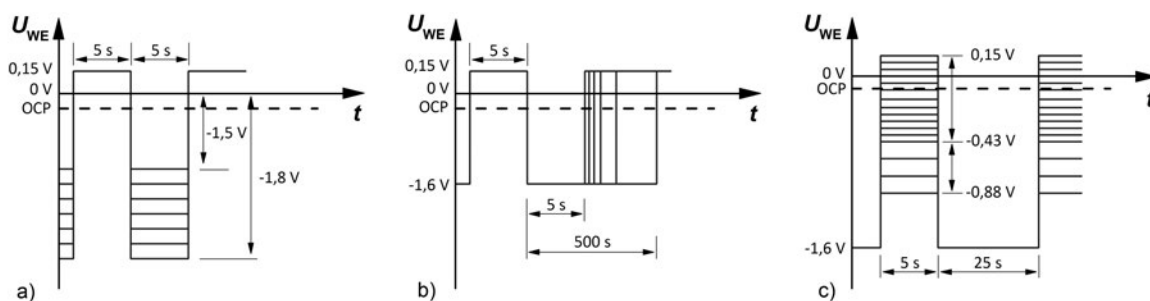
Die Versuche werden in der H-Zelle (s. Abschnitt 4.1.2, Abbildung 4.1) durchgeführt. Der Katholyt ist eine 0,1 mol/l-Lösung KHCO<sub>3</sub>. Der Anolyt hat eine KHCO<sub>3</sub>-Konzentration von 1 mol/l, um durch die höhere Leitfähigkeit die insgesamt benötigte Zellspannung zu reduzieren. Die Volumina betragen jeweils 125 ml. Die Zelle wird stets auf 20 °C temperiert. Jeder Langzeitelektrolyse

<sup>1</sup>Elektrode aus Platin, welche durch elektrochemische Abscheidung des Platins hergestellt wird. Die Elektroden zeichnen sich durch eine sehr große Oberfläche aus. Diese ist auch für die Namensgebung verantwortlich, da sie die Elektrode schwarz aussehen lässt.

geht eine potentiostatische Vorelektrolyse mit einer Dauer von 1800 s voraus, gefolgt von einer Spülpause (ebenfalls 1800 s). Wie bereits eingangs beschrieben (Kap. 4.3.1) wird dadurch die Reproduzierbarkeit der 16-stündigen Elektrolysen signifikant erhöht. Dieses Vorgehen schafft möglichst wiederholbare Startbedingungen für die eigentliche Elektrolyse.

Die Plussequenzen werden mit der Nova™-Software, der Steuerungssoftware für den Potentiostaten, erzeugt und wie in Kap. 4.5.1 beschrieben ausgewertet. Geeignete Startwerte für die Variation der Parameter wurden den Arbeiten von Shiratsuchi et al. [113, 121] entlehnt. Diese nutzten ein kathodisches Potential von  $U_k = -1,8 \text{ V}$  gegen SCE ( $-1,768 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl) und ein anodisches Potential von  $U_a = 0 \text{ V}$  gegen SCE ( $+0,032 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl) und variierten das Verhältnis von anodischer zu kathodischer Reaktionszeit innerhalb einer Pulsdauer von 10 s. Das Optimum lag bei  $t_k = t_a = 5 \text{ s}$ . In einer nachfolgenden Studie hielten sie das Verhältnis der Stufendauern konstant bei diesem Optimum und variierten das anodische Potential mit  $U_a = 0,2$  bis  $1,5 \text{ V}$  gegen Ag/AgCl in einem stark anodischen Bereich. Das kathodische Potential variierten sie in Richtung negativer Werte ( $U_k = -1,8$  bis  $-3,4 \text{ V}$  gegen Ag/AgCl).

Abbildung 6.9 zeigt die in dieser Arbeit durchgeführten Parametervariationen in der Übersicht (s. a. [123]). Die Parametervariation startet ebenfalls mit einer Stufendauer von 5 s in einem Verhältnis von 1:1, deckt aber bei der Variation des kathodischen Potentials einen Bereich mit weniger negativen Spannungen ab ( $U_k = -1,5$  bis  $-1,8 \text{ V}$  gegen Ag/AgCl, s. Abbildung 6.9 a)).



**Abbildung 6.9:** Übersicht über die Variation der Parameter. Zunächst wurde a) bei einer Pulsdauer von jeweils 5 s das anodische Potential konstant gehalten und das kathodische Potential variiert, anschließend wurde b) die Häufigkeit der anodischen Pulse durch Verlängerung des kathodischen Pulses reduziert und schließlich wurde c) das anodische Potential bei konstantem kathodischen Potential variiert.

Abbildung 6.9 b) gibt einen Überblick über die Variation der kathodischen Reaktionsdauer, welche zwischen 5 s und 500 s variiert wird. Die Wahl kürzerer Pulsstufendauern als 5 s ist nicht förderlich für die Bildung von Kohlenwasserstoffen. Kumar et al. [124] untersuchten Pulsdauern im Bereich von Millisekunden und beobachteten die verstärkte Desorption von CO bei gleichzeitiger Unterdrückung der kohlenwasserstoffbildenden Reaktionspfade. Zudem ist es kaum möglich, bei der Auswertung die faradayschen Ströme von den kapazitiven Strömen zu trennen. Letztere entstehen zwangsläufig, wenn die Doppelschichtkapazität umgeladen wird und

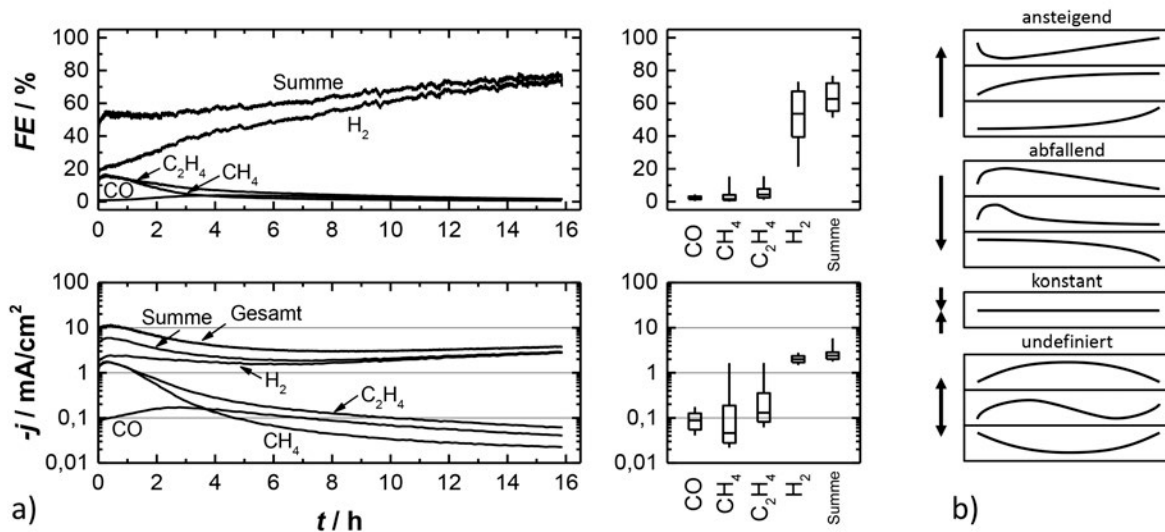
stellen somit einen Verluststrom dar. Das bei der Variation der Pulsdauern ermittelte Optimum wird im weiteren Verlauf verwendet, um den Einfluss des anodischen Potentiallevels genauer zu untersuchen. Es wird zwischen  $U_a = +0,15$  bis  $-0,88$  V gegen Ag/AgCl (s. Abbildung 6.9 c)) variiert. Dabei ist zu beachten, dass diese Pulssequenzen (Regeneration des Katalysators) als »anodisch« bezeichnet werden, um sie von den kathodischen Sequenzstufen (Reduktion des  $\text{CO}_2$ ) zu unterscheiden, auch wenn der eingestellte Spannungswert sowohl ein positives als auch ein negatives Vorzeichen haben kann.

### 6.2.2 Vergleichende Darstellung gepulster Elektrolysen

Da die Langzeitelektrolysen ab der Vorelektrolyse 16 Stunden dauern, ist davon auszugehen, dass die Faraday-Effizienzen und die Stromdichten in diesem Zeitraum variieren. Es ist daher nötig, diese Verläufe kompakt darzustellen, um die zahlreichen Elektrolysen vergleichen zu können. Abbildung 6.10 a) zeigt eine 16-stündige Elektrolyse auf einem konstanten Potential von  $U_k = -1,6$  V. Da die Mittelwerte beziehungsweise die Mittelwerte plus Streuung den Informationsgehalt stark begrenzen, wird zunächst auf die Darstellung als Box-Plots zurückgegriffen. Diese Darstellungsform ist besser bekannt aus dem Bereich der Statistik, wo sie eingesetzt wird, um einen raschen Überblick über umfangreiche Datensätze von einander unabhängiger Einzeldaten zu verschaffen. Sie eignet sich gut, um einen tieferen Einblick in die Verteilung der Daten zu erlangen, da sowohl der Median, beide Quartile und die Extremwerte (auch Whisker genannt), also die Grenzen desjenigen Bereichs, in dem Daten nicht als Ausreißer gewertet werden, in einer Darstellung angegeben werden. Häufig werden eventuell vorkommende Ausreißer als zusätzliche Punkte ober- beziehungsweise unterhalb der Extremwerte angegeben.

Die obere bzw. untere Grenze der Box markiert dabei das obere bzw. untere Quartil der Daten, womit die Box den Bereich der mittleren 50 % der Daten abbildet. Die Linie in der Mitte stellt den Median der Daten dar. Somit gibt dessen Position innerhalb der Box einen gewissen Eindruck über die »Schiefe« der Daten im zeitlichen Verlauf. Die Enden der Whisker unten und oben markieren das 5 %- und 95 %-Perzentil. Auf die Darstellung von Ausreißern wurde in dieser Arbeit verzichtet, da sie nur selten auftreten, beispielsweise am Beginn einer Elektrolyse, wenn die Produktbildung rasch ansteigt. Es ist wichtig, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass weder die Form der Boxen noch die Position des Medians erlaubt, Rückschlüsse zu ziehen, ob die aufgetragenen Werte über die Zeit zu- oder abnehmen. Daher ist es notwendig, die auftretenden Kurvenverläufe in vier Gruppen zu klassifizieren, die in Abbildung 6.10 b) dargestellt sind. Dabei wird zwischen steigenden, fallenden sowie konstanten Verläufen unterschieden. Da es auch Messungen gibt, deren Daten nicht sehr stark streuen, deren zeitliches Verhalten jedoch nicht mit dem Begriff »konstant« beschrieben werden kann, wird die vierte Kategorie »unbestimmt« eingeführt. Die Anwendung dieser Klassifikation lässt sich anhand der in Abbildung

6.10 a) eingezeichneten Pfeile nachvollziehen. Entsprechende Pfeile finden sich nachfolgend unter den meisten Ergebnisgraphen zu Langzeitelektrolysen.



**Abbildung 6.10:** Erläuterung zu der vergleichenden Darstellung von 16-stündigen Elektrolysen. a) Faraday-Effizienzen und Stromdichten der gasförmigen Produkte einer Elektrolyse mit konstantem Potential ( $U_k = -1,6\text{ V}$ ), nebenstehend dieselben Messdaten als Box-Plot. Um einen Bezug zum zeitlichen Verlauf der Messdaten herzustellen, werden die Datensätze nach den in b) dargestellten Kategorien bewertet und in Form entsprechender Pfeile unterhalb der Box-Plots wiedergegeben.

## 6.2.3 Ergebnisse der Parametervariation

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Parametervariation diskutiert. Dabei werden stets die Faraday-Effizienz und die Stromdichten der analysierten gasförmigen Produkte vorgestellt.<sup>1</sup>

### 6.2.3.1 Variation des kathodischen Potentials

In Abbildung 6.11 ist dargestellt, welchen Einfluss die Variation des kathodischen Potentials auf die Faraday-Effizienz von CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> hat. Die Dauer des anodischen und kathodischen Pulsanteils beträgt jeweils 5 s. Das anodische Potential beträgt stets  $U_a = +0,15\text{ V}$  gegen Ag/AgCl.

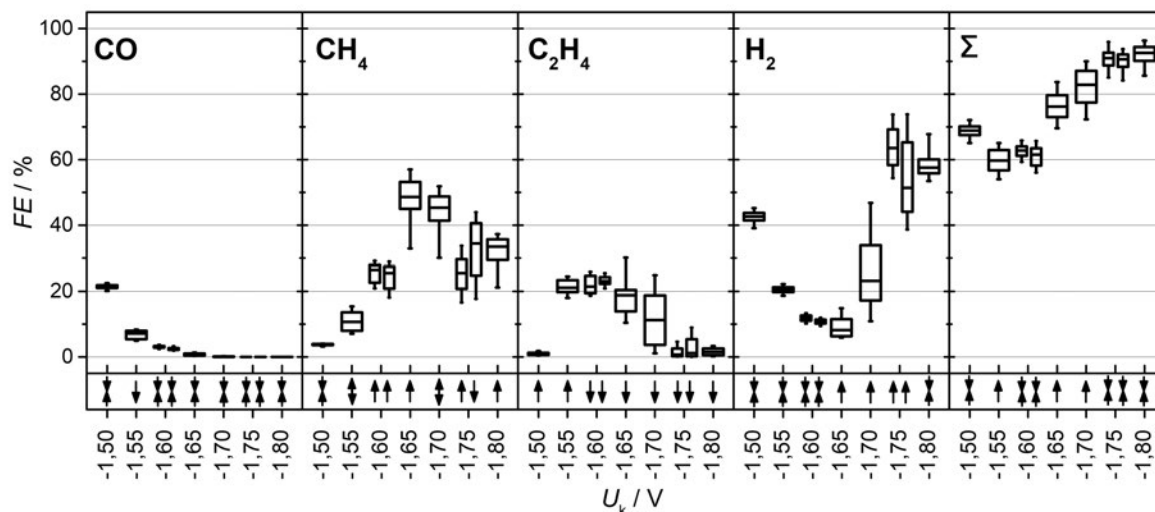
Für die Messreihen mit einem kathodischen Potential von  $U_k = -1,6\text{ V}$  und  $-1,75\text{ V}$  gegen Ag/AgCl sind jeweils zwei Boxen dargestellt, da die Messungen wiederholt wurden. Die Ergebnisse lassen den Schluss auf gute Reproduzierbarkeit der Elektrolysen zu. Des Weiteren wurde die gesamte Messreihe nochmals separat und unabhängig wiederholt<sup>2</sup> (s. Anhang, Abbildung E.25).

<sup>1</sup>Die Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht, siehe [123].

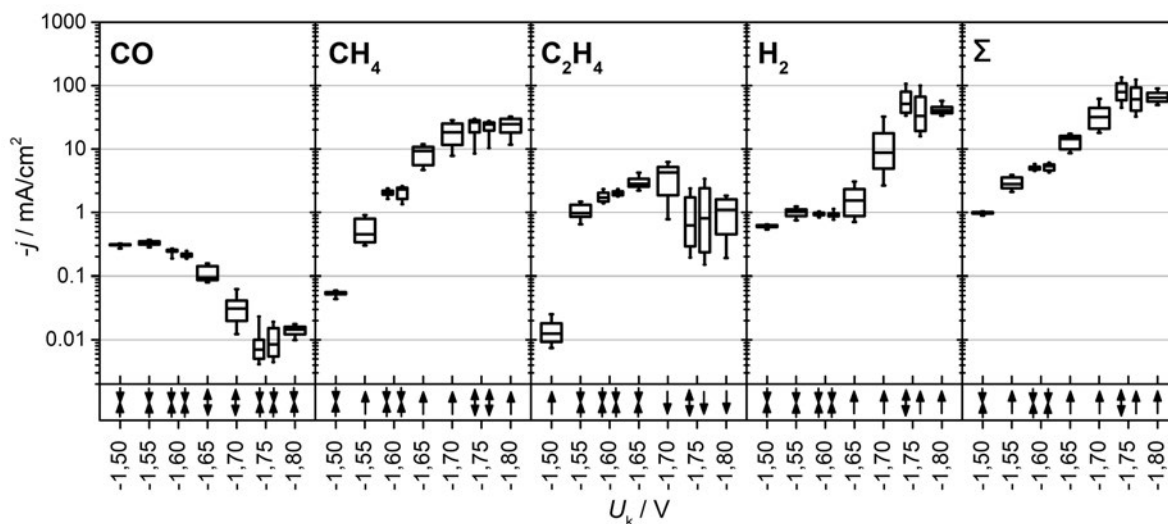
<sup>2</sup>Die Messungen wurden von Herrn Oliver Stark, M. Sc., im Rahmen seiner Abschlussarbeit unter meiner Anleitung durchgeführt.



Auch hierbei bestätigte sich die Reproduzierbarkeit der gepulsten Elektrolysen. Dabei ergibt sich für die Bildung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  ein deutliches Effizienzmaximum bei  $U_k = -1,65\text{ V}$  beziehungsweise  $U_k = -1,60\text{ V}$ . Die Bildung von Wasserstoff wird bei  $U_k = -1,65\text{ V}$  am effektivsten unterdrückt. Die Faraday-Effizienz von  $\text{CO}$  nimmt mit zunehmend negativer Spannung ab und die Summe der Effizienzen zeigt ein Minimum bei  $U_k = -1,55\text{ V}$ .



**Abbildung 6.11:** Faraday-Effizienz der gasförmigen Produkte bei Variation des kathodischen Potentials. Die jeweiligen Pulsdauern betragen  $t_a = t_k = 5\text{ s}$ , das anodische Potential wurde zu  $U_a = +0,15\text{ V}$  gewählt, das kathodische Potential wurde zwischen  $-1,50\text{ V}$  und  $-1,80\text{ V}$  variiert. Die gesamte Elektrolysedauer betrug für jedes Potential 16 h.

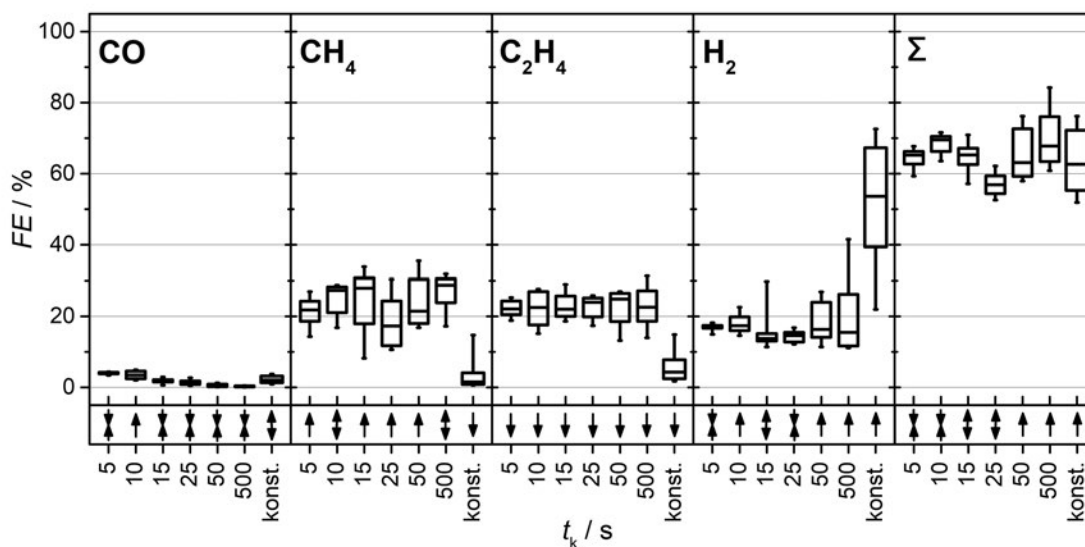


**Abbildung 6.12:** Entsprechende Darstellung der Stromdichten zu den in Abbildung 6.11 dargestellten Faraday-Effizienzen. Die jeweilige Pulsdauer betrug  $t_a = t_k = 5\text{ s}$ , für das anodische Potential wurde  $U_a = +0,15\text{ V}$  gewählt, das kathodische Potential wurde zwischen  $-1,50\text{ V}$  und  $-1,80\text{ V}$  variiert. Die gesamte Elektrolysedauer betrug für jedes Potential 16 h.

Abbildung 6.12 zeigt die entsprechenden Stromdichten bei Variation des kathodischen Potentials. Zunächst fällt auf, dass die Summenstromdichte bei  $U_k = -1,5\text{ V}$  lediglich  $1\text{ mA/cm}^2$  beträgt. Die Hauptprodukte bei diesem Potential sind  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ . Bei negativeren Potentialen bis  $-1,75\text{ V}$  steigt die Summenstromdichte um zwei Dekaden an und  $\text{H}_2$  ist das dominante Produkt, gefolgt von Methan, welches sich aus  $\text{CO}$  bildet, das gebunden auf der  $\text{Cu}$ -Oberfläche vorliegt [33, 34, 38]. Ethen ist in diesem Bereich nur ein Nebenprodukt. Interessant ist hingegen der Bereich zwischen  $-1,55\text{ V}$  und  $-1,65\text{ V}$  gegen  $\text{Ag/AgCl}$ , in dem die  $\text{H}_2$ -Entwicklung maximal unterdrückt ist. Hier wird  $\text{C}_2\text{H}_4$  mit einer Effizienz von  $\approx 23\%$  bei  $-1,6\text{ V}$  gebildet. Bemerkenswert sind bei diesem Potential auch die konstanten Teilstromdichten und die in Folge dessen auch sehr konstanten Faraday-Effizienzen für die Kohlenwasserstoffe. Aus diesem Grund wird dieses Potential als kathodisches Pulspotential für die Variation der kathodischen Reaktionsdauer verwendet (vgl. Abbildung 6.9 b)). Im Vergleich zu den Übersichtsmessungen (vgl. Abbildung 6.1 a),c)) wird deutlich, dass die gepulste Potentialführung einen Vorteil gegenüber dem un gepulsten Betrieb bietet, da dort häufig geringere Faraday-Effizienzen für Ethen erreicht werden und dafür zudem negativere Spannungen benötigt werden.

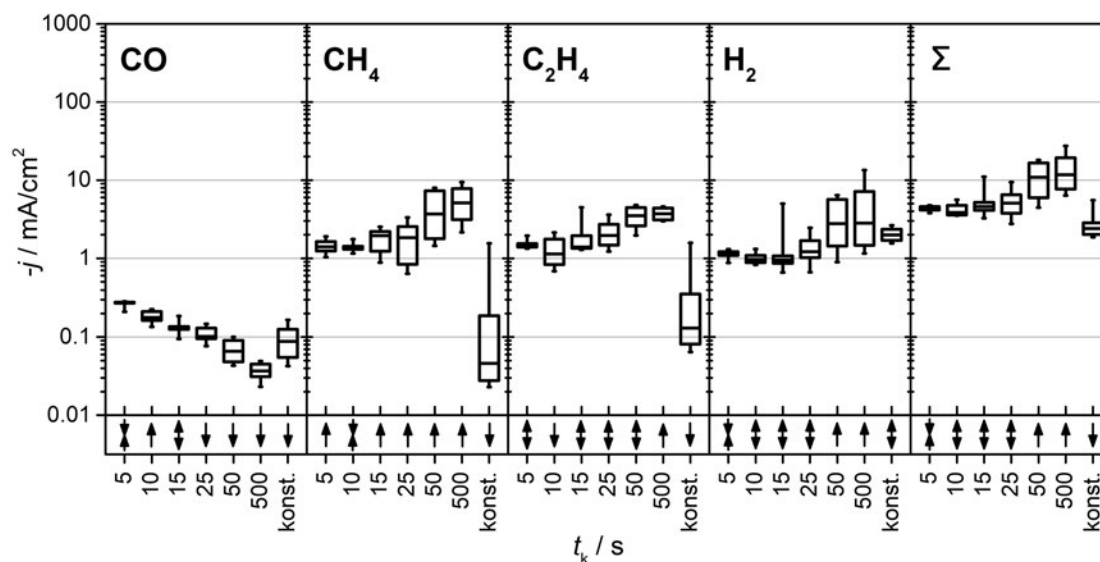
### 6.2.3.2 Variation der kathodischen Reaktionsdauer

Der Ausgangspunkt für diese Parametervariation ergibt sich aus dem Optimum der vorhergehenden Messungen aus Abschnitt 6.2.3.1. Dieses liegt bei  $t_a = t_k = 5\text{ s}$ , das kathodische Potential ist  $U_k = -1,6\text{ V}$ , das anodische beträgt  $U_a = +0,15\text{ V}$ . Davon ausgehend wird die Anzahl anodischer Pulse reduziert, indem die kathodische Reaktionsdauer erhöht wird (vgl. Abbildung 6.9 b)).



**Abbildung 6.13:** Faraday-Effizienzen 16-stündiger Elektrolysen bei Variation der kathodischen Reaktionsdauer  $t_k$  zwischen 5 s bis 500 s. Der Fall einer rein kathodischen Elektrolyse (vgl. Abbildung 6.10 a)) ohne anodische Pulse ist zum Vergleich mit aufgeführt. Das anodische Potential betrug jeweils  $U_a = +0,15\text{ V}$ , das kathodische wurde zu  $U_k = -1,6\text{ V}$  gewählt. Die anodische Pulsdauer betrug  $t_a = 5\text{ s}$ .

Abbildung 6.13 zeigt die Faraday-Effizienzen der einzelnen Produktgase für jede Variation des kathodischen Pulses<sup>1</sup>. Die Faraday-Effizienzen für  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  sind quasi konstant, obwohl die Anzahl der anodischen Pulse um den Faktor 100 reduziert wird. Die entsprechenden Stromdichten, dargestellt in Abbildung 6.14, steigen sogar an. Die Bildung von  $\text{H}_2$  nimmt jedoch gleichermaßen zu. Anhand der zunehmenden Höhe der Boxen bei  $t_k = 50\text{ s}$  und  $t_k = 500\text{ s}$  in Verbindung mit den Kategoriepfeilen kann festgestellt werden, dass die Wasserstoffentwicklung auch innerhalb der 16-stündigen Elektrolyse zunimmt. Die stark rückläufigen Teilstromdichten von  $\text{CO}$  lassen die Annahme zu, dass bei längerer kathodischer Reaktionszeit mehr des auf dem Katalysator adsorbierten Kohlenmonoxids zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt wird [31, 33, 34, 41]. Das Optimum bezüglich der möglichst selektiven Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  liegt demnach bei einer kathodischen Dauer von 25 s mit einer anodischen Reaktionszeit von 5 s. Der mit »const.« gekennzeichnete Datensatz repräsentiert die Elektrolyse bei konstantem Potential von  $-1,6\text{ V}$  (vgl. Abbildung 6.10 a)) und stellt somit quasi die unendliche Verlängerung des kathodischen Pulszeitraums dar. Durch die Extremwerte und die Kategoriepfeile für Methan und Ethen ist erkennbar, dass sie zwar in einem vergleichbaren Bereich wie die gepulsten Elektrolysen starten, im zeitlichen Verlauf jedoch rasch abnehmen. Da dies bei den gepulsten Elektrolysen nicht der Fall ist, lässt sich diese Verbesserung auf die gepulste Potentialführung zurückführen.



**Abbildung 6.14:** Stromdichten zu den in Abbildung 6.13 dargestellten Faraday-Effizienzen 16-stündiger Elektrolysen bei Variation der kathodischen Reaktionsdauer  $t_k$  zwischen 5 s und 500 s. Der Fall einer rein kathodischen Elektrolyse (vgl. Abbildung 6.10 a)) ist zum Vergleich mit aufgeführt. Das anodische Potential betrug  $U_a = +0,15\text{ V}$ , für das kathodische wurde  $U_k = -1,6\text{ V}$  gewählt. Die anodische Pulsdauer betrug  $t_a = 5\text{ s}$ .

<sup>1</sup>Die Messungen wurden von Herrn Oliver Stark, M. Sc., im Rahmen seiner Abschlussarbeit unter meiner Anleitung durchgeführt.

Die Variation der Pulshäufigkeit hat aber nur einen geringen Effekt auf die Selektivität der Produktgase. Offenbar wird das System nachhaltig verändert, sobald gepulst wurde. Es ist noch nicht klar, welcher Effekt dafür verantwortlich ist. Es wird an dieser Stelle jedoch die Bildung von Kupferoxid während der anodischen Behandlung und die anschließende, vollständige oder teilweise Reduktion dieser Oxide im kathodischen Puls angenommen. In der Literatur gibt es zahlreiche Hinweise darauf, dass Kupferoxide unter reduzierenden Bedingungen zu einem gewissen Maße stabil sein können [42, 44, 114, 122, 125]. Mittels weicher Röntgenabsorptionsspektroskopie (soft X-ray absorption spectroscopy) haben De Luna et al. [44] gezeigt, dass trotz reduzierender Bedingungen (Spannungen bis zu  $-1,47\text{ V}$  gegen  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) etwa 20 % der analysierten oberflächlichen Redox-Zustände auf ihrem in situ erzeugten Kupferkatalysator auf  $\text{Cu(I)}$ -Spezies entfallen und 80 % auf  $\text{Cu(0)}$ . Als Präkursor wurde Kupferoxychlorid verwendet, das durch das jeweils untersuchte Potential reduziert wurde.

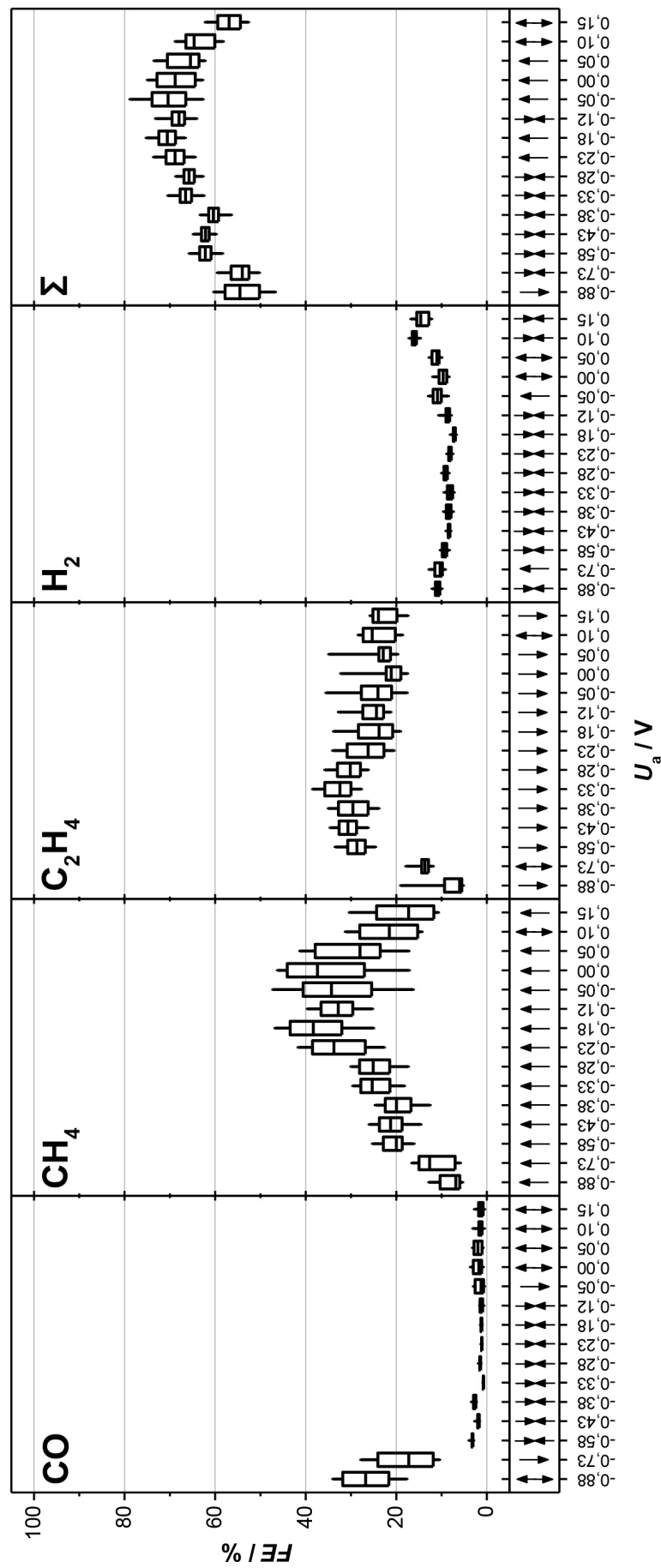
### 6.2.3.3 Variation des anodischen Potentials

Für die Variation des anodischen Potentials wurden die Optima der vorhergehenden Messreihen aus Abschnitt 6.2.3.1 und 6.2.3.2 ausgewählt. Das kathodische Potential beträgt  $U_k = -1,6\text{ V}$ , die kathodische und die anodische Stufendauer  $t_k = 25\text{ s}$  bzw.  $t_a = 5\text{ s}$ . Das anodische Potential wird zwischen  $U_a = +0,15 \dots -0,88\text{ V}$  gegen  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  variiert<sup>1</sup> (s. Abbildung 6.9 c)).

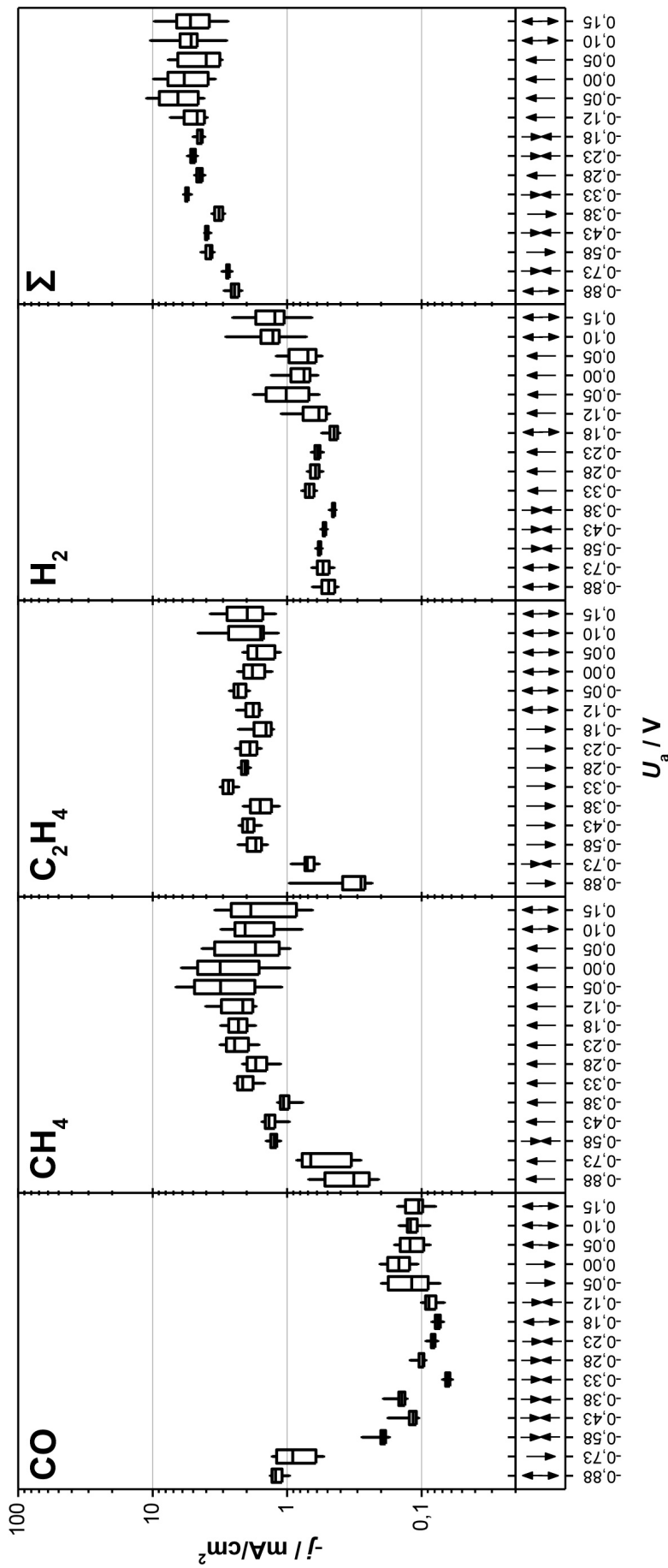
Abbildung 6.15 und 6.16 zeigen die Faraday-Effizienzen bzw. Stromdichten bei Variation des anodischen Potentials. Dabei zeigt sich eine bemerkenswerte Unterdrückung der Wasserstoffbildung über dem gesamten untersuchten Potentialbereich. Erst bei anodischen Potentialen oberhalb des anfänglichen OCP ( $\approx -0,115\text{ V}$  gegen  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) zeigt die Faraday-Effizienz des  $\text{H}_2$  steigende Tendenzen. Davor liegt sie bei etwa 10 % FE. Bei der Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  ist der positive Einfluss der gepulsten Potentialführung bezüglich Selektivität bis zu einem »anodischen« Potential von  $-0,58\text{ V}$  erkennbar. In diesem Bereich ist die Teilstromdichte der  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Bildung zwischen  $1\text{ mA}/\text{cm}^2$  und  $3\text{ mA}/\text{cm}^2$  sehr stabil, sinkt bei negativeren Spannungen jedoch stark ab. »Stabil« bedeutet hier eine geringe Veränderung der Messwerte über die Zeit, was in der gewählten Boxplot-Darstellung zu einer schmalen Box führt. Die höchste Faraday-Effizienz für  $\text{C}_2\text{H}_4$  wurde mit  $\approx 30\%$  bei gleichzeitig sehr stabiler Stromdichte ( $\approx 3\text{ mA}/\text{cm}^2$ ) bei  $U_a = -0,33\text{ V}$  erreicht.

Die geringen Effizienzen sowie Teilstromdichten für  $\text{CO}$  im Bereich der Bildung von Kohlenwasserstoffen lässt sich wiederum damit erklären, dass  $\text{CO}$  das Schlüsselintermediat in den kohlenwasserstoffbildenden Reaktionspfaden ist [17, 33, 34, 41, 98] und bei negativeren Potentialen von der Oberfläche desorbiert, ohne weiter zu Kohlenwasserstoffen zu reagieren [34, 38]. Die Summe der gasförmigen Produkte ergibt Faraday-Effizienzen von  $60 \pm 10\%$  und Stromdichten

<sup>1</sup>Der Potentialbereich von  $U_a = +0,15 \dots +0,05\text{ V}$  gegen  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  wurde von Herrn Oliver Stark im Rahmen seiner Abschlussarbeit untersucht.



**Abbildung 6.15:** Faraday-Effizienzen der gasförmigen Produkte 16-stündiger gepulster Elektrolysen bei Variation des anodischen Potentials zwischen  $-0,88$  V und  $+0,15$  V. Die anodische Pulsdauer betrug  $t_a = 5$  s, die kathodische  $t_k = 25$  s. Das kathodische Potential wurde auf  $U_k = -1,6$  V festgelegt.



**Abbildung 6.16:** Korrespondierende Stromdichten zu den in Abbildung 6.15 abgebildeten Faraday-Effizienzen bei Variation des anodischen Potentials zwischen  $-0,88 \text{ V}$  und  $+0,15 \text{ V}$ . Die anodische Pulsdauer betrug  $t_a = 5 \text{ s}$ , die kathodische  $t_k = 25 \text{ s}$ . Das kathodische Potential wurde auf  $U_k = -1,6 \text{ V}$  festgelegt.

von  $2 \text{ mA/cm}^2$  bis  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Die restlichen  $40 \pm 10\%$  FE entfallen, das Fehlen weiterer Verlustmechanismen vorausgesetzt, auf die Bildung löslicher beziehungsweise flüssiger Produkte [31, 84]. Des Weiteren zeigen die Kategoriepfeile, dass die Faraday-Effizienz von  $\text{CH}_4$  im Verlauf einer Elektrolyse fast immer zunimmt, während die von  $\text{C}_2\text{H}_4$  dementsprechend meist abfällt. Eine mögliche Erklärung ist die Akkumulation flüssiger und löslicher Produkte im Elektrolyten oder auch die verwendeten Elektrolyte selbst. Da auch bei den Langzeitelektrolysen mit 16 h Dauer mit einer  $\text{KHCO}_3$ -Konzentration von  $0,1 \text{ mol/l}$  im Katholyt und  $1 \text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$  im Anolyt gearbeitet wird, ist von den in Kap. 5.3 beschriebenen Diffusionsprozessen von  $\text{K}^+$  und den damit verbundenen Veränderungen des Katholyten auszugehen. Dieser systematische Einfluss ändert also ggf. die Höhe der Boxen, hat jedoch keinen Einfluss auf die Anfangswerte beziehungsweise Position der Boxen relativ zueinander. Daher sind die bei Variation des anodischen Potentials beobachteten Tendenzen tatsächlich auf die Prozessbedingungen zurückzuführen und nicht auf die beschriebene Veränderung des Katholyten. Die maximale Effizienz für Ethen wird schließlich bei  $U_a = -0,33 \text{ V}$  gemessen. Das Maximum der  $\text{CH}_4$ -Effizienz befindet sich zwischen  $U_a = -0,18$  und  $0 \text{ V}$ . Somit existiert anscheinend ein für die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  empfehlenswertes anodisches Potential und ein für die Bildung von  $\text{CH}_4$  empfehlenswerter anodischer Potentialbereich. Das kathodische Potential lag dabei stets bei  $-1,6 \text{ V}$ .

## 6.2.4 Auswirkungen der Spannungspuls-Methode

### 6.2.4.1 Ladungsverluste

Während einer Elektrolyse mit einem anodischen Potential, findet keine  $\text{CO}_2$ -Reduktion statt. Die in diesem Zeitraum insgesamt umgesetzte Ladung stellt somit einen Verlust dar, da die Ladungen keinen Beitrag zur Produktgasbildung leisten. Nachfolgend wird diese Ladung als  $Q_a$  bezeichnet. Sie wird als arithmetisches Mittel aus allen anodischen Ladungen  $Q_{a,n}$  berechnet (s. Gleichung (6.1) und Abbildung 6.17). Der Wert dieser Verlustladung hängt sowohl von der Häufigkeit der anodischen Pulse (also der Dauer der kathodischen Pulse bei festgelegter Dauer der anodischen Pulse) als auch vom dabei angelegten Potential ab.

### Reduzierung der Pulsanzahl

Abbildung 6.17 a) zeigt exemplarisch den Ausschnitt eines Stromverlaufs einer gepulsten Elektrolyse. Die kathodische Pulsstufendauer beträgt  $t_k = 25 \text{ s}$ , die anodische  $t_a = 5 \text{ s}$ . Eingezeichnet sind die Flächen, die das Stromsignal mit der Nulllinie der Ordinate einschließt. Der Mittelwert der »negativen« Flächen  $Q_k$  (s. Gleichung (6.2)) entspricht dabei der Ladung, die in die

elektrochemische Reduktion von  $\text{CO}_2$  fließt. Die Summe der »positiven« Flächen entspricht der Ladung, die in die Elektrolyse mit anodischem Potential investiert wird (s. Gleichung (6.1)).

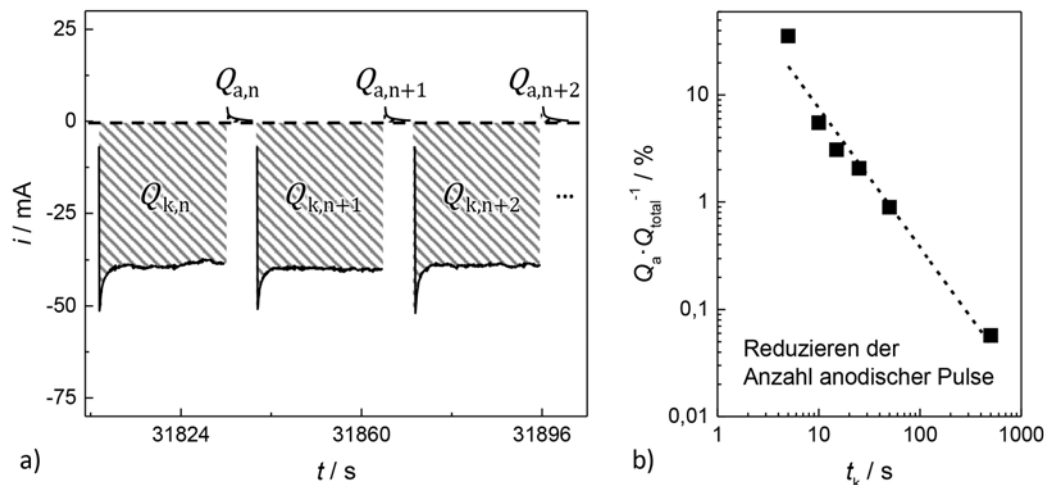
$$Q_a = \bar{Q}_{a,n} \quad (6.1)$$

$$Q_k = \bar{Q}_{k,n} \quad (6.2)$$

Nach Gleichung (6.3) kann bestimmt werden, welcher Anteil bezogen auf die insgesamt aufgewendete Ladung nicht für die Reduktion des  $\text{CO}_2$  zur Verfügung steht.

$$\frac{Q_a}{Q_{\text{total}}} = \frac{Q_a}{Q_a + Q_k} \cdot 100\% \quad (6.3)$$

Würde bei absolut identischen, gepulsten Elektrolysen mit einem Pulsdauer-Verhältnis von 1 : 1 und einem gleichzeitigen Ladungsverhältnis von ebenfalls 1 : 1 die Anzahl der anodischen Pulse reduziert, wäre zu erwarten, dass die Ladungsverluste linear abnehmen. Da mit den gewählten Pulszeiten jedoch ein Pulsverhältnis kathodisch zu anodisch von 5 : 1 vorliegt und zudem der kathodische Strom betragsmäßig wesentlich größer ausfällt als der anodische, ist hier mit einer überproportionalen Verlusteinsparung zu rechnen, wenn die Pulszahl reduziert wird.



**Abbildung 6.17:** a) Ausschnitt aus dem Stromverlauf einer repräsentativen, gepulsten Elektrolyse mit einer kathodischen Pulsstufendauer von  $t_k = 25$  s und einer anodischen Pulsstufendauer von  $t_a = 5$  s. Die schraffierten Flächen verdeutlichen die jeweiligen Ladungsmengen  $Q$ . b) Logarithmische Darstellung der relativen Ladungsverluste bei Elektrolysen mit anodischen Potentialen ( $U_a = +0,15$  V) über der ebenfalls logarithmisch dargestellten Dauer der kathodischen Pulsstufe ( $U_k = -1,6$  V), was bei Verlängerung dieser Dauer einer Verringerung der Anzahl der anodischen Pulse entspricht.

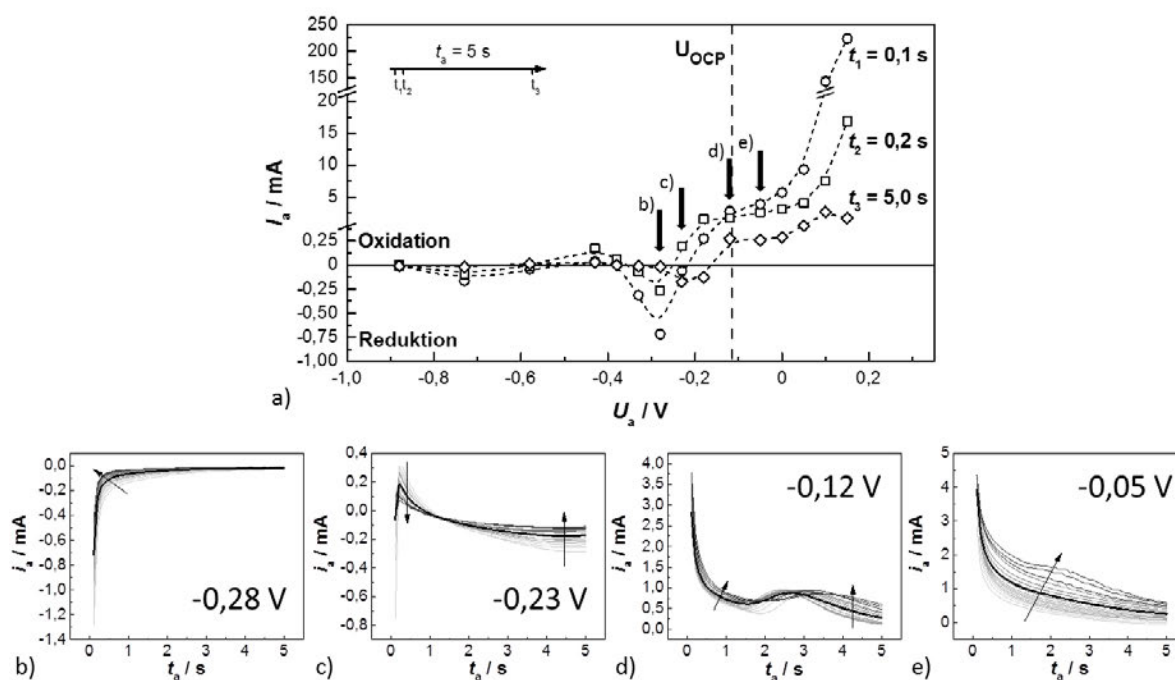
Abbildung 6.17 b) zeigt den relativen Ladungsverlust  $Q_a/Q_{\text{total}}$  über die Dauer der kathodischen Pulszeiten, die bei der jeweils zugrunde liegenden 16-stündigen Elektrolyse eingestellt wurde. Die Faraday-Effizienzen und Stromdichten der entsprechenden Datensätze sind in den Abbil-



dungen 6.13 und 6.14 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Verlängerung des kathodischen Zeitraumes von  $t_k = 5$  s auf 25 s die Ladungsverluste von zunächst etwa 30 % um den Faktor Fünfzehn reduziert. Wird nun noch alle 500 s für 5 s mit  $U_a = +0,15$  V gepulst, sind nur noch  $\approx 0,05$  % der gesamten Ladung als Verlust zu betrachten.

### Reduzierung des anodischen Potentials

Die oben dargestellte Einsparung von Ladung, eingesetzt zur Regeneration des Katalysators, bezieht sich auf ein anodisches Pulspotential von  $U_a = +0,15$  V. Wird nun dieses Potentiallevel variiert, wirkt sich das auch auf den dadurch fließenden Strom und die damit investierte Ladung aus. Da sich in der Variation dieses Parameters gezeigt hat (vgl. Abbildungen 6.15 und 6.16), dass ein positiver Effekt auf die Selektivität durch die gepulste Potentialführung sogar noch bei einem »anodischen« Potential von  $-0,58$  V nachweisbar ist, ist es von Vorteil, die Prozesse besser zu verstehen, die bei dem jeweiligen anodischen Potential ablaufen.



**Abbildung 6.18:** a) Gemittelte anodische Ströme von 16-stündigen Elektrolysen mit jeweils unterschiedlichem anodischen Potential  $U_a$ , ausgelesen zu den Zeitpunkten  $t_{1,2,3} = 0,1$  s,  $0,2$  s,  $5,0$  s. Das OCP, welches sich zu Beginn jeder Elektrolyse einstellt, beträgt etwa  $U_{OCP} = -0,115$  V. Die zugrunde liegenden Datensätze entstammen der Parametervariation des anodischen Potentials (s. Abbildungen 6.15 und 6.16). b)–e) Ausgewählte gemittelte Stromverläufe, zunächst stundenweise gemittelt (Graustufen) und auch insgesamt gemittelt (schwarze Linien). Die Pfeile verdeutlichen die Richtung der zeitlichen Veränderung. Die Daten für alle anodischen Potentiale sind im Anhang, Abbildung F.1 dargestellt.

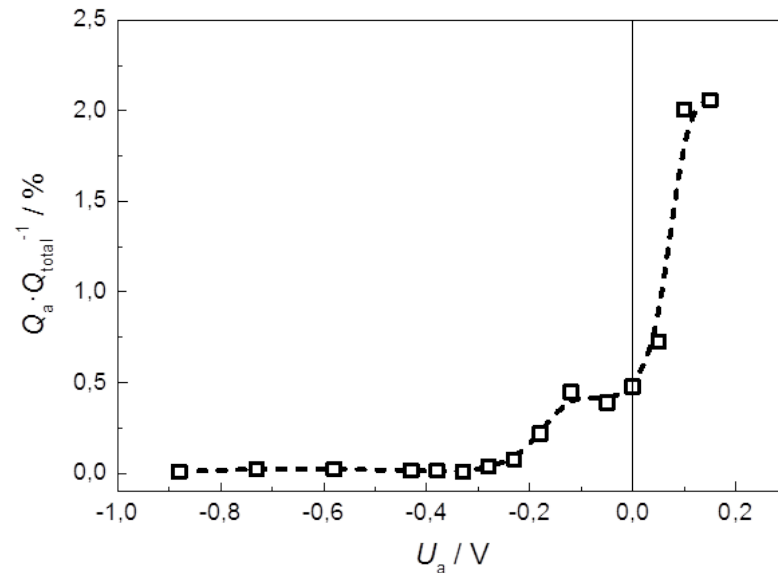
Eine 16-stündige Elektrolyse, die mit einem Pulsprofil betrieben wird, dessen kathodische Stufen 25 s dauern, gefolgt von jeweils einer anodischen Stufe von 5 s, enthält 1920 dieser anodischen Zyklen. Um diese große Anzahl von Datensätzen vergleichbar darzustellen, werden diese gemittelt. Die gemittelten Stromverläufe werden an ausgewählten Zeitpunkten ( $t_{1,2,3} = 0,1 \text{ s}, 0,2 \text{ s}, 5 \text{ s}$ , also nach 0,1 s, 0,2 s und 5 s des anodischen Pulses) ausgelesen und über dem anodischen Potential  $U_a$  der jeweiligen Messreihe aufgetragen (s. Abbildung 6.18).

Das OCP zu Beginn der Elektrolysen beträgt im Mittel  $U_{\text{OCP}} = -0,115 \text{ V}$  und ist in Abbildung 6.18 durch eine senkrechte, gestrichelte Linie markiert. Die horizontale Nulllinie teilt das Bild in zwei Bereiche: Oxidation und Reduktion, abgegrenzt durch  $I_a = 0 \text{ A}$ . Es zeigt sich, dass der Wechsel vom kathodischen in den anodischen Bereich, der beim OCP zu erwarten wäre, bei negativeren Potentialen stattfindet. Das liegt daran, dass sich durch die starke Polarisierung des Systems im Elektrolysebetrieb bei  $U_k = -1,6 \text{ V}$  das OCP nur vergleichsweise langsam erholt. Das bedeutet, das OCP im Moment des Um- oder Ausschaltens ist nach mehreren Pulszyklen ein negativeres als das Anfangs-OCP. Darum treten bei Potentialen unterhalb des ursprünglichen OCP anodische Ströme auf. Der Übergang von kathodisch zu anodisch findet bei etwa  $U_a = -0,23 \text{ V}$  statt (s. Abbildung 6.18 c)). Oberhalb des Anfangs-OCP wird zu Beginn ( $t_1 = 0,1 \text{ s}$ ) ein hoher Strom gemessen, der rasch abnimmt. Dabei handelt es sich um einen kapazitiven Strom, der von der Umladung der elektrochemischen Doppelschicht auf der Kupferelektrode (vergleichbar mit einem Kondensator) verursacht wird. Die positiven Ströme, die bei späteren Zeitpunkten erhalten bleiben (vgl. Abbildung 6.18 e)), lassen den Schluss zu, dass es sich um faradaysche Ströme handelt und das Kupfer oxidiert wird. Die Bildung von Kupferoxid-Spezies wurde bereits von anderen Gruppen belegt [113, 121, 122, 125]. Der überwiegende Teil schreibt dem Kupferoxid auch einen positiven Einfluss auf die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  zu, wenn ein Teil der oxidischen Spezies während der kathodischen Reaktion erhalten bleibt. Dieser Effekt wurde bereits an  $\text{O}_2$ -Plasmaaktiviertem Kupfer nachgewiesen [42] und auch für die durch Zudosierung von gasförmigem  $\text{O}_2$  modifizierte Kupferoberfläche (s. Abschnitt 6.1).

Bei »anodischen« Potentialen  $\leq -0,28 \text{ V}$  geht der Strom am Ende der anodischen Stufen ( $t_3=5 \text{ s}$ ) gegen Null (vgl. Abbildung 6.18 b)). Die kathodischen Ströme, die sich in diesem Bereich zu Beginn der anodischen Pulszyklen ausbilden, deuten möglicherweise auf die Reduktion oberflächengebundener Intermediate hin. Der kathodische Strom bei  $U_a = -0,33 \text{ V}$  (s. Abbildung 6.18 a)  $t_1, t_2$ ) sowie der anhaltende kathodische Strom bei  $U_a = -0,18 \text{ V}$  (s. Abbildung 6.18 a)  $t_3$ ) könnten auf Rekristallisations- bzw. Umstrukturierungseffekte auf der Oberfläche zurückzuführen sein, wie nachfolgend anhand von REM-Analysen gezeigt wird (s. Abschnitt 6.2.4.2).

Wird nach Gleichung (6.3) der relative Ladungsverlust für die verschiedenen anodischen Potentiale berechnet, zeigt sich, dass diese dadurch nochmals stark reduziert werden können. Abbildung 6.19 zeigt die relativen Ladungsverluste bei verschiedenen anodischen Pulsspannungen. Der höchste Wert bei  $U_a = +0,15 \text{ V}$  entspricht dabei dem Wert bei  $t_k = 25 \text{ s}$  in Abbildung 6.17 b). Die Verluste reduzieren sich bei einem oberen Pulspotential, das etwa dem Anfangs-OCP

( $U_{\text{OCP}} \approx -0,115 \text{ V}$ ) entspricht, um den Faktor 4 auf etwa 0,5 %. Wird das anodische Potential noch weiter verringert, sind die Ladungsverluste praktisch vernachlässigbar klein ( $\approx 0,1 \%$  bei  $U_a = -0,23 \text{ V}$ ).



**Abbildung 6.19:** Relative Ladungsverluste durch anodische Pulse über dem Potential, welches bei den jeweils 5-sekündigen »anodischen« Pulsstufen eingestellt wurde. Die Daten wurden aus den Messreihen gewonnen, welche in den Abbildungen 6.15 und 6.16 gezeigt sind. Das anodische Potential wurde zwischen  $-0,88 \text{ V}$  und  $+0,15 \text{ V}$  variiert. Die anodische Pulsdauer betrug  $t_a = 5 \text{ s}$ , die kathodische  $t_k = 25 \text{ s}$ . Das kathodische Potential wurde auf  $U_k = -1,6 \text{ V}$  festgelegt.

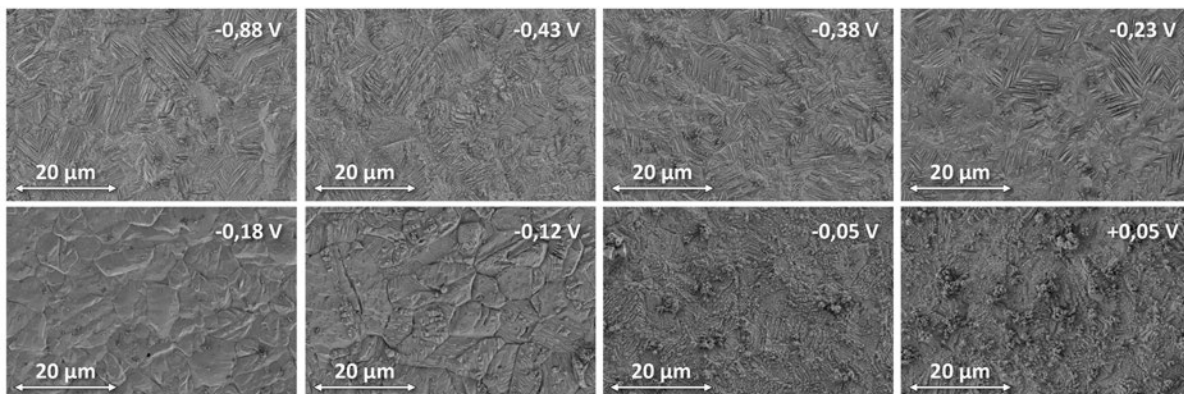
Folglich ist es möglich, bei sehr geringen Ladungsverlusten im gepulsten Betrieb die Langzeitstabilität des Katalysators zu erhöhen, indem Pulspotentiale in der Nähe des Anfangs-OCP oder darunter genutzt werden. Welche Prozesse dabei an der Oberfläche stattfinden bzw. stattfinden können, wird nachfolgend näher erläutert.

#### 6.2.4.2 Einfluss der anodischen Polarisation auf die Katalysatoroberfläche

Zur Beurteilung der Katalysatoren werden Bilder der Elektrodenoberflächen mittels REM aufgenommen. Die Elektroden werden dafür nach den 16-stündigen Elektrolysen mit Pulsprogrammen verschiedener anodischer Spannungen aus der Zelle entnommen und behutsam mit Millipore® Wasser (spez. Widerstand bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  beträgt  $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ ) abgespült und mit  $\text{N}_2$  getrocknet. Abbildung 6.20 zeigt die Oberflächen von acht ausgewählten Proben der Versuchsreihe zum Einfluss des anodischen Potentials (vgl. Abbildungen 6.15 und 6.16).

Die relativ geringe Vergrößerung von 2000-fach ist dabei gut geeignet, um Strukturveränderungen zu beurteilen, die sich in der Größenordnung der unterschiedlich orientierten Körner

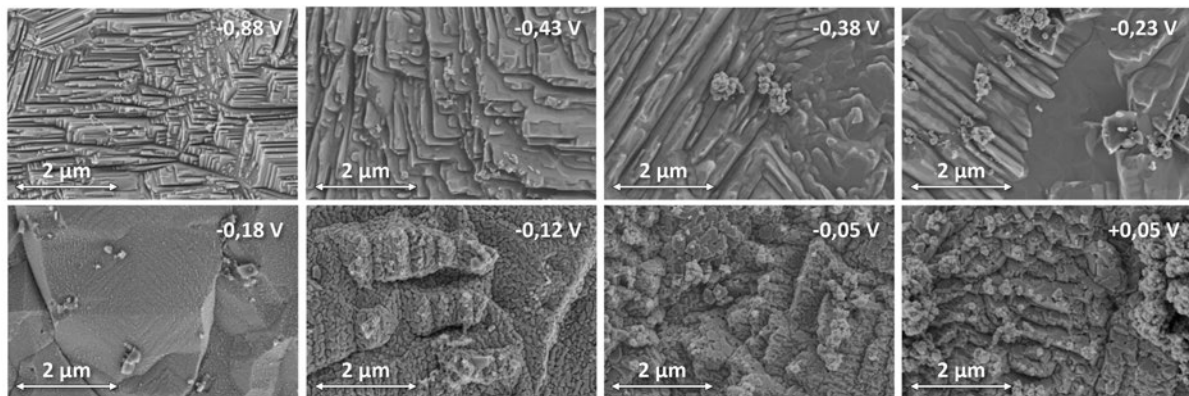
bewegen. Die Elektroden, welche einem »anodischen« Pulspotential von  $-0,88\text{ V}$  bis  $-0,23\text{ V}$ , also deutlich unterhalb des OCP, ausgesetzt wurden, zeigen eine Oberfläche, die mit der einer frisch geätzten Elektrode (vgl. Anhang, Abbildung G.1) gut übereinstimmt. Es sind gleichmäßig geätzte Körner unterschiedlicher Kristallorientierung zu erkennen. Die Oberfläche wirkt zerklüftet, aber sauber. Nähert sich das Potential bei der oberen Pulssequenz mit  $U_a = -0,18\text{ V}$  dem Anfangs-OCP des Systems ( $U_{\text{OCP}} \approx -0,115\text{ V}$ ), also dem Übergang von kathodischen zu anodischen Strömen (vgl. Abbildung 6.18 a), so bildet sich eine andere Topographie aus. Die zuvor geätzten Körner werden anscheinend wieder geschlossen und durch die Korngrenzen deutlich sichtbar separiert. Bei  $-0,12\text{ V}$  ist dieser Effekt noch wesentlich deutlicher ausgeprägt. Die Oberfläche wirkt hier noch plastischer. Werden Potentiale oberhalb des Anfangs-OCP verwendet, sieht die Oberfläche weniger regeneriert aus. Sie erscheint flacher, ist jedoch teilweise mit ungleichmäßig abgeschiedenen Kupferpartikeln bedeckt. Wird ein noch anodischeres Potential gewählt, erhöht sich der Bedeckungsgrad an Kupferpartikeln. Es muss jedoch davon ausgegangen werden, dass solche Partikel nicht fest auf der Oberfläche haften und wenigstens teilweise bei der Reinigung der Elektrode abgespült werden.



**Abbildung 6.20:** REM Aufnahmen der Oberflächen ausgewählter Elektroden nach 16 h Elektrolyse mit  $t_k=25\text{ s}$ ,  $t_a=5\text{ s}$ ,  $U_k=-1,6\text{ V}$  und  $U_a$  entsprechend der Angabe oben rechts in den Bildern. Die Vergrößerung beträgt jeweils 2000.

Bei näherer Betrachtung der Oberfläche (20 000-fache Vergrößerung) eröffnet sich ein besserer Einblick in die bei der Elektrolyse abgelaufenen Prozesse auf der Oberfläche (Abbildung 6.21). Unterhalb von  $-0,43\text{ V}$  bestätigt sich die bisherige Beobachtung, dass sich die Oberfläche bei gepulster Elektrolyse nach 16 h kaum verändert. Erst bei  $-0,38\text{ V}$  erscheint die Oberfläche etwas weniger kantig. Bei  $-0,23\text{ V}$  werden die Furchen, dem Eindruck nach, quasi aufgefüllt. Es ist anzunehmen, dass der zugrunde liegende Prozess hier noch gebremst abläuft, während er bei  $-0,18\text{ V}$  bereits zum Wachstum geschlossener Körner führt.

Wird das anodische Potential in Richtung Anfangs-OCP weiter angehoben, zeigen sich bei hoher Vergrößerung bereits Kristallite auf der Oberfläche, während bei geringerer Vergrößerung



**Abbildung 6.21:** REM Aufnahmen der Oberflächen ausgewählter Elektroden nach 16 h Elektrolyse mit  $t_k = 25$  s,  $t_a = 5$  s,  $U_k = -1,6$  V und  $U_a$  entsprechend der Angabe in den Bildern. Die Vergrößerung beträgt 20 000.

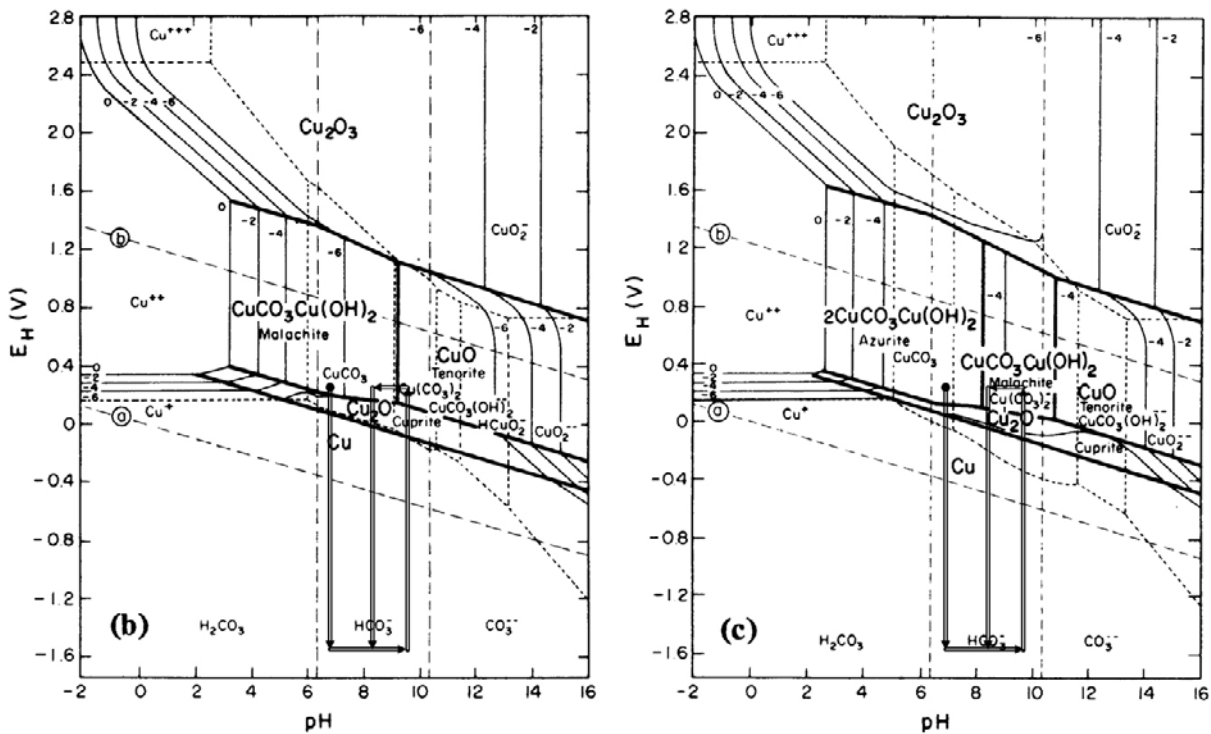
noch das Wachstum geschlossener Körner beobachtet werden kann. Dieser Prozess deutet auf die Korrosion der Oberfläche in der anodischen Pulsstufe hin, welche bei noch anodischerem Potential zur punktuellen Wiederabscheidung des Kupfers in der kathodischen Pulsstufe und damit zur Bildung der beobachteten Partikel führt.

### Hintergrund

Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung liefern die Arbeiten von Gupta et al. [20]. Da sich abhängig von der ablaufenden chemischen Reaktion der pH-Wert an der Elektrodenoberfläche ändert und während eines Pulszyklus auch das Potential verändert wird, durchläuft die Oberfläche verschiedene elektrochemische Stabilitätszustände.

Ein Blick in entsprechende Pourbaix-Diagramme (s. Abbildung 6.22) verdeutlicht die Vorgänge. Sie zeigen die elektrochemischen Stabilitätsbereiche im ternären System Cu-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O unter Berücksichtigung von  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/l bzw.  $1 \cdot 10^{-1}$  mol/l gelöstem CO<sub>2</sub>. Die eingezeichneten Pfeile veranschaulichen schematisch, welche elektrochemischen Stabilitätsbereiche innerhalb eines Pulszyklus mit den Parametern  $t_k = t_a = 5$  s und den Stromdichten  $j_k = -5$  mA/cm<sup>2</sup> bzw.  $j_a = 0$  mA/cm<sup>2</sup> »durchquert« werden können. Die Daten wurden der Veröffentlichung von Gupta et al. [20] entnommen. Die senkrechte Richtung zeigt dabei die abrupte Änderung des Arbeitspotentials aufgrund der veränderten Stromdichte an. Da durch das negative Potential die CO<sub>2</sub>-Reduktion ausgelöst wird, ändert sich durch den Verbrauch von H<sup>+</sup>-Ionen folglich der pH-Wert in der Reaktionsschicht hin zu einem basischen pH-Wert. Der Betrag der Änderung ist dabei der Simulation von Gupta et al. für 0,1 mol/l KHCO<sub>3</sub>-Lösung als Elektrolyt entnommen und die Änderung als waagerechter Pfeil eingezeichnet. Die anschließende Umschaltung in die »anodische« Pulsstufe erfolgt wiederum abrupt und zieht ihrerseits eine pH-Wert-Änderung nach sich. In der Abschätzung nach Gupta et al. [20] vollzieht sie sich als Folge der Diffusion von CO<sub>2</sub> in die

durch die  $\text{CO}_2$ -Reduktion an  $\text{CO}_2$  verarmte Grenzschicht. Die Bildung von Kupferoxiden, Kupferhydroxiden oder Kupfercarbonaten ist dabei noch gar nicht berücksichtigt, würde ggf. aber einen weiteren Beitrag zur pH-Wert-Änderung liefern.



**Abbildung 6.22:** Pourbaix-Diagramme (Potential aufgetragen gegen NHE) für das ternäre System Cu- $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  für  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/l (b) und  $1 \cdot 10^{-1}$  mol/l (c) gelöstes  $\text{CO}_2$  bei  $25^\circ\text{C}$  [126]. Als Pfeilfolge mit Doppellinien ist jeweils ein Pulszyklus eingezeichnet, basierend auf der Veranschaulichung einer Simulation mit den Parametern  $t_k = t_a = 5$  s und den Stromdichten  $j_k = -5$  mA/cm<sup>2</sup> bzw.  $j_a = 0$  mA/cm<sup>2</sup>, entnommen einer entsprechenden Veröffentlichung von Gupta et al. [20]. Die Pourbaix-Diagramme wurden abgedruckt mit freundlicher Genehmigung der Springer Nature AG & Co. KGaA.

Die Kupferoberfläche kann somit komplexe Reaktionsschritte durchlaufen, die sowohl von den elektrochemischen Bedingungen (Umpolung des Arbeitspotentials) als auch den damit verbundenen Änderungen des pH-Wertes in der Grenzschicht abhängen. Bildet sich beispielsweise  $\text{CuO}$  beim Anlegen des anodischen Betriebspunkts, kann sich daraus unter bestimmten Bedingungen das unlösliche Malachit ( $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) oder lösliche Kupferverbindungen wie  $\text{CuCO}_{3\text{aq}}$ ,  $\text{Cu}(\text{CO}_3)^{2-}$  und  $\text{CuCO}_3(\text{OH})_2^{2-}$  bilden [20, 126]. Die Bildung von Kupferoxid auf der Oberfläche ist dabei wünschenswert, da dieses im Anschluss wieder reduziert werden kann und als frisches Kupfer für die  $\text{CO}_2$ -Reduktion zur Verfügung steht. Bilden sich jedoch unlösliche, stabile Produkte wie Malachit oder Azurit wird der Katalysator verbraucht, da diese Produkte in Form von Nano- bis Mikropartikeln die Katalysatoroberfläche verlassen. Dies ist beispielsweise erkennbar durch einen grünen bis blauen Niederschlag im Reaktionsgefäß. Neben den elektrochemischen Betriebsbedingungen hat auch die Menge an gelöstem  $\text{CO}_2$  einen großen Einfluss auf

den Zustand des elektrochemischen Systems, da sich die Stabilitätsbereiche dementsprechend verschieben. Während bei  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l CO}_2$  in der »anodischen« Pulsstufe theoretisch noch die Bildung unlöslicher Verbindungen vorherrscht, werden schon bei  $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l CO}_2$  überwiegend lösliche Kupferverbindungen gebildet [126]. Diese kurze Betrachtung der Pourbaix-Diagramme für das ternäre System Cu-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O veranschaulicht die Größe des Parameterraumes und die Hintergründe, die bei der Erforschung von Pulsbehandlungen verstanden werden müssen.

### 6.2.4.3 Gepulste Elektrolysen unter Anwesenheit von O<sub>2</sub>

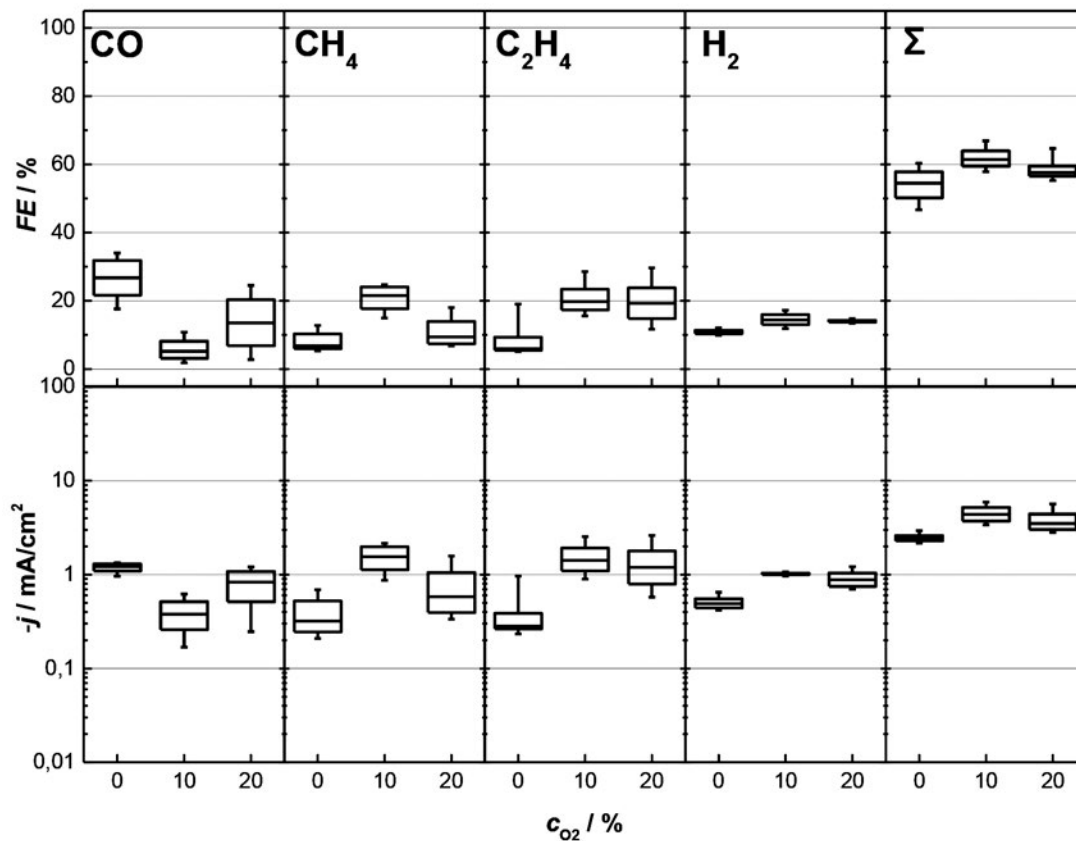
In Kapitel 6.1 wurde nachgewiesen, dass die Anwesenheit von O<sub>2</sub>, abhängig vom Betriebszustand der Elektrolyse, zu einer Oxidation der Katalysatoroberfläche führen kann. Aus diesem Grund sollte überprüft werden, inwiefern die Modifikation des Katalysators durch den Spannungs-Puls-Betrieb durch die Anwesenheit von Sauerstoff zusätzlich unterstützt werden kann. Zu diesem Zweck werden Elektrolysen mit einer kathodischen Reaktionsdauer von  $t_k = 25 \text{ s}$  bei  $U_k = -1,6 \text{ V}$  und einer anodischen Pulsdauer von  $t_a = 5 \text{ s}$  durchgeführt. Es werden drei verschiedene anodische Potentiale ( $-0,88 \text{ V}$ ,  $-0,33 \text{ V}$  und  $+0,15 \text{ V}$ ) sowie drei Gaszusammensetzungen (0 %, 10 % und 20 % O<sub>2</sub>) gewählt.

#### »Anodisches« Potential $-0,88 \text{ V}$

Bei einem »anodischen« Potential von  $-0,88 \text{ V}$  hatte sich bei der Elektrolyse in reinem CO<sub>2</sub> keine signifikante Verbesserung der Selektivität für Kohlenwasserstoffe ergeben (s. Abbildungen 6.15 und 6.16). Zwar konnte die Bildung von Wasserstoff auf unter 15 % FE unterdrückt werden, jedoch verließ CO offenbar den Reaktionsbereich, bevor es zu Kohlenwasserstoffen reagieren konnte.

Abbildung 6.23 zeigt die Elektrolyseergebnisse<sup>1</sup> bei 100 % CO<sub>2</sub> (0 % O<sub>2</sub>) und Zudosierungen von 10 % sowie 20 % O<sub>2</sub>. Dabei zeigt sich, dass die Zugabe von 10 % Sauerstoff zu einer besseren Umsetzung des CO führt, da mehr Methan und auch mehr Ethen gebildet werden. Gleichzeitig steigt aber auch die Wasserstoffentwicklung an. Wird die Sauerstoffzugabe auf 20 % erhöht, wird wieder mehr CO im Produktgasstrom gemessen, während die Bildung von CH<sub>4</sub> zurückgeht. Die Ergebnisse für Ethen und Wasserstoff bleiben etwa gleich. Die Effizienzsumme steigt mit O<sub>2</sub> etwas an.

<sup>1</sup> Auf die Darstellung der Kategoriepeile (vgl. Abbildung 6.10) wird im weiteren Verlauf verzichtet, da sich bei den Auswertungen in Kapitel 6.2.3 die Elektrolyseergebnisse im zeitlichen Verlauf als sehr stabil erwiesen haben und die Richtungsinformation somit keinen Mehrwert bietet. Relevante Einzelfälle werden separat diskutiert bzw. gezeigt.



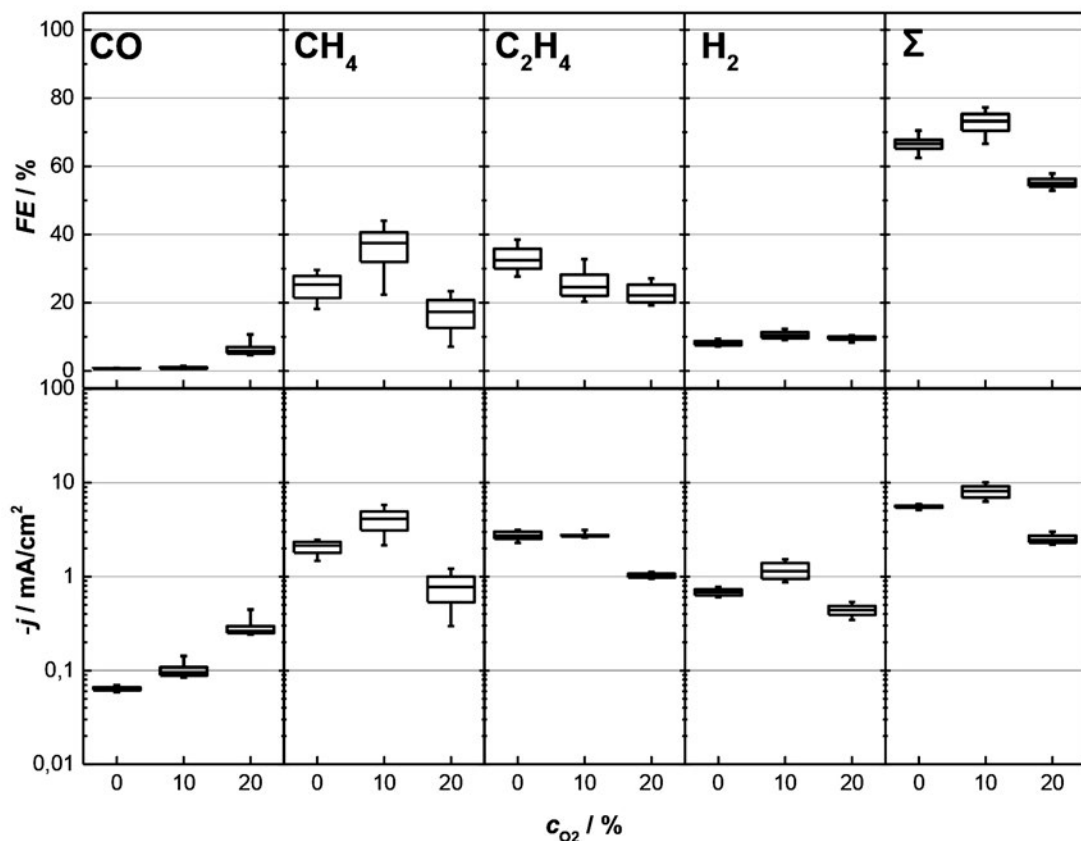
**Abbildung 6.23:** Faraday-Effizienzen und Stromdichten der gasförmigen Produkte gepulster Elektrolysen (Elektrolysedauer: 16 h) mit reinem  $\text{CO}_2$  (0 %  $\text{O}_2$ ) und unter Anwesenheit von  $\text{O}_2$ . Das anodische Potential betrug  $-0,88$  V, die anodische Reaktionsdauer jeweils 5 s, das kathodische Potential  $-1,60$  V bei einer Dauer von jeweils 25 s.

#### »Anodisches« Potential $-0,33$ V

Wird das obere Pulspotential auf  $-0,33$  V erhöht, ist bei reinem  $\text{CO}_2$  ein deutlicher Einfluss der Spannungspuls-Methode erkennbar. Die Wasserstoffunterdrückung sowie die Nutzung des gebildeten Kohlenmonoxids erreichen ein Maximum, ebenso die Faraday-Effizienz für  $\text{C}_2\text{H}_4$ , welche mit ca. 35 % ungefähr 10 %-Punkte über der von  $\text{CH}_4$  liegt.

Bei Zugabe von 10 % Sauerstoff (Abbildung 6.24) kehrt sich dies jedoch wieder um. Während Methan mit annähernd 40 % FE gebildet wird, entfallen nur etwa 20 % der eingesetzten Ladung auf die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Sowohl die  $\text{H}_2$ -Unterdrückung als auch die Verwertung des CO sind hier unabhängig von der  $\text{O}_2$ -Zudosierung. Wird der doppelte Anteil an  $\text{O}_2$  zudosiert, nimmt die Bildung von Kohlenwasserstoffen insgesamt ab, während wieder mehr Kohlenmonoxid gemessen wird. Auch die Bildung von Wasserstoff geht zurück, genauso wie die Summeneffizienz.





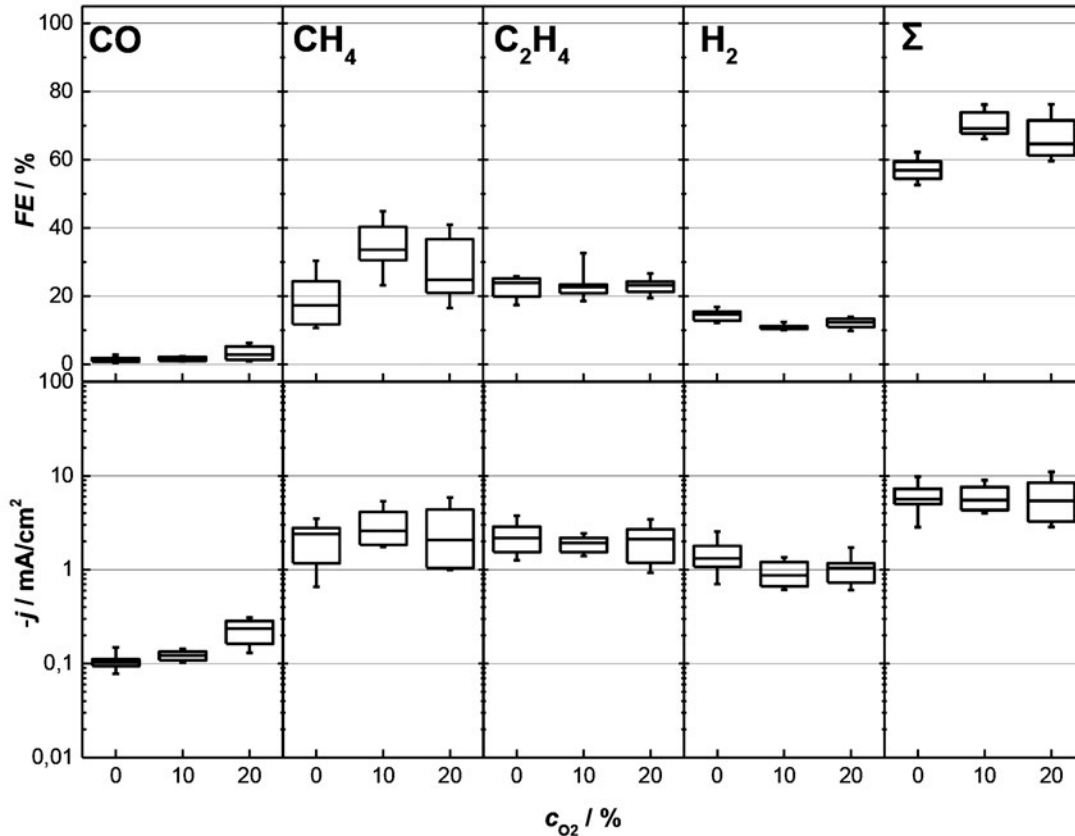
**Abbildung 6.24:** Faraday-Effizienzen und Stromdichten der gasförmigen Produkte gepulster Elektrolysen (Elektrolysedauer: 16 h) mit reinem  $\text{CO}_2$  (0 %  $\text{O}_2$ ) und unter Anwesenheit von  $\text{O}_2$ . Das anodische Potential betrug  $-0,33\text{ V}$ , die anodische Reaktionsdauer jeweils 5 s, das kathodische Potential  $-1,60\text{ V}$  bei einer Dauer von jeweils 25 s.

#### »Anodisches« Potential $+0,15\text{ V}$

Bei gepulsten Elektrolysen mit der positivsten untersuchten Spannung von  $+0,15\text{ V}$  mit reinem  $\text{CO}_2$  waren die Veränderungen der Elektrode am gravierendsten. Es fand bereits die Korrosion der Oberfläche und die teilweise Redeposition des gelösten Kupfers in Form grober, nur schlecht haftender Partikel statt. Die positiven Einflüsse auf die Selektivität, die bei geringeren »anodischen« Potentialen beobachtet wurden, waren hier bereits rückläufig.

Abbildung 6.25 zeigt gepulste Elektrolysen unter Zugabe von Sauerstoff. Die Stromdichte und die Faraday-Effizienz für  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  ändern sich im Vergleich zu den vorher gezeigten Spannungen (s. Abbildung 6.23 und 6.24) jedoch nur wenig mit steigendem Sauerstoffgehalt. Es zeigt sich eine Erhöhung der Gesamteffizienz mit 10 % Sauerstoff. Die Stromdichte für  $\text{CO}$  steigt mit zunehmendem  $\text{O}_2$ -Gehalt zunächst leicht, mit 20 %  $\text{O}_2$ , deutlich an. Das deutet darauf hin, dass die idealen Bedingungen für die kohlenwasserstoffbildenden Reaktionspfade verlassen wurden. Bei einigen Ergänzungsmessungen mit 10 % Sauerstoff (s. Anhang, Abbildung E.30) zeigt sich die überwiegende Verschlechterung der Elektrolysergebnisse für Kohlenwasserstoff-

fe, wenn bei Spannungspulsen und zu hohem anodischen Potential zusätzlich Sauerstoff zudosiert wird.



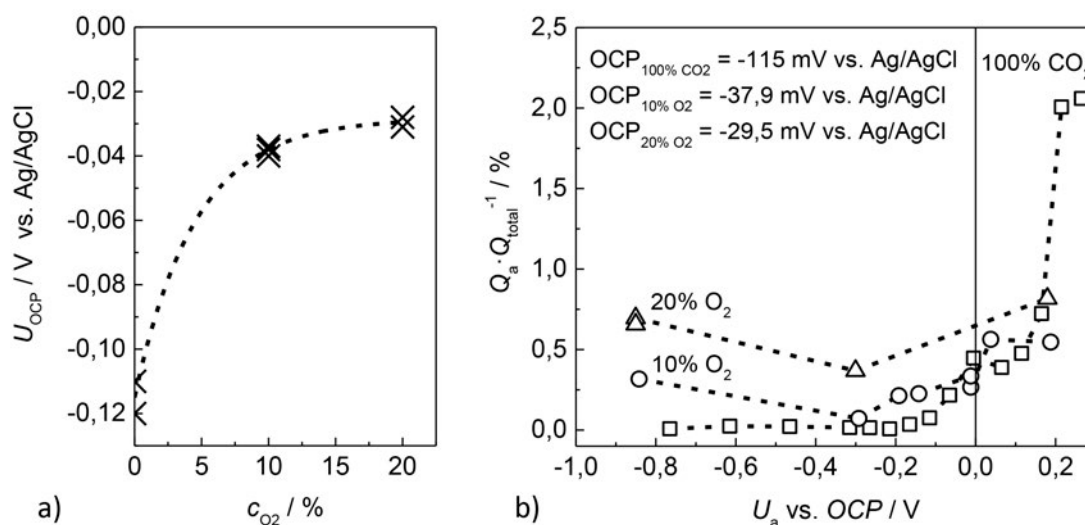
**Abbildung 6.25:** Faraday-Effizienzen und Stromdichten der gasförmigen Produkte gepulster Elektrolysen (Elektrolysedauer: 16 h) mit reinem CO<sub>2</sub> (0 % O<sub>2</sub>) und unter Anwesenheit von O<sub>2</sub>. Das anodische Potential betrug jeweils +0,15 V, die anodische Reaktionsdauer 5 s, das kathodische Potential –1,60 V bei einer Dauer von jeweils 25 s.

### Spannungsverluste

Der Ladungsverlust, welcher relativ zur insgesamt aufgewendeten Ladung im anodischen Puls teil auftritt, wird ebenfalls für die Elektrolysen mit O<sub>2</sub>-Anteil berechnet. Es gilt hier zu beachten, dass sich das OCP durch den gelösten Sauerstoff verschiebt (Abbildung 6.26 a). Mit 10 % Sauerstoff liegt dieses nicht mehr bei etwa –115 mV vs. Ag/AgCl sondern bei ca. –40 mV. Bei 20 % sind es nur noch etwa –30 mV.

In Abbildung 6.26 b) werden die Daten daher um das jeweilige OCP verschoben dargestellt, um die Vergleichbarkeit mit den Daten aus den reinen CO<sub>2</sub>-Elektrolysen zu gewährleisten. Eine andere Darstellung würde beispielsweise zu der Annahme verleiten, dass sich durch die Zugabe von O<sub>2</sub> bei Verwendung einer »anodischen« Spannung von –0,15 V Verluste einsparen ließen,

bei vergleichbar positiver Wirkung auf die Elektrolyseergebnisse (vgl. Anhang, Abbildung E.27). Tatsächlich sind die Ladungsverluste im Bereich positiver  $U_a$  aber relativ unabhängig von der Anwesenheit von Sauerstoff. Erst unterhalb von  $U_a = -100$  mV vs. OCP zeigt sich, dass unter Anwesenheit von Sauerstoff ein höherer Strom während der anodischen Pulsstufe fließt. Dieser steigt zumindest im untersuchten Konzentrationsbereich mit dem  $O_2$ -Partialdruck an. Diese Zunahme ist bei  $U_a = -0,88$  V am stärksten ausgeprägt. Um die möglichen Gründe für diesen Anstieg besser zu verstehen, werden ausgewählte Elektroden im REM untersucht.

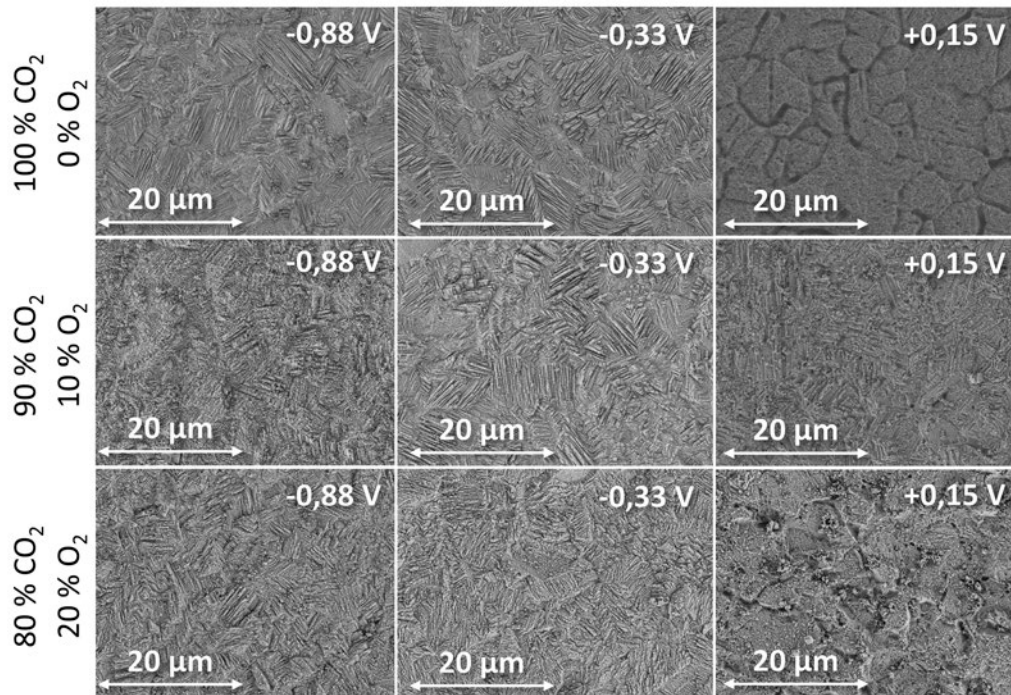


**Abbildung 6.26:** a) Verschiebung des OCP bei Zugabe von Sauerstoff. b) Relative Ladungsverluste durch anodische Behandlung der Elektrode über dem anodischen Potential, welches bei den jeweils 5-sekündigen anodischen Pulsstufen eingestellt wurde. Das kathodische Potential betrug  $-1,6$  V, die entsprechende Dauer jeweils 25 s. Der Sauerstoffgehalt im  $CO_2$ -Gasstrom betrug 0%, 10% und 20%. Die Gesamtdauer der Elektrolysen betrug jeweils 16 h.

## REM-Analysen

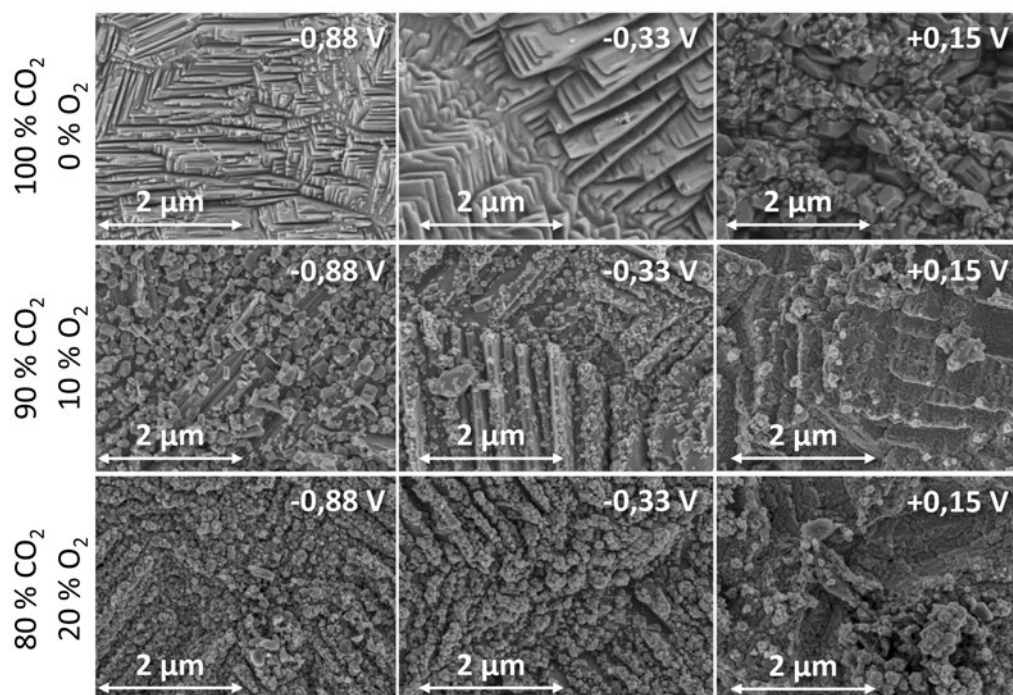
Die Abbildungen 6.27 und 6.28 zeigen REM-Aufnahmen der Oberflächen einiger Elektroden, die einer gepulsten Elektrolyse mit  $O_2$ -Zudosierung im Eduktgas ausgesetzt waren. Das »anodische« Potential betrug  $-0,88$  V,  $-0,33$  V sowie  $+0,15$  V und der Sauerstoffgehalt im  $CO_2$ -Gasstrom 0%, 10% sowie 20%. Bei der geringeren Vergrößerung lässt sich wiederum die Struktur der unterschiedlich orientierten Körner erkennen. Diese sind bei  $U_a = -0,88$  V und  $-0,33$  V weitgehend ähnlich zu dem Erscheinungsbild der ohne Sauerstoff gepulsten Elektroden (s. Abbildung 6.20). Die gleichmäßig geätzten Körner des Kupfers sind deutlich zu erkennen. Bei  $U_a = +0,15$  V findet vornehmlich an den Korngrenzen Korrosion statt. Die Abscheidung von Kupferagglomeraten, wie sie bei reinem  $CO_2$  bei  $U_a = +0,05$  V beobachtet wird (s. Abbildung 6.20), ist hier erst bei Zugabe von  $O_2$  (s. Abbildung 6.27,  $U_a = +0,15$  V) zu beobachten. Die Erklärung hierfür ist die Verschiebung des OCP durch die Anwesenheit des Sauerstoffs, da der

betreffende Betriebspunkt  $U_a|_{\text{CO}_2\text{-O}_2} = +0,15 \text{ V}$  gegen das jeweilige OCP aufgetragen etwa dem Betriebspunkt  $U_a|_{\text{CO}_2\text{-O}_2, \text{OCP-korrigiert}} = +0,07 \text{ V} \approx U_a|_{\text{CO}_2} = +0,05 \text{ V}$  entspricht (vgl. Abbildung 6.26). Hohe kapazitive Ströme beim Umschalten auf den anodischen Puls treten mit reinem  $\text{CO}_2$  erst ab  $U_a = 0,10 \text{ V}$  auf. Es fällt zudem auf, dass die Oberfläche mit zunehmendem Sauerstoffgehalt im Eduktgas körniger wirkt als mit reinem  $\text{CO}_2$ , was darauf hindeutet, dass noch andere Effekte auf der Oberfläche stattfinden.



**Abbildung 6.27:** REM-Aufnahmen (2000-fache Vergrößerung) ausgewählter Elektroden, die in Elektrolysen (Elektrolysedauer: 16 h) mit verschiedenen Gaszusammensetzungen (0 %, 10 % und 20 %  $\text{O}_2$ ) und verschiedenen anodischen Potentialen ( $-0,88 \text{ V}$ ,  $-0,33 \text{ V}$  und  $+0,15 \text{ V}$ ) eingesetzt wurden. Die kathodische Spannung betrug  $U_k = -1,6 \text{ V}$ , die kathodische Dauer jeweils  $t_k = 25 \text{ s}$ , die anodische Dauer jeweils  $t_a = 5 \text{ s}$ .

Bei Betrachtung der Proben mit höherer Vergrößerung (Abbildung 6.28) zeigt sich, dass die ursprüngliche Oberflächenstruktur bei  $U_a = -0,88 \text{ V}$  und  $-0,33 \text{ V}$  unter Sauerstoffbeimengung nicht länger erhalten bleibt. Es bilden sich gleichmäßige, quaderförmige Kupfer-Kristalle auf der Elektrode, deren Dichte zunimmt, wenn die Sauerstoffkonzentration verdoppelt wird. Bei  $U_a = +0,15 \text{ V}$  ergibt sich, wie bereits weiter oben diskutiert, eine Oberfläche, die der bei  $U_a|_{\text{CO}_2} = +0,05 \text{ V}$  (vgl. Abbildung 6.21) ähnlich ist. Diese ist flächig mit abgeschiedenem Kupfer bedeckt. Dazwischen finden sich schwach haftende Kupferagglomerate.



**Abbildung 6.28:** REM-Aufnahmen (20 000-fache Vergrößerung) ausgewählter Elektroden, die in Elektrolysen (Elektrolysedauer: 16 h) mit verschiedenen Gaszusammensetzungen (0%, 10% und 20% O<sub>2</sub>) und verschiedenen anodischen Potentialen (-0,88 V, -0,33 V und +0,15 V) eingesetzt wurden. Die kathodische Spannung betrug  $U_k = -1,6$  V, die kathodische Dauer jeweils  $t_k = 25$  s, die anodische Dauer jeweils  $t_a = 5$  s.

### Fazit zu den gepulsten Elektrolysen unter O<sub>2</sub>-Zudosierung

Die Zugabe von O<sub>2</sub> im potentiostatischen Elektrolysebetrieb mit Spülpausen führt zu einer Oxidation der Elektrodenoberfläche und bei anschließender wenigstens teilweiser Reduktion dieses Oxids zu einer erhöhten Selektivität für C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Ein vergleichbarer Effekt, ebenfalls einhergehend mit der Unterdrückung der Wasserstoffentwicklung, wird mit der gepulsten Potentialführung erreicht, wobei je nach Wahl des anodischen Potentials eine ähnliche Oxidation oder aber Konservierung bzw. Reorganisation der Oberfläche erreicht werden kann. Bei dem Versuch beide Betriebsweisen zu kombinieren, indem die gepulste Potentialführung unter Anwesenheit von O<sub>2</sub> im CO<sub>2</sub>-Eduktgasstrom durchgeführt wird, traten keine nennenswerten Synergieeffekte auf. Im Gegenteil, die Faraday-Effizienzen der Kohlenwasserstoffe sind mit steigendem O<sub>2</sub>-Gehalt überwiegend rückläufig. Gleiches gilt für die entsprechenden Stromdichten, obwohl mittels REM-Aufnahmen eine deutlich vergrößerte Oberfläche nach Einsatz im Gasgemisch nachgewiesen werden konnte. Diese Oberflächenvergrößerung geht auf das Wachstum von Kristallen zurück, deren Bildung aber auch zu höheren Ladungsverlusten in der anodischen Pulsstufe bei Anwesenheit von Sauerstoff beitragen. Die Kombination beider Methoden ist demnach nicht empfehlenswert. Jedoch kann festgehalten werden, dass O<sub>2</sub>-Konzentrationen unter 10% die Effizienz der gepulsten Betriebsführung in den untersuchten Zeiträumen nicht

nennenswert beeinträchtigen dürften. Wären also im realen Einsatz  $O_2$ -Beimengungen enthalten, wären diese nicht störend. Wie sich das mögliche Kristallwachstum, wie es auch bei geringen Beimengungen von Sauerstoff  $\leq 10\%$  zu erwarten ist, auf die Langzeitstabilität auswirken könnte, müsste jedoch erst in weiteren Versuchen näher untersucht werden.

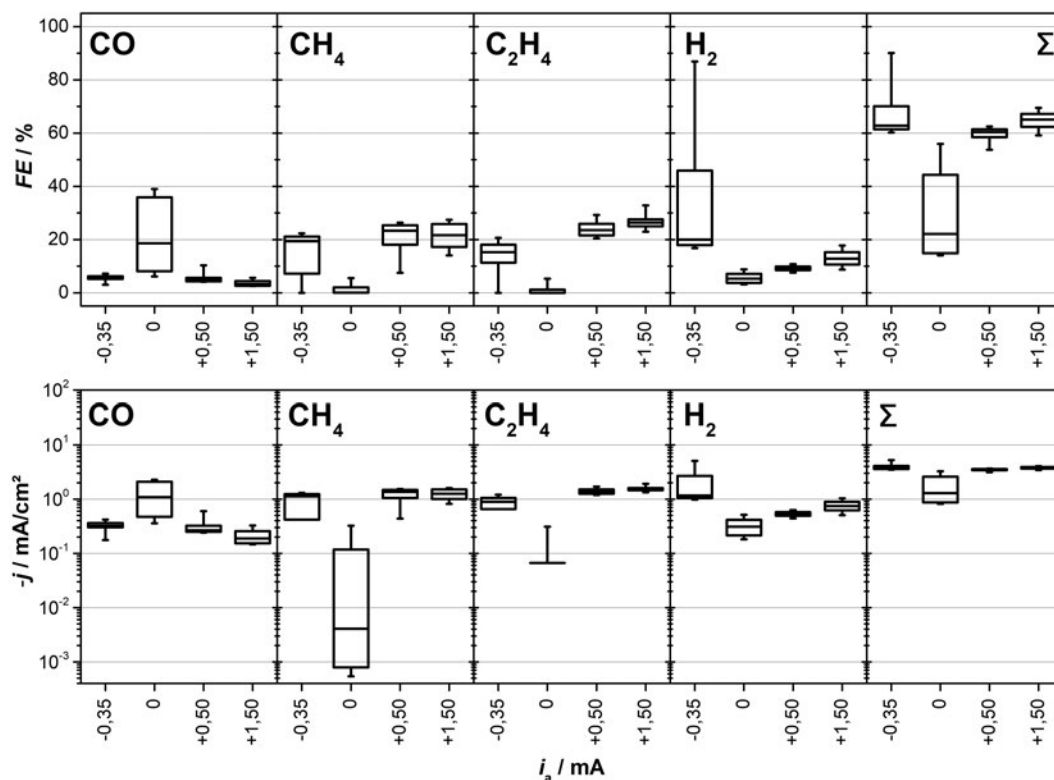
### 6.2.5 Stromgesteuerter und gemischt gepulster Betrieb

Für den zuverlässigen spannungsgesteuerten Betrieb einer elektrochemischen Zelle ist eine Drei-Elektroden-Anordnung notwendig, bei der das Potential der Arbeitselektrode mit einer Referenzelektrode bestimmt und von einem Potentiostaten eingeregelt wird. Die Positionierung der RE kann dabei nicht beliebig erfolgen, sondern sollte möglichst nah an der Arbeitselektrode durchgeführt werden. Dennoch ist auch in unmittelbarer Nähe zur Arbeitselektrode der IR-Drop wirksam, dessen Einfluss mit sinkender Leitfähigkeit des Elektrolyten sowie aufgrund seiner Stromabhängigkeit mit zunehmendem Stromfluss im System steigt. Diese zwangsläufige Abweichung bei der Spannungsmessung über eine RE macht die Drei-Elektroden-Anordnung unattraktiv für den industriellen Einsatz. Daher werden Systeme mit definierten Betriebspunkten bevorzugt, deren Betrieb stromgesteuert erfolgen kann, was technisch einfacher zu realisieren ist. Bei dieser Betriebsform ist die Verwendung einer dritten Elektrode optional, da der Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode vorgegeben wird und die Messung der Potentialdifferenz zwischen Arbeitselektrode und einer Referenzelektrode entfallen kann oder allenfalls der Kontrolle von Betriebspunktveränderungen dient.

Daher wurde untersucht, inwieweit die Erhöhung der Langzeitstabilität der elektrochemischen  $CO_2$ -Reduktion durch gepulste Betriebsformen stromgesteuert umsetzbar ist.

#### 6.2.5.1 Variation des anodischen Stroms

Zunächst war es notwendig, geeignete Startwerte für eine sinnvolle Parametervariation zu finden. Als kathodischer Betriebspunkt hatte sich bereits weiter oben ein Strom von  $i_k = -25\text{ mA}$  (vgl.  $i_k$ , Abbildung 5.27, S. 82) bewährt. Dieser entspricht etwa dem Mittelwert des Stromes einer vergleichbaren Elektrolyse bei  $U_{WE} = -1,6\text{ V}$  (vgl. Abbildung 5.27, S. 82). Bei der Parametervariation der spannungsgesteuerten Pulselektrolysen (s. Kapitel 6.2.3) hat sich gezeigt, dass der anodische Strom sowohl innerhalb einer anodischen Pulsstufe als auch über die gesamten 16 Stunden Elektrolysedauer mitunter stark variiert (vgl. Anhang, Abbildung F.1). Daher wurde diesen Messungen nur die Größenordnung des anodischen Stroms entlehnt und als »anodische« Pulsstufen  $i_{a,1} = -0,35\text{ mA}$ ,  $i_{a,2} = 0\text{ A}$ ,  $i_{a,3} = +0,50\text{ mA}$  und  $i_{a,4} = 1,50\text{ mA}$  gewählt. Die Messbedingungen entsprechen den Versuchen zu spannungsgesteuerten Pulselektrolysen und sind dem Kapitel 6.2.1 zu entnehmen.



**Abbildung 6.29:** Faraday-Effizienzen und Stromdichten 16-stündiger, stromgesteuert gepulster Elektrolysen bei Variation des »anodischen« Stroms  $i_a$  von  $-0,35$  mA bis  $+1,5$  mA. Der kathodische Strom betrug jeweils  $i_k = -25$  mA. Die kathodische Pulsdauer wurde zu  $t_k = 25$  s gewählt, die anodische Pulsdauer betrug  $t_a = 5$  s.

In Abbildung 6.29 sind die Ergebnisse der Parametervariation dargestellt. Für die Diskussion werden zunächst die Ergebnisse für die Elektrolyse mit  $i_{a,2} = 0$  A ausgeklammert. Es werden in Summe der gasförmigen Produkte Faraday-Effizienzen zwischen 60 % und 70 % erreicht. Das gebildete CO wird offenbar zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt, weshalb nur eine geringe  $FE_{CO}$ , aber  $FE_{CH_4}$  und  $FE_{C_2H_4}$  bis zu 25 % bzw. 30 % erzielt werden. Die Unterdrückung der Wasserstoffentwicklung kommt erst bei positiven anodischen Strömen zum Tragen, tritt in besonderer Ausprägung aber auch bei  $i_{a,2} = 0$  A auf ( $FE_{H_2} \approx 5$  %). Dieser Betriebspunkt ( $i_{a,2} = 0$  A) stellt jedoch einen Sonderfall dar, da weder  $CH_4$  noch  $C_2H_4$  in nennenswerter Menge gebildet werden und das Intermediat CO anscheinend ungenutzt desorbiert ( $FE_{CO}$  bis zu 40 %). Die Elektrolyseergebnisse, aufgetragen über der Zeit, sind im Anhang in Abbildung E.26 dargestellt. Es fällt dabei die große Ähnlichkeit zu der Elektrolyse mit konstantem kathodischen Strom von  $i_k = -25$  mA auf (vgl. Abbildung 5.27 b)). Um dennoch Fehler bei der Auswertung auszuschließen, wurde der Katholyt nach 16 h Elektrolyse mittels NMR auf flüssige und lösliche Reduktionsprodukte untersucht<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Die Messungen wurden dankenswerterweise bei der Siemens München AG von Frau Nayra Sofia Romero Cuellar durchgeführt.

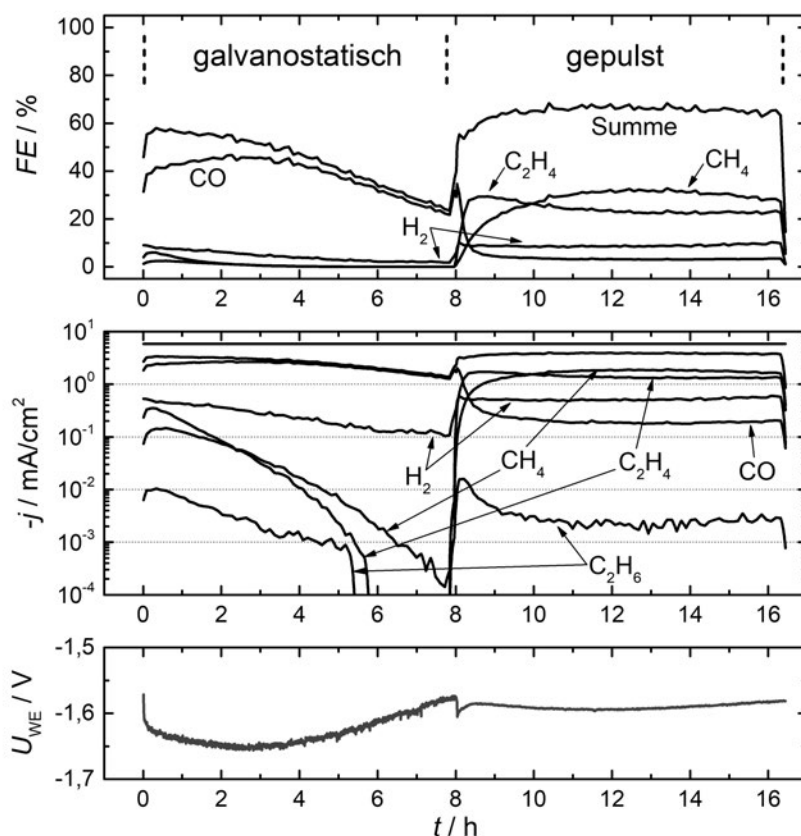
**Tabelle 6.1:** Ergebnisse der NMR-Analyse des Katholyts nach stromgesteuert gepulster Elektrolyse mit Betriebspunkt  $i_a = 0$  A (vgl. Abbildung 6.29). Die Summe der gasförmigen Produkte  $\Sigma_{\text{gasf.}}$  entspricht dem Mittelwert der Summeneffizienz aus Abbildung E.26.

Verbindung	FE / %	$\Sigma_{\text{lösl.}}$ / %	$\Sigma_{\text{gasf.}}$ / %	$\Sigma_{\text{gesamt}}$ / %
Methanol	0,11			
Ethanol	3,47			
Propanol	2,66			
Allyl Alkohol	0,19			
Acetaldehyd	3,42	69,07	29,84	<b>98,01</b>
Acetat	0,59			
Aceton	0,03			
Formiat	58,60			

In Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse dieser Analyse dargestellt. Alkohole wurden dabei nur mit etwa 6,4 % FE gebildet, Acetaldehyd mit 3,4 %. Das Hauptprodukt der löslichen Produkte war Formiat mit  $FE_{\text{HCOO}^-} = 58,6$  %. In der Summe ergibt sich somit für alle löslichen Produkte eine Faraday-Effizienz von etwa 69 %. Um die Bilanz über alle analysierten Produkte über den gesamten Elektrolysezeitraum zu ziehen, wird die Summeneffizienz der gasförmigen Produkte (s. Abbildung E.26) über den gleichen zeitlichen Verlauf gemittelt und addiert. Die Gesamteffizienz der Elektrolyseprodukte beläuft sich im Ergebnis auf 98 % und verifiziert damit zusätzlich den Versuchsaufbau und die Versuchsauswertung. Während bei einem »anodischen« Potential von  $U_a = 0$  V ein Zustand eingestellt wird, bei dem ggf. ein Strom fließt, um diesen zu erreichen, wird die Elektrolyse bei Abschalten des Stroms ( $i_{a,2} = 0$  A) lediglich unterbrochen. Somit entspricht das einer Elektrolyse bei konstantem Strom mit kurzen, periodischen Unterbrechungen. Darin begründet sich auch die große Ähnlichkeit zu einer entsprechenden Elektrolyse (s. Abbildung 5.27 a)).

Die Elektrolyse bei konstantem Strom und jene mit periodischen Unterbrechungen sind die ersten Elektrolysen mit kupferhaltigen Katalysatoren, die reproduzierbar den sonst in dieser Form nicht auftretenden Reaktionspfad mit überwiegender Formiatbildung einschlugen. Daher wurde untersucht, ob diese Entwicklung durch die Anwendung der entwickelten Pulssequenzen beeinflusst oder unterbrochen werden kann, indem nach 8 Stunden Elektrolyse mit konstantem Strom  $i_k = -25$  mA auf gepulsten Betrieb umgeschaltet wurde. Die Parameter des Pulsbetriebs waren dabei  $t_k = 25$  s mit  $i_k = -25$  mA und  $t_a = 5$  s mit  $i_a = +1,5$  mA.





**Abbildung 6.30:** Faraday-Effizienzen und Stromdichten einer Elektrolyse, die zunächst unter einem konstanten Strom von  $i_k = -25$  mA durchgeführt und nach 8 Stunden auf gepulsten Betrieb ( $t_k = 25$  s mit  $i_k = -25$  mA und  $t_a = 5$  s mit  $i_a = +1,5$  mA) umgeschaltet wurde. Zusätzlich dargestellt ist die Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode  $U_{WE}$ .

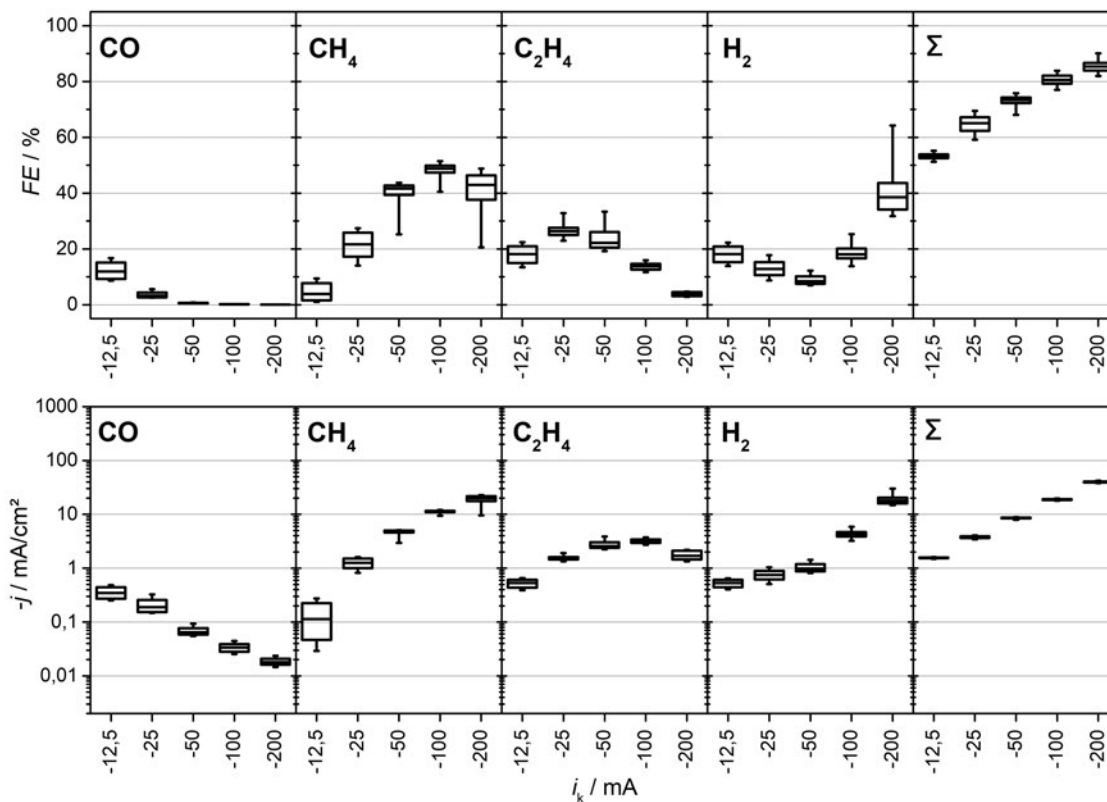
Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Abbildung 6.30 dargestellt. Es zeigt sich zu Beginn ein zu den vorherigen Versuchen (Abbildung 5.27 a) und Abbildung E.26 im Anhang) analoges Verhalten, das auf die mit der Zeit zunehmende Bildung von Formiat schließen lässt. Nach 8 Stunden Elektrolyse wird auf gepulsten Betrieb umgeschaltet. Der Verlauf der Stromdichten zeigt deutlich, dass dadurch ein stabiler Betrieb erreicht wurde, bei dem die Bildung von  $C_2H_4$  und  $CH_4$  sprunghaft anstieg und Faraday-Effizienzen von 20 bis 30 % erreicht wurden. Auch Ethan, welches nach ca. 5,5 Stunden Elektrolyse nicht mehr nachweisbar war, wird durch den Pulsbetrieb wieder in nachweisbarer Menge gebildet. Da die Kohlenwasserstoffbildung als Intermediat CO benötigt (s. Kapitel 2.2.1.4), fiel die Effizienz für CO entsprechend geringer aus ( $\leq 5$  %). Die Wasserstoffentwicklung stieg allerdings an und erreichte stabile 10 %. Damit ist sie aber im Vergleich zu einer Elektrolyse auf konstantem Potential als unterdrückt anzusehen (vgl. Abbildung 5.27 a)). Des Weiteren stellt sich durch den gepulsten Betrieb ein wesentlich stabilerer Spannungsverlauf ein.

Es kann festgehalten werden, dass der stromgesteuert gepulste Betrieb die Elektrolyse stabilisieren kann. Auf Basis der Ergebnisse wird der anodische Strom für nachfolgende Variationen

auf  $i_a = +1,5$  mA festgelegt, da bei der Elektrolyse mit dieser Pulsstufe die höchste Faraday-Effizienz für Ethen mit  $FE_{C_2H_4} = 25$  % erreicht wurde (s. Abbildung 6.29).

### 6.2.5.2 Variation des kathodischen Stroms

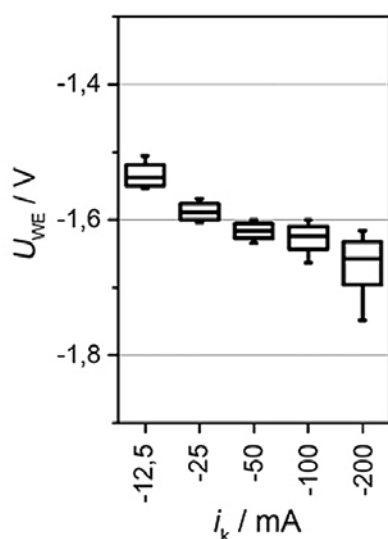
Anschließend wurde untersucht, inwieweit sich die Produktverteilung durch Variation des kathodischen Stroms beeinflussen lässt. Da der Gesamtstrom exponentiell mit der Spannung zunimmt, wurden als kathodische Ströme  $i_{k,1} = 12,5$  mA,  $i_{k,2} = 25$  mA,  $i_{k,3} = 50$  mA,  $i_{k,4} = 100$  mA und  $i_{k,5} = 200$  mA gewählt. Als »anodischer« Strom wurde das in Abschnitt 6.2.5.1 ermittelte Optimum  $i_a = +1,5$  mA verwendet. Die kathodische Reaktionsdauer lag bei  $t_k = 25$  s, die »anodische« bei  $t_a = 5$  s. Die restlichen Parameter entsprechen wiederum den Versuchen zu spannungsgesteuerten Pulselektrolysen und sind dem Kapitel 6.2.1 zu entnehmen.



**Abbildung 6.31:** Faraday-Effizienzen und Stromdichten 16-stündiger, stromgesteuert gepulster Elektrolysen bei Variation des kathodischen Stroms  $i_k$  zwischen  $-12,5$  mA und  $-200$  mA. Der anodische Strom betrug jeweils  $i_a = +1,5$  mA. Die kathodische Pulsdauer wurde zu  $t_k = 25$  s gewählt, die anodische Pulsdauer betrug  $t_a = 5$  s.

In Abbildung 6.31 sind die Faraday-Effizienzen und Stromdichten der Parametervariation in Box-Plot-Darstellung gezeigt. Es ergeben sich Effizienzmaxima für CH<sub>4</sub> von  $FE_{CH_4} \approx 50$  % bei  $i_k = -100$  mA und für C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> von  $FE_{C_2H_4} \approx 25$  % bei  $i_k = -25$  mA. Die maximale Unterdrückung

der Wasserstoffentwicklung wird bei  $i_k = -50$  mA erreicht, die Effizienz liegt dabei bei  $\approx 10\%$ . Der Verlauf der Stromdichten zeigt, dass CO bei zunehmend kathodischen Strömen effizienter umgesetzt wird, aber auch, dass sich die Teilstromdichte für Ethen nicht durch Einsatz beliebig kathodischer Ströme erhöhen lässt. Das Maximum wird bei  $i_k = -100$  mA erreicht. Die Teilstromdichte von  $\text{CH}_4$  steigt im untersuchten Strombereich, jedoch nimmt die Wasserstoffbildung bei Strömen unterhalb von  $i_k = -50$  mA im Vergleich dazu stärker zu. Die Ergebnisse entsprechen dem Mittelbereich der Ergebnisse der spannungsgesteuerten Parametervariation in den Abbildungen 6.11 und 6.12 auf S. 101 nicht nur in den Verläufen, sondern auch in den Absolutwerten mit hoher Übereinstimmung. Die Ursache hierfür ist, dass die gewählten kathodischen Ströme einen vergleichbaren Spannungsbereich abdecken.



**Abbildung 6.32:** Box-Plot-Darstellung der Spannungsverläufe, die bei den stromgesteuerten gepulsten Elektrolysen gemessen wurden. Variiert wurde der kathodische Strom  $i_k$  zwischen  $-12,5$  mA und  $-200$  mA. Der anodische Strom betrug jeweils  $i_a = +1,5$  mA. Die kathodische Pulsdauer wurde zu  $t_k = 25$  s gewählt. Die anodische Pulsdauer betrug  $t_a = 5$  s. Die zugehörigen Faraday-Effizienzen und Stromdichten sind in Abbildung 6.31 dargestellt.

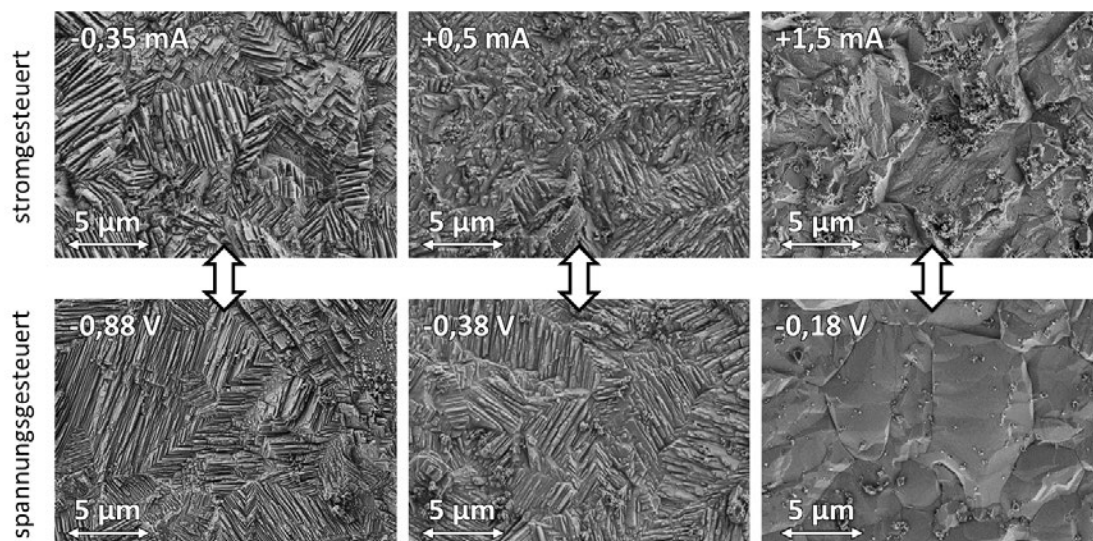
Abbildung 6.32 zeigt die Spannungen, die während der stromgesteuert gepulsten Elektrolysen gemessen wurden. Durch die Wahl der Betriebspunkte wurde ein Spannungsbereich zwischen  $U_{WE} \approx -1,5 \dots -1,7$  V untersucht, was dem Mittelbereich der spannungsgesteuerten Parametervariation in den Abbildungen 6.11 und 6.12 entspricht.

Somit ist es möglich, mit stromgesteuerten gepulsten Betriebsbedingungen die gleichen Ergebnisse zu erzielen, wie es bereits mit spannungsgesteuerten Pulsprogrammen gelungen ist. Inwieweit die Modifikation der Katalysatoroberfläche, die durch spannungsgesteuerte »anodische« Pulsstufen möglich wurden (vgl. Kapitel 6.2.4.2), mit stromgesteuerten Behandlungen erreichbar ist, wird nachfolgend ausgeführt.

### 6.2.5.3 Katalysatoroberfläche bei stromgesteuertem Pulsbetrieb

Die Auswahl relevanter Proben für die Untersuchung der Oberfläche mittels REM erfolgte über die Spannungsverläufe während der stromgesteuerten »anodischen« Pulsstufen. Über die Größenordnung der Spannung wurden die passenden spannungsgesteuerten Pulsversuche aus

der Variation des »anodischen« Pulspotentials (s. Kapitel 6.2.3.3) herausgesucht. Die Oberflächen der verwendeten Kupferbleche nach den Elektrolysen sind in der Abbildung 6.33 gegenüber gestellt. Es zeigt sich, dass mit anodischen Strömen von  $i_a = -0,35 \text{ mA}$  und  $i_a = +0,5 \text{ mA}$  vergleichbare Oberflächen erzielt werden, so wie es auch bei Anwendung spannungsgesteuerter »anodischer« Pulssequenzen bei  $U_a = -0,88 \text{ V}$  bzw.  $U_a = -0,38 \text{ V}$  der Fall ist. Eine Erholung bzw. Reorganisation der Kornstruktur, wie sie bei einer »anodischen« Pulsspannung von  $U_a = -0,18 \text{ V}$  knapp unterhalb des Anfangs-OCP von  $-0,115 \text{ V}$  beobachtet wurde, findet bei Verwendung eines Stroms von  $i_a = +1,5 \text{ mA}$  nur im Ansatz statt. Die Körner wachsen weniger geordnet zu und es bildet sich eine rauere Struktur als es bei dem entsprechenden Vergleichsbild der Fall ist.



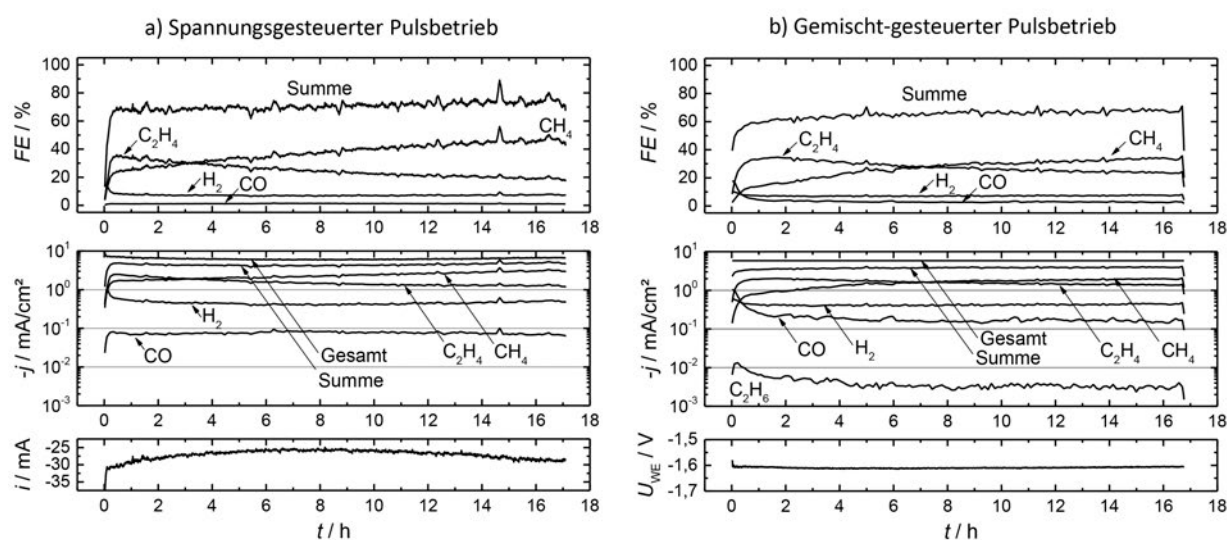
**Abbildung 6.33:** Gegenüberstellung der Katalysatoroberflächen nach stromgesteuert gepulsten Elektrolysen (oben, Dauer: 16 h) und spannungsgesteuert gepulsten Elektrolysen (unten, Dauer: 16 h). Im Bild ist jeweils der Parameter für die »anodische« Pulsstufe angegeben.

#### 6.2.5.4 Gemischt gepulster Betrieb

Die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel haben gezeigt, dass die Prozesse, die während der »anodischen« Pulsstufe auf der Katalysatoroberfläche stattfinden, besser kontrollierbar sind, wenn eine Spannung anstelle eines Stromes angelegt wird. Der stromgesteuerte Betrieb der  $\text{CO}_2$ -Reduktion ist jedoch aufgrund der einfacheren Instrumentierung für eine industrielle Anwendung wünschenswert. Daher wurde ein gemischt gepulster Betrieb in der Form untersucht, dass die  $\text{CO}_2$ -Reduktion stromgesteuert und die periodische Umschaltung zur Regeneration des Katalysators spannungsgesteuert erfolgt.

Abbildung 6.34 zeigt im Vergleich die Ergebnisse von zwei Langzeitelektrolysen. In Abbildung 6.34 a) wurde ein rein spannungsgesteuertes Pulsprofil mit  $U_k = -1,6 \text{ V}$  und  $U_a = -0,18 \text{ V}$  und

in Teilbild b) ein gemischter Betrieb mit  $i_k = -25 \text{ mA}$  und  $U_a = -0,18 \text{ V}$  verwendet. Die kathodische Reaktionsdauer betrug jeweils  $t_k = 25 \text{ s}$  und die anodische  $t_a = 5 \text{ s}$ . Es zeigte sich, dass die Elektrolyseergebnisse nahezu identisch sind. Die Effizienz-Summe gasförmiger Produkte liegt zwischen 60 % und 70 %. Die Summe der Effizienzen für  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  liegt bei etwa 50 %, wobei jeweils zu Beginn verstärkt Ethen gebildet wird. Die entsprechende Bildungsrate, die proportional zur Stromdichte ist, erreicht gegen Ende der Elektrolysen einen stabilen Wert. Dabei nimmt die Bildung von Methan über die gesamte Elektrolysedauer zu. Die Wasserstoffbildung wird effizient unterdrückt und liegt unterhalb einer Faraday-Effizienz von 10 %. Bei gemischtgesteuertem Betrieb konnte zudem die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_6$  nachgewiesen werden.



**Abbildung 6.34:** Faraday-Effizienzen und Stromdichten von zwei Langzeitelektrolysen mit jeweils mindestens 16 h Dauer. Die kathodische Reaktionsdauer betrug jeweils  $t_k = 25 \text{ s}$ , die anodische  $t_a = 5 \text{ s}$ . a) rein spannungsgesteuerter Pulsbetrieb mit  $U_k = -1,6 \text{ V}$  und  $U_a = -0,18 \text{ V}$ , b) gemischtgesteuerter Betrieb mit  $i_k = -25 \text{ mA}$  und  $U_a = -0,18 \text{ V}$ . (REM-Bilder im Vergleich s. Anhang, Abbildung G.2)

Ein Vergleich der Oberflächenmorphologien mittels REM ergab, dass es im gemischt gepulsten Betrieb möglich ist, eine Reorganisation der Oberfläche herbeizuführen, die der im rein spannungsgesteuerten Betrieb erzeugten Oberfläche sehr ähnlich ist (vgl. Anhang, Abbildung G.2).

Es ist demnach möglich, die Vorteile der stromgesteuerten  $\text{CO}_2$ -Reduktion mit den positiven Eigenschaften spannungsgesteuerter Pulsstufen zu kombinieren. Die Notwendigkeit einer Referenzelektrode für die »anodischen« Sequenzen steht dem nicht entgegen, da während dieser Sequenzen nur sehr geringe Ströme fließen und so beispielsweise der Einfluss des IR-Drops entsprechend gering ausfällt.

## 7 CO<sub>2</sub>-Elektrolysen mit konkretem Anwendungsbezug

Die bisher untersuchten Aspekte der CO<sub>2</sub>-Elektrolyse sollten in konkreten Anwendungsbezügen auf die Probe gestellt werden. Besonderes Augenmerk galt dabei der direkten Verwendung von Abgas einer Kraftwerksanlage als CO<sub>2</sub>-Quelle sowie dem Nachweis, dass die Langzeitstabilität von Kupferblech-Elektroden in der CO<sub>2</sub>-Elektrolyse durch Anwendung einer gepulsten Prozessführung wesentlich gesteigert werden kann.

### 7.1 Reduktion von CO<sub>2</sub> als Bestandteil von Rauchgas

Um die Verwendbarkeit von Gasmischungen, wie sie in konventionellen Kraftwerksanlagen nach der vorhandenen und gesetzlich vorgeschriebenen Reinigung im Rauchgas vorliegen, zu testen, wurde eine entsprechende synthetische Gasmischung bei einem Gaszulieferer bestellt. Die Bestandteile beruhen auf einer bekannten Abgaszusammensetzung<sup>1</sup>, die unter der Bezeichnung »Rauchgas« in Tabelle 7.1 aufgeführt ist. Bei der Eduktgasmischung (nachfolgend als »Mischung« bezeichnet), welche für die Elektrolyse verwendet wurde, wurde Argon als Komponente weggelassen, da sich Argon bei der Reaktion inert verhalten würde und folglich für die Untersuchung keine Rolle spielt.

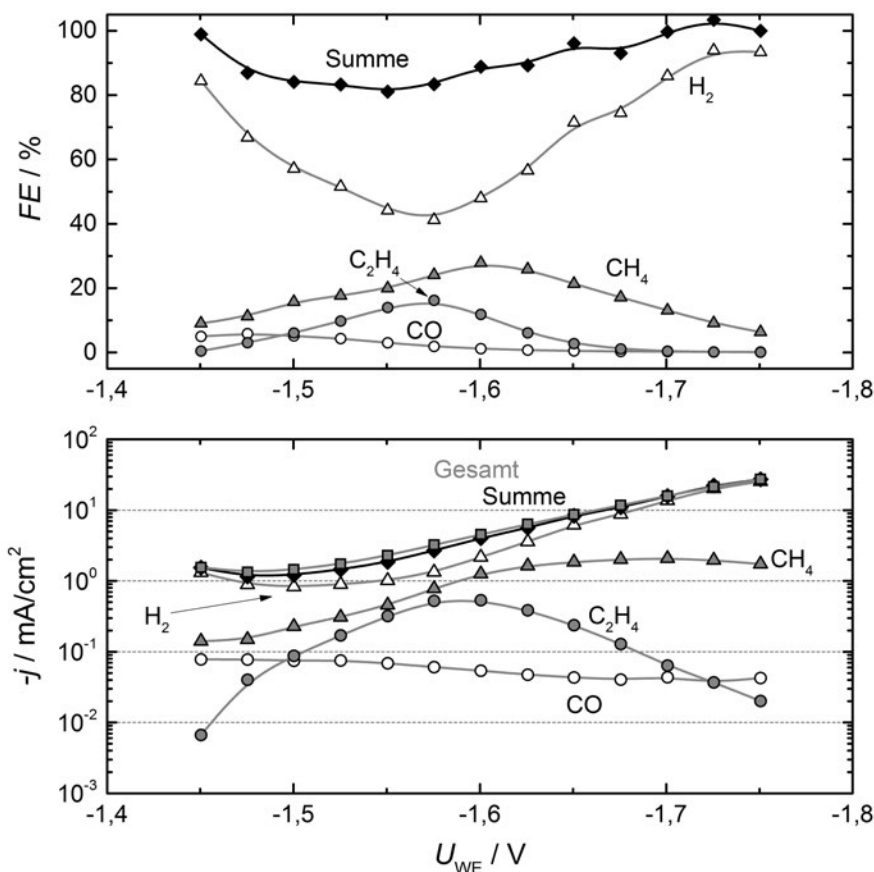
**Tabelle 7.1:** Übersicht über die Zusammensetzung des Beispiel-Rauchgases einer konventionellen Kraftwerksanlage und der entsprechend zusammengestellten Eduktgasmischung. Auf die Zugabe von Argon wurde bei dieser Mischung verzichtet, da kein Einfluss auf die CO<sub>2</sub>-Elektrolyse zu erwarten ist.

Komponente	Rauchgas	Mischung
SO <sub>2</sub>	100 ppm	99,8 ppm
O <sub>2</sub>	4,13 %	4,03 %
CO <sub>2</sub>	15,59 %	15,49 %
Ar	0,94 %	-
N <sub>2</sub>	Rest	Rest

Die Gasmischung, deren Hauptbestandteil Stickstoff ist, enthält ca. 15,5 % CO<sub>2</sub>, ca. 4,0 % O<sub>2</sub> und in Spuren SO<sub>2</sub> (ca. 100 ppm). Mit diesem Eduktgas wurde eine Elektrolyse an einer Cu-DHP-Elektrode durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Es zeigte sich, dass

<sup>1</sup>Die Information über die Zusammensetzung des Rauchgases wurden von der Siemens AG zur Verfügung gestellt. Sie repräsentiert das Braunkohlekraftwerk Boxberg in der Oberlausitz, Sachsen, Deutschland.

das enthaltene CO<sub>2</sub> trotz der geringen Konzentration reduziert wurde. Über dem gesamten untersuchten Spannungsbereich wurde mit einer maximalen Faraday-Effizienz von 27,8% bei -1,6 V Methan gebildet. Bis zu einem Potential von -1,675 V wird ebenfalls mit einer maximalen Faraday-Effizienz von 16,2% bei -1,575 V Ethen gebildet. Die Unterdrückung der Wasserstoffbildung ist nicht so stark ausgeprägt, wie es bei der Elektrolyse von reinem CO<sub>2</sub> an Cu-DHP beobachtet wurde (s. Abb. 5.6, S. 55).



**Abbildung 7.1:** Ergebnisse einer Elektrolyse mit einer Cu-DHP-Elektrode unter Verwendung einer Rauchgasmischung als Eduktgas (vgl. Tabelle 7.1). Dargestellt sind sowohl die Faraday-Effizienz  $FE$  als auch die Stromdichte  $j$  jeweils über dem Elektrolysepotential  $U_{WE}$ . Die Elektrolysedauer an jedem Betriebspunkt betrug 1800 s gefolgt von 2700 s Spülpause.

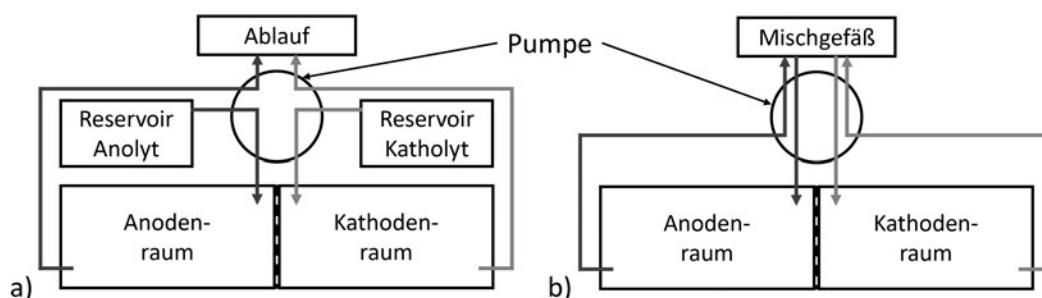
Um den Einfluss der Verdünnung des CO<sub>2</sub> zu untersuchen, wurden einige Elektrolysen mit verschiedenen CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Mischungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Anhang E dargestellt. Die höchste Konzentration CO<sub>2</sub> betrug dabei 75%. Die geringste entsprach dem Gehalt in der Rauchgasmischung von ca. 15,5%. Dabei zeigte sich ebenfalls ein Rückgang der Wasserstoffunterdrückung, die jedoch bei 15,5% CO<sub>2</sub> praktisch nicht mehr stattfindet (s. Abb. E.3). Bei dieser CO<sub>2</sub>-Konzentration geht die Bildung von Methan, Ethen und Kohlenmonoxid auf unter 10% Faraday-Effizienz zurück. Die vergleichsweise hohen Effizienzen, die bei Verwendung der Rauchgasmischung erzielt wurden, sind demnach möglicherweise auf die Anwesenheit von

Sauerstoff zurückzuführen. Dieser kann zur Bildung von Kupferoxid führen, welches bereits bei vorhergehenden Versuchen eine erhöhte Selektivität und Aktivität für die Bildung von Kohlenwasserstoffen gezeigt hat (vgl. Kapitel 6.1).

Es konnte somit gezeigt werden, dass die Verwendung von verdünntem CO<sub>2</sub> als Eduktgas bei der elektrochemischen Reduktion von CO<sub>2</sub> prinzipiell möglich ist. Jedoch ist darauf zu achten, dass die CO<sub>2</sub>-Konzentration nicht zu gering sein darf bzw. dass bei sehr geringen Konzentrationen weitere Komponenten – wie O<sub>2</sub> – enthalten sind, welche die Reduktion durch Modifikation des Katalysators positiv beeinflussen können. Die enthaltenen Spuren von SO<sub>2</sub> haben in diesem Fall die Elektrolyse nicht gestört. Jedoch ist zu erwarten, dass sich SO<sub>2</sub> im Elektrolyten löst und somit auf längere Sicht die Elektrolytchemie maßgeblich beeinflussen kann oder auch den Katalysator vergiftet.

## 7.2 Langzeitelektrolysen

In Kapitel 6.2 wurde ausführlich dargelegt, wie durch gepulste Betriebsführung die Langzeitstabilität der elektrochemischen Reduktion von CO<sub>2</sub> in wässrigen Elektrolyten erhöht werden kann. Dabei zeigte sich, dass die Wasserstoffbildung unterdrückt werden kann, während die Selektivität für die Bildung kohlenstoffhaltiger Produkte erhöht wird. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass durch Umschalten auf den gepulsten Betrieb eine galvanostatische Reduktion von CO<sub>2</sub> mit vernachlässigbarer Kohlenwasserstoffbildung und abnehmender Bildung von CO stabilisiert und gleichzeitig die Bildung von Methan sowie Ethen initiiert werden kann (s. Abbildung 6.30). Die entsprechenden Elektrolysen dauerten jeweils 16 Stunden. Daher ist es wichtig nachzuweisen, dass mit Hilfe der gepulsten Betriebsführung noch deutlich höhere Elektrolysezeiten erreicht werden können.



**Abbildung 7.2:** Unterschiedliches Elektrolytmanagement bei der Umsetzung von Langzeitelektrolysen. Dabei erfolgt a) ein regelmäßiger Austausch der voneinander getrennt geführten Elektrolyte durch Bereitstellung beider in externen Reservoirs oder b) die Vermischung beider Elektrolyte in einem externen Mischgefäß. Dabei wurden die Halbzellen weiterhin durch eine Nafion™-Membran getrennt. Anderenfalls hätten die Gasräume beider Halbzellen zum Druckausgleich verbunden werden müssen, wodurch sich in der Folge die gasförmigen Produkte beider Halbzellen miteinander vermischt hätten.



Der Fokus lag bei den Untersuchungen stets auf den gasförmigen Produkten. Nur in Einzelfällen wurde die Flüssigphase analysiert. Dabei wurde festgestellt, dass es sich bei den löslichen Hauptprodukten um Formiat und Ethanol handelt. Weitere typische Produkte sind in Tabelle 6.1, S. 124 aufgelistet. Wird eine Elektrolyse für eine sehr viel ausgedehntere Zeit als die bisher untersuchten 16 Stunden, wie z. B. 100 Stunden, betrieben, reichern sich lösliche Produkte, auch wenn sie nur mit geringer Faraday-Effizienz gebildet werden, im Elektrolyten an. Das kann die Reaktionsgleichgewichte im System unvorteilhaft verschieben und wirkt sich auch auf den pH-Wert des Elektrolyten aus. Daher wurden zwei verschiedene Möglichkeiten erprobt mit dieser Herausforderung umzugehen: das »Frischelektrolytsystem« und das »Mischelektrolytsystem«, die schematisch in Abbildung 7.2 gegenübergestellt sind.

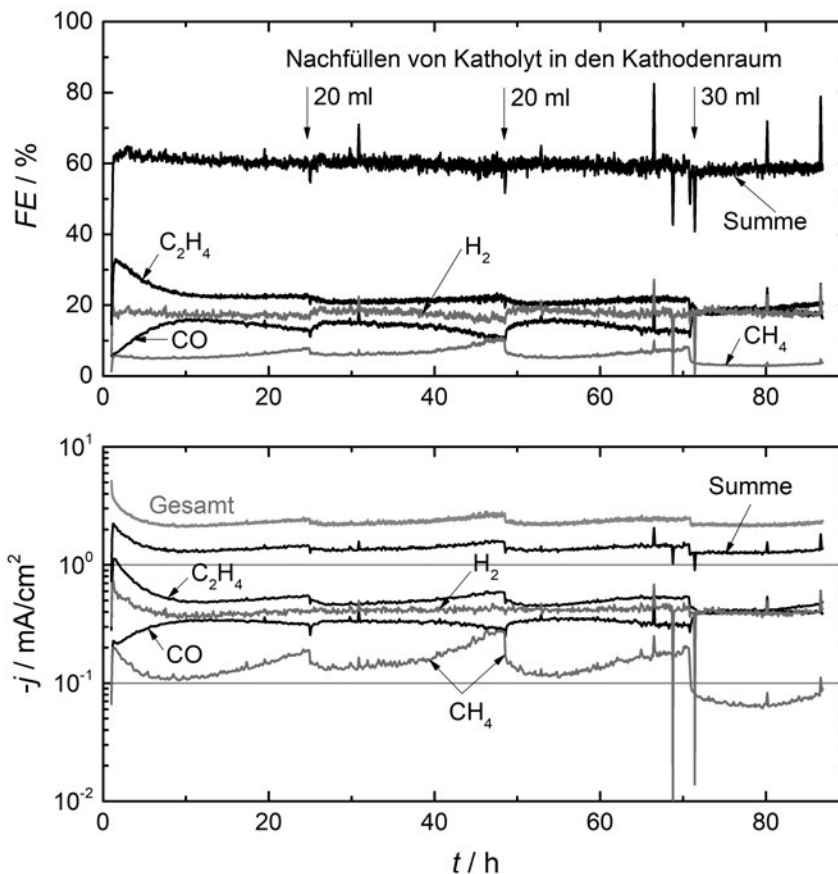
### 7.2.1 Frischelektrolytsystem

Bei dem sogenannten »Frischelektrolytsystem« (Abbildung 7.2, a)) werden sowohl Anolyt als auch Katholyt jeweils in einem externen Reservoir zur Verfügung gestellt und kontinuierlich über eine peristaltische Pumpe in die jeweiligen Reaktionsräume eingeleitet. Die entsprechende Menge Elektrolyt wird den Halbzellen gleichzeitig kontinuierlich entzogen und verworfen. So soll sichergestellt werden, dass die Elektrolytvolumina weitgehend konstant bleiben. Der Vorteil dieser Methode ist, dass stets frischer Elektrolyt, der noch nicht durch Produkte kontaminiert wurde, in das System eingeleitet wird. Daraus resultiert auch der Hauptnachteil dieser Elektrolytführung, da je nach angestrebter Elektrolysedauer und dem gewählten Elektrolytmassenstrom eine relativ zum Reaktionsvolumen sehr große Menge Elektrolyt zur Verfügung gestellt werden muss.

Abbildung 7.3 zeigt die Ergebnisse einer gepulsten Elektrolyse mit kontinuierlicher Auffrischung der Elektrolyten. Das Elektrolytvolumen pro Halbzelle betrug 125 ml, die Austauschgeschwindigkeit  $250 \text{ ml/min}$ . Somit wurde der Elektrolyt je Halbzelle rechnerisch alle 8,33 Stunden vollständig ausgetauscht. Für die elektrochemische Reduktion des  $\text{CO}_2$  wurde ein Pulsprogramm verwendet, welches sich als vorteilhaft für die Bildung von Ethen erwiesen hat (s. Kapitel 6.2.3.3) und bei dem eine ausgeprägte Reorganisation der Katalysatoroberfläche beobachtet wurde. Die kathodische Reaktionsdauer betrug jeweils  $t_k = 25 \text{ s}$  bei  $U_k = -1,6 \text{ V}$ , die anodische  $t_a = 5 \text{ s}$  bei  $U_a = -0,18 \text{ V}$ .

Die Summe der Faraday-Effizienzen gasförmiger Produkte liegt bei 60 %. Die Bildung von Ethen ist während der gesamten Elektrolysedauer von 85 Stunden dominant und fällt innerhalb der ersten acht Stunden von über 30 % auf ca. 20 % ab. Anschließend bleibt sie etwa konstant und liegt damit am unteren Rand des bei der Pulsstufenvariation (Abbildung 6.15) beobachteten Bereichs. Die auffälligste Veränderung findet während des ersten Austausches der Elektrolyten statt. In dieser Zeit sinkt die Faraday-Effizienz für  $\text{C}_2\text{H}_4$  um etwa 10 %, während die für CO in gleichem Maße zunimmt. Etwa alle 24 Stunden gibt es eine abrupte Veränderung, die durch

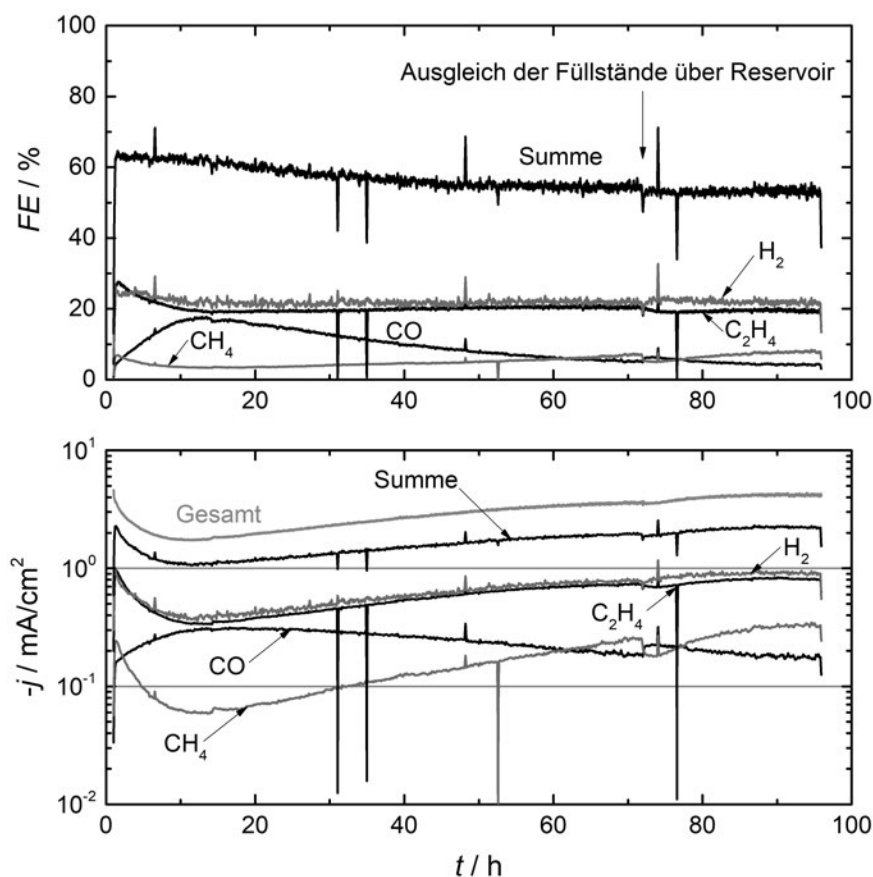
das Nachfüllen von frischem Katholyt in den Kathodenraum verursacht wurde. Dies war nötig, da durch den geringen Überdruck im Kathodenraum etwas mehr Elektrolyt aus- als eingepumpt wurde. Mit 20 bis 30 ml konnte der Flüssigkeitsspiegel jedoch wieder ausgeglichen werden. Durch diese zusätzliche Auffrischung geht reproduzierbar die Bildung von Methan und Ethen zurück, während mehr Kohlenmonoxid gebildet wird. Es ist zu vermuten, dass die Veränderung des pH-Wertes infolge des Nachfüllens dafür verantwortlich ist. Bemerkenswert ist auch die weniger stark ausgeprägte Unterdrückung der Wasserstoffbildung. Die entsprechende Faraday-Effizienz liegt während der gesamten Elektrolysedauer bei 20 %, während maximal 10 % zu erwarten gewesen wären (s. Abbildung 6.15). Die Ursache hierfür konnte nicht festgestellt werden. Jedoch zeigte sich dieser höhere Wert für Wasserstoff bei beiden Versuchen, bei denen peristaltische Pumpen mit den in den Elektrolyt eintauchenden Schläuchen verwendet wurden, und ist möglicherweise auf eine Kontamination zurückzuführen.



**Abbildung 7.3:** Ergebnisse einer Elektrolyse mit einer Cu-DHP-Elektrode im gepulsten Betrieb mit kontinuierlicher Auffrischung beider Elektrolyten (Austauschgeschwindigkeit  $250 \mu\text{l}/\text{min}$ ). Dargestellt sind sowohl die Faraday-Effizienz  $FE$  als auch die Stromdichte  $j$ , jeweils über der Zeit  $t$ . Die kathodische Reaktionsdauer betrug jeweils  $t_k = 25$  s bei  $U_k = -1,6$  V, die anodische  $t_a = 5$  s bei  $U_a = -0,18$  V.

## 7.2.2 Mischelektrolytssystem

Bei dem sogenannten »Mischelektrolytssystem« (Abbildung 7.2, b)) werden keine an die angestrebte Elektrolysedauer angepassten Reservoirs benötigt, da der Elektrolyt beider Halbzellen in einem externen Gefäß kontinuierlich vermischt und wieder in die Halbzellen zurückgeleitet wird. Das externe Mischvolumen betrug bei der in Abbildung 7.4 gezeigten Elektrolyse 500 ml und enthielt  $\text{KHCO}_3$ -Lösung mit einer Konzentration von  $0,1 \text{ mol/l}$ . Diese wurde jedoch nicht mit  $\text{CO}_2$  gesättigt. Die gleiche Lösung wurde als Anolyt verwendet und nicht wie sonst üblich eine Lösung mit einer Konzentration von  $1 \text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$ . Der Vorteil dieser Methode liegt zum einen in dem geschlossenen Elektrolytkreislauf und zum anderen im Ausgleich der pH-Werte zwischen den Halbzellen. Durch die Oxidation von Wasser im Anolyten wird dieser im Laufe der Elektrolyse saurer, während der pH-Wert des Katholyts durch den Verbrauch von Protonen basischer wird. Ein Ausgleich der pH-Werte ist daher sinnvoll, da die Selektivität für verschiedene Reduktionsprodukte ebenfalls vom pH-Wert abhängig ist [17, 27, 32, 39, 42–44].



**Abbildung 7.4:** Ergebnisse einer Elektrolyse mit einer Cu-DHP-Elektrode im gepulsten Betrieb mit kontinuierlicher Vermischung beider Elektrolyten (Austauschgeschwindigkeit  $250 \mu\text{l}/\text{min}$ ) in einem Mischgefäß mit einem Elektrolytvolumen von 500 ml. Dargestellt sind sowohl die Faraday-Effizienz  $FE$  als auch die Stromdichte  $j$ , jeweils über der Zeit  $t$ . Die kathodische Reaktionsdauer betrug jeweils  $t_k = 25 \text{ s}$  bei  $U_k = -1,6 \text{ V}$ , die anodische  $t_a = 5 \text{ s}$  bei  $U_a = -0,18 \text{ V}$ .

Eine entsprechende Elektrolyse mit Cu-DHP-Elektrode (Abbildung 7.4) ergab eine hohe Selektivität für Ethen, welches mit einer konstanten Faraday-Effizienz von 20 % über ca. 95 Stunden gebildet wurde. Die Faraday-Effizienz für Wasserstoff liegt ebenfalls bei 20 % und ist damit wiederum doppelt so hoch, wie es auf Basis der Parameterstudie zu den gepulsten Elektrolysen zu erwarten gewesen wäre. Methan wird durchschnittlich mit einer Faraday-Effizienz von 5 % gebildet. Das entspricht einem noch geringeren Anteil als es im Frischelektrolytssystem der Fall war. Die Ursache dafür könnte die wesentlich stabilere K<sup>+</sup>-Konzentration sein, da hier der permanente Konzentrationsgradient zwischen Anolyt und Katholyt entfiel (vgl. Kapitel 5.3). Die Summeneffizienz der gasförmigen Produkte fällt im Verlauf der Elektrolyse von anfangs 60 % auf ca. 50 % ab. Für das verwendete Pulsprogramm würde im Batchbetrieb jedoch eine höhere Summeneffizienz von ca. 70 % erwartet (vgl. Abbildung 6.15, S. 105). Zudem muss bedacht werden, dass bei Vermischung der Elektrolyte möglicherweise auch gasförmige Produkte, die noch physikalisch gelöst sind, in den Anodenraum gelangen und dort wieder oxidiert werden können. Dieser Produktanteil würde bei der Auswertung nicht bilanziert und könnte so zu dem beobachteten Rückgang der Summeneffizienz führen.

## Fazit zu Langzeitelektrolysen

Zusammenfassend zeigte sich, dass die Ausdehnung der Elektrolysezeit auf über 85 Stunden bei stabiler Produktbildung mit beiden untersuchten Methoden, der Elektrolyse mit kontinuierlich frisch zugeführtem Elektrolyt und der Elektrolyse mit kontinuierlicher Vermischung von Anolyt und Katholyt, erreicht werden kann. In Kombination mit einem geeigneten Elektrolytmanagement bietet die gepulste Betriebsführung also die Möglichkeit, kupferbasierte Katalysatoren in einer H-Zelle langzeitstabil zu betreiben. Dabei kann über die Parameter der Potentialstufen die Selektivität und die morphologischen Veränderungen des Katalysators beeinflusst werden. Mögliche Vorbehalte gegen einen großtechnischen Einsatz, wie zu hohe Verlustleistungen bei Umpolen einer entsprechenden Anlage oder Effizienzeinbußen durch periodische Oxidation der Arbeitselektroden, werden durch die vorliegenden Ergebnisse entkräftet und sprechen nicht gegen die weitere Erprobung dieser Methode zur Katalysatorregeneration. Es konnte gezeigt werden, dass ein OCP-nahes Regenerationspotential von z. B.  $-0,18\text{ V}$  für den effizienten Erhalt der CO<sub>2</sub>-Reduktion an Kupfer ausreichend ist. Bei einem solchen Potential fließt kaum anodischer Strom und die Verluste halten sich dementsprechend in Grenzen. Zudem ist es möglich, bei einem Verbundsystem vieler Einzelelektrolysezellen immer nur eine Zelle zu regenerieren, wodurch die kapazitiven Verluste durch Umpolung minimiert würden. Um die Dauer der Elektrolyse im Labormaßstab noch weiter zu erhöhen, muss dem Elektrolytmanagement erhöhte Aufmerksamkeit beigemessen werden. Die gepulste Betriebsführung hat sich aber schon jetzt als aussichtsreiche Betriebsweise bewiesen.

## 8 Resümee

In dieser Arbeit wurden verschiedene Aspekte der elektrochemischen Reduktion von  $\text{CO}_2$  erforscht. In einem ersten Grundlagenabschnitt wurden verschiedene Kupferqualitäten auf ihre Verwendbarkeit als Elektrode untersucht. Es zeigte sich, dass an allen Kupfersorten (»Cu-OF«, »Cu-DHP«, »Cu-ETP« und »Cu-rein«)  $\text{CO}_2$  zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt wird. Jedoch zeigen Cu-ETP und Cu-DHP ein breites elektrochemisches Fenster von ca. 300 mV, in dem nicht vorrangig Wasser elektrolysiert und somit  $\text{H}_2$  gebildet wurde, sondern  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  reduziert wurde. Da Cu-DHP zudem die höchste Faraday-Effizienz für die Bildung von Ethen aufwies, wurden die weiteren Versuche vorwiegend mit dieser Kupferqualität durchgeführt. Weiterhin zeigte sich, dass eine Temperatur von  $20\text{ }^\circ\text{C}$  während der Elektrolyse sowie ein Katholyt mit einer Konzentration von  $0,1\text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$  für eine hohe Faraday-Effizienz bezüglich der Bildung von Ethen von Vorteil sind. Bei der Untersuchung von aufgedampften Kupferschichten auf Silber wurde weiterhin gezeigt, dass die katalytische Aktivität des Silbers ab einer Kupferschichtdicke von etwa  $200\text{ \AA}$  die katalytischen Eigenschaften des Kupfers dominierten.

Wenn für jedes zu untersuchende Potential die gesamte Elektrolysezelle neu aufgesetzt wird, sind die Elektrolyseversuche extrem zeitaufwändig. Daher wurden in dieser Arbeit Übersichtsmessungen verwendet, bei denen stets mehrere, aufeinanderfolgende Betriebspunkte, bestehend aus Elektrolyse- und Ausspülzeit, untersucht wurden. Um die Eignung dieser Methode nachzuweisen, wurden 18 Messreihen mit zufälliger Abfolge der Potentiale durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass Prozesse wie die Diffusion von  $\text{K}^+$ -Ionen durch die Membran, verursacht durch unterschiedliche Elektrolytkonzentrationen in den Halbzellen, sowie die Veränderungen in der Produktverteilung, die auf die Veränderung des pH-Wertes im Laufe der Elektrolyse zurückzuführen sind, nur gering ausfallen. Somit sind die durchgeführten Screening-Messungen gut geeignet, um sich in verhältnismäßig kurzer Zeit einen Überblick über ein elektrochemisches Fenster von mehreren hundert Millivolt zu verschaffen.

Bei der Zugabe eines chemischen Oxidationsmittels hat sich gezeigt, dass sich die Selektivität für die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  erhöht. Dieser Effekt konnte auf die Bildung von Kupferoxid auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt werden. Daher wurden in einem weiteren Versuch Kupferoxidschichten mit dem Verfahren der aerosolbasierten Kaltabscheidung auf Cu-DHP präpariert und diese in situ reduziert. Dabei zeigte sich eine noch selektivere Bildung von Ethen, was die Sonderstellung von Kupferoxid in diesem Zusammenhang unterstreicht.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurden im zweiten Teil der Arbeit verschiedene Möglichkeiten untersucht, eine Oxidation des Kupfers während der Elektrolyse zu erreichen. Da sich die In-situ-

Anwendung von Ammoniumperoxodisulfat als Oxidationsmittel als aussichtsreich aber schwer beherrschbar herausgestellt hatte, wurde dem Eduktgas  $\text{CO}_2$  gasförmiger Sauerstoff zudosiert. Untersucht wurden Konzentrationen von 2 % bis 75 %  $\text{O}_2$  bei Verwendung von Cu-DHP-Elektroden bei Screening-Messungen. Dabei konnte durch Anwesenheit des Sauerstoffs eine Oxidation der Oberfläche in den Elektrolysepausen erreicht werden. Mittels XRD-Messungen konnte ebenfalls gezeigt werden, dass dieses Kupferoxid bei einer anschließenden negativen Polarisation der Elektrode anscheinend nicht vollständig reduziert wird. Diese Elektrolysen zeigen bei einem Sauerstoffgehalt von 2 % bis 60 % eine erhöhte Selektivität für die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$ , jedoch geht die insgesamt gebildete Menge an Kohlenwasserstoffen ab Zugabe von 40 %  $\text{O}_2$  auf Grund des geringeren  $\text{CO}_2$ -Angebots zurück.

Da Oxidation nicht nur durch chemische Oxidationsmittel, sondern auch elektrochemisch durch Anlegen einer entsprechenden Spannung erreicht werden kann, wurden umfangreiche Versuche zur sogenannten gepulsten elektrochemischen Reduktion von  $\text{CO}_2$  durchgeführt. Diese Methode ist bereits vereinzelt in der Fachliteratur dokumentiert, jedoch liegt der Fokus meist auf einer Reinigung der Elektrode, die verhindern soll, dass die Oberfläche im Laufe längerer Elektrolysen durch Ablagerung von Elektrolytverunreinigungen oder Elektrolyseprodukten vergiftet wird. Dies soll erreicht werden, indem meist rechteckförmig periodisch zwischen zwei Potentialen umgeschaltet wird, wobei das »obere« Potential anodisch und das »untere« Potential kathodisch ist.

Um den Parameterraum rechteckförmig gepulster Elektrolysen zu untersuchen, wurden umfangreiche Elektrolyserien durchgeführt, zunächst mit Variation des kathodischen Potentials bei konstantem »oberen« Potential von +0,15 V und einer Stufendauer von je 5 s. Da bei einem Potential von -1,6 V eine Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  mit einer Faraday-Effizienz von über 20 % beobachtet werden konnte, wurde diese als Betriebspunkt gewählt, um die Dauer der kathodischen Pulsstufe zu variieren. Die optimale Dauer der kathodischen Stufe lag bei 25 s, während das obere Potential weiterhin für 5 s angelegt wurde. Die durchgeführten Elektrolysen dauerten jeweils 16 Stunden, was weit über den meisten in der Literatur angegebenen Werten liegt und für die Langzeitstabilität des Prozesses spricht.

Bei stark anodischen »oberen« Potentialen von bis zu +0,15 V wird die Oberfläche der Elektrode oxidativ korrodiert und bei anschließender Umpolung der Zelle auf selbiger wieder Kupfer redeponiert. Bei Pulsstufendauern von jeweils 5 s führt dies zu relativen Ladungsverlusten von über 30 %. Daher wurde untersucht, inwieweit diese Verluste reduziert werden können, indem das anodische Potential schrittweise bis -0,88 V abgesenkt wurde. Im Ergebnis zeigte sich, dass auch mit »oberen« Potentialen, die in der Nähe des anfänglichen OCP der Zelle oder sogar darunter liegen, sowohl eine erhöhte Selektivität für die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  als auch eine effiziente Unterdrückung der Wasserstoffbildung erreicht wurde. Die relative Verlustladung lag dann bereits bei unter 0,1 %. Bei diesen Potentialen zeigt sich auf der Oberfläche eine Rekristallisation bzw. Erholung der Kristallstruktur. Bei Verwendung noch negativerer »oberer« Potentiale zeigt

te sich gegenüber dem geätzten Anfangszustand der Elektroden kaum eine Veränderung der Katalysatoroberfläche. Die erhöhte Selektivität für die Bildung von Kohlenwasserstoffen zeigte sich bis zu einem »oberen« Potential von  $-0,58\text{ V}$ . Bei noch negativeren Werten ging die Bildung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  deutlich zurück und es wurde mehr  $\text{CO}$  detektiert. Die Unterdrückung der Wasserstoffbildung blieb jedoch in dem gesamten untersuchten Bereich erhalten. In Stichversuchen wurde überprüft, ob die zusätzliche Beimengung von  $\text{O}_2$  zum Eduktgas einen Mehrwert bringt. Dies ist jedoch nicht der Fall. Im Gegenteil, es zeigen sich bei negativen »oberen« Potentialen sogar höhere Ladungsverluste.

Im industriellen Einsatz von Elektrolyseuren werden auf Grund der einfacheren Instrumentierung Zweielektrodenanordnungen mit konstantem, stromgesteuertem Betriebspunkt gegenüber Dreielektrodenanordnungen bevorzugt. Wenn der Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode vorgegeben wird, ist keine Referenzelektrode zur Regelung des Betriebspunktes notwendig. Die gepulste, potentiostatische Betriebsführung stellt das Gegenteil zum gewünschten Betrieb dar, weshalb in weiteren Versuchen geprüft wurde, inwieweit die Erhöhung von Selektivität und Langzeitstabilität in einem stromgesteuerten gepulsten Betrieb umsetzbar ist. Es zeigte sich, dass mit einem rein stromgesteuerten Pulsbetrieb nahezu gleiche Ergebnisse erzielt werden können, wie es bei Vorgabe des Potentials der Fall ist. Es wurde jedoch auch gezeigt, dass die Prozesse während der »oberen« Potentialstufe besser beherrschbar sind, wenn diese Stufe potentiostatisch betrieben wird. Die kathodische Pulsstufe kann in diesem Fall aber weiterhin stromgesteuert betrieben werden. Es handelt sich dann um einen gemischten Betrieb. Dieser wäre auch für den industriellen Einsatz durchaus vorstellbar, da während der »oberen« Pulsstufe nur sehr geringe Ströme fließen und die Problematik der Anwendung einer Referenzelektrode damit abgeschwächt würde.

Für die Untersuchungen zu der gepulsten Betriebsführung wurden 16-stündige Elektrolysen durchgeführt. Dabei zeigte sich eine bemerkenswerte Unterdrückung der Wasserstoffbildung sowie eine wesentlich stabilere Produktbildung als es bei Elektrolysen mit statischem Betriebspunkt der Fall ist. Daher wurde im letzten Teil dieser Arbeit die Anwendung eines erfolgreich getesteten Pulsprofils ( $t_k = 25\text{ s}$  bei  $U_k = -1,6\text{ V}$ ,  $t_a = 5\text{ s}$  bei  $U_a = -0,18\text{ V}$ ) bei Langzeitelektrolysen mit mehr als 16 Stunden Dauer erprobt. Da bei längeren Elektrolysedauern das Elektrolytmanagement eine entscheidende Rolle spielt, wurde sowohl ein Frischelektrolytssystem mit kontinuierlicher Erneuerung der Elektrolyte als auch ein Mischelektrolytssystem getestet, bei dem Katholyt und Anolyt kontinuierlich durch ein externes Mischgefäß geleitet wurden. Mit beiden Systemen wurden Elektrolysen von über 85 beziehungsweise 95 Stunden Dauer durchgeführt. Die Versuche mussten nur abgebrochen werden, weil die Peripherie der Zelle nicht für den Dauerbetrieb ausgelegt war. Es konnte aber gezeigt werden, dass die gepulste Betriebsführung die katalytische Umsetzung von  $\text{CO}_2$  an kupferhaltigen Elektroden dauerhaft stabilisieren kann. In diesem Zusammenhang bleibt zu prüfen, wie sich die gepulste Betriebsführung auf andersartige Elektroden wie Gasdiffusionselektroden auswirkt. Es gilt zu beachten, dass »ge-

pulster Betrieb« nicht zwingend bedeutet, dass der gesamte Elektrolyseur periodisch umgepolt werden muss. Vielmehr handelt es sich zumeist um eine Verschaltung diverser Einzelzellen. So könnte beispielsweise immer nur eine der Zellen regeneriert werden, was die Verluste wiederum verringern würde. Weiterhin ist es für die Entwicklung langzeitstabiler Prozesse wichtig, die im Elektrolyt gelösten Produkte zu analysieren, um beispielsweise im Mischelektrolytssystem die Produktkreisläufe und deren Auswirkungen auf den pH-Wert in der Flüssigphase zu verstehen.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ist die Erkenntnis, dass die  $\text{CO}_2$ -Reduktion, selbst wenn sie in einer diffusionslimitierten Laborzelle durchgeführt wird, auch dann noch funktioniert, wenn die  $\text{CO}_2$ -Konzentration durch Beimengung von  $\text{O}_2$  oder  $\text{N}_2$  auf etwa 30 % verringert wird. Dabei hat sich gezeigt, dass sich die Anwesenheit von  $\text{O}_2$  sogar vorteilhaft auswirken kann, wenn sie zu einer Oxidation des Katalysators führt. Daher wurde eine Gasmischung, die einem realen Kraftwerksabgas nachempfunden wurde, als Eduktgas eingesetzt und damit erfolgreich Teile des enthaltenen  $\text{CO}_2$  zu Kohlenwasserstoffen reduziert. Dieses Ergebnis ist von großer Bedeutung, da es zeigt, dass  $\text{CO}_2$ -Elektrolyseure nicht zwingend auf kostspielig aufbereitetes  $\text{CO}_2$  angewiesen sind.

Nachfolgende Arbeiten könnten sich zum einen der Übertragung des gepulsten Elektrolysebetriebs auf einen Aufbau mit Gasdiffusionselektroden widmen. Es ist zu erwarten, dass ein Katalysator, der in Form von Nanopartikeln oder dünnen Schichten vorliegt, anderer Parameter bedarf als massive Blechelektroden. Zum anderen sollte die Katalysatormodifikation durch Zugabe eines stabilen chemischen Oxidationsmittels ebenfalls weiter untersucht werden. Dadurch könnte eine permanente Korrosion des Katalysators erreicht werden, während das Material durch einen Teil der zur Verfügung gestellten Ladung wieder redeponiert und so stets frischer Katalysator erzeugt wird. Ein weiterer Ansatzpunkt ist der parallele Einsatz verschiedener Elektrodenmaterialien wie Silber und Kupfer. Dies ist insofern reizvoll, als dass sich bei Reduktion von reinem CO eine deutlich erhöhte Selektivität für Kohlenwasserstoffe zeigt und Silberelektroden mit hoher Effizienz  $\text{CO}_2$  zu CO reduzieren. So könnte CO unproblematisch innerhalb der Zelle zur Verfügung gestellt werden und dann an der Kupferelektrode weiterreagieren.



## Anhang

### A Geräte, Materialien und Bezugsquellen

#### Geräte

##### Gaschromatographie

Trace 1310 Gaschromatograph, Thermo Fisher Scientific, modifiziert von S+H Analytik GmbH, Karlsruhe

Säulen: (A) HayeSep Q, Nr. 19017; (B) HayeSep S, Nr. 19008 und 19009; (C) Molsieve 5A, Nr. 19001, Restek GmbH, Bad Homburg

Kanal 1: x m (A) → 3 m (B) → FID

Kanal 2: y m (A) → 2 m (C) → WLD

x,y von S+H Analytik angepasst, max. 2 m

Software: Dionex Chromeleon Version 7.1.3.2425, Thermo Fisher Scientific

##### Messung von Spannungen

Keithley 2701 Ethernet Multimeter mit Halbleitermesskarte 7710, Keithley Instruments Inc.

##### Betrieb der Elektrolysezelle

Autolab PGSTAT302N, Metrohm Deutschland GmbH

Software: Autolab NOVA 1.11.1

##### Messung von pH-Wert und Elektrolytleitfähigkeit

Multimessgerät SevenExcellence S470, Mettler-Toledo GmbH, ausgestattet mit zwei pH-Messeinheiten und einer Leitfähigkeits-Messeinheit.

pH-Messelektroden: InLab Micro Pro (Art.Nr. 51343162), Leitfähigkeits-Messelektroden: InLab 751-4mm Elektrode (Art.Nr. 51344030), InLab731 LF-Sensor (Art.Nr. 51344020)

##### Temperierung der Elektrolysezelle

Kryo-Kompakt-Thermostat CF41, Julabo GmbH, Seelbach

Kühlmittel: Wasser (H<sub>2</sub>O)

## Materialien und Bezugsquellen

### Chemikalien

Chemikalie	Reinheit, Beschaffenheit	CAS-Nr.	Quelle	Bestellnr.
CuO	99,7 %, metal basis, –200 Mesh Pulver	1317-38-0	Alfa Aesar	41692
CuSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	ACS reagent, ≥98,0 %	7758-99-8	Merck KGaA	209198
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30 %	7722-84-1	VWR	Art. ersetzt
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95–97 %, p. a.	7664-93-9	Merck KGaA	30743-M
HNO <sub>3</sub>	65 %, p. a.	7697-37-2	Merck KGaA	84380-M
KBr	≥99,5 %, p. a.	7758-02-3	Merck KGaA	1.04905
KCl	≥99,5 %, p. a.	7447-40-7	Merck KGaA	1.04936
KHCO <sub>3</sub>	≥99,99 % trace metal basis	298-14-6	Merck KGaA	431583
KHCO <sub>3</sub>	ACS reagent, 99,7 %	298-14-6	Merck KGaA	237205
KOH	85,0–100,5 %, p. a.	1310-58-3	Merck KGaA	1.05021
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	ACS reagent, ≥99,8 %	7727-54-0	Merck KGaA	248614

### Cu-DHP, Cu-OF, Cu-ETP

EISENMETALL, Geschäftsbereich der ThyssenKrupp Schulte GmbH, Stuttgart, gefertigt nach DIN EN 13599:2002-07, bezogen über Siemens Erlangen

### Cu-99,99+ (»Cu-rein«)

Reinheit 99,99+ %, Härtegrad: wie gewalzt, Cu000745/9, Bestellnummer 391-911-37, Goodfellow Cambridge Limited

### Ag-Blech

Reinheit 99,9 %, Härtegrad: hart, Dicke: 0,28 mm Bestellnummer 11439, Alfa Aesar, mittlerweile Teil von Thermo Fisher Scientific

### Nafion™-Membran

Nafion™ Membran N117, Bestellnummer N117-DE-0.30x0.30, Ion Power GmbH, München

### Schleifpapier

SiC-Nassschleifpapier, Körnung 2400 (Artikelnummer 40400026), Körnung 4000 (Artikelnummer 40400027), Struers GmbH, Willich

## B Abschätzung der Konzentration in Wasser gelöster Gase

Die Abschätzung, wieviel des in die Zelle eingeleiteten Gases im Elektrolyten physikalisch gelöst vorliegt, erfolgt nach dem Henry-Gesetz [68]. Dieses verbindet die Konzentration eines Gases in einer Lösung über die Henry-Konstante  $h^{cp}$  mit dem Partialdruck  $p$  des jeweiligen Gases im Gasraum über der betrachteten Flüssigkeit, siehe Gl. (B.1). Da die Henry-Konstante temperaturabhängig ist, wird der Einfluss der Temperatur nach der Van't Hoff Gleichung (Gl. (B.2)) berücksichtigt [127]. Diese liefert eine Abschätzung, wobei die Lösungsenthalpie bei  $\vartheta_0 = 25^\circ\text{C}$  als unabhängig von der Temperatur angenommen wird. Der Salzgehalt der Lösung wurde bei der Abschätzung nicht berücksichtigt.

$$c_{Gas} = h^{cp} \cdot p_{Gas} \quad (\text{B.1})$$

$$h^{cp}(T) = h^{cp}(\vartheta_0) \cdot e^{C_{Gas} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\vartheta_0}\right)} \quad (\text{B.2})$$

**Tabelle B.1:** Werte für die Berechnung der temperaturkorrigierten Henry-Konstanten.

Symbol	Einheit	Wert	Quelle
$C_{\text{CO}_2}$	K	2300	[127]
$C_{\text{O}_2}$	K	1400	[127]
$h_{\text{CO}_2}^{cp}(\vartheta_0)$	mol/m <sup>3</sup> ·Pa	$3,3 \cdot 10^{-4}$	[127]
$h_{\text{O}_2}^{cp}(\vartheta_0)$	mol/m <sup>3</sup> ·Pa	$1,3 \cdot 10^{-5}$	[127]

## C Berechnung des Spannungsabfalls zwischen Arbeits- und Gegenelektrode

Für die Abschätzung des Spannungsabfalls zwischen Arbeits- und Gegenelektrode in der H-Zelle (vgl. Abschnitt 4.1.2, S. 24) wurden zunächst die Leitfähigkeiten von  $\text{KHCO}_3$ -Lösungen verschiedener Konzentration bestimmt. Die Messungen wurden mit einem SevenExcellence S470 von MettlerToledo unter Verwendung eines InLab731-Leitfähigkeitssensors durchgeführt. Die Temperatur der Elektrolyte betrug während der Messung jeweils  $22,4^\circ\text{C}$ . Zur Bestimmung der Leitfähigkeit wurden die Ergebnisse von jeweils drei aufeinanderfolgenden Messungen gemittelt. Da diese kaum voneinander abwichen, sind in Tabelle C.1 nur die gemittelten Werte angegeben.

**Tabelle C.1:** Gemessene Leitfähigkeiten  $\sigma$  verschieden konzentrierter  $\text{KHCO}_3$ -Lösungen bei  $22,4^\circ\text{C}$ .

KHCO <sub>3</sub> -Konz.		$\sigma$
in mol/l		in mS/cm
0,1		8,98
0,25		21,0
0,5		38,7
1		67,6

Die Geometrie, die der Berechnung zugrunde liegt, ist in Abbildung 4.2 auf S. 25 dargestellt. Maßgeblich ist dabei der Innendurchmesser der Flanschverbindung, der  $\varnothing = 2r = 2,6$  cm beträgt, sowie der Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode, der 10 cm beträgt. Die Nafion™-Membran, deren Dicke ca. 183  $\mu\text{m}$  beträgt, wurde bei der Abschätzung vernachlässigt. Die Berechnung des Spannungsabfalls erfolgt nach Gleichung (C.4). Dabei bezeichnet  $U$  die Spannung in V,  $R$  den Widerstand in  $\Omega$ ,  $i$  den Strom in A,  $l$  (in m) die Länge der betrachteten Geometrie, also den Abstand zwischen den Elektroden, die Leitfähigkeit  $\sigma$  in  $\text{mS/cm}$  und  $A$ , die vom Strom durchflossene Fläche in  $\text{m}^2$ . Die Berechnung wird dabei für verschiedene Stromstärke  $i$  durchgeführt (vgl. Abbildung 4.3 b)).

$$U = R \cdot i \quad (\text{C.1})$$

$$R = \frac{l}{\sigma \cdot A} \quad (\text{C.2})$$

$$A = r^2 \cdot \pi \quad (\text{C.3})$$

$$U = \frac{l \cdot i}{\sigma \cdot r^2 \cdot \pi} \quad (\text{C.4})$$

Für die Abschätzung, welchen Vorteil der Einsatz einer  $1 \text{ mol/l}$   $\text{KHCO}_3$ -Lösung im Anolyten bei gleichzeitiger Verwendung eines Katholyten mit einer  $\text{KHCO}_3$ -Konzentration von  $0,1 \text{ mol/l}$  hinsichtlich eines mutmaßlich reduzierten Spannungsabfalls bringt, wird der bisherige (Gesamt-) Widerstand  $R$  in einen Widerstand des Anolyten  $R_{\text{Anolyt}}$  und einen Widerstand des Katholyten  $R_{\text{Katholyt}}$  aufgeteilt, wobei die durchflossene Fläche  $A$  gleich bleibt. Die Länge der jeweils betrachteten Geometrie wird entsprechend halbiert, da sich die Membran, welche beide Konzentrationen voneinander trennt, in der Mitte der Anordnung befindet.

$$U = R_{\text{gesamt}} \cdot i \quad (\text{C.5})$$

$$R_{\text{gesamt}} = R_{\text{Anolyt}} + R_{\text{Katholyt}} \quad (\text{C.6})$$

$$R_{\text{Anolyt}} = \frac{l}{2} \cdot \frac{1}{\sigma_{\text{Anolyt}} \cdot A} \quad (\text{C.7})$$

$$R_{\text{Katholyt}} = \frac{l}{2} \cdot \frac{1}{\sigma_{\text{Katholyt}} \cdot A} \quad (\text{C.8})$$

Somit ergibt sich für eine Kombination aus 1 mol/l  $\text{KHCO}_3$  im Anolyten und 0,1 mol/l  $\text{KHCO}_3$  im Katholyten ein Gesamtwiderstand  $R_{\text{gesamt}} = 118,8 \Omega$ . Mit diesem Widerstandswert wurde über Gleichung (C.5) die in Abbildung 4.3 b) mit einem Asterisk gekennzeichnete Gerade berechnet.

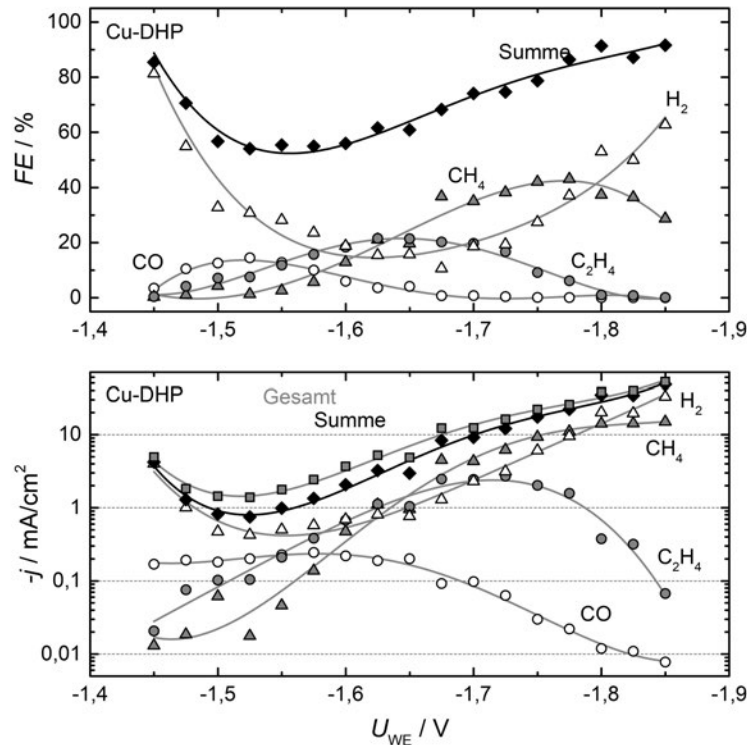
## D Beschichtung von Elektroden mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung

Bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode - »ADM«) wird ein zumeist keramisches Pulver auf ein zu beschichtendes Substrat aufgebracht. Das Substrat befindet sich dabei in einer Vakuumkammer, wo es auf einem verfahrbaren Halter befestigt ist. Das Pulver befindet sich im Inneren einer Aerosolflasche auf einem porösen Träger und wird von unten mit einem Trägergas, in diesem Fall Helium, durchströmt. Dadurch bildet sich ein Wirbelbett, wobei dieser Vorgang durch Fixierung der Flasche auf einer Rüttelplatte unterstützt wird. Die Beschleunigung des Aerosols erfolgt durch die Druckdifferenz zwischen Vakuumkammer und Aerosolflasche. Das Aerosol wird über eine Düse auf das Substrat in der Vakuumkammer geleitet. Die rechteckige Öffnung dieser Düse hat eine Länge von 25 mm und eine Breite von 0,3 mm und formt einen schmalen, gerichteten Aerosolstrom senkrecht auf das Substrat. Die Ausbildung einer dichten, mechanisch stabilen Schicht ist dabei von diversen Parametern wie Trägergas, Härte des Substrates, Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung abhängig. Details zum Schichtbildungsmechanismus sind entsprechender Fachliteratur (z. B. Hanft et al. [60]) zu entnehmen.

Für die Beschichtung der hier verwendeten Proben, wurde der Trägergasstrom auf 6 l/min eingestellt. Ein Beschichtungsvorgang bestand aus fünf Überfahrten je Substratseite, wobei eine Überfahrt aus Hin- und Rückfahrt besteht. Die Überfahrgeschwindigkeit betrug 2 mm/s. Die so erreichte Schichtdicke lag bei 1,1  $\mu\text{m}$ .

## E Ergänzende Elektrolyseergebnisse

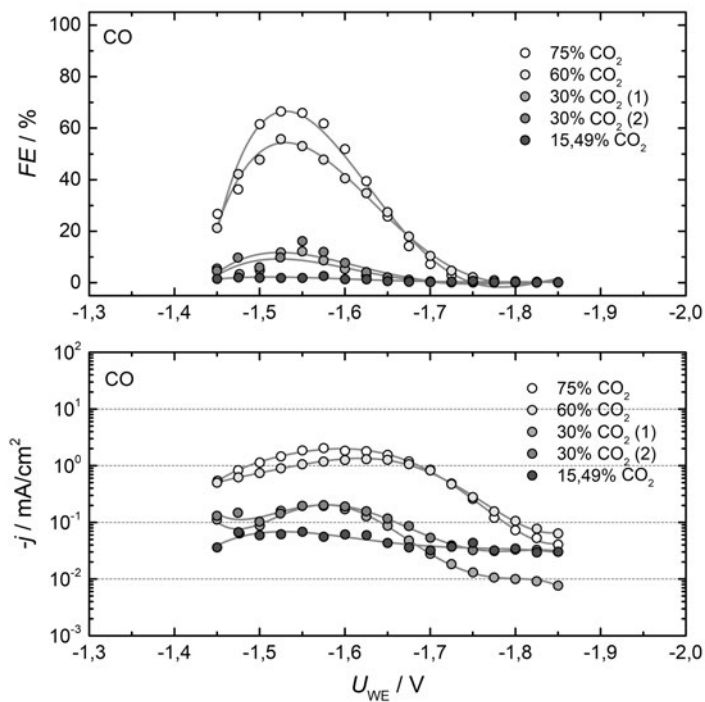
### Elektrolyse mit Cu-DHP



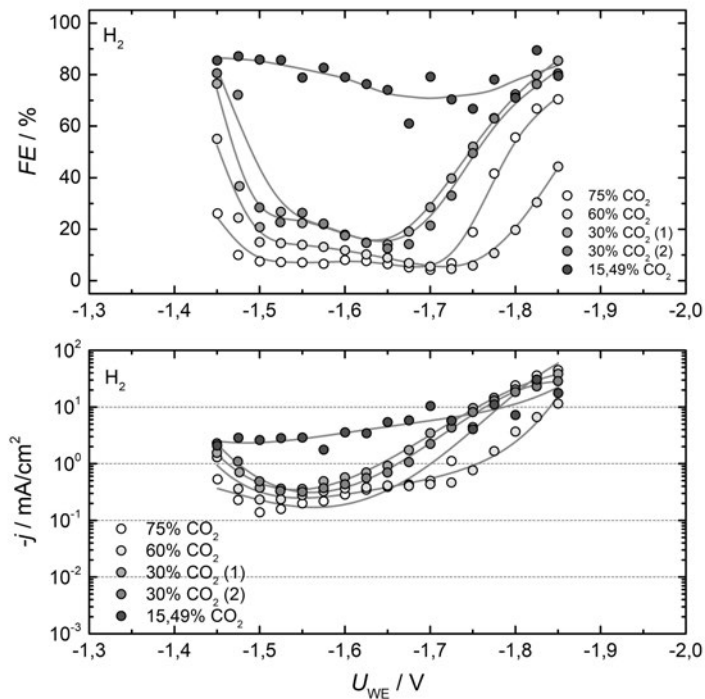
**Abbildung E.1:** Ergebnisse einer Elektrolyse mit Cu-DHP-Elektrode. Dargestellt sind sowohl die Faraday-Effizienz  $FE$  als auch die Stromdichte  $j$  jeweils über dem Elektrolysepotential. Die Elektrolysedauer je Betriebspunkt betrug 1800 s, gefolgt von 2700 s Spülpause. Im Gegensatz zu der in Abbildung 5.6 dargestellten Elektrolyse mit einer Cu-DHP Elektrode wird hier bei geringen Überspannungen wesentlich weniger CO gebildet. Ansonsten sind die Ergebnisse einander sehr ähnlich.

### Verdünnung des Eduktgases CO<sub>2</sub> mit N<sub>2</sub>

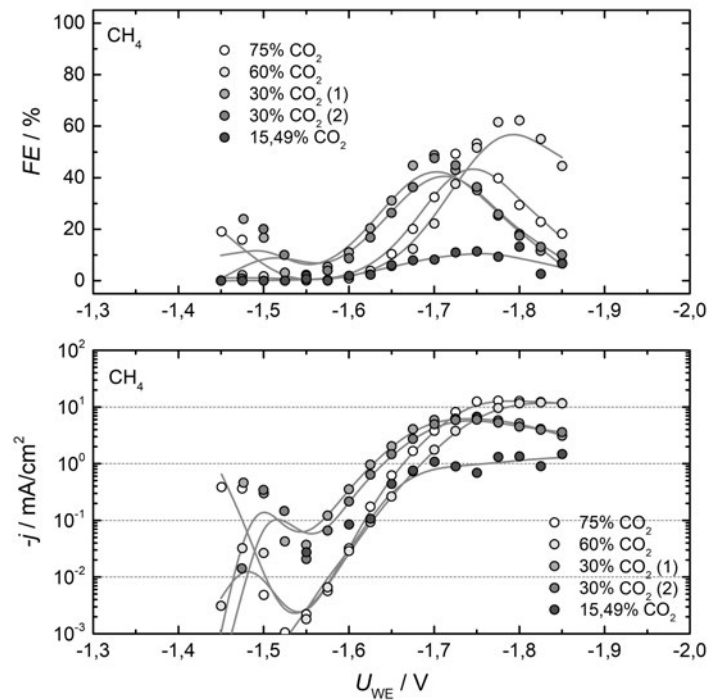
Die Abbildungen E.2–E.5 zeigen jeweils die Faraday-Effizienzen und Teilstromdichten für CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bei Verdünnung des Eduktgases CO<sub>2</sub> mit verschiedenen Anteilen N<sub>2</sub>. Die höchste untersuchte CO<sub>2</sub> Konzentration lag bei 75 %, während die geringste Konzentration mit ca. 15,5 % dem Anteil des im untersuchten Rauchgases enthaltenen CO<sub>2</sub> entsprach (vgl. Abschnitt 7.1, S. 130). Die Elektrolyse mit 30 % CO<sub>2</sub> wurde zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wiederholt.



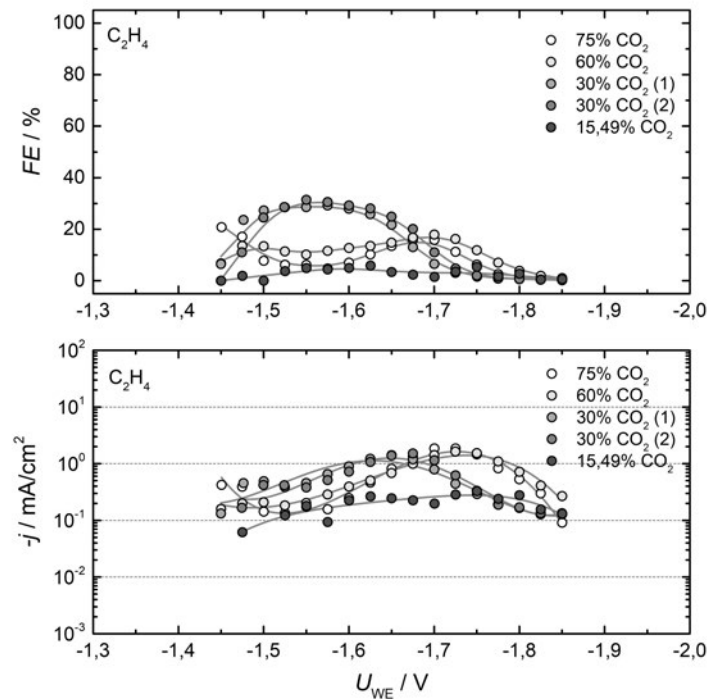
**Abbildung E.2:** Darstellung der Faraday-Effizienz und Stromdichte für CO bei Elektrolyse von CO<sub>2</sub> an Cu-DHP-Elektroden. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration wurde dabei zwischen 70 % und 15,49 % variiert. Verdünnt wurde das Eduktgas mit N<sub>2</sub>.



**Abbildung E.3:** Darstellung der Faraday-Effizienz und Stromdichte für H<sub>2</sub> bei Elektrolyse von CO<sub>2</sub> an Cu-DHP-Elektroden. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration wurde dabei zwischen 70 % und 15,49 % variiert. Verdünnt wurde das Eduktgas mit N<sub>2</sub>.



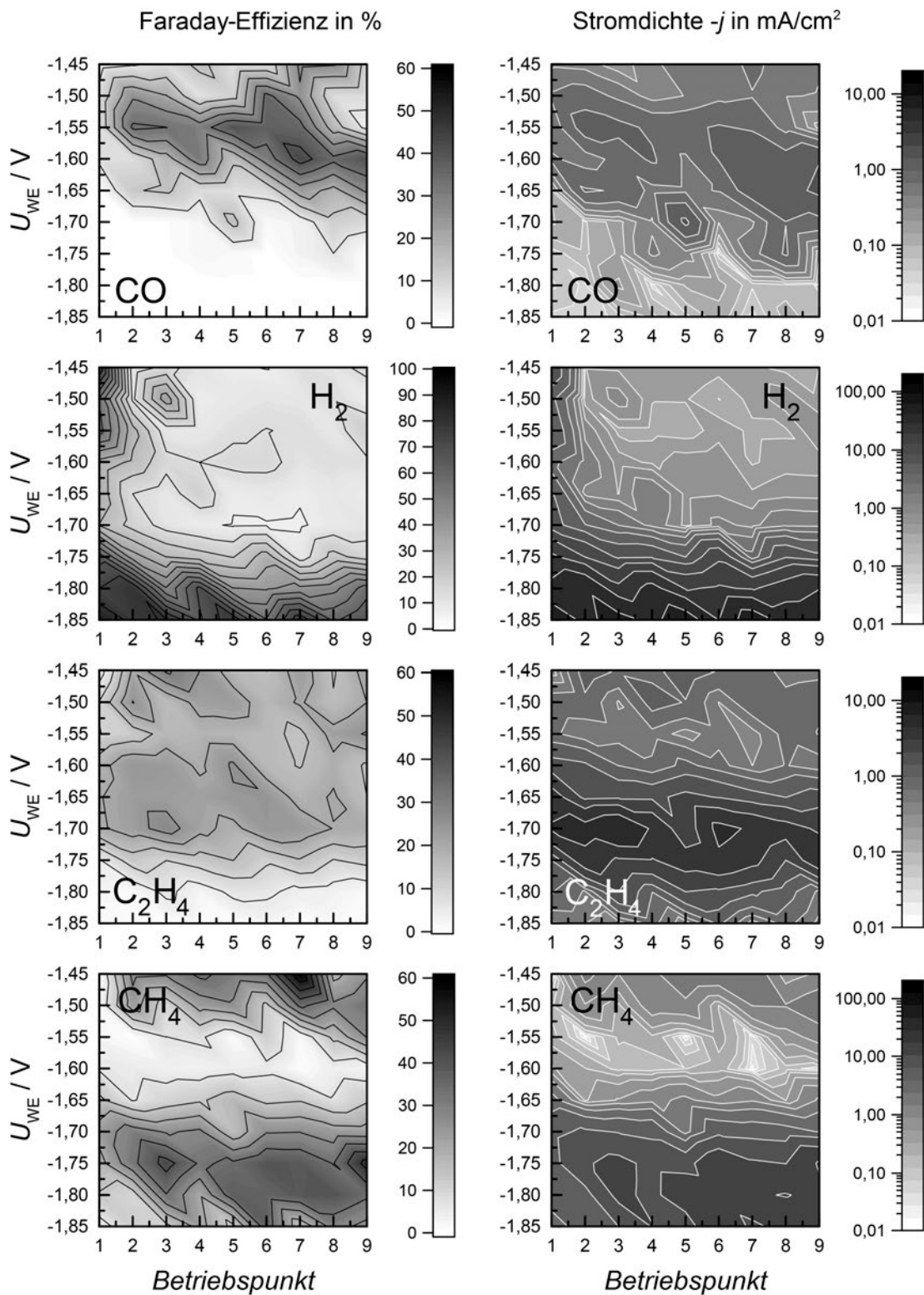
**Abbildung E.4:** Darstellung der Faraday-Effizienz und Stromdichte für  $\text{CH}_4$  bei Elektrolyse von  $\text{CO}_2$  an Cu-DHP-Elektroden. Die  $\text{CO}_2$ -Konzentration wurde dabei zwischen 70% und 15,49% variiert. Verdünnt wurde das Eduktgas mit  $\text{N}_2$ .



**Abbildung E.5:** Darstellung der Faraday-Effizienz und Stromdichte für  $\text{C}_2\text{H}_4$  bei Elektrolyse von  $\text{CO}_2$  an Cu-DHP-Elektroden. Die  $\text{CO}_2$ -Konzentration wurde dabei zwischen 70% und 15,49% variiert. Verdünnt wurde das Eduktgas mit  $\text{N}_2$ .



## Interpolierte Rohdaten der randomisierten Screening-Messungen

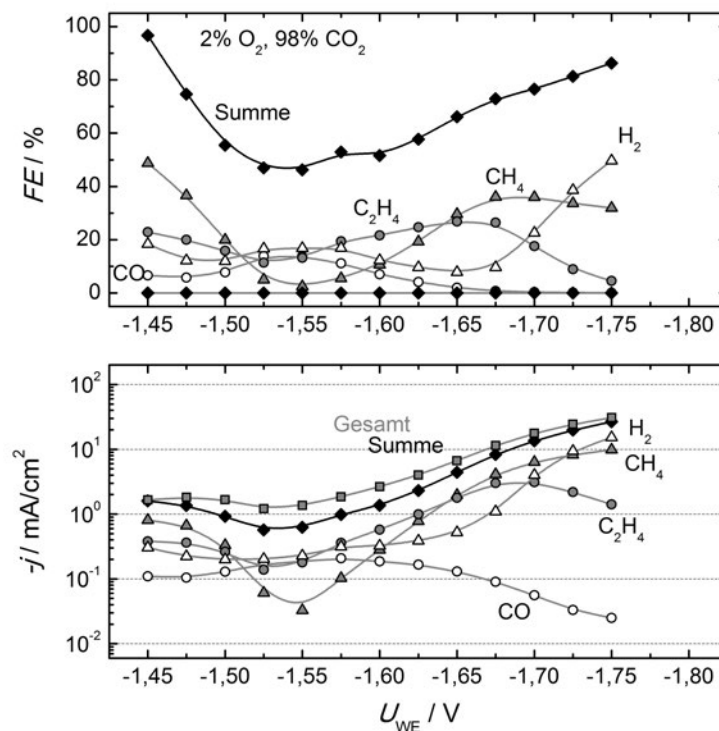


**Abbildung E.6:** Nicht geglättete Darstellung der bei den Übersichtsmessungen mit zufälliger Abfolge der Potentialstufen (18 Messreihen) ermittelten Faraday-Effizienzen und Stromdichten der vier gasförmigen Hauptprodukte als Konturdiagramme. In der linken Spalte ist jeweils die Faraday-Effizienz, in der rechten Spalte die dazugehörige Stromdichte (logarithmisch) abgebildet.

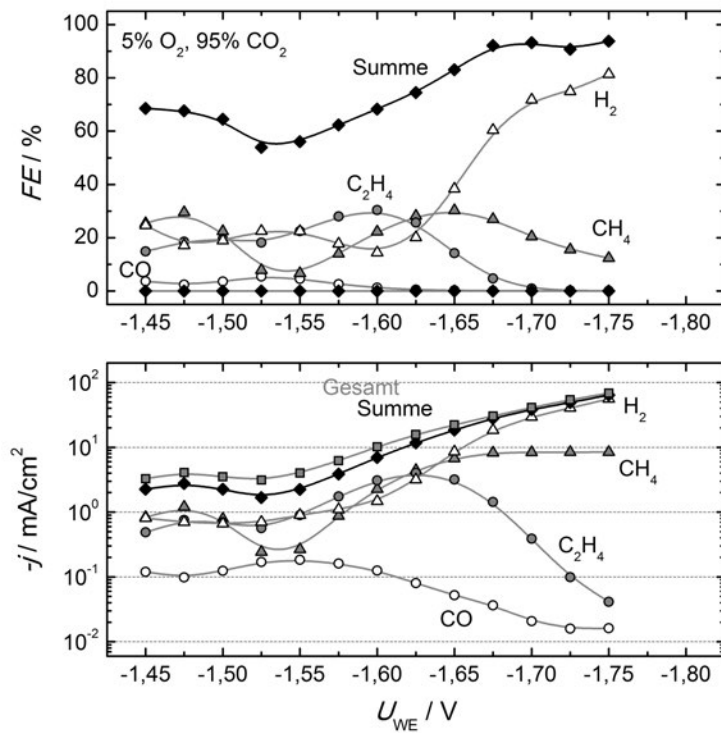
## Elektrolysen mit verschiedenen Konzentrationen von O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>

In den Abbildungen E.7 bis E.24 sind ergänzende Elektrolyseergebnisse dargestellt, welche in Kapitel 6.1 nur teilweise in ausgewerteter Form gezeigt sind. Dies betrifft die Elektrolysen, bei denen das Eduktgas aus einer Mischung von CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> bestand. Die Konzentrationen des Sauerstoffs betragen zwischen 2 % und 75 %, die Differenz zu 100 % wurde dementsprechend mit CO<sub>2</sub> aufgefüllt. Die Elektrolyse mit 70 % O<sub>2</sub> ist hier nicht erneut dargestellt, sie dient bereits in Abbildung 6.1, S. 86 der Gegenüberstellung mit Effizienzmittelwerten von Elektrolysen mit reinem CO<sub>2</sub> als Eduktgas.

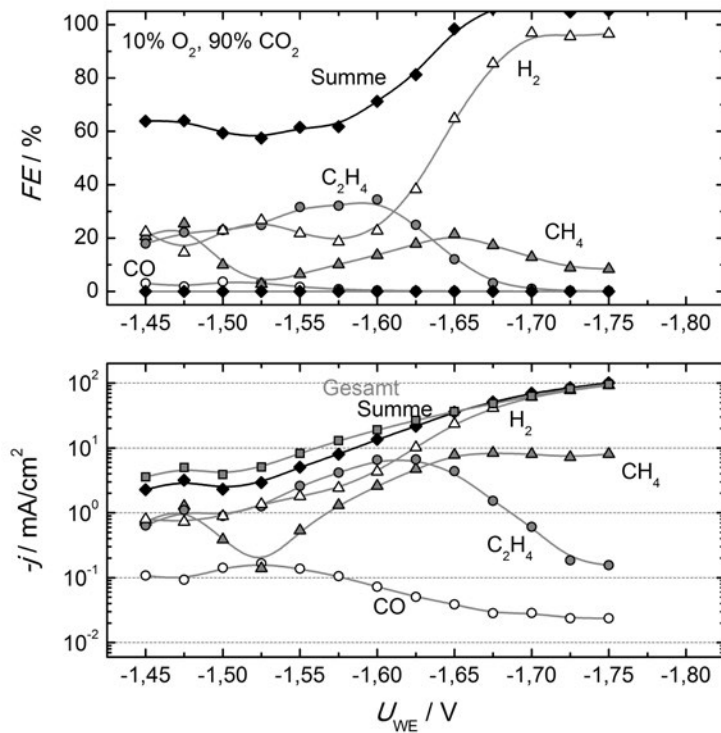
In den Graphen ist zu sehen, dass die Summeneffizienz und teilweise auch die H<sub>2</sub>-Effizienz bei zunehmend negativen Potentialen über 100 % lag. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die Konzentration des Wasserstoffs im Produktgas an diesen Betriebspunkten bereits jenseits von 0,5 % lag, die Kalibrierung jedoch auf einen Bereich geringerer Konzentrationen optimiert war. Diese Werte liegen außerhalb des für die Reduktion von CO<sub>2</sub> interessanten elektrochemischen Fensters und flossen nicht mit in die in Kapitel 6.1 dargestellten Auswertungen ein.



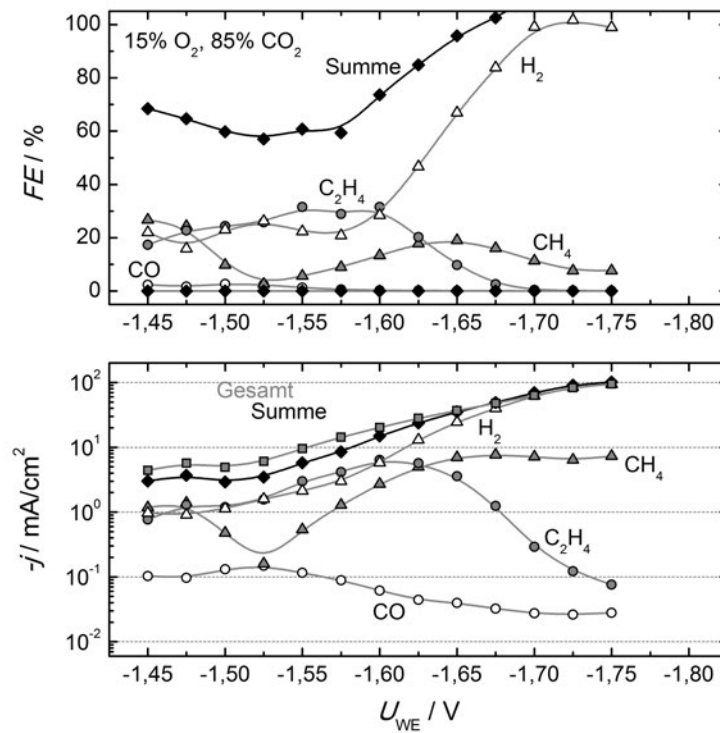
**Abbildung E.7:** Faraday-Effizienz und Stromdichte der gasförmigen Produkte einer CO<sub>2</sub>-Elektrolyse an Cu-DHP-Elektroden mit einer Eduktgaszusammensetzung von 2 % O<sub>2</sub> und 98 % CO<sub>2</sub>.



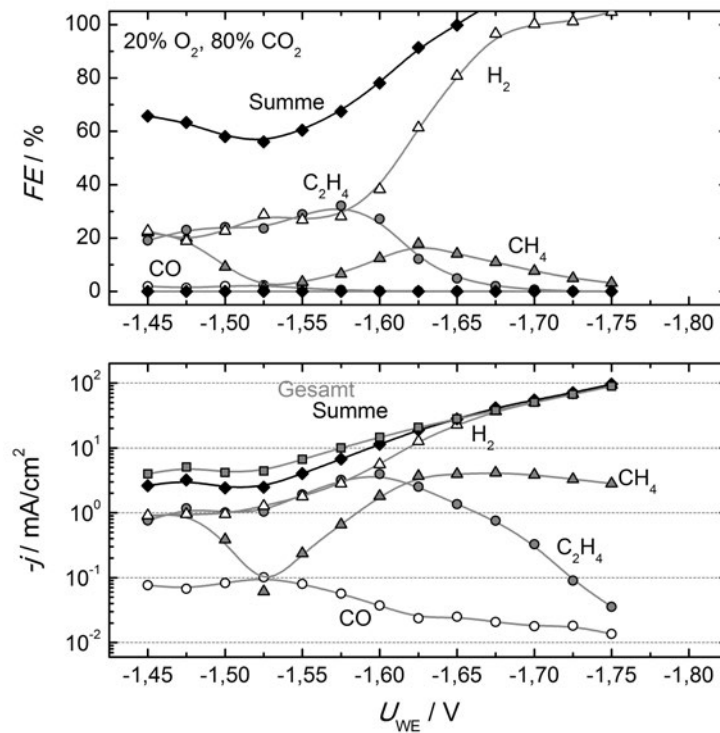
**Abbildung E.8:** Faraday-Effizienz und Stromdichte der gasförmigen Produkte einer  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse an Cu-DHP-Elektroden mit einer Eduktgaszusammensetzung von 5 %  $\text{O}_2$  und 95 %  $\text{CO}_2$ .



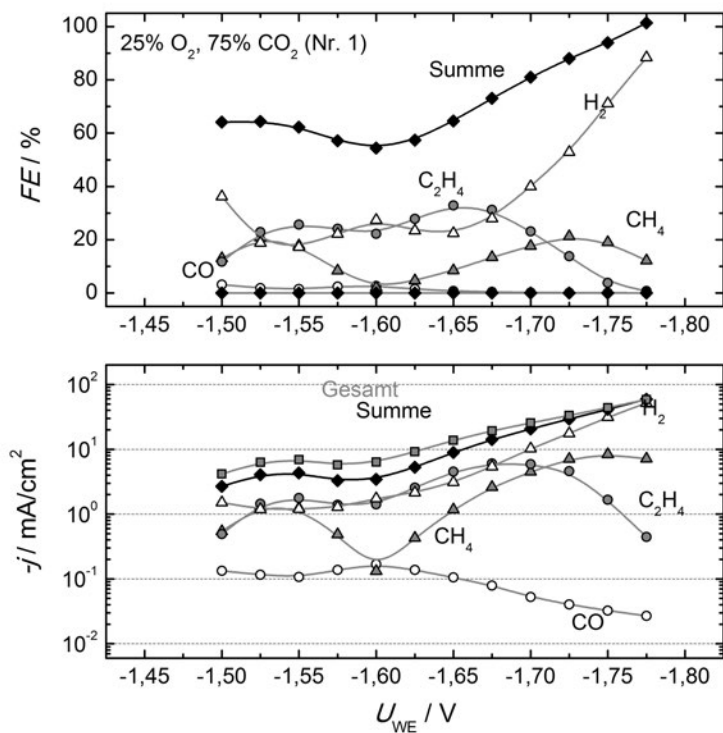
**Abbildung E.9:** Faraday-Effizienz und Stromdichte der gasförmigen Produkte einer  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse an Cu-DHP-Elektroden mit einer Eduktgaszusammensetzung von 10 %  $\text{O}_2$  und 90 %  $\text{CO}_2$ .



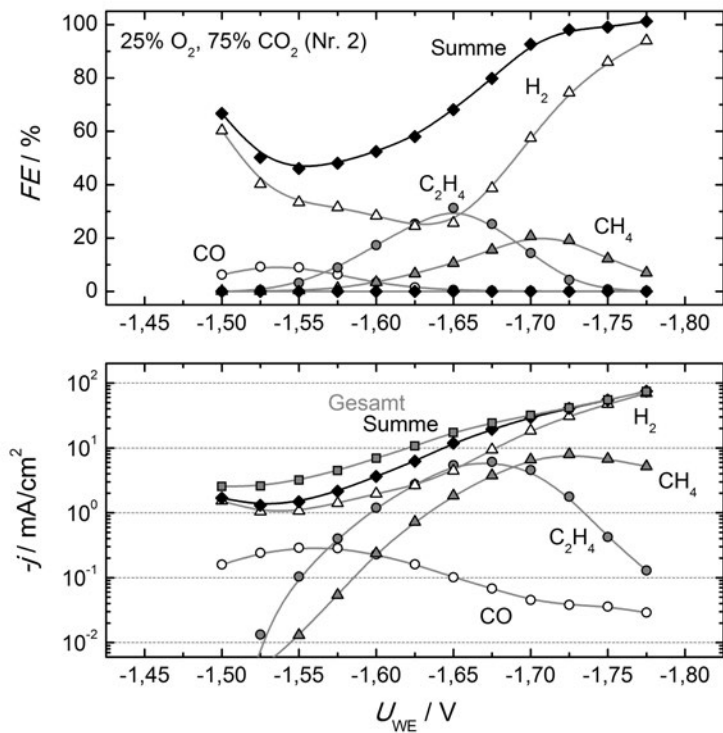
**Abbildung E.10:** Faraday-Effizienz und Stromdichten der gasförmigen Produkte einer  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse an Cu-DHP-Elektroden mit einer Eduktgaszusammensetzung von 15 %  $\text{O}_2$  und 85 %  $\text{CO}_2$ .



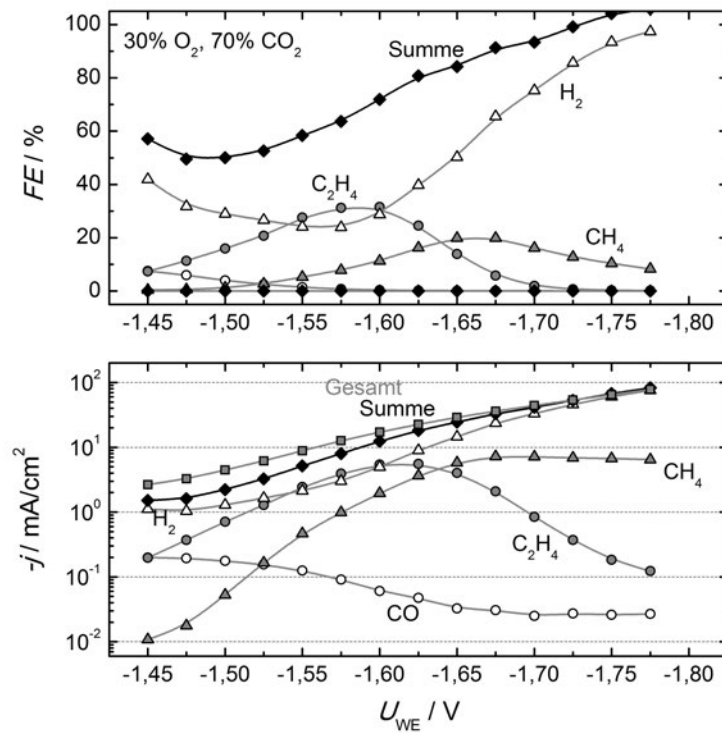
**Abbildung E.11:** Faraday-Effizienz und Stromdichten der gasförmigen Produkte einer  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse an Cu-DHP-Elektroden mit einer Eduktgaszusammensetzung von 20 %  $\text{O}_2$  und 80 %  $\text{CO}_2$ .



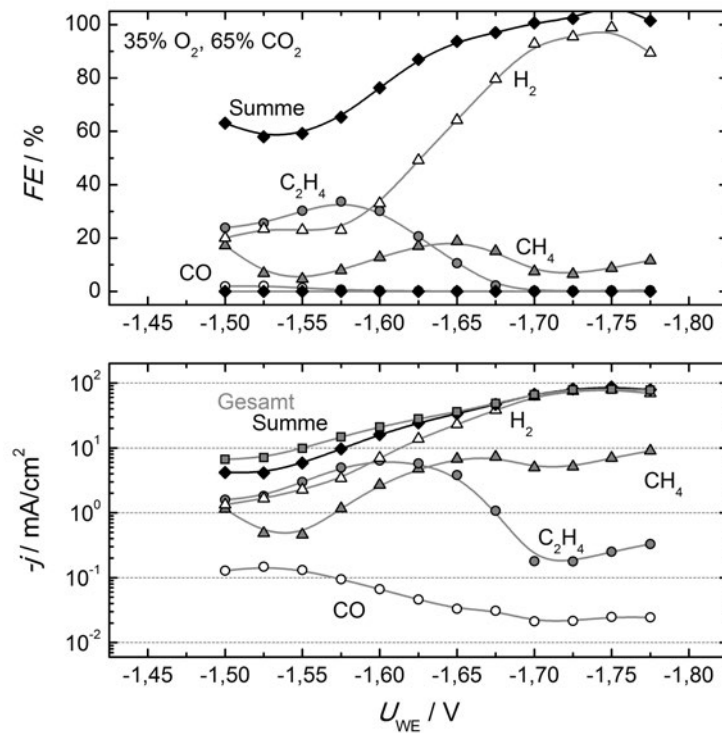
**Abbildung E.12:** Faraday-Effizienz und Stromdichte der gasförmigen Produkte einer  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse an Cu-DHP-Elektroden mit einer Eduktgaszusammensetzung von 25 %  $\text{O}_2$  und 75 %  $\text{CO}_2$ .



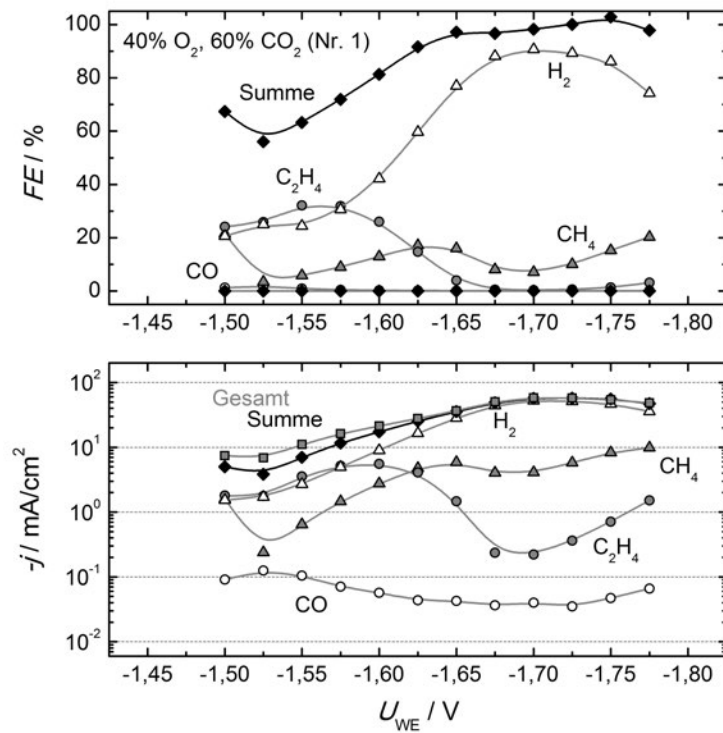
**Abbildung E.13:** Faraday-Effizienz und Stromdichte der gasförmigen Produkte einer weiteren  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse an Cu-DHP-Elektroden mit einer Eduktgaszusammensetzung von 25 %  $\text{O}_2$  und 75 %  $\text{CO}_2$ .



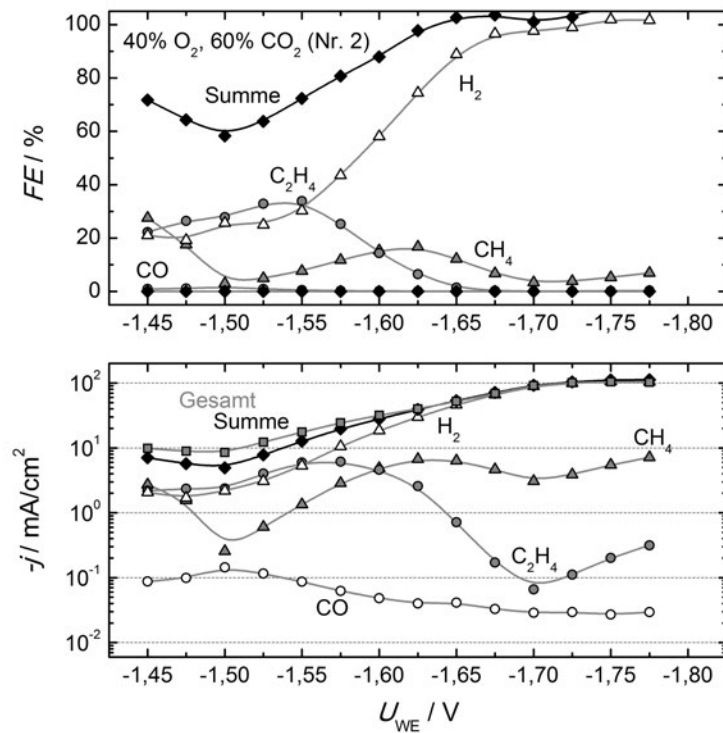
**Abbildung E.14:** Faraday-Effizienz und Stromdichten der gasförmigen Produkte einer  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse an Cu-DHP-Elektroden mit einer Eduktgaszusammensetzung von 30 %  $\text{O}_2$  und 70 %  $\text{CO}_2$ .



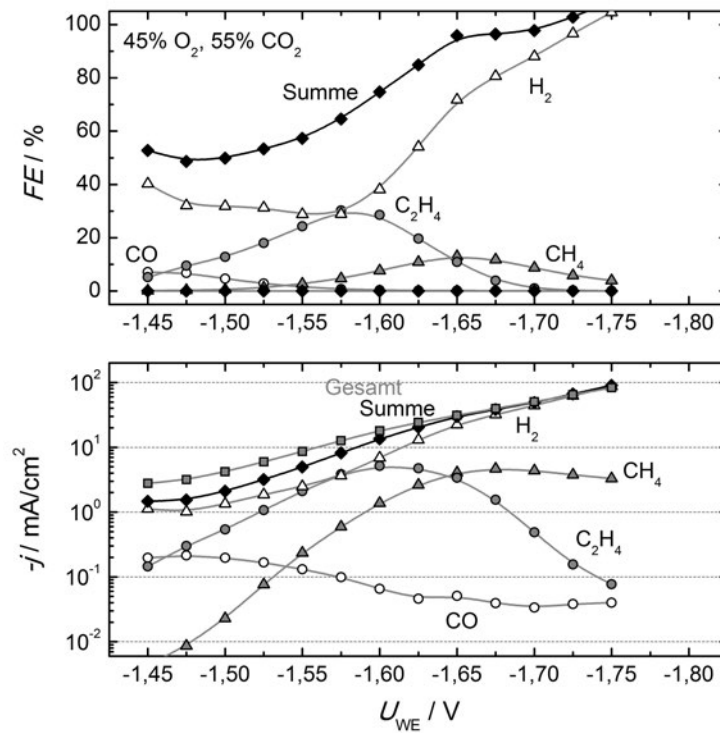
**Abbildung E.15:** Faraday-Effizienz und Stromdichten der gasförmigen Produkte einer  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse an Cu-DHP-Elektroden mit einer Eduktgaszusammensetzung von 35 %  $\text{O}_2$  und 65 %  $\text{CO}_2$ .



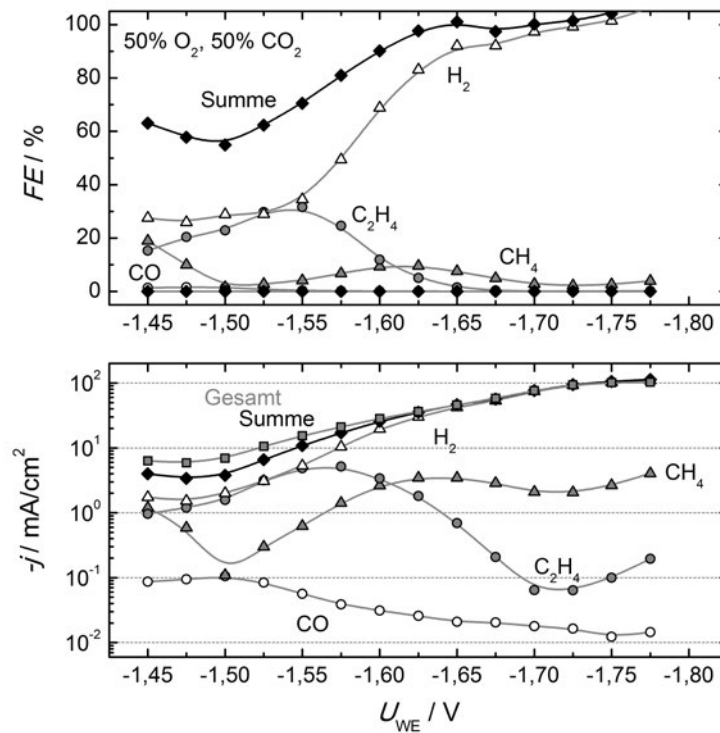
**Abbildung E.16:** Faraday-Effizienz und Stromdichte der gasförmigen Produkte einer  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse an Cu-DHP-Elektroden mit einer Eduktgaszusammensetzung von 40 %  $\text{O}_2$  und 60 %  $\text{CO}_2$ .



**Abbildung E.17:** Faraday-Effizienz und Stromdichte der gasförmigen Produkte einer weiteren  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse an Cu-DHP-Elektroden mit einer Eduktgaszusammensetzung von 40 %  $\text{O}_2$  und 60 %  $\text{CO}_2$ .

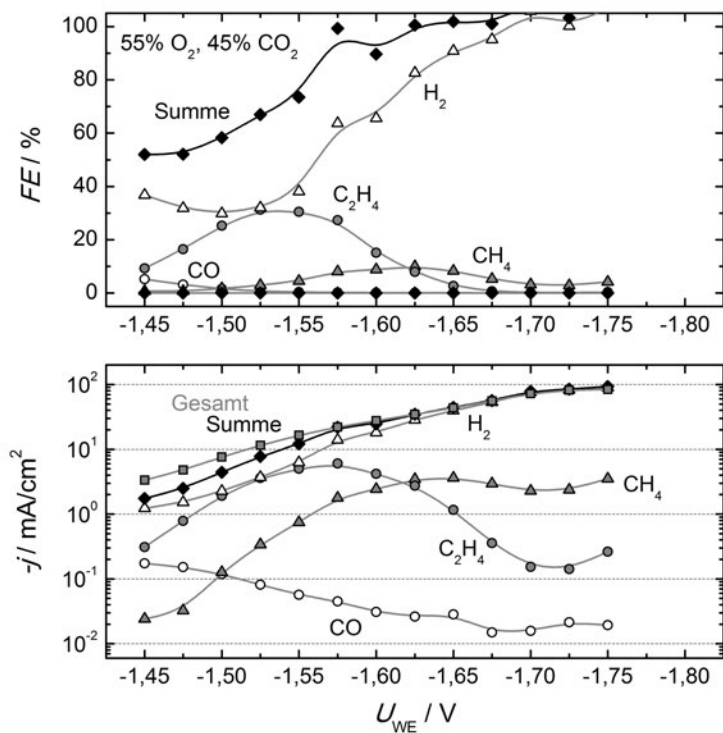


**Abbildung E.18:** Faraday-Effizienz und Stromdichte der gasförmigen Produkte einer  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse an Cu-DHP-Elektroden mit einer Eduktgaszusammensetzung von 45 %  $\text{O}_2$  und 55 %  $\text{CO}_2$ .

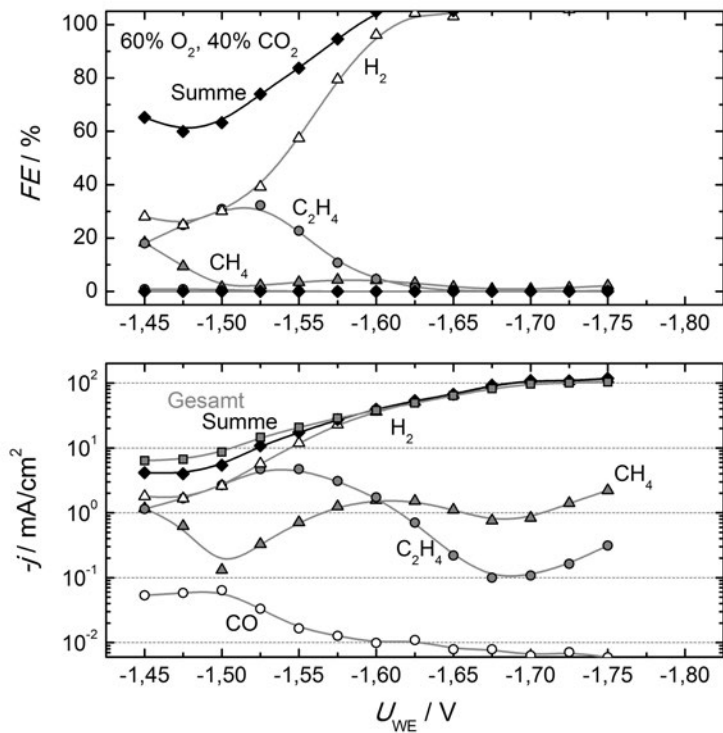


**Abbildung E.19:** Faraday-Effizienz und Stromdichte der gasförmigen Produkte einer  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse an Cu-DHP-Elektroden mit einer Eduktgaszusammensetzung von 50 %  $\text{O}_2$  und 50 %  $\text{CO}_2$ .

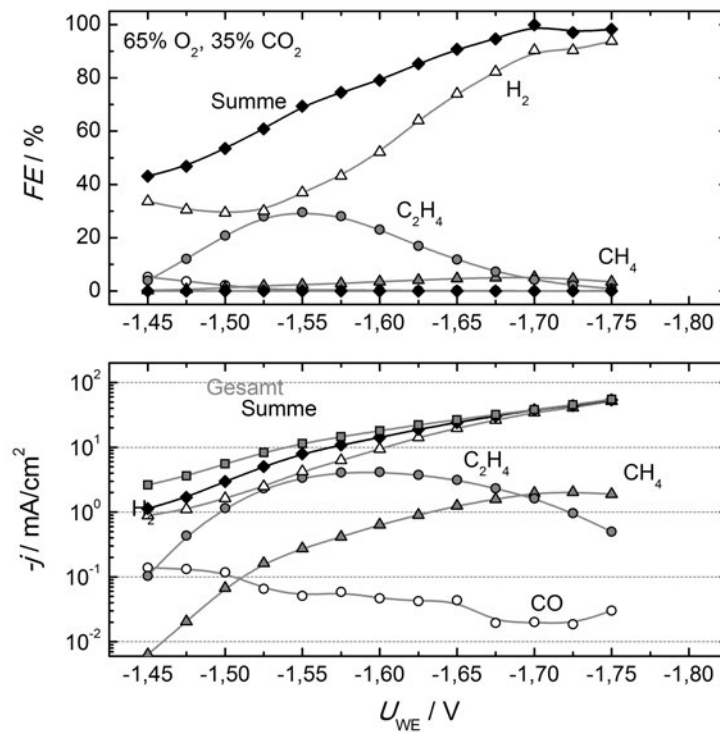




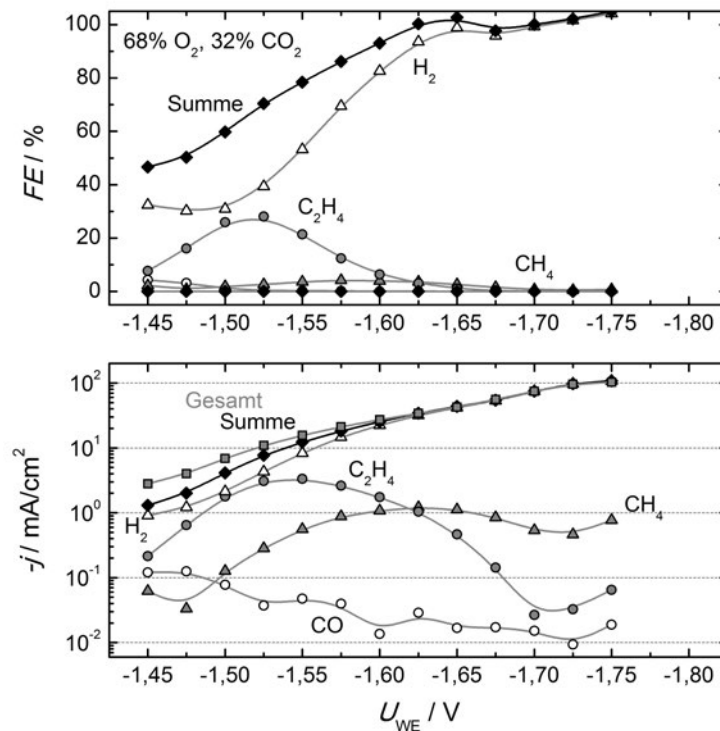
**Abbildung E.20:** Faraday-Effizienz und Stromdichte der gasförmigen Produkte einer  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse an Cu-DHP-Elektroden mit einer Eduktgaszusammensetzung von 55 %  $\text{O}_2$  und 45 %  $\text{CO}_2$ .



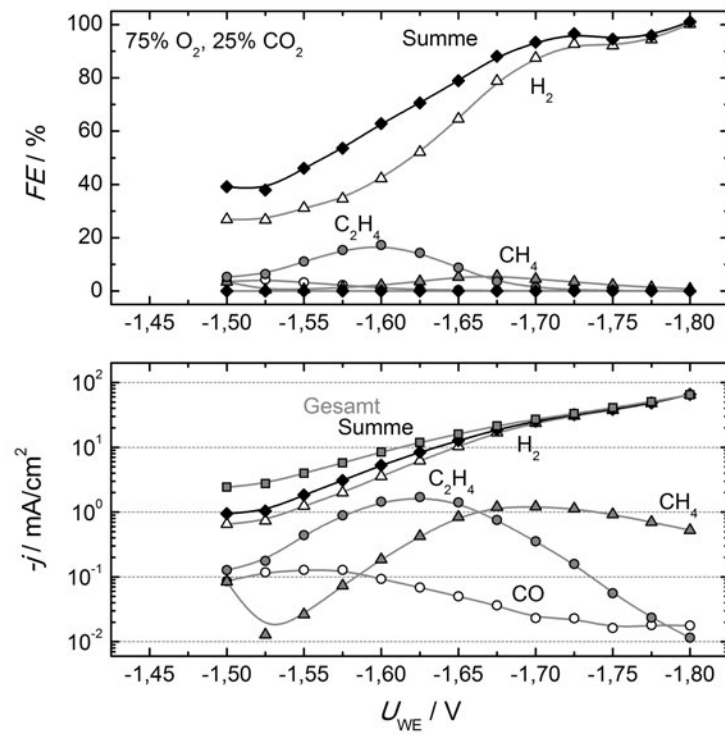
**Abbildung E.21:** Faraday-Effizienz und Stromdichte der gasförmigen Produkte einer  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse an Cu-DHP-Elektroden mit einer Eduktgaszusammensetzung von 60 %  $\text{O}_2$  und 40 %  $\text{CO}_2$ .



**Abbildung E.22:** Faraday-Effizienz und Stromdichte der gasförmigen Produkte einer  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse an Cu-DHP-Elektroden mit einer Eduktgaszusammensetzung von 65 %  $\text{O}_2$  und 35 %  $\text{CO}_2$ .

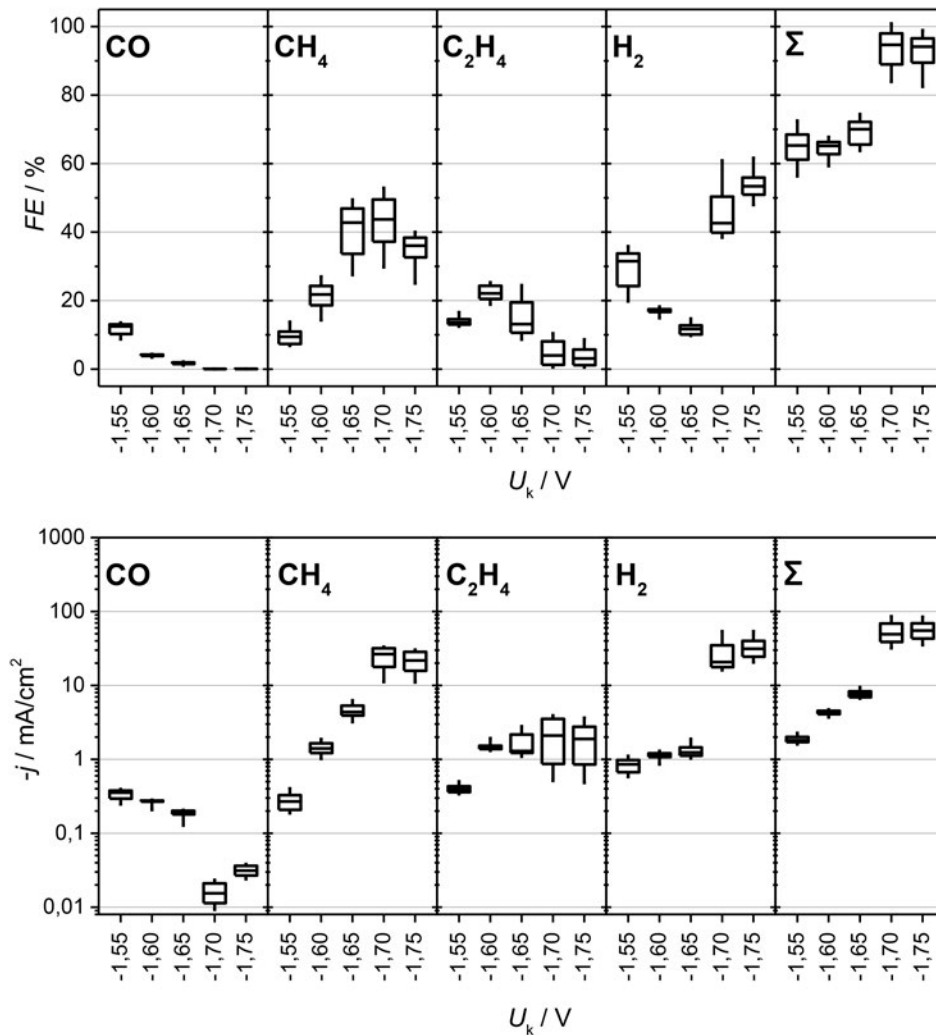


**Abbildung E.23:** Faraday-Effizienz und Stromdichte der gasförmigen Produkte einer  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse an Cu-DHP-Elektroden mit einer Eduktgaszusammensetzung von 68 %  $\text{O}_2$  und 32 %  $\text{CO}_2$ .



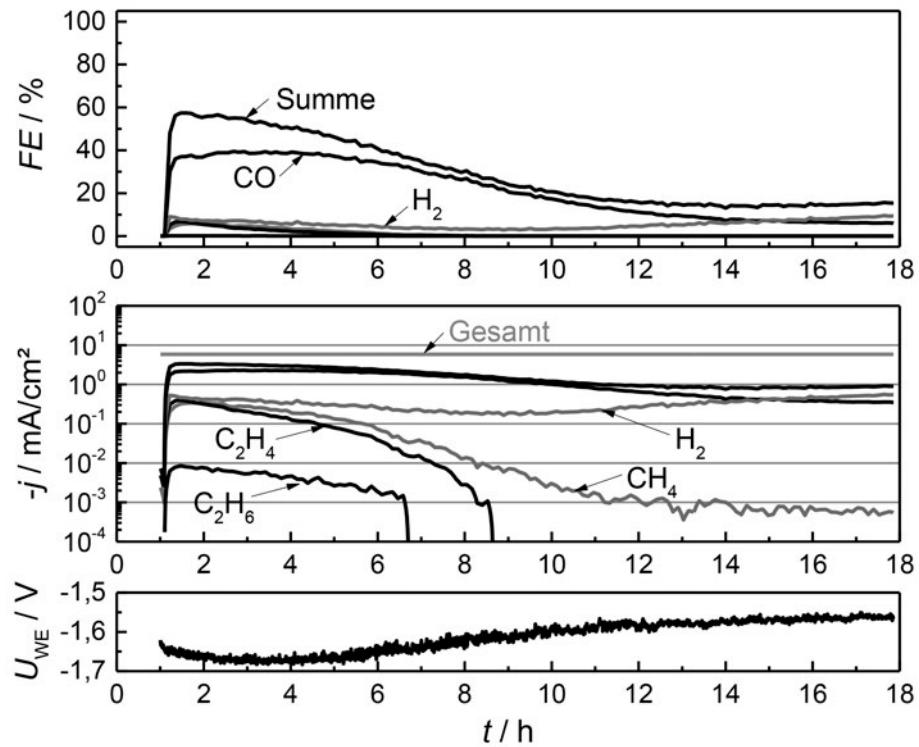
**Abbildung E.24:** Faraday-Effizienz und Stromdichte der gasförmigen Produkte einer  $CO_2$ -Elektrolyse an Cu-DHP-Elektroden mit einer Eduktgaszusammensetzung von 75 %  $O_2$  und 25 %  $CO_2$ .

## Zweite Messreihe zur Variation des kathodischen Potentials im Pulsbetrieb



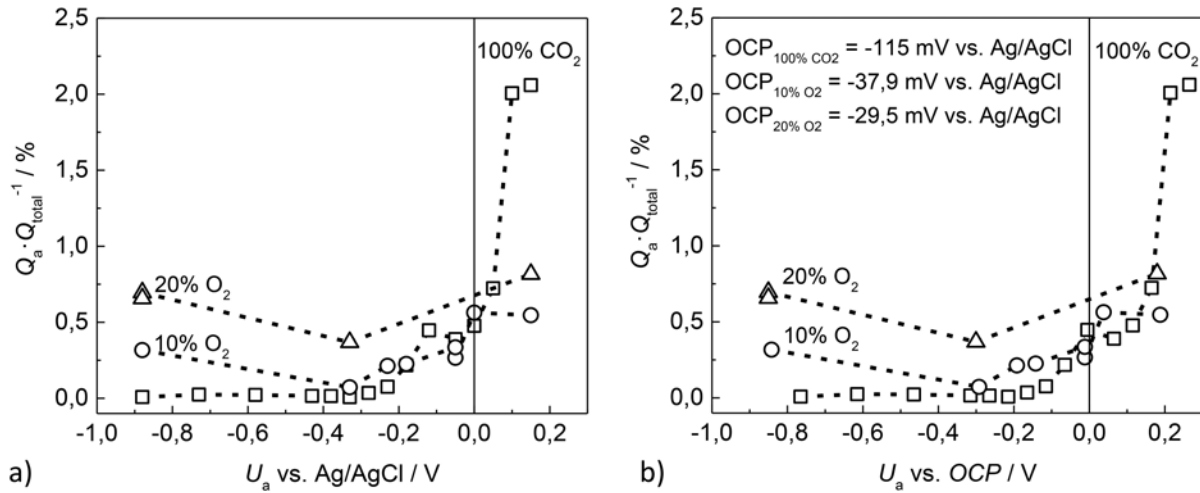
**Abbildung E.25:** Faraday-Effizienzen und Stromdichten der gasförmigen Produkte bei Variation des kathodischen Potentials einer zweiten, unabhängigen Messreihe. Die jeweiligen Pulsdauern betragen  $t_a = t_k = 5$  s, das anodische Potential wurde zu  $U_a = +0,15$  V gewählt, das kathodische Potential wurde zwischen  $-1,55$  V und  $-1,75$  V variiert. Die gesamte Elektrolysedauer betrug jeweils 16 h. Die Messungen wurden von Herrn Oliver Stark, M. Sc., im Rahmen seiner Abschlussarbeit unter meiner Anleitung durchgeführt.

## Galvanostatische Langzeitelektrolyse für eine NMR-Untersuchung des Katholyts



**Abbildung E.26:** Faraday-Effizienzen und Stromdichten einer Elektrolyse, die unter einem konstanten Strom von  $i_k = -25$  mA durchgeführt wurde. Zusätzlich dargestellt ist die Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode  $U_{WE}$ .

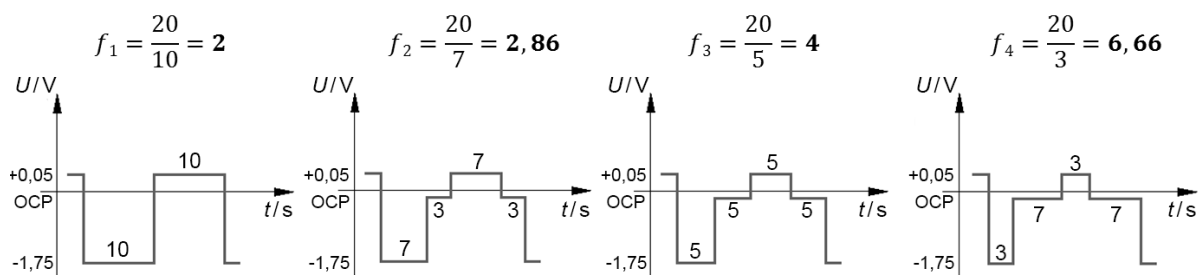
## Relative Ladungsverluste bei gepulster Potentialführung mit und ohne Zudosierung von O<sub>2</sub>



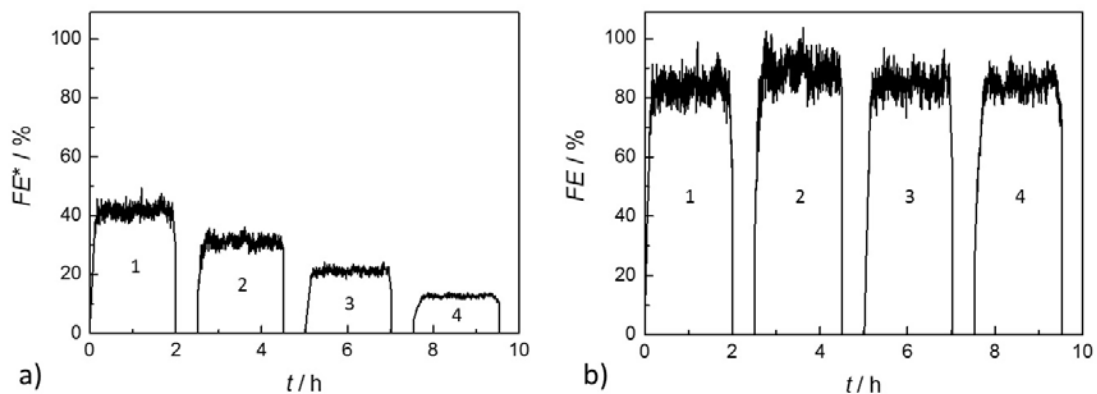
**Abbildung E.27:** Relative Ladungsverluste durch anodische Behandlung der Elektrode über dem anodischen Potential welches bei den jeweils 5-sekündigen anodischen Pulsstufen eingestellt wurde. Auftragung über dem, gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode gemessenen Potential (a) und über dem durch Zudosierung von CO<sub>2</sub> verschobenen Potential (b). Das kathodische Potential bei den zugrunde liegenden Messungen betrug -1,6 V, die entsprechende Dauer jeweils 25 s. Der Sauerstoffgehalt im CO<sub>2</sub>-Gasstrom betrug 0 %, 10 % und 20 %. Die Gesamtdauer der Elektrolysen betrug jeweils 16 h. (vgl. Kapitel 6.2.4.3)

## Weitere Pulssequenzen für den Gültigkeitsnachweis des Korrekturfaktors $f_k$

Abbildung E.28 zeigt schematisch vier Pulssequenzen, die zusätzlich zur Überprüfung der Gültigkeit des Korrekturfaktors  $f_k$  durchgeführt wurden (vgl. Kapitel 4.5.1). Bei den damit durchgeführten Elektrolysen wurde an Ag-Elektroden  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  reduziert. Als Katholyt wurde eine  $0,5 \text{ mol/l}$  KCl-Lösung verwendet, angesäuert mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 4,8. Abbildung E.29 zeigt die damit gemessenen Faraday-Effizienzen für  $\text{CO}$  a) ohne und b) mit Anwendung des Korrekturfaktors.



**Abbildung E.28:** Pulssequenzen, die zur Überprüfung der Gültigkeit der sich daraus ergebenden Korrekturfaktoren ( $f_1$ – $f_4$ ) durchgeführt wurden.



**Abbildung E.29:** a) Scheinbare Faraday-Effizienz für  $\text{CO}$  der zweiten Messreihe gepulster Elektrolysen an Silber bei Auswertung ohne die Korrekturfaktoren  $f_k$ , die sich durch die Spannungspulse ergeben (vgl. Abbildung E.28) und b) die tatsächliche Faraday-Effizienz nach Multiplikation mit dem jeweiligen Korrekturfaktor.

Gepulste Elektrolysen unter Zudosierung von O<sub>2</sub>, inkl. der Werte für 10 % O<sub>2</sub>

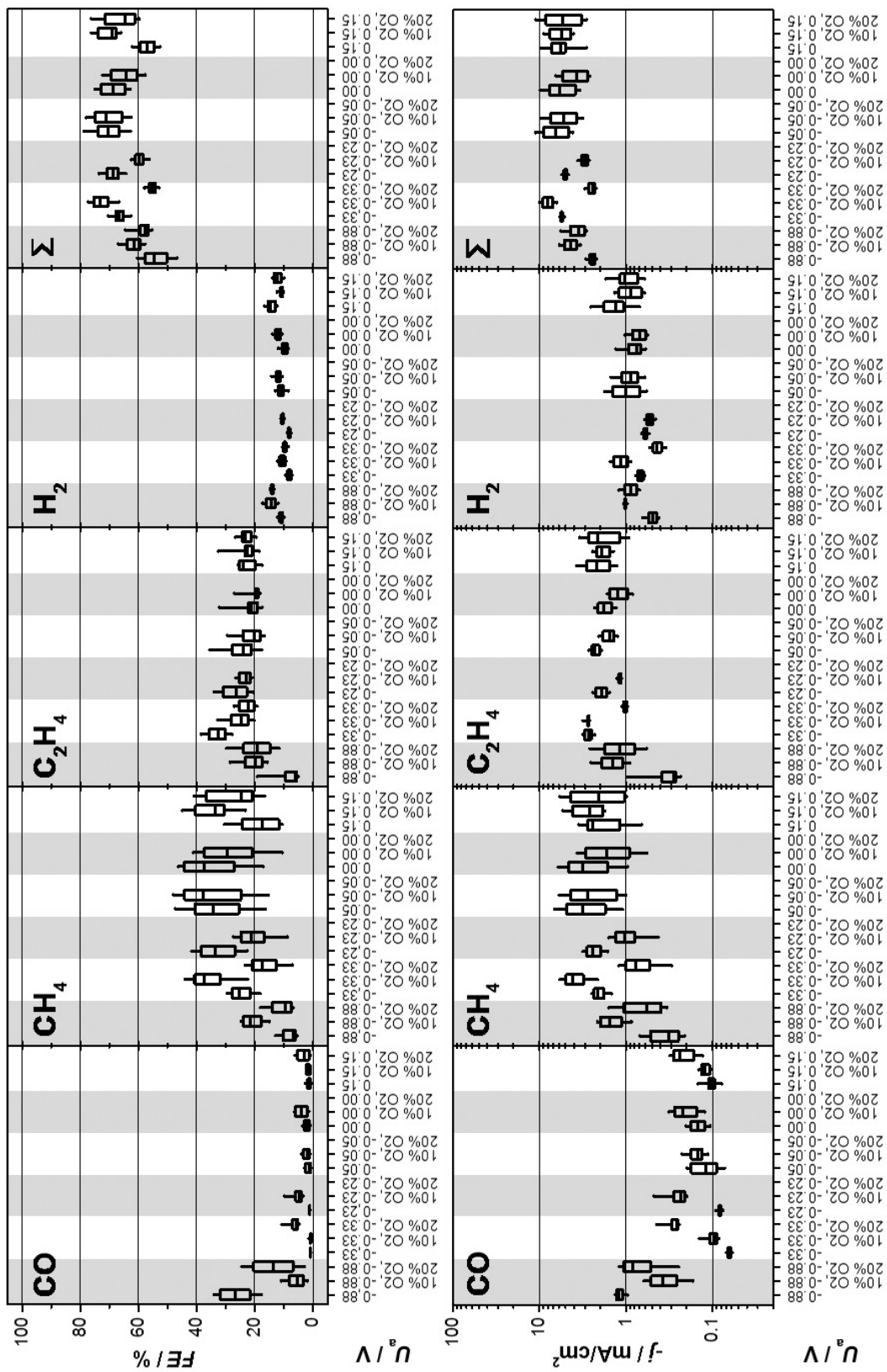
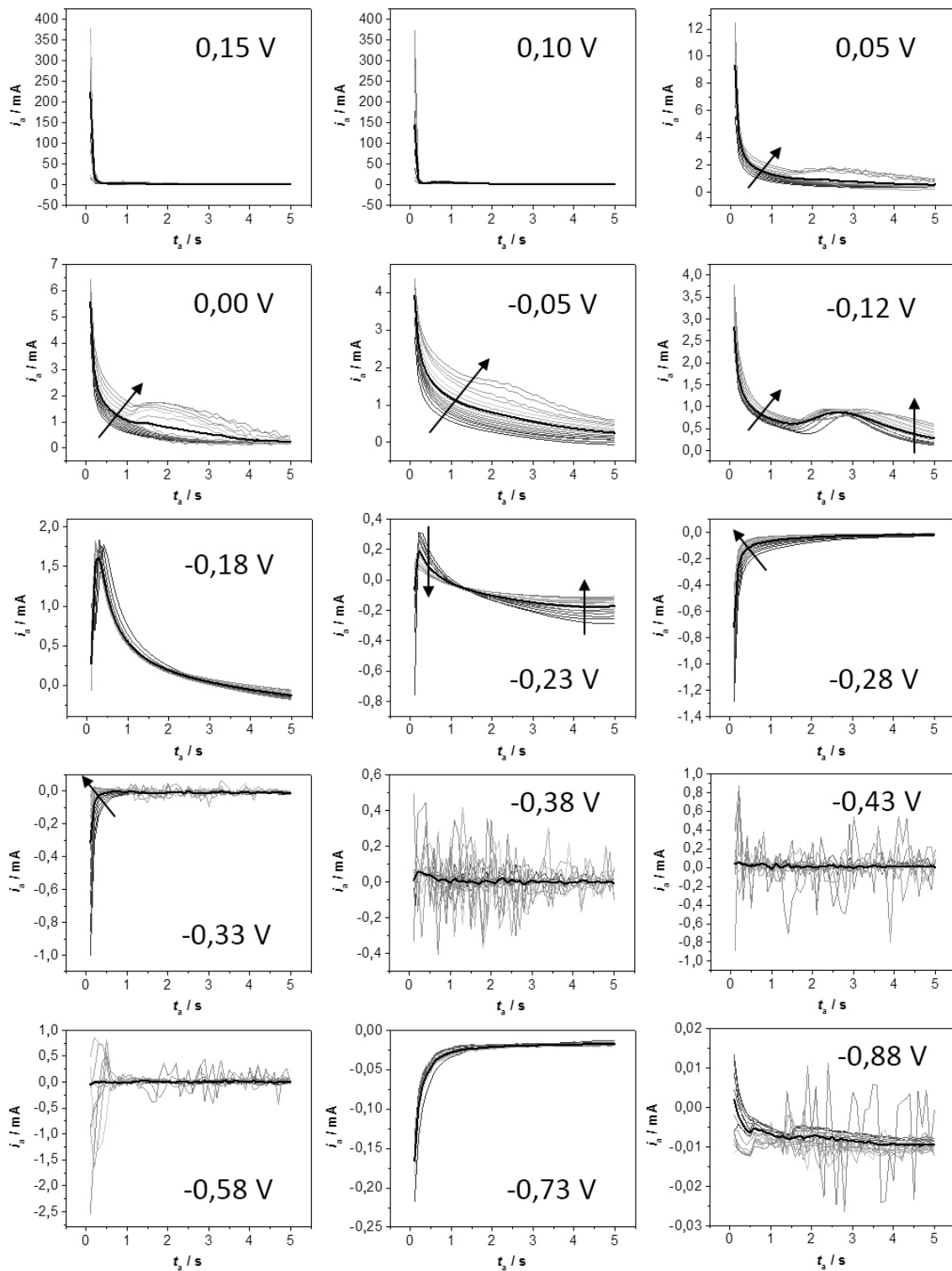


Abbildung E.30: Gepulste Elektrolysen mit Zudosierung von O<sub>2</sub>. Enthalten sind Ergänzungsmessungen mit 10 % O<sub>2</sub>, zusätzlich zu den in Abschnitt 6.2.4.3 vorgestellten Messungen.



## F Änderung des Stroms während fünfsekündiger anodischer Potentiale

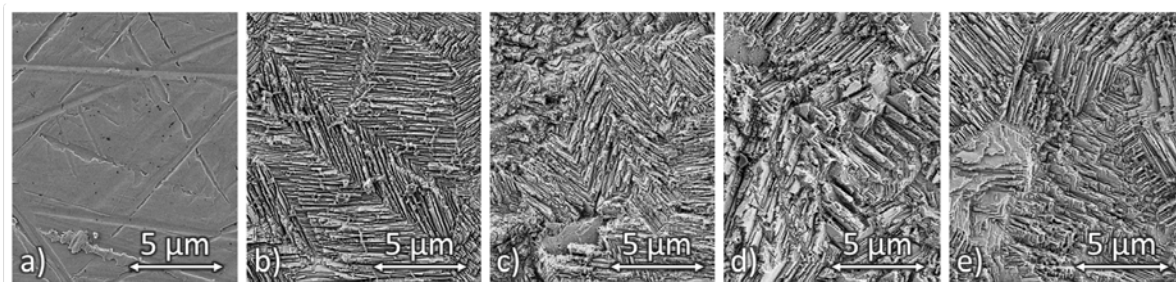


**Abbildung F.1:** Gemittelte anodische Ströme bei Variation des anodischen Potentials. Die Datensätze wurden sowohl über die gesamte Elektrolysedauer als auch stundenweise gemittelt. Die Faraday-Effizienzen und Stromdichten zu den entsprechenden Messreihen sind in den Abbildungen 6.15 und 6.16 dargestellt.

## G Ergänzende REM-Aufnahmen

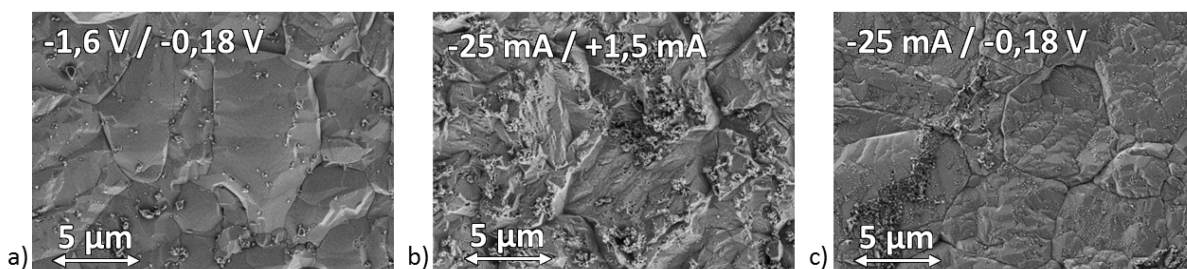
### Frisch geätzte Cu-DHP Elektroden

Abbildung G.1 zeigt REM-Aufnahmen von Cu-DHP-Elektroden sowohl nach der Reinigung durch Schleifen und Polieren als auch nach unterschiedlicher Ätzdauer in 0,3 mol/l  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung bei 80 °C. Es zeigen sich bereits nach 1 min Ätzen deutlich die unterschiedlich orientierten Körner, wobei die Oberfläche noch verhältnismäßig eben erscheint. Mit steigender Ätzdauer nimmt die Strukturierung der Oberfläche zu, was in der Regel unterschiedlichen Ätzraten, abhängig von der Kornorientierung, zugeschrieben werden kann.



**Abbildung G.1:** REM-Aufnahmen von Cu-DHP-Elektroden, die für unterschiedliche Dauer in frischer 0,3 mol/l  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung bei 80 °C geätzt wurden. a) Ungeätzte Referenzprobe, entfettet, geschliffen und poliert, b) 1 min geätzt, c) 3 min geätzt, d) 5 min geätzt und e) 10 min geätzt.

### Elektrodenoberflächen nach verschiedenen, gepulsten Elektrolysen



**Abbildung G.2:** Vergleichende Darstellung der Katalysatoroberflächen nach unterschiedlich gepulsten Langzeitelektrolysen von jeweils mindestens 16 h Dauer. a) Spannungsgesteuerter Betrieb mit  $U_k = -1,6 \text{ V}$  und  $U_a = -0,18 \text{ V}$ , b) stromgesteuerter Betrieb mit  $i_k = -25 \text{ mA}$  und  $i_a = +1,5 \text{ mA}$  und c) gemischt-gesteuerter Betrieb mit  $i_k = -25 \text{ mA}$  und  $U_a = -0,18 \text{ V}$

## Abkürzungen und Symbole

### Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
*(Molekül)	auf Katalysatoroberfläche adsorbiertes Molekül
ADM	Aerosol-Depositions-Methode
Ag	Silber
Ag/AgCl	Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode
Al	Aluminium
Ar	Argon
As	Arsen
Au	Gold
BD	Betriebsdauer
Bi	Bismuth
BP	Betriebspunkt
Br <sub>2</sub>	Brom
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ethin
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ethen
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethan
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
CE	Gegenelektrode (engl. <i>Counter Electrode</i> )
CH <sub>2</sub>	Carben
CH <sub>4</sub>	Methan
Cl <sub>2</sub>	Chlor
CO	Kohlen(stoff)monoxid
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Carbonat-Ion
CO <sub>2</sub>	Kohlen(stoff)dioxid
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
Cu <sub>2</sub> O	Kupfer(I)oxid
CuCl <sub>2</sub>	Kupferchlorid
CuCO <sub>3</sub>	Kupfercarbonat

---

$\text{CuCO}_3\text{Cu(OH)}_2$	Malachit
Cu-DHP	Desoxidiertes Kupfer mit erhöhtem Phosphor-Gehalt (engl. <i>Deoxidized High Phosphorus Copper</i> )
Cu-ETP	Durch elektrolytische Abscheidung gewonnenes Kupfer (engl. <i>Electrolytic Tough Pitch Copper</i> )
CuO	Kupfer(II)oxid
Cu-OF	Sauerstofffreies Kupfer (engl. <i>Oxygen Free Copper</i> )
$\text{CuSO}_4$	Kupfersulfat
EDX	Energiedispersive Röntgen-Spektroskopie
EtOH	Ethanol
Fe	Eisen
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
Ga	Gallium
GC	Gaschromatograph(ie)
Ge	Germanium
GIXRD	XRD unter streifendem Einfall der Strahlung (engl. <i>Grazing Incidence X-Ray Diffraction</i> )
GWh	Gigawattstunde(n)
h	Stunde(n)
$\text{H}^+$	Proton
$\text{H}_2$	Wasserstoff
$\text{H}_2\text{CO}_3$	Kohlensäure
$\text{H}_2\text{O}$	Wasser
$\text{H}_2\text{O}_2$	Wasserstoffperoxid
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Schwefelsäure
$\text{HCO}_3^-$	Hydrogencarbonat-Ion
$\text{HCOO}^-$	Formiat-Ion
HCOOH	Ameisensäure
He	Helium
HER	Wasserstoffentwicklung (engl. <i>Hydrogen Evolution Reaction</i> )
Hg	Quecksilber
$\text{HNO}_3$	Salpetersäure
In	Indium
$\text{K}_2\text{CO}_3$	Kaliumkarbonat
$\text{K}_2\text{SO}_4$	Kaliumsulfat
KBr	Kaliumbromid
$\text{KHCO}_3$	Kaliumhydrogenkarbonat
KOH	Kaliumhydroxid
MFC	Massenflussregler (engl. <i>Mass Flow Controller</i> )

---

MFM	Massenflussmeter (engl. <i>Mass Flow Meter</i> )
min	Minute(n)
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
MS	Molekularsieb
N <sub>2</sub>	Stickstoff
Na	Natrium
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Ammoniumperoxodisulfat
NHE	Normal-Wasserstoff-Elektrode
Ni	Nickel
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )
NTC	Heißleiter (engl. <i>Negative Temperature Coefficient Thermistor</i> )
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
OCP	Leerlaufspannung (engl. <i>Open Circuit Potential</i> )
OH <sup>-</sup>	Hydroxid-Ion
P	Phosphor
Pb	Blei
Pd	Palladium
ppm	Millionstel, 1 ppm = 10 <sup>-6</sup> (engl. <i>parts per million</i> )
ppt	Billionstel, 1 ppt = 10 <sup>-12</sup> (engl. <i>parts per trillion</i> )
PrOH	Propanol
Pt	Platin
Pt1000	Platin-Messwiderstand mit 1000 Ω
PTFE	Polytetrafluorethylen
RE	Referenzelektrode (engl. <i>Reference Electrode</i> )
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop(ie)
s	Sekunde(n)
S	Schwefel
Sb	Antimon
Se	Selen
Si	Silizium
SiC	Siliziumcarbid
Sn	Zinn
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
sXAS	weiche Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. <i>soft X-ray Absorption Spectroscopy</i> )
Ti	Titan
Tl	Tellur

TWh	Terrawattstunde(n)
V1	Ventil 1
V2	Ventil 2
WE	Arbeitselektrode (engl. <i>Working Electrode</i> )
WLD	Wärmeleitfähigkeits-Detektor
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. <i>X-ray Absorption Spectroscopy</i> )
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
Zn	Zink

## Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
$\varnothing$	mm, cm	Durchmesser
$A$	cm <sup>2</sup>	Oberfläche
$c$	mol/l	Konzentration
$c_{\text{CO}_2}$	mol/l	Konzentration von CO <sub>2</sub>
$c_{\text{CO}_2(\text{aq})}$	mol/l	Konzentration von CO <sub>2</sub> , in wässriger Phase gelöst
$c_{\text{CO}_2(\text{gas})}$	Vol.-%	Konzentration von CO <sub>2</sub> in der über dem Elektrolyt befindlichen Gasphase
$c_{\text{Gas}}$	ppm	Konzentration eines Produktgases
$c_{\text{HCO}_3^-}$	mol/l	Konzentration von HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
$c_{\text{KHCO}_3}$	mol/l	Konzentration von KHCO <sub>3</sub>
$\bar{c}_{\text{Produkt}}$	mol	Mittlere Konzentration eines Produktes, ermittelt über eine Betriebspunktdauer
$c/c_{\text{max}}$	%	Normierte Gaskonzentration
$c_{\text{O}_2}$	mol/l	Konzentration von O <sub>2</sub>
$c_{\text{O}_2(\text{aq})}$	mol/l	Konzentration von O <sub>2</sub> , in wässriger Phase gelöst
$c_{\text{O}_2(\text{gas})}$	Vol.-%	Konzentration von O <sub>2</sub> in der über dem Elektrolyt befindlichen Gasphase
$c_{\text{Produkt}}$	mol	Konzentration eines Produktgases zum Zeitpunkt der im Pulsbetrieb ermittelten Strommittelwerte
$d$	m	Abstand der Gitterebenen
$d_{\text{Cu}}$	Å	Schichtdicke des aufgedampften Kupfers
$E$	V	Potential
$E^\circ$	V	Überspannung
$E_{\text{CO}_2}^\circ$	V	Überspannung der Aktivierung von CO <sub>2</sub>

$E_{\text{H}_2}^{\circ}$	V	Überspannung der Wasserstoffbildung
$e_0$	C	Elementarladung
$F$	96485,33289 C/mol	Faraday Konstante
$f_k$	o.E.	Korrekturfaktor
$FE$	%	Faraday-Effizienz
$FE^*$	%	scheinbare Faraday-Effizienz
$FE_{\text{C}_2\text{H}_4}$	%	Faraday-Effizienz von Ethen
$FE_{\text{CH}_4}$	%	Faraday-Effizienz von Methan
$FE_{\text{CO}}$	%	Faraday-Effizienz von Kohlenstoffmonoxid
$FE_{\text{Gas}}$	%	Faraday-Effizienz eines Produktgases
$FE_{\text{H}_2}$	%	Faraday-Effizienz von Wasserstoff
$FE_{\text{HCOO}^-}$	%	Faraday-Effizienz von Formiat
$\dot{F}_m$	mol/s	Stoffmengenstrom
$h^{\text{cp}}, h$	mol/l · bar, mol/m <sup>3</sup> · Pa	Henry-Konstante
$h_{\text{CO}_2}^{\text{cp}}$	mol/l · bar, mol/m <sup>3</sup> · Pa	Henry-Konstante für CO <sub>2</sub>
$h_{\text{O}_2}^{\text{cp}}$	mol/l · bar, mol/m <sup>3</sup> · Pa	Henry-Konstante für O <sub>2</sub>
$i$	A, mA	Stromstärke
$i_a, i_{\text{anodic}}$	A, mA	Stromstärke während der oberen Potentialstufen im gepulsten Betrieb
$i_{BP}$	A, mA	Stromstärke während eines Betriebspunktes
$i_{BP,\text{pot.}}$	A, mA	Gemessene Stromstärke während eines potentiostatischen Betriebspunktes
$i_c, i_{\text{cathodic}}$	A, mA	Stromstärke während der unteren Potentialstufen im gepulsten Betrieb sowie Stromstärke im galvanostatischen Betrieb
$\bar{i}_{\text{arithm.}}(t)$	A, mA	Mittlere Stromstärke während einer kathodischen Potentialstufe im gepulsten Betrieb
$i_{\text{WE}}$	A, mA	Stromstärke zwischen Arbeits- und Gegenelektrode im galvanostatischen Betrieb
$j$	mA/cm <sup>2</sup> , kA/m <sup>2</sup>	Stromdichte, Durchtrittsstromdichte
$j_0$	mA/cm <sup>2</sup>	Austauschstromdichte
$j_a$	mA/cm <sup>2</sup>	Anodische Teilstromdichte
$j_c$	mA/cm <sup>2</sup>	Kathodische Teilstromdichte
$\lambda$	pm, nm	Wellenlänge
$n$	mol	Stoffmenge
$N_A$	6,02214 · 10 <sup>23</sup> 1/mol	Avogadro-Konstante
$n_B$	o.E.	Beugungsordnung
$n_{\text{Gas}}$	mol	Abgeschätzte Stoffmenge der insgesamt produzierten Gasmenge

$n_{\text{Produkt}}$	mol	Stoffmenge eines bestimmten Produkts
$p$	atm, bar	(Partial)Druck
$p(\text{CO}_2)$	atm, bar	Partialdruck von $\text{CO}_2$
$Q$	C	Ladung
$Q_a$	C	Im gepulsten Betrieb während der oberen Potentialstufen investierte Ladung
$\bar{Q}_{a,n}$	C	Im gepulsten Betrieb während der $n$ -ten oberen Potentialstufe investierte Ladung
$Q_a/Q_{\text{total}}$	%	Relativer Ladungsverlust im gepulsten Betrieb, Anteil der »anodischen« Ladung an der insgesamt investierten Ladung
$Q_{BP}$	C	Während eines Betriebspunktes an der Arbeitselektrode insgesamt aufgewendete Ladung
$Q_{BP,\text{galv.}}$	C	Während eines galvanostatischen Betriebspunktes an der Arbeitselektrode insgesamt aufgewendete Ladung
$Q_{BP,\text{pot.}}$	C	Während eines potentiostatischen Betriebspunktes an der Arbeitselektrode insgesamt aufgewendete Ladung
$Q_c$	C	Im gepulsten Betrieb während der unteren Potentialstufen investierte Ladung
$\bar{Q}_{c,n}$	C	Im gepulsten Betrieb während der $n$ -ten unteren Potentialstufe investierte Ladung
$Q_{\text{Input}}$	C	Insgesamt bei der Elektrolyse aufgewendete Ladung
$Q_{\text{Output}}$	C	In die Bildung eines Produktes investierte Ladung
$Q_{\text{Produkt}}$	C	In der Menge eines bestimmten Produktes enthaltene Ladung
$Q_{\text{total}}$	C	Im gepulsten Betrieb insgesamt an der WE investierte Ladung
$R_{\text{Gas}}$	$8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$	Universelle Gaskonstante
$R$	$\Omega$	Ohmscher Widerstand
$r_{\text{Cu, Metall}}$	pm	Atomradius von metallisch vorliegendem Kupfer
$r$	cm	Radius
$\rho$	$\text{kg/m}^3$	Dichte
$\sigma$	$\text{mS/cm}$	Leitfähigkeit
$t$	h, min, s	Zeit
$T$	K	absolute Temperatur



$\vartheta$	°C	Temperatur
$t_a$	s	Dauer eines Zeitraums mit anodischem Betrieb
$t_{BD}$	min	Betriebspunktdauer (Elektrolyse- und Ausspülzeit)
$t_{BP}$	min	Elektrolysedauer bei einem bestimmten Betriebspunkt ( <i>BP</i> )
$t_k$	s	Dauer eines Zeitraums mit kathodischem Betrieb
$\theta$	°	Beugungswinkel
$t_{OCP}$	s	Dauer eines Zeitraums ohne angelegte Spannung
$t_{Spül}$	min	Ausspülzeit
$U$	V	Spannung
$U_a$	V	Anodische Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode, bezeichnet auch die obere Potentialstufe im gepulsten Betrieb
$U_k$	V	Kathodische Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode
$U_{OCP}$	V	Anfangs-OCP der elektrochemischen Zelle
$U_{WE}$	V	Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode
$v$	ml/min	Gasgeschwindigkeit
$V$	m <sup>3</sup> , ml	Volumen
$v_{CO_2}$	ml/min	Strömungsgeschwindigkeit des CO <sub>2</sub>
$v_A$	1/s · cm <sup>2</sup>	Flächenbezogene Umsatzgeschwindigkeit
$x_{Gas}$	ppm	Anteil eines Gases am Gesamtvolumen
$z$	o.E.	Ordnungszahl
$z_{Produkt}$	o.E.	Anzahl der für die Bildung eines bestimmten Produkts benötigten Elektronen



## Urheberrechtshinweise

In dieser Arbeit wurden unter anderem auch eigene Daten verwendet, welche bereits zuvor in begutachteten, englischsprachigen Fachzeitschriften veröffentlicht wurden. Bei eindeutiger Kennzeichnung der Herkunft gewähren die entsprechenden Verlage den Autoren der jeweiligen Artikel das Recht zur Wiederverwendung. Nachfolgend sind die Abbildungen genannt, welche in gleicher oder ähnlicher Form vollständig oder in Teilen bereits vorveröffentlicht wurden. Auf einen gesonderten Verweis in der jeweiligen Abbildungsbeschreibung wurde daher verzichtet.

Folgende Abbildungen aus [114] bzw. der zugehörigen »Supporting Information« wurden mit Genehmigung von Elsevier in gleicher oder ähnlicher Form wiedergegeben:

- Abschnitt 4.1.2, Abbildung 4.2, S. 25
- Abschnitt 4.5.1, Abbildung 4.8, S. 39
- Abschnitt 4.5.3, Abbildung 4.12, S. 45
- Abschnitt 6.1.2, Abbildung 6.1, S. 86; Abbildung 6.2 S., 88; Abbildung 6.3, S. 89
- Abschnitt 6.1.3.1, Abbildung 6.4, S. 91; Abbildung 6.5, S. 92
- Abschnitt 6.1.3.2, Abbildung 6.6, S. 93; Abbildung 6.7, S. 94

Folgende Abbildungen aus [123] bzw. der zugehörigen »Supporting Information« wurden mit Genehmigung von der Electrochemical Society in gleicher oder ähnlicher Form wiedergegeben:

- Abschnitt 4.1.2, Abbildung 4.1, S. 24
- Abschnitt 6.2.1, Abbildung 6.9, S. 98
- Abschnitt 6.2.2, Abbildung 6.10, S. 100
- Abschnitt 6.2.3.1, Abbildung 6.11, S. 101; Abbildung 6.12, S. 101
- Abschnitt 6.2.3.2, Abbildung 6.13, S. 102; Abbildung 6.14, S. 103

- Abschnitt 6.2.3.3, Abbildung 6.15, S. 105; Abbildung 6.16, S. 106
- Abschnitt 6.2.4.1, Abbildung 6.17, S. 108; Abbildung 6.18, S. 109; Abbildung 6.19, S. 111
- Abschnitt 6.2.4.2, Abbildung 6.20, S. 112; Abbildung 6.21, S. 113
- Abschnitt 7.2.1, Abbildung 7.3, S. 134; Abbildung 7.4, S. 135
- Anhang E, Abbildung E.25, S. 160
- Anhang F, Abbildung F.1, S. 165

## Literaturverzeichnis

- [1] Umweltbundesamt: Treibhausgas-Emissionen in Deutschland (2018), URL <https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/treibhausgas-emissionen-in-deutschland>, zuletzt geprüft: 13.04.2019
- [2] Umweltbundesamt: Konzeption des Umweltbundesamtes zur Klimapolitik: Notwendige Weichenstellungen 2009 (2009), URL <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3762.pdf>, zuletzt geprüft: 13.04.2019
- [3] J. Hollander, L. Spialter: The reduction of carbon dioxide, *Journal of Chemical Education*, **35**, 446–449 (1958), doi: 10.1021/ed035p446
- [4] Y. Hori, S. Suzuki: Cathodic Reduction of Carbon Dioxide for Energy Storage, *Journal of the Research Institute for Catalysis Hokkaido University*, **30**, 81–88 (1982), URL <http://hdl.handle.net/2115/25131>
- [5] Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki: Production of CO and CH<sub>4</sub> in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution, *Chemistry Letters*, **14**, 1695–1698 (1985), doi: 10.1246/cl.1985.1695
- [6] Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata, S. Suzuki: Production of Methane and Ethylene in Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Copper Electrode in Aqueous Hydrogencarbonate Solution, *Chemistry Letters*, **15**, 897–898 (1986), doi: 10.1246/cl.1986.897
- [7] Y. Hori, A. Murata, K. Kikuchi, S. Suzuki: Electrochemical reduction of carbon dioxides to carbon monoxide at a gold electrode in aqueous potassium hydrogen carbonate, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **0**, 728–729 (1987), doi: 10.1039/C39870000728
- [8] Y. Hori, A. Murata, R. Takahashi: Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, **85**, 2309–2326 (1989), doi: 10.1039/f19898502309
- [9] Wissenschaftliche Dienste des Deutschen Bundestages: Sachstand: Entwicklung der Stromspeicherkapazitäten in Deutschland von 2010 bis 2016 (Aktenzeichen WD 8 - 3000 - 083/16) (2017), URL <https://www.bundestag.de/blob/496062/759f6162c9fb845aa0ba7d51ce1264f1/wd-8-083-16-pdf-data.pdf>, zuletzt geprüft: 12.01.2019

- [10] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.: Abschlussbericht Wasserstofftoleranz der Erdgasinfrastruktur inklusive aller assoziierten Anlagen (2014), URL [https://www.dvgw.de/medien/dvgw/leistungen/forschung/berichte/g1\\_02\\_12.pdf](https://www.dvgw.de/medien/dvgw/leistungen/forschung/berichte/g1_02_12.pdf), zuletzt geprüft: 13.01.2019
- [11] Umweltbundesamt: Erneuerbare Energien in Zahlen (2018), URL <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/erneuerbare-energien/erneuerbare-energien-in-zahlen#textpart-1>, zuletzt geprüft: 13.04.2019
- [12] Bundesnetzagentur: Quartalsbericht zu Netz- und Systemsicherheitsmaßnahmen: Viertes Quartal und Gesamtjahr 2016 (2017), URL [https://www.bundesnetzagentur.de/SharedDocs/Downloads/DE/Allgemeines/Bundesnetzagentur/Publikationen/Berichte/2017/Quartalsbericht\\_Q4\\_Gesamt\\_2016.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=2](https://www.bundesnetzagentur.de/SharedDocs/Downloads/DE/Allgemeines/Bundesnetzagentur/Publikationen/Berichte/2017/Quartalsbericht_Q4_Gesamt_2016.pdf?__blob=publicationFile&v=2), zuletzt geprüft: 13.04.2019
- [13] G. Grube: Grundzüge der theoretischen und angewandten Elektrochemie, Steinkopff, Dresden, 2. Auflage (1930), S. 1
- [14] K. J. Laidler: The World of Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford and New York, 2. Auflage (2001), S. 203
- [15] V. M. Schmidt: Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozeßoptimierung, Wiley-VCH, Weinheim (2003), doi: 10.1002/3527602143, S. 21 ff.
- [16] K. J. Vetter: Elektrochemische Kinetik, Springer, Berlin (1961), S. 10
- [17] Y. Hori: Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Metal Electrodes, in: C. G. Vayenas, R. E. White, M. E. Gamboa-Aldeco (Hg.), Modern Aspects of Electrochemistry, Band 42 von *Modern Aspects of Electrochemistry*, 89–189, Springer-Verlag, New York (2008), doi: 10.1007/978-0-387-49489-0\_3
- [18] B. R. Eggins, E. M. Bennett, E. A. McMullan: Voltammetry of carbon dioxide. Part 2. Voltammetry in aqueous solutions on glassy carbon, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **408**, 165–171 (1996), doi: 10.1016/0022-0728(96)04590-1
- [19] M. Pourbaix: Atlas D'équilibres Electrochimiques, Publication du Centre belge d'étude de la Corrosion, Gauthier-Villars, Paris (1963)
- [20] N. Gupta, M. Gattrell, B. MacDougall: Calculation for the cathode surface concentrations in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in KHCO<sub>3</sub> solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, **36**, 161–172 (2006), doi: 10.1007/s10800-005-9058-y
- [21] Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga: Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrodes in aqueous media, *Electrochimica Acta*, **39**, 1833–1839 (1994), doi: 10.1016/0013-4686(94)85172-7

- [22] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co: A review of the aqueous electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons at copper, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **594**, 1–19 (2006), doi: 10.1016/j.jelechem.2006.05.013
- [23] I. Willner, R. Moidan, D. Mandler, H. Dürr, G. Dörr, K. Zengerle: Photosensitized reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> evolution in the presence of ruthenium and osmium colloids: strategies to design selectivity of products distribution, *Journal of the American Chemical Society*, **109**, 6080–6086 (1987), doi: 10.1021/ja00254a029
- [24] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant: Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide, *Chemical Society Reviews*, **42**, 2423–2436 (2013), doi: 10.1039/c2cs35360a
- [25] W. Paik, T. N. Andersen, H. Eyring: Kinetic studies of the electrolytic reduction of carbon dioxide on the mercury electrode, *Electrochimica Acta*, **14**, 1217–1232 (1969), doi: 10.1016/0013-4686(69)87019-2
- [26] J. Jordan, P. T. Smith: Free-radical Intermediate in the Electroreduction of Carbon Dioxide, *Proceedings of the Chemical Society*, **0**, 246–247 (1960), doi: 10.1039/PS9600000233
- [27] J. H. Montoya, A. A. Peterson, J. K. Nørskov: Insights into C–C Coupling in CO<sub>2</sub> Electroreduction on Copper Electrodes, *ChemCatChem*, **5**, 737–742 (2013), doi: 10.1002/cctc.201200564
- [28] D. T. Whipple, P. J. A. Kenis: Prospects of CO<sub>2</sub> Utilization via Direct Heterogeneous Electrochemical Reduction, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **1**, 3451–3458 (2010), doi: 10.1021/jz1012627
- [29] S. Wasmus, Cattaneo E., Vielstich W.: Reduction of carbon dioxide to methane and ethene - an on-line MS study with rotating electrodes, *Electrochimica Acta*, **35**, 771–775 (1990), doi: 10.1016/0013-4686(90)90014-Q
- [30] R. Kas, R. Kortlever, A. Milbrat, M. T. M. Koper, G. Mul, J. Baltrusaitis: Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on Cu<sub>2</sub>O-derived copper nanoparticles: controlling the catalytic selectivity of hydrocarbons, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 12194–12201 (2014), doi: 10.1039/c4cp01520g
- [31] K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram, T. F. Jaramillo: New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces, *Energy and Environmental Science*, **5**, 7050–7059 (2012), doi: 10.1039/c2ee21234j
- [32] R. Kortlever, J. Shen, K. J. P. Schouten, F. Calle-Vallejo, M. T. M. Koper: Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide, *The journal of physical chemistry letters*, **6**, 4073–4082 (2015), doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b01559

- [33] B. Schmid, C. Reller, S. Neubauer, M. Fleischer, R. Dorta, G. Schmid: Reactivity of Copper Electrodes towards Functional Groups and Small Molecules in the Context of CO<sub>2</sub> Electro-Reductions, *Catalysts*, **7**, 161 (2017), doi: 10.3390/catal7050161
- [34] K. J. P. Schouten, Y. Kwon, C. J. M. van der Ham, Z. Qin, M. T. M. Koper: A new mechanism for the selectivity to C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> species in the electrochemical reduction of carbon dioxide on copper electrodes, *Chemical Science*, **2**, 1902–1909 (2011), doi: 10.1039/c1sc00277e
- [35] M. Bowker, R. A. Hadden, H. Houghton, J. N. K. Hyland, K. C. Waugh: The Mechanism of Methanol Synthesis on Copper/Zinc Oxide/Alumina Catalysts, *Journal of Catalysis*, **109**, 263–273 (1988), doi: 10.1016/0021-9517(88)90209-6
- [36] H. Nakatsuji, Z.-M. Hu: Mechanism of methanol synthesis on Cu(100) and Zn/Cu(100) surfaces: Comparative dipped adcluster model study, *International Journal of Quantum Chemistry*, **77**, 341–349 (2000), doi: 10.1002/(SICI)1097-461X(2000)77:1<341::AID-QUA33>3.0.CO;2-T
- [37] S. Wesselbaum, V. Moha, M. Meuresch, S. Brosinski, K. M. Thenert, J. Kothe, T. Vom Stein, U. Englert, M. Hölscher, J. Klankermayer, W. Leitner: Hydrogenation of carbon dioxide to methanol using a homogeneous ruthenium-Triphos catalyst: From mechanistic investigations to multiphase catalysis, *Chemical science*, **6**, 693–704 (2015), doi: 10.1039/c4sc02087a
- [38] K. Ogura: Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene: Mechanistic approach, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, **1**, 43–49 (2013), doi: 10.1016/j.jcou.2013.03.003
- [39] A. A. Peterson, F. Abild-Pedersen, F. Studt, J. Rossmeisl, J. K. Nørskov: How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels, *Energy and Environmental Science*, **3**, 1311 (2010), doi: 10.1039/c0ee00071j
- [40] Y. Hori, R. Takahashi, Y. Yoshinami, A. Murata: Electrochemical Reduction of CO at a Copper Electrode, *The Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 7075–7081 (1997), doi: 10.1021/jp970284i
- [41] S. Kaneco, K. Iiba, N.-h. Hiei, K. Ohta, T. Mizuno, T. Suzuki: Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene with high Faradaic efficiency at a Cu electrode in CsOH/methanol, *Electrochimica Acta*, **44**, 4701–4706 (1999), doi: 10.1016/S0013-4686(99)00262-5
- [42] H. Mistry, A. S. Varela, C. S. Bonifacio, I. Zegkinoglou, I. Sinev, Y.-W. Choi, K. Kisslinger, E. A. Stach, J. C. Yang, P. Strasser, B. R. Cuenya: Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene, *Nature Communications*, **7**, 12123 (2016), doi: 10.1038/ncomms12123



- [43] X. Nie, M. R. Esopi, M. J. Janik, A. Asthagiri: Selectivity of CO<sub>2</sub> Reduction on Copper Electrodes: The Role of the Kinetics of Elementary Steps, *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 2459–2462 (2013), doi: 10.1002/anie.201208320
- [44] P. De Luna, R. Quintero-Bermudez, C.-T. Dinh, M. B. Ross, O. S. Bushuyev, P. Todorović, T. Regier, S. O. Kelley, P. Yang, E. H. Sargent: Catalyst electro-redeposition controls morphology and oxidation state for selective carbon dioxide reduction, *Nature Catalysis*, **1**, 103–110 (2018), doi: 10.1038/s41929-017-0018-9
- [45] A. S. Varela, M. Kroschel, T. Reier, P. Strasser: Controlling the selectivity of CO<sub>2</sub> electro-reduction on copper: The effect of the electrolyte concentration and the importance of the local pH, *Catalysis Today*, **260**, 8–13 (2016), doi: 10.1016/j.cattod.2015.06.009
- [46] K. J. P. Schouten, Z. Qin, E. Pérez Gallent, M. T. M. Koper: Two pathways for the formation of ethylene in CO reduction on single-crystal copper electrodes, *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 9864–9867 (2012), doi: 10.1021/ja302668n
- [47] K. J. P. Schouten, E. Pérez Gallent, M. T. Koper: The influence of pH on the reduction of CO and to hydrocarbons on copper electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **716**, 53–57 (2014), doi: 10.1016/j.jelechem.2013.08.033
- [48] F. Calle-Vallejo, M. T. M. Koper: Theoretical Considerations on the Electroreduction of CO to C<sub>2</sub> Species on Cu(100) Electrodes, *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 7282–7285 (2013), doi: 10.1002/anie.201301470
- [49] J. H. Montoya, C. Shi, K. Chan, J. K. Nørskov: Theoretical Insights into a CO Dimerization Mechanism in CO<sub>2</sub> Electroreduction, *The journal of physical chemistry letters*, **6**, 2032–2037 (2015), doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b00722
- [50] R. Kas, R. Kortlever, H. Yilmaz, M. T. M. Koper, G. Mul: Manipulating the Hydrocarbon Selectivity of Copper Nanoparticles in CO<sub>2</sub> Electroreduction by Process Conditions, *ChemElectroChem*, **2**, 354–358 (2015), doi: 10.1002/celec.201402373
- [51] W. J. Durand, A. A. Peterson, F. Studt, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov: Structure effects on the energetics of the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> by copper surfaces, *Surface Science*, **605**, 1354–1359 (2011), doi: 10.1016/j.susc.2011.04.028
- [52] W. Tang, A. A. Peterson, A. S. Varela, Z. P. Jovanov, L. Bech, W. J. Durand, S. Dahl, J. K. Nørskov, I. Chorkendorff: The importance of surface morphology in controlling the selectivity of polycrystalline copper for CO<sub>2</sub> electroreduction, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 76–81 (2012), doi: 10.1039/c1cp22700a
- [53] J. Wu, F. G. Risalvato, P. P. Sharma, P. J. Pellechia, F.-S. Ke, X.-D. Zhou: Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide: II. Design, Assembly, and Performance of Low Temperature

- Full Electrochemical Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, **160**, 953–957 (2013), doi: 10.1149/2.030309jes
- [54] J.-P. Grote, A. R. Zeradjanin, S. Cherevko, K. J. J. Mayrhofer: Coupling of a scanning flow cell with online electrochemical mass spectrometry for screening of reaction selectivity, *The Review of scientific instruments*, **85**, 104101 (2014), doi: 10.1063/1.4896755
- [55] J.-P. Grote, A. R. Zeradjanin, S. Cherevko, A. Savan, B. Breitbach, A. Ludwig, K. J. J. Mayrhofer: Screening of material libraries for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction catalysts – Improving selectivity of Cu by mixing with Co, *Journal of Catalysis*, **343**, 248–256 (2016), doi: 10.1016/j.jcat.2016.02.026
- [56] C.-T. Dinh, T. Burdyny, M. G. Kibria, A. Seifitokaldani, C. M. Gabardo, F. P. García de Arquer, A. Kiani, J. P. Edwards, P. de Luna, O. S. Bushuyev, C. Zou, R. Quintero-Bermudez, Y. Pang, D. Sinton, E. H. Sargent: CO<sub>2</sub> electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface, *Science (New York, N.Y.)*, **360**, 783–787 (2018), doi: 10.1126/science.aas9100
- [57] R. L. Cook: High Rate Gas Phase CO<sub>2</sub> Reduction to Ethylene and Methane Using Gas Diffusion Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, **137**, 607 (1990), doi: 10.1149/1.2086515
- [58] D. W. DeWulf, A. J. Bard: The electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> at Cu/Nafion electrodes (solid polymer electrolyte structures), *Catalysis Letters*, **1**, 73–80 (1988), doi: 10.1007/BF00765357
- [59] J. Akedo: Aerosol Deposition of Ceramic Thick Films at Room Temperature: Densification Mechanism of Ceramic Layers, *Journal of the American Ceramic Society*, **89**, 1834–1839 (2006), doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01030.x
- [60] D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuirer, R. Moos: An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and New Trends in Material Applications, *Journal of Ceramic Science and Technology*, **6**, 147–182 (2015), doi: 10.4416/JCST2015-00018
- [61] J. Akedo: Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices, *Journal of Thermal Spray Technology*, **17**, 181–198 (2008), doi: 10.1007/s11666-008-9163-7
- [62] D.-W. Lee, O.-Y. Kwon, W.-J. Cho, J.-K. Song, Y.-N. Kim: Characteristics and Mechanism of Cu Films Fabricated at Room Temperature by Aerosol Deposition, *Nanoscale Research Letters*, **11**, 4191 (2016), doi: 10.1186/s11671-016-1378-9

- [63] D. A. Skoog, J. J. Leary: Gaschromatographie (GC), in: D. A. Skoog, J. J. Leary (Hg.), Instrumentelle Analytik, Springer-Lehrbuch, 650–674, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1996), doi: 10.1007/978-3-662-07916-4\_25
- [64] P. F. Schmidt: Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse, Band 444 von *Kontakt & Studium*, expert-Verlag GmbH, Renningen, 2. Auflage (2011)
- [65] P. Echlin: Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Springer-Verlag US, Boston, MA (2009), doi: 10.1007/978-0-387-85731-2
- [66] A. J. Garratt-Reed, D. C. Bell: Energy-dispersive X-ray analysis in the electron microscope, Band 49 von *Microscopy handbooks*, BIOS, Oxford (2003)
- [67] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, H. Butenschön: Organische Chemie, Wiley-VCH-Lehrbuchkollektion 1, Wiley-VCH, Weinheim (2014), S. 445 ff.
- [68] P. W. Atkins, J. De Paula: Physikalische Chemie, Wiley-VCH-Lehrbuchkollektion 1, Wiley-VCH, Weinheim (2014), S. 157 ff., 577 ff.
- [69] W. Borchardt-Ott: Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler, Springer-Lehrbuch, Springer, Berlin u.a., 7. Auflage (2009), S. 281
- [70] A. L. Patterson: The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review*, **56**, 978–982 (1939), doi: 10.1103/PhysRev.56.978
- [71] H. M. Rietveld: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*, **2**, 65–71 (1969), doi: 10.1107/S0021889869006558
- [72] R. Delhez, T. H. Keijser, E. J. Mittemeijer: Determination of crystallite size and lattice distortions through X-ray diffraction line profile analysis, *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, **312**, 1–16 (1982), doi: 10.1007/BF00482725
- [73] R. A. Young, D. B. Wiles: Profile shape functions in Rietveld refinements, *Journal of Applied Crystallography*, **15**, 430–438 (1982), doi: 10.1107/S002188988201231X
- [74] F. d. Groot, A. Kotani: Core level spectroscopy of solids, Band 6 von *Advances in condensed matter science*, Taylor & Francis, Boca Raton (2008)
- [75] A. Engelbrecht: Elektrochemische Reduktion von CO<sub>2</sub> zu Kohlenwasserstoffen, *Diplomarbeit*, Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth (27.08.2013)
- [76] R. Reske, M. Duca, M. Oezaslan, K. J. P. Schouten, M. T. M. Koper, P. Strasser: Controlling Catalytic Selectivities during CO<sub>2</sub> Electroreduction on Thin Cu Metal Overlayers, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **4**, 2410–2413 (2013), doi: 10.1021/jz401087q

- [77] J. J. Kim, D. P. Summers, K. W. Frese Jr.: Reduction of CO<sub>2</sub> and CO to methane on Cu foil electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **245**, 223–244 (1988), doi: 10.1016/0022-0728(88)80071-8
- [78] R. Kuwertz, C. Kirstein, T. Turek, U. Kunz: Influence of acid pretreatment on ionic conductivity of Nafion<sup>®</sup> membranes, *Journal of Membrane Science*, **500**, 225–235 (2016), doi: 10.1016/j.memsci.2015.11.022
- [79] A. Naitoh, Ohta K., Mizuno T., Yoshida H., Sakai M., Noda H.: Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide in Methanol at low temperature, *Electrochimica Acta*, **38**, 2177–2179 (1993), doi: 10.1016/0013-4686(93)80095-H
- [80] K. Ohta, A. Hasimoto, T. Mizuno: Electrochemical reduction of carbon dioxide by the use of copper tube electrode, *Energy Conversion and Management*, **36**, 625–628 (1995), doi: 10.1016/0196-8904(95)00083-P
- [81] E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan: Methods to Advance Technology of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, **135**, 2209–2214 (1988), doi: 10.1149/1.2096240
- [82] K. Broka, P. Ekdunge: Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion<sup>®</sup> 117 membrane and recast film for PEM fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, **27**, 117–123 (1997), doi: 10.1023/A:1018469520562
- [83] R. Taylor, L. Scribner: The Measurement and Correction of Electrolyte Resistance in Electrochemical Tests, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959 (1990), doi: 10.1520/STP1056-EB
- [84] H. Yano, F. Shirai, M. Nakayama, K. Oguma: Efficient electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and CH<sub>4</sub> at a three-phase interface on a Cu net electrode in acidic solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **519**, 93–100 (2002), doi: 10.1016/S0022-0728(01)00729-X
- [85] F. Quan, M. Xiong, F. Jia, L. Zhang: Efficient electroreduction of CO<sub>2</sub> on bulk silver electrode in aqueous solution via the inhibition of hydrogen evolution, *Applied Surface Science*, **399**, 48–54 (2017), doi: 10.1016/j.apsusc.2016.12.069
- [86] F. Zhou, S. Liu, B. Yang, P. Wang, A. S. Alshammari, Y. Deng: Highly selective electrocatalytic reduction of carbon dioxide to carbon monoxide on silver electrode with aqueous ionic liquids, *Electrochemistry Communications*, **46**, 103–106 (2014), doi: 10.1016/j.elecom.2014.06.023

- [87] T. Hatsukade, K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram, T. F. Jaramillo: Insights into the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on metallic silver surfaces, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 13814–13819 (2014), doi: 10.1039/c4cp00692e
- [88] Deutsches Kupferinstitut (Hg.): Cu-ETP (2005), URL [https://www.kupferinstitut.de/fileadmin/user\\_upload/kupferinstitut.de/de/Documents/Shop/Verlag/Downloads/Werkstoffe/Datenblaetter/Kupfer/Cu-ETP.pdf](https://www.kupferinstitut.de/fileadmin/user_upload/kupferinstitut.de/de/Documents/Shop/Verlag/Downloads/Werkstoffe/Datenblaetter/Kupfer/Cu-ETP.pdf), zuletzt geprüft: 13.04.2019
- [89] Deutsches Kupferinstitut (Hg.): Cu-OFE (2005), URL [https://www.kupferinstitut.de/fileadmin/user\\_upload/kupferinstitut.de/de/Documents/Shop/Verlag/Downloads/Werkstoffe/Datenblaetter/Kupfer/Cu-OFE.pdf](https://www.kupferinstitut.de/fileadmin/user_upload/kupferinstitut.de/de/Documents/Shop/Verlag/Downloads/Werkstoffe/Datenblaetter/Kupfer/Cu-OFE.pdf), zuletzt geprüft: 13.04.2019
- [90] Deutsches Kupferinstitut (Hg.): Cu-DHP (2005), URL [https://www.kupferinstitut.de/fileadmin/user\\_upload/kupferinstitut.de/de/Documents/Shop/Verlag/Downloads/Werkstoffe/Datenblaetter/Kupfer/Cu-DHP.pdf](https://www.kupferinstitut.de/fileadmin/user_upload/kupferinstitut.de/de/Documents/Shop/Verlag/Downloads/Werkstoffe/Datenblaetter/Kupfer/Cu-DHP.pdf), zuletzt geprüft: 13.04.2019
- [91] Goodfellow GmbH: Typische Analyse Cu 99,99+ %, URL [http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat4I.php?ewd\\_token=krxXEj6e9w3iTuZ3I2P2H1awWM07QK&n=RUIMzGOUjdc5NtKtxoGltbITB2ymh&ewd\\_urlNo=GFCat4C10&Catite=CU000745&CatSearNum=1](http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat4I.php?ewd_token=krxXEj6e9w3iTuZ3I2P2H1awWM07QK&n=RUIMzGOUjdc5NtKtxoGltbITB2ymh&ewd_urlNo=GFCat4C10&Catite=CU000745&CatSearNum=1), zuletzt geprüft: 13.04.2019
- [92] Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi: Selective Formation of C2 Compounds from Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> at a Series of Copper Single Crystal Electrodes, *The Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 15–17 (2002), doi: 10.1021/jp013478d
- [93] M. Azuma, K. Hashimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe, T. Sakata: Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Various Metal Electrodes in Low-Temperature Aqueous KHCO<sub>3</sub> Media, *Journal of The Electrochemical Society*, **137**, 1772–1778 (1990), doi: 10.1149/1.2086796
- [94] N. Hoshi, M. Kato, Y. Hori: Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on single crystal electrodes of silver Ag(111), Ag(100) and Ag(110), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **440**, 283–286 (1997), doi: 10.1016/S0022-0728(97)00447-6
- [95] B. Moody: Comparative Inorganic Chemistry, Elsevier Science, Saint Louis, 3. Auflage (2014)
- [96] Y. Hori, H. Konishi, T. Futamura, A. Murata, O. Koga, H. Sakurai, K. Oguma: “Deactivation of copper electrode” in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>, *Electrochimica Acta*, **50**, 5354–5369 (2005), doi: 10.1016/j.electacta.2005.03.015
- [97] H. Nie, T. Zhang, M. Cui, H. Lu, D. R. Lovley, T. P. Russell: Improved cathode for high efficient microbial-catalyzed reduction in microbial electrosynthesis cells, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 14290 (2013), doi: 10.1039/c3cp52697f

- [98] C. W. Li, J. Ciston, M. W. Kanan: Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper, *Nature*, **508**, 504–507 (2014), doi: 10.1038/nature13249
- [99] R. S. Baldwin: Electrochemical Performance and Transport Properties of a Nafion Membrane in a Hydrogen-Bromine Cell Environment, *NASA Technical Memorandum 89862* (1987)
- [100] F. Xu, M. Kameche, C. Innocent: Transport of Ions and Solvent Through a Nafion Membrane Modified with Polypyrrole, *Journal of Membrane and Separation Technology*, 108–116 (2012), doi: 10.6000/1929-6037.2012.01.02.5
- [101] K. J. P. Schouten, E. Pérez Gallent, M. T. M. Koper: Structure Sensitivity of the Electrochemical Reduction of Carbon Monoxide on Copper Single Crystals, *ACS Catalysis*, **3**, 1292–1295 (2013), doi: 10.1021/cs4002404
- [102] D. Ren, Y. Deng, A. D. Handoko, C. S. Chen, S. Malkhandi, B. S. Yeo: Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethylene and Ethanol on Copper(I) Oxide Catalysts, *ACS Catalysis*, **5**, 2814–2821 (2015), doi: 10.1021/cs502128q
- [103] C. Reller, R. Krause, E. Volkova, B. Schmid, S. Neubauer, A. Rucki, M. Schuster, G. Schmid: Selective Electroreduction of CO<sub>2</sub> toward Ethylene on Nano Dendritic Copper Catalysts at High Current Density, *Advanced Energy Materials*, **7**, 1602114 (2017), doi: 10.1002/aenm.201602114
- [104] J. Hong, J. Li, Y. Ni: Urchin-like CuO microspheres: Synthesis, characterization, and properties, *Journal of Alloys and Compounds*, **481**, 610–615 (2009), doi: 10.1016/j.jallcom.2009.03.043
- [105] L. Xu, S. Sithambaram, Y. Zhang, C.-H. Chen, L. Jin, R. Joesten, S. L. Suib: Novel Urchin-like CuO Synthesized by a Facile Reflux Method with Efficient Olefin Epoxidation Catalytic Performance, *Chemistry of Materials*, **21**, 1253–1259 (2009), doi: 10.1021/cm802915m
- [106] M. Basu, A. K. Sinha, M. Pradhan, S. Sarkar, A. Pal, T. Pal: Monoclinic CuO nanoflowers on resin support: Recyclable catalyst to obtain perylene compound, *Chemical communications (Cambridge, England)*, **46**, 8785–8787 (2010), doi: 10.1039/c0cc03137b
- [107] Y. Zhang, Y. Ji, J. Li, H. Liu, X. Hu, Z. Zhong, F. Su: Morphology-dependent catalytic properties of nanocupric oxides in the Rochow reaction, *Nano Research*, **11**, 804–819 (2018), doi: 10.1007/s12274-017-1689-x
- [108] T.-H. Chang, C.-Y. Hsu, H.-C. Lin, K. H. Chang, Y.-Y. Li: Formation of urchin-like CuO structure through thermal oxidation and its field-emission lighting application, *Journal of Alloys and Compounds*, **644**, 324–333 (2015), doi: 10.1016/j.jallcom.2015.04.107

- [109] D. W. DeWulf, T. Jin, A. J. Bard: Electrochemical and Surface Studies of Carbon Dioxide Reduction to methane and Ethylene at Copper Electrodes in Aqueous Solutions, *Journal of The Electrochemical Society*, **136**, 1686–1691 (1989), doi: 10.1149/1.2096993
- [110] K. W. Frese Jr.: Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> at Solid Electrodes, in: B. P. Sullivan, K. Krist, H. E. Guard (Hg.), *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide*, 145–216, Elsevier, Amsterdam (1993)
- [111] G. Z. Kyriacou, A. K. Anagnostopoulos: Electroreduction of CO<sub>2</sub> on differently prepared copper electrodes: The influence of electrode treatment on the current efficiencies, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **322**, 233–246 (1992), doi: 10.1016/0022-0728(92)80079-J
- [112] B. Jermann, J. Augustynski: Long-term activation of the copper cathode in the course of CO<sub>2</sub> reduction, *Electrochimica Acta*, **39**, 1891–1896 (1994), doi: 10.1016/0013-4686(94)85181-6
- [113] R. Shiratsuchi, Y. Aikoh, G. Nogami: Pulsed Electroreduction of CO<sub>2</sub> on Copper Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, **140**, 3479–3482 (1993), doi: 10.1149/1.2221113
- [114] A. Engelbrecht, M. Hämmerle, R. Moos, M. Fleischer, G. Schmid: Improvement of the selectivity of the electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons using cupreous electrodes with in-situ oxidation by oxygen, *Electrochimica Acta*, **224**, 642–648 (2017), doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.059
- [115] A. Verdaguer-Casadevall, C. W. Li, T. P. Johansson, S. B. Scott, J. T. McKeown, M. Kumar, I. E. L. Stephens, M. W. Kanan, I. Chorkendorff: Probing the Active Surface Sites for CO Reduction on Oxide-Derived Copper Electrocatalysts, *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 9808–9811 (2015), doi: 10.1021/jacs.5b06227
- [116] C. W. Li, M. W. Kanan: CO<sub>2</sub> reduction at low overpotential on Cu electrodes resulting from the reduction of thick Cu<sub>2</sub>O films, *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 7231–7234 (2012), doi: 10.1021/ja3010978
- [117] S. Sen, D. Liu, G. Tayhas R. Palmore, G. T. R. Palmore: Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> at Copper Nanofoams, *ACS Catalysis*, **4**, 3091–3095 (2014), doi: 10.1021/cs500522g
- [118] R. Kortlever, K. H. Tan, Y. Kwon, M. T. M. Koper: Electrochemical carbon dioxide and bicarbonate reduction on copper in weakly alkaline media, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **17**, 1843–1849 (2013), doi: 10.1007/s10008-013-2100-9
- [119] Y.-G. Kim, J. H. Baricuatro, A. Javier, J. M. Gregoire, M. P. Soriaga: The Evolution of the Polycrystalline Copper Surface, First to Cu(111) and Then to Cu(100), at a Fixed CO<sub>2</sub>RR Po-

- tential: A Study by *Operando* EC-STM, *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, **30**, 15053–15056 (2014), doi: 10.1021/la504445g
- [120] S. Dey, N. Gayathri, M. Bhattacharya, P. Mukherjee: In Situ XRD Studies of the Process Dynamics During Annealing in Cold-Rolled Copper, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **47**, 6281–6291 (2016), doi: 10.1007/s11661-016-3768-0
- [121] G. Nogami, H. Itagaki, R. Shiratsuchi: Pulsed Electroreduction of CO<sub>2</sub> on Copper Electrodes-II, *Journal of The Electrochemical Society*, **141**, 1138–1142 (1994), doi: 10.1149/1.2054886
- [122] J. Yano, S. Yamasaki: Pulse-mode electrochemical reduction of carbon dioxide using copper and copper oxide electrodes for selective ethylene formation, *Journal of Applied Electrochemistry*, **38**, 1721–1726 (2008), doi: 10.1007/s10800-008-9622-3
- [123] A. Engelbrecht, C. Uhlig, O. Stark, M. Hämmerle, G. Schmid, E. Magori, K. Wiesner-Fleischer, M. Fleischer, R. Moos: On the Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction at Copper Sheet Electrodes with Enhanced Long-Term Stability by Pulsed Electrolysis, *Journal of The Electrochemical Society*, **165**, J3059–J3068 (2018), doi: 10.1149/2.0091815jes
- [124] B. Kumar, J. P. Brian, V. Atla, S. Kumari, K. A. Bertram, R. T. White, J. M. Spurgeon: Controlling the Product Syngas H<sub>2</sub>:CO Ratio through Pulsed-Bias Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Copper, *ACS Catalysis*, **6**, 4739–4745 (2016), doi: 10.1021/acscatal.6b00857
- [125] J. Lee, Y. Tak: Electrocatalytic activity of Cu electrode in electroreduction of CO<sub>2</sub>, *Electrochimica Acta*, **46**, 3015–3022 (2001), doi: 10.1016/S0013-4686(01)00527-8
- [126] M. Pourbaix, R. W. Staehle: Lectures on electrochemical corrosion, Springer, Boston, 1. Auflage (1973), doi: 10.1007/978-1-4684-1806-4, S. 306
- [127] R. Sander: Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **15**, 4399–4981 (2015), doi: 10.5194/acp-15-4399-2015



## Verzeichnis eigener Publikationen

### Begutachtete Artikel

- A. Engelbrecht, C. Uhlig, O. Stark, M. Hämmerle, G. Schmid, E. Magori, K. Wiesner-Fleischer, M. Fleischer, R. Moos: On the Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction at Copper Sheet Electrodes with Enhanced Long-Term Stability by Pulsed Electrolysis, *Journal of the Electrochemical Society*, **165**, J3059–J3068 (2018), doi: 10.1149/2.0091815jes
- A. Engelbrecht, M. Hämmerle, R. Moos, M. Fleischer, G. Schmid: Improvement of the selectivity of the electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons using cupreous electrodes with in-situ oxidation by oxygen, *Electrochimica Acta*, **224**, 642–648 (2017), doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.059
- J. Kita, A. Engelbrecht, F. Schubert, A. Groß, F. Rettig, R. Moos: Some practical points to consider with respect to thermal conductivity and electrical resistivity of ceramic substrates for high-temperature gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **213**, 541–546 (2015), doi: 10.1016/j.snb.2015.01.041
- D. Ortolino, A. Engelbrecht, H. Lauterbach, M. Bräu, J. Kita, R. Moos: Effect of Repeated Firing on the Resistance of Screen-Printed Thick Film Conductors, *Journal of Ceramic Science and Technology*, **5**, 317–326 (2014), doi: 10.4416/JCST2014-00029

### Tagungsbeiträge

- A. Engelbrecht, C. Uhlig, O. Stark, M. Hämmerle, G. Schmid, E. Magori, K. Wiesner-Fleischer, M. Fleischer, R. Moos: Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction at copper electrodes with enhanced long-term stability by pulsed electrolysis, *Electrochemistry 2018*, 24.–26.09.2018, Ulm, Deutschland, H011
- A. Engelbrecht, M. Hämmerle, R. Moos, M. Fleischer, G. Schmid: Improvement of the selectivity of the electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons using cupreous electrodes with in-situ oxidation by oxygen, *6<sup>th</sup> Baltic Electrochemistry Conference*, 15.–17.06.2016, Helsinki, Finnland, S. 60

- A. Engelbrecht, M. Hämmerle, R. Moos, M. Fleischer, G. Schmid: Electrochemical Carbon Dioxide Reduction at Copper Electrodes: Online Gas Chromatographic Analysis of Volatile Products, *Electrochemistry 2014*, 22.–24.09.2014, Mainz, Deutschland, S. 300
- J. Kita, F. Schubert, F. Rettig, A. Engelbrecht, A. Groß, R. Moos: Ceramic Alumina Substrates for High-Temperature Gas Sensors – Implications for Applicability, *Eurosensors XXVIII*, 7.–10.09.2014, Brescia, Italien, C2L-A04, *Procedia Engineering*, 87, 1505-1508 (2014), doi: 10.1016/j.proeng.2014.11.584

### Veröffentlichte Patentanmeldungen

- Siemens Aktiengesellschaft, 80333 München, DE. 2018. *Gepulste Elektrolyse mit Bezug auf die Leerlaufspannung*. Erfinder: A. Engelbrecht, M. Fleischer, M. Hämmerle, R. Moos und K. Wiesner-Fleischer. Offenlegungsschrift DE 10 2017 201 988 A1
- M. Bruckner, A. Engelbrecht, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert und T. Stöcker. 2017. *Vorrichtung zur aerosolbasierten Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM)*. Offenlegungsschrift DE 10 2015 012 425 A1.

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des Forschungsprojekts »CO<sub>2</sub>toValue«, durchgeführt in Zusammenarbeit mit der Siemens AG München und Erlangen.

An dieser Stelle möchte ich einigen Personen danken, die mich im Laufe meiner Promotionszeit auf verschiedenste, stets hilfreiche Art unterstützt haben. Mein Dank gilt ...

... insbesondere meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos für die interessante Themenstellung und für die Möglichkeit diese Arbeit an seinem Lehrstuhl durchzuführen. Sein ungebrochenes Interesse an diesem Projekt und seine wertvollen Impulse haben mir immer sehr geholfen.

... meinem Gruppenleiter Dr. Martin Hämmerle, der durch seine in jeder Hinsicht kompetente Betreuung und sein stets ausgeglichenes Wesen ein Arbeitsklima geschaffen hat, das ich jedem Doktoranden wünsche.

... Prof. Dr.-Ing. Maximilian Fleischer, Dr. Kerstin Wiesner-Fleischer und Dr. Erhard Magori von der Siemens AG München sowie Dr. Günter Schmid und Dr.-Ing. Ralf Krause von der Siemens AG Erlangen für die Förderung dieser Arbeit und die richtungsweisenden Diskussionen bei regelmäßigen Besprechungen. Weiterhin danke ich Dr.-Ing. Philippe Jeanty und Nayra Sofia Romero Cuellar für den gemeinsamen Austausch und die Durchführung der NMR-Analysen.

... Dr.-Ing. Peter Kellner für die Unterstützung bei den XRD-Untersuchungen am Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe der Universität Bayreuth und Frau Martina Heider vom Bayreuther Institut für Makromolekülforschung für die Möglichkeit das dortige Rasterelektronenmikroskop zu nutzen. Weiterhin danke ich den Mitarbeitern der Mechanik-Werkstatt unter Leitung von Michael Groll für ihre stets hervorragende Arbeit sowie Michael Dittrich von der Glasbläserei der Universität Bayreuth für die Anfertigung unserer Elektrolysezellen und weiterer Komponenten. Unsere Zusammenarbeit hat mir sehr viel Freude bereitet.

... dem Techniker-Team des Lehrstuhls für Funktionsmaterialien, insbesondere Angelika Mergner, Karin Hilgert, Andreas Müller und Jürgen Deerberg für die stets unkomplizierte Hilfe bei diversen Fragestellungen. Herrn Deerberg danke ich ebenfalls für die Programmierung der Gasanlagen.

Mein herzlicher Dank gilt ...

... abermals Angelika Mergner für die vielen Stunden am Rasterelektronenmikroskop, ihre unendliche Geduld und ihre Fähigkeit, sich von der Schönheit so mancher Probe begeistern zu lassen. Ich werde unsere Sitzungen vermissen.

... meinen lieben Kollegen und Freunden im Büro A.O.06, Sven Wiegärtner, Dominique Ortolino und Thomas Ritter für die stets richtige Portion Spaß an und bei der Arbeit. Ich hätte es mir nicht besser vorstellen können.

... meinen Studenten, die mir im Rahmen ihrer Arbeiten und in teilweise anschließenden Hiwi-Anstellungen mit unermüdlichem Fleiß viel Arbeit abgenommen haben. In wirrer Reihenfolge: Christian Schmidt, Frederik Freitag, Romina Steur, Kaspar van der Zwan, Tobias Simon, Benedikt Wirth, Michael Niebler, Oliver Stark, Andreas Gollwitzer und Conrad Uhlig.

... meinem Nachfolger Yannick Jännsch dafür, dass er das Projekt im Rahmen seiner Promotion weiterführen und mit neuen Blickwinkeln bereichern möchte. Ich wünsche ihm von Herzen den allerbesten Erfolg!

... meinen Freunden Dominik Hanft und Franz Schubert für tolle Jahre voller verrückter Theorien, Diskussionen, Albernheiten und Kreativität. Franz Schubert danke ich insbesondere, da er es war, der mich während unseres Studiums ermutigt hat, meine erste studentische Arbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien aufzunehmen.

... allen noch nicht genannten Kolleginnen, Kollegen, Helferinnen, Helfern, Freundinnen und Freunden, von denen mindestens 26 nachfolgend versteckt sind:

A C I N N A M R E H O S L I N  
 Ü D N A E I N A F E T S J X Q  
 R I A L L L O A N D R E A S P  
 E N D E M E S P A I L U J O A  
 G N E X A N A I R O L F B F U  
 L E K A R R N H K N T A T I L  
 O B L N L O D E C G O A D J G  
 H K I D E C R O B I N M R A T  
 R W S E N N A H O J M N I U T  
 A N E R E V H V T O B I A S M

Wer sich gefunden hat, hat dieses Buch verhältnismäßig lange in der Hand gehalten. Vielen Dank auch dafür.

Da die langjährige Beschäftigung mit einem einzigen Thema mitunter zu Fachidiotie und Textblindheit führt, bedarf es lieber Menschen, die sich bereiterklären das Schlimmste zu verhindern. Ganz besonders danke ich in diesem Zusammenhang meinem lieben Freund Conrad Uhlig für das geduldige Korrekturlesen meiner Dissertation. Seine Freude an Typographie sowie sein Sinn für Orthographie, Interpunktion, und Grammatik wesentlich beitrug zur Minimierung entsprechender Fehler. Von Herzen danke ich auch meiner lieben Schwester Simone Zeug für das Aufspüren gut versteckter vor- und vorvorletzter Fehler in dieser Arbeit vor dem Druck.

Mein letzter lieber Dank gilt meinen Eltern. Für so Vieles.