

Untersuchung von Degradationsmechanismen an einlagigen Gasdiffusionselektroden für die elektrochemische Kohlenstoffdioxid-Reduktion

**Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung**

Vorgelegt von

**Joachim Hildebrand
aus Leutkirch im Allgäu**

**Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm
Mitberichter: Prof. Dr. K. Andreas Friedrich
Prüfungsvorsitzende: Prof. Dr. Cosima Stubenrauch**

Tag der mündlichen Prüfung: 20.03.2023

Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart

2023

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Untersuchung von Degradationsmechanismen an einlagigen Gasdiffusionselektroden für die elektrochemische Kohlenstoffdioxid-Reduktion“

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled

„Untersuchung von Degradationsmechanismen an einlagigen Gasdiffusionselektroden für die elektrochemische Kohlenstoffdioxid-Reduktion“

is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly marked.

Stuttgart, den

Ort, Datum

Unterschrift - Joachim Hildebrand

Danksagung

Ganz besonders bedanke ich mich bei Herrn Professor Dr.-Ing. Elias Klemm für die Möglichkeit eine Arbeit auf diesem interessanten Gebiet durchzuführen. Ich bedanke mich für die langjährige Unterstützung, die Betreuung beim Verfassen dieser Arbeit und den zahlreichen fachlichen Diskussionen. Ebenso möchte ich mich für das große Vertrauen und die wissenschaftliche Freiheit bedanken unter der ich in meiner Zeit am ITC arbeiten konnte.

Darüber hinaus gilt ein besonderer Dank Armin Löwe für die stete Unterstützung, umfangreiche fachlichen Austausch und wertvolle Hinweise.

Bei Fabian Bienen und Paul Rößner möchte ich mich für viele ergiebige fachliche Diskussionen und die gute Zusammenarbeit bedanken.

Ein weiter Dank gilt Jan Florenski, Maximilian Schmidt und Marvin Oßkopp für die gute kollegiale Zusammenarbeit am Institut und die vielen schönen Aktivitäten darüber hinaus.

Bei allen weiteren Kollegen am ITC bedanke ich mich für die Bereicherung meiner Zeit am Institut und die Unterstützung bei verschiedensten Anliegen.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Kollegen für die Durchführung von Analysen meiner Proben bedanken. Ganz besonders bei Barbara Gehring und Jan Florenski für die Analyse der vielen TGA-Proben. Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Alexander Fels für die Unterstützung bei der Untersuchung von unzähligen Proben im Rasterelektronenmikroskop und die Möglichkeit eigene Erfahrungen in der Rasterelektronenmikroskopie zu sammeln.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und besonders bei Svenja für die ausnahmslose Unterstützung im Studium und während der Promotion sowie die Kraft zum Erreichen meiner Ziele bedanken.

„Es ist nicht deine Schuld, dass die Welt ist, wie sie ist.

Es wär nur deine Schuld, wenn sie so bleibt.“

- *Farin Urlaub*

Inhaltsverzeichnis

1	Abstract	1
2	Einleitung	3
3	Theoretische Grundlagen	5
3.1	Elektrochemische Grundlagen	5
3.1.1	Elektrodenpotentiale	7
3.1.2	Elektrochemische Doppelschicht	8
3.1.3	Beziehung zwischen elektrischer Ladung und Stoffumsatz	9
3.1.4	Kinetik	10
3.1.5	Überspannungen	16
3.1.6	Membranen	18
3.2	Elektrochemische Kohlenstoffdioxid-Reduktionsreaktion	19
3.2.1	Grundlagen der elektrochemischen Kohlenstoffdioxid-Reduktion	20
3.2.2	Metall(-oxid)-Elektrokatalysatoren	22
3.2.3	Reaktionsmechanismus der elektrochemischen Kohlenstoffdioxid-Reduktionsreaktion	26
3.2.4	Einfluss von Reaktionsbedingungen	27
3.3	Gasdiffusionselektroden	29
3.3.1	Dreiphasengrenze	31
3.3.2	Benetzungsverhalten	32
3.3.3	Bestimmung des Benetzungsverhaltens	34
3.3.4	Stofftransport	40
3.3.5	Lebensdauer von Gasdiffusionselektroden (GDEs)	41

4	Motivation	45
5	Experimentelles	47
5.1	Verwendete Chemikalien und Laborgeräte	47
5.2	Herstellungsmethoden	48
5.2.1	Synthese des Zinn-Katalysators	48
5.2.2	Synthese des Bismut-Katalysators	48
5.2.3	Herstellung der Gasdiffusionselektroden	50
5.2.4	Abscheidung von Ionomeren auf Gasdiffusionselektroden	50
5.3	Versuchsaufbau	51
5.3.1	Semi-Batch-Betrieb	51
5.3.2	Kontinuierlicher Betrieb	53
5.4	Reaktionsbedingungen	53
5.4.1	Durchführung der Versuche	54
5.4.2	Reaktionsbedingungen für die Semi-Batch-Betriebsweise	54
5.4.3	Reaktionsbedingungen für die kontinuierliche Betriebsweise	54
5.5	Analyse der Reaktionsprodukte	56
5.5.1	Gasförmige Produkte	56
5.5.2	Im Elektrolyt gelöste Produkte	56
5.6	Charakterisierung von Katalysator und Elektroden	57
5.6.1	Bestimmung der Katalysator-Beladung	57
5.6.2	Bestimmung der Katalysator-Spezies	57
5.6.3	Elektronenmikroskopische Analyse der Elektroden	58
5.7	Elektrochemische Analyse	59
5.8	Datenverarbeitung	60
6	Ergebnisse und Diskussion	63
6.1	Reproduzierbarkeit	63
6.1.1	Reproduzierbarkeit der Beladung mit Katalysator	63
6.1.2	Reproduzierbarkeit der Produktverteilung und der Potentiale	64
6.2	Gasdiffusionselektroden mit Zinn als Katalysator	67
6.2.1	Produktverteilung und Potential	67
6.2.2	Untersuchung der Stabilität des Zinn-Katalysators mit elektronenmikroskopischen Methoden	69

6.2.3	Untersuchung der Stabilität des Zinn-Katalysators mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	70
6.3	Gasdiffusionselektroden mit Bismut als Katalysator	72
6.3.1	Synthese und Charakterisierung von Bismut als Katalysator	73
6.3.2	Katalysatorbeladung	80
6.3.3	Stabilität der Elektroden mit Bismut-Katalysator bei längeren Versuchsdauern . .	82
6.3.4	Stabilität und Optimierung der Elektroden mit Bismut-Katalysator bei einer Stromdichte von 200 mA cm^{-2}	87
6.3.5	Einfluss der Oxidationsstufe von Bismut auf Produktverteilung und Potential . .	95
6.4	Vergleich von Gasdiffusionselektroden mit Bismut und Zinn als Katalysator	98
6.5	Untersuchung der Bildung von Salzen innerhalb einer Gasdiffusionselektrode	103
6.5.1	Beschaffenheit der Salzkristalle	104
6.5.2	Charakterisierung der Salzkristalle an Elektroden mit Eisen-Katalysator	107
6.5.3	Verhinderung der Bildung von Salzen innerhalb einer Gasdiffusionselektrode . .	109
6.6	Untersuchung des Benetzungsverhalten von Gasdiffusionselektroden	118
6.6.1	Untersuchung des Benetzungsverhalten über cyclovoltammetrische Messungen .	118
6.6.2	Untersuchung des Benetzungsverhalten über Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	120
6.6.3	Untersuchung des Benetzungsverhalten über elektronenmikroskopische Methoden	121
6.6.4	Vergleich der Methoden	123
7	Zusammenfassung und Ausblick	129
7.1	Zusammenfassung	129
7.2	Ausblick	131
8	Anhang	153

Abkürzungen und Symbole

Tabelle 1: Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
AB	acetylene black
AEM	anion exchange membrane (dt. Anionenaustausch-Membran)
AEI	anion exchange ionomier (dt. Anionenaustausch-Ionomer)
BSE	backscattered electrons (dt. zurückgestreute Elektronen)
CE	counter electrode (dt. Gegenelektrode)
CEM	cation exchange membrane (dt. Kationenaustausch-Membran)
CI	current interrupt (dt. Stromunterbrechung)
CO	Kohlenstoffmonooxid
CO ₂ EL	CO ₂ -Elektrolyse
CO ₂ RR	Elektrochemische Kohlenstoffdioxid-Reduktionsreaktion
CPE	Constant Phase Element (dt. konstantes Phasenelement)
CV	Cyclovoltametrie
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Stuttgart
ECSA	electrochemical active surface area (dt. elektrochemisch aktive Oberfläche)
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy (dt. Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FE	Faraday-Effizienz
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
GDE	Gasdiffusionselektrode
GDL	gas diffusion layer (dt. Gasdiffusionsschicht)
HER	hydrogen evolution reaction (dt. Wasserstoff-Bildungs-Reaktion)
HPLC	high performance liquid chromatography (dt. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
ITC	Institut für Technische Chemie, Universität Stuttgart

Tabelle 2: Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
MFC	mass flow controller (dt. Massendurchflussregler)
MFM	mass flow meter (dt. Massendurchflussmesser)
OCP	open circuit potential (dt. Leerlauf-Potential)
OER	oxygen evolution reaction (dt. Sauerstoff-Bildungs-Reaktion)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PTFE	Polytetrafluorethylen
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RID	refractive index detector (dt. Brechungsindexdetektor)
SDS	sodium dodecyl sulfate (dt. Natriumdodecylsulfat)
SE	Sekundärelektronen
SHE	standard hydrogen electrode (dt. Standardwasserstoffelektrode)
TCD	thermal conductivity detector (dt. Wärmeleitfähigkeitsdetektor)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
WE	working electrode (dt. Arbeitselektrode)
XRD	X-ray diffraction (dt. Röntgendiffraktometrie)
ICP-MS	inductively coupled plasma mass spectrometry (dt. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (dt. Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

Tabelle 3: Lateinische Buchstaben

Symbol	Beschreibung	Einheit
<i>A</i>	Fläche	m ²
<i>a</i>	Aktivitätskoeffizient	-
<i>C</i>	Kapazität	F
<i>c</i>	Konzentration	M
<i>d</i>	Schichtdicke	m
<i>I</i>	Stromstärke	A
<i>i</i>	imaginäre Einheit	-
<i>j</i>	Stromdichte	A m ⁻²
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante	s ⁻¹
<i>L</i>	Tiefe	m
<i>n</i>	Stoffmenge	mol
<i>Q</i>	Ladung	C
<i>R</i>	Widerstand	Ω
<i>r</i>	Radius	m
<i>T</i>	Temperatur	°C
<i>t</i>	Zeit	s
<i>U</i>	Spannung	V
<i>Z</i>	Impedanz	Ω
<i>z</i>	Anzahl der übertragenen Elektroden	-

Tabelle 4: Griechische Buchstaben

Symbol	Beschreibung	Einheit
α	Symmetriefaktor	-
γ	Oberflächenspannung	N m^{-1}
$\Delta_R G$	Freie Reaktionsenthalpie	kJ mol^{-1}
ΔG^\ddagger	Freie Aktivierungsenthalpie	kJ mol^{-1}
ε	Permittivität	$\text{A s V}^{-1} \text{m}^{-1}$
η	Überspannung	V
μ	Viskosität	Pa s
Φ	Winkel	°
φ	Elektrisches Potential	V
ω	Kreisfrequenz	s^{-1}

Tabelle 5: Indizes - hochgestellt

Index	Beschreibung
θ	Gleichgewicht
<i>ox</i>	Oxidiert
<i>red</i>	Reduziert

Tabelle 6: Indizes - tiefgestellt

Index	Beschreibung
Ω	Ohm
<i>Ac</i>	Aktivierung
<i>Conc</i>	Konzentration
<i>Ct</i>	Ladungsübertragung
<i>CPE</i>	Konstantes Phasenelement
<i>DL</i>	Doppelschicht
<i>Ein</i>	Eindring-
<i>El</i>	Elektrolyt
<i>Im</i>	Imaginär
<i>Kont</i>	Kontaktwinkel
<i>EF</i>	Elektrisches Feld
<i>ox</i>	Oxidiert
<i>P</i>	Produkt
<i>Phase</i>	Phasenverschiebung
<i>Po</i>	Pore
<i>Re</i>	Reell
<i>red</i>	Reduziert
<i>vis</i>	Viskosität
<i>Z</i>	Zelle

Tabelle 7: Naturkonstanten

Konstante	Wert	Einheit	Beschreibung
<i>F</i>	96485,3	A s mol ⁻¹	Faraday-Konstante
<i>R</i>	8,314	J K ⁻¹ mol ⁻¹	Gaskonstante
ϵ_0	$8,854 \cdot 10^{-12}$	A s V ⁻¹ m ⁻¹	Elektrische Feldkonstante

1 | Abstract

Due to the international aim to reduce greenhouse gas emissions completely, new approaches for a carbon dioxide neutral economy are necessary. Beside the use of renewable energy carriers the use of CO₂ as raw material is a possibility to archive this goal. The electrochemical CO₂ reduction reaction (CO₂RR) is an opportunity to make CO₂ accessible as a new carbon source to produce variety carbonaceous products like carbon monoxide, formic acid / formate, ethylene or alcohols. These products can be used as feedstock for the synthesis of fuel and bulk chemicals.

The majority of literature is about catalyst development and optimization for a short period of time. The long-term stability of catalyst and electrode systems is rarely investigated. This long-term stability of gas diffusion electrode (GDEs) for the CO₂RR is affected by different deactivation mechanisms. Deactivation mechanisms like Catalyst degradation and mechanical degradation are causing a loss of selectivity and performance over time. Other deactivation mechanisms are pore blocking due to carbonate formation and a loss of hydrophobicity which also causes a flooding of the GDE.

Within the scope of this work a system was used, which is based on single layer GDEs optimized for the CO₂RR to formate at industrially relevant current densities was used. Deactivation mechanism of this system were analyzed systematically.

Previous work on this single layer GDEs shows a loss of selectivity over time. It was found that this is caused by degradation of the used tin-based-catalyst. Therefore a new catalyst based on bismuth was developed. With this long-term stable catalyst other deactivation mechanisms like the mechanical degradation or flooding of the electrodes were possible to investigate.

It has been demonstrated that the formation of bicarbonate and carbonate salts formed by a non-faradaic side reaction from CO₂ and hydroxide-ions effect a mechanical degradation of the electrodes pore structure. This effect can be decreased by a layer of anion exchange ionomers between the electrode and electrolyte.

The flooding of GDEs was investigated by three different methods. They are named cyclic voltammetric measurements, electrochemical impedance spectroscopy and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy. The advantages and problems about the use of these methods regarding the flooding process were analyzed explicitly. It turned out that the flooding of GDEs is mainly caused by capillary forces and electrowetting.

2 | Einleitung

Kontinuierlich steigende Emissionen an Treibhausgasen im vergangenen Jahrhundert haben im Jahr 2020 zu einem Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur um ca. 1,2 °C im Vergleich zu den Jahren 1850 - 1900 geführt^[1]. 2015 wurde im Pariser Klimaschutzabkommen eine Begrenzung des Anstiegs der globalen Durchschnittstemperatur auf einen Wert von unter 2 °C im Vergleich zu dieser vorindustriellen Zeit vereinbart. Alle Teilnehmenden der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen haben dieses Abkommen unterzeichnet^[2].

Die gesamte Europäische Union und sowie alle G7-Staaten haben sich das Ziel gesetzt, bis zum Jahr 2050 treibhausgasneutral zu werden^[3].

Das Treibhausgas Kohlenstoffdioxid hat den größten Einfluss auf die Erderwärmung^[4]. Um das Ziel der Treibhausgasneutralität zu erreichen, ist eine komplette Reduktion fossiler CO₂ Emissionen unabdingbar.

In Deutschland sind die Energiewirtschaft, die Industrie und der Verkehrssektor für den größten Anteil an fossilen CO₂ Emissionen verantwortlich^[3]. Eine Verringerung der fossilen Emissionen in diesen Sektoren kann durch die Nutzung von CO₂ als Rohstoff für die Herstellung von Kraftstoffen und Chemikalien erreicht werden. Durch kontinuierliche Zunahme der Menge an erneuerbarer elektrischer Energie^[3] ist eine elektrochemische Umwandlung von CO₂ zu diesen Grundstoffen ein vielversprechender Ansatz^[5, 6]. Die Verwendung von CO₂ als Rohstoff und erneuerbarer Elektrischer Energie als Prozessenergie ermöglicht eine klimafreundliche und im Idealfall klimaneutrale Herstellung von Kraftstoffen und Produkten in der chemischen Industrie. Darüber hinaus kann die Unabhängigkeit von fossilen Rohstoffen erhöht werden^[6], was neben den Aspekten zum Klimaschutz auch mit Blick auf geopolitische Konflikte vorteilhaft ist^[7].

Die elektrochemische Reduktion von CO₂ ermöglicht die Synthese einer Vielzahl an Produkten^[8]. Am einfachsten zugänglich sind die Produkte CO und in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen Ameisensäure bzw. das korrespondierende Salz Formiat. Zur Herstellung dieser Produkte aus CO₂ ist eine Übertragung von nur zwei Elektronen notwendig^[9]. Die Synthese dieser Produkte zeichnet sich durch

hohe Selektivität und ausreichende Energie-Effizienz aus und ist unter industriell relevanten Parametern technisch möglich sowie ökonomisch sinnvoll^[6].

Das Produkt CO eignet sich für eine Verwendung als Syngas (CO + H₂) zum Beispiel in der Fischer-Tropsch-Synthese zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, welche in Kraftstoffen oder anderen Prozessen Anwendung finden^[10]. Ameisensäure wird in der Papier- und Textilindustrie sowie als Enteisungsmittel für Flugzeuge und als Ausgangsmaterial für weitere Prozesse in der chemischen Industrie eingesetzt^[11, 12]. Darüber hinaus kann Ameisensäure nach Zersetzung zu Wasserstoff in Verbindung mit einer Brennstoffzelle oder direkt in Verbindung mit einer Ameisensäure-Brennstoffzelle auch als chemischer Energiespeicher verwendet werden^[13].

Die meisten veröffentlichten Arbeiten zur elektrochemischen Reduktion von CO₂ beschäftigen sich mit der Entwicklung und Charakterisierung von Katalysatoren^[14–16]. Wenige Arbeiten beschäftigen sich mit der Entwicklung und Charakterisierung des Elektrodensystems bei hohen Stromdichten und langen Laufzeiten. Ein Verständnis der Degradationsmechanismen und die Optimierung von Elektrodensystemen für industriell relevante Stromdichten und Laufzeiten ist unumgänglich für einen großtechnischen Einsatz der elektrochemischen CO₂-Reduktion ^[6, 17, 18].

In dieser Arbeit werden Degradationsmechanismen an einlagigen Gasdiffusionselektroden detailliert untersucht und Methoden entwickelt, um eine Degradation des Katalysator- und Elektrodensystems zu verhindern.

3 | Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden wichtige Grundlagen der elektrochemischen Kohlenstoffdioxid-Reduktion und der angewandten Methoden beschrieben.

3.1 Elektrochemische Grundlagen

In der Elektrochemie kann man hinsichtlich ihrer Thermodynamik zwei grundsätzliche Arten von Reaktionen unterscheiden. In galvanischen Elementen wird chemische Energie durch Redoxreaktionen in elektrische Energie umgewandelt. Bei definiertem Druck und Temperatur laufen diese Reaktionen freiwillig ab und elektrische Energie wird freigesetzt. Die Freie Reaktionsenthalpie ($\Delta_R G$) der Gesamtreaktion ist negativ. Bekannte galvanische Elemente sind Batterien oder Brennstoffzellen. Bei der Elektrolyse, der zweiten Art von elektrochemischen Reaktionen, wird elektrische Energie verbraucht und in chemische Energie umgewandelt. Die elektrische Energie muss der Reaktion von außen zugeführt werden, die Freie Reaktionsenthalpie ($\Delta_R G$) der Gesamtreaktion ist positiv.

Im Allgemeinen wird eine elektrochemische Gesamtreaktion in zwei Teilreaktionen an den Elektroden unterteilt. Diese laufen in den meisten Fällen, durch einen ionenleitenden Separator getrennt, in zwei Halbzellen ab. Die Elektroden sind durch einen äußeren Stromkreis miteinander verbunden. Über diesen werden die Elektronen von der Anode, der Elektrode, an der die Oxidationsreaktion stattfindet, zur Kathode, an der die Reduktionsreaktion erfolgt, geleitet (vgl. Abbildung 3.1). Es existieren drei Arten von Separatoren. Diaphragmen erlauben den unspezifischen Transport von Ionen, während Anionenaustausch-Membranen (AEM) und Kationenaustausch-Membranen (CEM) nur einen Transport der jeweiligen Ionen erlauben^[19].

Eines der einfachsten und bekanntesten Beispiele einer elektrochemischen Reaktion ist die Elektrolyse von Wasser in saurem Medium. Dieses kann elektrochemisch in die Elemente Sauerstoff und Wasserstoff gespalten werden. Bei der Rückreaktion von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser in einem galvanischen Element, der Brennstoffzelle, wird elektrische Energie freigesetzt. Für die Gesamtreaktion,

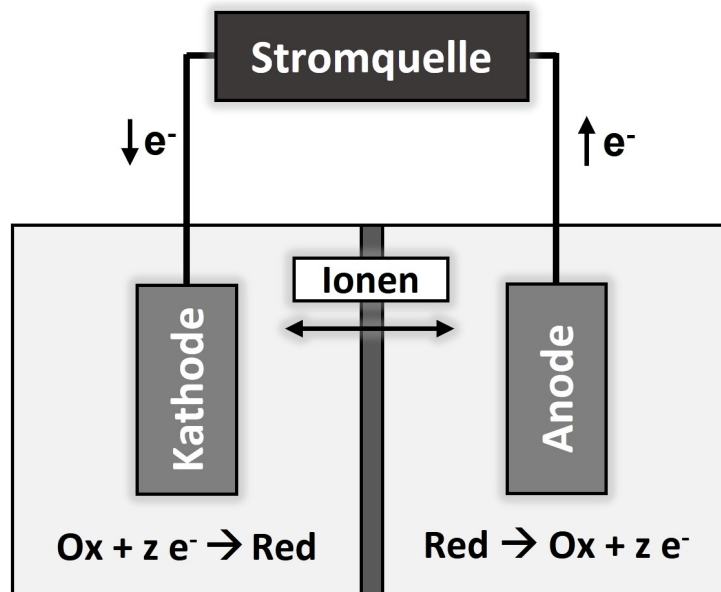
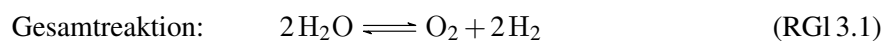
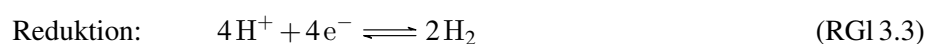
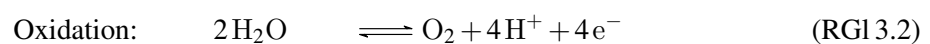


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer Elektrolysezelle

dargestellt in der Reaktionsgleichung (RGl) (RGl 3.1), ergibt sich eine Freie Standardreaktionsenthalpie ($\Delta_R G^\theta$) von $-237,13 \text{ kJ mol}^{-1}$, (bei Standardbedingungen: $p = 0,1 \text{ MPa}$ und $T = 298 \text{ K}$).



An den Elektroden finden folgende Teilreaktionen statt. An der Anode wird Wasser in Sauerstoff, Protonen und Elektronen gespalten (RGl 3.2). Die entstandenen Protonen migrieren durch den Separator zur Kathode während die Elektronen über einen äußeren Stromkreis zu dieser gelangen. An der Kathode wird Wasserstoff durch Reduktion der Protonen gebildet (RGl 3.3)^[19].



3.1.1 Elektrodenpotentiale

In einer elektrochemischen Zelle besitzt jede Elektrode ein Einzelpotential φ . Die Differenz zwischen den Einzelpotentialen der Elektroden I und II ergibt die Zellspannung U_Z :

$$U_Z = \varphi_I - \varphi_{II} \quad (3.1.1)$$

Ohne Stromfluss zwischen den Elektroden I und II befindet sich die Zelle im elektrochemischen Gleichgewicht und die Standardgleichgewichtsspannung U^θ ergibt sich zu:

$$U^\theta = \varphi_I^\theta - \varphi_{II}^\theta \quad (3.1.2)$$

Die elektrochemische Größe U^θ lässt sich aus der thermodynamischen Größe $\Delta_R G^\theta$ berechnen:

$$U^\theta = -\frac{\Delta_R G^\theta}{zF} \quad (3.1.3)$$

z beschreibt die Anzahl der übertragenen Elektroden und F die Faradaykonstante ($F = 96\,485,3 \text{ A s mol}^{-1}$)

Befinden sich Elektroden in einem Elektrolyten, wird eine Phasengrenze zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten gebildet. An dieser Phasengrenze wird die sogenannte elektrochemische Doppelschicht ausgebildet (Kapitel 3.1.2).

Sind keine Standardbedingungen vorhanden, gilt das Gleichgewichtspotential φ^0 . Dieses kann aus den Standardpotential über die Nernst-Gleichung berechnet werden.

$$\varphi^0 = \varphi^\theta + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{\prod a_{ox}^{v_{ox}}}{\prod a_{red}^{v_{red}}} \quad (3.1.4)$$

Dabei beschreibt R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und a die Aktivität der Reaktanden^[19, 20].

3.1.2 Elektrochemische Doppelschicht

Die elektrochemische Doppelschicht bildet die Kontaktzone zwischen der elektronenleitenden Elektrode und dem ionenleitenden Elektrolyt. Diese Schicht ist mit einer Dicke von einigen nm bis μm sehr dünn. In diesem Bereich finden die elektrochemischen Reaktionen statt. Kommt eine elektronenleitende Elektrode in Kontakt mit dem Elektrolyten, wird die Isotropie des Elektrolyten verändert. Dies resultiert in einer Orientierung der geladenen Spezies und Dipole des Lösemittels durch Interaktion mit der Elektrode. Der Elektrolyt wird in der Kontaktzone zur Elektrode aufgeladen. Die frei beweglichen Elektronen in der Elektrode gleichen die Ladung der Kontaktzone aus, indem sie sich, je nach Ladung von der Elektrodenoberfläche weg oder sich zu dieser hin bewegen. Die Phasengrenze ist durch diesen Ladungsausgleich insgesamt immer elektrisch ungeladen. Die zwei parallelen Schichten von Ladungen sind namensgebend für die elektrochemische Doppelschicht. Die Trennung der Ladungen führt zu einer Potentialdifferenz^[19, 21].

Im einfachsten Modell befindet sich unmittelbar an der Elektrode eine Schicht aus adsorbierten Molekülen des Lösemittels und Ionen des Leitsalzes die durch die Ladung der Elektrode ausgerichtet werden (innere Helmholtzschicht). Die zweite Schicht besteht aus solvatisierten Ionen und hat eine Dicke die der Debye-Länge entspricht. Diese Schicht wird äußere Helmholtzschicht genannt. Da sich die Ionen im Elektrolyt bewegen können, ist die Situation jedoch komplexer als zuvor beschrieben. Es bildet sich eine diffuse Doppelschicht aus und die überschüssige Ladungsdichte nimmt mit zunehmender Distanz zur Elektrode ab (Abbildung 3.2). Deshalb entspricht die überschüssige Ladungsdichte in der äußeren Helmholtzschicht nicht der in der Elektrode. Aus diesem Grund ist das Potential an der äußeren Helmholtzebene nicht Null, sondern fällt über die Schicht hinaus asymptotisch ab^[19, 21].

Es werden in der elektrochemischen Doppelschicht Ladungen gespeichert. Diese kann somit durch einen Plattenkondensator mit kleinem Plattenabstand und einer Kapazität C_{DL} in Abhängigkeit der Elektrodenfläche A und der elektrischen Ladung Q beschrieben werden^[19]:

$$\frac{Q}{A} = C_{DL} \cdot \Delta\varphi \quad (3.1.5)$$

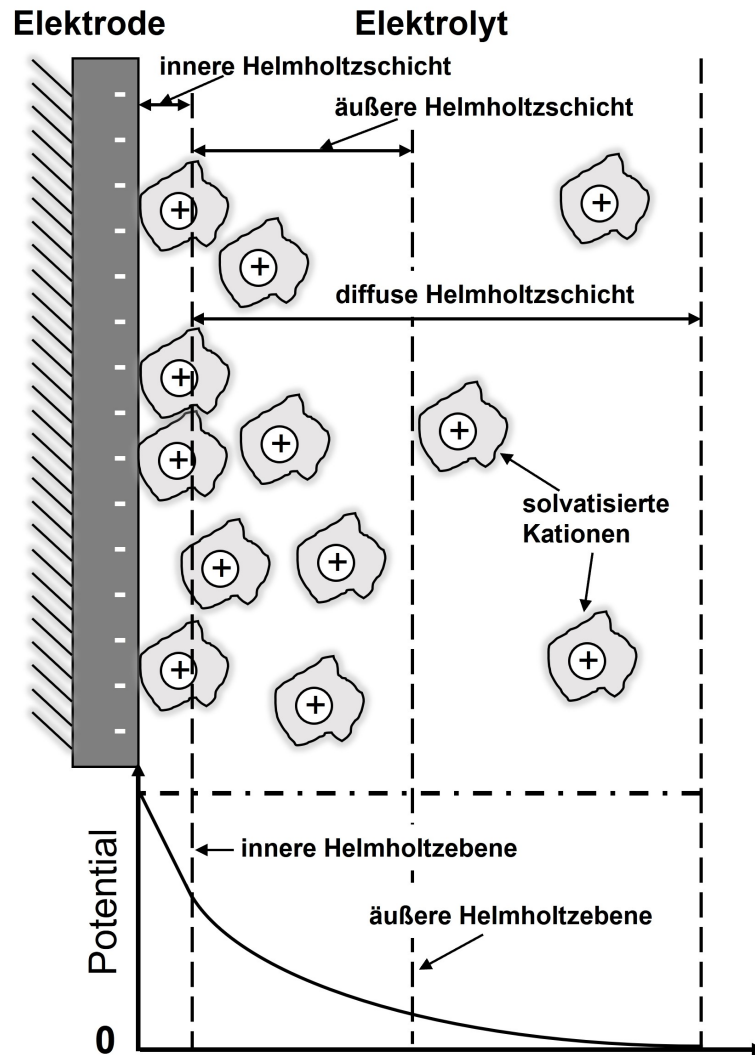


Abbildung 3.2: Struktur der elektrochemischen Doppelschicht nach^[19]

3.1.3 Beziehung zwischen elektrischer Ladung und Stoffumsatz

Die Beziehungen zwischen elektrischer Ladung und dem Stoffumsatz in der Elektrolyse, die von Faraday 1834 beschrieben wurden, gehören zu den Grundgesetzen der Elektrochemie^[22]. Ein Zusammenhang zwischen der während einer elektrochemischen Reaktion übertragenen Ladung Q und der Stoffmenge n ist durch das erste Faraday-Gesetz gegeben^[19]:

$$Q = I \cdot t = n \cdot z \cdot F \quad (3.1.6)$$

Demnach kann die Stoffmenge folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \quad (3.1.7)$$

Die durch Gl.3.1.7 bestimmte Stoffmenge n ist die maximal mögliche Stoffmenge, die durch die Elektrolyse gebildet werden kann. Eine elektrochemische Reaktion weist jedoch nur selten eine Selektivität von 100% auf. Die Selektivität einer elektrochemischen Reaktion zu einem Produkt n_P wird als Faraday-Effizienz (FE) bezeichnet und in Prozent angegeben:

$$FE = \frac{n_P}{n} \cdot 100 \% = \frac{n_P \cdot z \cdot F}{I \cdot t} \cdot 100 \% \quad (3.1.8)$$

3.1.4 Kinetik

In den Kapiteln zuvor wurde die Thermodynamik und Stöchiometrie eines elektrochemischen Systems genauer beschrieben. Durch Anlegen eines elektrischen Stroms wird das thermodynamische Gleichgewicht durch den Ladungstransfer jedoch gestört und verschiedene Reaktionen bevorzugt ermöglicht. Die Kinetik eines elektrochemischen Systems beschreibt den Zusammenhang zwischen Strom I und Potential φ einer elektrochemischen Reaktion.

Da in der Elektrochemie die Reaktionen an Oberflächen stattfinden, wird der Strom I auf die Fläche einer Elektrode (A) bezogen und in den meisten Fällen die Stromdichte j verwendet.

$$j = \frac{I}{A} \quad (3.1.9)$$

Um einen Ladungstransfer genauer untersuchen zu können, ist es von Vorteil, wenn jede Elektrode und die Vorgänge, welche an dieser stattfinden, einzeln betrachtet werden. Experimentell kann dies durch die Verwendung einer Dreielektrodenanordnung (Abbildung 3.3) realisiert werden. Unter Verwendung dieser Anordnung ist es möglich, das stromabhängige Potential der Arbeitselektrode (WE) (engl. working electrode) ohne Einfluss der Gegenelektrode (CE) (engl. counter electrode) zu messen. Hierfür ist eine dritte Elektrode, die Referenzelektrode (RE) notwendig, die ein bekanntes und vom Stromfluss unabhängig konstantes Gleichgewichtspotential besitzt. In der Dreielektrodenanordnung fließt der Strom von der WE zur CE, das Potential wird jedoch zwischen WE und RE gemessen^[19].

Nachfolgend wird ein elektrochemisches System betrachtet, das einer Reaktion erster Ordnung entspricht und bei dem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ladungstransfer ist. Strom und Span-

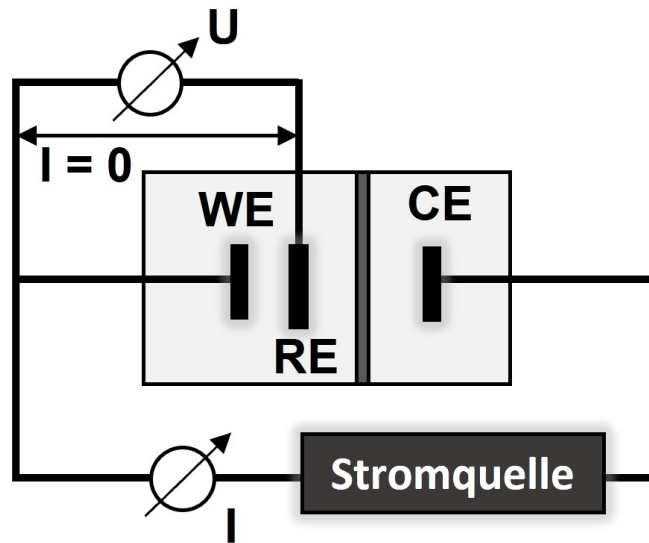


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung einer Dreielektrodenanordnung mit WE, CE und RE nach^[19]

nung werden somit nicht von Limitationen durch den Stofftransport (vgl. Kapitel 3.3.4 auf S. 40) beeinflusst^[19–21, 23, 24]. In diesem Fall gilt für eine elektrochemische Reaktion mit oxidierter Spezies *Ox* und reduzierter Spezies *Red* und den Geschwindigkeitskonstanten k_{red} und k_{ox} folgender Zusammenhang:



Für eine Reaktion erster Ordnung gilt folgender Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit r und der Konzentration c :

$$r = k \cdot c \quad (3.1.11)$$

Unter Betrachtung des Faraday-Gesetzes erhält man für die Oxidations- und Reduktionsreaktion nachfolgende Abhängigkeit zwischen der Stromdichte und Geschwindigkeitskonstante:

$$j_{ox} = z \cdot F \cdot k_{ox} \cdot c_{red} \quad (3.1.12)$$

$$j_{red} = z \cdot F \cdot k_{red} \cdot c_{ox} \quad (3.1.13)$$

3.1.4.1 Butler-Volmer-Gleichung

Elektrochemische Reaktionen sind kinetisch gehemmt. Damit diese Reaktionen ablaufen, muss zuerst eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden, um die Reaktanden in einen angeregten und instabilen Übergangszustand zu versetzen. Aus diesem angeregten Zustand werden anschließend die Produkte gebildet. Gemäß der Theorie des aktivierten Komplexes besteht ein Zusammenhang der Geschwindigkeitskonstante k und der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für den aktivierten Komplex^[19, 23]:

$$k = k_0 \cdot e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (3.1.14)$$

Da die Stromdichte vom Potential einer elektrochemischen Reaktion abhängig ist, besteht ebenfalls eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidations- und Reduktionsreaktion (vgl. Gl. 3.1.12 und 3.1.13) vom Potential. Die Oxidation kann wie folgt beschrieben werden^[19]:

$$k_{ox} = k_{ox,0} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \varphi\right) \quad (3.1.15)$$

α entspricht hier dem Symmetriefaktor, der die Symmetrie der Exponentialfunktion beschreibt und für einfache elektrochemische Reaktionen die Bedingung $0 < \alpha < 1$ erfüllt. Für die Reduktion kann α demnach als $(1 - \alpha)$ beschrieben werden. Folglich gilt für die Reduktionsreaktion:

$$k_{red} = k_{red,0} \cdot \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \varphi\right) \quad (3.1.16)$$

Die Stromdichten der Oxidation und Reduktion ergeben sich unter Zuhilfenahme von Gl. 3.1.12 und 3.1.13 folgendermaßen:

$$j_{ox} = z \cdot F \cdot k_{ox,0} \cdot c_{red} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \varphi\right) \quad (3.1.17)$$

$$j_{red} = z \cdot F \cdot k_{red,0} \cdot c_{ox} \cdot \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \varphi\right) \quad (3.1.18)$$

Alle Potentiale $\varphi(j)$ beziehen sich auf das Gleichgewichtspotential φ^0 . Durch Änderungen des Potentials in negative oder positive Richtung wird das Gleichgewicht gestört und Reduktions- bzw. Oxidationsre-

aktionen finden statt. Dies hat einen Ladungstransfer in der Phasengrenze zur Folge und ein faradayscher Strom j_{ox} bzw. j_{red} wird messbar. Mit diesem Stromfluss geht eine Abweichung des Potentials φ vom Gleichgewichtspotential φ^0 einher. Diese Abweichung wird Durchtrittsüberspannung η genannt:

$$\eta = \varphi - \varphi^0 \quad (3.1.19)$$

Die Durchtrittsüberspannung ermöglicht die Aufteilung der jeweiligen Stromdichten in zwei Anteile:

$$j_{ox} = z \cdot F \cdot k_{ox,0} \cdot c_{red} \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \varphi^0\right) + \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \eta\right) \right] \quad (3.1.20)$$

$$j_{red} = z \cdot F \cdot k_{red,0} \cdot c_{ox} \cdot \left[\exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \varphi^0\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \eta\right) \right] \quad (3.1.21)$$

Beim Gleichgewichtspotential φ^0 heben sich die beiden Ströme j_{red} und j_{ox} in einem dynamischen Gleichgewicht auf. Demnach haben beide Ströme den selben Betrag, welcher Austauschstromdichte j_0 genannt wird und wie folgt definiert ist:

$$j_{ox} = |j_{red}| = j_0 \quad (3.1.22)$$

Mit dieser Gleichung und der Annahme, dass bei φ^0 die Überspannung $\eta = 0$ ist, erhält man für die Ströme folgende von η abhängige Beziehungen:

$$j_{ox}(\eta) = j_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \eta\right) \quad (3.1.23)$$

$$j_{red}(\eta) = -j_0 \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \eta\right) \quad (3.1.24)$$

Durch Aufsummieren der beiden Gleichungen ergibt sich die Butler-Volmer-Gleichung ^[19–21, 23, 24]:

$$j(\eta) = j_{ox}(\eta) + j_{red}(\eta) = j_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \eta\right) \right] \quad (3.1.25)$$

In Abb.3.4 ist der Verlauf von $j(\eta)$ (Gl. 3.1.25) für eine einfache Elektronentransferreaktion ($z = 1$) bei verschiedenen Werten für den Symmetriefaktor α dargestellt. Bei $\alpha < 0,5$ zeigt sich ein steilerer Verlauf des kathodischen Anteil der Kurve (Reduktion) als beim anodischen Anteil (Oxidation). Somit ist bei gleichem Betrag der Überspannung der Strom der Reduktion größer als der der Oxidation, woraus man ableiten kann, dass die elektrochemische Reduktion schneller abläuft als die Oxidation. Bei sehr hohen negativen Überspannungen kann der anodische Anteil vernachlässigt werden, bei hohen positiven Überspannungen gilt das Gegenteil^[19, 23].

In diesem Fall gilt^[24]:

$$j = j_0 \cdot \exp\left(-\frac{\alpha \cdot F}{RT} \cdot \eta\right) \quad (3.1.26)$$

Zur besseren Auswertung der Stromdichte j und dem Symmetriefaktor α wird die Gleichung in die sogenannte Tafelform umgeschrieben:

$$\ln j = \ln j_0 - \frac{\alpha \cdot F}{RT} \cdot \eta \quad (3.1.27)$$

Durch Umrechnung in den dekadischen Logarithmus erhält man:

$$\eta = -\frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha F} \cdot \log j_0 + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha F} \cdot \log j \quad (3.1.28)$$

In Abbildung 3.5 ist gemäß Gl. 3.1.28 $\log j$ über η aufgetragen^[19, 23, 24]. Für sehr kleine Überspannungen kann die Butler-Volmer-Gleichung (Gl.3.1.25) durch eine lineare Form angenähert werden. Dies ergibt sich aus der Beziehung $e^x \approx 1 + x$, welche für kleine x gilt. Unter dieser Vereinfachung erhält man bei Annäherung an φ^0 :

$$j = j_0 \cdot \frac{F}{RT} \cdot \eta \quad (3.1.29)$$

Unter Zuhilfenahme des Ohmschen Gesetzes in der Form:

$$\eta = R \cdot j \quad (3.1.30)$$

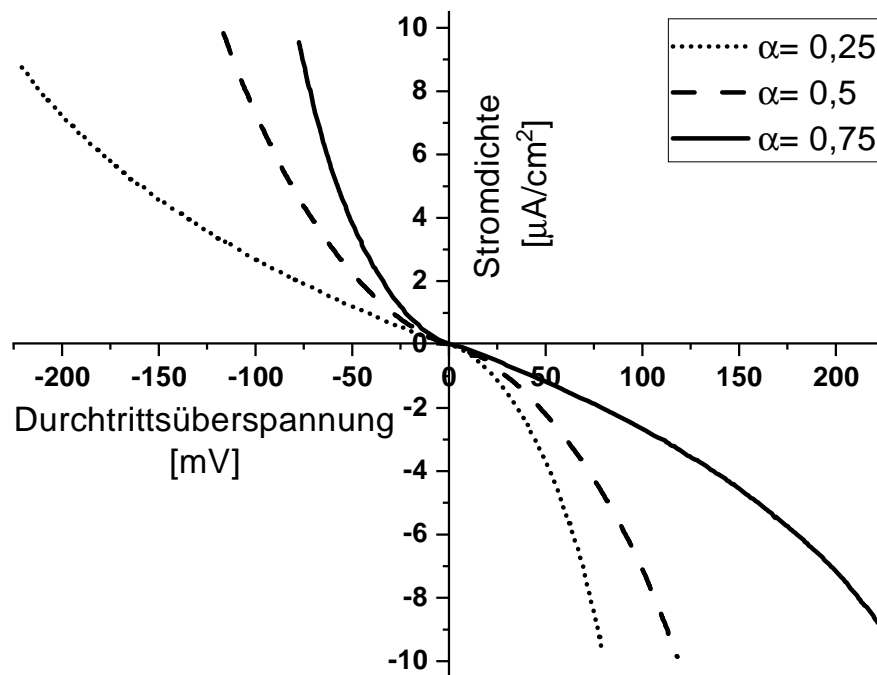


Abbildung 3.4: Einfluss des Symmetriefaktor auf die Durchtrittsüberspannung und Stromdichte mit $z = 1$, $T = 298 \text{ K}$, $j_0 = 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$ nach^[23]

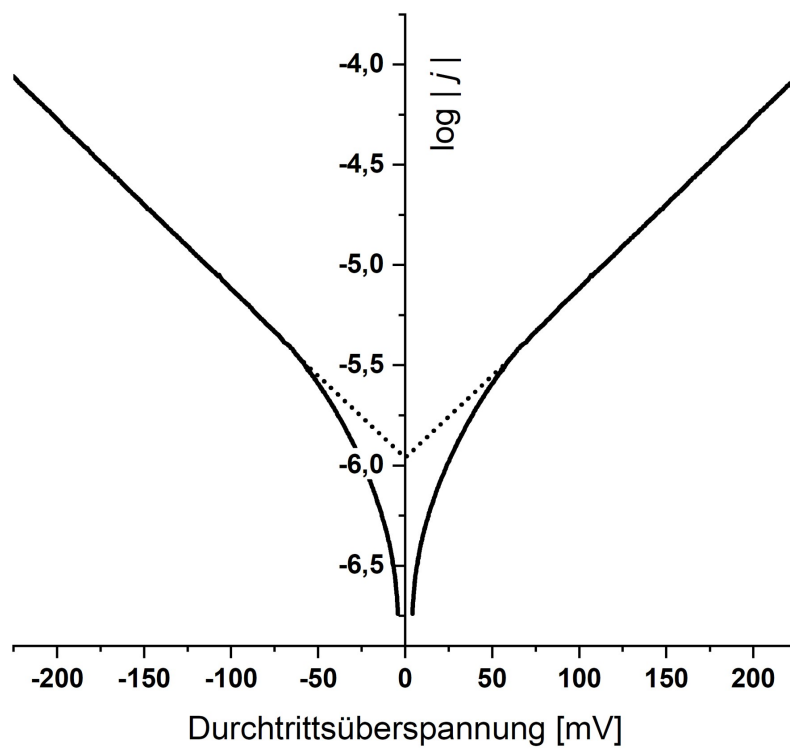


Abbildung 3.5: Halblogarithmische Auftragung von j über η mit $\alpha = 0,5$, $T = 298 \text{ K}$, $j_0 = 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$ nach^[23]

Kann der Durchtrittswiderstand R_{Ct} (engl. charge transfer resistance) berechnet werden^[19, 23]:

$$R_{Ct} = \frac{R \cdot T}{F \cdot j_0} \cdot \eta \quad (3.1.31)$$

Dieser beschreibt den Widerstand, welcher den Übergang eines Elektrons zwischen Elektrode und aktiver Spezies im Elektrolyten einschränkt.

3.1.5 Überspannungen

Der Begriff Überspannung bezeichnet im Allgemeinen die Differenz zwischen dem gemessenen Potential das bei Stromfluss auftritt und dem rechnerisch bestimmten Gleichgewichtspotential.

Im vorausgegangenen Kapitel wurde die Abhängigkeit zwischen Stromdichte und der Durchtrittsüberspannung beschrieben. Neben der Durchtrittsüberspannung, die im Folgenden als η_{Ac} (von engl. activation overpotential) bezeichnet wird, können noch weitere Überspannungen auftreten.

Einschränkungen in der Leitfähigkeit von Elektrolyt, Membran und weiteren Bauteilen der Elektrolysezelle haben zusätzliche Spannungsverluste zur Folge. Diese Widerstände haben eine Ohmsche Überspannung η_{Ω} zur Folge.

Ein weiterer Spannungsverlust entsteht durch Einschränkungen im Stofftransport zwischen Elektrode und Elektrolyt. Der Widerstand wird Konzentrationsüberspannung η_{Conc} (von engl. concentration) genannt und resultiert aus der Konzentrationsdifferenz zwischen der Reaktionszone an der Elektrode und dem Elektrolyt. Grund hierfür ist eine Limitierung in der Diffusion von Edukten zu und Produkten von der Elektrode weg.

Die Gesamtüberspannung an einer Elektrode kann also folgendermaßen beschrieben werden^[19-21, 23, 24]:

$$\eta = \eta_{Ac} + \eta_{Conc} + \eta_{\Omega} \quad (3.1.32)$$

Die Differenz zwischen gemessenen Potential φ und Gleichgewichtspotential φ^0 ist demnach in Abhängigkeit der Stromstärke j :

$$\varphi(j) = \varphi^0 + \eta(j) \quad (3.1.33)$$

Abbildung 3.6 zeigt den Verlauf des Elektrodenpotentials unter Einfluss der Überspannungen in Abhängigkeit der Stromdichte.

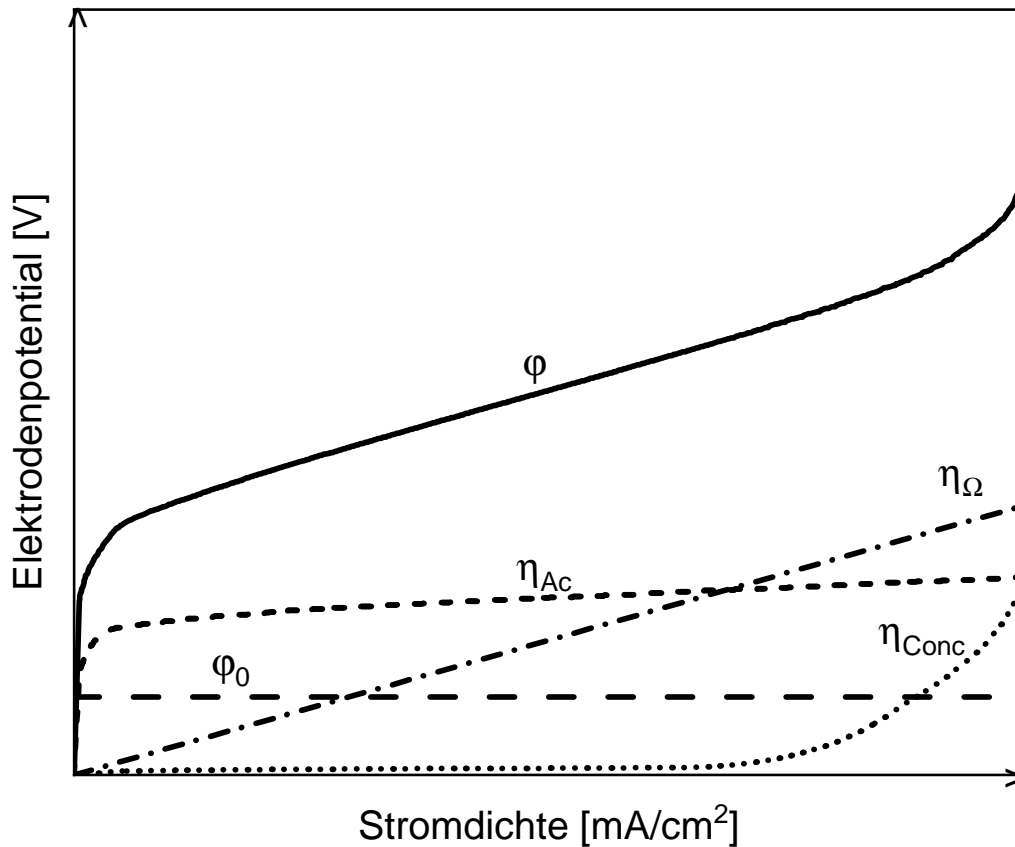


Abbildung 3.6: Verlauf des Elektrodenpotentials über der Stromdichte unter Einfluss von Überspannungen nach [25]

Limitierungen durch den Stofftransport treten hauptsächlich bei einer hohen Reaktionsrate und somit hohen Stromdichten auf und resultieren in Konzentrationsunterschieden. Somit steigt die Konzentrationsüberspannung bei hohen Stromdichten exponentiell an. Die Ohmsche Überspannung verläuft gemäß dem Ohmschen Gesetz linear. Der Verlauf der Durchtrittsüberspannung kann durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden.

Je größer der Unterschied zwischen real gemessenem Potential und Gleichgewichtspotential ist, desto weniger aktiv ist das Elektrodensystem. Das gemessene Potential ist ein Maß für die Aktivität einer Elektrode.

3.1.5.1 Bestimmung des Ohmschen Widerstand

Wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben ist eine Dreielektrodenanordnung notwendig, um das Potential einer Elektrode zu bestimmen. Dieses wird jedoch durch den Ohmschen Widerstand vom Elektrolyten (vgl.

Kapitel 3.1.5) beeinflusst. Der Widerstand, auch IR-drop genannt, kann durch Messung der Leitfähigkeit des Elektrolyten bestimmt werden. Jedoch ist dieser Widerstand vom verwendeten Elektrolyt und Charakteristiken der Zelle wie dem Abstand der Elektroden abhängig. Um unterschiedliche Systeme in verschiedenen Zellen zu untersuchen, ist es notwendig, den IR-drop während der Messung zu bestimmen und zu kompensieren. Eine Möglichkeit ist es, den Ohmschen Widerstand durch Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) zu bestimmen^[19]. Diese Methode ist jedoch sehr komplex. Eine weitere Möglichkeit den Ohmschen Widerstand zu ermitteln, ist die sogenannte Current Interrupt (CI) Methode. Bei Anwendung dieser Methode wird der Strom während der Elektrolyse für kurze Zeit unterbrochen. Die Ohmsche Überspannung reagiert sofort auf die Stromunterbrechung, indem die Spannung sprunghaft um diesen Beitrag abnimmt. Andere Überspannungen wie die Durchtrittsüberspannung η_{Ac} sind jedoch noch durch die elektrochemische Doppelschicht (vgl. Kapitel 3.1.1, S. 7) beeinflusst und werden langsam abgebaut. Der Potentialabfall, der sofort nach Stromunterbrechung eintritt, entspricht dem Ohmschen Widerstand des Systems^[26].

3.1.6 Membranen

In einer Elektrolysezelle sind Kathode und Anode in den meisten Fällen durch Separatoren getrennt (vgl. Kapitel 3.1, S. 5). Zum Einsatz kommen hauptsächlich Ionomer- bzw. Ionenaustauschmembranen, die aus einem Polymergerüst mit geladenen funktionellen Gruppen bestehen. Hierbei kann zwischen Anionenaustausch-Membranen (AEM) und Kationenaustausch-Membranen (CEM) unterschieden werden. AEM enthalten positiv geladene funktionelle Gruppen und sind somit nur für Anionen durchlässig. CEM sind aufgrund der negativ geladenen funktionellen Gruppen nur für Kationen permeabel. Typische funktionelle Gruppen dieser Membranen sind:

Anionenaustausch-Membranen (AEM) : $-\text{NH}_3^+$; $-\text{RNH}_2^+$; $-\text{R}_3\text{N}^+$

Kationenaustausch-Membranen (CEM) : $-\text{SO}_3^-$; $-\text{COO}^-$; $-\text{PO}_3^-$

Durch die hohe Konzentration an geladenen funktionellen Gruppen im Polymergerüst einer Membran entsteht ein osmotischer Druck, sobald diese mit einer wässrigen Lösung oder einem Elektrolyt in Verbindung kommt, da ein Konzentrationsunterschied an Ladungsträgern vorliegt. Dies hat zur Folge, dass Wassermoleküle in die Membran eindringen. Die Membran „quillt“ auf. Der Transport von Ionen durch eine Membran erfolgt somit in flüssiger Phase^[19, 27].

Ionomere enthalten in vielen Fällen die selben funktionellen Gruppen und Wiederholungseinheiten wie Membranen und sind damit ebenfalls Polymere mit immobilisierten Ladungen. Im Unterschied zu Mem-

branen enthalten Ionomere geringere Vernetzungsgrade und einen nicht so hohen Polymerisationsgrad wie Membranen. Daher sind Ionomere oftmals besser in Lösemitteln wie Alkoholen löslich [28, 29]. Die gute Löslichkeit ist mit Blick auf die Anwendung von Ionomeren von Vorteil, da Ionomere somit als Binder bei der Herstellung von Elektroden verwendet werden und in die Elektrodenstruktur mit eingebracht werden können. Eine weitere Anwendung besteht bei speziellen Designs von Elektrolysezellen, bei denen sich die Elektrode direkt auf der Membran befindet (membrane electrode assembly, MEA). Hier werden Ionomere mit gleichen Wiederholungseinheiten wie die eingesetzten Membranen als Verbindung zwischen Membran und Elektrode verwendet, um einen optimalen Ionentransport zu gewährleisten^[30–32].

3.2 Elektrochemische Kohlenstoffdioxid-Reduktionsreaktion

Elektrochemische Kohlenstoffdioxid-Reduktionsreaktionen wurden in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht. Verschiedene Katalysatoren ermöglichen die Synthese einer Vielzahl an Chemikalien wie Ameisensäure, Kohlenstoffmonoxid und diverse niedermolekulare Kohlenwasserstoffe und Alkohole^[33]. Im Allgemeinen gibt es drei grundlegende Herausforderungen, die bei der elektrochemischen Kohlenstoffdioxid-Reduktionsreaktion (CO₂RR) auftreten und eine industrielle Umsetzung erschweren.

1. Schlechte Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid

Kohlenstoffdioxid weist bei Standardbedingungen eine maximale Löslichkeit von ca. 30 mmol L⁻¹ in Wasser auf. Dies resultiert in einem limitierten Massentransport von Kohlenstoffdioxid zum Elektrokatalysator und beschränkt die Stromdichte auf einen Bereich von maximal 20 mA cm⁻²^[34, 35]. Durch Verwendung von Gasdiffusionselektroden (GDEs) kann das Problem gelöst werden. Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurden an solchen GDEs vorgenommen. Eine genauere Beschreibung findet sich in Kapitel 3.3, S. 29.

2. Hohe Stabilität von Kohlenstoffdioxid

Kohlenstoffdioxid ist ein stabiles Molekül. Die Bindungsenergie der C=O-Bindung in CO₂ beträgt ca. 800 kJ mol⁻¹ (\cong 8 eV bzw. 8 V)^[36], die molare Standard-Bildungsenthalpie von CO₂ beträgt -394 kJ mol⁻¹ (\cong 3,9 eV bzw. 3,9 V)^[37]. Dies resultiert in einer hohen Durchtrittsüberspannung, um CO₂ zu aktivieren. Das CO₂⁻ Radikalanion wird bei -1,8 V gebildet. Ein protonengekopplerter Elektronentransfer ist hierbei jedoch weniger negativ.

3. Schlechte Selektivität und Nebenreaktionen

Die zuvor genannte hohe Überspannung führt zur Bildung von reaktiven Übergangszuständen.

Abhängig von ihren Unterschieden im Potential können diese zu einer Vielzahl von Produkten reagieren^[9]. Die für die CO₂RR grundsätzlich benötigten hohen Potentiale machen die Wasserstoff-Bildungsreaktion (HER) als Nebenreaktion möglich^[38]. Darüber hinaus entstehen bei der CO₂RR Hydroxidionen als Koppelprodukt. Diese können in einer nicht-faradayschen Nebenreaktion mit Kohlenstoffdioxid zu Hydrogencarbonat bzw. Carbonat reagieren^[39]. Für eine gute Selektivität und Unterdrückung von Nebenreaktionen ist die Verwendung und Wahl eines geeigneten Katalysators und Elektrolysesystems essentiell.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Grundlagen der CO₂RR wie Reaktionsmechanismen und Gleichgewichtspotentiale erläutert und ausgeführt, welchen Einfluss Katalysatoren und Reaktionsbedingungen auf die zuvor genannten Herausforderungen haben.

3.2.1 Grundlagen der elektrochemischen Kohlenstoffdioxid-Reduktion

Da Kohlenstoffdioxid ein sehr stabiles Molekül ist, wird viel Energie benötigt, um dieses zu aktivieren. Um die hohe Aktivierungsenergie des Kohlenstoffdioxids zu erniedrigen und dieses träge Molekül zu reduzieren, ist die Verwendung eines Katalysators notwendig.

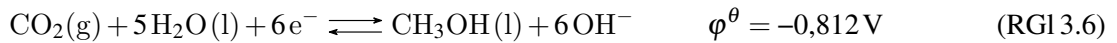
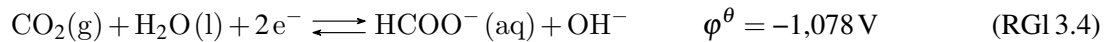
Abhängig vom Elektrolyt, am weitesten verbreitet sind Elektrolyte auf Basis von Wasser, und dem verwendeten Elektrokatalysator, ermöglicht die CO₂RR die Synthese einer Vielzahl von Produkten aus Kohlenstoffdioxid. Am einfachsten zugänglich sind die Produkte Ameisensäure/Formiat und Kohlenstoffmonoxid. Im Rahmen dieser Arbeit stand Formiat als Hauptprodukt im Fokus. Die Synthese von weiteren Produkten wie Methan und höheren Alkanen/Alkenen^[40] sowie von Alkoholen^[41–43] ist ebenfalls bekannt.

Neben Kohlenstoffdioxid werden Protonen für die Synthese der zuvor genannten Produkte benötigt. Werden Protonen anstatt Kohlenstoffdioxid reduziert, entsteht in einer Konkurrenzreaktion, der HER, elementarer Wasserstoff.^[15]

Durch die Verwendung eines geeigneten Katalysators mit hohem Überpotential für die unerwünschten Konkurrenzreaktionen und niedrigem Überpotential für die Reaktion zum gewünschten Produkt kann die Selektivität der CO₂RR gesteuert und die HER weitestgehend unterdrückt werden^[15, 44].

Mit den Reaktionsgleichungen (RGI 3.4) - (RGI 3.8) sind ausgewählte Reaktionen der CO₂RR und die entsprechenden Gleichgewichtspotentiale bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode (SHE) bei 25 °C

und 101,3 kPa angegeben^[34]:



Ein Ausschnitt der in der alkalischen CO₂RR möglichen Reaktionen sind am Beispiel von Formiat als Hauptprodukt mit einer Faraday-Effizienz (FE) von 100 % in Abbildung 3.7 dargestellt. An der Kathode findet die Reduktion von CO₂ zu Formiat statt (RGI 3.4). An der Anode die Oxidation von Hydroxidionen zu Wasser und Sauerstoff. Demnach lautet die Gesamtreaktion abhängig vom pH-Wert:

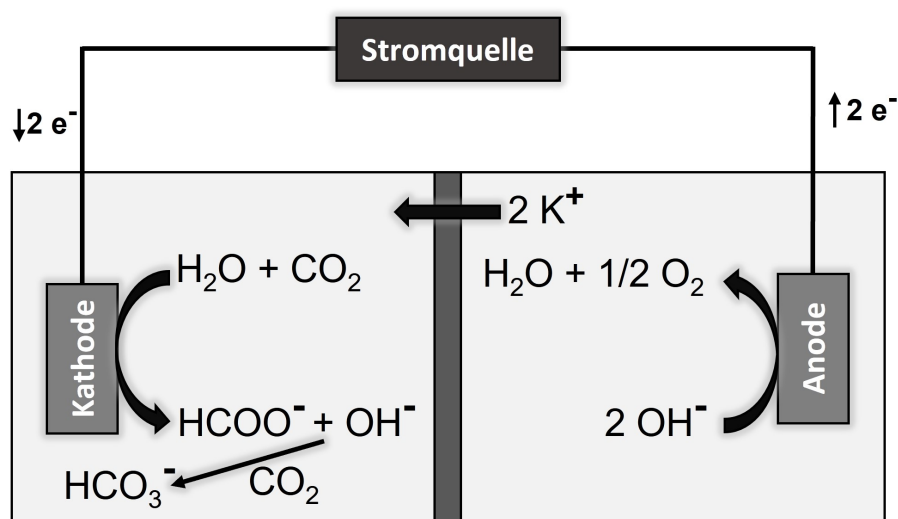
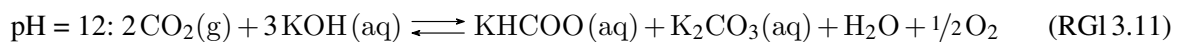
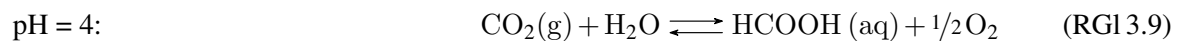


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung eines CO₂RR-Systems mit dem Produkt Formiat in einer geteilten Zelle mit Kationenaustausch-Membran (CEM)

Die Bildung von Hydroxidionen als Nebenprodukt der Reduktionsreaktion führt zu einer nicht faradayschen Nebenreaktion^[45]. In dieser reagieren CO_2 und Hydroxidionen zu Hydrogencarbonat in stöchiometrischer Menge zum gebildeten Hauptprodukt Formiat. Hydrogencarbonat kann abhängig vom pH-Wert weiter zu Carbonat reagieren. Abbildung 3.8 zeigt das Gleichgewicht zwischen CO_2 , Hydrogencarbonat und Carbonat abhängig vom pH-Wert.

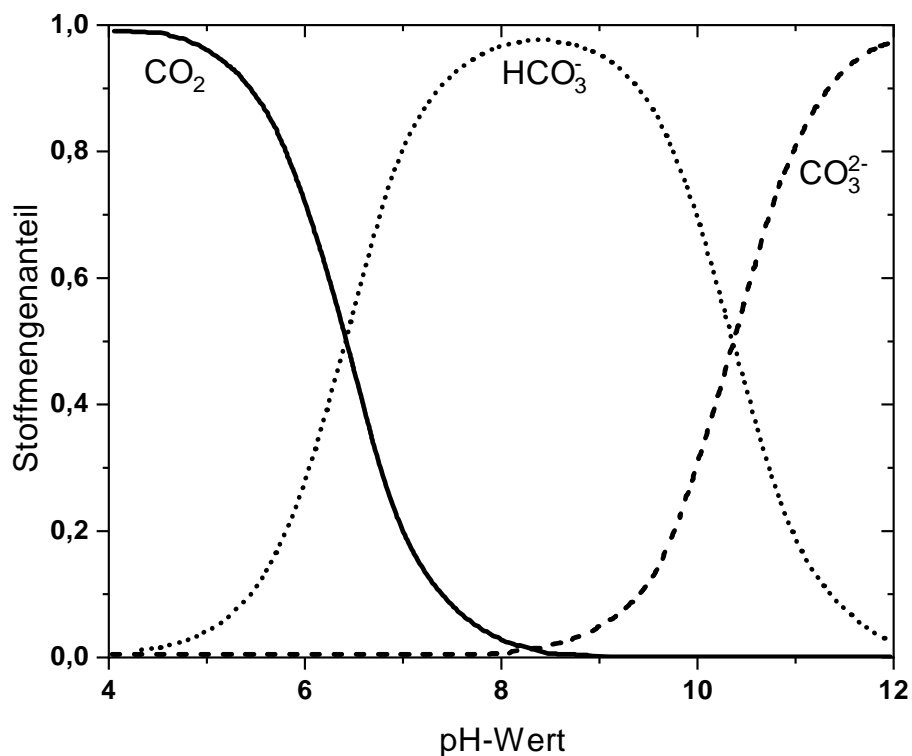


Abbildung 3.8: Gleichgewicht zwischen CO_2 , Hydrogencarbonat und Carbonat abhängig vom pH-Wert nach^[34]

3.2.2 Metall(-oxid)-Elektrokatalysatoren

Neben Metall- und Metalloxid-Elektrokatalysatoren sind vor allem homogene Katalysatorsysteme^[46] und metallfreie Katalysatorsysteme^[47–49] bekannt. Da in dieser Arbeit ausschließlich Katalysatorsystemen auf Basis von Metallen bzw. Metalloxiden verwendet wurden, werden nur diese ausführlich be-

schrieben.

Elektrokatalysatoren für die CO₂RR können im Allgemeinen bei der Bildung von Hauptprodukten in vier Gruppen unterschieden werden. In *Gruppe I* befinden sich Übergangsmetalle wie Eisen, Nickel, Palladium und Platin. Diese Metalle katalysieren hauptsächlich die HER. *Gruppe II* enthält Metalle wie Silber, Gold und Zink, welche hauptsächlich für die Bildung von Kohlenstoffmonoxid aktiv sind. Kupfer ist das einzige Metall welches die Bildung einer Vielzahl an Produkten wie Kohlenwasserstoffe und Alkohole katalysieren kann und bildet die *Gruppe III*. Ameisensäure oder auch Formiat wird hauptsächlich von *Gruppe IV* katalysiert. In dieser Gruppe befinden sich die Metalle des p-Blocks wie Zinn, Bismut, Indium und Blei^[15]. Eine Übersicht ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

Diese Arbeit beschäftigt sich schwerpunktmäßig mit der CO₂RR zu Formiat mit auf Zinn und Bismut basierenden Elektrokatalysatoren. Somit werden überwiegend diese Katalysatoren beschrieben.

Während die Art des Metalls vor allem entscheidend für die Selektivität der Elektrokatalysatoren ist, ist die Aktivität, aufgrund der hohen Oberflächensensitivität der CO₂RR, hauptsächlich von der Morphologie und den Partikelgrößen der Katalysatoren abhängig^[50]. Eine Änderung der Morphologie von Elektrokatalysatoren hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Aktivität. Weit verbreitet sind Blatt(Sheet)-Strukturen^[42, 51, 52], poröse Strukturen^[53–55] und dendritische Strukturen^[56–58]. Durch Verwendung von Nanokatalysatoren wie Nanopartikel^[59] der zuvor genannten Morphologien, aber auch anderer Nanostrukturen^[60], lässt sich die Aktivität im Allgemeinen verbessern^[50].

Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	
	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi





	H ₂		CO		Ameisensäure / Formiat		Alkohole / Kohlenwasserstoffe
---	----------------	---	----	---	---------------------------	---	----------------------------------

Abbildung 3.9: Übersicht von Metallkatalysatoren für die CO₂RR nach^[15]

3.2.2.1 Elektrokatalysatoren auf Basis von Zinn

In den vergangenen Jahren wurde die CO₂RR an Katalysatoren auf Basis von Zinn ausführlich untersucht. Abhängig von Morphologie, Co-Katalysatoren, aber auch der Art der Elektrode und Oxidations-

stufe des Metalls, können unterschiedliche Selektivitäten und Aktivitäten erreicht werden^[44]. Zinn ist ein attraktiver Elektrokatalysator, da es sich durch hohe Aktivität und Selektivität zu Formiat und hohe Überspannungen zur HER aber auch durch geringe Kosten und geringer Toxizität für eine breite Anwendung im großen Stil auszeichnet^[6, 11, 56].

Zinn ist abhängig von der Oxidationsstufe aktiv für die CO₂RR. Metallisches Zinn zeigt keine Aktivität für die elektrochemische CO₂RR, aber begünstigt darüber hinaus gehend die HER. Zinnoxide dagegen katalysieren die CO₂RR^[61-63].

Unter den für die CO₂RR typischen Reaktionsbedingungen liegt Zinn rein thermodynamisch gesehen jedoch als Metall vor. Abbildung 3.10 zeigt ein sogenanntes Pourbaixdiagramm. In diesem sind die Zinn-Spezies abhängig vom Potential und pH-Wert dargestellt. Demnach sollte die CO₂RR an Zinn nicht möglich sein. Pourbaixdiagramme beruhen jedoch auf rein thermodynamischen Betrachtungen und beinhalten keine Informationen über die Kinetik. Darüber hinaus bezieht sich ein Pourbaixdiagramm auf die Volumenphasen und nicht auf die Oberflächenphasen^[64].

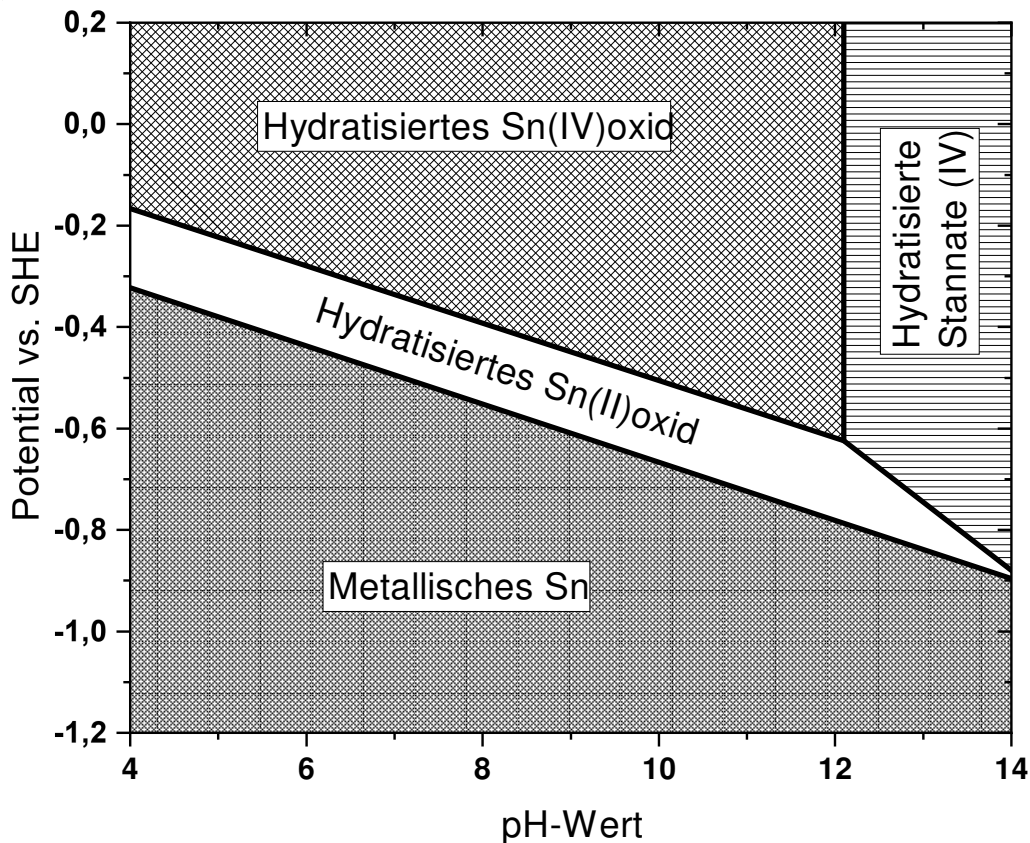


Abbildung 3.10: Pourbaixdiagramm von Zinn nach^[65]

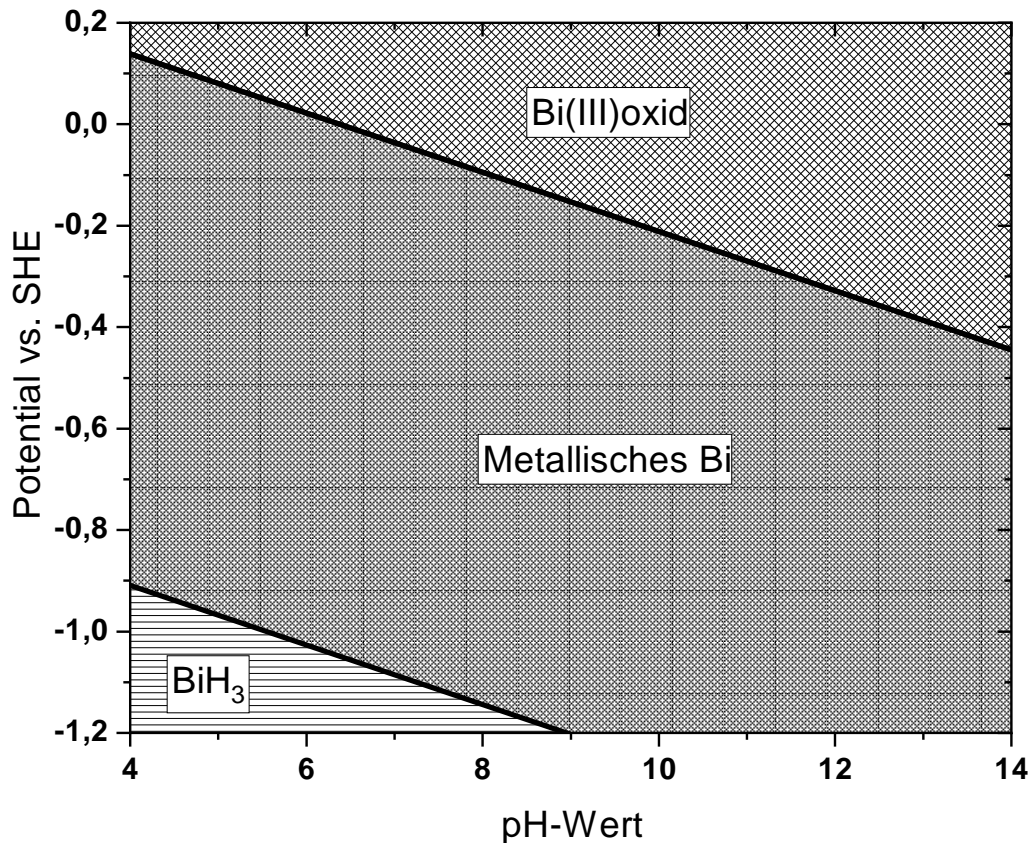
Obwohl Zinnoxide thermodynamisch gesehen unter Reaktionsbedingungen instabil sind, wurden mit in situ Methoden wie der ATR-IR-Spektroskopie Oxide nachgewiesen, welche unter den Reaktionsbe-

dingungen metastabile Verbindungen sind^[61]. Bei ausreichend negativen Potentialen ist eine Reduktion dieser metastabilen Oxide zu metallischem Zinn möglich. Hierfür sind jedoch negativere Potentiale notwendig als aus dem Pourbaixdiagramm ersichtlich ist^[66]. Unter den in dieser Arbeit vorliegenden Reaktionsbedingungen liegt das thermodynamische Gleichgewicht auf der Seite von elementarem Zinn. Das zu Beginn der Elektrolyse als Oxid vorliegende Zinn kann auf Grund der in der Elektrode vorhandenen alkalischen Bedingungen und dem negativen Potential zu elementarem Zinn reduziert werden. Dieses ist nicht mehr für die CO₂RR zu Formiat aktiv.

3.2.2.2 Elektrokatalysatoren auf Basis von Bismut

Im Vergleich zu Elektrokatalysatoren auf Basis von Zinn wurden Katalysatoren auf Basis von Bismut nicht so ausführlich untersucht. In den letzten Jahren hat sich dies jedoch geändert. Bismut rückt immer mehr in den Fokus der Forschung und Bismut-basierte Katalysatoren zeigen vergleichbare Aktivität und Selektivität in der CO₂RR wie Katalysatoren auf Basis von Zinn und weisen ebenfalls eine hohe Überspannung zur HER auf^[51, 52, 60, 67, 68]. Darüber hinaus zeigt Bismut als Elektrokatalysator eine sehr geringe FE zu CO^[51, 52]. Bismut zeichnet sich ebenso wie Zinn durch geringe und stabile Kosten sowie geringe Toxizität aus^[69].

Bismut liegt unter thermodynamischer Betrachtung ebenso wie Zinn als Metall unter den für die CO₂RR benötigten Bedingungen vor (vgl. Abbildung 3.11). Jedoch werden unter Reaktionsbedingungen ebenfalls metastabile Bismutoxid-Verbindungen gebildet^[70]. Im Unterschied zu Katalysatoren auf Basis von Zinn ist Bismut auch in reduzierter bzw. elementarer Form als Elektrokatalysator für die CO₂RR zu Formiat aktiv und es gibt keine signifikanten Unterschiede im katalytischen Verhalten zwischen Bismutoxid und metallischem Bismut^[70, 71]. Andere Gruppen widersprechen dieser Hypothese jedoch und zeigen, dass die Oxidationsstufe von Bismut einen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus und das katalytische Verhalten in der CO₂RR hat^[67].


 Abbildung 3.11: Pourbaixdiagramm von Bismut nach^[65]

3.2.3 Reaktionsmechanismus der elektrochemischen Kohlenstoffdioxid-Reduktionsreaktion

Wie schon in Kapitel 3.2.2, S. 22 angesprochen, hängt es hauptsächlich vom verwendeten Katalysator ab, welche Produkte bzw. Produktgruppen gebildet werden können. Ein vereinfachter Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 3.12 dargestellt. In einem ersten Schritt wird Kohlenstoffdioxid an der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Bei den Metallen aus *Gruppe II* und *Gruppe III* erfolgt die Adsorption über das Kohlenstoff-Atom, bei den Metallen aus *Gruppe IV* über die Sauerstoff-Atome. Anschließend erfolgt ein Elektronentransfer auf das Kohlenstoffdioxid-Molekül. Unabhängig vom Katalysator ist dieser erste Elektronentransfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (en: rate-determining step, RDS). Als nächster Schritt folgt eine Protonierung. Adsorption, Elektronen- und Protonenübertragung können auch gleichzeitig ablaufen, wobei die Aktivierungsenergie (Durchtrittsüberspannung) erniedrigt wird. Ist wie bei den Metallen aus *Gruppe II* und *Gruppe III* das Kohlenstoffatom an der Katalysatoroberfläche adsorbiert, wird ein Sauerstoffatom protoniert und es entsteht *COOH. Ist wie bei den Metallen aus *Gruppe IV* das Sauerstoffatom adsorbiert wird das Kohlenstoffatom protoniert. Es entsteht *OCHO, wobei * das

aktive Zentrum des Katalysators symbolisiert.

Durch eine weitere Protonierung und Elektronenübertrag wird aus *COOH ein *CO -Intermediat gebildet. Die Metalle aus *Gruppe II* haben eine schwache Bindung zu diesem *CO -Intermediat. Das *CO -Intermediat wird desorbiert und es wird CO als Hauptprodukt gebildet.

Zwischen Katalysatoren auf Basis von Kupfer (*Gruppe III*) existieren mittelstarke Bindungen zu CO^* -Intermediaten. Abhängig von der Beschaffenheit des Kupfer-Elektrokatalysators können als Folge dessen weitere Elektronentransferreaktionen stattfinden und auch C-C-Kupplungen ablaufen. Durch Einstellung der Beschaffenheit von Kupfer-Katalysatoren wird eine breite Gruppe an Kohlenwasserstoffen der Synthese über die CO_2RR zugänglich gemacht.

Aus dem *OCHO -Intermediat, welches an den Metallen aus *Gruppe IV* gebildet wird, entsteht durch eine weitere Protonierung und einen weiteren Elektronenübertragungsschritt Formiat, welches abhängig vom pH-Wert des Elektrolyten zu Ameisensäure protoniert werden kann.

Ist die Bindung zwischen den Intermediaten und dem Elektrokatalysator sehr stark oder sehr gering, können die Intermediate nicht mehr von der Katalysatoroberfläche desorbieren. In diesem Fall ist die HER die Hauptreaktion wie es bei den Metallen aus *Gruppe I* der Fall ist^[72–74].

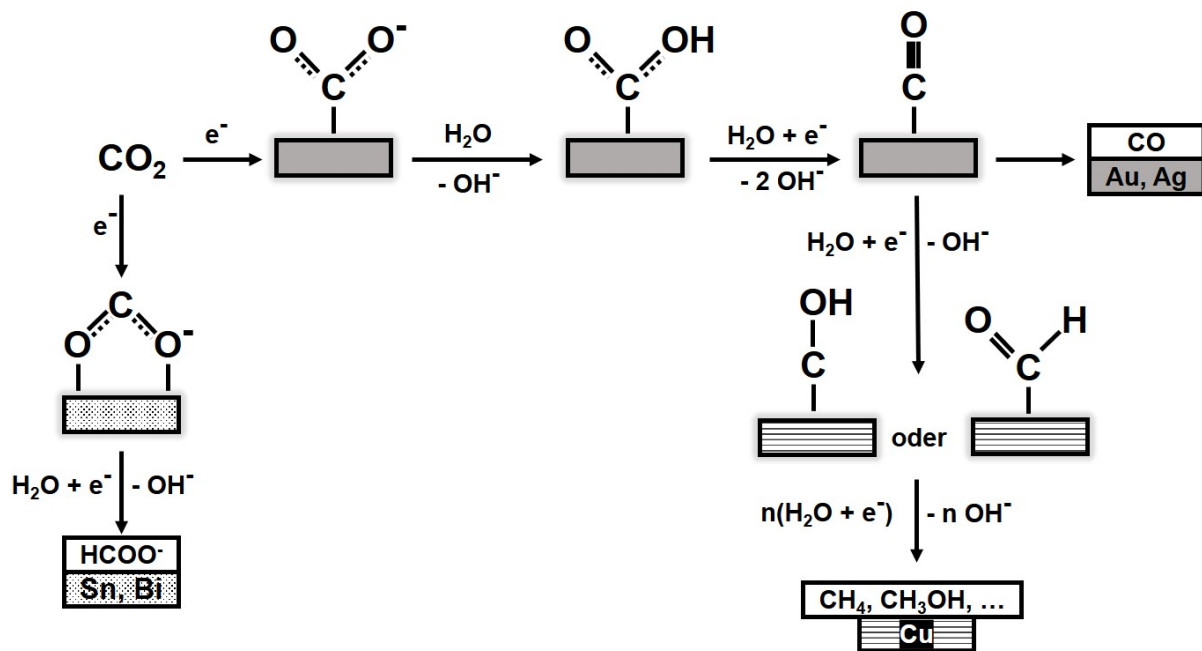


Abbildung 3.12: Reaktionsmechanismus der CO_2RR nach^[15]

3.2.4 Einfluss von Reaktionsbedingungen

Der Einfluss von Reaktionsbedingungen wie die Wahl des Elektrolyts^[75] oder der Temperatur^[12, 76, 77] wurde in der Vergangenheit breit untersucht. Die Untersuchungen wurden jedoch an Elektrolytsystemen

mit verschiedensten Katalysatoren, Elektroden und Aufbau durchgeführt. Eine Aussage über die optimalen Bedingungen für das in dieser Arbeit verwendete System lässt sich auf Basis dieser Studien nur sehr bedingt treffen. In vorangegangenen Arbeiten von Löwe et al. am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart (ITC) wurde der Einfluss von Elektrolyt und Temperatur auf ein System, welches dem in dieser Arbeit verwendeten System sehr ähnelt, bereits genauer untersucht^[78, 79].

3.2.4.1 Einfluss des Elektrolyts

In einer Elektrolysezelle wird ein ionenleitendes Medium zwischen den Elektroden benötigt. Dieses kann in Form einer festen Phase als Festelektrolyt vorliegen. Dies ist zum Beispiel in einer Polymer-elektrolytelektrolysezelle der Fall, in welcher Anode und Kathode sich direkt auf einer Anionen- (AEM) oder Kationenaustausch-Membran (CEM) befinden und mit der Membran eine Einheit bilden (MEA: Membrane Electrode Assembly)^[80]. Die Anordnung kann auch in der CO₂RR angewendet werden, jedoch ist hier noch Entwicklungsarbeit notwendig, um vergleichbare Ergebnisse wie bei Elektrolysezellen mit flüssigem Elektrolyt zu erreichen. Mögliche Produkte für MEA-Zellen in der CO₂RR sind Kohlenstoffmonoxid^[81] oder Formiat^[82]. Die Produkte werden hier gasförmig bzw. gelöst über angefeuchtetes Kohlenstoffdioxid auf der Gasseite der Kathode ausgetragen. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung eines flüssigen Elektrolyten. Dieser kann sowohl auf organischen Lösemitteln oder Wasser basieren^[75]. Zur besseren Leitfähigkeit werden bei flüssigen Elektrolyten Leitsalze beigemischt. Diese Leitsalze haben jedoch nicht nur Einfluss auf die Leitfähigkeit des Elektrolyts, sondern können die Aktivität und Selektivität der CO₂RR maßgeblich beeinflussen^[83]. Darüber hinaus sollten Lösungsmittel einen hohen Stofftransport für Produkte und Edukte sowie einen geringen Dampfdruck aufweisen und sich während der Elektrolyse nicht zersetzen^[19]. Im Folgenden wird der Einfluss von Kationen und Anionen getrennt betrachtet.

Alkalimetall-Kationen beeinflussen die CO₂RR hauptsächlich auf zwei Arten. Hierbei ist ein Trend festzustellen. Die Aktivität steigt mit höherer Periode im Periodensystem. Beim Vergleich der Alkalimetalle zeigt das Caesium-Kation die höchste und das Lithium-Kation die niedrigste Aktivität^[84]. Ein Grund hierfür liegt in der Größe der solvatisierten Kationen. Kleine Kationen enthalten mehr Wasser in ihrer Hydrathülle, was zu schlechterer Adsorption der Ionen an der Kathode führt. Da Übergangszustände der CO₂RR durch Kationen stabilisiert werden können, sinkt die Aktivität. Darüber hinaus beeinflussen die Kationen das Potential der äußeren Helmholtzschicht (vgl. Kapitel 3.1.2, S. 8), welches weniger negativ wird, was die HER besser unterdrückt^[84]. Diese Ergebnisse wurden von Löwe et al. für ein System bestätigt, welches dem in dieser Arbeit verwendeten ähnlich ist^[79].

Anionen beeinflussen die CO₂RR unter anderem, indem sie als Puffer wirken. Wie in Kapitel 3.2.1,

S. 20 beschrieben, entstehen Hydroxidionen, welche den pH-Wert des Elektrolyts beeinflussen, als Koppelprodukt der CO₂RR. Durch Verwendung eines Puffersystems als Leitsalz, wie CO₂/HCO₃⁻/CO₃²⁻, kann der pH-Wert stabilisiert werden^[75]. Der Einfluss des pH-Werts des Elektrolyts ist jedoch abhängig von der verwendeten Zelle. Bei H-Typ-Zellen und niedrigen Stromdichten hat der pH-Wert des Elektrolyts wesentlichen Einfluss auf die Reaktion. Bei der Verwendung von GDE-Zellen, bei welchen das Gas durch die Elektrode zugeführt wird, und hohen Stromdichten (>200 mA cm⁻²) ist der pH-Wert in der Reaktionszone in der Gasdiffusionselektrode (GDE) (lokaler pH-Wert) unabhängig vom pH-Wert des Elektrolyten in der Elektrolysezelle^[17, 85]. Halogenide haben sowohl auf die Selektivität als auch auf die Aktivität der CO₂RR Einfluss. Die Aktivität steigt mit der Periode an, wobei Iodid eine höherer Aktivität zeigt als Fluorid. Größere und weichere Anionen stabilisieren adsorbierte Übergangszustände des CO₂ durch partielle Übertragung von Elektrodendichte^[75, 86, 87].

Neben der Zusammensetzung des Elektrolyts hat die Konzentration ebenfalls Einfluss auf die CO₂RR. Durch höhere Konzentrationen und damit verbesserte Leitfähigkeit erhöht sich die Leistung der CO₂RR^[88]. Höhere Konzentrationen haben jedoch Einfluss auf die Diffusion von Produkten und Edukten^[89] oder auf die Oberflächenspannung des Elektrolyten^[90], was zu schlechterer Aktivität führen kann^[91].

3.2.4.2 Einfluss der Temperatur

Die Temperatur des Elektrolyten beeinflusst zum einen seine Leitfähigkeit, aber auch Löslichkeit von CO₂ im Elektrolyt, die Diffusion von Produkten und Edukten und die Reaktionskinetik im Allgemeinen. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Leitfähigkeit des Elektrolyten^[19]. Die Diffusion wird durch eine höhere Temperatur ebenfalls begünstigt^[89, 92], ebenso wie die Kinetik (vgl. Kapitel 3.1.4, S. 10). Die Löslichkeit von CO₂ nimmt dagegen mit steigender Temperatur ab^[93]. Löwe et al. kamen zum Ergebnis, dass das Optimum der Temperatur für das in ihrer Studie untersuchte System bei 50 °C liegt^[78].

3.3 Gasdiffusionselektroden

Die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in Wasser ist mit ca. 30 mmol L⁻¹ bei Standardbedingungen sehr gering und nimmt mit steigender Temperatur weiter ab. Dies hat Limitierungen im Massentransport des Kohlenstoffdioxids vom Elektrolyt durch den Grenzfilm zur Elektrode zur Folge. In H-Typ-Zellen sind in der elektrochemischen Kohlenstoffdioxid-Reduktion die maximal möglichen Stromdichten auf ca. 20 mA cm⁻² beschränkt, da in diesen Zellen CO₂ im Elektrolyt gelöst ist und an die Elektrode diffundieren muss^[34, 35]. Für industrielle Anwendungen sind jedoch Stromdichten von mindestens 200 mA cm⁻²

notwendig^[17, 94].

Diese Limitierung kann durch die Verwendung von Gasdiffusionselektroden (GDEs) minimiert werden. Die aus dem porösen Aufbau dieser Elektroden resultierende große Oberfläche ermöglicht eine große Kontaktfläche zwischen Gas und flüssigem Elektrolyt, sowie kurze Diffusionswege des Kohlenstoffdioxids zum Elektrokatalysator. Dies bedeutet geringere Limitierungen im Massentransport und ermöglicht somit hohe Stromdichten^[95]. Die Diffusionswege können sich bei der Verwendung von Gasdiffusionselektroden (GDEs) um bis zu drei Größenordnungen verringern, von ca. 50 μm bei konventionellen Elektroden zu ca. 50 nm in GDEs^[17].

Auf Grund dieser Vorteile werden GDEs im industriellen Maßstab in Prozessen wie der Wasserelektrolyse, Brennstoffzellen oder auch in der Chloralkali-Elektrolyse breit eingesetzt^[96, 97].

In der elektrochemische Kohlenstoffdioxid-Reduktionsreaktion (CO_2RR) ist es durch die Verwendung von GDEs möglich, die an konventionellen Elektroden maximal möglichen Stromdichten von ca. 20 mA cm^{-2} um bis zu zwei Größenordnungen zu erhöhen. Stromdichten von bis zu 1,8 A cm^{-2} wurden bisher bei der CO_2RR zu Formiat an GDEs erreicht^[79].

Generell können GDEs mit Designs unterschieden werden. Diese sind in Abbildung 3.13 dargestellt. Das am weitesten verbreitetste Design (3.13 (a)) besteht aus einer hydrophoben gasdurchlässigen Schicht, der Gasdiffusionsschicht (GDL) als Rückgrat, welche den Gastransport steuert. In einer weiteren Schicht befindet sich der Elektrokatalysator und somit auch die Reaktionszone. Mit diesem Design sind Stromdichten von wenigen hundert mA cm^{-2} möglich. Abbildung 3.13 (b) zeigt das zweite mögliche Design für GDEs. Dieses Design wurde für die Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet. Das Design wurde ursprünglich für alkalische Brennstoffzellen und die Chloralkali-Elektrolyse entwickelt. Es unterscheidet sich vom auf GDL beruhenden Design dadurch, dass die komplette Gasdiffusionselektrode (GDE) aus hydrophobem Binder wie Polytetrafluorethylen (PTFE) und Kohlenstoffträger besteht und der Katalysator auf dem Kohlenstoffträger immobilisiert ist. Dadurch entstehen in der GDE Makroporen, welche während der Elektrolyse zu großen Teilen mit Gas gefüllt sind und nicht mit Elektrolyt geflutet sind und kleinere, während der Elektrolyse mit Elektrolyt geflutete Mesoporen, in welchen die eigentliche Reaktion stattfinden kann^[78, 79]. Letzteres Design ermöglicht durch diesen Aufbau einen guten Stofftransport des Gases zu der Reaktionszone (Kapitel 3.3.1, S. 31) und damit die zuvor genannten hohen Stromdichten von bis zu 1,8 A cm^{-2} .

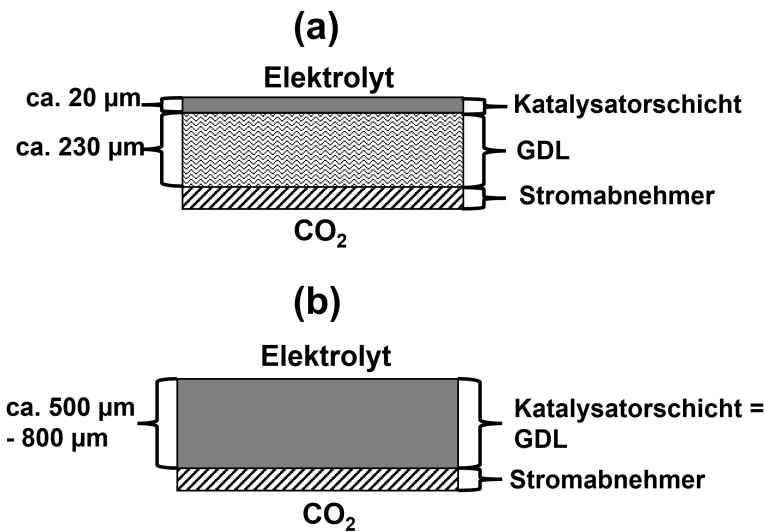


Abbildung 3.13: Verschiedene GDE-Designs, (a) mehrlagig, (b) einlagig

3.3.1 Dreiphasengrenze

Die Dreiphasengrenze beschreibt die Reaktionszone in einer porösen Gasdiffusionselektrode. Im Bereich dieser sind flüssiger Elektrolyt, fester Katalysator und gasförmige Edukte vorhanden und durch kurze Diffusionswege wird eine Reaktion ermöglicht^[97].

Die im allgemeinen verwendete Bezeichnung „Dreiphasengrenze“ stammt aus der Forschung des letzten Jahrhunderts. Neuere Veröffentlichungen deuten jedoch auf das Vorhandensein von zwei Zweiphasengrenzen hin. Die festen, auf dem Kohlenstoffträger der GDE immobilisierten Katalysatorpartikel, sind im Bereich der Reaktionszone von einem dünnen Film flüssigen Elektrolyt bedeckt. An der Grenze zwischen Elektrolyt und Katalysator bzw. Kohlenstoffträger bildet sich eine Zweiphasengrenze aus. Die zweite Zweiphasengrenze ist die Grenze zwischen dem Elektrolytfilm und gasförmigem Edukt, welches sich in den Poren der GDE befindet.

Die Diffusionswege für das Gas durch die Elektrolytschicht zum Elektrokatalysator betragen zwischen 10-100 nm, sofern die Katalysatoroberfläche im kompletten Bereich der Reaktionszone von einem dünnen Elektrolytfilm bedeckt ist und sich nur Zweiphasengrenzen ausbilden können. Wird jedoch davon ausgegangen, dass es in der Reaktionszone auch Bereiche gibt, in denen die Katalysatoroberfläche nicht komplett von Elektrolyt überzogen ist und sich tatsächlich eine Dreiphasengrenze ausbilden kann, können die Diffusionswege sogar unter 10 nm liegen^[98]. Eine Übersicht der beschriebenen Zwei- und Dreiphasengrenzen ist in Abbildung 3.14 schematisch dargestellt.

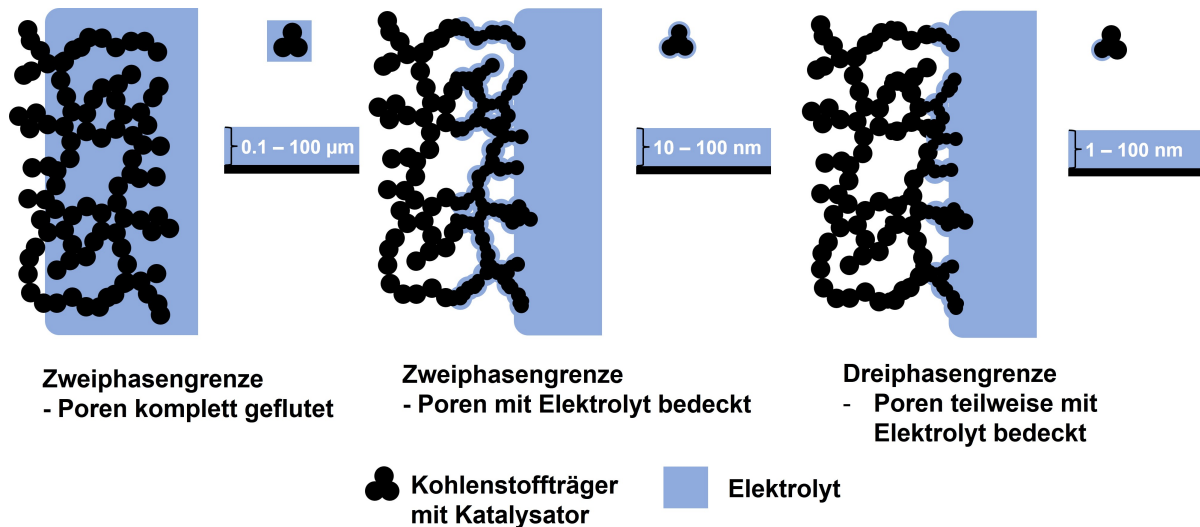


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der verschiedenen Phasengrenzen nach ^[98]

Letztendlich sind jedoch weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet notwendig, um festzustellen wie sich die Phasengrenzen in der Reaktionszone verhalten und verteilen^[98]. Die Reaktionszone ist nicht notwendigerweise statisch, sondern kann sich während der Elektrolyse von der Elektrolytseite der GDE zur Gasseite bewegen. Dies ist insbesondere bei den einlagigen GDEs der Fall, kann aber auch bei mehrlagigen GDEs auftreten. Wo die Reaktionszone in der GDE zum jeweiligen Zeitpunkt lokalisiert ist und stabilisiert werden kann, hängt vom Aufbau der Elektrode, aber auch deren Betrieb und dem damit verbundenen Benetzungsverhalten der GDE ab^[99]. Dieses wird in Kapitel 3.3.2 genauer geschrieben.

3.3.2 Benetzungsverhalten

Kommt eine Flüssigkeit mit einem Feststoff in Berührung, kommt es zur Benetzung der Oberfläche des Feststoffes durch intermolekulare Kräfte wie zum Beispiel Van-der-Waals-Kräfte. An porösen Strukturen, unter anderem auch GDEs, führt dies zu Kapillarkräften, welche eine Flüssigkeit in die Poren eines Feststoff ziehen können. Generell ist die Benetzung abhängig von den Materialien, aus denen der Feststoff, in diesem Fall die GDE, besteht und der Beschaffenheit und Größe der Poren.

Mit den zuvor genannten Effekten lässt sich das Benetzungsverhalten von GDEs vor und nach einer Elektrolyse beschreiben. Faktoren, welche eine Veränderung der Hydrophobizität während der Elektrolyse beschreiben, sind in Kapitel 3.3.5.4, S. 43 beschrieben. Während der CO₂RR ist die Benetzung einer GDE darüber hinaus vor allem vom anliegenden elektrischen Feld und der ausgebildeten elektrochemischen Doppelschicht an der Kontaktzone zwischen Elektrode und Elektrolyt (vergleiche Kapitel 3.1.2, S. 8) abhängig. Durch das elektrische Feld kann das Elektrodenmaterial stärker von der Flüssigkeit benetzt werden. Dieser Effekt wird Elektrobenetzung (engl. Electrowetting) genannt und ist sowohl an elektrisch

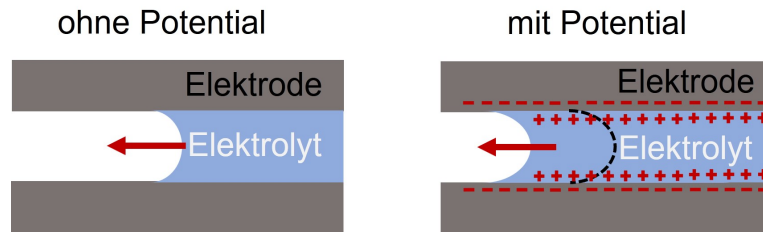


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der Benetzung einer Pore bedingt durch Kapillarkräfte und Elektrobenetzung nach^[99]

leitenden Materialien wie dem Kohlenstoffträger als auch an dielektrischen Materialien wie dem hydrophoben Binder zu beobachten. Hierbei verlieren jedoch die elektrisch leitenden Komponenten einer GDE stärker ihre Hydrophobizität als der dielektrische Binder. Da GDEs durch die verwendeten Materialien einen hydrophoben Charakter haben, ist die Elektrobenetzung unter anliegendem Potential wichtig für eine optimale Benetzung der GDE^[99]. Der Effekt der Elektrobenetzung ist in Abbildung 3.15 schematisch dargestellt.

Wie tief eine Flüssigkeit, wie eine Elektrolytlösung in eine porösen Struktur wie die verwendeten einlagigen GDEs eindringen kann, kann über die Washburn-Gleichung beschrieben werden^[100].

$$L_{Ein}(t) = \sqrt{\frac{\gamma \cdot r_{Po} \cdot \cos(\Phi_{Kont})}{2 \cdot \mu_{Vis}}} \cdot \sqrt{t} \quad (3.3.1)$$

Mit: L_{Ein} : Eindringtiefe Elektrolyt in GDE, γ : Oberflächenspannung, r_{Po} : mittlerer Porenradius, Φ_{Kont} : Kontaktwinkel, μ_{Vis} Viskosität.

Der Einfluss der Elektrobenetzung auf den Kontaktwinkel kann durch die Young-Lippmann-Gleichung beschrieben werden^[101].

$$\cos(\Phi_{Kont,EF}) = \cos(\Phi_{Kont}) + \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot \varphi^2}{2 \cdot d \cdot \gamma} \quad (3.3.2)$$

Mit: $\cos(\Phi_{Kont,EF})$: Kontaktwinkel bei Anwesenheit eines elektrischen Felds, ϵ_0 : Elektrische Feldkonstante, ϵ_1 : Permittivität des Dielektrikums, d : Schichtdicke des Dielektrikums.

Über das Verhältnis von Kohlenstoffträger (Acetylene Black (AB)) und hydrophobem Binder (PTFE) kann die Hydrophobizität sowie die Porenstruktur der GDE eingestellt werden^[102]. In vorhergegangenen Arbeiten am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart (ITC) hat sich ein Verhältnis von 65 % AB und 35 % PTFE als optimal für die Porenstruktur und Hydrophobizität der GDEs herausgestellt^[88].

Die Benetzung einer GDE kann in drei Fälle unterschieden werden. Im Optimalfall, wenn die Hydropho-

bizität einer GDE richtig eingestellt ist, sind alle drei für die CO₂RR benötigten Komponenten (gasförmiges Kohlenstoffdioxid, flüssiger Elektrolyt und fester Katalysator) in einem großen Bereich der GDE durch kurze Diffusionswege verbunden und eine Reaktionszone wie in Kapitel 3.3.1, S. 31 beschrieben kann sich in großen Teilen der GDE ausbilden. Wenn eine GDE zu hydrophil ist, werden sowohl die für den Gastransport benötigten Makroporen als auch die Mesoporen der GDE komplett mit Elektrolyt geflutet. Die Diffusionswege des für die CO₂RR nötigen Gases steigen deshalb auf über 100 µm an und es kommt zur Stofftransportlimitierung des gasförmigen Edukts^[98]. Ist die Hydrophobizität der Elektrode zu hoch, wird das Porensystem der GDE nur unzureichend mit Elektrolyt benetzt und die Reaktionszone kann sich nur ungenügend ausbilden, da der Bereich der Elektrode, in welchem die drei notwendigen Komponenten vorhanden sind, zu klein ist. Abbildung 3.16 zeigt die schematische Darstellung des Querschnitts einer einlagigen GDE, welche auf der Gasseite noch unbenetzt und auf der Elektrolytseite komplett geflutet ist.

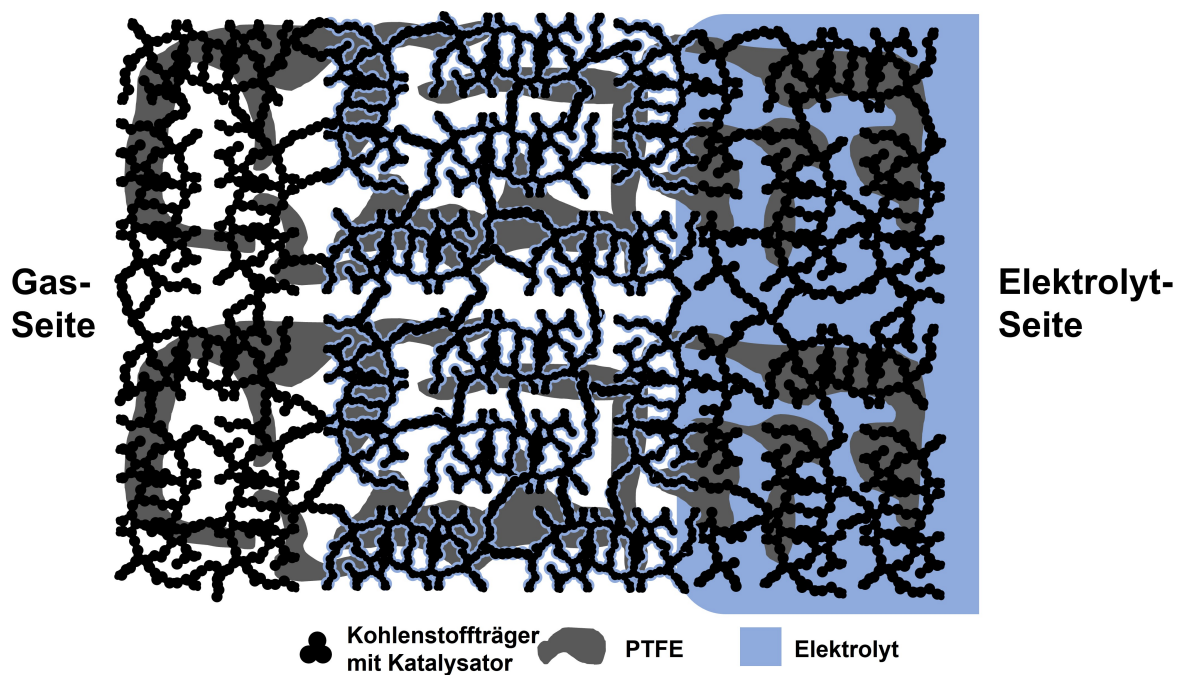


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung einer teilweise gefluteten einlagigen GDE

3.3.3 Bestimmung des Benetzungsverhaltens

Genauere Kenntnisse über das Benetzungsverhalten von GDEs sind unabdingbar bei der Optimierung dieser bezüglich Aktivität, Selektivität und (Langzeit-)Stabilität, da die Lage der Reaktionszone (vgl. Kapitel 3.3.1, S.31) vom Verlauf der Benetzung während der Elektrolyse abhängt^[103].

Zur Bestimmung des Benetzungsverhaltens von GDEs gibt es verschiedene Ansätze. Eine Möglichkeit ist es, die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht (vgl. Kapitel 3.1.2, S. 8) zu bestimmen. Von dieser lässt sich die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) und darüber die benetzte Oberfläche der GDE ableiten.^[103, 104] Die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht kann elektrochemisch über Cyclovoltammetrie (CV)^[78] oder Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)^[104] bestimmt werden. Abhängig von der Messmethode können die zuvor genannten elektrochemischen Analysen während der Elektrolyse durchgeführt werden.

Eine weitere Möglichkeit ist die Bestimmung der während der Elektrolyse mit Elektrolyt benetzten Fläche über die Rasterelektronenmikroskopie (REM). Hierfür wird der Querschnitt einer GDE nach Beendigung der Elektrolyse durch Anwendung von Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert.^[105, 106]

3.3.3.1 Cyclovoltammetrie (CV)

Die elektrochemische Doppelschicht kann, wie in Kapitel 3.1.2, S. 8 ausgeführt, als Kondensator mit einer Kapazität C_{DL} in Abhängigkeit von der Ladung Q und dem Potential φ beschrieben werden.

$$C_{DL} = \frac{dQ}{d\varphi} = I \cdot \frac{dt}{d\varphi} \quad (3.3.3)$$

$$I = C_{DL} \cdot \frac{d\varphi}{dt} \quad (3.3.4)$$

Eine Methode, mit welcher diese Kapazität bestimmt werden kann, ist die Durchführung von cyclovoltammetrischen Messungen mit unterschiedlichen Scanraten $d\varphi/dt$. Werden diese im nicht-faradayschen Bereich, in welchem lediglich die Doppelschicht auf- und entladen wird, durchgeführt, kann die Kapazität dieser bestimmt werden. Werden die Stromstärken I über den Scanraten aufgetragen, erhält man einen linearen Zusammenhang mit der Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht C_{DL} als Steigung. Um nicht-faradaysche cyclovoltammetrische Messungen auszuführen, ist eine Durchführung dieser gegen das Leerlaufpotential (OCP) notwendig^[107–109]. Eine Durchführung während der Elektrolyse ist somit nicht möglich. Zeitaufgelöste Messungen sind jedoch durch Unterbrechung der Elektrolyse möglich^[78]. Hierbei werden jedoch nur absolute Werte erhalten. Zur Bestimmung der ECSA wird die spezifische Kapazität von Elektrokatalysator, Trägermaterial und Elektrolyt benötigt^[104].

3.3.3.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht ist die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). Strom-Spannungskurven (Polarisationskurven) elektrochemischer Systeme lassen sich auf ein elektrisches Ersatzschaubild mit Widerständen zurückführen. Neben den Widerständen von Ladungsübergängen (Durchtrittswiderstand) und Stofftransport kann die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht über EIS bestimmt werden.

Das Messprinzip der EIS kann folgendermaßen beschrieben werden. Ein System, welches sich während der Elektrolyse in einem stationären Zustand befindet, wird durch ein sinusförmiges Signal angeregt und dadurch gestört. Diese Anregung resultiert in einer Antwort des Systems, welche ebenfalls sinusförmig, jedoch phasenverschoben ist. Aus Potential φ und Stromdichte j dieser sinusförmigen Antwort kann der Wechselstrom-Widerstand des Systems berechnet werden. Dieser wird Impedanz Z genannt^[23, 110, 111].

$$\varphi(t) = \varphi_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (3.3.5)$$

$$j(t) = j_0 \cdot \sin(\omega t + \Phi_{Phase}) \quad (3.3.6)$$

$$Z(\omega) = \frac{\varphi(t)}{j(t)} = Z_{Re} + iZ_{Im} \quad (3.3.7)$$

Wobei ω der Kreisfrequenz, Φ_{Phase} der Phasenverschiebung zwischen Eingangs- und Ausgangssignal und i der imaginären Einheit entspricht. Die Impedanz Z besteht demnach aus einer reellen Komponente Z_{Re} und einer imaginären Komponente Z_{Im} .

Da eine EIS-Messung bei einer Frequenz wenig aussagekräftig ist, werden EIS-Messungen in einem großen Frequenzspektrum durchgeführt. Verschiedene Frequenzbereiche beschreiben hier unterschiedliche Prozesse, welche während der Elektrolyse ablaufen. Für die meisten Anwendungen werden die Ergebnisse von EIS-Messungen, wie in Abbildung 3.17 ersichtlich, als Bode- (a) oder Nyquist-Diagramm (b) dargestellt. Im Bode-Diagramm wird $|Z|$ über der Frequenz aufgetragen, im Nyquist-Diagramm $-Z_{Im}$ über Z_{Re} ^[23].

In Abbildung 3.17 (b) sind Prozesse, welche bei der CO₂RR an einer GDE ablaufen den verschiedenen Bereichen im Nyquist-Diagramm zugeordnet. Sehr hohe Frequenzen beschreiben die Eigenschaften der porösen Elektrode wie die elektrische Leitfähigkeit der GDE und die Ionenleitfähigkeit im Porensystem

der Elektrode. Darauf folgt ein Bereich, welcher die Reaktion von CO_2 mit Hydroxid-Ionen zu Hydrogencarbonat beschreibt. Der mittleren Frequenzbereich kann dem Ladungsübergang auf CO_2 und der Bildung eines $\text{CO}_2^{\cdot-}$ -Radikals zugeordnet werden. Der niedrige Frequenzbereich beschreibt die Diffusion von CO_2 durch den Elektrolytfilm zum aktiven Elektrokatalysator^[112].

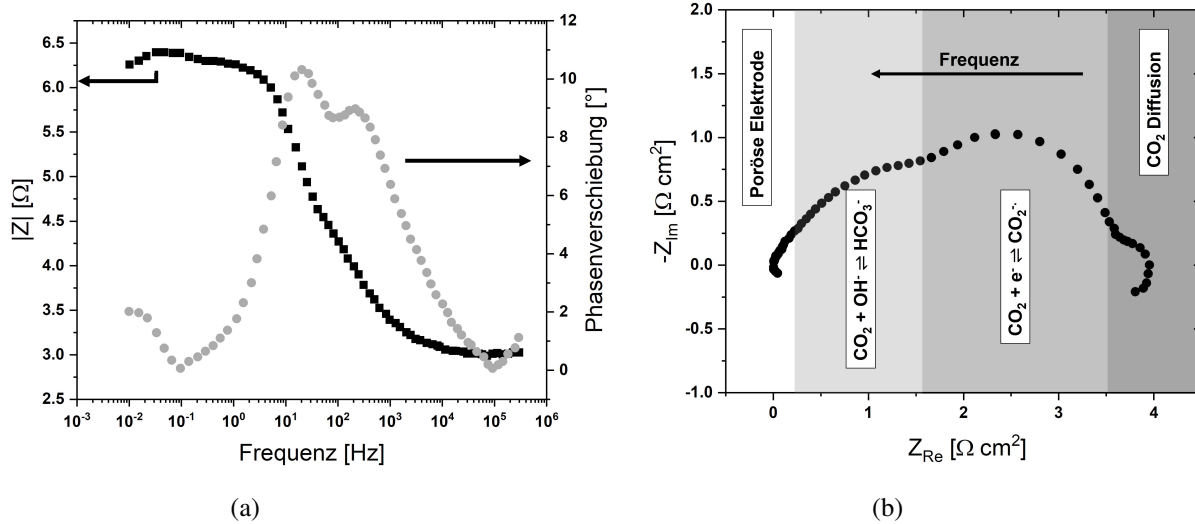


Abbildung 3.17: Bode-Diagramm (a) und Nyquist-Diagramm mit Darstellung der verschiedenen Prozesse der CO_2RR nach ^[112] (b)

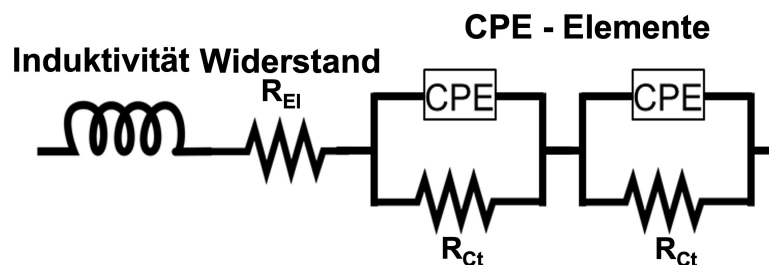


Abbildung 3.18: Ersatzschaltbild für die Auswertung der EIS-Messungen nach ^[113]

Um eine EIS-Messung quantitativ auswerten zu können, muss das gemessene Spektrum unter zu Hilfenahme eines Ersatzschaltbildes angepasst werden (Abbildung 3.18). Ein Ersatzschaltbild besteht typischerweise aus Widerständen, induktiven Bauelementen wie Spulen, kapazitiven Bauelementen wie Kondensatoren und konstanten Phasenelementen (engl. Constant Phase Element (CPE)). Innerhalb einer Elektrolysezelle können diese Bauelemente verschiedenen Bereichen und Bauteilen zugeordnet werden. Die Verkabelung der Elektrode wird durch die Induktivität beschrieben. Der Widerstand R_{EI} beschreibt den Ohmschen Widerstand des Elektrolyts außerhalb und innerhalb der Poren der GDE. Die

R_{CT} -Elemente beschreiben den Ladungsübergang zwischen der Elektrode und dem Elektrolyt bzw. dem im Elektrolyt gelösten CO_2 . Aus den CPE-Elementen kann die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht bestimmt werden.

Bedingt durch die Geometrie des Porensystem einer GDE und des im Porensystem vorhandenen Konzentrationsgradienten (vgl. Kapitel 3.3.4 auf S. 40) ist die Verteilung von Strom und Potential innerhalb einer porösen GDE nicht gleichmäßig. Folglich beschreiben in der Realität ideale Plattenkondensatoren die Kapazität von Elektroden nicht ausreichend korrekt. Dies liegt vor allem am komplexen Aufbau der Elektroden, welcher sich nicht durch zwei Platten mit definiertem Abstand beschreiben lässt^[114]. Ein CPE kann wie folgt beschrieben werden^[23]:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q_{CPE} \cdot (i \cdot \omega)^{\alpha_{CPE}}} \quad (3.3.8)$$

Die Kapazität kann jedoch nicht direkt aus den CPE-Parametern Q_{CPE} und α_{CPE} bestimmt werden. Durch Verwendung der von Brug aufgestellten Gleichung und unter der Annahme, dass es sich um eine ideal polarisierbare Elektrode handelt, kann die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht durch EIS-Messungen berechnet werden^[115, 116].

$$C_{DL} = \alpha_{CPE} \sqrt{\frac{Q_{CPE}}{R_{\Omega}^{(\alpha_{CPE}-1)}}} \quad (3.3.9)$$

Mit R_{Ω} als Summe der Widerstände bei $\omega \rightarrow \infty$.

Als ideal polarisierbar wird eine Elektrode angesehen, an welcher die Elektrodenmaterialien nicht mit dem Elektrolyt reagieren und ein Strom, welcher zwischen Elektrode und Elektrolyt fließt, wird als nicht-faradaysch angesehen. Die Elektrode verhält sich wie ein Kondensator^[116, 117].

Im Gegensatz zur CV können EIS-Messungen während der Elektrolyse durchgeführt werden. Der Abstand der Messpunkte ist lediglich von der Messmethode abhängig und eine bessere Zeitauflösung der Kapazität ist möglich.

3.3.3.3 Elektronenmikroskopische Methoden

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) ist ein Elektronenmikroskop, welches die Analyse und Bildung von Probenoberflächen mit einer großen Tiefenschärfe ermöglicht. Somit entsteht eine dreidimensionale Darstellung der Probenoberfläche. Mit einer Elektronenquelle werden Elektronen mit bis zu 40 kV beschleunigt und durch eine Anordnung von Linsen fokussiert auf die Probenoberfläche geleitet. Treffen diese hochenergetischen Elektronen auf die Probenoberfläche, werden diese elastisch und inelas-

tisch gestreut. Durch elastische Streuung entstehen zurückgestreute Elektronen (BSE), welche von der Probenoberfläche zurückgestreute Primärelektronen sind und Informationen aus 50 - 300 nm Probentiefe enthalten. Inelastische Streuung erzeugt Sekundärelektronen (SE). Dabei handelt es sich um Elektronen, die von Atomen der Probenoberfläche emittiert werden. SE enthalten Informationen aus 5 - 50 nm Probentiefe und werden hauptsächlich für die Analyse der Topographie der Probenoberfläche verwendet.

Um ein Bild zu erhalten, wird die Probenoberfläche mit dem fokussierten Elektronenstrahl abgescannt und aus den detektierten BSE und SE ein Bild berechnet. Mit einem REM sind Vergrößerungen von 20-fach bis 100.000-fach möglich, wobei je nach verwendeter Elektronenquelle und Beschleunigungsspannung Auflösungen im niedrigen zweistelligen Nanometer Bereich erreicht werden können^[118].

Die Detektion von BSE und SE gibt jedoch nur in geringem Maße und nur indirekt Aufschluss über verschiedene Elemente in der untersuchten Probe. Durch die Verwendung von Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) können Elemente sowohl qualitativ als auch quantitativ analysiert werden. Der Elektronenstrahl des REM kann ein Elektron aus einer inneren Schale eines Atoms heraus schlagen. Dadurch entsteht eine Leerstelle, welche durch ein Elektron aus einer äußeren Schale wieder aufgefüllt wird. Durch diesen Vorgang wird zusätzlich ein Röntgenquant emittiert, das eine spezielle Energie für den Übergang und das Atom aufweist (Abbildung 3.19)^[118].

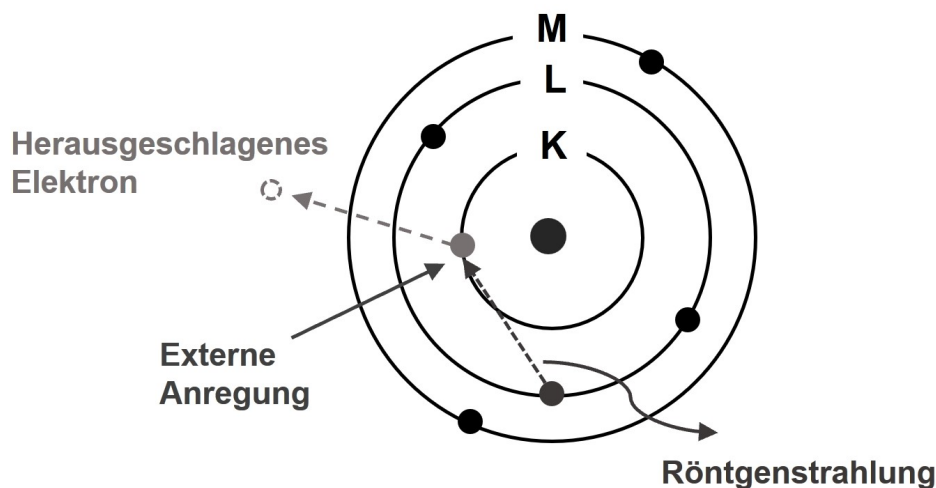


Abbildung 3.19: Erklärung der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX)-Methode an einem Atommodell nach^[119]

Die Detektion der emittierten Röntgenquanten kann orts aufgelöst und quantitativ erfolgen. Somit kann festgestellt werden, in welchen Bereichen der Probe, welche Elemente in welcher relativen Häufigkeit vorhanden sind. Um die benetzte Fläche einer GDE zu bestimmen, kann der Querschnitt einer Elektrode nach der Elektrolyse analysiert werden. Die benetzte Fläche unterscheidet sich von der un-

benetzten Fläche der GDE durch das Vorhandensein von Elementen, die typischerweise nicht in der Elektrode, jedoch im Elektrolyt vorhanden sind. Wird Kaliumchlorid als Elektrolyt verwendet, können die Bereiche ermittelt werden, in denen sich Kalium oder Chlor befinden. Diese Bereiche wurden während der Elektrolyse mit Elektrolyt benetzt^[106].

Da die Elektrode für die Untersuchung im REM mit EDX ausgebaut und zerstört werden muss, sind zeitaufgelöste Messungen nur möglich, indem mehrere Versuche mit unterschiedlichen Elektrolysezeiten durchgeführt werden.

3.3.4 Stofftransport

Der Stofftransport von Edukten zur und von Produkten von der Reaktionszone weg ist ein wichtiger Prozess und eine wichtige Eigenschaft, die die Aktivität und auch Selektivität von GDEs maßgeblich beeinflusst. Die Effekte, die zum Stofftransport in einer GDE beitragen, sind in Abbildung 3.20 dargestellt. Die Reaktion von Kohlenstoffdioxid zu Formiat entspricht einer Reaktion der ersten Ordnung und ist somit linear von der im Elektrolyt am Elektrokatalysator gelöstem CO_2 abhängig^[120, 121]. CO_2 wird in der Reaktionszone verbraucht und muss somit kontinuierlich von der Gasseite nachgeliefert werden. Ist die GDE optimal benetzt (vgl. Kapitel 3.3.1, S. 31 und 3.3.2, S. 32), geschieht dies hauptsächlich durch Konvektion in unbenetzten Poren, da das gasförmige CO_2 hauptsächlich zum gelösten Produkt Formiat reagiert. Durch den daraus resultierenden Druckunterschied zwischen Reaktionszone und der Gasseite der GDE ist die Konvektion die Triebkraft für den Stofftransport von CO_2 . Im Falle von zunehmenden Nebenreaktionen zu gasförmigen Produkten (vgl. Kapitel 3.2.1, S. 20) wird der Stofftransport von CO_2 vermehrt durch Diffusion in der Gasphase beeinflusst^[97].

In der Reaktionszone wird CO_2 im Elektrolytfilm, der die Porenoberfläche überzieht gelöst und CO_2 diffundiert durch diesen Film zur Katalysatoroberfläche, an der die Reaktion stattfindet (vgl. Kapitel 3.3.1, S. 31).

Die bei der CO_2 RR entstehenden nicht gasförmigen Produkte und Nebenprodukte sind im Elektrolyt gelöst und weisen eine negative Ladung aus. Die entstandenen (Neben-)Produkte werden durch diesen aus dem Porensystem der GDE in Richtung der Elektrolytlösung transportiert. Die Diffusion hat auf diesen Stofftransport durch den großen Konzentrationsgradienten zwischen Reaktionszone in der GDE und dem Elektrolyt einen großen Einfluss. Durch die negative Ladung der Elektrode hat Migration ebenfalls einen Einfluss auf den Stofftransport der (Neben-)Produkte, die als Anionen vorliegen^[97].

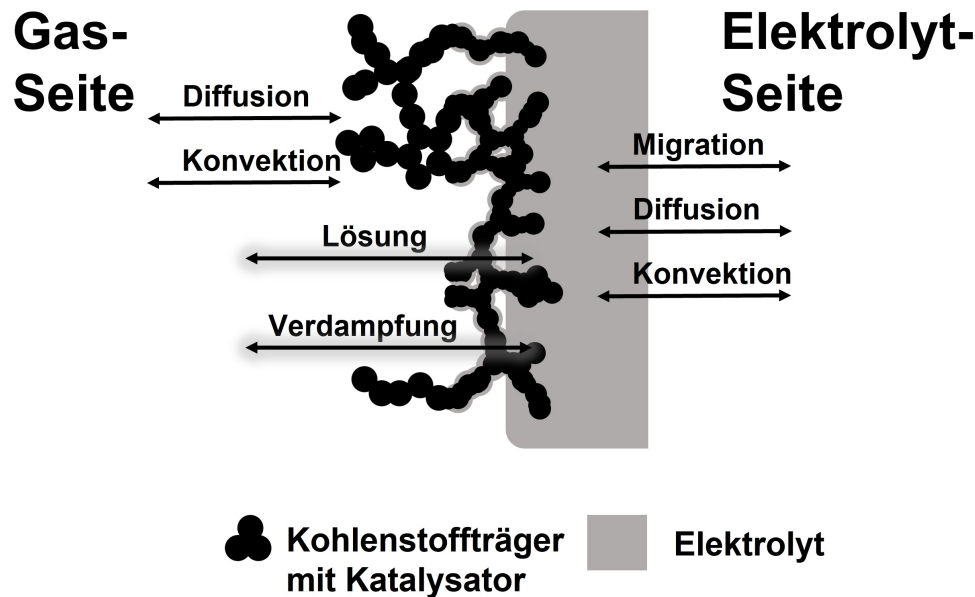


Abbildung 3.20: Schematische Darstellung Stofftransport-Prozesse in einer GDE nach^[97]

3.3.5 Lebensdauer von Gasdiffusionselektroden (GDEs)

Die Langzeitstabilität und damit auch die Lebensdauer von GDEs wird von verschiedenen Deaktivierungsmechanismen beeinflusst. Faktoren wie die chemische Degradation des Katalysators oder Binders sowie mechanische Degradation der GDE-Struktur resultieren in einem Verlust der Stabilität der Elektrode im Laufe der Zeit. Weitere Deaktivierungsmechanismen wie die Blockierung des Porensystems durch Bildung von Carbonat-Salzen oder auch ein genereller Verlust der Hydrophobizität verursachen eine Flutung der GDE mit Elektrolyt, die eine Verkleinerung oder den kompletten Verlust der Reaktionszone (Kapitel 3.3.1, S.31 und 3.3.2, S.32) zur Folge hat^[18].

3.3.5.1 Degradation der aktiven Katalysatorphase

Die Degradation eines Katalysators geht in den meisten Fällen mit dem Verlust der aktiven Oberfläche einher. Die aktive Oberfläche eines Katalysators kann sich durch Faktoren wie das Agglomerieren der aktiven Phase verringern^[122]. Weitere Faktoren sind eine Auslaugung (Leaching) der aktiven Phase^[123] oder auch eine chemische Umwandlung der aktiven Phase in eine inaktive^[66] (vgl. Kapitel 3.2.2.1, S.23). Es können auch mehrere Degradationsmechanismen gleichzeitig auftreten.

Eine Degradation des Katalysators macht sich durch Verlust der Aktivität und Selektivität bemerkbar und kann über elektrochemische Methoden wie CV-Messungen analysiert werden^[122, 123]. Mögliches Auslaugen der aktiven Phase kann durch Elementanalyse des Elektrolyten oder auch qualitative EDX-

Analyse der Elektrode untersucht werden^[113].

Eine Möglichkeit zur Verhinderung der Degradation des Katalysators ist die Verwendung eines stabileren Katalysatorsystems.

3.3.5.2 Degradation des Elektrodenmaterials

Durch die stark alkalischen Bedingungen^[124] und das während der Elektrolyse anliegende Potential^[125], kann sowohl das als Binder verwendete PTFE als auch der Kohlenstoffträger (Carbon Corrosion) angegriffen werden^[126, 127]. Diese Effekte können zu einem Verlust der Hydrophobizität der GDE und auch zu einer mechanischen Degradation führen.

Diese Effekte machen sich jedoch erst bei Laufzeiten von mehr als 1000 h bemerkbar, welche um eine Größenordnung über der in dieser Arbeit angestrebten maximalen Laufzeit der Versuche liegen^[102, 128]. Auch eine Degradation des Elektrodenmaterials wirkt sich auf die Aktivität der Elektrode aus. Durch Verwendung eines anderen Binder-Materials kann dies verhindert werden^[129].

3.3.5.3 Bildung von Carbonat-Salzen

Wie in Kapitel 3.2.1, S. 20 beschrieben, sind Hydroxidionen ein Koppelprodukt der CO₂RR. Durch Stofftransportlimitierung (vgl. Kapitel 3.3.4, S. 40) im Porensystem einer GDE sind die pH-Werte in der Reaktionszone höher als im Elektrolyt in der Elektrolysezelle, das heißt es bildet sich ein pH-Wert Gradient zwischen Elektrolyt und Reaktionszone aus^[17, 85, 130].

Durch die hohen lokalen pH-Werte wird das Carbonat-Gleichgewicht auf die Seite von Hydrogencarbonat und Carbonat verschoben (vgl. Kapitel 3.2.1, S. 20) und folglich werden Hydrogencarbonat und Carbonat als nicht-faradaysche Nebenprodukte gebildet^[39, 45, 85].

Durch Stofftransportlimitierung können sich lokal sehr hohe Konzentrationen an Carbonat- und Hydrogencarbonat-Ionen bilden, so dass das Löslichkeitsprodukt überschritten wird und es zum Ausfallen von Carbonat- (Löslichkeit K₂CO₃: 1120 g L⁻¹^[131]) und Hydrogencarbonat-Salzen (Löslichkeit KHCO₃: 362 g L⁻¹^[132]) in den Poren der Elektrode kommt^[103, 133, 134]. Diese ausgefallenen Salze können die Aktivität und Selektivität sowie die Stabilität und damit die Lebensdauer einer GDE auf verschiedene Weisen beeinträchtigen. Das Porensystem der Elektrode kann durch die Salzkristalle verstopft werden; die Folge daraus ist, dass eine Limitierung durch den Stofftransport des Edukts zu der Reaktionszone und von Produkten von dieser in den Elektrolyt entsteht. Auch können komplette Poren oder auch nur Bereiche der aktiven Katalysatoroberfläche blockiert werden. Die Anwesenheit von Salzen bewirkt darüber hinaus einen Verlust der Hydrophobizität der GDE. Durch die Bildung von Salzkristallen kann die Porenstruktur der GDE zerstört werden, was zu einem kompletten Verlust der mechanischen Stabilität der Elektrode

führen kann^[18, 103, 133, 134].

Eine Möglichkeit, die Bildung von Carbonat-Salzen zu analysieren ist die Untersuchung der Elektrode nach der Elektrolyse mit REM^[134]. Entstandene Salzkristalle sind unter hinreichender Vergrößerung klar zu erkennen. Eine andere Möglichkeit ist die Quantifizierung des während der Elektrolyse verbrauchten Kohlenstoffdioxids. Ein Mehrverbrauch an CO₂ gegenüber der Bildung der sich im Elektrolyt oder in der Gasphase befindenden Produkte und Nebenprodukte, ist ein Indiz für die Bildung von ungelösten Nebenprodukten wie Carbonat-Salzen in der Elektrode^[85].

Die Bildung von Carbonat-Salzen in der Elektrode kann durch Verwendung von Anionenaustausch-Membranen (AEM) oder Ionomeren (vgl. Kapitel 3.1.6, S.18) unterdrückt werden^[32, 39, 135]. Durch Trennung von Elektrolyt und Elektrode durch eine AEM oder das Einbringen eines Anionenaustausch-Ionomers direkt in die Elektrodenstruktur werden positiv geladene Ionen daran gehindert in die GDE einzudringen. Ohne diese Ionen können keine Carbonat-Salze im Porensystem der GDE ausfallen. Die negativ geladenen Carbonat- und Hydrogencarbonat-Anionen sowie die negativ geladenen Produkte wie Formiat können jedoch durch die AEM zurück in den Elektrolyt diffundieren. Dort ist die Konzentration von Carbonaten wesentlich geringer als das dem Löslichkeitsprodukt entspricht und es fallen keine Salze aus, wenn die Anionen auf die Kationen treffen^[103]. Dieser Ansatz verhindert nicht die nicht-faradaysche Nebenreaktion von Kohlenstoffdioxid zu Carbonaten, jedoch kann die Lebensdauer von GDEs auf >1000 h bei Stromdichten von 200 mA cm⁻² erhöht werden^[32], da die mechanische Stabilität der GDE nicht durch Salzbildung beeinträchtigt wird.

3.3.5.4 Verlust der Hydrophobizität

Neben einer möglichen Degradation des Binders (vgl. Kapitel 3.3.5.2) können weitere Faktoren eine Veränderung der Hydrophobizität einer GDE während der Elektrolyse beeinflussen. Durch Elektrobenetzung ändert sich die Hydrophobizität ebenfalls während der Elektrolyse (vgl. Kapitel 3.3.2, S. 32). Produkte wie Ameisensäure, aber auch Alkohole können in den Poren einer GDE lokal in hohen Konzentrationen vorhanden sein. Diese Stoffe können die Oberflächenspannung des Elektrolyten beeinflussen und damit die Flutung einer GDE vorantreiben^[90]. Die Bildung von Carbonat-Salzen in den Poren einer GDE führt ebenfalls zu einer Veränderung des Hydrophobizität und dadurch zu einer Veränderung des Benetzungsverhaltens der Elektrode.

4 | Motivation

Die elektrochemische Kohlenstoffdioxid-Reduktion zu Ameisensäure bzw. Formiat ist eine gute Möglichkeit, um CO₂ unter Einsatz von erneuerbarer elektrischer Energie als Rohstoff für eine chemische Wertschöpfungskette oder als chemischer Energiespeicher zu verwenden. Während die Entwicklung und Charakterisierung von Elektrokatalysatoren in Bezug auf deren Aktivität und Selektivität bereits breit untersucht wurde, gibt es wenige Studien zur Stabilität dieser Systeme bei längerer Versuchsdauer. Ein umfassend optimiertes Katalysatorsystem muss, um für eine Nutzung in industriellem Maßstab geeignet zu sein, auch über mehrere tausend Stunden stabil laufen. Um dies zu erreichen sind neben optimierten Reaktionsbedingungen und einem optimierten Zelldesign auch fundamentale Kenntnisse über Degradationsmechanismen des kompletten Katalysator-Elektroden-System notwendig.

In vorangegangenen Arbeiten am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart (ITC) von D. Kopljar^[136] und A. Löwe^[137] wurden das Zell- und Elektroden-Design sowie die Reaktionsbedingungen bereits optimiert. In der Arbeit von A. Löwe wurden Standzeiten von > 100 h erreicht. Jedoch sinkt die Selektivität zu Formiat kontinuierlich über diesen Zeitraum. Die Selektivität zum Nebenprodukt H₂ nimmt im gleichen Maße zu. Dies ist ein Anzeichen für eine Degradation an Katalysator- oder Elektrodensystem.

Diversen Veröffentlichungen kann entnommen werden, dass sowohl der Elektrokatalysator wie auch das Elektrodensystem von Degradationsvorgängen beeinflusst werden kann.

Der in den bisherigen am ITC durchgeführten Arbeiten verwendete Zinn-Elektrokatalysator ist unter Reaktionsbedingungen metastabil. Die Gasdiffusionselektrode (GDE) kann zudem durch die in Nebenreaktionen gebildeten Salze hinsichtlich ihrer Stabilität geschwächt werden wenn diese ausfallen. Durch diesen Effekt sowie weitere Effekte, wie den Verlust an Hydrophobizität, können Limitationen durch den Stofftransport von Produkten und Edukten auftreten und die Selektivität des Systems beeinträchtigt werden. Studien zu einer Degradation von Elektrokatalysator und GDEs wurden bereits an verschiedenen sich von dem hier vorliegenden System unterscheidenden Systemen durchgeführt.

Um die Vorteile des am ITC entwickelten und optimierten Katalysator- und Elektrodensystems mit einla-

gigen Gasdiffusionselektroden (GDEs) weiter nutzen zu können, wurde dieses System auf mögliche Degradationsmechanismen untersucht. Ziel der Arbeit ist ein grundlegendes Verständnis von Degradation des Katalysator- und Elektrodensystems, welche bei langen Standzeiten (24 h) und industriell relevanten Stromdichten (200 mA cm^{-2}) auftritt. Hierzu wird systematisch eine Degradation des Katalysators und der Elektrodenstruktur sowie die fortlaufende Flutung der GDEs während der Elektrolyse analysiert. Durch Kenntnis der Mechanismen, welche der Degradation zu Grunde liegen, können Optimierungen am Katalysator- und Elektrodensystem vorgenommen werden. Dadurch können längere Standzeiten ohne Verlust an Aktivität, Selektivität und Stabilität erreicht werden.

5 | Experimentelles

In diesem Kapitel werden die verwendeten Chemikalien und Laborgeräte, der Versuchsaufbau, die Methoden zur Herstellung von Elektroden sowie die Durchführung der Experimente und der Analyse beschrieben.

5.1 Verwendete Chemikalien und Laborgeräte

Eine Liste der verwendeten Chemikalien befindet sich im Anhang (Tabelle 8.1, S.153).

Die Laborgeräte, welche für die Herstellung der Elektroden, zur Durchführung der Experimente und für die Analyse verwendet wurden, sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

Tabelle 5.1: Verwendete Geräte

Gerät	Bezeichnung	Hersteller
Gaschromatograph	7890 A	Agilent Technologies Inc.
HPLC	1260 Infinity	Agilent Technologies Inc.
Potentiostat	Interface 1010 E	Gamry Instruments Inc.
Messermühle	M 20	IKA Werke GmbH & Co. KG
Hydraulikpresse	VANEOX 40t	Fluxana GmbH & Co. KG
Kryostat	Ministat 230	Huber Kältemaschinenbau AG
Peristaltikpumpe	Reglo ICC 2CH	Ismatec SA
Schlauchpumpe	CP82	Gemke Technik GmbH
Drucksensor	PXM409-USBH	OMEGA Engineering GmbH
Temperatursensor	Typ K	otom Group GmbH
MFC	EL-FLOW Select F-201CV	Bronkhorst Deutschland nord GmbH
MFM	EL-FLOW Select F-111B	Bronkhorst Deutschland nord GmbH
Rasterelektronenmikroskop	VEGA3	TESCAN GmbH
Sprühpistole	20 64 30	Conrad Electronic

In Tabelle 5.2 sind wichtige Komponenten der Elektrolysezelle aufgelistet.

Tabelle 5.2: Komponenten der Elektrolysezelle

Komponente	Bezeichnung	Hersteller
Gasdiffusionsschicht	Sigracet Graphite GDL: 39 AA	SGL Carbon
Gasdiffusionsschicht	Sigracet Graphite GDL: 39 BB	SGL Carbon
Membran	Nafion™ N117	E. I. du Pont de Nemours and Company
Referenzelektrode	RE-61AP (Hg/HgO)	ALS Co. Ltd.
Anode	Platindraht	nicht bekannt

5.2 Herstellungsmethoden

Nachfolgend werden die Methoden zur Synthese der Katalysatoren und die Herstellung der Gasdiffusionselektroden (GDEs) beschrieben. Die Katalysatorsynthese beruht auf einer pH-Wert-kontrollierten Fällung der Katalysator-Präkursor-Salze auf dem Kohlenstoffträgermaterial Acetylene Black (AB).

5.2.1 Synthese des Zinn-Katalysators

Die Synthese des Zinn-Katalysators basiert auf der von Kopljar et al. entwickelten Synthese von hoch dispergierten Zinn-Nanopartikeln mit einer Partikelgröße von ca. 10 nm auf AB^[88]. Durch Erhöhung des pH-Werts wird die Katalyse der Hydrolyse des Zinn-Präkursors zu Zinn(IV)-Oxid mit Hydroxid-Ionen ermöglicht. Mit der nachfolgenden Synthese wird eine Katalysator-Beladung von 2,45 Gew.% erhalten. Die angegebene Beladung bezieht sich auf das Metall.

AB (13,6 g) wurde mit 0,865 g Natriumdodecylsulfat (SDS) als Dispergierhilfsmittel in 300 mL bidestilliertem Wasser über Nacht unter starkem Rühren suspendiert. Anschließend wurde das Gemisch für eine Stunde in ein Ultraschallbad gestellt. Nachfolgend wurden zur Suspension 9,0 g Harnstoff und der Katalysator-Präkursor $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0,677 g) hinzugegeben und die Fällungsreaktion bei 90 °C für 4 h unter Rückfluss durchgeführt. Der Feststoff wurde aus der Reaktionsmischung abfiltriert, mit 1,5 L destilliertem Wasser gewaschen und für 24 h bei 90 °C getrocknet.

5.2.2 Synthese des Bismut-Katalysators

Für die Synthese der Bismut-Katalysatoren musste die von Kopljar et al. für Zinn-Nanopartikeln auf AB^[88] durchgeführte Katalysator-Synthese abgeändert werden. So war die Verwendung eines Chlorid-

Salzes als Katalysator-Präkursor analog zu dieser Synthese nicht möglich, da Bismut(III)chlorid mit Wasser unkontrolliert zu in Wasser unlöslichem Bismutchloridoxid reagiert^[138]. Aus diesem Grund wurde die Synthese modifiziert. Mit den im Nachfolgenden beschriebenen Synthesen wird eine Katalysator-Beladung von 9 Gew.% erhalten.

5.2.2.1 Synthese des Bismutoxid-Katalysators

Zur Herstellung des Bismutoxid-Katalysators wurden Synthesen von Miao et al.^[59] und Qiu et al.^[60] an die Abscheidung auf AB in einer Suspension angepasst.

In eine Lösung von 300 mL bidestilliertem Wasser und 0,865 g SDS wurden 13,6 g AB hinzugegeben und die Mischung über Nacht unter starkem Rühren suspendiert. Im Anschluss wurde das Gemisch für eine Stunde in ein Ultraschallbad gestellt. Daraufhin wurden 22,5 mL konzentrierte Salzsäure über einen Zeitraum von einer Minute und anschließend 2,91 g des Katalysator-Präkursors $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ hinzugegeben. Durch langsame Zugabe von 1 M KOH wurde darauf folgend ein pH-Wert von 11 eingestellt. Die Suspension wurde für 2 h bei Raumtemperatur und danach für 3 h bei 90 °C unter Rückfluss gerührt. Zur Aufreinigung wurde der Feststoff abfiltriert und mit 1,5 L destilliertem Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde für 24 h bei 90 °C getrocknet.

5.2.2.2 Synthese des reduzierten Bismut-Katalysators

Zur Herstellung eines Katalysators mit elementarem Bismut als aktiver Katalysator-Spezies, wurde mit Bismutoxid-Katalysator beladenes AB in einer Atmosphäre bestehend aus 10 % Wasserstoff und 90 % Stickstoff mit einer Heizrate von 5 °C min⁻¹ auf 450 °C erhitzt. Die Temperatur von 450 °C wurde für einen Zeitraum von 6 h gehalten.

5.2.2.3 Synthese des Bismutoxychlorid-Katalysators

Die Synthese des BiOCl-Katalysators erfolgte auf Grundlage einer Synthese für Bi_2O_3 von Jing et al.^[139]. Durch die Modifizierung dieser Synthese zur Abscheidung auf AB wurde Bismutoxychlorid als Hauptprodukt gebildet.

Wie bei der Synthese des Zinn-Katalysators wurde AB (6,8 g) mit 0,433 g SDS in einer Lösung aus 62,5 mL bidestilliertem Wasser und 75 mL Ethanol über Nacht unter starkem Rühren suspendiert. Das Gemisch wurde im Anschluss für eine Stunde in ein Ultraschallbad gestellt. Nachfolgend wurden 12,5 mL konzentrierte Salzsäure über einen Zeitraum von einer Minute und nach kurzem Rühren 0,946 g BiCl_3

hinzugegeben. Es folgte eine langsame Zugabe von 1 M KOH (150 mL) in bidestilliertem Wasser und Ethanol im Verhältnis 1 zu 1. Anschließend wurde das Gemisch für 4 h bei 90 °C unter Rückfluss gerührt. Es folgten identische Schritte zur Aufreinigung und Trocknung wie bei der Synthese des Zinn-Katalysators. Der Feststoff wurde aus der Reaktionsmischung abfiltriert, mit 1,5 L destilliertem Wasser gewaschen und für 24 h bei 90 °C getrocknet.

5.2.2.4 Synthese des Eisen-Katalysators

Die Synthese erfolge analog zur Synthese des Zinn-Katalysators. Die Einwaage an Eisen-Präkursor wurde angepasst. Die Schritte zur Darstellung des Katalysators wurden identisch ausgeführt.

5.2.3 Herstellung der Gasdiffusionselektroden

Zur Herstellung der GDEs wurden mit aktiver Phase beladenes Trägermaterial AB und der Binder Polytetrafluorethylen (PTFE) im Verhältnis von 65 zu 35 mit einer Gesamtmasse von 4 g in eine Messermühle gegeben. Dort wurden die Materialien vermischt. Hierzu wurde die Mühle für 10 s eingeschaltet und nachfolgend 20 s ausgeschaltet. Dieser Schritt wurde dreimal wiederholt. Im Anschluss wurden 0,422 g der Mischung gleichmäßig in eine Pressmaske aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 3 cm gegeben. Die Presslinge wurden für 60 s bei einem Druck von $3,65 \text{ kN cm}^{-2}$ und 180 s bei $7,29 \text{ kN cm}^{-2}$ gepresst. Für die thermische Behandlung wurden die Elektroden mit einer Heizrate von 5 °C min^{-1} auf 340 °C unter Stickstoff-Atmosphäre erhitzt. Die Temperatur von 340 °C wurde für einen Zeitraum von 10 min gehalten. Im Anschluss erfolgte eine Abkühlung auf Raumtemperatur. Wurden andere maximalen Temperaturen für die thermische Behandlung gewählt, wurde die Heizrate von 5 °C min^{-1} gleich gehalten und die Aufheizzeit dementsprechend variiert.

5.2.4 Abscheidung von Ionomeren auf Gasdiffusionselektroden

Die Anionenaustausch-Iomere (AEIs) wurden über Spray-Coating auf die Elektroden aufgebracht. Hierfür wurde eine manuelle Sprühpistole verwendet.

Die Ionomer-Lösung wurde im Verhältnis 1 zu 1 mit Lösemittel vermischt und 5 - 10 mL dieser Lösung auf eine Gasdiffusionselektrode (GDE) gesprüht. Die Elektroden wurden für das Aufbringen der Iomere auf einer Vakuum-Heizplatte unter Vakuum fixiert. Zum Erhalt einer gleichmäßigen Schicht wurden die Elektroden bei Raumtemperatur über Kreuz besprüht, wobei beim Auftragen immer gewartet wurde bis die vorherige Schicht getrocknet war.

5.3 Versuchsaufbau

Die in dieser Arbeit verwendete Elektrolysezelle aus Polymethylmethacrylat (PMMA) wurde in zwei Betriebsarten angewandt. Für Versuche mit einer Dauer von 2 h und kürzer wurde die Zelle im Semi-Batch-Modus betrieben, für Versuche mit einer Dauer von >2 h wurde die Zelle im kontinuierlichen-Modus betrieben.

5.3.1 Semi-Batch-Betrieb

Im Semi-Batch-Betrieb der Elektrolysezelle ist ein konstanter Zufluss der gasförmigen Edukte möglich. Ein Austausch von Elektrolyt an Kathode und Anode ist in dieser Betriebsart nicht möglich.

Abbildung 5.1 zeigt ein Fließbild der Elektrolysezelle im Semi-Batch-Betrieb. Alle Rohre und sonstige Verbindungen der Zelle haben einen Durchmesser von 1/8".

Durch den Massendurchflussregler (MFC) (C-1) wird der Zufluss von CO₂ zur Gasseite der GDE geregelt. Es sind Gasströme zwischen 0,3 und 30 mL min⁻¹ möglich. Der an der GDE anliegende Gasdruck wird mit einem Drucksensor (R-3) überwacht. Der abfließende Gasstrom wird durch einen Massendurchflussmesser (MFM) (R-4) aufgezeichnet, bevor die Zusammensetzung der Gase in einem Gaschromatographen (GC) (7890 A, Agilent Technologies Inc.) analysiert wird.

Die Temperatur des Elektrolyts kann durch einen externen Wärmetauscher eingestellt werden. Hierfür wird der Elektrolyt der Kathode mit der Pumpe P-1 und der Anode mit der Pumpe P-2 im Kreislauf durch den Wärmetauscher gepumpt. Die Temperatur des Elektrolyts wird mit den Temperatursensoren R-1 und R-2 aufgezeichnet.

Abbildung 5.2 zeigt eine Explosionszeichnung der Zelle für den Semi-Batch-Betrieb. In dieser Abbildung ist der Aufbau der für die Elektrolyse wichtigen Komponenten detailliert dargestellt.

Im Gas-Raum (Kathode) befindet sich hinter der GDE ein Stromabnehmer und zwischen diesem und der GDE eine Gasdiffusionsschicht (GDL) zum mechanischen Schutz der Elektrode. Durch eine Maske aus PTFE wird die Fläche der GDE, welche mit Elektrolyt in Berührung kommt, auf 1 cm² begrenzt. Der Kathoden-Raum ist durch eine Kationenaustausch-Membran (CEM) von der Anode (Gegenelektrode, CE) getrennt. Im Kathoden-Raum befindet sich die Referenzelektrode (Ref). Durch einen Potentiostaten (Interface 1010, Gamry Instruments Inc.) wird der Strom oder das Potential geregelt und aufgezeichnet. Dieser Potentiostat ermöglicht maximale Ströme von ± 1 A bei ± 12 V.

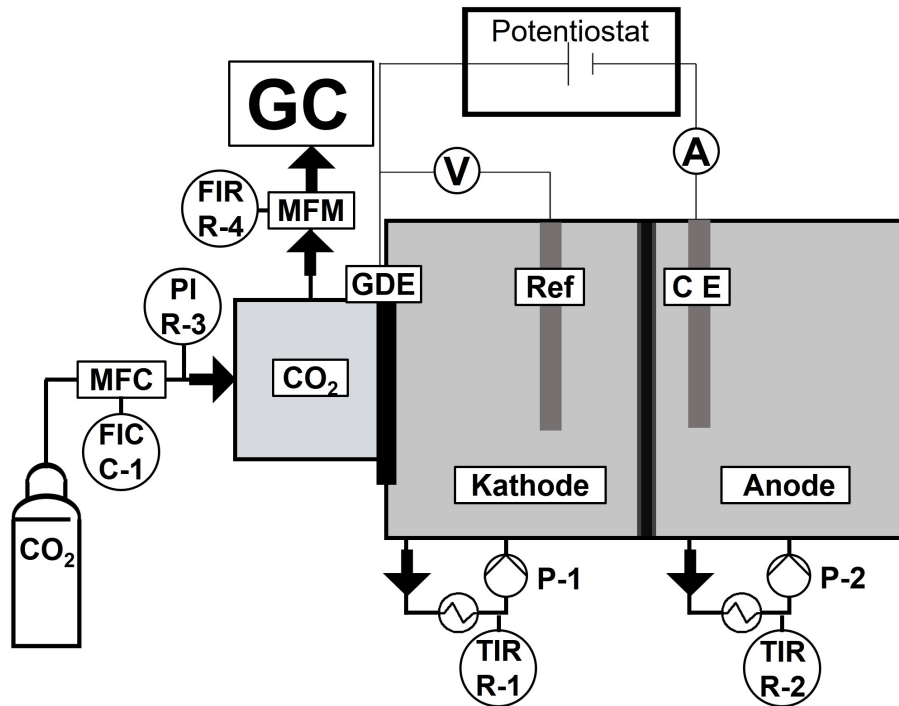


Abbildung 5.1: Fließbild der verwendeten Elektrolysezelle für den Semi-Batch-Betrieb

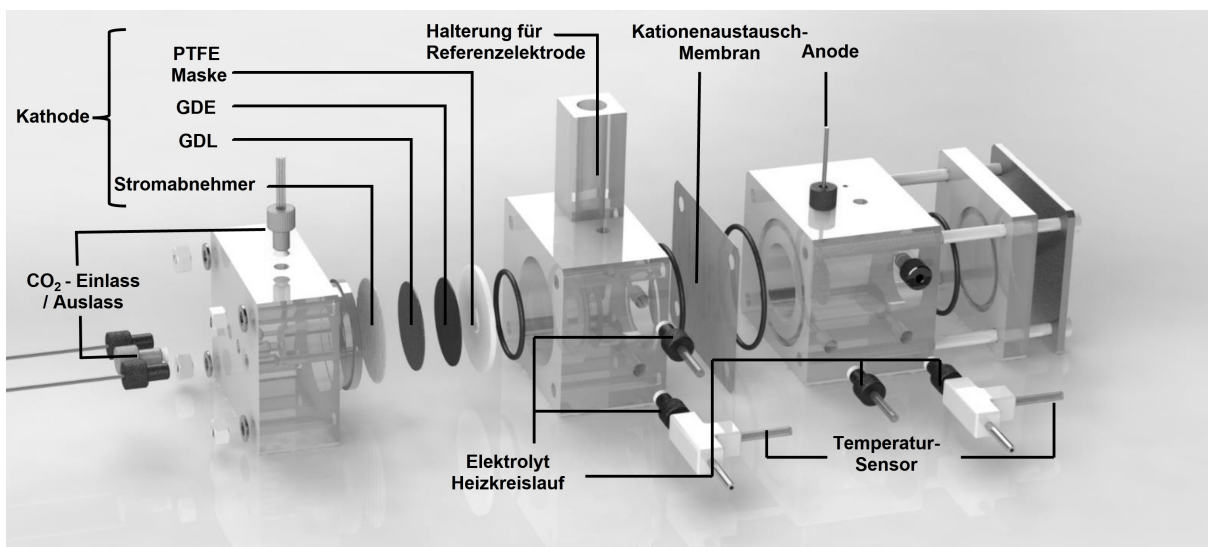


Abbildung 5.2: Explosionszeichnung der verwendeten Elektrolysezelle für den Semi-Batch-Betrieb

5.3.2 Kontinuierlicher Betrieb

Für eine kontinuierliche Betriebsweise wurde die Elektrolysezelle um die Möglichkeit des kontinuierlichen Austausches des Elektrolyts erweitert. Ein Fließbild der Zelle für den kontinuierlichen Betrieb ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Gasversorgung und die Anordnung von weiteren Komponenten ist identisch zur Zelle im Semi-Batch-Betrieb.

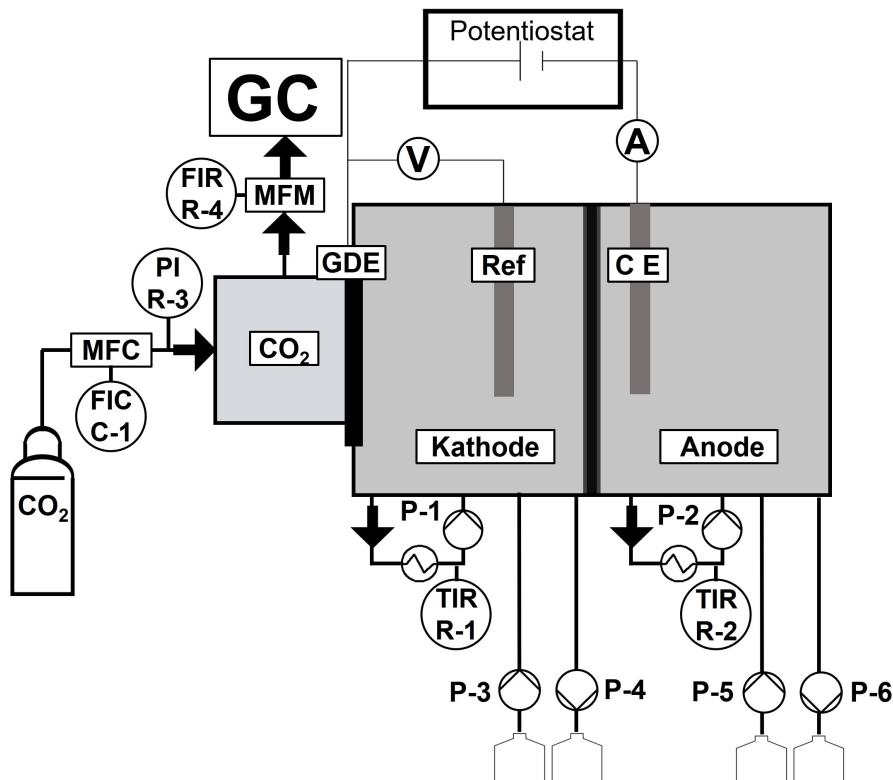


Abbildung 5.3: Fließbild der verwendeten Elektrolysezelle für den kontinuierlichen Betrieb

Durch die Pumpen P-3 und P-5 (Reglo ICC, Ismatec SA) ist eine Steuerung des Zuflusses von Elektrolyt im Bereich zwischen $0,05$ und 5 mL min^{-1} zur Zelle möglich. Mit den Pumpen P-4 und P-4 wird durch entsprechende Lage der Öffnungen in der Zelle überschüssiger Elektrolyt aus der Zelle abgepumpt.

5.4 Reaktionsbedingungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurden teilweise bei verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Diese wurden zum einen aufgrund der verschiedenen Betriebsweisen der Zelle benötigt, darüber hinaus wurden die Reaktionsbedingungen im Verlaufe der Arbeit durch neue Erkenntnisse an-

gepasst. Nachfolgend sind die Reaktionsbedingungen, unter welchen die Versuche durchgeführt wurden, für einen besseren Überblick aufgelistet.

5.4.1 Durchführung der Versuche

Die Durchführung der Experimente war bei allen Versuchen gleich. Nach Einbau der GDE in die Elektrolysezelle wurde diese mit Elektrolyt befüllt. Anschließend wurden die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Volumenstrom CO₂) über einen Zeitraum von 5 min äquilibriert. Danach wurde die Stromdichte mit $4 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ auf den Wert erhöht, bei welchem der Versuch stattfinden soll. Daraufhin wurde die Stromdichte für die Versuchsdauer konstant gehalten. Alle durchgeführten Versuche sind galvanostatische Experimente mit konstanter Stromdichte und variablem Potential.

5.4.2 Reaktionsbedingungen für die Semi-Batch-Betriebsweise

Die Versuche im Semi-Batch-Betrieb wurden bei den aus Tabelle 5.3 ersichtlichen Reaktionsbedingungen, den *Standardbedingungen I* durchgeführt. Diese Reaktionsbedingungen wurden bei Versuchen mit Dauer von einer und zwei Stunden angewandt.

Tabelle 5.3: *Standardbedingungen I* für Versuche in der Semi-Batch-Betriebsweise der Elektrolysezelle

Parameter	Wert
Aktive Fläche GDE	1 cm ²
Elektrolyt Kathode	1 M KCl (pH10)
Elektrolyt Anode	1 M KHCO ₃ (pH 10)
Temperatur	50 °C
Stromdichte	200 mA cm ⁻²
Volumenstrom CO ₂	5,57 mL min ⁻¹
Gasdiffusionsschicht	Sigracet 39 AA

5.4.3 Reaktionsbedingungen für die kontinuierliche Betriebsweise

Versuche bei kontinuierlicher Betriebsweise und Versuchsdauern > 2 h wurden bei den in den Tabellen 5.4 bis 5.6 aufgelisteten Reaktionsbedingungen, *Langzeitbedingungen I bis III* durchgeführt.

Tabelle 5.4: *Langzeitbedingungen I* für Versuche in der kontinuierlichen Betriebsweise der Elektrolysezelle

Parameter	Wert
Aktive Fläche GDE	1 cm ²
Elektrolyt Kathode	1 M KHCO ₃ (pH 10)
Elektrolyt Anode	1 M KHCO ₃ (pH 10)
Temperatur	50 °C
Volumenstrom CO ₂	5,57 mL min ⁻¹
Volumenstrom Elektrolyt	1 mL min ⁻¹
Gasdiffusionsschicht	Sigracet 39 AA

Tabelle 5.5: *Langzeitbedingungen II* für Versuche in der kontinuierlichen Betriebsweise der Elektrolysezelle

Parameter	Wert
Aktive Fläche GDE	1 cm ²
Elektrolyt Kathode	1 M KCl (pH10)
Elektrolyt Anode	1 M KHCO ₃ (pH 10)
Temperatur	50 °C
Volumenstrom CO ₂	5,57 mL min ⁻¹
Volumenstrom Elektrolyt	1 mL min ⁻¹
Gasdiffusionsschicht	Sigracet 39 AA

Tabelle 5.6: *Langzeitbedingungen III* für Versuche in der kontinuierlichen Betriebsweise der Elektrolysezelle

Parameter	Wert
Aktive Fläche GDE	1 cm ²
Elektrolyt Kathode	1 M KCl (pH10)
Elektrolyt Anode	1 M KHCO ₃ (pH 10)
Temperatur	50 °C
Volumenstrom CO ₂	5,57 mL min ⁻¹
Volumenstrom Elektrolyt	1 mL min ⁻¹
Gasdiffusionsschicht	Sigracet 39 BB

5.5 Analyse der Reaktionsprodukte

5.5.1 Gasförmige Produkte

Die gasförmigen Produkte, Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, wurden über online-Gaschromatographie analysiert. Die Analyse erfolgte mit einem 7890 A Gaschromatographen der Firma Agilent Technologies Inc. Der Produktgasstrom wurde durch eine Kühlfalle von enthaltenem Wasserdampf befreit und anschließend über ein Probeentnahmeventil Gasproben dem Gaschromatographen zugeführt. In Tabelle 5.7 sind Parameter und Werte des Gaschromatographen aufgelistet.

Tabelle 5.7: Parameter des 7890 A Gaschromatographen

Parameter	Wert
Säule	PLOT Q 30 m x 530 µm x 40 µm Molsieb 2 m x 3,18 mm x 2 mm
Detektor	TCD, FID
Trägergas	He
Druck Trägergas	527 kPa
Temperatur Injektor	150 °C
Temperaturprogramm Säule	Start bei 50 °C for 10 min, Aufheizen auf 150 °C mit 20 °C min ⁻¹
Temperatur Detektor	200 °C
Split	4:1
Analysedauer	15 min

5.5.2 Im Elektrolyt gelöste Produkte

Die Analyse des im Elektrolyt gelösten Produkts Formiat erfolgte über Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) (1260 Infinity Agilent Technologies Inc.). Hierfür wurde manuell während oder am Ende eines Versuchs eine Probe entnommen. Bei Versuchen im Semi-Batch-Betrieb wurde das Volumen des Elektrolyts im Kathodenraum nach dem Versuch durch Überführen in einen Messzylinder bestimmt. Bei kontinuierlicher Betriebsweise betrug die Verweilzeit des Elektrolyts an der Kathode 30 min. Die Verweilzeit wurde über den Volumenstrom eingestellt. In Tabelle 5.8 sind Parameter und Werte des verwendeten HPLC-Systems aufgelistet.

Tabelle 5.8: Parameter des 1260 Infinity HPLC-Systems

Parameter	Wert
Säule	NUCLEOGEL Sugar 810 H (MACHEREY-NAGEL)
Detektor	RID
Eluent	5mM H ₂ SO ₄ in Wasser
Volumenstrom Eluent	0,6 mL min ⁻¹
Injektionsvolumen	10 µL
Temperatur Säule	50 °C
Temperatur Detektor	55 °C

5.6 Charakterisierung von Katalysator und Elektroden

5.6.1 Bestimmung der Katalysator-Beladung

Die Beladung der Elektroden mit Katalysator wurde über Thermogravimetrische Analyse (TGA) (Set-sys TG 16/18, Setaram Inc.) am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart (ITC) von Frau Gehring und Herrn Florenski bestimmt. Dazu wurde eine Probe des mit Elektrokatalysator beladenen Trägermaterials AB mit einer Heizrate von 5 °C min⁻¹ in einer Atmosphäre aus synthetischer Luft erhitzt. Proben mit Zinn- und Eisen-Katalysator wurden auf eine Endtemperatur von 1000 °C, Proben mit Bismut auf eine Endtemperatur von 750 °C erhitzt.

Aus dem Verhältnis von nicht verbranntem Rückstand zum Gesamtgewicht der Probe zu Beginn der Messung kann die Beladung des Trägermaterials mit Metalloxid bestimmt werden. Durch Umrechnung entsprechend der Stöchiometrie des gebildeten Oxids erhält man die Metall-Beladung, die in dieser Arbeit grundsätzlich angegeben wird.

5.6.2 Bestimmung der Katalysator-Spezies

Zur Bestimmung der Katalysator-Spezies über Röntgendiffraktometrie (XRD) wurde die Katalysatorsynthese (vgl. Kapitel 5.2, S.48) ohne das Trägermaterial AB durchgeführt. AB ist ein nanokristallines Material und eine Auswertung der Diffraktogramme ist bei Anwesenheit großer Mengen von diesem Material nicht möglich, weil dieses zu einer starken Verbreiterung der Reflexe führt, welche nicht mehr in ausreichender Qualität ausgewertet werden können. Die Charakterisierung wurde an einem D8 Advance Diffraktometer (Bruker corp.) mit Cu-K_α Strahlenquelle bei $\lambda = 1,5$ nm, V = 40 kV und I = 40 mA

durchgeführt. Die Charakterisierung der Katalysator-Spezies über XRD wurde von Herrn Florenski am ITC durchgeführt.

5.6.3 Elektronenmikroskopische Analyse der Elektroden

Die Analyse der Partikelgröße des Katalysators und die Charakterisierung der GDEs nach der Elektrolyse fand an einem VEGA3 Rasterelektronenmikroskop der Firma TESCAN GmbH am ehemaligen Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Stuttgart statt. Für die Analyse mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurde ein Octane elect Detektor der Firma AMETEK Inc. verwendet.

5.6.3.1 Partikelgrößenverteilung des Katalysators

Zur Analyse der Partikelgrößenverteilung wurde mit Katalysator beladenes AB in Pulverform charakterisiert. Für die Analyse wurde der zurückgestreute Elektronen (BSE)-Detektor des Mikroskops verwendet. Dies ist möglich, da bedingt durch den großen Unterschied in den Ordnungszahlen von Bismut und Kohlenstoff ein ausreichend großer Kontrast zwischen den Elementen dargestellt wird. Die Zuordnung wurde mit Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)-Messungen bestätigt (vgl. Abbildung 8.1 und Tabelle 8.2, S.154).

Die Partikelgrößen wurden mit der Open-Source Software „ImageJ“ (Version 1.53k) bestimmt. Für eine statistisch relevante Auswertung wurden mindestens 200 Partikel vermessen.

5.6.3.2 Charakterisierung von Elektroden nach der Elektrolyse

Durch die Charakterisierung des Querschnitts von GDEs nach der Elektrolyse können Erkenntnisse über die Stabilität des Elektrodensystems, die Bildung von Salzen in der Porenstruktur der Elektroden sowie über die Eindringtiefe des Elektrolyts in eine Elektrode gewonnen werden.

Bevor der Querschnitt einer Elektrode untersucht werden kann, muss diese gefriergetrocknet werden. Dies dient dazu, dass gelöste Komponenten an den Orten bleiben, an welchen diese während der Elektrolyse waren. Beim Trocknen der Elektrode unter atmosphärischen Bedingungen oder höheren Temperaturen besteht die Möglichkeit, dass Wasser durch den Verdampfungsprozess aus der Porenstruktur der Elektrode zur Oberfläche diffundiert und gelöste Komponenten mitschleppt. Wird die Elektrode gefriergetrocknet, sublimiert das Wasser und alle Komponenten bleiben an den Orten, an welchen diese während der Elektrolyse waren.

Für die Gefrier Trocknung wurde die Oberfläche der Elektroden mit bidest. Wasser abgewaschen. Anschließend wurden die Elektroden in einer Vakuumkammer in ein Gefäß mit flüssigem Stickstoff gege-

ben. Im Vakuum verdampft der flüssige Stickstoff und die Elektrode wird heruntergekühlt. Eine Sublimation des Wassers ist bei Drücken unter 4 mbar möglich. Die Elektrode wurde für mindestens eine Stunde bei einem Druck < 4 mbar in der Vakuumkammer getrocknet.

Zur weiteren Untersuchung wurde die Elektrode mit einem Skalpell geschnitten und auf einem Probenhalter für die Analyse des Querschnitts fixiert.

Zur Charakterisierung der Stabilität einer Elektrode wurde der Querschnitt der untersuchten Elektrode mit dem einer unbenutzten Elektrode verglichen. Hierfür wurde auch die Dicke der Elektrode bestimmt. Dieser wurde mit der Software „ImageJ“ bestimmt. Die qualitative Analyse der Bildung von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salze wurde ebenfalls über visuelle Auswertung von Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen durchgeführt.

Für eine quantitative Analyse der Bildung von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen wurde das Verhältnis von Kalium und Chlor im Querschnitt der Elektroden bestimmt und auf Chlor = 1 normiert. Hierfür wurden die Elemente entweder durch Line-Scans oder durch Element-Mapping mit EDX bestimmt. Bei einem Line-Scan werden die Elemente entlang einer Linie detektiert und bestimmt (vgl. Abbildung 8.2, S.155).

Die Eindringtiefe des Elektrolyts wurde ebenfalls über Line-Scan- oder Element-Mapping-Messungen durchgeführt. Hierbei wurde ein Element des Elektrolyts wie Kalium über den Querschnitt der Elektrode orts aufgelöst analysiert. Der Bereich, in welchem Kalium in großer Menge vorhanden ist, wurde während der Elektrolyse mit Elektrolyt benetzt. Im unbenetzten Bereich wird wesentlich weniger Kalium detektiert. Ein scharfer Abfall der detektierten Menge an Kalium ist die Grenze zwischen benetztem und unbenetztem Bereich (vgl. Abbildung 8.3, S.155). Über die Software „ImageJ“ wurde die Distanz zwischen der Elektrolytseite der Elektrode und dieser Grenze gemessen. Diese Distanz ist die Eindringtiefe. Die Untersuchung zur Stabilität eines Elektrokatalysators wurde ebenfalls auf diese Art durchgeführt. Hier wurde das Signal des Elektrokatalysators im Vergleich zur benetzten Fläche analysiert. Wird im Bereich der benetzten Fläche einer GDE weniger Elektrokatalysator detektiert, ist dies ein Anzeichen für ein Herauslösen des Katalysators aus der Elektrode während der Elektrolyse.

5.7 Elektrochemische Analyse

Die Doppelschichtkapazität C_{DL} wurde über Cyclovoltammetrie (CV) und Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) bestimmt.

5.7.0.1 Cyclovoltammetrische Messungen

Für eine Bestimmung der Doppelschichtkapazität mit CV-Messungen wurde die Elektrolyse unterbrochen. Vor den CV-Messungen wurde für eine halbe Stunde bei Leerlaufpotential (OCP) äquilibriert. Das OCP lag typischerweise bei Werten von $-0,3$ V vs. Ref. oder negativeren Werten. Anschließend wurden CV-Messungen mit Scanraten von 20, 40, 60, 80 und 100 mV s^{-1} in einem nicht-faradayschen Bereich zwischen $0,05$ V und $-0,4$ V durchgeführt. Durch Auftragen der Stromdichte bei einem Potential von $-0,3$ V vs. Ref. über den Scanraten wird die Doppelschichtkapazität als Steigung erhalten (vgl. Abbildung 8.4 und Abbildung 8.5, S.156).

5.7.0.2 Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie

Zur Bestimmung der Doppelschichtkapazität über EIS wurden EIS-Messungen bei Frequenzen zwischen 300 kHz und 1 Hz durchgeführt. Die Doppelschichtkapazität kann aus dem Frequenzbereich des Ladungsübergangs berechnet werden (vgl. Abbildung 8.6, S.157). Für diese Berechnung wurde das in Abbildung 8.6 dargestellte Ersatzschaubild über die Software „RelaxIS“ der Firma rhd instruments GmbH & Co. KG an das gemessene Nyquist-Diagramm angepasst. Anschließend wurde mit der von Brug aufgestellten Gleichung (Gl. 3.3.9, S.38) für ideal polarisierbare Elektroden die Doppelschichtkapazität ausgerechnet. Durch Verwendung von Software „RelaxIS“ konnte dies automatisiert für jeden Messpunkt durchgeführt werden.

5.8 Datenverarbeitung

Die bei allen durchgeführten Experimenten aufgezeichneten Daten zur Bestimmung der Produktverteilung der Gase wurden teilautomatisiert über Microsoft Excel ausgewertet. Dies beinhaltet die Daten des Volumenstroms am Ausgang der Zelle gemessen über Messstelle R-4 (MFM) (vgl. Kapitel 5.3, S. 51) und die Analysedaten des Gaschromatographen. Um einen Einfluss von Abweichungen im Volumenstrom beim Start einer Messung im Gaschromatographen, bedingt durch Umschalten von Ventilen, zu eliminieren, wurde zur Analyse der Produktverteilung der gemittelte Volumenstrom am Ausgang der Zelle im Zeitraum von einer Minute vor der Gaschromatographie (GC)-Messung verwendet. Da der verwendete MFM auf reines CO_2 kalibriert war, wurde der Volumenstrom mittels Konversionsfaktoren des Herstellers^[140] unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Gas-Stroms am Ausgang der Zelle berechnet. Aus dem Volumenstrom und den Daten aus der GC-Analyse wurde die Faraday-Effizienz (FE) für die Gase berechnet.

Die FE des gelösten Produkts Formiat wurde aus der Konzentration des Formiats, bestimmt über HPLC, berechnet.

Die Erfassung des Potentials erfolgte durch den Potentiostaten. Je nach Bedarf wurden die Werte über die Versuchsdauer gemittelt oder der Verlauf des Potentials über der Versuchsdauer ausgewertet.

Die zeitliche Auflösung der Messung des Potentials betrug 1 s. Für eine bessere Darstellung der Diagramme bei Versuchsdauern von bis zu 24 h wurden die Kurven von Potentialverläufen durch Anwendung eines gleitenden Mittelwerts geglättet. Hierzu wurden mit der Software „Origin Pro 2022“ ein gleitender Durchschnitt über 100 Werte gebildet.

6 | Ergebnisse und Diskussion

Die hier vorgestellten Ergebnisse gründen auf fundamentalen Vorarbeiten von A. Inan^[141], D. Kopljar^[136] und A. Löwe^[137] am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart. Die in diesen Arbeiten entwickelte Elektrolysezelle und Gasdiffusionselektroden (GDEs) wurden ebenso wie die Reaktionsparameter als Ausgangspunkte verwendet und es wurde die elektrochemische Kohlenstoffdioxid-Reduktionsreaktion in Langzeitversuchen ($t \geq 24$ h) analysiert. Mit dem gewonnenen Verständnis über mögliche Degradationsmechanismen wurden Katalysator und Reaktionsparameter weiter optimiert.

6.1 Reproduzierbarkeit

Zur Einschätzung der Signifikanz der Ergebnisse wurden die Versuche standardmäßig reproduziert. Nachfolgend wird die Reproduzierbarkeit der Aktivität und Selektivität an derselben Elektrode sowie die Reproduzierbarkeit von deren Herstellung untersucht. Um Informationen über die Selektivität der Elektroden machen zu können, wird die Produktverteilung bzw. die Faraday-Effizienz (FE) zu Formiat und den Nebenprodukten analysiert. Informationen zur Aktivität können aus dem korrigierten Potential der Kathode für eine vorgegebene Stromdichte ermittelt werden.

6.1.1 Reproduzierbarkeit der Beladung mit Katalysator

Grundvoraussetzung für eine Signifikanz der Ergebnisse ist eine gute Reproduzierbarkeit in der Präparation des Katalysators. Eine reproduzierbare Beladung des Kohlenstoffträgers Acetylene Black (AB) mit aktiver Phase ist unabdingbar, um signifikante Aussagen hinsichtlich Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität machen zu können. Die Beladung von AB mit aktiver Phase wurde über Thermogravimetrische Analyse (TGA) sowohl für Katalysatoren mit Zinn als auch mit Bismut als aktive Phase bestimmt. Zum besseren Vergleich der Ergebnisse mit anderen Arbeiten wird die Beladung in Gew.% auf das Trägermaterial AB bezogen und die Masse an aktiver Phase (bezogen auf das Metall) pro geometrischer Elektroden-Fläche ($\text{mg}/\text{cm}_{\text{geo}}^2$) angegeben. In Tabelle 6.1 und Tabelle 6.2 sind die Beladungen der in die-

ser Arbeit synthetisierten Katalysatorchargen angegeben.

Die Abweichungen in der Beladung entstehen durch statistische Fehler bei der Katalysatorsynthese (vgl. Kapitel 5.2 auf S. 48). Die durchgeführte Fällungsreaktion resultiert in einer Stichproben-Standardabweichung von 0,21 Gew.% absolut bei den Chargen mit Zinn als aktive Phase und 0,40 Gew.% absolut bei Chargen mit Bismut als aktive Phase. Um den Einfluss dieser Abweichung auf die Aktivität und Selektivität der Elektroden besser einschätzen zu können, werden im folgenden Kapitel (Kapitel 6.1.2) die Produktverteilung und Potentiale der dazugehörigen Elektroden analysiert.

6.1.2 Reproduzierbarkeit der Produktverteilung und der Potentiale

Um Aussagen über die Reproduzierbarkeit von Produktverteilung und Potential für die Herstellung des Elektrokatalysators treffen zu können, muss zuerst die Reproduzierbarkeit der Elektrodenherstellung für dieselbe Katalysatorcharge analysiert werden. Tabelle 6.3 zeigt exemplarisch die Reproduzierbarkeit von drei Versuchen aus derselben Katalysatorcharge bei *Standardbedingungen I* (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53: 200 mA cm⁻², T = 50 °C, t = 1 h, Kathode 1M KCl, Anode 1M KHCO₃, pH 10) und Semi-Batch-Betriebsweise der Zelle. CO₂ wurde der Gasdiffusionselektrode (GDE) im vierfachen Überschuss (5,57 mL min⁻¹) zugeführt, um eine stöchiometrische Limitierung der elektrochemische Kohlenstoffdioxid-Reduktionsreaktion (CO₂RR) durch das Edukt CO₂ ausschließen zu können. Hierfür wurden drei Elektroden aus der selben Charge untersucht. Das Potential wurde als Mittelwert über die Versuchsdauer bestimmt.

Die Stichproben-Standardabweichung der FE des Hauptprodukts Formiat ist mit 1,32 % absolut gering und wird von Messfehlern zur Bestimmung der in Elektrolyt gelösten Produkte durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und der dafür notwendige Bestimmung des Elektrolytvolumens beeinflusst (vgl. Kapitel 5.5.2 auf S. 56). Die Stichproben-Standardabweichungen sind bei den Gasprodukten CO (0,01 %) und H₂ (0,19 %) bezogen auf die absoluten Werte höher als bei Formiat. Ein Grund hierfür können größere Ungenauigkeiten bedingt durch die sehr geringen Konzentrationen im Abgasstrom der Zelle sein.

Tabelle 6.1: Beladung des Trägers bzw. der Elektrode mit Zinn

Charge	Gew. %	mg/cm _{geo} ²
1	2,40	0,94
2	2,27	0,89
3	2,68	1,05
∅	2,45 ± 0,21	0,96 ± 0,08

Tabelle 6.2: Beladung des Trägers bzw. der Elektrode mit Bismut

Charge	Gew. %	mg/cm _{geo} ²
1	9,47	3,71
2	8,96	3,51
3	9,92	3,89
4	9,03	3,54
5	9,32	3,65
6	8,84	3,47
∅	9,26 ± 0,40	3,56 ± 0,16

Tabelle 6.3: Produktverteilung (FE) und Potential von Versuchen aus derselben Charge (Katalysatorcharge Nr. 6 (Bismut), vgl. Tabelle 6.4) bei *Standardbedingungen I*

Versuch Nr.	Faraday-Effizienz (FE) / %				∅ _{Kat,kor} / V vs. SHE
	Formiat	CO	H ₂	Gesamt	
1	95,04	0,32	1,73	97,09	-1,45
2	96,71	0,32	1,61	98,64	-1,43
3	94,11	0,34	1,98	96,42	-1,44
∅	95,28 ± 1,32	0,33 ± 0,01	1,77 ± 0,19	97,38 ± 1,51	-1,44 ± 0,01

Die gute Reproduzierbarkeit zwischen den Elektroden innerhalb derselben Katalysatorcharge ist Grundvoraussetzung für einen Vergleich von Ergebnissen, die an verschiedenen Katalysatorchargen gemessen wurden. In Tabelle 6.4 ist die Produktverteilung und das Potential von verschiedenen Elektroden basierend auf verschiedenen Chargen an Bismut-Katalysatoren bei gleicher Beladung und *Standardbedingungen I* (siehe oben) aufgelistet.

Die Stichproben-Standardabweichung der FE zum Hauptprodukt Formiat ist mit 2,56 % absolut etwas höher als innerhalb derselben Charge, jedoch auch über mehrere Chargen gleicher nomineller Katalysatorbeladung betrachtet insgesamt gering. Die Stichproben-Standardabweichung für die gasförmigen Nebenprodukte CO (0,03 %) und H₂ (0,57 %) ist höher als innerhalb derselben Charge. Neben Fehlern in der Analyse kommen hier geringe Abweichungen in der Katalysatorbeladung hinzu.

Die gesamte FE der Versuche ist bei nahezu 100 % mit einer Stichproben-Standardabweichung von 3,2 %. Die Elektronenbilanz ist demnach geschlossen.

Die Stichproben-Standardabweichung im mittleren Potential gegen Standardwasserstoffelektrode (SHE) ist mit 0,03 V ebenfalls gering. Sowohl in den Potentialen als auch in der Produktverteilung lässt sich keine Korrelation mit den Schwankungen der Metallbeladung (Tabelle 6.2) erkennen. Demnach haben diese statistischen Schwankungen im Metallgehalt keinen Einfluss auf die Selektivität und Aktivität der

Tabelle 6.4: Produktverteilung (FE) und Potential von verschiedenen Chargen an Bismut-Katalysator

Charge Nr.	Faraday-Effizienz (FE) / %			Gesamt	$\varphi_{Kat, kor}$ / V vs. SHE
	Formiat	CO	H ₂		
1	95,50	0,28	1,53	97,31	-1,43
2	97,45	0,28	2,61	100,34	-1,44
3	90,72	0,25	1,38	92,35	-1,45
4	95,69	0,27	1,40	97,35	-1,38
5	97,97	0,32	2,56	100,84	-1,44
6	95,28	0,33	1,77	97,38	-1,44
∅	95,43 ± 2,56	0,29 ± 0,03	1,88 ± 0,57	97,6 ± 3,16	-1,43 ± 0,03

untersuchten Elektroden unter den gewählten Reaktionsbedingungen.

Neben der Reproduzierbarkeit der Chargen mit Bismut-Katalysator wurden die Chargen mit Zinn als aktive Phase ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.5 aufgelistet.

Für Elektroden mit Zinn als aktive Phase ist ebenfalls eine gute Reproduzierbarkeit für verschieden Katalysatorchargen gegeben. Die Unterschiede in der Produktverteilung und dem Potential zwischen Elektroden mit Zinn- und Bismut-Katalysator werden in nachfolgenden Kapiteln detailliert diskutiert.

Grundsätzlich gibt es eine gute Reproduzierbarkeit in der Beladung des Trägermaterials mit aktiver Phase wie auch in der Produktverteilung und im Potential an den jeweiligen Elektroden. Diese ist innerhalb einer Katalysatorcharge als auch bei unterschiedlichen Katalysatorchargen gleicher nomineller Beladung gegeben. Dies ist eine notwendige Bedingung, um signifikante Werte und signifikante Unterschiede in Werten zu erhalten.

Um Ausreißer-Werte zu erkennen, wurden die Versuche, soweit nicht anders angegeben, mindestens zweimal wiederholt.

Bei Versuchen mit einer Versuchsdauer von mehr als zwei Stunden wurden die gasförmigen Produkte über online-Gaschromatographie (GC) zeitaufgelöst analysiert. Eine automatisierte und zeitaufgelöste

Tabelle 6.5: Produktverteilung (FE) und Potential von verschiedenen Chargen mit Zinn-Katalysator

Charge Nr.	Faraday-Effizienz (FE) / %			Gesamt	$\varphi_{Kat, kor}$ / V vs. SHE
	Formiat	CO	H ₂		
1	84,60	12,10	7,40	104,10	-1,35
2	89,60	9,40	4,60	103,60	-1,31
3	84,54	9,42	6,39	100,35	-1,35
∅	86,25 ± 2,90	10,31 ± 1,55	6,13 ± 1,42	102,68 ± 2,03	-1,34 ± 0,02

Analyse des gelösten Produkts Formiat war jedoch nicht möglich. Als FE von Formiat wurde die Differenz zwischen der aufsummierten FE beider Gase und 100 % angenommen. Dies ist möglich, da die zuvor gezeigten Versuche allesamt eine gesamte FE der drei Produkte von nahezu 100 % aufweisen. Es wurden keine weiteren Produkte detektiert. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass die fehlende FE zu 100 % der von Formiat entspricht. Diese Annahme wurde durch regelmäßige Stichproben in der Analyse der gelösten Produkte mit einer Abweichung von ungefähr 5 % bestätigt.

6.2 Gasdiffusionselektroden mit Zinn als Katalysator

Die Ergebnisse von Löwe^[137] zeigen einen kontinuierlichen Anstieg der Wasserstoff-Bildungsreaktion (HER) über eine längere Versuchsdauer. Ein Anstieg in der FE zu Nebenprodukten wie H₂ kann ein Anzeichen für zunehmende Überspannungen durch Deaktivierung der GDEs sein (vgl. Kapitel 3.2 auf S. 19).

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen der Degradation des Zinn-Katalysators beschrieben. Der Zinn-Katalysator wurde, wie in Kapitel 5.2.1 auf S. 48 dargestellt, synthetisiert. Die Herstellung der GDEs erfolgte nach der in Kapitel 5.2.3 auf S. 50 beschriebenen Vorschrift.

6.2.1 Produktverteilung und Potential

Bei *Standardbedingungen I* (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53; 200 mA cm⁻², T = 50 °C, t = 1 h, Kathode 1M KCl, Anode 1M KHCO₃, pH 10, Beladung: 2,45 ± 0,21 Gew.%) in einer Semi-Batch-Zelle beträgt bei einer Versuchsdauer von einer Stunde und einem mittleren Potential von -1,34 ± 0,02 V die FE zu Formiat 86,25 ± 2,9 %. Die FEs zu CO und H₂ betragen 10,31 ± 1,55 und 6,13 ± 1,42 %. Diese Ergebnisse sind mit denen aus vorangegangenen Arbeiten von Löwe^[137] vergleichbar.

In diesem kurzen Zeitraum ist es nicht möglich, relevante Aussagen über eine Degradation des Katalysators zu treffen. Darum wurden Versuche mit einer längeren Versuchsdauer von 24 h durchgeführt. Diese wurden in der Elektrolysezelle für einen kontinuierlichen Betrieb *Langzeitbedingungen I* (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53: T = 50 °C, Kathode und Anode 1M KHCO₃ (1 mL min⁻¹), pH 10, Beladung: 2,45 ± 0,21 Gew.%) und einer Stromdichte von 50 mA cm⁻² durchgeführt. Die kontinuierliche Betriebsweise der Elektrolysezelle erlaubt den kontinuierlichen Austausch an gasförmigen Produkten und dem Edukt CO₂, sowie des Elektrolyts an der Kathode und Anode mit einer Verweilzeit von 30 min. Ein Austausch des Elektrolyts bei längeren Versuchsdauern ist aus zwei Gründen notwendig: Zum einen wird somit eine Akkumulation von gelösten Produkten verhindert. Zum anderen geschieht der Ladungsausgleich durch

die Kationenaustausch-Membran (CEM) in der Zelle auf Grund des hohen pH-Werts der Elektrolyte nicht durch Protonen, sondern durch Kalium-Kationen. Dadurch kann eine Änderung des pH-Werts der Elektrolyte an der Anode und Kathode verhindert werden. Die gasförmigen Nebenprodukte CO und H₂ wurden zeitaufgelöst durch GC analysiert, das gelöste Produkt Formiat wurde aus der Differenz zu einer FE von 100 % errechnet und durch Stichproben bestätigt (vgl. Kapitel 6.1 auf S. 63). Um den Einfluss von anderen Deaktivierungsmechanismen wie die Bildung von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen (vgl. Kapitel 3.3.5 auf S. 41) zu minimieren, wurden diese Versuche bei einer geringen Stromdichte von 50 mA cm⁻² durchgeführt. Abbildung 6.1 zeigt die FE der Produkte über eine Versuchsdauer von 24 h.

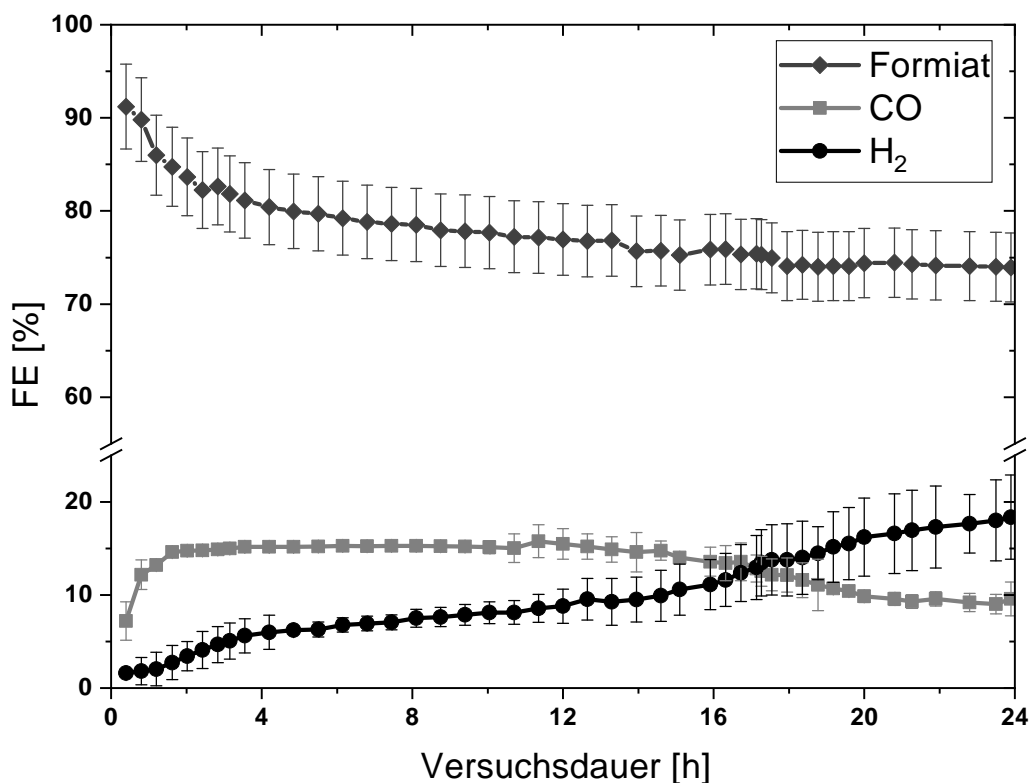


Abbildung 6.1: Verlauf der FE von Formiat, CO und H₂ einer GDE mit Zinn-Katalysator bei *Langzeitbedingungen I* und 50 mA cm⁻² bei einer Versuchsdauer von 24 h

Im untersuchten Zeitraum steigt die HER kontinuierlich an. Abbildung 6.2 zeigt einen typischen Potentialverlauf. Nach anfänglichen Anstieg auf ein konstantes Niveau ist mit fortgeschrittener Versuchsdauer ein Abfall des Potentials zu negativeren Werten ersichtlich. Der Anstieg zu Beginn eines Versuchs lässt sich dadurch erklären, dass die GDE zu Beginn der Elektrolyse wenig mit Elektrolyt benetzt ist. Nach und nach dringt der Elektrolyt in die GDE ein (vgl. Kapitel 3.3.2 auf S. 32). Dadurch wird mehr aktive Katalysatoroberfläche benetzt und die Elektrode ist aktiver. Im Bereich mit konstantem Potential ändert sich die aktive Katalysatoroberfläche nicht mehr oder die Aktivität wird durch andere Vorgänge

limitiert (Diffusionslimitierung). Ab einer Versuchsdauer von ca. 12 h ist ein Abfallen des Potentials zu negativeren Werten ersichtlich. Dies ist ein Hinweis, dass die GDE an Aktivität verliert (vgl. Kapitel 3.1.5 auf S. 16). Der Verlust an Aktivität kann mehrere Gründe haben. Mögliche Ursachen könnten die Bildung von elementarem Zinn, das zunehmende Fluten der Elektrode während der Elektrolyse, Produktdiffusionslimitierung sowie ein Auslaugen (Leaching) der aktiven Phase sein. Die Bildung von elementarem Zinn kann mit Erkenntnissen erklärt werden, welche aus den Pourbaixdiagramm von Zinn (vgl. Kapitel 3.2.2.1 auf S. 23) gewonnen werden können.

Zur Beurteilung der Relevanz des Auslaugens von aktiver Zinnphase wurden zwei Methoden angewandt. Zum einen wurde der Querschnitt einer GDE nach der Elektrolyse mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert, um die in der Elektrode vorhandene Menge an Zinn im mit Elektrolyt benetzten und unbenetzten Bereich der Elektrode zu vergleichen. Zum anderen wurde mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) der Elektrolyt auf gelöstes Zinn untersucht.

6.2.2 Untersuchung der Stabilität des Zinn-Katalysators mit elektronenmikroskopischen

Methoden

Nach der Elektrolyse wurden die Elektroden gefriergetrocknet und der Querschnitt der benetzten Fläche mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), wie in Kapitel 5.6.3 auf S. 58 beschrieben, untersucht. Da sich Signale von Zinn und Kalium bei der Analyse mit EDX überlagern, wurden zur Untersuchung der Stabilität des Zinn-Katalysators Leitsalze auf Basis von Natrium (NaHCO_3) analog zu den Leitsalzen auf Basis von Kalium verwendet.

Abbildung 6.3 zeigt die über EDX quantitativ detektierten Elemente über der Dicke einer GDE. Die Gasseite der GDE ist bei einer Dicke von $0\ \mu\text{m}$, die Elektrolytseite bei $1200\ \mu\text{m}$. Bis zu einer Breite von $550\ \mu\text{m}$ ist das Natrium-Signal konstant bei einem Wert von ungefähr 20. Das Signal kann in diesem Bereich als Hintergrundrauschen der Messung angesehen werden, da sich in sehr geringer Menge Natrium in der GDE befindet. Ab $550\ \mu\text{m}$ steigt dieses Signal sehr stark an. Hier wird Natrium aus dem Elektrolyt detektiert. Dieser Bereich entspricht dem während der Elektrolyse mit Elektrolyt benetzten Bereich. In diesem Bereich ist aber auch das Zinn-Signal geringer als im Bereich, welcher während der Elektrolyse nicht mit Elektrolyt in Berührung kam. Demnach ist im benetzten Bereich der GDE weniger Zinn vorhanden als im unbenetzten Bereich. Dies bestätigt ein Auslaugen des Zinn-Katalysators während der Elektrolyse im aktiv an der Elektrolyse beteiligten Bereich der GDE.

Abbildung 6.4 zeigt eine REM-Aufnahme des Querschnitts einer GDE und die Analyse dieses Querschnitts mit EDX-Mapping. Hierfür werden die Elemente orts aufgelöst detektiert. Im mit Elektrolyt

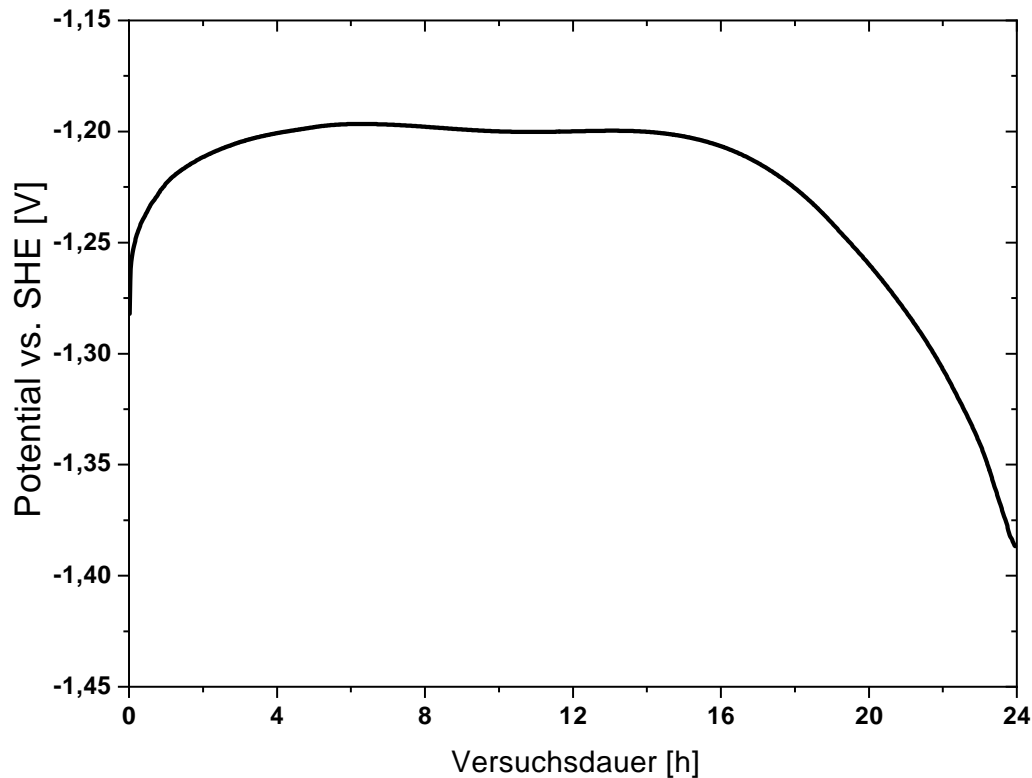


Abbildung 6.2: Verlauf des Potentials gegen SHE einer GDE mit Zinn-Katalysator bei *Langzeitbedingungen I* und einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2}

benetzten Bereich der GDE (orange) ist sichtbar weniger Zinn (türkis) vorhanden als im unbenetzten Bereich.

6.2.3 Untersuchung der Stabilität des Zinn-Katalysators mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Um diese These des Auslaugens von Zinn-Katalysator zu bestätigen wurde in Kooperation mit dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt am Standort Stuttgart (DLR) der Elektrolyt mittels ICP-MS analysiert. Die Verwendung eines ICP-MS war notwendig, um die geringen Konzentrationen von gelösten Zinnverbindungen im Elektrolyt trotz vergleichsweise hoher Konzentration von Leitsalz detektieren zu können. Aus der GDE gelöstes Zinn kann nur in den Elektrolyt gelangen. Demnach muss eine Erhöhung der Konzentration an Zinn im Elektrolyt durch die Elektrolyse messbar sein.

In Abbildung 6.5 ist die Konzentration von Zinn im Elektrolyt der Kathodenseite aufgetragen. Um mögliche Verunreinigungen des Elektrolyt sowie eine mögliche Auslaugung von Katalysators ohne Stromfluss zu untersuchen, wurden Messungen bei Leerlaufpotential (OCP) durchgeführt. Nach einer Versuchsdauer von 13 h bei 50 mA cm^{-2} und *Langzeitbedingungen I* ist die Konzentration von gelöstem Zinn im Elektrolyt fast doppelt so hoch wie bei den Messungen bei OCP. Dies bestätigt die über elek-

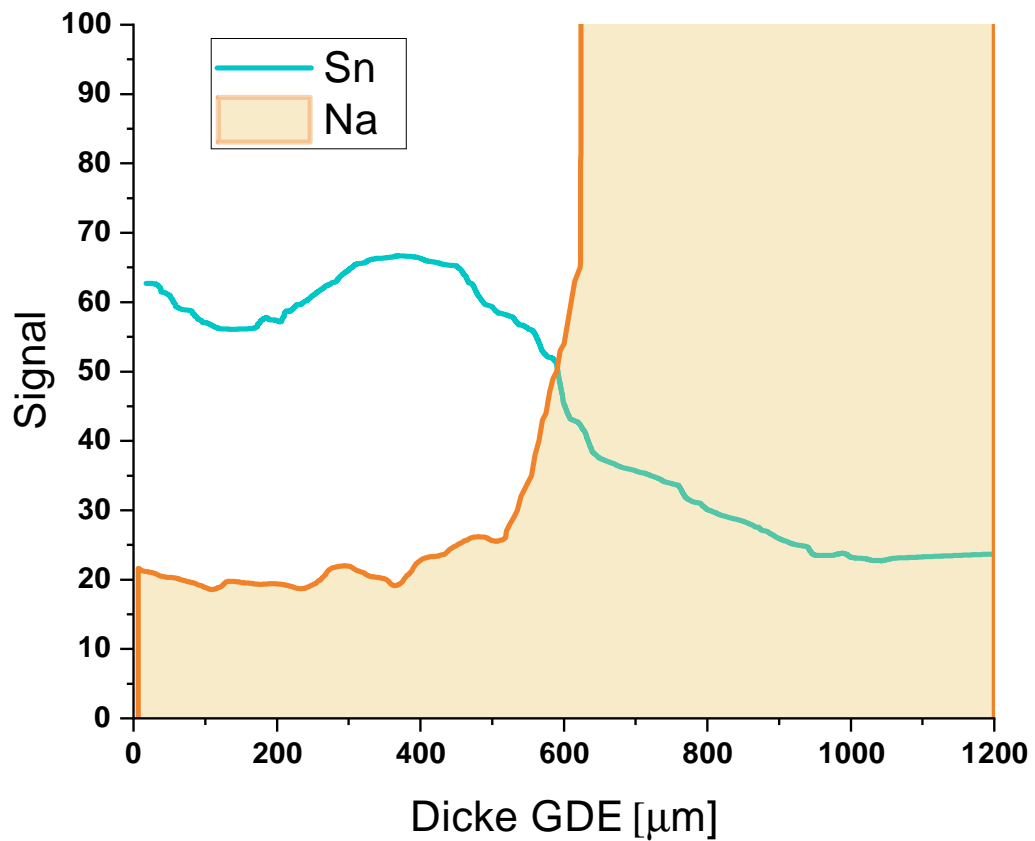


Abbildung 6.3: Menge an detektierten Elementen (Signal) über dem Querschnitt einer GDE mit Zinn-Katalysator nach einer Versuchsdauer von 24 h

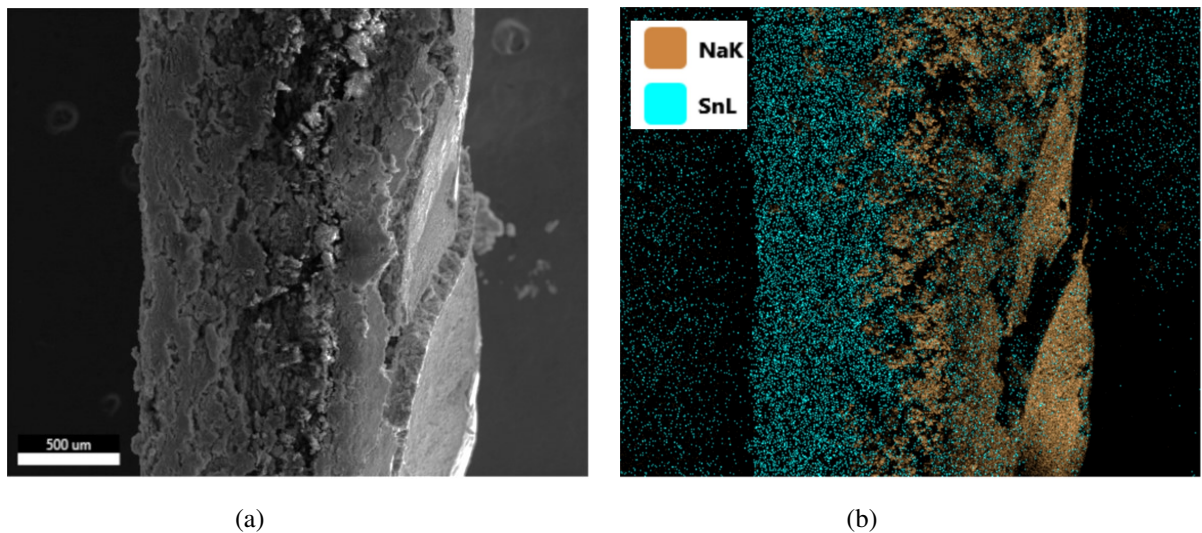


Abbildung 6.4: REM Aufnahme einer GDE nach einer Versuchsdauer von 24 h (a) und dazugehörige Darstellung der Elemente Zinn und Natrium in einer GDE (b)

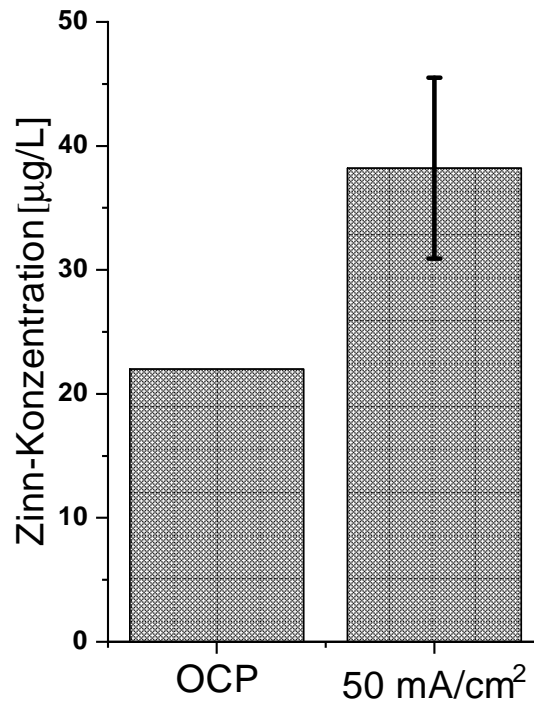


Abbildung 6.5: ICP-MS Analyse des Elektrolyt nach einer Versuchsdauer von 13 h bei *Langzeitbedingungen I*

tronenmikroskopische Methoden gewonnenen Erkenntnisse, dass Zinn während der Elektrolyse aus der Elektrode ausgelaugt wird. Die Zinn-Konzentration nach 13 h bei OCP ergibt sich durch chemisches Lösen von Zinn aus den Elektroden. Der Elektrolyt auf Seite der Anode wurde nicht analysiert. Eine mögliche Diffusion von gelösten Zinnionen durch die Membran kann nicht ausgeschlossen werden.

Der Verlust an Aktivität der CO₂RR an GDEs mit Zinn-Katalysator und der Anstieg der HER bei längeren Versuchsdauern kann durch die zuvor genannten Effekte erklärt werden. Zum einen ist in der aktiven Reaktionszone weniger aktives Zinnoxid vorhanden, da dieses zu elementarem Zinn reduziert wird. Zum anderen kann aus den durchgeführten Analysen schlussgefolgert werden, dass bei der Reduktion des Katalysators ein Teil des Zinn-Katalysators in den Elektrolyt gelöst wird und somit ebenfalls nicht mehr als aktiver Katalysator zur Verfügung steht.

Eine Voraussetzung, um ein stabiles Elektrodensystem zu erhalten, ist ein unter Reaktionsbedingungen auch bei langen Versuchsdauern stabiles Katalysatorsystem.

6.3 Gasdiffusionselektroden mit Bismut als Katalysator

In Kapitel 6.2 wurde ausgeführt, dass sich Zinn nur bedingt als Katalysator für die CO₂RR zu Formiat eignet, da der verwendete Zinn-Katalysator unter Reaktionsbedingungen reduziert und teilweise in den Elektrolyt gelöst wird. Dies stellt vor allem bei längeren Reaktionsdauern ein Problem dar. Eine Mög-

lichkeit ein stabiles Katalysatorsystem zu entwickeln, ist die Verwendung eines anderen Metall(oxids) als Elektrokatalysator.

Bismut zeichnet sich, wie in Kapitel 3.2.2.2 auf S. 25 beschrieben, ebenso wie Zinn durch hohe Überspannungen für HER und hohe Selektivität der CO₂RR zu Formiat aus. Darüber hinaus weist Bismut eine geringe Toxizität sowie stabile und geringe Kosten auf. Da Bismut im Gegensatz zu Zinn unabhängig von der Oxidationsstufe auch in elementarer Form für die CO₂RR aktiv ist, wurde ein auf Bismut beruhendes Katalysatorsystem in dieser Arbeit genauer untersucht.

6.3.1 Synthese und Charakterisierung von Bismut als Katalysator

Als Grundlage für GDEs mit Bismut als Elektrokatalysator wurde das gleiche auf AB beruhende System verwendet wie für GDEs mit Zinn als Katalysator. Somit konnte auf ein gut optimiertes und charakterisiertes Elektrodensystem zurückgegriffen werden und es konnten weiterhin die Vorteile von einlagigen GDEs genutzt werden.

Eine direkte Übertragung der homogenen Fällung mit Harnstoff mit einem Chlorid-Salz als Präkursor, wie in Kapitel 5.2.1 auf S. 48 beschrieben, konnte nicht durchgeführt werden, da Bismut(III)chlorid mit Wasser unkontrolliert zu in Wasser unlöslichem Bismutoxychlorid reagiert^[138]. Um dennoch eine pH-induzierte Fällung von Bismut(III)oxid sicherzustellen, wurde wie in Kapitel 5.2.2 auf S. 48 beschrieben, Bismut(III)-nitrat-Pentahydrat als Präkursor verwendet und nach Ansäuern mit KOH gefällt. Die Herstellung der GDEs aus dem mit Katalysator beladenen AB und Polytetrafluorethylen (PTFE) erfolgte nach der in Kapitel 5.2.3, S. 50 beschriebenen Anleitung.

6.3.1.1 Bismutoxychlorid

Bismutoxychlorid (BiOCl) wurde über Fällung mit KOH synthetisiert. Die synthetisierte Bismut-Spezies wurde über Röntgendiffraktometrie (XRD) analysiert. Um eine Überlagerung der Reflexe von BiOCl mit denen des mikrokristallinen AB zu vermeiden, wurde für die Analyse diese Synthese ohne AB durchgeführt. Abbildung 6.6 zeigt einen Vergleich des Diffraktogramms von BiOCl mit der Literatur^[142], um die Synthese zu BiOCl (vgl. Kapitel 5.2.2.3, S. 49) zu verifizieren. Das gemessene Diffraktogramm stimmt mit dem der Literatur überein.

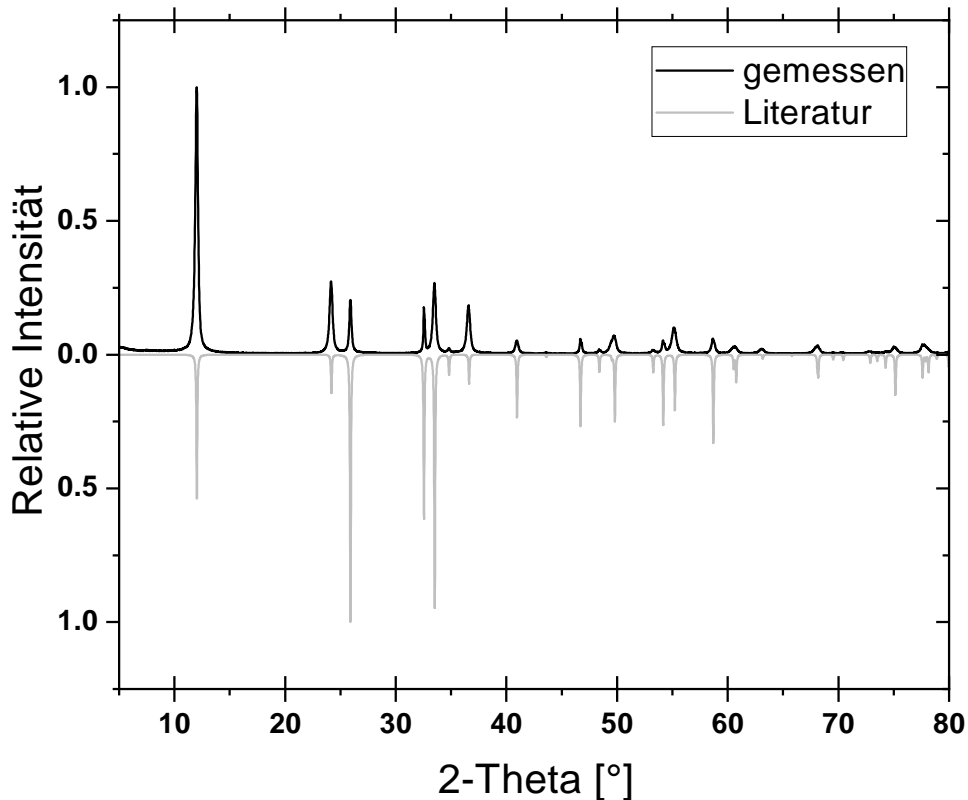


Abbildung 6.6: Vergleich des Diffraktogramms von synthetisiertem Bismutoxychlorid mit der Literatur^[142]

6.3.1.2 Bismut(III)oxid

Über pH-induzierte Fällung konnte Bismut(III)oxid (Bi_2O_3) hergestellt werden. Um eine Überlagerung der Reflexe der Bismut-Spezies mit AB zu verhindern, wurde für die XRD-Analyse ebenfalls Bi_2O_3 ohne AB synthetisiert. In Abbildung 6.7 ist ein Vergleich des Diffraktogramms des synthetisierten Bi_2O_3 mit der Literatur dargestellt^[143]. Die Übereinstimmung der Reflexe bestätigt, dass mit der in Kapitel 5.2.2.1 auf S. 49 beschriebenen Synthese reines Bi_2O_3 hergestellt werden kann.

Um Informationen über Größe und Verteilung der auf AB gefällten Bi_2O_3 -Partikel zu erhalten, wurde eine Analyse mit REM durchgeführt. Abbildung 6.8 zeigt eine REM-Aufnahme von AB mit einer Beladung von 9 Gew.% Bi_2O_3 . Diese Aufnahme wurde mit dem Detektor für zurückgestreute Elektronen (BSE) gemacht (vgl. Kapitel 3.3.3.3, S. 38). Schwere Elemente wie Bismut werden bei Verwendung des BSE-Detektors hell dargestellt und heben sich von leichteren wie dem Kohlenstoffträger AB ab, welche dunkel dargestellt werden. Durch Kontrolle über EDX-Analysen wurde bestätigt, dass es sich bei den hellen Strukturen um Bismut handelt.

Durch die in Kapitel 5.2.2.1 auf S. 49 beschriebene Synthese für Bismut(III)oxid auf AB werden Partikel mit einer mittleren Größe von 1 - 2 μm erhalten, welche eine würfelförmige Struktur aufweisen. Diese Struktur ist in Abbildung 6.9 dargestellt.

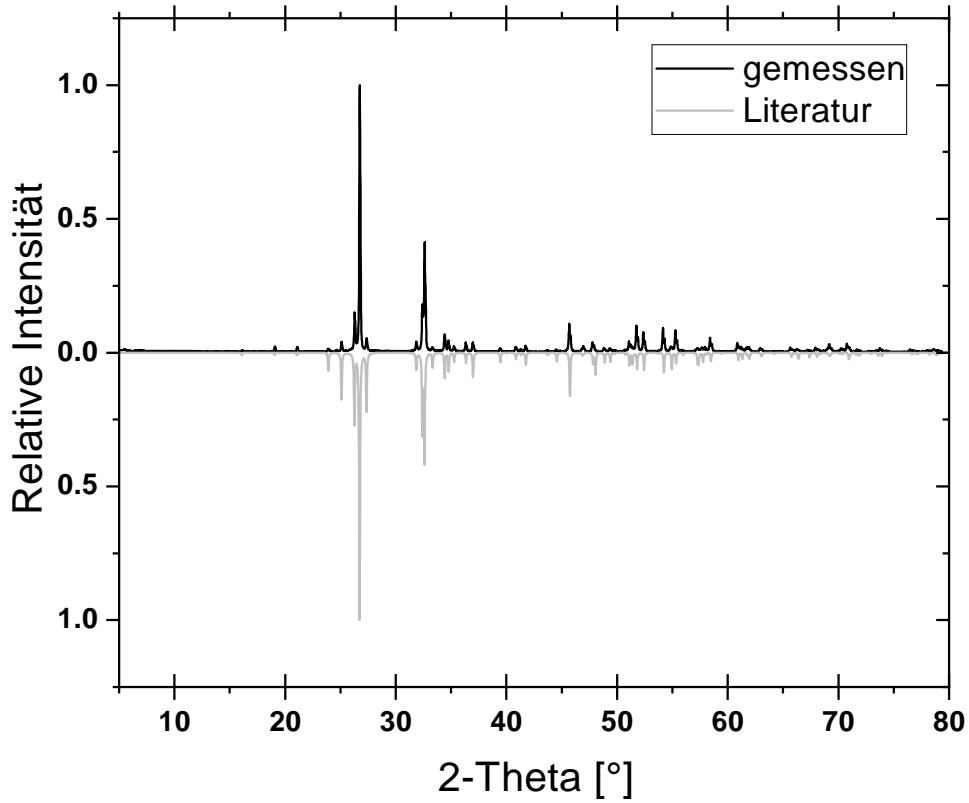
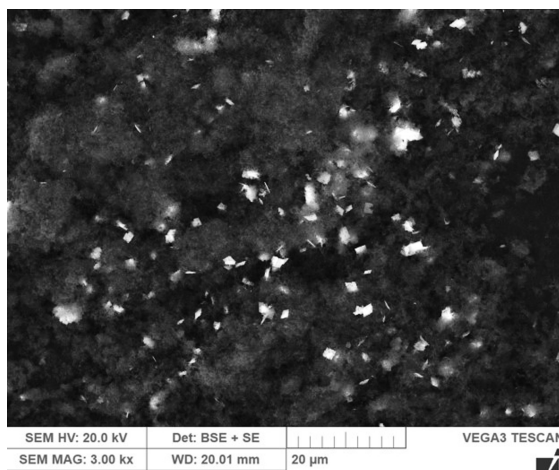
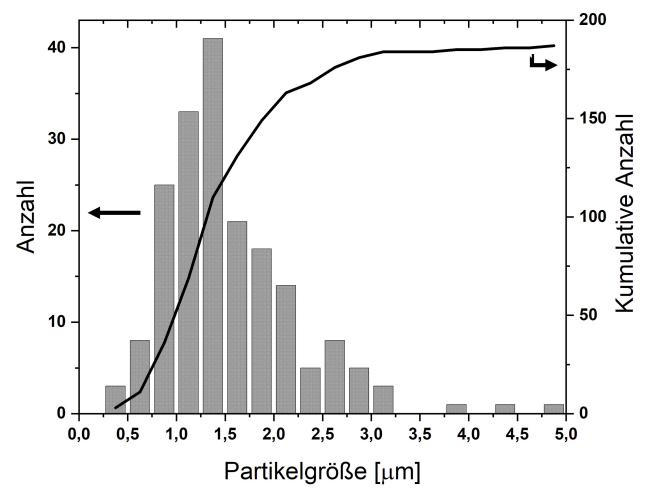


Abbildung 6.7: Vergleich des Diffraktogramms von synthetisiertem Bismut(III)oxid mit der Literatur^[143]



(a)



(b)

Abbildung 6.8: REM-BSE Aufnahme von AB mit einer Beladung von 9 Gew.% Bi_2O_3 (a) und Partikelgrößenverteilung der Bi_2O_3 -Partikel (b)

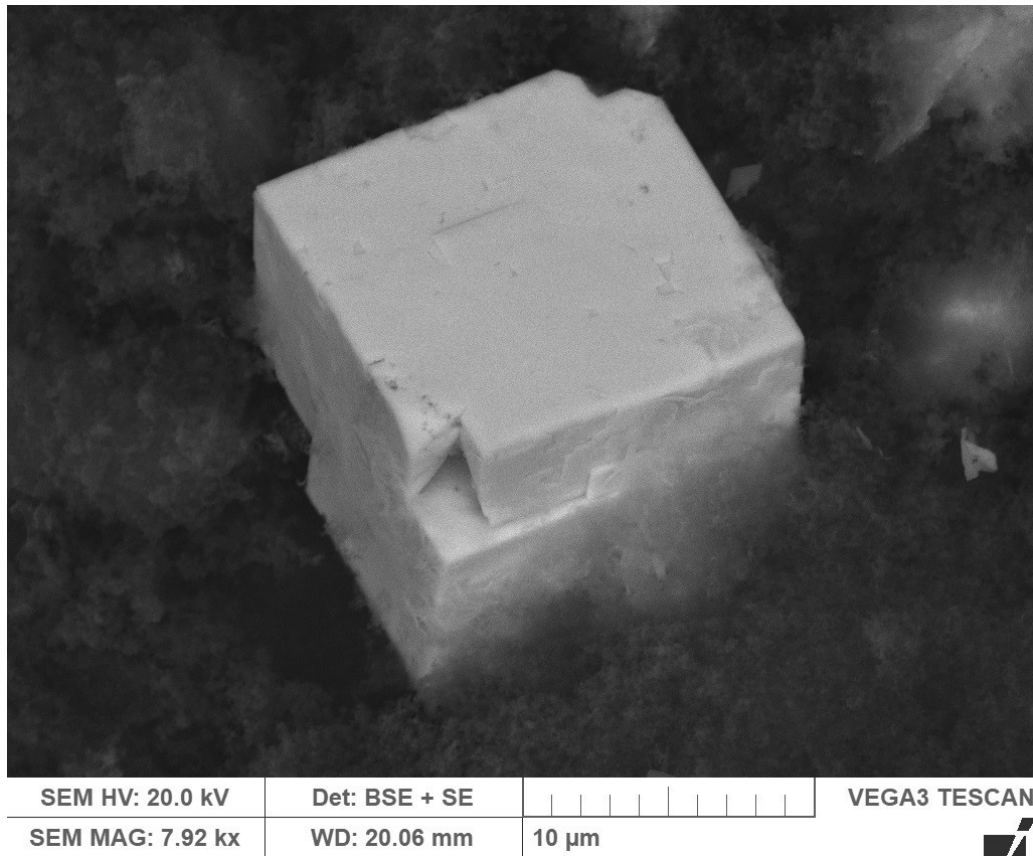


Abbildung 6.9: REM-Aufnahme eines würfelförmigen Bi_2O_3 -Partikel

6.3.1.3 Vergleich von Produktverteilung und Potential zwischen Bismut(III)oxid - und Bismutoxychlorid-Katalysatoren

Um eine Auswahl zu treffen, welche Bismut-Spezies sich besser als Katalysator für die CO_2RR zu Formiat eignet, wurde die Produktverteilung und das Potential der Katalysatoren auf Basis von Bismut(III)oxid und Bismutoxychlorid analysiert. In Tabelle 6.6 ist die Produktverteilung und das Potential von Elektroden mit Bi_2O_3 und BiOCl als Katalysator aufgelistet. Die Versuche zum Vergleich der Katalysatoren auf Basis der beiden Bismut-Spezies wurden bei *Standardbedingungen I* (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53: 200 mA cm^{-2} , $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$, Kathode 1 M KCl , Anode 1 M KHCO_3 , pH 10, Beladung: 9 Gew.%) in einer Semi-Batch-Zelle bei einer Versuchsdauer von einer Stunde durchgeführt.

Die GDEs mit Bi_2O_3 -Katalysator weisen eine höhere FE zu Formiat bei weniger negativen Potential auf als die mit BiOCl -Katalysator. Elektroden mit Bi_2O_3 -Katalysator verfügen bei gleichen Bedingungen über eine höhere Aktivität und Selektivität als jene mit BiOCl . Elektroden mit Bi_2O_3 -Katalysator zeigen darüber hinaus eine sehr geringe FE zu CO ($0,29 \pm 0,03 \%$). Dieser Effekt kann auf die Eigenschaften von Bismut als Elektrokatalysator zurückgeführt werden (vgl. Kapitel 3.2.2.2 auf S. 25).

Tabelle 6.6: Performance und Potential Elektroden mit Bi₂O₃ und BiOCl als Katalysator

Katalysator	Faraday-Effizienz (FE) / %			Gesamt	$\Phi_{Kat,korr}$ vs. SHE
	Formiat	CO	H ₂		
BiOCl	88,47 ± 1,5	6,43 ± 0,67	3,20 ± 0,72	98,1 ± 2,9	-1,53 ± 0,02
Bi ₂ O ₃	95,43 ± 2,56	0,29 ± 0,03	1,88 ± 0,57	97,6 ± 3,16	-1,43 ± 0,03

Aus diesem Grund wurde die Verwendung von Bismutoxychlorid als Katalysator für die CO₂RR zu Formiat nicht mehr weiter untersucht. Nachfolgende Optimierung erfolgte ausschließlich an Elektroden mit einem Katalysator auf Basis von Bismut(III)oxid.

6.3.1.4 Einfluss der in der Synthese verwendeten Säure

Wie zuvor in Kapitel 6.3.1 auf S. 73 beschrieben reagiert Bismut(III)chlorid mit Wasser zu unlöslichem Bismutoxychlorid. Für eine, durch den pH-Wert induzierte Fällung des Bismut-Katalysators, ist eine vorhergehende Ansäuerung der Reaktionslösung notwendig. Es wurde untersucht, welchen Einfluss die verwendete Säure auf den Fällungsprozess und auf die Produktverteilung der GDE hat.

Untersucht wurde die Verwendung von Salzsäure (32 Gew.%), Salpetersäure (65 Gew.%) und Essigsäure (100 Gew.%). Es wurden weitergehende Untersuchungen mit Salzsäure gemacht, da sich die Verwendung dieser in der Literatur als vorteilhaft herausgestellt hat^{[59][60]}. Um die Menge an verschiedenen Anionen in der Reaktionsmischung so gering wie möglich zu halten, wurde Salpetersäure verwendet, da diese ebenfalls wie der eingesetzte Präkursor NO₃⁻ als Anion enthält. Die Verwendung von Essigsäure wurde untersucht, da sich die möglicherweise nach dem Waschschrift verbliebenen Anionen der Säure in der Mischung aus AB, PTFE und aktiver Phase bei der thermischen Nachbehandlung zersetzen. Der pH-Wert der Mischung wurde mit den jeweiligen Säuren vor Zugabe des Bismut-Präkursors auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Anschließend wurden die GDEs nach der in Kapitel 5.2.2 auf S. 48 beschriebenen Vorgehensweise hergestellt und die Produktverteilung analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Die Versuche wurden bei *Standardbedingungen I* (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53: 200 mA cm⁻², T = 50 °C, t = 1 h, Kathode 1M KCl, Anode 1M KHCO₃, pH 10, Beladung: 9 Gew.%) in einer Semi-Batch-Zelle bei einer Versuchsdauer von einer Stunde durchgeführt.

Die GDEs, welche unter Verwendung von Salpetersäure und Essigsäure hergestellt wurden, zeigen schlechtere Ergebnisse in der CO₂RR als die GDEs, bei welchen Salzsäure in der Synthese verwendet wurde. Gründe hierfür können sein, dass die Oberfläche des AB während der Synthese durch die oxidierende Eigenschaft der Salpetersäure verändert wird. Es war nicht möglich, mit der schwächeren Essigsäure den pH-Wert der Reaktionsmischung einzustellen, wie er bei der Verwendung der anorga-

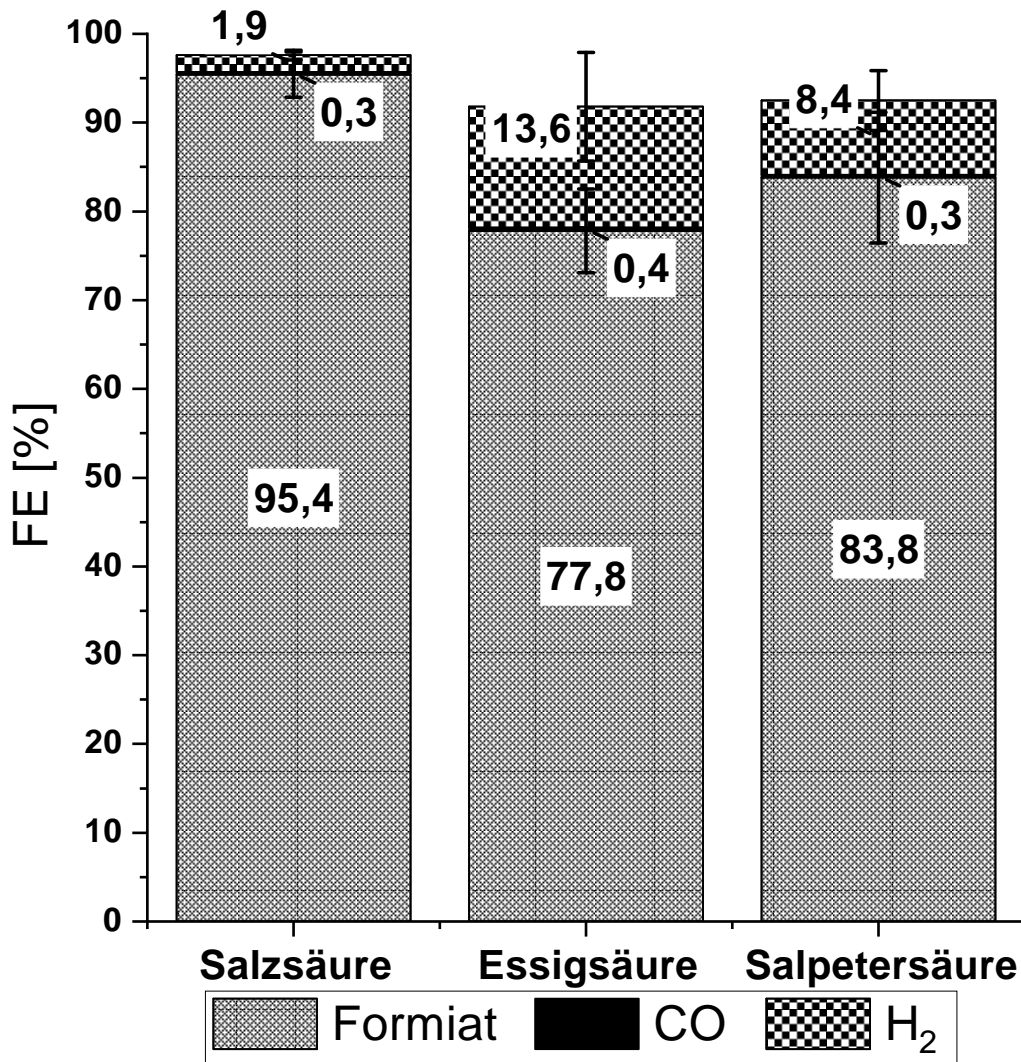


Abbildung 6.10: Produktverteilung von GDEs mit Bi-Katalysator, synthetisiert mit verschiedenen Säuren

nischen Säuren erreicht wird (pH-Wert: 0,12). Dies könnte einen Einfluss auf die pH-Wert induzierte Fällung haben und damit auch auf die Größe der Katalysator-Partikel.

Für weitere Schritte zur Optimierung des Katalysators und für die Herstellung der Elektroden in dieser Arbeit wurde bei den Synthesen Salzsäure verwendet.

6.3.1.5 Einfluss der Temperatur bei der thermischen Behandlung der Elektroden

In vorangegangenen Arbeiten^[137] wurde als Temperatur für die thermische Nachbehandlung der GDEs eine Temperatur von 400 °C bei einer Heizrate von 5 °C min⁻¹ gewählt. Die Herstellung der GDEs ist in Kapitel 5.2.3 auf S. 50 detailliert beschrieben. Das verwendete PTFE hat eine Schmelztemperatur von ca. 330 °C (Abbildung 6.11).

Es ist bei den in dieser Arbeit verwendeten einlagigen GDEs notwendig, dass das PTFE komplett auf-

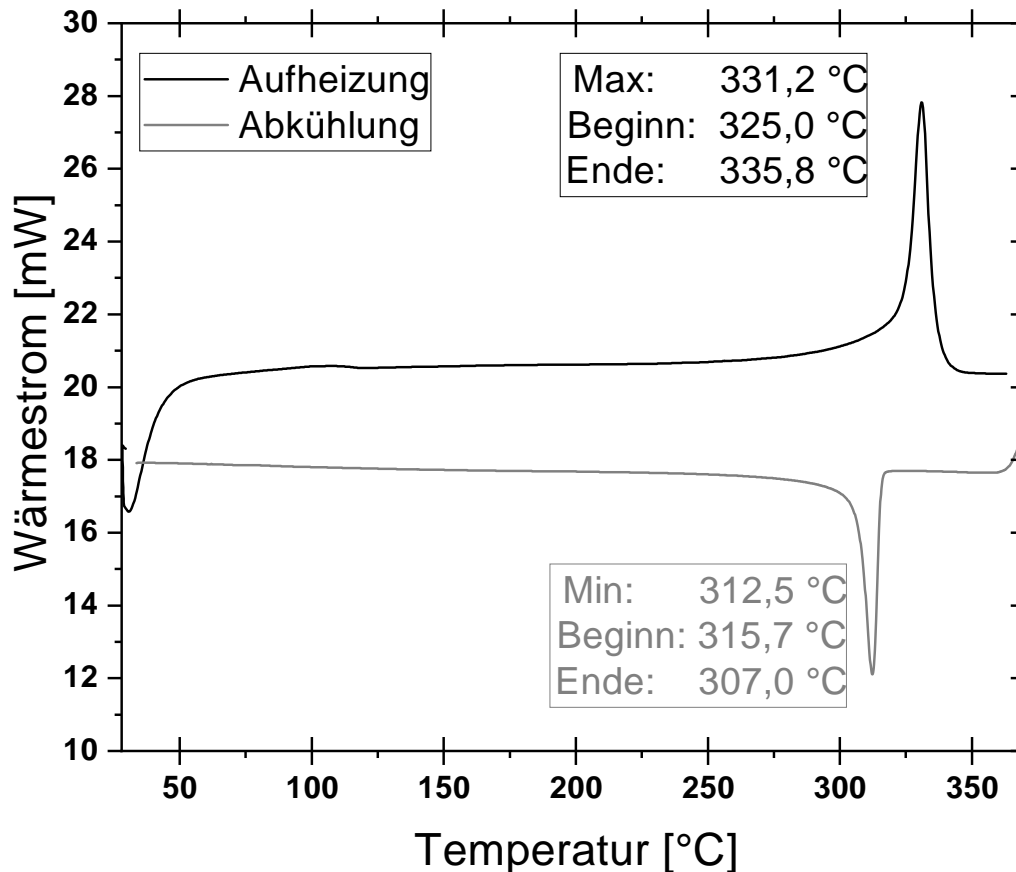


Abbildung 6.11: Schmelzdiagramm des in dieser Arbeit verwendeten PTFE mit einer Korngröße von 450 μm

schmilzt. Ohne diesen Schritt ist die benötigte Leistungsfähigkeit der Elektroden nicht vorhanden. Gründe hierfür können sein, dass erst durch das Aufschmelzen die für die Elektrolyse benötigte Stabilität und Hydrophobizität der Elektrodenstruktur erreicht wird. Um zu untersuchen, ob die Temperatur der thermischen Nachbehandlung einen Einfluss auf die Selektivität, Aktivität und Stabilität der GDEs hat, wurden Temperaturen zwischen Raumtemperatur und der in vorangegangenen Arbeiten verwendeten Temperatur von 400 °C untersucht. Die Versuche wurden bei *Standardbedingungen I* (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53: 200 mA cm⁻², T = 50 °C, t = 1 h, Kathode 1M KCl, Anode 1M KHCO₃, pH 10, Beladung: 9 Gew.%) in einer Semi-Batch-Zelle bei einer Versuchsdauer von einer Stunde durchgeführt.

In Abbildung 6.12 ist die Produktverteilung von GDEs mit Bismut(III)oxid als Katalysator bei Nachbehandlungstemperaturen im Bereich von 25 °C bis 400 °C dargestellt. Es ist innerhalb der Fehlertoleranz kein Unterschied in der Produktverteilung der GDEs zu erkennen, solange diese über der Schmelztemperatur des PTFEs liegt. Darüber hinaus lassen sich beim mittleren Potential ebenfalls keine Abweichungen feststellen. Bei einer Temperatur von 25 °C (Raumtemperatur) fand keine thermische Nachbehandlung statt (kB). GDEs, welche bei einer Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur thermisch behandelt oder gar nicht nachbehandelt wurden, waren mechanisch sehr instabil. Ohne thermische Behandlung

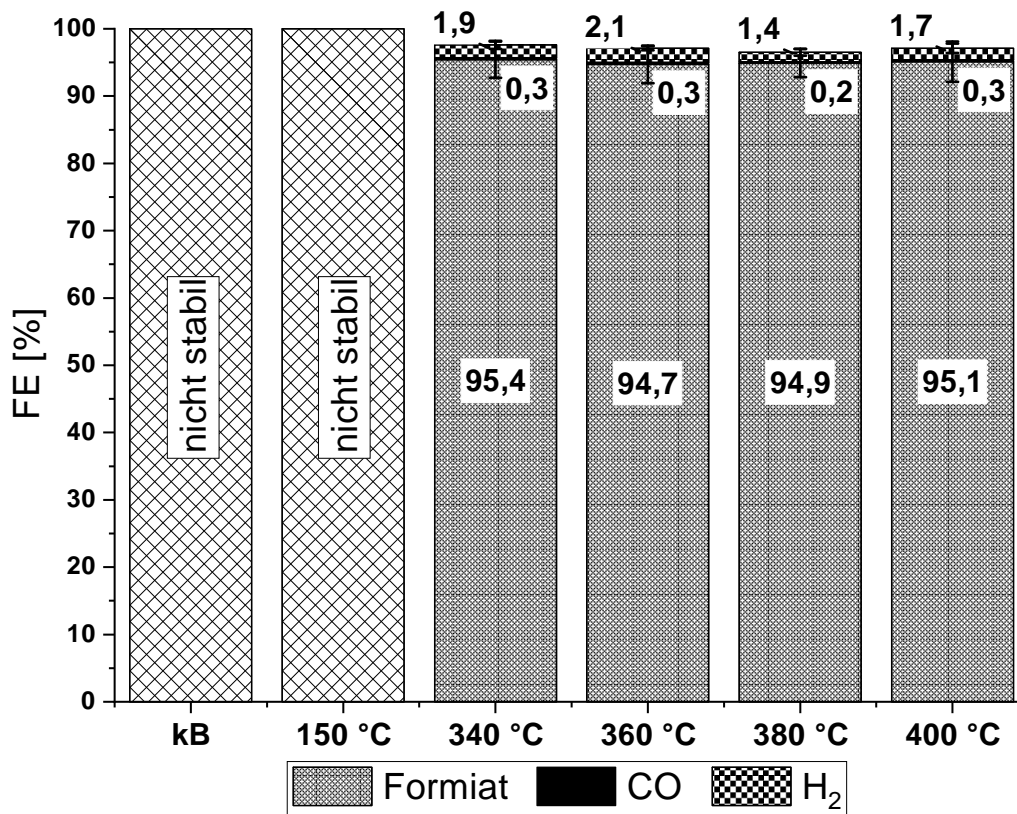


Abbildung 6.12: Produktverteilung bei verschiedenen Temperaturen der thermischen Nachbehandlung

kam es zu einer kompletten Zerstörung der Elektrode nach ca. 15 min Versuchsdauer. Mit einer thermischen Behandlung bei 150 °C wurden die Elektroden nach ca. 45 min komplett zerstört.

Die Temperatur, welche bei der thermischen Nachbehandlung der verwendeten GDEs anliegt, hat keinen Einfluss auf die Produktverteilung von diesen, solange Temperaturen über dem Schmelzpunkt des PTFEs verwendet werden und gewährleistet ist, dass dieses während der thermischen Nachbehandlung vollständig aufgeschmolzen wird.

Für die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten GDEs wurde eine Nachbehandlungstemperatur von 340 °C gewählt.

6.3.2 Katalysatorbeladung

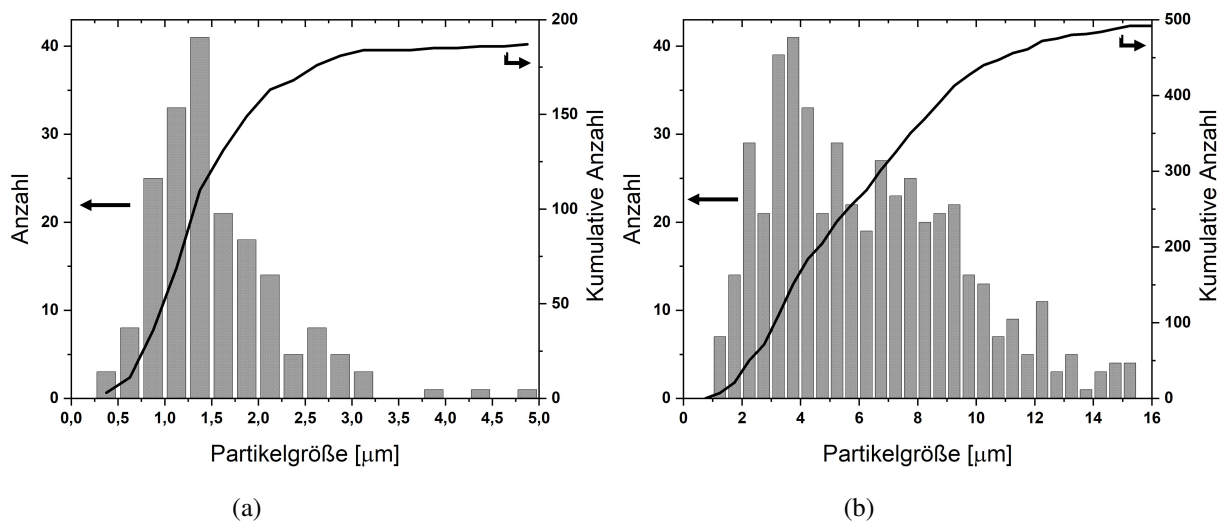
Um die optimale Katalysatorbeladung mit aktiver Bismut-Phase (bezogen auf das Metall auf AB) herauszufinden, wurden Beladungen von 4.5 Gew.%, 9 Gew.%, 17 Gew.% und 34 Gew.% untersucht. Die Produktverteilung und die Potentiale der GDEs sind in Tabelle 6.7 aufgelistet. Die Versuche wurden bei *Standardbedingungen I* (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53: 200 mA cm⁻², T = 50 °C, t = 1 h, Kathode 1M KCl, Anode 1M KHCO₃, pH 10) in der Semi-Batch-Zelle bei einer Versuchsdauer von einer Stunde durchgeführt. In der Produktverteilung ist unter Beachtung der Standardabweichung der Messwerte kein

Tabelle 6.7: Produktverteilung (FE) und Potential von GDEs mit verschiedenen Beladungen des ABs

Beladung Gew. %	Faraday-Effizienz (FE) / %			Gesamt	$\varphi_{Kat, kor}$ / V vs. SHE
	Formiat	CO	H ₂		
4,6	93,06 ± 2,93	0,28 ± 0,01	2,19 ± 0,76	95,53 ± 3,71	-1,46 ± 0,02
9	95,43 ± 2,56	0,29 ± 0,03	1,88 ± 0,57	97,60 ± 3,16	-1,43 ± 0,03
19	95,33 ± 2,87	0,31 ± 0,02	1,72 ± 0,63	97,36 ± 3,51	-1,46 ± 0,01
34	92,37 ± 2,78	0,31 ± 0,02	2,14 ± 0,78	94,82 ± 4,58	-1,49 ± 0,01

signifikanter Einfluss der Beladung erkennbar. Im mittleren Potential sind jedoch Unterschiede erkennbar. Bei einer Beladung von 9 Gew. % stellt sich mit $-1,43 \pm 0,02$ V das niedrigste mittlere Potential ein. Das negativere Potential für eine geringere Beladung lässt sich dadurch erklären, dass weniger Katalysator und somit weniger Katalysatoroberfläche vorhanden ist.

Die negativeren Potentiale bei höheren Beladungen lassen sich jedoch nicht durch diesen Effekt erklären. Da das Potential von der aktiven Katalysatoroberfläche abhängig ist, liegt nahe, dass diese bei einer höheren Beladung geringer ist als bei einer Beladung von 9 Gew. %. Um der Vermutung weiter nachzugehen, wurde die Größenverteilung von Katalysator-Partikeln bei Beladungen von 9 Gew. % und 34 Gew. % untersucht (Abbildung 6.13). Bei einer Beladung mit 9 Gew. % Bismut-Katalysator werden Partikel mit

**Abbildung 6.13:** Partikelgrößenverteilung der Bi₂O₃-Partikel für eine Beladung des ABs mit 9 Gew. % (a) und 34 Gew. % (b)

einer durchschnittlichen Größe von 1 - 2 µm erhalten. Bei einer Beladung mit 34 Gew. % beträgt die durchschnittliche Größe der Partikel 2 - 8 µm. Die Verteilung der Partikelgrößen ist deutlich breiter und die Partikel sind größer.

Trotz einer höheren Beladung mit Katalysator kann die aktive Katalysatoroberfläche bedingt durch größere Partikel geringer ausfallen als bei einer Beladung von 9 Gew. %. Dies ist jedoch eine Vermutung, da

die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) des Bismut-Katalysators im Verlauf dieser Arbeit nicht bestimmt werden konnte. Diese Beladung hat sich als Optimum herausgestellt und es wurden standardmäßig in dieser Arbeit GDEs mit einer Beladung von 9 Gew.% Bismut-Katalysator verwendet.

6.3.3 Stabilität der Elektroden mit Bismut-Katalysator bei längeren Versuchsdauern

Um Informationen über die Langzeitstabilität der Elektroden mit Bismut-Katalysator zu erhalten, wurden diese bei Versuchsdauern von 24 h untersucht. Es wurden Elektroden verwendet, für welche mit Bismut beladenes AB nach der in Kapitel 5.2.2 auf S. 48 beschriebenen Vorschrift synthetisiert wurde. Die GDEs wurden nach der in Kapitel 5.2.3 auf S. 50 beschriebenen Methode hergestellt. Für die Herstellung der Elektroden wurden die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen optimalen Parameter angewandt. Diese sind in Tabelle 6.8 aufgelistet.

6.3.3.1 Stabilität der Elektroden mit Bismut-Katalysator bei einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2}

Zuerst wurde die Langzeitstabilität der GDEs mit Bismut-Katalysator bei einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2} und *Langzeitbedingungen I* (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53: $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, Kathode und Anode 1 M KHCO_3 (1 mL min^{-1}), pH 10) an Elektroden mit einer Katalysatorbeladung von 9 Gew.% untersucht (Abbildung 6.14).

Bei einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2} gibt es keine Anzeichen für eine Degradation des Bismut-Katalysators sei es durch Anstieg von Nebenprodukten oder Änderungen im Potential (Abbildung 6.14). Die gasförmigen Nebenprodukte CO und H_2 wurden zeitaufgelöst mittels GC analysiert, das gelöste Produkt Formiat wurde aus der Differenz zu einer FE von 100 % errechnet und durch Stichproben bestätigt (vgl. Kapitel 6.1, S. 63).

Tabelle 6.8: Optimierte Parameter zur Herstellung von GDEs mit Bismut-Katalysator

Parameter	Wert
Katalysator	Bi_2O_3
Beladung	9 Gew.%
Säure für Synthese	HCl (32 %)
Korngröße PTFE	$450 \mu\text{m}$
Verhältnis AB zu PTFE	65 % zu 35 %
Temperatur therm. Nachbehandlung	$340 \text{ }^\circ\text{C}$

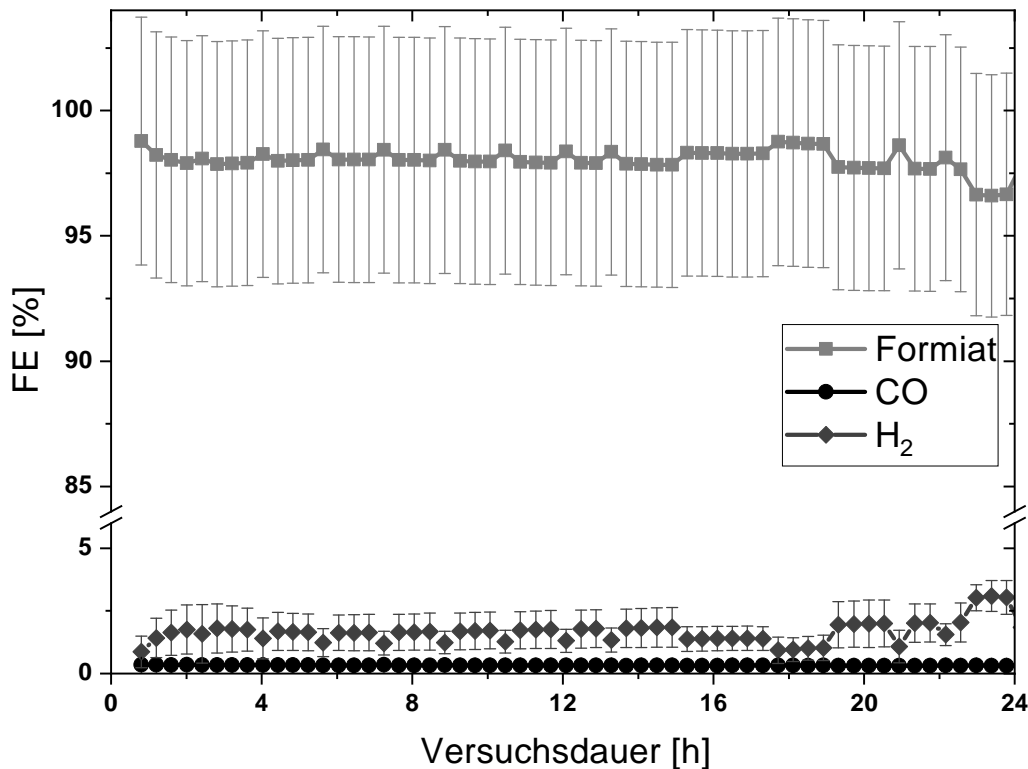


Abbildung 6.14: Verlauf der FE von Formiat, CO und H₂ einer GDE mit Bismut-Katalysator bei *Langzeitbedingungen I* und 50 mA cm^{-2} sowie einer Versuchsdauer von 24 h

Auch beim Verlauf des Potentials über die Versuchsdauer von 24 h lassen sich keine Anzeichen für einen Verlust an Aktivität der Elektrode feststellen (Abbildung 6.15). Das Potential gegen SHE steigt anfänglich zu weniger negativen Werten an. Dieser Effekt lässt sich wie schon bei den GDEs mit Zinn-Katalysator durch eine Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Elektrodenoberfläche zu Beginn der Elektrolyse erklären. Anschließend folgt ein Bereich mit konstantem Potential. Dieser Bereich ändert sich während der untersuchten Versuchsdauer von 24 h nicht mehr.

Elektroden mit Bismut-Katalysator weisen bei einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2} und *Langzeitbedingungen I* eine konstante Produktverteilung sowie ein konstantes Potential innerhalb einer Versuchsdauer von 24 h auf. Dies deutet darauf hin, dass der verwendete Bismut-Katalysator unter diesen Bedingungen stabil ist. Um die Stabilität des Bismut-Katalysators weiter zu bestätigen, wurde dieser wie der Zinn-Katalysator (vgl. Kapitel 6.2 auf S. 67) ebenfalls mit elektronenmikroskopischen Methoden und ICP-MS genauer untersucht.

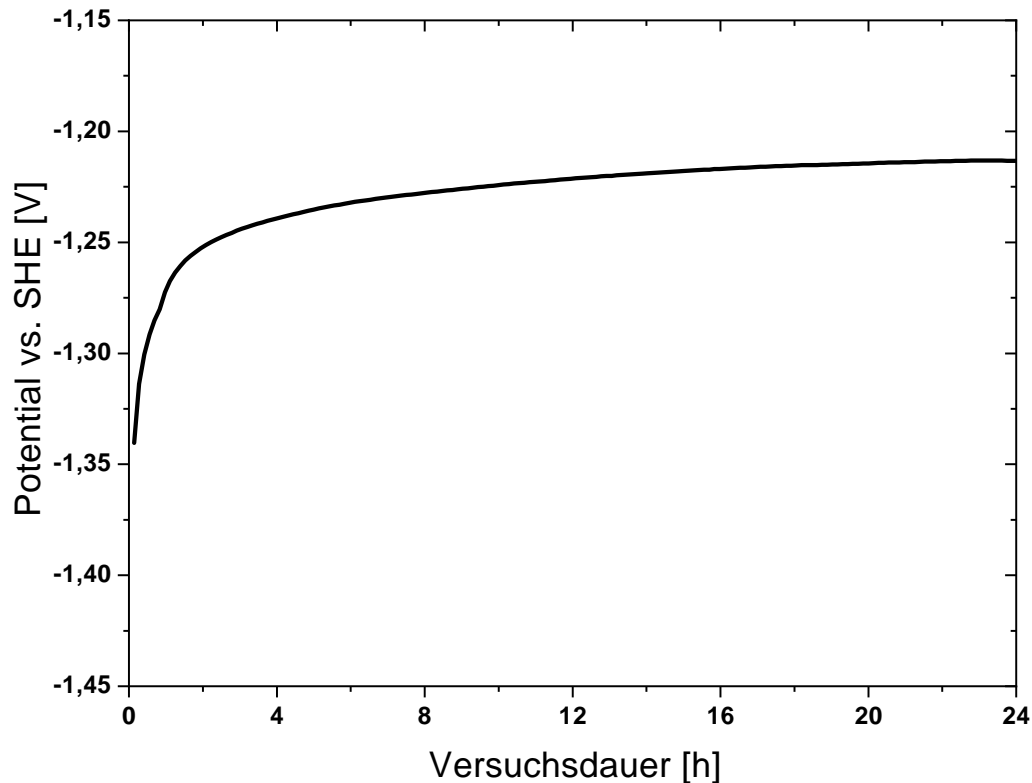


Abbildung 6.15: Verlauf des Potentials gegen SHE einer GDE mit Bismut-Katalysator bei *Langzeitbedingungen I* und einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2}

6.3.3.2 Untersuchung der Stabilität des Bismut-Katalysators mit elektronenmikroskopischen Methoden

Zur Analyse der Stabilität des Bismut-Katalysators wurde der Querschnitt einer GDE mit REM und EDX, wie in Kapitel 5.6.3 auf S. 58 beschrieben, untersucht.

Abbildung 6.16 zeigt die über EDX quantitativ detektierten Elemente Kalium und Bismut über der Dicke einer GDE. Die Gasseite der GDE ist bei einer Dicke von $0 \mu\text{m}$, die Elektrolytseite bei $900 \mu\text{m}$. Bis zu einer Dicke von $350 \mu\text{m}$ ist das Kalium-Signal konstant bei einem Wert von ungefähr 45. Das Signal kann in diesem Bereich als Hintergrundrauschen der Messung angesehen werden, da sich Kalium in sehr geringer Menge in der GDE befindet. Ab $350 \mu\text{m}$ steigt dieses Signal sehr stark an und es wird Kalium aus dem Elektrolyt detektiert. Dieser Bereich entspricht dem während der Elektrolyse mit Elektrolyt benetzten Bereich. In diesem Bereich gibt es keinen signifikanten Unterschied zum Wert des Bismut-Signals im unbenetzten Bereich. Das Bismut-Signal verläuft ziemlich konstant über die gesamte Dicke der GDE. Bei den angewandten Reaktionsbedingungen und Parametern ist der Bismut-Katalysator stabil.

Abbildung 6.17 zeigt eine REM-Aufnahme des Querschnitts einer GDE und die Analyse dieses Quer-

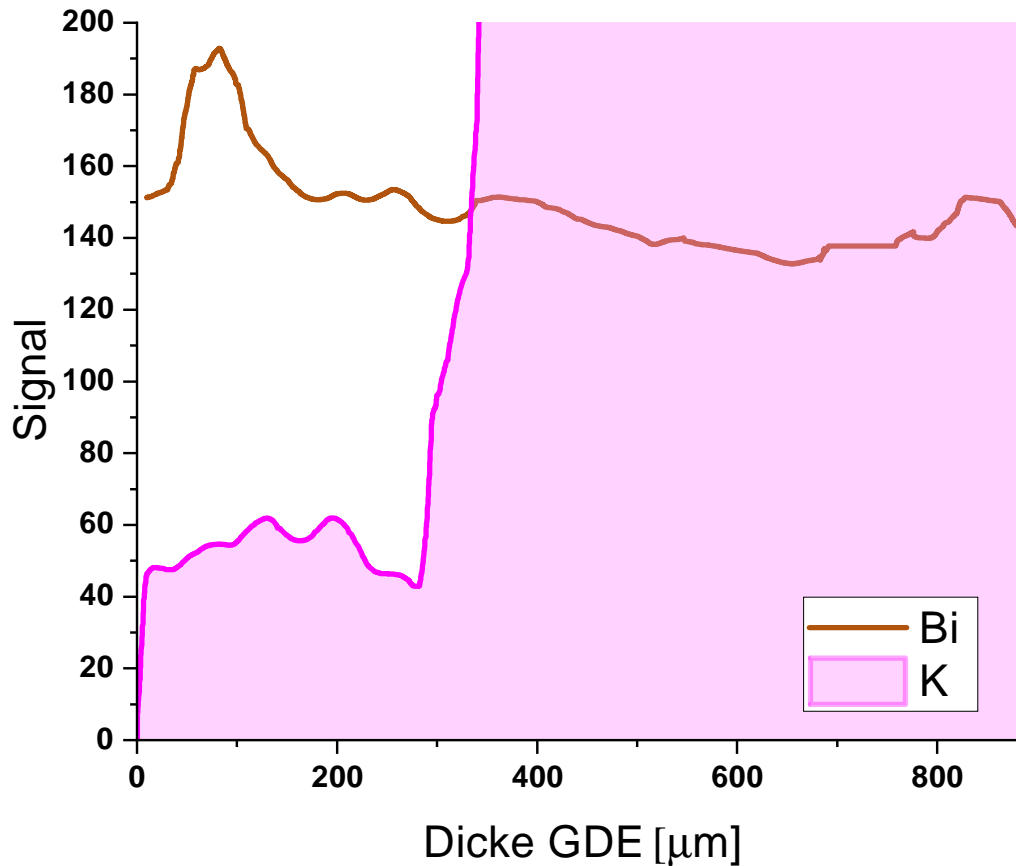


Abbildung 6.16: Menge an detektierten Elementen (Signal) über dem Querschnitt einer GDE mit Bismut-Katalysator

schnitts mit EDX-Mapping. Hierfür werden die Elemente orts aufgelöst detektiert. Die Menge an Bismut (Orange) im benetzten Bereich der GDE (Rosa) ist mit der im unbenetzten Bereich der Elektrode vergleichbar.

6.3.3.3 Untersuchung der Stabilität des Bismut-Katalysators mit Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Um die Stabilität des Bismut-Katalysators schlussendlich zu bestätigen, wurde in Kooperation mit dem DLR der Elektrolyt mittels ICP-MS analysiert. Die Verwendung eines ICP-MS war notwendig, um die geringen Konzentrationen von möglicherweise gelösten Bismutverbindungen im Elektrolyt trotz hoher Konzentration von Leitsalz detektieren zu können. Sofern der Bismut-Katalysator unter Reaktionsbedingungen stabil ist, sollte keine Erhöhung der Konzentration von Bismut im Elektrolyt durch die Elektrolyse messbar sein.

Abbildung 6.18 zeigt die Konzentration an Bismut im Elektrolyt bei OCP und nach einer Elektrolyse bei 50 mA cm^{-2} und *Langzeitbedingungen I* mit einer Versuchsdauer von 24 h. Es ist keine Erhöhung

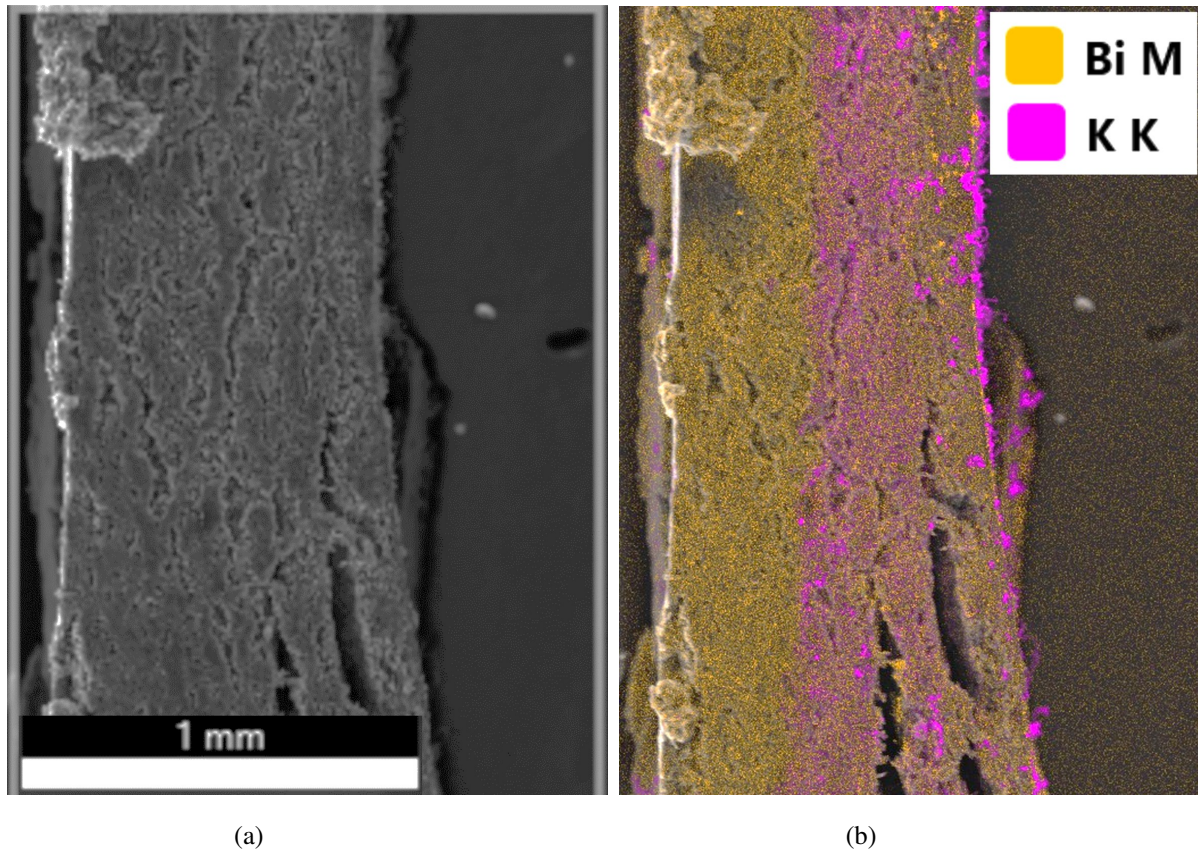


Abbildung 6.17: REM Aufnahme einer GDE (a) und Darstellung der Elemente Bismut und Kalium in einer GDE (b)

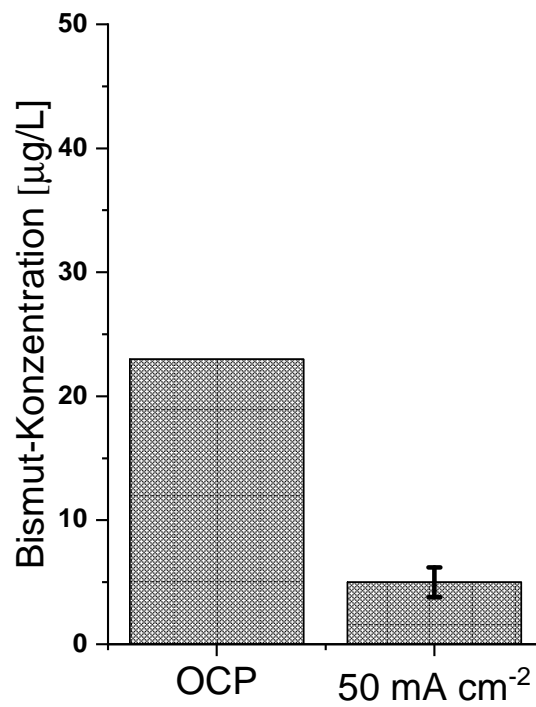


Abbildung 6.18: ICP-MS Analyse des Elektrolyt bei OCP und einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2} nach einer Versuchsdauer von 24 h bei Langzeitbedingungen I

der Konzentration an Bismut im Elektrolyt messbar. Im Gegenteil, die Konzentration ist sogar geringer geworden. Es wurde lediglich eine Konzentration von $5 \pm 1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ Bismut nach der Elektrolyse detektiert. Dieser Wert ist nur knapp über der Nachweisgrenze des Geräts von $3 \mu\text{g L}^{-1}$. Eine Möglichkeit, warum die Konzentration an Bismut im Elektrolyt durch die Elektrolyse geringer wird, ist eine Abscheidung von metallischem Bismut an der Elektrode während der Elektrolyse.

Dies bestätigt die Aussage der zuvor gezeigten Analyse durch REM und EDX. Der verwendete Bismut-Katalysator ist unter Reaktionsbedingungen im untersuchten Zeitraum stabil.

Für weitere Untersuchung der Stabilität der GDEs mit Bismut-Katalysator bei längeren Versuchsdauern wurde die Stromdichte von 50 mA cm^{-2} auf 200 mA cm^{-2} erhöht.

6.3.4 Stabilität und Optimierung der Elektroden mit Bismut-Katalysator bei einer Stromdichte von 200 mA cm^{-2}

In den vorherigen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass GDEs mit Bismut-Katalysator im Gegensatz zu Elektroden mit Zinn-Katalysator bei einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2} und *Langzeitbedingungen* I (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53: $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, Kathode und Anode 1 M KHCO_3 (1 mL min^{-1}), pH 10) stabil sind. Für industrielle Anwendungen werden jedoch Stromdichten von mindestens 200 mA cm^{-2} benötigt (vgl. Kapitel 3.3, S. 29). Aus diesem Grund wurde die Stabilität und Produktverteilung der Elektroden mit Bismut-Katalysator bei einer Stromdichte von 200 mA cm^{-2} analysiert. Abbildung 6.19 zeigt die Produktverteilung bei dieser Stromdichte. Die gasförmigen Nebenprodukte CO und H_2 wurden zeitaufgelöst durch GC analysiert, das gelöste Produkt Formiat wurde aus der Differenz zu einer FE von 100 % errechnet und durch Stichproben bestätigt.

In Abbildung 6.19 ist ein starker Anstieg der HER auf eine FE von ca. 15 % ab einer Versuchsdauer von ca. 3 h zu erkennen, ab einer Versuchsdauer von 8 h steigt die FE für H_2 noch stärker an, bis die Elektrode nach ca. 9 h mechanisch zerstört wird. Abbildung 6.19 zeigt den Potentialverlauf, welcher der Elektrode mit der zuvor gezeigten Produktverteilung zuzuordnen ist. Das Potential bleibt ebenso wie die HER bis zu einer Versuchsdauer von ca. 3 h stabil, dann fällt es zu negativeren Werten ab.

Wie schon bei den GDEs mit Zinn-Katalysator wird das Potential bei höherer HER negativer (Abbildung 6.20). Die Elektrode verliert an Aktivität für die CO_2RR zu Formiat und Nebenreaktionen wie die HER werden begünstigt. Dieser Verlust an Aktivität geht mit einer mechanischen Zerstörung der Struktur der GDE mit ein. Auf Grund der Erkenntnisse in den vorherigen Abschnitten (vgl. Kapitel 6.3.3.2, S. 84) kann ein Verlust an Aktivität durch Auslaugen des Bismut-Katalysators ausgeschlossen werden. Die mechanische Zerstörung der Elektrode ist als Grund für den finalen Anstieg der HER als Nebenreaktion auszumachen.

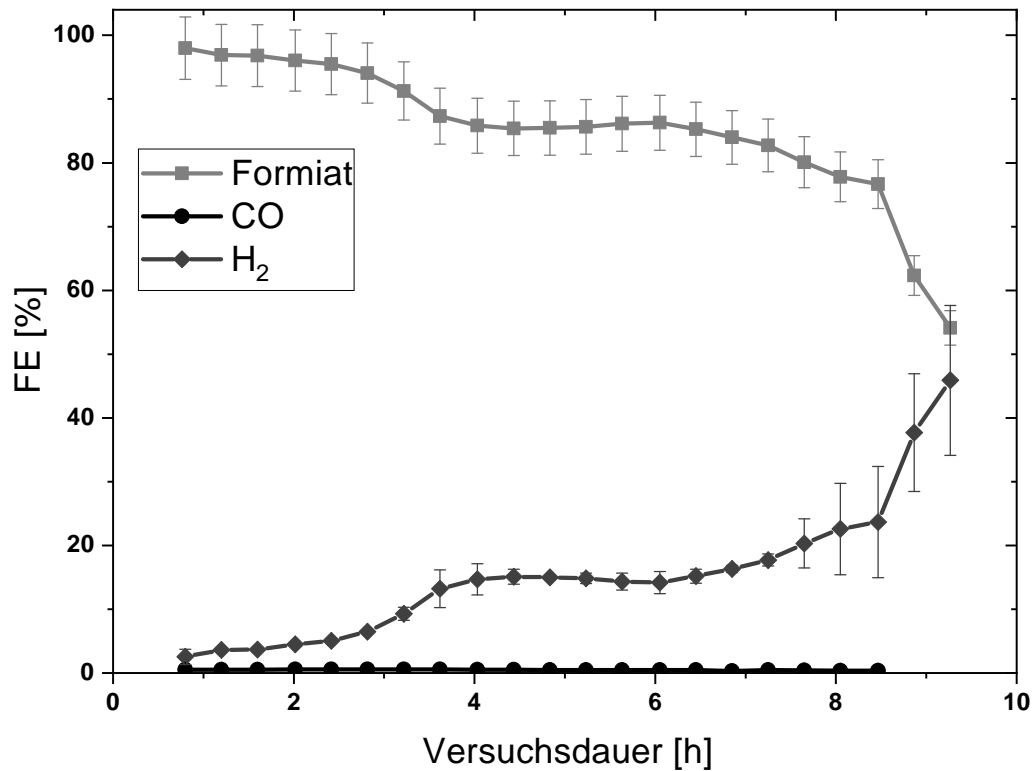


Abbildung 6.19: Verlauf der FE von Formiat, CO und H₂ einer GDE mit Bismut-Katalysator bei *Langzeitbedingungen I* und 200 mA cm⁻² bei einer Versuchsdauer von 9 h

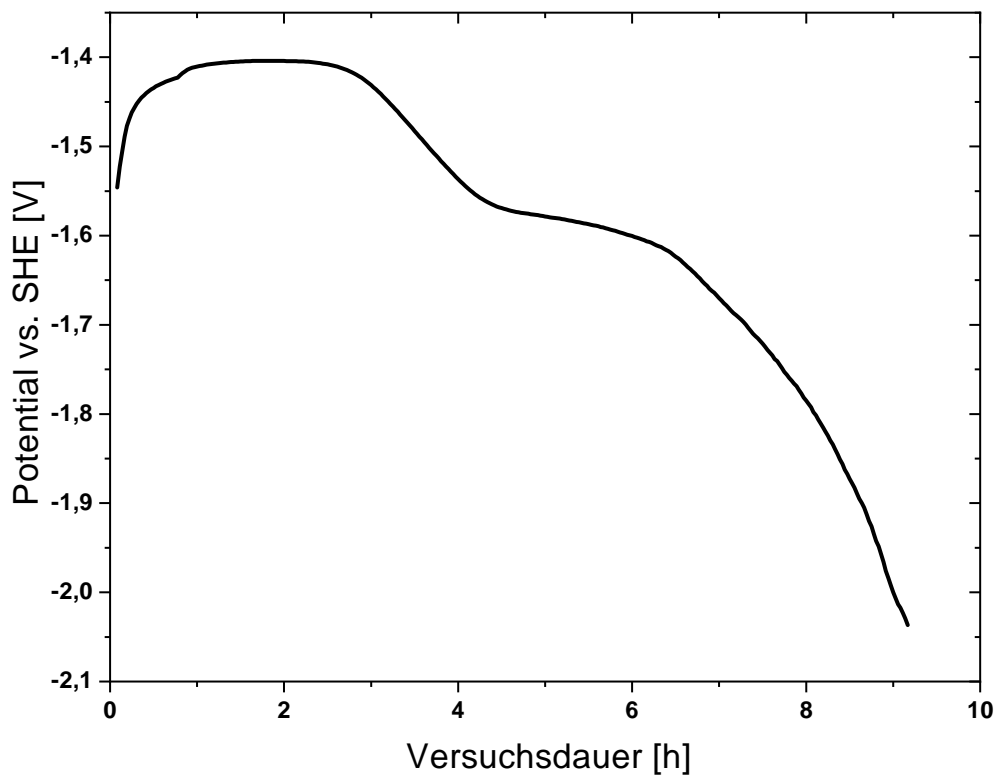


Abbildung 6.20: Verlauf des Potentials gegen SHE einer GDE mit Bismut-Katalysator bei *Langzeitbedingungen I* und einer Stromdichte von 200 mA cm⁻²

6.3.4.1 Mechanische Stabilität von Gasdiffusionselektroden

Um die mechanische Zerstörung der Elektroden bei längeren Versuchsdauern mit einer hohen Stromdichte von 200 mA cm^{-2} näher zu untersuchen, wurden die Querschnitte der Elektroden mit REM charakterisiert.

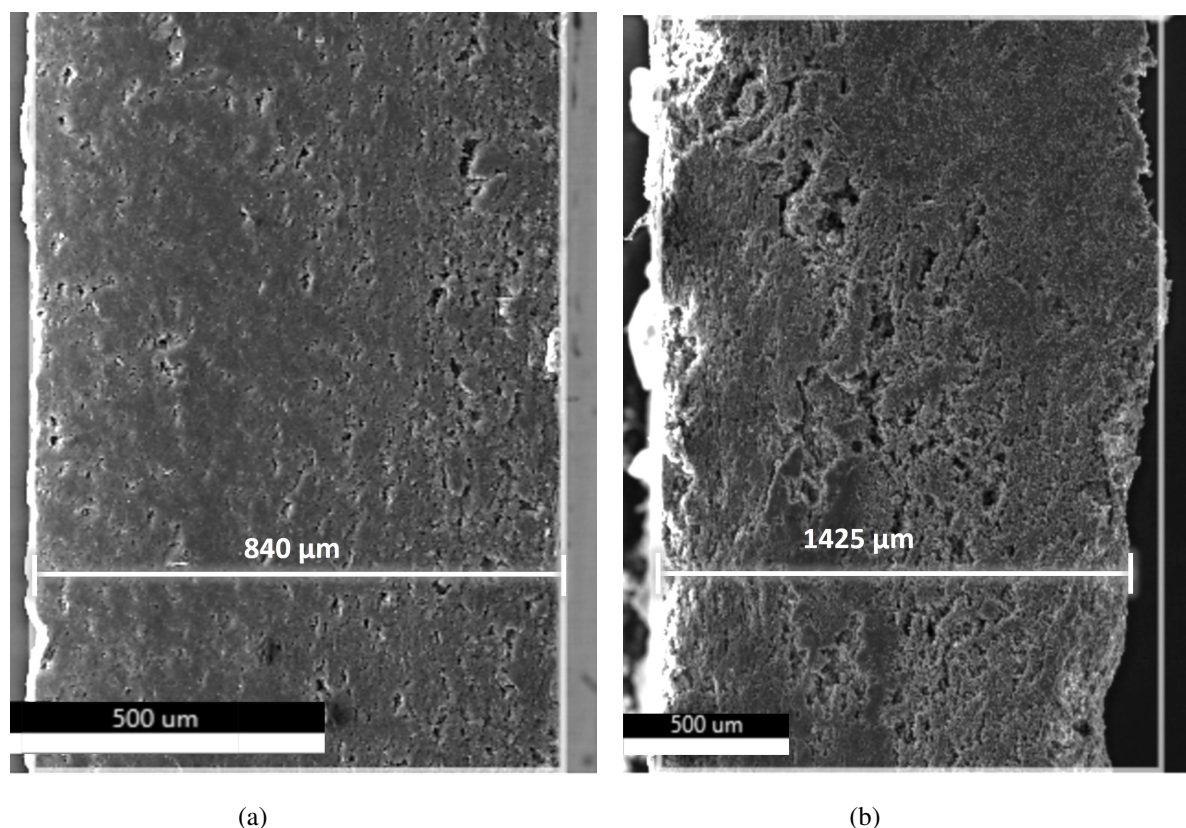


Abbildung 6.21: REM-Aufnahme einer GDE vor (a) und nach der Elektrolyse bei *Langzeitbedingungen I* (b), Links: Gasseite, Rechts: Elektrolyseseite

Abbildung 6.21 zeigt einen Vergleich zwischen dem Querschnitt einer GDE vor und nach der Elektrolyse. Die Gesamtdicke der GDE ist von ca. $840 \mu\text{m}$ vor der Elektrolyse auf ca. $1425 \mu\text{m}$ angestiegen. Eine mechanische Zerstörung der Struktur der GDE nach der Elektrolyse ist sichtbar. Die GDE quillt auf.

Diese mechanische Zerstörung der Elektrodenstruktur tritt vor allem bei Versuchen auf, bei denen eine hohe HER beobachtet wurde. Aus diesem Grund wurde der Frage nachgegangen, ob es einen Zusammenhang zwischen einer hohen HER und der Zerstörung der Elektrodenstruktur durch eine zu große Gasentwicklung gibt. Um die Auswirkung einer hohen HER auf die mechanische Stabilität der GDEs ohne Einfluss von anderen Faktoren zu untersuchen, wurden GDEs mit Eisen-Katalysator hergestellt, da Eisen bevorzugt die HER katalysiert (vgl. Kapitel 3.2.2 auf S. 22). GDEs mit Eisen-Katalysator wurden

wie in Kapitel 5.2.2.4 auf S. 50 beschrieben hergestellt, die Versuche wurden bei *Langzeitbedingungen* I (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53: $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, Kathode und Anode 1M KHCO_3 (1 mL min^{-1}), $\text{pH } 10$) durchgeführt. Da CO_2 für die HER nicht benötigt wird, wurde dieses durch das Inertgas Argon ersetzt. Somit wird ein möglicher Einfluss von CO_2 auf die mechanische Stabilität der Elektroden bei diesen Versuchen eliminiert; der Gasdruck, welcher durch CO_2 auf die GDE und das Porensystem wirkt, bleibt durch die Verwendung von Argon jedoch erhalten. Die Produktverteilung der GDEs mit Eisen-Katalysator entspricht mit einer FE von $> 99\%$ zu H_2 den Erwartungen aus der Literatur.

Abbildung 6.22 zeigt den Querschnitt einer GDE nach der Elektrolyse mit Eisen-Katalysator. Es ist keine mechanische Zerstörung der Elektrodenstruktur sichtbar. Eine hohe HER kann demnach als Grund für die mechanische Zerstörung der Struktur der GDEs bei hohen Stromdichten und längerer Versuchsdauer ausgeschlossen werden.

Der Anstieg der HER ist nicht der Grund für die Zerstörung der Elektrodenstruktur, sondern wird erst durch die Zerstörung verursacht. Durch die Risse in der Elektrodenstruktur kann Elektrolyt tief in die Porenstruktur der GDE eindringen. Große Bereiche der GDE werden geflutet. Eine ausreichende Verteilung von gasförmigem CO_2 in die Reaktionszone ist nicht mehr möglich. Durch die Flutung großer Bereiche einer GDE und das nicht Vorhandensein von CO_2 wird die CO_2RR als Hauptreaktion unterdrückt und die HER begünstigt. Die HER läuft bei Elektroden mit Bismut-Katalysator auf Grund der hohen Überspannung von Bismut für die HER bei negativeren Potentialen ab. Dies ist der Grund für das Abfallen des Potentials zu negativeren Werten, wie es in Abbildung 6.20 dargestellt ist.

Da die HER nicht der Grund für die Zerstörung der GDE-Struktur ist, muss es eine andere Ursache hierfür geben. Bei genauer Betrachtung des Querschnitts einer GDE nach der Elektrolyse sind Salzkristalle sichtbar (Abbildung 6.23). Diese Kristalle bestehen hauptsächlich aus den Elementen Kalium, Sauerstoff und Kohlenstoff, wie die Analyse mit REM und EDX ergeben hat. Wie in Kapitel 3.3.5.3 auf S. 42 ausgeführt, kann es während der Elektrolyse aufgrund der lokalen Bedingungen im Porensystem einer GDE (hoher pH -Wert) zur Ausfällung von Carbonat-Salzen kommen. Die Bildung von Salzen innerhalb der Poren einer GDE kann deren Struktur mechanisch zerstören und die GDE kann aufblähen. Diese Salzbildung kann daher als die Ursache für die mechanische Zerstörung der Elektrodenstruktur ausgemacht werden. Eine detaillierte Analyse und Möglichkeiten zur Verhinderung des Ausfällens von Salzen während der Elektrolyse werden im Kapitel 6.5 auf S. 103 dargestellt und diskutiert.

6.3.4.2 Anpassung von Elektrolyt und Elektrodendesign

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Erkenntnisse erlauben eine Optimierung der Reaktionsparameter für eine Stromdichte von 200 mA cm^{-2} . Nachfolgend wird die Optimierung der Reakti-

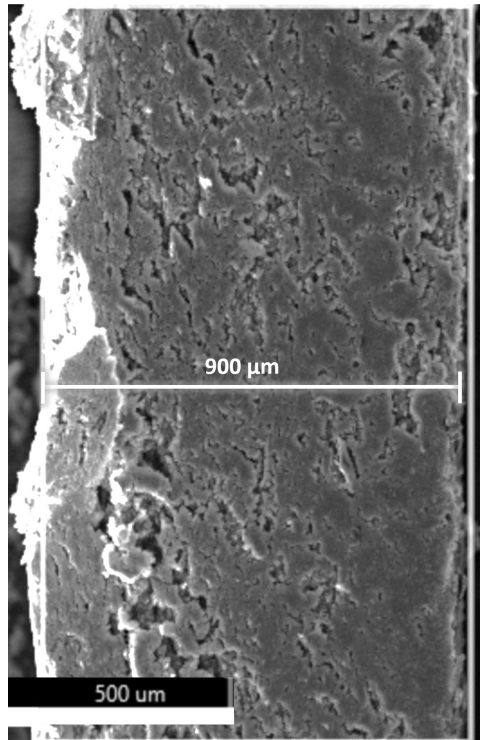


Abbildung 6.22: REM-Aufnahme einer GDE mit Eisen-Katalysator nach der Elektrolyse
Links: Gasseite, Rechts: Elektrolytseite

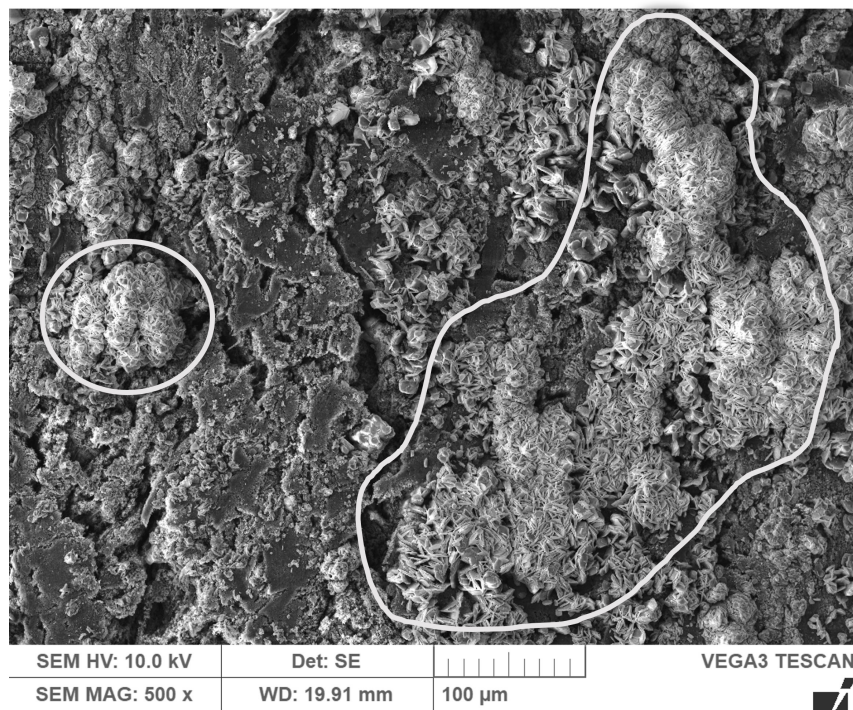


Abbildung 6.23: REM-Aufnahme von Salzkristallen im Querschnitt einer GDE nach der Elektrolyse bei *Langzeitbedingungen I*

onsparameter beschrieben. Die Optimierung des Bismut-Katalysators wurde bereits in Kapitel 6.3.1 auf S. 73 und 6.3.2 auf S. 80 beschrieben. Möglichkeiten zur Verhinderung der Ausfällung von Salzen sind in Kapitel 6.5 auf S. 103 dargelegt.

Das grundsätzliche Problem, welches zur mechanischen Zerstörung der Elektrodenstruktur führt, ist die Bildung von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen. Bei *Langzeitbedingungen I* besteht der Elektrolyt an Kathode und Anode aus einer 1M Kaliumhydrogencarbonat-Lösung mit einem pH-Wert von 10, der mittels KOH eingestellt wurde. Da eine Ausbildung von K_2CO_3 - und $KHCO_3$ -Salzen mutmaßlich der Grund für die Zerstörung der GDE-Struktur ist, ist eine Substitution des Leitsalzes auf der Kathodenseite naheliegend.

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich Kaliumchlorid ebenfalls gut als Leitsalz in der CO_2RR eignet (vgl. Kapitel 3.2.4.1, S. 28). Dieses kann jedoch nur an der Kathode eingesetzt werden. An der Anode entsteht bei Verwendung von KCl als Leitsalz durch die Oxidation Chlorgas. Für weitere Untersuchungen wurde an der Kathode eine 1 M KCl-Lösung mit einem pH-Wert von 10 und an der Anode eine 1 M $KHCO_3$ -Lösung (pH 10) eingesetzt.

In Abbildung 6.24 ist die HER bei einer Stromdichte von 200 mA cm^{-2} bei GDEs mit Bismut-Katalysator in Abhängigkeit von der Versuchsdauer dargestellt. Da die FE zu CO bei allen Messungen unter 1 % lag, wird diese nicht gezeigt. Da bei den durchgeführten Versuchen nur H_2 , CO und Formiat detektiert wurden, und die FE zu CO weniger als 1 % beträgt, entspricht der fehlende Wert zu 100 % der FE von Formiat. H_2 und CO wurden zeitaufgelöst aufgenommen, die FE von Formiat stichprobenartig überprüft (vgl. Kapitel 6.1 auf S. 63). Wie in den vorangegangenen Abschnitten erläutert, ist die HER ein indirektes Maß für die Aktivität einer GDE bezüglich der CO_2RR . Demnach wurde aufgrund der besseren Veranschaulichung auf eine Auftragung der FE von Formiat verzichtet.

Der in Abbildung 6.24 mit schwarzen Quadraten als Symbolen dargestellte Verlauf der FE von H_2 zeigt die HER bei *Langzeitbedingungen I* (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53: $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, Kathode und Anode 1M $KHCO_3$ (1 mL min^{-1}), pH 10). Dieser Verlauf entspricht dem in Abbildung 6.19. Die FE zu H_2 steigt nach ca. 3 h auf 15 % an, gefolgt von einem starken Anstieg nach 8 h und einer kompletten mechanischen Zerstörung der Elektroden nach ca. 9 h.

Durch Austausch des Elektrolyts an der Kathode mit 1M KCl-Lösung (pH 10) (*Langzeitbedingungen II*) wird eine Verlängerung der Versuchsdauer mit stabiler niedriger FE zu H_2 erhalten (Verlauf mit grauen Kreisen als Symbolen). Der zuvor beschriebene Ansatz des Austauschs des Leitsalzes auf der Kathodenseite zeigt eine Verbesserung. Ist kein $KHCO_3$ im Elektrolyt vorhanden, wird die mechanische Zerstörung der Elektrode durch Ausbildung von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen im Porensystem der GDE hinausgezögert. Eine komplette Unterdrückung ist durch diese Maßnahme jedoch nicht

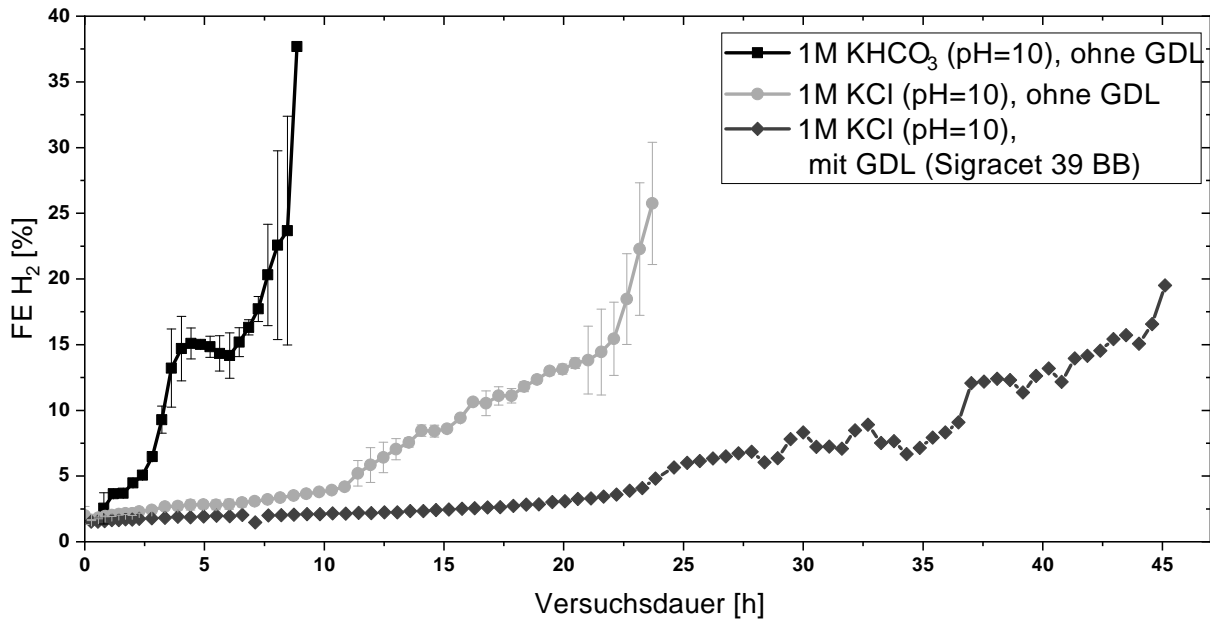


Abbildung 6.24: Verlauf der HER über der Versuchsdauer bei 200 mA cm^{-2} und Anpassungen am Elektrolyt und der GDE

möglich. Bis zu einer Versuchsdauer von 11 h ist die FE zu H_2 stabil bei einem Wert von unter 5 %. Im Verlauf der folgenden 11 h steigt die FE kontinuierlich auf einen Wert von 15 % an. Anschließend steigt die HER stark an, bis zu einer mechanischen Zerstörung der GDE nach einer Versuchsdauer von ca. 24 h. Eine mögliche Erklärung für die Zeiträume mit unterschiedlich starkem Anstieg der HER kann sein, dass im ersten Zeitraum mit geringem Anstieg die GDE bestimmungsgemäß funktioniert. Im anschließenden Zeitraum mit größerem Anstieg der HER beginnt der Prozess der mechanischen Zerstörung der Elektrode durch Salzfallung. Bis zu einem bestimmten Zeitpunkt kann weiterhin die CO_2RR stattfinden. Jedoch gelangt immer weniger CO_2 zur Reaktionszone. Die Elektrode wird weniger aktiv und die Nebenreaktion zu H_2 wird immer mehr favorisiert. Gegen Ende der Funktionsdauer der GDE steigt die HER stark an und die Elektrode wird mechanisch komplett zerstört und bricht.

Abbildung 6.25 zeigt den Querschnitt einer GDE nach der Elektrolyse bei *Langzeitbedingungen II*. Die GDE nahm über die komplette Elektrolytseite (kompletter Bereich der Aufnahme) an der Elektrolyse teil. Trotzdem ist diese ungleichmäßig zerstört. Im unteren Bereich der Aufnahme kann man eine starke mechanische Zerstörung der Elektrodenstruktur erkennen. Im oberen Bereich der Aufnahme ist die GDE jedoch zu großen Teilen intakt. Diese inhomogene Zerstörung der Elektrodenstruktur kann durch ungleichmäßige Ausbildung der Salze erklärt werden. Kommt es zur Keimbildung von Carbonat- bzw. Hydrogencarbonat-Salzen in der Porenstruktur, wachsen die Salzkristalle an vorhandenen Kristallen weiter. In Bereichen der Elektrode, in welchen noch keine Kristallisationskeime gebildet wurden, entstehen keine Salzkristalle. Während ein Teil der Elektrode zerstört und mit Elektrolyt geflutet ist, werden noch

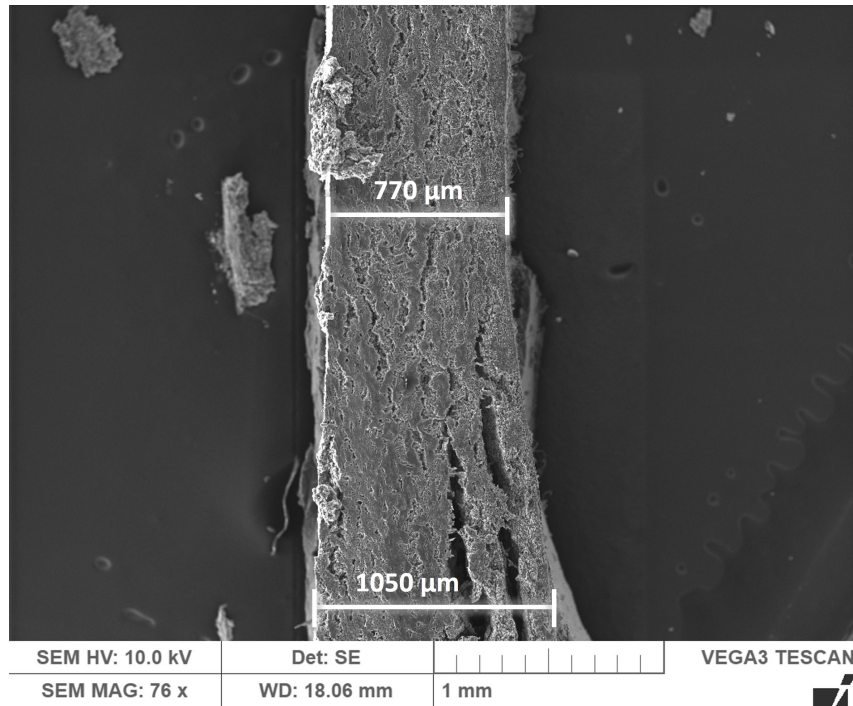


Abbildung 6.25: REM-Aufnahme des Querschnitts einer GDE nach der Elektrolyse bei *Langzeitbedingungen II*
Links: Gasseite, Rechts: Elektrolytseite

intakte Bereiche der Elektrode weiterhin mit ausreichend CO_2 versorgt und die Reaktion kann in diesen Bereichen weiterhin stattfinden.

Ist ein Teil der Elektrode jedoch so stark zerstört, dass Elektrolyt durch die Elektrode bis auf die Gasseite hinter die Elektrode dringen kann, können auch noch intakte Bereiche der Elektrode nicht weiter mit ausreichend CO_2 versorgt werden. Der Bereich der Elektrolysezelle auf der Gasseite hinter der Elektrode (Gasraum) wird mit Elektrolyt geflutet und CO_2 kann nicht mehr zur Elektrode geliefert werden.

Durch die Verwendung einer stark hydrophoben Schicht, wie eine GDL des Typs Sigracet 39 BB, hinter der GDE kann ein Durchdringen von Elektrolyt in den Gasraum verhindert werden und in den intakten Bereichen der Elektrode kann weiterhin die CO_2RR stattfinden.

In Abbildung 6.24 ist der Verlauf der HER mit 1 M KCl-Lösung als Elektrolyt und einer Gasdiffusionsschicht (GDL) vom Typ Sigracet 39 BB hinter der GDE auf der Gasseite dargestellt (Verlauf mit dunkelgrauen Rauten als Symbolen). Diese Maßnahmen (*Langzeitbedingungen III*) resultieren in einer stabilen und geringen FE zu H_2 von unter 5 % bei einer Versuchsdauer von bis zu 24 h, gefolgt von einem Anstieg der FE auf 15 % in den folgenden 20 h. Die GDEs mit dieser Modifizierung zeigen eine Funktionsdauer von ca. 45 h.

Die zuvor gezeigten Maßnahmen zögern die Zerstörung und Flutung der GDE-Struktur mit Elektrolyt jedoch nur hinaus. Um die Ursache der mechanischen Zerstörung, die Bildung von Salzen in der Poren-

struktur einer GDE zu eliminieren, sind andere Maßnahmen notwendig. Diese werden im Kapitel 6.5 auf S. 103 beschrieben und diskutiert.

6.3.5 Einfluss der Oxidationsstufe von Bismut auf Produktverteilung und Potential

Mit den zuvor beschriebenen Anpassungen von Elektrolyt und Elektrodendesign ist ein stabiler Betrieb über 24 h bei einer Stromdichte von 200 mA cm^{-2} möglich.

Wie in Kapitel 3.2.2.2 auf S. 25 beschrieben, kann Bismut unabhängig von der Oxidationsstufe für die CO_2RR aktiv sein, die Oxidationsstufe kann jedoch Einfluss auf die Elektrokatalyse haben. Somit könnte sich durch fortlaufende Reduktion des Bismutoxid-Katalysators während der Elektrolyse die Aktivität und Selektivität des Katalysators ändern. Um eine mögliche Auswirkung der Oxidationsstufe auf Produktverteilung und Potential unabhängig von den in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Degradationsmechanismen wie der Bildung von Salzen im Porensystem einer GDE untersuchen zu können, wurde der synthetisierte Bismutoxid-Katalysator vor der Herstellung der GDEs mit H_2 reduziert (vgl. Kapitel 5.2.2.2 auf S. 49). Der reduzierte Bismut-Katalysator wurde über Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) in Kooperation mit dem DLR analysiert. Eine Analyse der Zusammensetzung des unbehandelten Bismut-Katalysators ist in Kapitel 6.3.1.2 auf S. 74 ersichtlich.

Abbildung 6.26 zeigt die Analyse von reduziertem Bismut auf AB mit XPS. Neben Rückständen aus dem Herstellungsprozess des Katalysators (Sulfate, Rückstände von SDS) wurden Signale für Bismut und Bismutoxid detektiert. Das Vorhandensein von Bismut und Bismutoxid lässt darauf schließen, dass nur die Oberfläche der Katalysator-Partikel reduziert wurde. Da die CO_2RR nur an der Oberfläche des Katalysators stattfindet, ist eine Schicht mit elementarem Bismut an der Katalysatoroberfläche ausreichend.

Abbildung 6.27 zeigt die FE zu H_2 von GDEs mit reduziertem und unbehandeltem Bismut-Katalysator bei *Langzeitbedingungen III* (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53: $T = 50^\circ\text{C}$, Kathode 1M KCl (1 mL min^{-1}), pH 10 und Anode 1M KHCO_3 (1 mL min^{-1}), pH 10, Sigracet 39 BB) einer Katalysatorbeladung von 9 Gew.% und einer Stromdichte von 200 mA cm^{-2} . Wie bei vorherigen Abbildungen wurden für eine bessere Übersicht die FEs zu CO und Formiat weggelassen. Die FE für CO liegt bei den untersuchten Elektroden bei $< 1 \%$, die FE für Formiat ist komplementär zur FE für H_2 und wurde deshalb ebenfalls weggelassen. In Stichproben wurden keine anderen Produkte und Nebenprodukte außer H_2 , CO und Formiat detektiert und die gesamte FE betrug im Rahmen der Messungenauigkeiten 100 % (vgl. Kapitel 6.1, S. 63).

Es sind im Rahmen der Messtoleranz keine großen Unterschiede zwischen Elektroden mit reduziertem und unbehandeltem Bismut-Katalysator zu erkennen. Die FE zu H_2 steigt bei den Elektroden mit reduziertem Bismut-Katalysator etwas früher auf einen Wert von 5 % an, jedoch ist bei Beachtung der

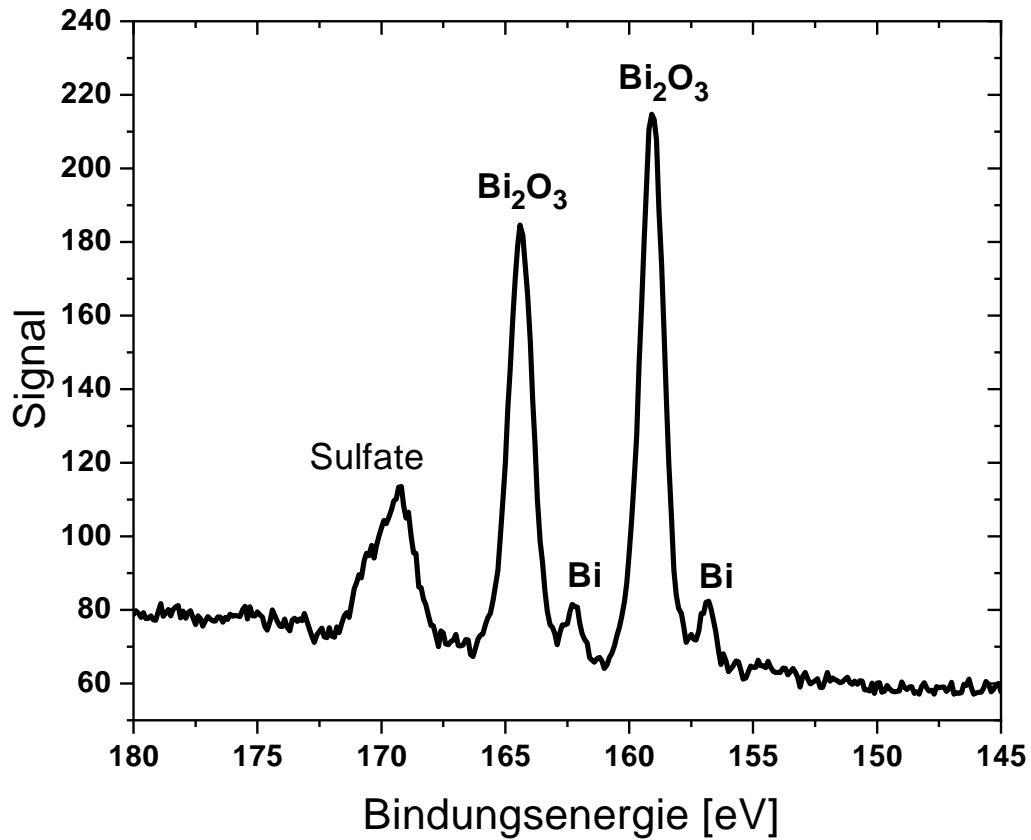


Abbildung 6.26: XPS-Analyse des Bismut-Katalysators auf AB nach der Reduktion

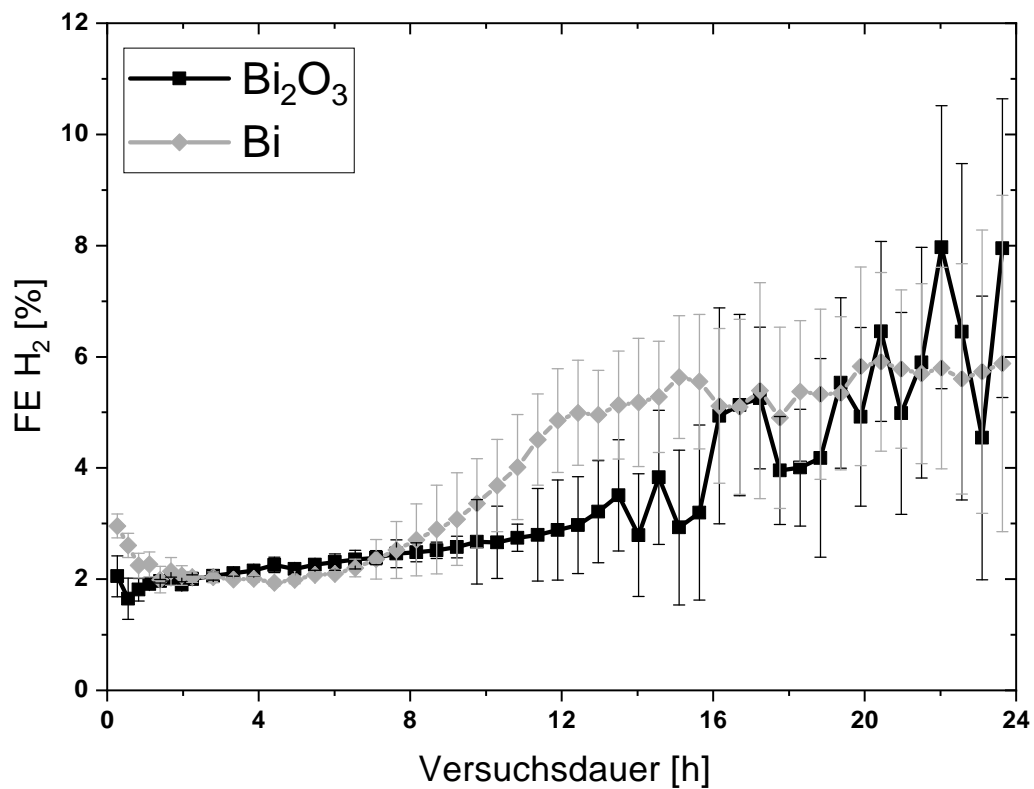


Abbildung 6.27: Verlauf der FE von H₂ einer GDE mit reduzierten und unbehandelten Bismut-Katalysator bei Langzeitbedingungen III und 200 mA cm⁻² bei einer Versuchsdauer von 24 h

Ungenauigkeit der Werte kaum ein Unterschied auszumachen. Generell ist die Produktverteilung von reduziertem und unbehandeltem Bismut-Katalysator ähnlich. Die Reduktion des Bismutoxids bei längerer Versuchsdauer hat keinen oder nur sehr geringen Einfluss auf die Produktverteilung und damit auf die Selektivität des Bismut-Katalysators unter den untersuchten Reaktionsparametern.

In Abbildung 6.28 ist der Potentialverlauf von GDEs mit reduziertem und unbehandeltem Bismut-Katalysator über eine Versuchsdauer von 24 h aufgetragen. Elektroden mit Katalysator aus reduziertem, elementarem Bismut haben ein negativeres Potential als Elektroden mit unbehandeltem Bismut-Katalysator. Ein möglicher Grund hierfür kann eine Vergrößerung der Katalysator-Partikel bedingt durch die thermische Reduktion des Bismut-Katalysators sein. In Kapitel 6.3.2 wurde gezeigt, dass größere Partikel des Katalysators aufgrund geringerer aktiver Katalysatoroberfläche zu negativeren Potentialen führen. Diese Vermutung konnte jedoch in dieser Arbeit nicht mehr überprüft werden.

Die Oxidationsstufe von Bismut hat bei den untersuchten Bismut-Katalysator und Reaktionsparametern keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss auf die Produktverteilung. Bismut liegt unter Reaktionsbedingungen thermodynamisch gesehen jedoch auch in der elementaren Form vor (vgl. Abbildung 3.11 auf S. 26). Die metastabilen Bismutoxid-Verbindungen können während der Elektrolyse zu elementarem Bismut reduziert werden. Bei längeren Reaktionszeiten können somit, sowohl bei Elektroden mit Katalysator aus reduziertem, elementarem Bismut, als auch bei unbehandeltem Bismut, ähnliche reduzierte Katalysatorspezies vorliegen. Ein Einfluss der Oxidationsstufe von Bismut auf die Aktivität des Katalysators kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Hierfür sind jedoch weitere Untersuchungen wie eine Bestimmung der Partikelgröße von reduziertem und unbehandeltem Bismut-Katalysator notwendig.

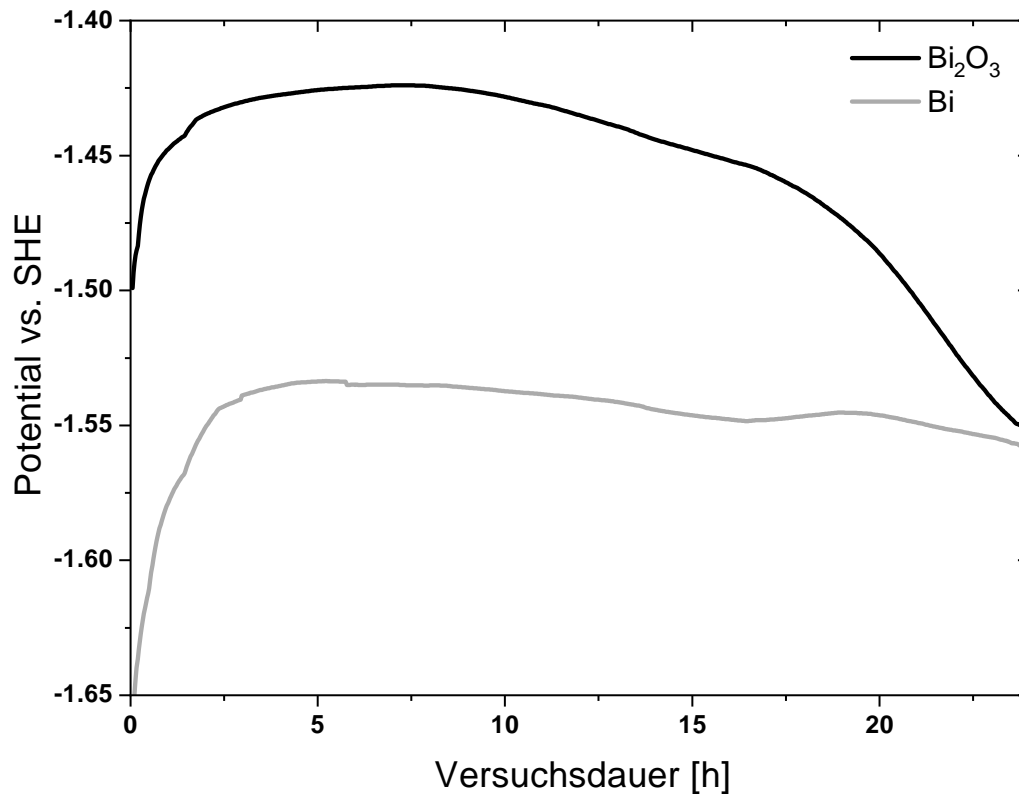


Abbildung 6.28: Verlauf des Potentials gegen SHE einer GDE mit Bismutoxid- und Bismut-Katalysator bei Langzeitbedingungen III und einer Stromdichte von 200 mA cm^{-2}

6.4 Vergleich von Gasdiffusionselektroden mit Bismut und Zinn als Katalysator

Bei höheren Stromdichten sind die untersuchten Degradationsmechanismen stärker ausgeprägt als bei niedrigen Stromdichten. Darüber hinaus sind hohe Stromdichten relevanter für industrielle Anwendungen. Deshalb werden nachfolgend die Katalysatorsysteme basierend auf Zinn und Bismut bei einer Stromdichte von 200 mA cm^{-2} verglichen. Um den Einfluss der Degradation des Katalysators möglichst unabhängig von anderen, zuvor beschriebenen Degradationsmechanismen zu untersuchen, wurden Versuche mit längeren Versuchsdauern bei den optimalen Versuchsbedingungen, *Langzeitbedingungen III* (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53: $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, Kathode 1 M KCl (1 mL min^{-1}), pH 10 und Anode 1 M KHCO_3 (1 mL min^{-1}), pH 10, Sigracet 39 BB), durchgeführt. Der Vergleich von Produktverteilung und Potential bei einer Versuchsdauer von einer Stunde wurde bei *Standardbedingungen I* (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53: 200 mA cm^{-2} , $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$, Kathode 1 M KCl , Anode 1 M KHCO_3 , pH 10) durchgeführt. Die Beladung der Katalysatoren betrug $2,45 \pm 0,21 \text{ Gew.}\%$ für Elektroden mit Zinn- und $9,26 \pm 0,40 \text{ Gew.}\%$ für Elektroden mit Bismut-Katalysator. Die unterschiedlichen Beladungen ergeben sich aus den verschiede-

nen molaren Massen der Metalle Bismut und Zinn sowie den Anteilen der Metalle in den vorliegenden Oxiden. Die molaren Beladungen der Oxide sind im Rahmen der Fehlertoleranz identisch (SnO_2 : $0,134 \pm 0,011 \text{ mmol g}^{-1}$, Bi_2O_3 : $0,141 \pm 0,006 \text{ mmol g}^{-1}$).

Abbildung 6.29 (a) und Tabelle 6.9 zeigen einen Vergleich der Produktverteilung von Elektroden mit Zinn- und Bismut-Katalysator bei einer Versuchsdauer von einer Stunde. Die FE von Elektroden mit Zinn-Katalysator ist mit $86,25 \pm 2,90 \%$ ca. 10 % geringer als die FE von $95,43 \pm 2,56 \%$ der Elektroden mit Bismut-Katalysator. Dieser Unterschied ergibt sich aus den Eigenschaften der verschiedenen Metalle, auf denen die Katalysatoren basieren. Die FE zu CO ist bei Elektroden mit Bismut-Katalysator mit $0,29 \pm 0,03 \%$ viel geringer als bei den Elektroden mit Zinn-Katalysator mit einer FE von $10,31 \pm 1,55$. Die Bildung von CO ist ebenfalls von den Eigenschaften des Katalysators abhängig. In Kapitel 3.2.3 auf S. 26 wird der Reaktionsmechanismus der CO_2RR beschrieben. Abhängig von der Art der Koordination von CO_2 an der Katalysatoroberfläche kann Formiat oder CO entstehen. Wird das Kohlenstoffatom an der Katalysatoroberfläche adsorbiert, kann CO, bei Adsorption eines Sauerstoffatoms kann Formiat entstehen. Sowohl beim Zinn- als auch beim Bismut-Katalysator ist die Reaktion zu Formiat bevorzugt. An Bismut wird die Adsorption über das Kohlenstoffatom von CO_2 stärker unterdrückt als an Zinn. Demnach weist Bismut eine geringere Selektivität zur Bildung von CO und eine höherer Selektivität zu Formiat auf.

Die FE zu H_2 ist bei den Elektroden mit Zinn-Katalysator mit $6,13 \pm 1,42 \%$ ebenfalls höher als bei denen mit Bismut-Katalysator mit $1,88 \pm 0,57 \%$. Dies ist vor allem durch die höhere Selektivität des Bismut-Katalysators zu Formiat bedingt. Die HER kann nicht nur am Katalysator, sondern auch am Kohlenstoffsupport stattfinden. Durch die hohe Aktivität des Bismut-Katalysators wird die HER weitestgehend unterdrückt und somit eine geringe FE zu H_2 erhalten.

Im Laufe dieser Arbeit wurden keine detaillierten Untersuchungen des Reaktionsmechanismus an Zinn und Bismut durchgeführt. Die zuvor getroffenen Aussagen beruhen auf Informationen über den Reaktionsmechanismus und der Anwendung der Metalle als Katalysator aus der Literatur wie in Kapitel 3.2 auf S. 19 beschrieben.

Abbildung 6.29 (b) zeigt den Verlauf der FE von CO, H_2 und Formiat über eine Versuchsdauer von 24 h.

Tabelle 6.9: Produktverteilung (FE) und Potential von GDEs mit Zinn und Bismut-Katalysator einer Versuchsdauer von einer Stunde bei *Standardbedingungen I*

Katalysator	Faraday-Effizienz (FE) / %			Gesamt	$\varphi_{\text{Kat, kor}} / \text{V}$ vs. SHE
	Formiat	CO	H_2		
Zinn	$86,25 \pm 2,90$	$10,31 \pm 1,55$	$6,13 \pm 1,42$	$102,68 \pm 2,03$	$-1,34 \pm 0,02$
Bismut	$95,43 \pm 2,56$	$0,29 \pm 0,03$	$1,88 \pm 0,57$	$97,6 \pm 3,16$	$-1,43 \pm 0,03$

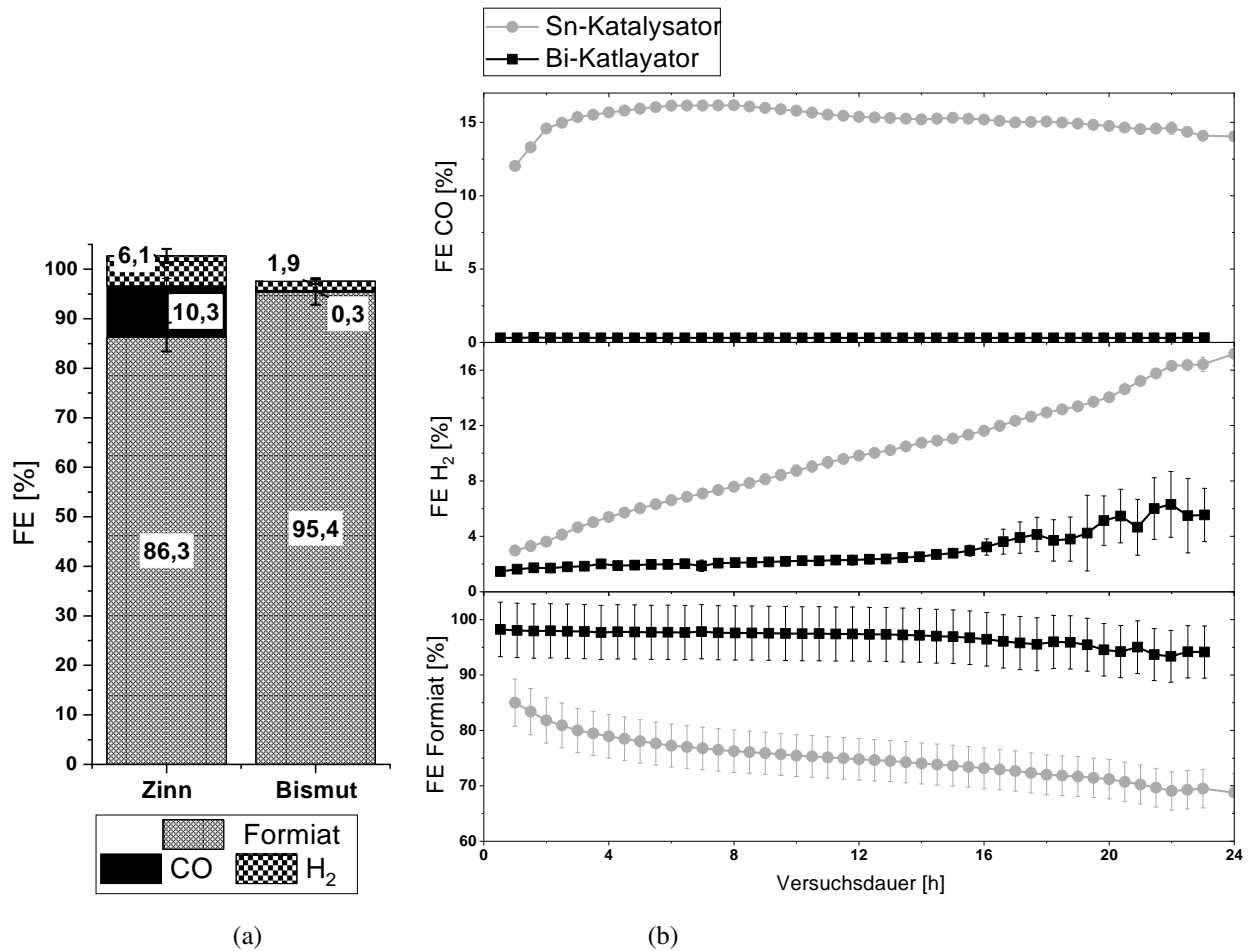


Abbildung 6.29: Vergleich der Produktverteilung von GDEs mit Zinn- und Bismut-Katalysator für eine Versuchsdauer von einer Stunde und *Standardbedingungen I* (a) und bei einer Versuchsdauer von 24 h und *Langzeitbedingungen III* (b)

Die Produktverteilung zu CO und H₂ wurde zeitaufgelöst über Analyse mit GC durchgeführt. Die FE von Formiat wurde rechnerisch aus den FE von CO und H₂ bestimmt und über Stichproben bestätigt (vgl. Kapitel 6.1 auf S. 63).

Die Produktverteilung über einen Zeitraum von 24 h zeigt sowohl für die GDEs mit Zinn- wie auch mit Bismut-Katalysator einen konstanten Verlauf der FE von CO. Wie schon bei einer Stunde Versuchsdauer ist aus demselben zuvor beschriebenen Grund die FE bei Elektroden mit Zinn-Katalysator um ein vielfaches höher als bei denen mit Bismut-Katalysator.

Die FEs zu H₂ und Formiat zeigen bei den Elektroden mit Zinn- und Bismut-Katalysator unterschiedliche Verläufe. Bei ersterer ist ein konstanter Anstieg der HER auf 17 % ersichtlich. Dieser Anstieg ist durch Verlust an aktivem Katalysator durch Auflösen im Elektrolyt (Leaching) zu erklären. Dieser Effekt wurde in Kapitel 6.2 auf S. 67 eingehend beschrieben. Die FE für Formiat nimmt dementsprechend im gleichen Maße ab. Elektroden mit Bismut-Katalysator zeigen über die Versuchsdauer von 24 h einen annähernd konstanten Verlauf der HER bei Werten unter 5 %. Gegen Ende der Versuchsdauer lässt sich ein leichter Anstieg erkennen. Dieser ist auf die in Kapitel 6.3.4 auf S. 87 beschriebenen Degradationsmechanismen zurückzuführen. Die FE zu Formiat verläuft dementsprechend ebenfalls konstant über die Versuchsdauer. Bei den GDEs mit Zinn-Katalysator sind die gleichen Degradationsmechanismen, wie die mechanische Zerstörung der Elektrodenstruktur durch Salzfällung, wie bei Elektroden mit Bismut-Katalysator zu erwarten. Diese werden jedoch von der Degradation, bedingt durch die Instabilität des Zinn-Katalysators überlagert.

In Abbildung 6.30 ist der Verlauf des Potentials gegen SHE von Elektroden mit Zinn- und Bismut über eine Versuchsdauer von 24 h aufgetragen. Die Elektroden mit Zinn-Katalysator zeigen einen Anstieg auf ein weniger negatives Potential, gefolgt von einem langsamen Abfall des Potentials. Der Anstieg zu Beginn des Versuchs lässt sich durch eine Steigerung von aktiver Elektrodenoberfläche durch zunehmende Benetzung der GDE mit Elektrolyt erklären. Ab einer Versuchsdauer von ca. 7 h sinkt das Potential zu negativeren Werten. Hier macht sich der Verlust an aktiven Katalysator durch Reaktion zu inaktiven Spezies (elementares Zinn) und Auslaugen des Zinn-Katalysators bemerkbar. Es ist weniger Katalysator verfügbar, demnach sinkt die Aktivität der Elektrode, was zu negativeren Potentialen und einem Anstieg in der HER führt.

Der Potentialverlauf der Elektroden mit Bismut-Katalysator zeigt zu Beginn einen ähnlichen Verlauf. Dieser lässt sich ebenfalls durch Zugewinn an aktiver Elektrodenoberfläche erklären. Jedoch verläuft das Potential hier über einen längeren Zeitraum annähernd konstant. Es stellt sich ein quasi-stationärer Zustand ein, welcher nicht durch Degradation des Katalysators gestört wird. Dieser stationäre Zustand kann durch eine Abschwächung der Benetzung der Elektrode mit Elektrolyt auf Grund der vorliegen-

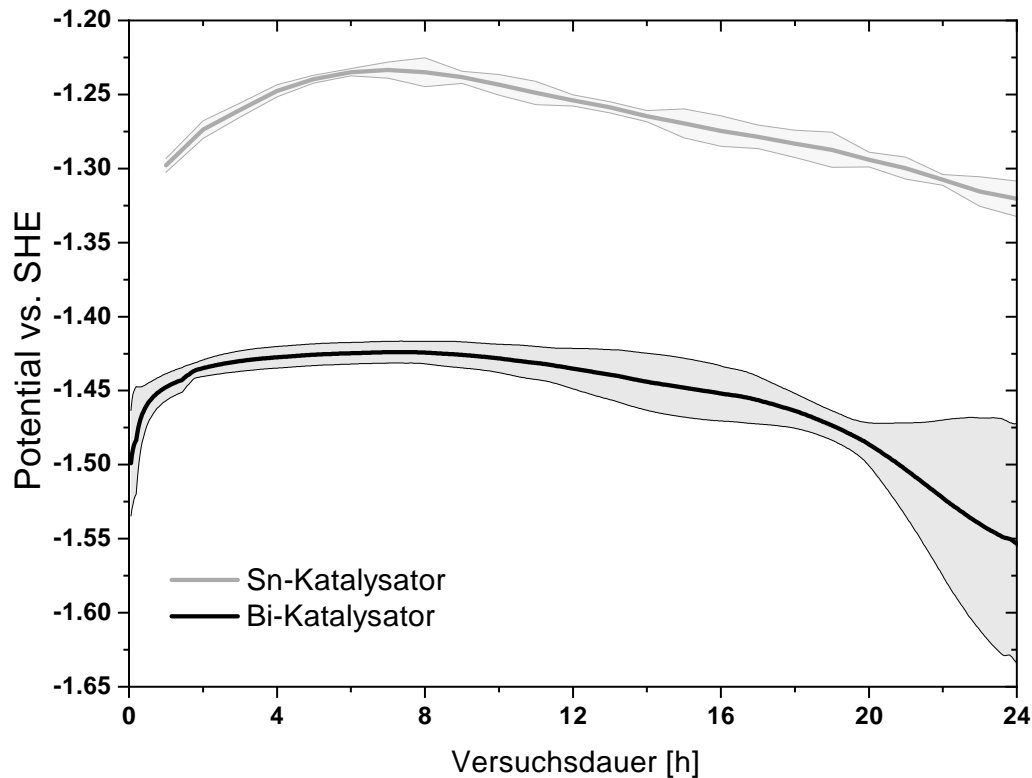


Abbildung 6.30: Vergleich des Potentials gegen SHE von GDEs mit Zinn- und Bismut-Katalysator bei *Langzeitbedingungen III*

den Kapillarkräfte (vgl. Kapitel 3.3.2, S. 32), sowie weitere Faktoren wie eine Limitierung durch den Stofftransport von Produkten und Edukten von und zu der Reaktionszone bedingt werden. Die Größe der aktiven benetzten Elektrodenoberfläche ist in diesem stationären Zustand annähernd unverändert. Die komplette Flutung der Elektrodenstruktur auf der Elektrolytseite schreitet in gleichen Maße fort wie die Benetzung noch unbenetzter Bereiche der GDE. Aus diesen Gründen nimmt die Aktivität einer GDE zu Beginn zu und bleibt anschließend auf einem konstanten Niveau.

Ab einer Versuchsdauer von ca. 14 h fällt das Potential der Elektroden mit Bismut-Katalysator leicht, ab ca. 20 h stärker zu mehr negativen Werten ab. Hier überwiegt dann die fortlaufende mechanische Zerstörung der Elektrodenstruktur durch Salzfällung. Durch Zerstörung der Elektrodenstruktur werden immer mehr Bereiche der Elektrode geflutet. Es gelangt kein CO_2 mehr in diese gefluteten Bereiche und die HER findet in diesen gefluteten Bereichen bevorzugt statt. Dieser Effekt wird bei Elektroden mit Zinn-Katalysator von den Degradations-Effekten am Katalysator überlagert und erst durch die Untersuchung an einem stabilen Katalysatorsystem sichtbar.

Trotz besserer Selektivität des Bismut-Katalysators zu Formiat ist das Potential bei den Elektroden mit Bismut- negativer als bei denen mit Zinn-Katalysator. Die Beladung einer Elektrode mit Katalysator hat ebenfalls Einfluss auf das Potential (vgl. Kapitel 6.3.2, S. 80). Da Zinn und Bismut unterschiedliche

molare Massen haben, ist ein Vergleich der Beladung in Gew.% nicht zielführend. Umgerechnet in die Stoffmenge enthalten die Elektroden 0,057 mmol Zinn bzw. 0,121 mmol Bismut. Die Elektroden mit Bismut enthalten demnach die doppelte molare Menge an Metall. Bei gleicher aktiver Oberfläche müssten die Elektroden mit Bismut-Katalysator aktiver sein als die mit Zinn.

Beim Vergleich der Katalysatoroberfläche gibt es jedoch Unterschiede zwischen Elektroden mit Zinn- und Bismut-Katalysator. Für den verwendeten Zinn-Katalysator wurde in vorangegangenen Arbeiten am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart (ITC) eine Partikelgröße von ca. 10 nm bestimmt^[88]. Der verwendete Bismut-Katalysator hat jedoch eine durchschnittliche Partikelgröße von 1 - 2 μm (vgl. Kapitel 6.3.1.2 auf S. 74). Die Partikel des Bismut-Katalysators sind dementsprechend um zwei Größenordnungen größer als die des Zinn-Katalysators. Elektroden mit Bismut-Katalysator besitzen aus diesem Grund trotz höherer Beladung eine geringere aktive Katalysatoroberfläche und weisen somit ein negativeres Potential, also geringere Aktivität, auf.

Die Elektroden mit Bismut-Katalysator zeigen sowohl bei kurzer wie auch bei langer Versuchsdauer eine höhere Selektivität zum Produkt Formiat und geringe FE zu den Nebenprodukten CO und H₂. Darüber hinaus ist der Bismut-Katalysator im Gegensatz zum Zinn-Katalysator unter Reaktionsbedingungen stabil.

6.5 Untersuchung der Bildung von Salzen innerhalb einer Gasdiffusions-elektrode

Die mechanische Stabilität von GDEs wird bei längeren Versuchsdauern stark von der Fällung von Salzen in der Elektrodenstruktur beeinträchtigt. Diese Salzfallung führt zu einer mechanischen Zerstörung der Elektrodenstruktur (vgl. Kapitel 6.3.4 auf S. 87). Um die Bildung von Salzkristallen während der Elektrolyse genauer zu verstehen, wurde der Einfluss verschiedener Faktoren auf die Salzbildung untersucht. Die Verteilung und Zusammensetzung der Salzkristalle wurde mit REM und EDX, wie in Kapitel 5.6.3 auf S. 58 beschrieben charakterisiert.

Wie in Kapitel 3.2.1 auf S.20 erläutert, entstehen Hydroxidionen als Koppelprodukt bei der CO₂RR. Diese Hydroxidionen können mit dem gasförmigen Edukt CO₂ zu Carbonat und Hydrogencarbonat reagieren. Durch Limitierung durch Stofftransport (vgl. Kapitel 3.3.4 auf S. 40) können lokal sehr hohe Konzentrationen von Carbonat und Hydrogencarbonat entstehen (vgl. Kapitel 3.3.5.3 auf S. 42), was zum Ausfallen der gelösten Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salze führen kann.

Um diese Theorie zu bestätigen, wurden die Kristalle in der Porenstruktur der Elektroden mit EDX auf für Carbonat charakteristische Elemente untersucht.

6.5.1 Beschaffenheit der Salzkristalle

Da die Bildung von Salzkristallen vor allem bei längerer Versuchsdauer auftritt (vgl. Kapitel 6.3.4 auf S. 87), wurden die Untersuchungen in der Zelle für kontinuierliche Versuche durchgeführt. Um sicherzustellen, dass es sich bei den Salzkristallen im Porensystem einer GDE nicht um Rückstände des verwendeten Elektrolyts handelt, wurde KCl als Elektrolyt verwendet. Die Versuche wurden bei einer Stromdichte von 200 mA cm^{-2} unter *Langzeitbedingungen II* (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53: $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, Kathode 1 M KCl (1 mL min^{-1}), pH 10 und Anode 1 M KHCO_3 (1 mL min^{-1}), pH 10) an GDEs mit Bismut-Katalysator mit einer Beladung von 9 Gew.% durchgeführt.

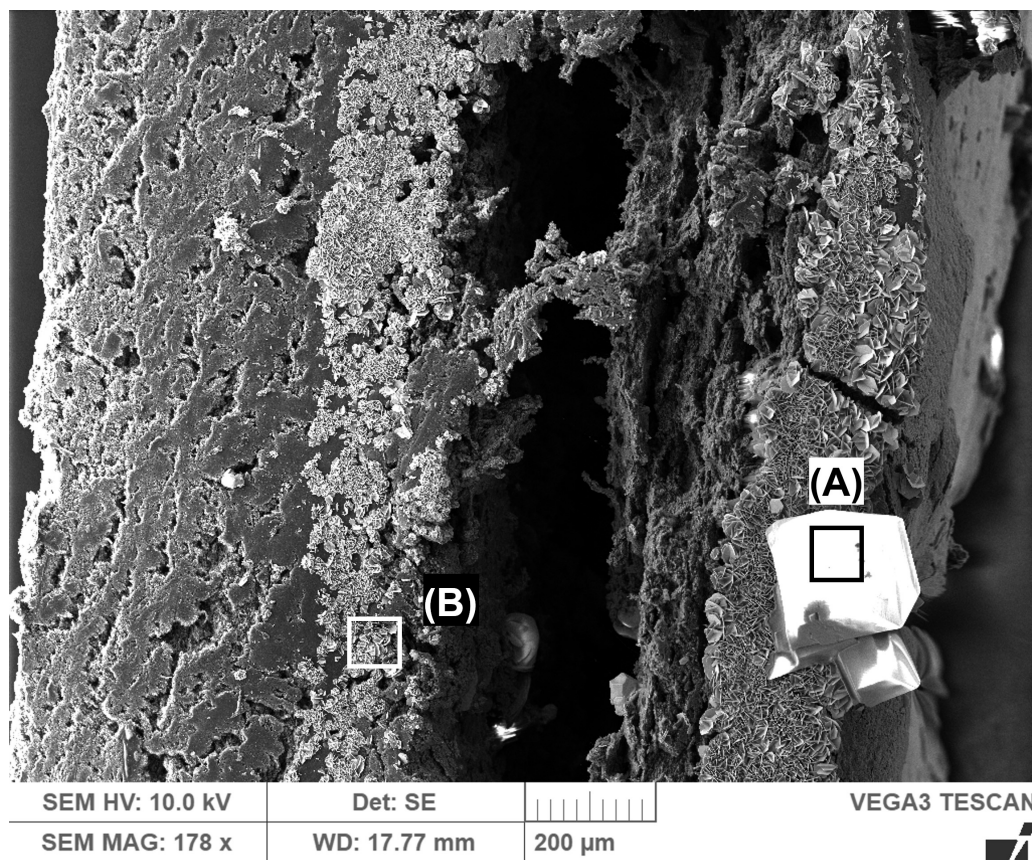


Abbildung 6.31: Salzkristalle im Querschnitt einer GDE nach einer Versuchsdauer von 20 h und *Langzeitbedingungen II*
Links: Gasseite, Rechts: Elektrolytseite

Tabelle 6.10: Verteilung der Elemente in den Bereichen (A) und (B) in Abbildung 6.31

Element	Quantität Atom%	
	Bereich (A)	Bereich (B)
C	34,19 ± 5,90	23,26 ± 2,86
O	59,50 ± 7,62	58,58 ± 6,76
Cl	0,19 ± 0,08	0,27 ± 0,08
K	6,09 ± 0,26	13,24 ± 0,71

Abbildung 6.31 zeigt eine REM-Aufnahme des Querschnitts einer GDE nach einer Versuchsdauer von 20 h und *Langzeitbedingungen II*. Mit EDX wurde die Zusammensetzung an Elementen in den Bereichen (A) und (B) analysiert. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 6.10 aufgelistet. Die Methoden zur Analyse mit REM und EDX sind in Kapitel 5.6.3 auf S.58 beschrieben.

In den Salzkristallen werden hauptsächlich die Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff und Kalium detektiert. Chlor ist nur in Spuren vorhanden. Demnach können die Kristalle keine Rückstände des KCl-Elektrolyts sein, sondern müssen während der Elektrolyse entstanden sein. Sowohl in KHCO_3 als auch in K_2CO_3 kommen die drei Elemente vor. Dies ist ein Indiz für die Bildung von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen in der Porenstruktur der GDE. Um diese Annahme bestätigen zu können, wurden weitere Experimente durchgeführt, die in Kapitel 6.5.2 auf S.107 beschrieben sind.

Abbildung 6.32 zeigt den Querschnitt einer GDE bei 200 mA cm^{-2} nach einer Versuchsdauer über 16 h und *Langzeitbedingungen II*.

Die Struktur der Elektrode ist über große Bereiche des Querschnitts mechanisch zerstört. Links befindet sich ein noch intakter Bereich. Dieser Bereich war während der Elektrolyse unbenetzt. In diesem Bereich erfolgte keine CO_2RR , da nicht alle notwendigen Phasen für die Reaktion vorhanden sind (vgl. Kapitel 3.3.1 auf S.31). Der während der Elektrolyse mit Elektrolyt benetzte Bereich der GDE ist aufgebläht und die Elektrodenstruktur ist mechanisch zerstört. In diesem Bereich waren während der Elektrolyse alle notwendigen Phasen zur Ausbildung der Reaktionszone vorhanden und es lief die CO_2RR ab. Die Kristalle, welche der Grund für die mechanische Zerstörung der Elektroden sind, können sich nur in Bereichen ausbilden, die aktiv an der Elektrolyse teilnehmen. Dies ist ein weiteres Indiz, dass die Salzbildung als eine Nebenreaktion der CO_2RR stattfindet.

An der Grenze zwischen unbenetzten und benetzten Bereich befindet sich ein Bereich mit im Vergleich zur restlichen Elektrode großen Salzkristallen. Diese wurden ebenfalls mit EDX untersucht und weisen die Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff und Kalium auf. Wie in Abbildung 6.31 konnte in diesem Bereich ebenfalls kein Chlor detektiert werden.

Dieses Phänomen konnte bei weiteren Elektroden beobachtet werden. Die Bildung der Salzkristallen er-

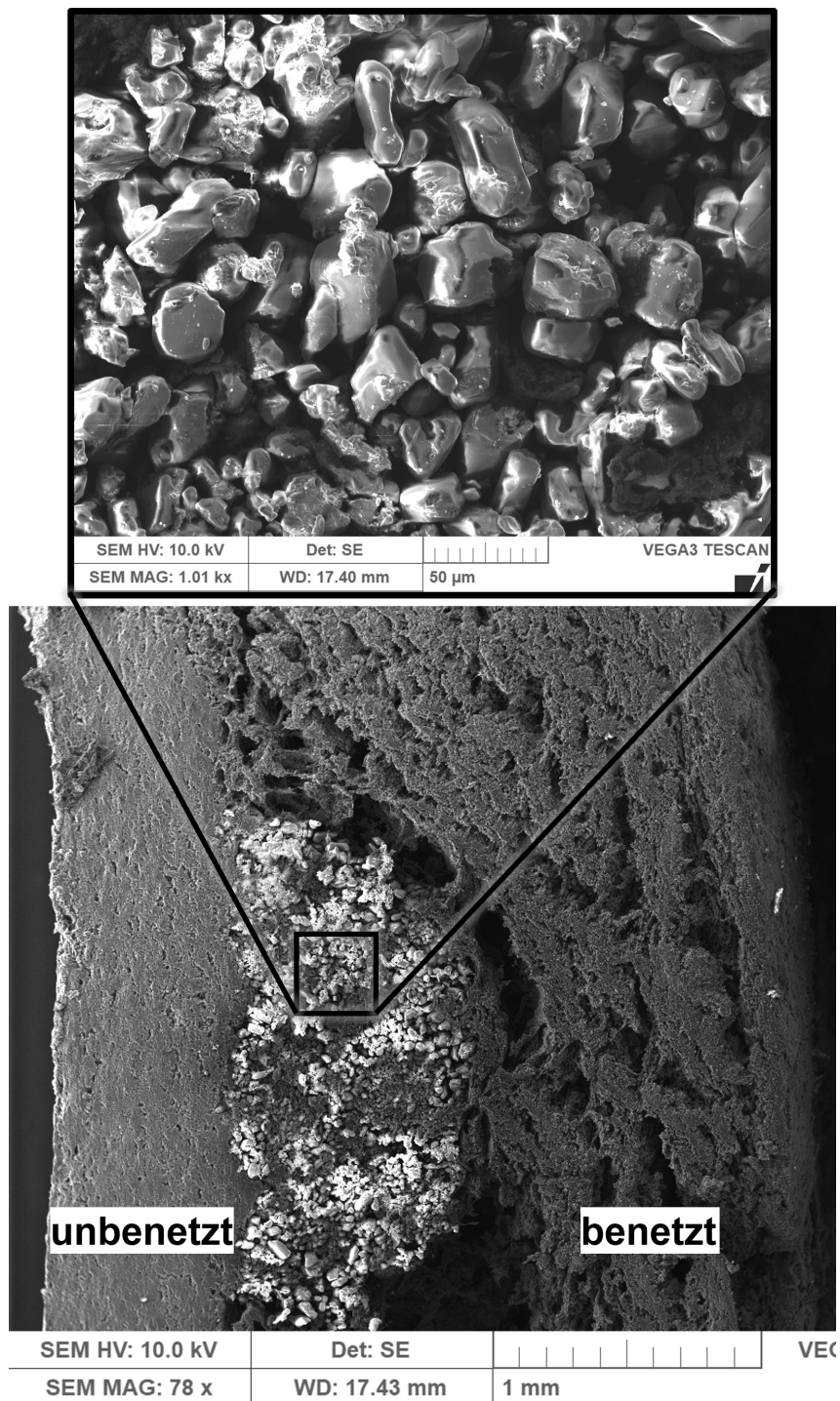


Abbildung 6.32: Anordnung der Salzkristalle im Querschnitt einer GDE nach einer Versuchsdauer von 16 h und *Langzeitbedingungen II*
Links: Gasseite, Rechts: Elektrolytseite

folgt nicht gleichmäßig im benetzten Bereich einer GDE. Vielmehr entstehen während der Elektrolyse Bereiche, in welchen sich gehäuft große Kristalle ausbilden. Eine Erklärung hierfür kann sein, dass sich die Salzkristalle leichter an schon vorhandenen Kristallen bilden als an der Oberfläche der GDE. Vorhandene Kristalle wachsen. Als Konsequenz daraus sind, wie in Kapitel 6.3.4.2 auf S.90 beschrieben, nicht alle Bereiche einer GDE gleichermaßen von der Kristallbildung betroffen. Es gibt Bereiche mit starker Ausbildung von Kristallen und Bereiche, die gar nicht oder kaum von der Bildung von Salzkristallen betroffen sind.

6.5.2 Charakterisierung der Salzkristalle an Elektroden mit Eisen-Katalysator

Zur weiteren Bestätigung der Annahme, dass es sich bei Salzkristallen um Salze von Carbonat und Hydrogencarbonat handelt, wurden so viele Faktoren mit Einfluss auf die Salzbildung wie möglich eliminiert. Wie zuvor beschrieben wurde KCl als Elektrolyt eingesetzt, um klar zwischen Rückständen von Elektrolyt und während der Elektrolyse gebildeten Salzen unterscheiden zu können. Um den Einfluss von CO₂ auf die Salzbildung untersuchen zu können, wurden Elektroden mit Eisen-Katalysator (vgl. Kapitel 5.2.2.4 auf S. 50) verwendet. An diesen Elektroden ist die HER die Hauptreaktion. Für diese Reaktion wird kein CO₂ als Edukt benötigt. Somit kann während der gleichen Reaktion, der HER, die Bildung von Salzen in Abhängigkeit von CO₂ untersucht werden. Um einen möglichen Einfluss des Gasdrucks auf die Elektrode während der Elektrolyse zu eliminieren, wurden die Versuche ohne CO₂ mit dem Inertgas Argon durchgeführt. Die Versuche wurden über eine Versuchsdauer von 24 h bei einer Stromdichte von 200 mA cm⁻² bei *Langzeitbedingungen II* (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53: T = 50 °C, Kathode 1M KCl (1 mL min⁻¹), pH 10 und Anode 1M KHCO₃ (1 mL min⁻¹), pH 10) an Bi-Elektroden mit einer Katalysatorbeladung von 9 Gew.% durchgeführt. Die Charakterisierung der Verteilung der Elemente erfolgte über ein quantitatives Element-Mapping über den gesamten Querschnitt der GDE, bei welchem die Signale der detektierten Elemente (Sauerstoff, Chlor und Kalium) in ein Verhältnis zueinander gesetzt wurden (Methode: vgl. Kapitel 5.6.3 auf S. 58).

In Tabelle 6.11 ist die Verteilung der Elemente über den Querschnitt von GDEs aufgelistet. Eine direkte

Tabelle 6.11: Verteilung der Elemente im Querschnitt von Elektroden mit Eisen-Katalysator bei Argon und CO₂ als Gas

Element	Quantität Atom%	
	Argon	CO ₂
O	79,86 ± 10,45	71,39 ± 8,56
Cl	9,92 ± 0,51	5,25 ± 0,18
K	10,76 ± 0,44	22,49 ± 0,64

Charakterisierung von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen ist jedoch nicht möglich. Carbonat- und Hydrogencarbonat bestehen aus den Elementen Sauerstoff, Kohlenstoff und im Falle von Hydrogencarbonat zusätzlich noch aus Wasserstoff. Die Analyse von Wasserstoff über EDX ist nicht möglich, da Wasserstoff nur ein Elektron enthält (vgl. Kapitel 3.3.3.3 auf S. 38). Eine quantitative Auswertung des Elements Kohlenstoff ist ebenfalls nicht zielführend, da die GDEs zu einem großen Teil aus Kohlenstoff bestehen. Bei dieser Analyse wurde, um aussagekräftige durchschnittliche Verhältnisse der Elemente zu erhalten, der komplette Querschnitt der Elektrode charakterisiert und nicht nur einzelne Kristalle. Das Vorhandensein von Sauerstoff ist ein Indiz für eine Bildung von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen, jedoch befindet sich Sauerstoff auch im verwendeten Eisenoxid-Katalysator. Da über die verwendete Analyseverfahren keine absoluten Werte erhalten werden, sondern nur Anteile von Elementen, muss eine andere Methode zur Auswertung hinsichtlich der Bildung von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen angewandt werden.

Das Verhältnis der Elemente Kalium und Chlor ist hierbei ein guter Indikator für die Bildung von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen. Für die Bildung von K_2CO_3 - und $KHCO_3$ -Salzen ist ein Kation notwendig. Das einzige, im System vorhandene Kation, welches hierfür in Frage kommt, ist Kalium. Im verwendeten Leitsalz KCl beträgt das Verhältnis von Kalium zu Chlor 1:1. Ist somit im Querschnitt der GDEs mehr Kalium als Chlor vorhanden, müssen andere Salze als das Leitsalz KCl vorhanden sein. Ist während der Elektrolyse kein CO_2 vorhanden, müssen demnach im Querschnitt einer GDE die Elemente Kalium und Chlor in einem Verhältnis von 1:1 vorhanden sein. Dies ist bei den untersuchten GDEs auch der Fall (vgl. Tabelle 6.11, Spalte Argon). Sobald während der Elektrolyse CO_2 verfügbar ist, liegt dieses Verhältnis von Kalium und Chlor bei ca. 4:1 und nicht mehr bei dem des Elektrolyts (vgl. Tabelle 6.11, Spalte CO_2). Folglich müssen andere Salze entstanden sein.

Während der Elektrolyse entstehen im vorhandenen System unabhängig davon, ob die CO_2RR oder HER stattfindet, an der Kathode Hydroxid-Ionen. Diese Hydroxid-Ionen können mit CO_2 in einer nicht-faradayschen Reaktion zu Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen reagieren (vgl. Kapitel 3.2.1 auf S. 20). Andere Reaktionen zur Bildung von Salzen, wie die Bildung von Formiat-Salzen, sind im untersuchten System bei der Verwendung eines Eisen-Katalysators nicht möglich, da an diesem Katalysator keine CO_2RR stattfindet.

Durch längere Transportwege, bedingt durch Voranschreiten der Benetzung einer GDE, können vermehrt Limitierungen durch den Stofftransport der gebildeten Anionen auftreten, das zu hohen lokalen Konzentrationen an Carbonat und Hydrogencarbonat und einem starken Konzentrationsgefälle zwischen Porensystem einer GDE und Elektrolyt führen kann (vgl. Kapitel 3.3.2 auf S. 32 und 3.3.4 auf S. 40). Durch sehr hohe lokale Konzentrationen der nicht-faradayschen Nebenprodukte Carbonat- und Hydro-

gencarbonat können mit Kalium aus dem Elektrolyt K_2CO_3 - (Löslichkeit: 1120 g L^{-1} ^[131]) und KHCO_3 - (Löslichkeit: 362 g L^{-1} ^[132]) Salze ausfallen .

Die Menge an gebildeten Hydroxid-Ionen ist abhängig von der Stromdichte. Dies ist auch die Erklärung, warum die Bildung von Salzen in der Elektrodenstruktur hauptsächlich bei einer Stromdichte 200 mA cm^{-2} bei Versuchsdauern von 24 h stattfindet. Bei einer geringeren Stromdichte von 50 mA cm^{-2} wurden in diesem Zeitraum nicht ausreichend Hydroxid-Ionen und damit K_2CO_3 - und KHCO_3 -Salze produziert, um eine mechanische Zerstörung der GDEs einzuleiten.

Eine Unterscheidung zwischen Kaliumhydrogencarbonat und Kaliumcarbonat ist mit dieser Methode nicht möglich. Da die Gründe und Auswirkungen der Bildung von K_2CO_3 - oder KHCO_3 -Salzen auf die mechanische Stabilität jedoch identisch sind, können weitere Untersuchungen zur Verhinderung der Salzbildung auch ohne dieses Wissen durchgeführt sind.

6.5.3 Verhinderung der Bildung von Salzen innerhalb einer Gasdiffusionselektrode

Der Grund für die Bildung von Carbonat- und Hydrogencarbonat ist die nicht-faradaysche Reaktion von Hydroxid-Ionen mit CO_2 . Die Bildung von Hydroxid-Ionen ist eine unvermeidliche Nebenreaktion bei der CO_2RR , wenn man Wasser als Protonendonator einsetzt und lässt sich nur verhindern, wenn man aprotische Lösungsmittel und andere Protonendonoren als Wasser einsetzt. Dies war in der durchgeführten Arbeit aber keine Option.

Eine andere Möglichkeit ist jedoch, die Bildung von ausgefallenen Salzen zu verhindern. Durch die Reaktion von CO_2 mit Hydroxid-Ionen entstehen Carbonat- und Hydrogencarbonat-Anionen. Diese Anionen befinden sich in Lösung. Damit diese als Salz ausfallen können, sind Kationen notwendig. Während der Elektrolyse entstehen an der Anode, im gleichen Maße zur Produktion von Hydroxid-Ionen, Protonen, sodass die Ladung über die gesamte Zelle ausgeglichen ist. Durch den hohen pH-Wert des Elektrolyten von 10 reagieren diese Protonen direkt mit Hydroxid-Ionen des Elektrolyts zu Wasser. Die einzigen Kationen, welche sich im System befinden, sind die Kalium-Kationen des Leitsalzen KCl . Durch Aufeinandertreffen von Kalium-Kationen mit Carbonat- und Hydrogencarbonat-Anionen entstehen K_2CO_3 - und KHCO_3 -Salze, welche bei Überschreitung der Löslichkeit dieser Salze ausfallen können, was im Porensystem der GDEs durch die vorherrschenden Bedingungen möglich ist (vgl. Kapitel 6.5.2 auf S. 107).

Durch Verhindern des Aufeinandertreffens von Kalium-Kationen und Carbonat- und Hydrogencarbonat-Anionen kann eine Salzbildung innerhalb der Porenstruktur der Elektroden unterdrückt werden. Eine Verwendung von Anionenaustausch-Membranen (AEM) oder Anionenaustausch-Ionomeren (AEI) (vgl. Kapitel 3.1.6 auf S. 18) zwischen GDE und Elektrolyt könnte das Eindringen von Kalium-Kationen in

die Porenstruktur einer Elektrode verhindern. Die Carbonat- und Hydrogencarbonat-Anionen können aus der GDE in den Elektrolyt diffundieren und dort mit Kalium-Kationen K_2CO_3 - und $KHCO_3$ -Salze bilden. Eine Bildung von Salzen in der GDE kann hierdurch unterdrückt werden.

Nachfolgend wird auf die Methodik zur Aufbringung der AEI auf die GDEs sowie deren Wirkung auf die Unterdrückung der Salzbildung eingegangen.

6.5.3.1 Verwendete Anionenaustausch-Ionomere und deren Abscheidung auf die Elektroden

Zur Analyse der Auswirkung von AEI auf die Bildung von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen wurden zwei verschiedene AEI untersucht. Ein kommerziell erhältliches AEI der Firma Dioxide Materials mit der Bezeichnung Sustainion[®] XA-9 und ein am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart (ICVT) synthetisiertes AEI, welches aus Polyphenylenether modifiziert mit 1,2,4,5-Tetramethylimidazolium-bromid (PPO-TMIm) besteht.

Abbildung 6.33 zeigt die Wiederholungseinheit des PPO-TMIm Ionomers. Das Sustainion[®] XA-9 Ionomer ist ebenfalls ein mit 1,2,4,5-Tetramethylimidazol-Gruppen modifiziertes Polymer, wobei es sich bei dem Polymer um Polystyrol handelt. Eine genauere Zusammensetzung der Wiederholungseinheiten dieses AEI ist jedoch nicht bekannt. Durch die immobilisierte positiven Ladungen sind diese Ionomere permeabel für Anionen und nicht permeabel für Kationen (vgl. Kapitel 3.1.6 auf S. 18).

Die Ionomere wurden über Spray-Coating auf die Elektroden aufgebracht. Hierbei entsteht eine Schicht, welche wie eine Membran funktioniert. Die Methoden sind in Kapitel 5.2.4 auf S. 50 genauer beschrieben. Für eine Aufbringung mit diesen Methoden müssen die Ionomere in gelöster Form vorliegen. Das AEI von Sustainion[®] lag bereits in einer 5 % Lösung in Ethanol vor, das PPO-TMIm Ionomer wurde für die Aufbringung in Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst.

Zur Charakterisierung der Ionomere wurde wie in Kapitel 6.5.2 auf S. 107 beschrieben das Verhältnis zwischen Kalium und Chlorid im benetzten Bereich der Elektrode bestimmt. Diese erfolgte für eine Versuchsdauer von 2 h bei *Standardbedingungen I* (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53: 200 mA cm^{-2} , $T = 50 \text{ °C}$, $t = 1 \text{ h}$, Kathode 1M KCl, Anode 1M $KHCO_3$, pH 10) an GDEs mit Bismutoxid-Katalysator mit einer Beladung von 9 Gew.% in einer Semi-Batch-Zelle. Es wurde eine Versuchsdauer von 2 h gewählt, da Versuche bei der standardmäßig angewandten Versuchsdauer von einer Stunde nicht genügend aussagekräftige Resultate liefern. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Tabelle 6.12 aufgelistet.

Erste Versuche der Abscheidung der Ionomere auf der Oberfläche einer GDE wurden bei einer für Spray-Coating typischen Temperatur des Heiztisches von 80 °C durchgeführt. Diese Abscheidung resultierte in einer ungleichmäßigen, von Rissen durchzogenen Oberfläche. Eine REM-Aufnahme dieser ungleichmäßigen, mit Rissen überzogenen Oberfläche ist in Abbildung 6.35 zu sehen.

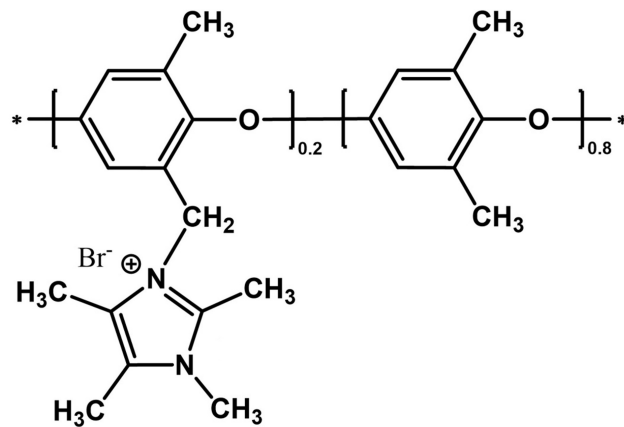


Abbildung 6.33: Wiederholungseinheit des PPO-TMIm-Ionomers, synthetisiert vom ICVT

Wie aus Tabelle 6.12 ersichtlich, zeigt eine Ionomschicht mit Rissen auf der Oberfläche kaum Wirkung auf die Bildung von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen. Bei Verwendung des PPO-TMIm Ionomers beträgt das Verhältnis von Kalium zu Chlor $2,12 \pm 0,11$, bei Verwendung des Sustainion[®] XA-9 $1,71 \pm 0,54$. Vor allem bei Benutzung des PPO-TMIm Ionomers liegt das Verhältnis von Kalium zu Chlor im ähnlichen Bereich wie ohne Ionomer ($2,36 \pm 0,29$). Das XA-9 Ionomer zeigt hier eine etwas bessere Unterdrückung der Salzbildung. Ob dies auf das Ionomer zurückzuführen ist, kann aufgrund der ungleichmäßigen Beschichtung aus diesen Versuchen nicht geschlussfolgert werden.

Ein weiterer Faktor, welcher Einfluss auf die Funktion von Ionomeren hat ist das Aufquellen bei Kontakt mit Elektrolyt (vgl. Kapitel 3.1.6 auf S. 18). Bedingt durch die Herstellungsmethode ist die Ionomschicht zunächst trocken. Ausreichend ionenleitende Fähigkeiten entstehen erst bei Kontakt mit Wasser, welches in die Ionomschicht eindringt. Darum wurden die GDEs mit Ionomschicht vor der Elektrolyse in einem weiteren Schritt vorbehandelt. Hierzu wurde die Elektrode für 2 h bei Reaktionsbedingungen, jedoch ohne Strom- und Gasfluss, im Elektrolyt vorbehandelt. Dieser Vorbehandlungsschritt konnte die Effizienz der Ionomere steigern (vgl. Tabelle 6.12). Bei Anwendung des XA-9 Ionomer konnte durch die Vorbehandlung trotz ungleichmäßiger und rissiger Oberfläche der Ionomschicht ein Verhältnis von Kalium zu Chlor von $1,13 \pm 0,12$ bestimmt werden. Durch Aufquellen der Ionomschicht konnte die Wirkung der Ionomere gesteigert werden.

Um eine gleichmäßige und stabile Ionomschicht zu erhalten, wurde die Methode des Aufbringens des Ionomers modifiziert. Die Risse an der Oberfläche entstehen hauptsächlich durch zu schnelles Verdampfen der Lösemittel Ethanol und DMSO. Mit der Durchführung der Abscheidung der Ionomere bei Raumtemperatur und einem langsamen Verdampfen der Lösemittel konnte die Bildung von Rissen verhindert

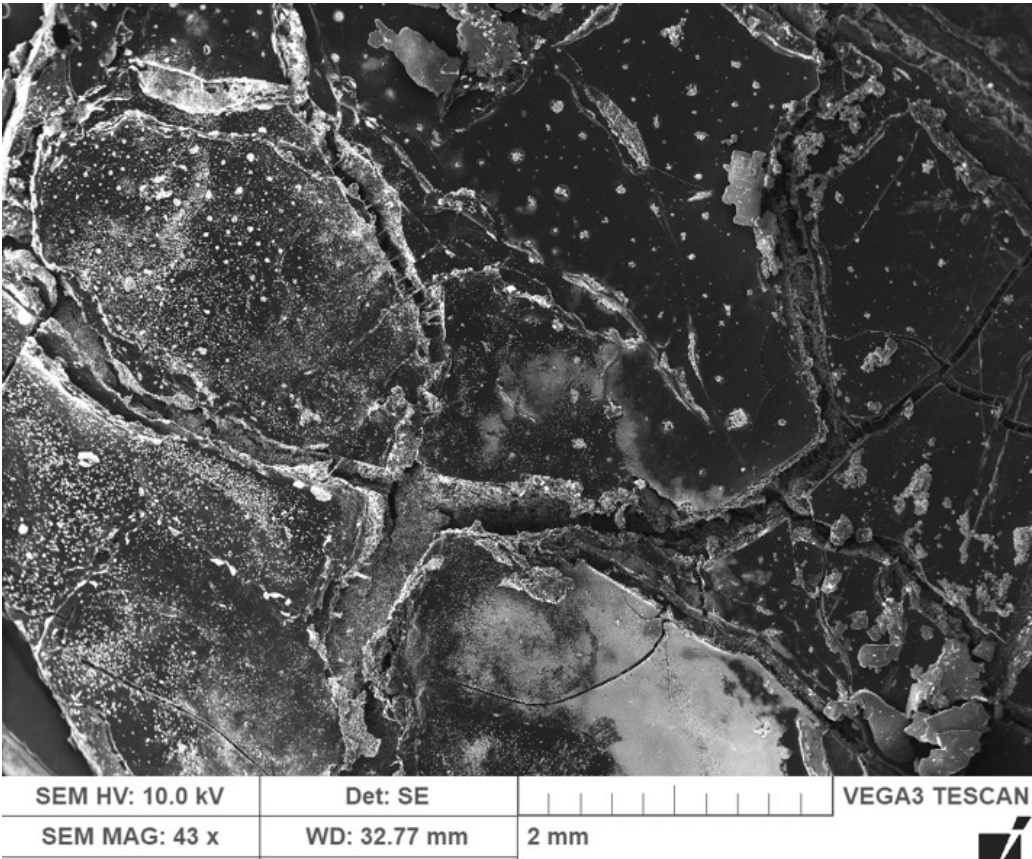


Abbildung 6.34: REM-Aufnahme der Risse in einer PPO-TMI-Schicht auf einer GDE

werden. Abbildung 6.35 zeigt die Oberfläche einer gleichmäßigen und intakten Schicht aus PPO-TMIm Ionomer.

Die Auswirkung der Ionomere auf die Salzbildung bei einer gleichmäßigen und intakten Ionomerschicht hat sich stark verbessert. Bei der Verwendung des PPO-TMIm-Ionomer lässt sich ein Verhältnis zwischen Kalium und Chlor von $1,09 \pm 0,16$ messen. Bei Anwendung des XA-9 Ionomers ist diese Verhältnis bei $0,62 \pm 0,13$ (vgl. Tabelle 6.12). Beide Ionomere bedingen eine Verringerung der Menge an Kalium in der Elektrode. Das kommerzielle Ionomer Sustainion[®] XA-9 zeigt hierbei eine stärkere Auswirkung als das PPO-TMIm. Gründe hierfür können Unterschiede in der Beschaffenheit der Oberfläche sein. Es können Risse vorhanden sein, welche bei der Analyse mit REM nicht sichtbar gemacht werden konnten. Darüber hinaus können die Eigenschaften der Ionomere wie die Ionenleitfähigkeit Grund für ein unterschiedliches Verhalten sein. Diese konnte im Laufe dieser Arbeit jedoch nicht bestimmt werden.

Tabelle 6.12: Verhältnis von Kalium zu Chlor in Abhängigkeit von Ionomer, Zustand des Ionomers und Vorbehandlung bei einer Versuchsdauer von 2 h und *Standardbedingungen I*

Ionomer	Zustand	Vorbehandlung	Verhältnis K : Cl
-	-	-	$2,36 \pm 0,29 : 1$
PPO-TMIm	Risse	-	$2,12 \pm 0,11 : 1$
PPO-TMIm	Intakt	2 h	$1,09 \pm 0,16 : 1$
XA-9	Risse	-	$1,71 \pm 0,54 : 1$
XA-9	Risse	2 h	$1,13 \pm 0,12 : 1$
XA-9	Intakt	2 h	$0,62 \pm 0,13 : 1$

Durch die Verwendung von Anionenaustausch-Ionomere (AEIs) konnte die Bildung von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen bei einer Versuchsdauer von 2 h verringert werden. Die Oberfläche der Ionomerschicht und deren Vorbehandlung sind grundlegend für eine Unterdrückung der Diffusion von Kalium-Kationen in die Porenstruktur der GDEs und eine Verhinderung der Bildung von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen. Die Eigenschaften der Ionomere haben ebenfalls einen Einfluss auf deren Schutzwirkung. Mit dem kommerziellen Ionomer Sustainion[®] XA-9 konnten bei diesen Untersuchungen insgesamt bessere Ergebnisse erzielt werden als mit dem PPO-TMIm Ionomer synthetisiert vom ICVT.

Mit dem XA-9 Ionomer kann erreicht werden, dass sich weniger Kalium als Chlorid in der Porenstruktur einer Elektrode befindet. Dies bestätigt die Wirkung des AEI in der Unterdrückung der Diffusion von Kalium-Kationen in die GDE. Jedoch war eine komplette Unterdrückung dieser Diffusion nicht möglich. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Kationen durch kleine Risse in der Ionomerschicht, welche bei der

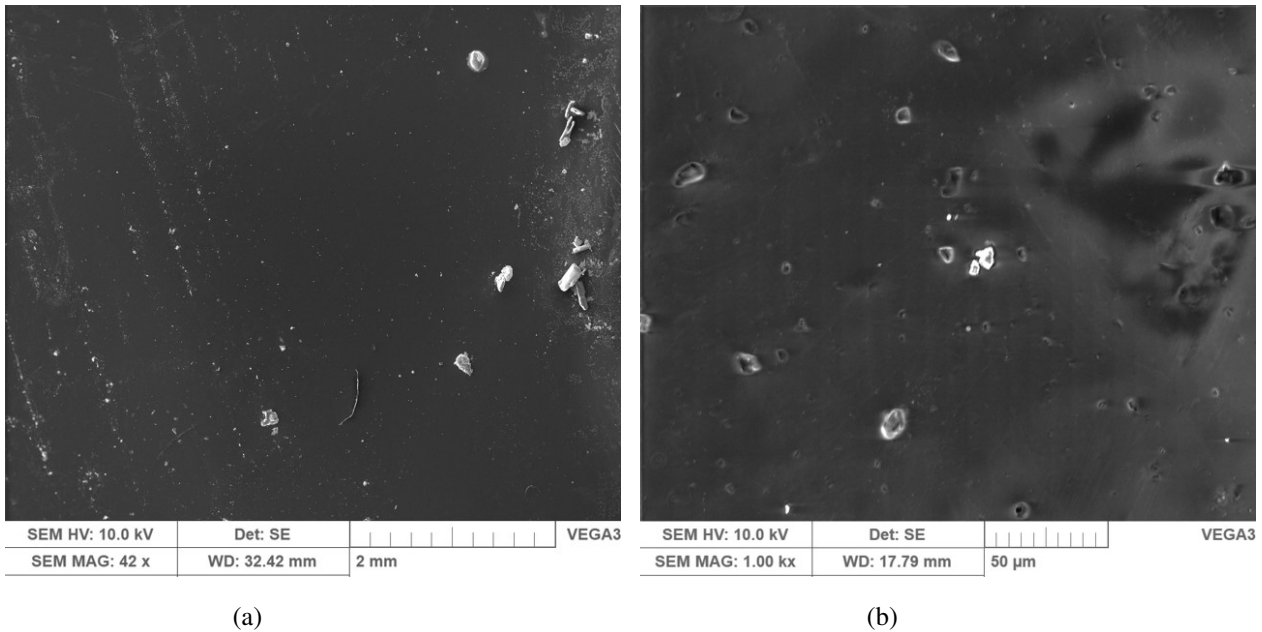


Abbildung 6.35: REM Aufnahme einer gleichmäßigen und intakten PPO-TMIm-Schicht auf einer GDE bei geringer Auflösung zur Übersicht (a) und höherer Auflösung (b)

Analyse mit REM nicht sichtbar waren, in die Elektrode gelangt sind. Eine andere mögliche Erklärung ist, dass bedingt durch die hohe Dichte an negativen Ladungen in der GDE und das negative Potential an der Kathode während der Elektrolyse, Kalium-Kationen durch die Ionenschicht diffundieren. Eine Erklärung, dass mehr Chlor in der Elektrode detektiert wurde, welches als Anion vorliegt, als Kalium, was zum Ausgleich der negativen Ladung notwendig wäre, ist, dass die negativen Ladungen durch in der Elektrode vorhandene Materialien wie dem Kohlenstoffträger stabilisiert werden können.

6.5.3.2 Produktverteilung und Potential von Elektroden mit Ionenschicht bei einer Versuchsdauer von 2 h

Um die Auswirkung einer Ionenschicht auf den GDEs auf die CO_2RR zu untersuchen, wurden Produktverteilung und Potential bei einer Versuchsdauer von 2 h analysiert. Abbildung 6.36 zeigt die Produktverteilung von Elektroden mit und ohne AEI, in Tabelle 6.13 ist diese um das mittlere Potential ergänzt. Die Produktverteilung und das Potential der Elektroden ohne Ionomer entspricht bei einer Versuchsdauer von 2 h den Werten bei einer Versuchsdauer von einer Stunde.

Die Elektroden mit AEI zeigen mit einer FE für Formiat von $86,28 \pm 2,58 \%$ mit PPO-TMIm Ionomer und $87,30 \pm 1,34 \%$ mit XA-9 Ionomer eine geringere Selektivität zu Formiat wie die Elektroden ohne Ionomer ($94,68 \pm 1,12 \%$). Die FE zu CO betragen bei allen untersuchten GDEs weniger als 1 %. Die FE zu H_2 sind bei den Elektroden mit AEI mit $3,08 \pm 0,80 \%$ mit PPO-TMIm Ionomer und $3,92 \pm 1,68 \%$ mit XA-9 Ionomer höher als bei den Elektroden ohne Ionomer ($2,26 \pm 0,74 \%$). Bei der gesamt-

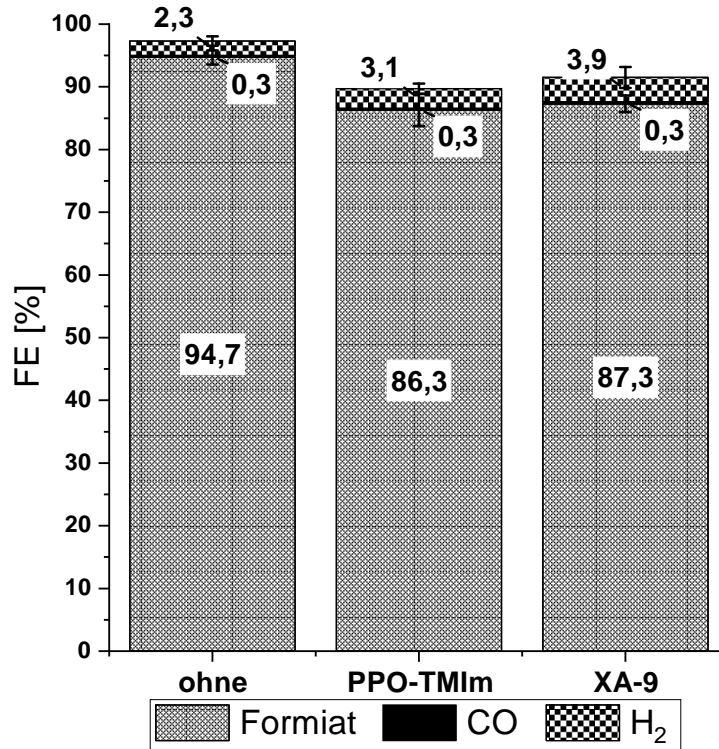


Abbildung 6.36: Produktverteilung (FE) von GDEs ohne und mit XA-9 und PPO-TMIm bei einer Versuchsdauer von 2 h

Tabelle 6.13: Produktverteilung (FE) und Potential von GDEs ohne und mit XA-9 und PPO-TMIm bei einer Versuchsdauer von 2 h

Ionomer	Faraday-Effizienz (FE) / %			Gesamt	$\varphi_{Kat, kor}$ vs. SHE / V
	Formiat	CO	H ₂		
ohne	94,68 ± 1,12	0,29 ± 0,06	2,26 ± 0,74	97,23 ± 1,92	-1,43 ± 0,08
PPO-TMIm	86,28 ± 2,58	0,27 ± 0,02	3,08 ± 0,80	89,63 ± 3,40	-1,58 ± 0,03
XA-9	87,30 ± 1,34	0,31 ± 0,04	3,92 ± 1,68	91,53 ± 3,06	-1,45 ± 0,06

ten Bilanz der FE fehlen bei den GDEs mit Ionomer ca. 10 % zu 100 %. Auch bei diesen Versuchen wurden keine anderen Produkte detektiert. Die fehlende FE kann durch zwei Faktoren erklärt werden. Eine Möglichkeit ist, dass die Ionomere unter Reaktionsbedingungen nicht stabil sind und in größerem Umfang reduziert werden. Dies hätte jedoch auch Auswirkung auf die Stabilität der Ionomerschicht auf der Oberfläche der GDEs. Nach den Versuchen konnte jedoch keine Degradation dieser Schicht festgestellt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Entstehung von H₂ in dieser Schicht, denn es konnte auch die Bildung von Gasblasen auf der Elektrolytseite der Elektroden mit Ionomerschicht beobachtet werden. Dieser Wasserstoff entweicht durch den Elektrolyt an die Atmosphäre und kann in der verwendeten Zelle nicht detektiert werden. Folglich kann die fehlende FE von ca. 10 % mit großer Wahrscheinlichkeit der HER zugeschrieben werden.

Diese höhere FE zu H₂ kann zwei Gründen geschuldet sein. Es besteht die Möglichkeit, dass innerhalb der Ionomer-Schicht oder an der Grenzfläche der Ionomer-Schicht die HER bevorzugt ablaufen kann. Darüber hinaus zeigen Elektroden mit AEI mit $-1,58 \pm 0,03$ V für PPO-TMIm Ionomer und $-1,45 \pm 0,06$ V für XA-9 Ionomer mehr negativere Potentiale als GDEs ohne Ionomer ($-1,43 \pm 0,08$ V). Diese stärker negativen Potentiale lassen sich durch eine schlechtere Ionenleitfähigkeit des Ionomers im Vergleich zum Elektrolyt erklären. Die schlechte Ionenleitfähigkeit führt zu einer Diffusionslimitierung von Formiat. Dies führt zu negativeren Potentialen und zu einer höheren HER.

Elektroden mit AEI weisen bei einer Versuchsdauer von 2 h eine höhere FE zu H₂ auf und folglich eine geringere FE zu Formiat als Elektroden ohne AEI.

6.5.3.3 Produktverteilung und Stabilität von Elektroden mit Ionomerschicht bei längerer Versuchsdauer

Die im vorherigen Kapitel untersuchte Versuchsdauer von 2 h ist nicht ausreichend, damit sich die Bildung von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen auf Produktverteilung und die mechanische Stabilität der Elektroden auswirkt. Aus diesem Grund wurden Versuche mit längerer Dauer durchgeführt. Die Versuche wurden bei einer Stromdichte von 200 mA cm^{-2} unter *Langzeitbedingungen II* (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53: $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, Kathode 1 M KCl (1 mL min^{-1}), pH 10 und Anode 1 M KHCO_3 (1 mL min^{-1}), pH 10) an einem Bismut-Katalysator mit einer Beladung von 9 Gew.% durchgeführt. Es wurde für alle Versuche Elektroden mit einer gleichmäßigen und intakten Ionomerschicht verwendet. Vor der Elektrolyse wurden die Elektroden wie im vorherigen Kapitel beschrieben über eine Dauer von 2 h vorbehandelt. Der Verlauf der FE zu H₂ ist in Abbildung 6.37 dargestellt. Die FE zu CO beträgt über die komplette Versuchsdauer weniger als 1 %. Auch bei diesen Versuchen konnte eine fehlende FE von 10 ± 2 % bei den Elektroden mit AEI festgestellt werden. Diese wurde zu den gemessenen Werten der FE von H₂ addiert und es wurde im Rahmen der Fehlertoleranz bei Stichproben eine gesamte FE von 100 % erhalten. Die Elektroden mit AEI zeigen wie schon bei den Versuchen mit einer Dauer von einer Stunde eine höhere FE zu H₂. Bei der GDE mit PPO-TMIm Ionomer ist die Versuchsdauer bevor die FE zu H₂ stark

Tabelle 6.14: Verhältnis von Kalium zu Chlor in Abhängigkeit von Ionomeren nach einer Versuchsdauer von 12 h und *Standardbedingungen I*

Ionomer	Verhältnis K : Cl
-	$3,74 \pm 0,15 : 1$
PPO-TMIm	$8,55 \pm 0,31 : 1$
XA-9	$2,66 \pm 0,11 : 1$

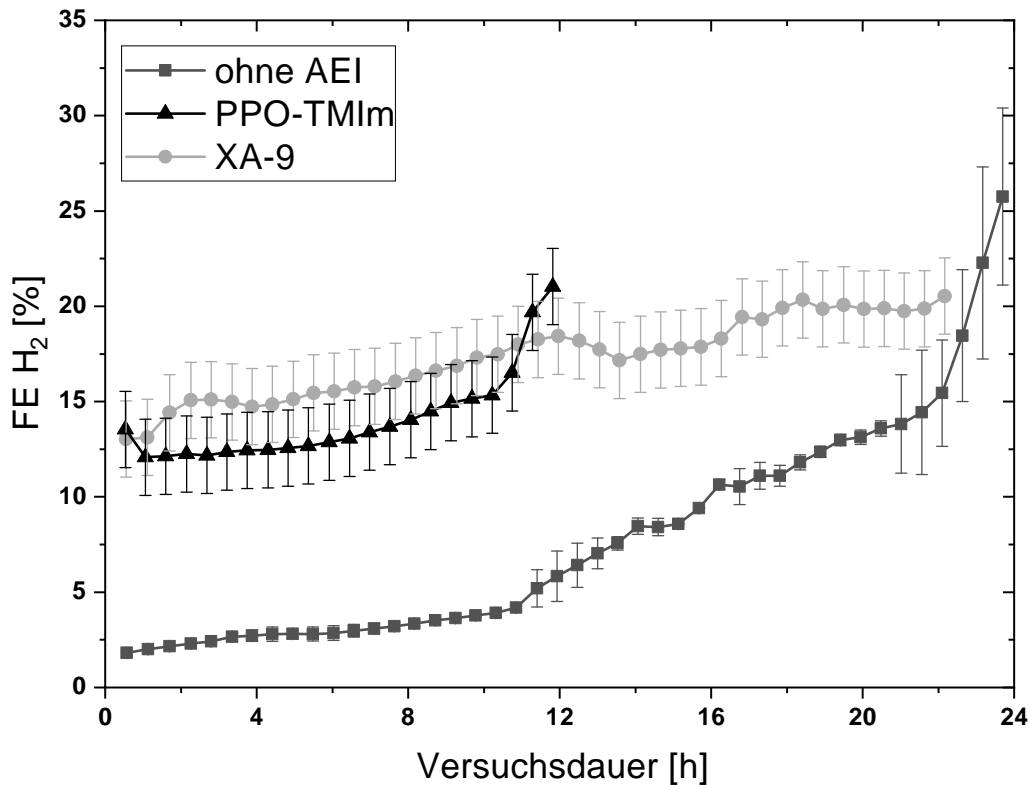


Abbildung 6.37: Produktverteilung (FE) von GDEs ohne und mit XA-9 und PPO-TMIIm bei längerer Versuchsdauer

ansteigt, mit ca. 12 h kürzer als bei der Elektrode ohne AEI. Nach einer Versuchsdauer von 12 h ist auch das Verhältnis von Kalium zu Chlor, welches in Tabelle 6.14 aufgelistet ist, mit $8,55 \pm 0,31$ wesentlich höher als das mit der Elektrode ohne Ionomer ($3,74 \pm 0,15$). In GDEs mit PPO-TMIIm Ionomer findet eine stärkere Bildung von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen statt als in denen ohne Ionomer. Bedingt durch die Reaktionsbedingungen befindet sich eine hohe Dichte an negativen Ladungen in der GDE. Dadurch und durch das negative Potential an der Kathode während der Elektrolyse besteht die Möglichkeit, dass Kalium-Kationen durch die Ionomschicht migrieren und diffundieren können. Die Ladungen im Elektrolyt sind ausgeglichen. Durch das Ionomer kann die Diffusion und Migration von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen in den Elektrolyten vor der GDE erschwert werden, was in einer gesteigerten Salzbildung resultieren kann.

Bei Elektroden mit XA-9 Ionomer ist die FE zu H_2 aus den gleichen Gründen wie bei den Versuchen mit einer Dauer von 2 h höher als bei Elektroden ohne AEI. Das Verhältnis zwischen Kalium und Chlor ist mit $2,66 \pm 0,11$ zu 1 jedoch geringer als das der Elektroden ohne Ionomer. Es sind weniger Kalium-Kationen in die Porenstruktur einer GDE mit XA-9 Ionomer eingedrungen als in eine Elektrode ohne AEI. Jedoch konnte die Migration und Diffusion von Kationen durch die AEI-Schicht nicht komplett verhindert werden. Auch in diesem Fall kann dies auf Defekte in der Ionomer-Schicht oder der den Re-

aktionsbedingungen zugrunde liegenden großen Triebkraft für die Migration und Diffusion von Kationen durch die Membran zurückgeführt werden.

Bei längeren Versuchsdauern kann durch die Verwendung eines AEI das Eindringen von Kationen in die Porenstruktur einer Elektrode reduziert werden. Dies ist von den Eigenschaften der Ionomere sowie der Qualität der Ionomer-Schicht abhängig. Das XA-9 Ionomer zeigte mit einer gleichmäßigen und intakten Ionomer-Schicht die besten Ergebnisse. Eine komplette Verhinderung des Eindringens von Kationen in eine GDE konnte mit den untersuchten Ionomeren nicht erreicht werden. Die Bildung von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen konnte nicht komplett unterdrückt werden.

6.6 Untersuchung des Benetzungsverhalten von Gasdiffusionselektroden

Das Benetzungsverhalten der in dieser Arbeit verwendeten Gasdiffusionselektroden (GDEs) wurde auf drei unterschiedliche Arten untersucht. Zum einen wurde die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht bestimmt. Diese Kapazität hängt mit der benetzten Fläche einer GDE zusammen (vgl. Kapitel 3.3.3 auf S.34). Die Kapazität der Doppelschicht wurde mittels cyclovoltammetrische Messungen und Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) bestimmt. Darüber hinaus wurde die benetzte Fläche durch Analyse des Querschnitts der GDEs nach der Elektrolyse mit REM und EDX untersucht.

Die Untersuchungen zum Benetzungsverhalten wurden bei *Langzeitbedingungen III* (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53: T = 50 °C, Kathode 1M KCl (1 mL min⁻¹), pH 10 und Anode 1M KHCO₃ (1 mL min⁻¹), pH 10) und einer moderaten Stromdichte von 50 mA cm⁻² durchgeführt, da bei höheren Stromdichten die Bildung von Carbonat-Salzen Einfluss auf die Elektrodenstruktur und Benetzung hat und die Elektrode unregelmäßig benetzt wird. Dies ist bei niedrigen Stromdichten nicht der Fall, da hier Stofftransportlimitierungen weniger ausgeprägt sind.

Um einen Einfluss der Katalysator-Beladung der Elektrode auf die Benetzung zu untersuchen, wurden die Messungen mit einer Standard-Beladung (9 Gew.%) und einer um ca. 3,7-fach höheren Beladung (34 Gew.%) der Elektrode getätigt.

6.6.1 Untersuchung des Benetzungsverhalten über cyclovoltammetrische Messungen

Abbildung 6.38 zeigt den Verlauf der Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht C_{DL} über die Versuchsdauer bei *Langzeitbedingungen III* (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 53: T = 50 °C, Kathode 1M KCl (1 mL min⁻¹), pH 10 und Anode 1M KHCO₃ (1 mL min⁻¹), pH 10) im kontinuierlichen Betrieb. Die Doppelschichtkapazität wurde wie in Kapitel 5.7 auf S.59 beschrieben aus cyclovoltammetrischen Mes-

sungen bestimmt.

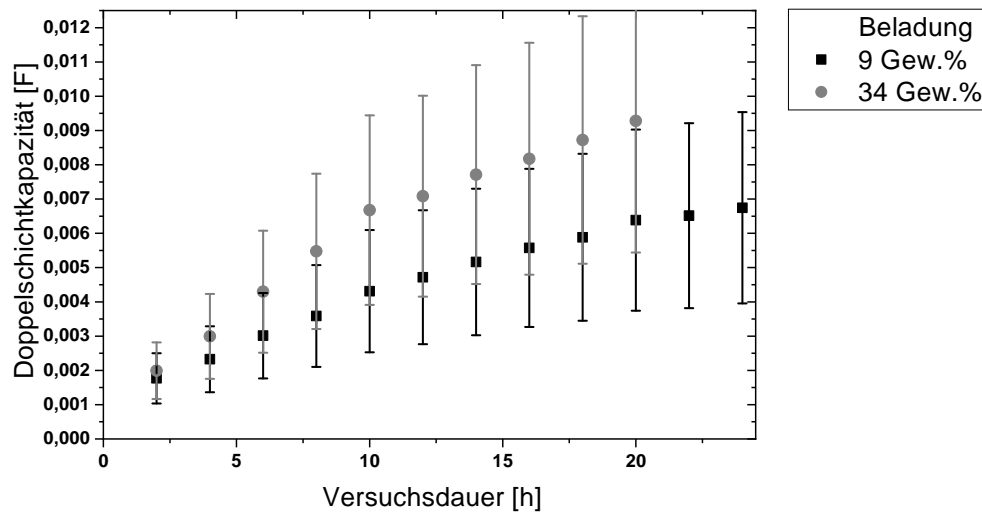


Abbildung 6.38: Verlauf der Doppelschichtkapazität C_{DL} bei Beladungen von 9 Gew.% und 34 Gew.% gemessen mit Cyclovoltammetrie (CV)

Die Doppelschichtkapazität zeigt einen Verlauf, bei welchem die Zunahme der Kapazität mit fortschreitender Reaktionszeit geringer wird. Der Fortschritt der Benetzung einer Elektrode verlangsamt sich demnach bei längeren Standzeiten. Die Elektroden mit höherer Beladung (grau) weisen eine höhere Doppelschichtkapazität auf als die mit geringerer Beladung (schwarz). Dies kann an einer weiter fortgeschrittenen Benetzung dieser Elektroden im selben Zeitraum liegen. Jedoch ist bei einer höheren Beladung auch mehr Katalysator vorhanden, was über die spezifische Kapazität des Katalysators zu einer höheren der Doppelschichtkapazität führen kann (vgl. Kapitel 3.3.3.1 auf S. 35). Die Bestimmung von spezifischen Kapazitäten war im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht möglich. Im nachfolgenden Kapitel 6.6.4 werden die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Messungen mit den Ergebnissen der anderen Methoden verglichen und das Benetzungsverhalten genauer analysiert.

Ein Problem der cyclovoltammetrischen Messungen stellt die vergleichsweise schlechte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse dar. Bei den Versuchen ergab sich bei der Bestimmung der Doppelschichtkapazität ein durchschnittlicher Fehler von 41 %. Dieser Fehler betraf jedoch nur die quantitativen Werte der Kapazität. Die Verläufe zeigten bei allen Versuchen ähnliche qualitative Ergebnisse. Möglichkeiten für die große quantitative Abweichung der Versuche kann auf die cyclovoltammetrischen Messungen an sich zurückgeführt werden. Durch den Versuchsaufbau mit einem kontinuierlichen Elektrolytaustausch wird sichergestellt, dass sich zu jeder Zeit ähnliche Verhältnisse (Konzentration, pH-Wert, Temperatur) im Elektrolyt eingestellt haben. Jedoch ist dies nur mit kontinuierlichem Umpumpen des Elektrolyten gewährleistet, was in ungenauen cyclovoltammetrischen Messungen enden kann (kleine periodische Ver-

änderungen im Füllstand des Elektrolyten). Abhilfe könnte hier geschaffen werden, indem während der cyclovoltammetrischen Messungen statische Verhältnisse im Elektrolyt vorherrschen. Dies war mit dem in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau jedoch nicht möglich. Weitere Probleme könnten Gasblasen sein, welche sich an der Oberfläche der GDE oder Referenzelektrode festsetzen. Dies kann ebenfalls nur durch Modifizierung des Versuchsaufbau oder manuelle Überwachung der Versuchsanlage und mechanisches Eingreifen verhindert werden. Beides war im Rahmen dieser Arbeit nicht über die komplette Versuchsdauer möglich.

6.6.2 Untersuchung des Benetzungsverhalten über Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Neben der Cyclovoltammetrie (CV) ist die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) eine weitere Möglichkeit, mit welcher die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht bestimmt werden kann. Die Methode zur Bestimmung der Kapazität aus Messungen der Impedanz ist in Kapitel 5.7 auf S. 59 beschrieben. In Abbildung 6.39 ist der Verlauf der Doppelschichtkapazität C_{DL} über die Versuchsdauer dargestellt.

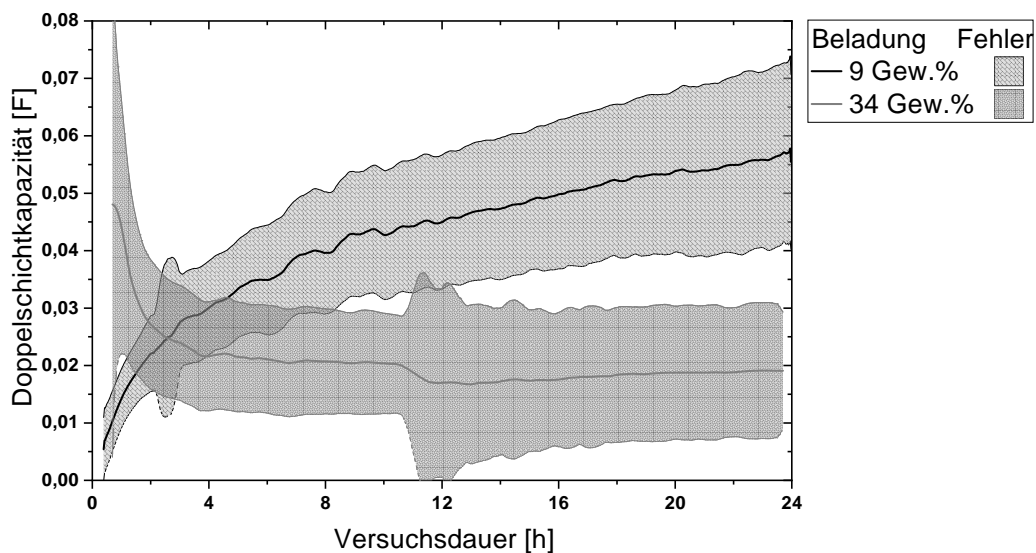


Abbildung 6.39: Verlauf der Doppelschichtkapazität C_{DL} bei Beladungen von 9 Gew.% und 34 Gew.% gemessen mit EIS

Die Doppelschichtkapazität zeigt bei den Elektroden mit einer Beladung von 9 Gew.% (schwarz) innerhalb der ersten 10 h einen Verlauf mit anfangs starkem Anstieg, welcher zunehmend geringer wird. Anschließend steigt die Kapazität annähernd linear an. Ein Grund hierfür können verschiedene Effekte sein, welche bei der Benetzung einer Elektrode zu verschiedenen Standzeiten unterschiedliche Auswir-

kung auf das Benetzungsverhalten einer GDE haben. Diese werden nachfolgend im Kapitel 6.6.4 genauer beschrieben.

Bei Elektroden mit einer höheren Beladung von 34 Gew.% (grau) zeigt sich ein anderer Verlauf der Doppelschichtkapazität. Beginnend bei hohen Werten fällt die Kapazität in den ersten 5 h der Reaktion auf einen konstanten Wert ab, welcher sich über die weitere Versuchsdauer nicht mehr nennenswert ändert. Dieser Verlauf muss ein Artefakt sein, da es nicht möglich ist, dass die benetzte Fläche einer GDE während der Elektrolyse abnimmt. Da dieser Verlauf jedoch reproduziert werden konnte, muss der Fehler in der Methode selbst liegen.

Die Vorteile der EIS bei der Bestimmung der Kapazität der Doppelschicht liegen vor allem darin, dass diese Methode während der Elektrolyse angewandt werden kann. Dies ermöglicht eine hohe zeitliche Auflösung der Messungen, da eine Messungen lediglich 100 s dauert. Jedoch basiert diese Methode auf einem Modell, welches an die vorhandenen Bedingungen angepasst werden muss. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein für dieses System bereits bekanntes Modell angewandt (vgl. Kapitel 5.7 auf S. 59). Dieses Modell wurde jedoch nicht für eine hohe Katalysator-Beladung von 34 Gew.% validiert. Die schlechte Modelladäquatheit der Methode kann in diesem Fall der Grund für die fehlerhaften Ergebnisse bei Elektroden mit hoher Beladung sein.

Die quantitative Reproduzierbarkeit einzelner Versuche ist jedoch besser als bei der CV. Ungenauigkeiten, welche bei der Berechnung der Doppelschichtkapazität entstehen, sind größer als die Abweichungen der einzelnen Reproduktionsversuche. Diese Ungenauigkeiten sind als Fehler in Abbildung 6.39 kenntlich gemacht.

Wie auch schon bei der Ermittlung der Doppelschichtkapazität über cyclovoltammetrische Messungen haben spezifische Kapazitäten der Katalysatoren ebenfalls einen Einfluss auf die Kapazität der Doppelschicht. Diese spezifischen Kapazitäten konnten jedoch nicht ermittelt werden und konnten somit nicht bei der Bestimmung der Doppelschichtkapazität berücksichtigt werden.

Einen weiteren Einfluss auf die Genauigkeit der Werte hat die Annahme, dass es sich um eine ideal polarisierbare Elektrode handelt (vgl. Kapitel 5.7 auf S. 59), unter welcher die Berechnung der Doppelschichtkapazität nach Brug durchgeführt wird. Die verwendeten GDEs sind nicht komplett ideal polarisierbar.

6.6.3 Untersuchung des Benetzungsverhalten über elektronenmikroskopische Methoden

Eine weitere Methode zur Untersuchung des Benetzungsverhalten von GDEs ist die Analyse nach der Elektrolyse über ein Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX). Hierbei wird die Elektrode, wie in Kapitel 5.6.3 auf S. 58 genauer beschrieben ist, nach der

Elektrolyse ausgebaut, gefriergetrocknet und anschließend der Querschnitt in einem REM untersucht, wobei charakteristische und geeignete Elemente aus dem Elektrolyt, wie Kalium, mit EDX orts aufgelöst abgebildet werden. Die Eindringtiefe entspricht dem Bereich, in welchem, von der Elektrolytseite der Elektrode aus gemessen, Elemente aus dem Elektrolyt in signifikanter Menge detektiert wurden. Diese Methode liefert absolute Werte zur Eindringtiefe des Elektrolyts, aus welchen direkt das Benetzungsverhalten der GDE abgeleitet werden kann. In Abbildung 6.40 ist die Abhängigkeit der Eindringtiefe des Elektrolyts von der Versuchsdauer dargestellt.

Die Eindringtiefen zeigen für die Elektroden mit geringer Beladung (schwarz) und hoher Beladung

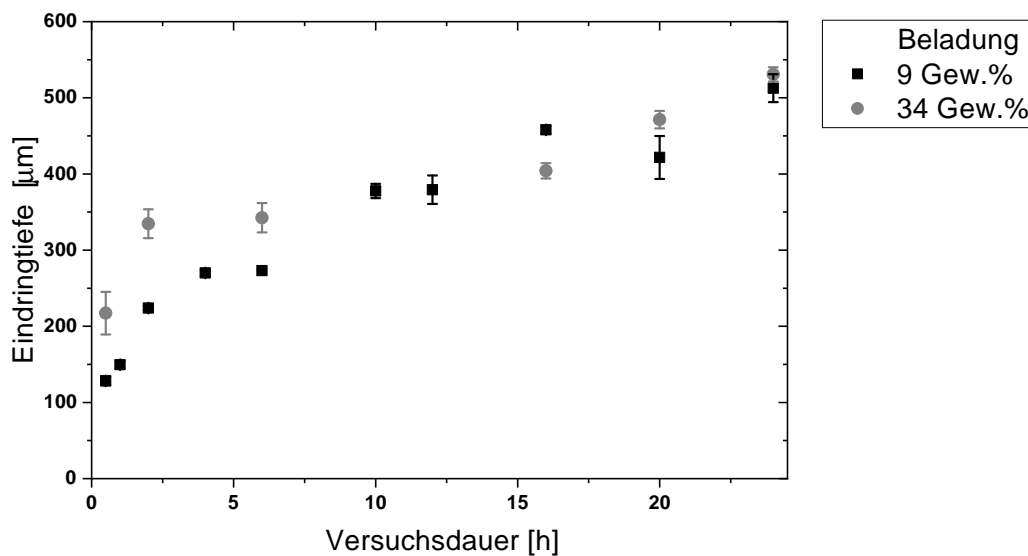


Abbildung 6.40: Verlauf der Eindringtiefe des Elektrolyts bei Beladungen von 9 Gew.% und 34 Gew.%

(grau) einen ähnlichen Verlauf. Bei Standzeiten bis zu 10 h steigt die Eindringtiefe zu Beginn stark, dieser Anstieg wird anschließend abgeschwächt und die Eindringtiefe steigt für längere Standzeiten linear an. Der Verlauf der Eindringtiefe wird nachfolgend in Kapitel 6.6.4 ebenfalls genauer diskutiert.

Ein großer Vorteil dieser Methode ist der Erhalt von absoluten Werten. Dies ist jedoch mit einem höheren Aufwand verbunden. Für jeden Messpunkt ist eine neue Messung notwendig, da die Elektrode für die Analyse aus der Elektrolysezelle ausgebaut und zerstört werden muss.

Mögliche Ungenauigkeiten können bei dieser Methode durch Veränderungen der mit Elektrolyt benetzten Fläche nach der Elektrolyse entstehen. Verdampft der flüssige Elektrolyt, kann dieser die im Elektrolyt gelösten Salze teilweise mittragen, da noch flüssiger Elektrolyt mit gelösten Salzen zur Oberfläche der Elektrode diffundiert. Durch Gefrier Trocknen der Elektrode direkt im Anschluss der Elektrolyse kann diese mögliche Fehlerquelle eliminiert werden.

Eine Voraussetzung dieser Methode ist eine sehr hohe Reproduzierbarkeit bei der Produktion der Elektroden. Abweichung der Zusammensetzung der Elektroden können Auswirkungen auf die Hydrophobizität

und somit auf das Benetzungsverhalten einer Elektrode haben. Durch Verwendung von derselben Katalysatorcharge kann diese Fehlerquelle stark reduziert werden.

Eine weitere Fehlerquelle ist die Vermessung der Eindringtiefe. Durch digitale Vermessung dieser kann die Fehlerquelle ebenfalls stark reduziert werden.

6.6.4 Vergleich der Methoden

In Tabelle 6.15 ist eine Übersicht der drei angewendeten Methoden aufgeführt. Mit der Bestimmung der Benetzung über EIS kann mit einer Messdauer von 100 s die beste Zeitauflösung erreicht werden, gefolgt von der CV-Methode. Die Zeitauflösung der CV-Methode wird durch eine Messdauer von 35 min (30 min OCP + CV-Messungen) limitiert. Innerhalb dieses Zeitraums kann keine Elektrolyse stattfinden. Bei der Methode zur Bestimmung der Benetzung über REM und EDX ist die Zeitauflösung abhängig von den durchgeführten Versuchen. Hier ist nur ein Messpunkt pro Versuch möglich. Eine sinnvolle zeitliche Auflösung liegt im Bereich von einer bis zwei Stunden, bei Betrachtung der Benetzung über eine Versuchsdauer von 24 h. Diese zeitliche Auflösung kann mit allen Methoden erreicht werden. Die gute zeitliche Auflösung der EIS-Methode ist für diese Anwendung nicht notwendig.

Die EIS- und CV-Methode liefern keine direkten Werte für die Benetzung. Die Eindringtiefe des Elektrolyt lässt sich hier aus der Doppelschichtkapazität ableiten. Diese wird jedoch von den spezifischen Kapazitäten der Materialien in den Elektroden beeinflusst. Die Methode mit REM und EDX liefert direkt Werte für die Eindringtiefe; eine sehr hohe Reproduzierbarkeit der Herstellung der Elektroden muss hier jedoch gewährleistet werden, da sich Unterschiede in deren Zusammensetzung auf die Hydrophobizität und dadurch auf die Eindringtiefe des Elektrolyts auswirken können.

Die Durchführung der Messungen ist bei der CV-Methode am einfachsten. Zur Bestimmung von C_{DL} über diese Methode wird einfaches Equipment benötigt, Berechnungen sind nicht sehr komplex, die Reproduzierbarkeit ist hingegen stark vom Versuchsaufbau abhängig. Für eine Anwendung der EIS-Methode sind komplexere Berechnungen notwendig, welche sich nur durch Verwendung von geeigneten Programmen sinnvoll durchführen lassen, es wird dagegen eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erreicht. Eine Durchführung der Methode mit REM und EDX ist mit hohem Arbeitsaufwand verbunden. Die Methoden zur Bestimmung der Eindringtiefe über C_{DL} zeigen unterschiedliche Ergebnisse für verschiedene Beladungen der GDEs. Bei der direkten Bestimmung der Eindringtiefe über REM und EDX gibt es keine Unterschiede in der Eindringtiefe. Dieses Phänomen lässt sich auf die spezifische Kapazität des Katalysators zurückführen, welche in dieser Arbeit nicht bestimmt werden konnte. Eine höhere Beladung mit Katalysator führt zu einer höheren gemessenen Kapazität der Doppelschicht, wie es bei den Messungen mit CV der Fall ist (vgl. Abbildung 6.38 auf S.119).

Tabelle 6.15: Vergleich der Methoden zur Bestimmung der Benetzung

Methoden	CV	EIS	REM, EDX
Zeitauflösung	35 min (Messung)	100 s	ein Messpunkt pro Versuch
Daten	berechnet C_{DL}	berechnet C_{DL}	absolut
Komplexität	gering	hoch	gering
Reproduzierbarkeit	schlecht	sehr gut	gut (abhängig der Herstellungsmethode)

Die absolute Eindringtiefe des Elektrolyts in die Elektroden ist neben der Beschaffenheit der Elektrode (Hydrophobizität, Porengröße, etc.) auch von der Elektrobenetzung abhängig (vgl. Kapitel 3.3.2, S.32). Diese Elektrobenetzung ist an das Potential während der Elektrolyse gekoppelt.

In Abbildung 6.41 sind die Verläufe des Potentials gegen SHE der Elektroden mit 9 Gew.% und 34 Gew.% Katalysator-Beladung dargestellt. Diese unterscheiden sich innerhalb der Fehlergrenze nicht voneinander. Die Beladung mit Katalysator hat bei einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2} innerhalb der untersuchten Versuchsdauer von 24 h keinen Einfluss auf das Potential. Aus diesem Grund gibt es auch keine Unterschiede in der Eindringtiefe gemessen über REM und EDX.

Eine quantitative Betrachtung der Eindringtiefe bestimmt über die Doppelschichtkapazität ist ohne Beachtung der spezifischen Kapazitäten nicht möglich.

Alle drei untersuchten Methoden zeigen einen ähnlichen qualitativen Verlauf der Benetzung, mit Ausnahme der Kurve für die EIS-Messung bei einer Beladung von 34 Gew.%. Zu Beginn gibt es einen starken Anstieg der Doppelschichtkapazität bzw. der daraus abgeleiteten oder direkt gemessenen Eindringtiefe des Elektrolyts in der Elektrode, gefolgt von einer Abschwächung dieses Anstiegs und Übergang in einen annähernd linearen Anstieg. Abbildung 6.42 zeigt einen Vergleich der Kurven gemessen mit EIS und REM und EDX bei einer Beladung von 9 Gew.%.

Dieser Verlauf entspricht in etwa dem Verlauf einer Wurzelfunktion. Der Verlauf von kapillaren Strömungen, welcher durch die Washburn-Gleichung beschrieben werden kann, entspricht ebenfalls einer Wurzelfunktion (vgl. Kapitel 3.3.2 auf S.32). Abbildung 6.43 zeigt eine Quadratwurzelfunktion angepasst an den zeitlichen Verlauf der Eindringtiefen bestimmt über REM und EDX.

Der Verlauf der Eindringtiefe lässt sich mit einer Quadratwurzelfunktion mit einem Bestimmtheitsmaß von 0.966 beschreiben. Aus dieser Funktion kann über die Washburn-Gleichung (Gl. 3.3.1) in Abhängigkeit der Parameter Oberflächenspannung γ , mittlerer Porenradius r_{Po} und Viskosität μ_{Vis} der mittlere Kontaktwinkel Φ_{Kont} im Inneren einer GDE abgeschätzt werden. Die Werte dieser sind in Tabelle 6.16

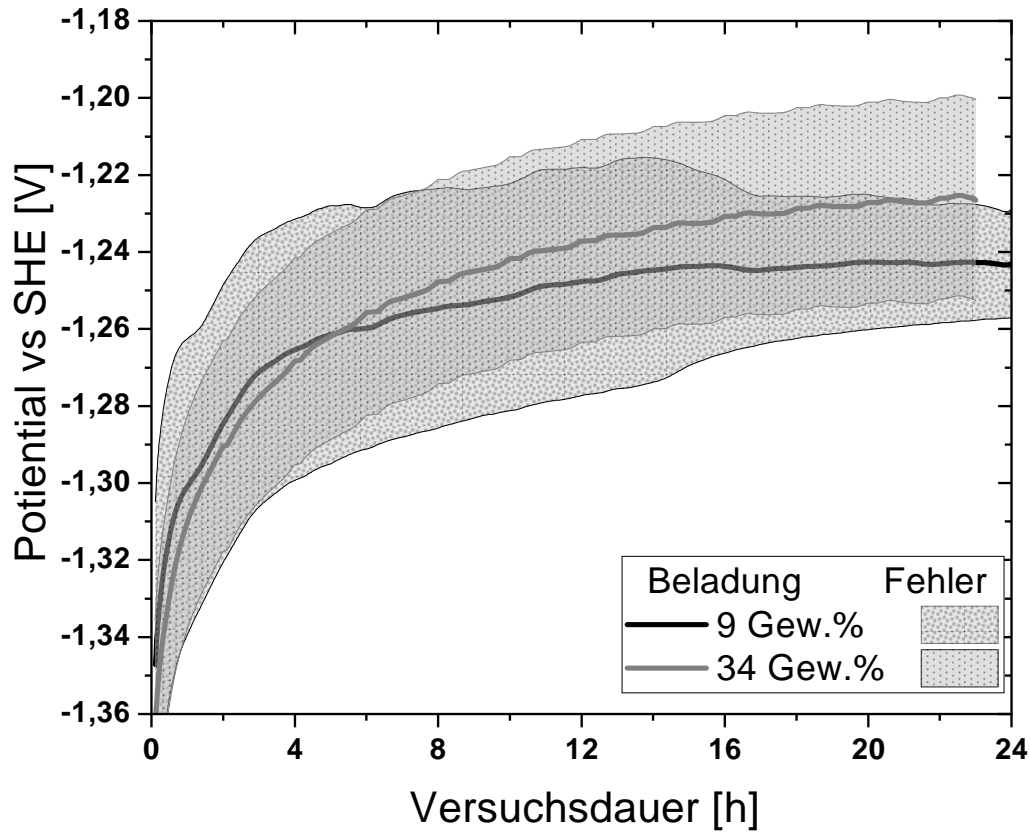


Abbildung 6.41: Vergleich des Potentials gegen SHE von GDEs mit einer Beladung von 9 Gew.% und 34 Gew.% Bismut-Katalysator bei 50 mA cm^{-2}

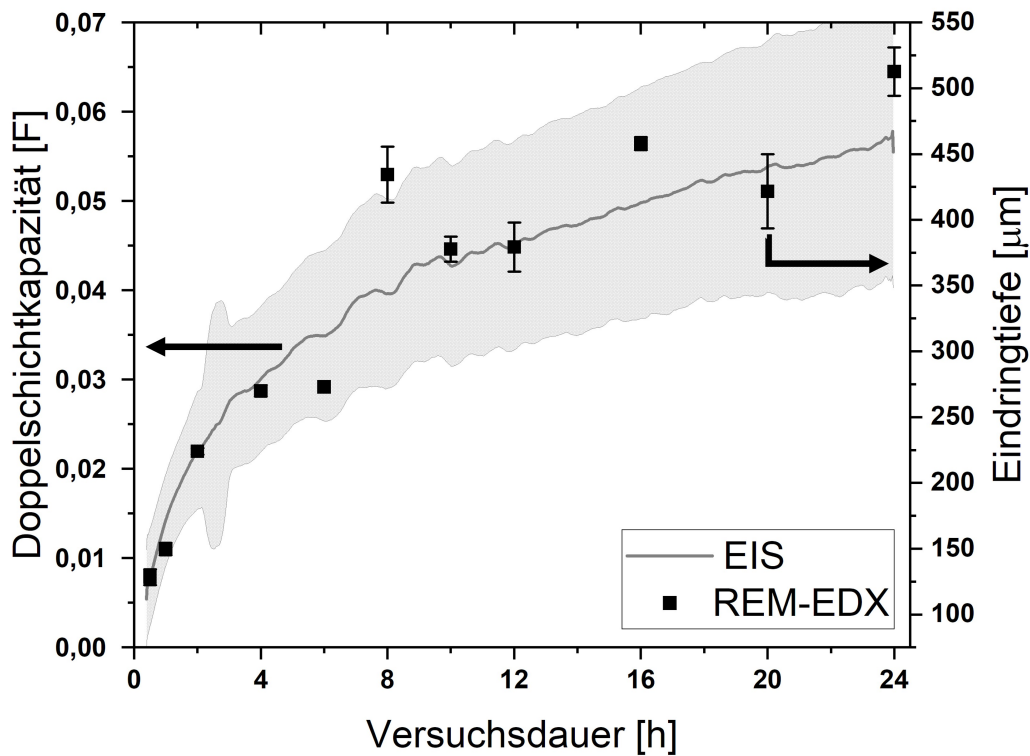


Abbildung 6.42: Vergleich des Verlaufs von C_{DL} gemessen mit EIS und der Eindringtiefe bestimmt über REM und EDX bei einer Beladung von 9 Gew.%

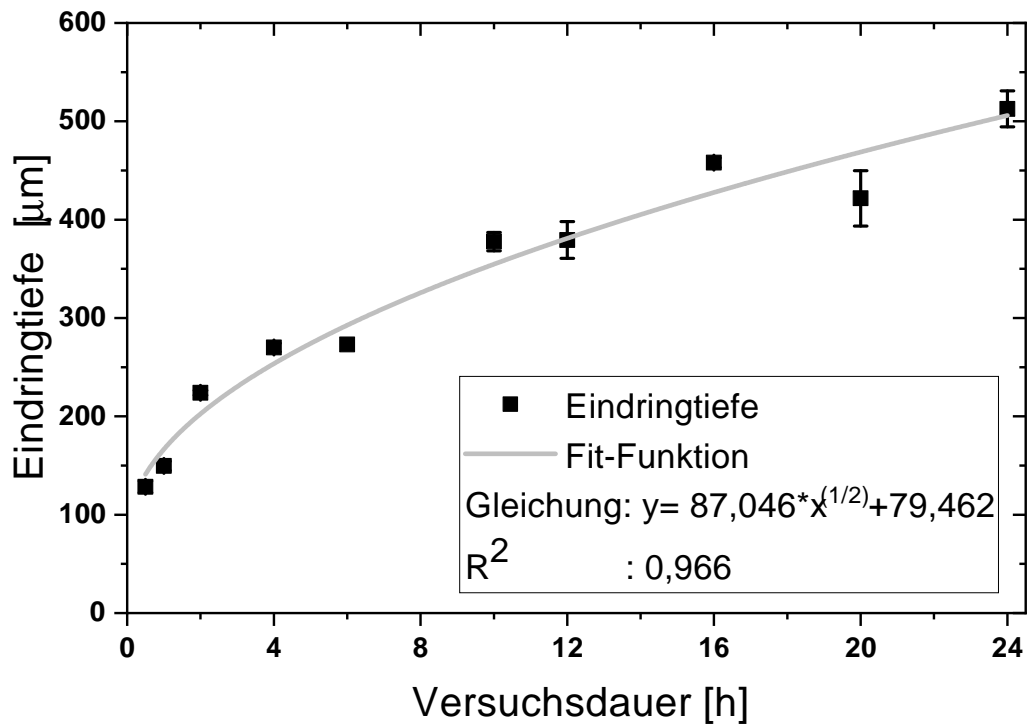


Abbildung 6.43: Anpassung einer Quadratwurzelfunktion über dem Verlauf der Eindringtiefe des Elektrolyts bei Beladungen von 9 Gew.%

aufgelistet und können als Faktor A' zusammengefasst werden.

$$L_{Ein} = \sqrt{A' \cdot \cos(\Phi_{Kont})} \cdot \sqrt{t} \quad (6.6.1)$$

Durch Umformen der in Abbildung 6.43 dargestellten Gleichung in SI-Einheiten in der Form:

$$y = \sqrt{A \cdot x} \quad (6.6.2)$$

wobei y , L_{Ein} und x , t entspricht kann der mittlere Kontaktwinkel Φ_{Kont} wie folgt bestimmt werden:

$$\cos(\Phi_{Kont}) = \frac{A}{A'} \quad (6.6.3)$$

Mit den Parametern aus Tabelle 6.16 wird ein Kontaktwinkel Φ_{Kont} zwischen Elektrolyt und GDE im Inneren der Elektrode von ca. 90° erhalten. Dieser befindet sich zwischen den Werten für Kontaktwinkel, welche an der Oberfläche einer GDE vor (110°) und nach der Elektrolyse (78°) in früheren Arbeiten am ITC bestimmt wurden^[144].

Der berechnete Wert des Kontaktwinkels von 90° ist plausibel, da die Elektrode durch Effekte wie Elek-

Tabelle 6.16: Parameter und Werte für die Washburn-Gleichung

Parameter	Wert
Viskosität ^[145]	904,1 $\mu\text{Pa s}$
Oberflächenspannung ^[146]	73,77 mN m^{-1}
Porendurchmesser ^[147]	0,2 μm

trobenetzung an Hydrophobizität verliert (vgl. Kapitel 3.3.2 auf S.32).

Die Methoden zur Bestimmung der Eindringtiefe des Elektrolyts in eine GDE über Bestimmung der Doppelschichtkapazität liefern einen Verlauf der Benetzung, welcher dem Verlauf einer Quadratwurzelfunktion entspricht. Qualitativ kann mit diesen Methoden der Verlauf der Benetzung einer GDE bestimmt werden. Jedoch wird die Doppelschichtkapazität von den spezifischen Kapazitäten von Katalysatoren und Elektrodenmaterialien sowie deren Zusammensetzung bestimmt, wodurch eine quantitative Auswertung dieser Kurven nur mit Kenntnis der spezifischen Kapazitäten der untersuchten Materialien möglich ist.

Die Bestimmung der Eindringtiefe über REM und EDX liefert direkte Werte. Da pro Versuch nur ein Messwert erhalten wird, ist eine sehr gute Reproduzierbarkeit des Herstellungsprozess der Elektroden unabdingbar für diese Methode.

Die Benetzung von GDEs erfolgt durch Kapillarkräfte, durch welche der Elektrolyt in die hydrophobe Porenstruktur der Elektroden gezogen wird. Diese Kräfte werden durch das während der Elektrolyse anliegende Potential und Elektrobenetzung verstärkt. Bedingt durch den vertikalen Einbau der Elektroden gibt es keine Kräfte, welche der Kapillarkraft entgegen wirken können. Somit wird die Porenstruktur der Elektrode immer weiter benetzt. Die Reaktionszone wandert immer weiter in Richtung der Gasseite der Elektrode.

7 | Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war eine systematische Untersuchung und Charakterisierung von Degradationsmechanismen, die an einlagigen Gasdiffusionselektroden (GDEs) über viele Stunden Betriebsdauer auftreten. Durch Aufklärung der Degradationsmechanismen sollten Konzepte zu deren Unterdrückung entwickelt werden.

Als mögliche Degradationsmechanismen wurden eine Degradation des Katalysatorsystems, der Elektrodenstruktur sowie die Flutung des Porensystems der GDEs untersucht.

Das in vorangegangenen Arbeiten am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart (ITC) verwendete Zinn-Katalysatorsystem ist nicht stabil. Der Zinn-Katalysator wird während der Elektrolyse zu elementarem Zinn reduziert. Durch Analyse des Querschnitts von GDEs mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) konnte ein Verlust an Zinn im benetzten Bereich der Gasdiffusionselektrode (GDE) während der Elektrolyse festgestellt werden. Bei der Untersuchung des Elektrolyts auf der Kathodenseite nach der Elektrolyse mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) wurden erhöhte Konzentrationen von Zinn im Elektrolyt detektiert. Der Zinn-Katalysator ist unter Reaktionsbedingungen nicht stabil und wird während der Elektrolyse in dem Elektrolyt gelöst.

Um ein unter Reaktionsbedingungen stabiles Katalysatorsystem zu erhalten, wurde ein System auf Basis von Bismut entwickelt. Bei Untersuchung des Bismut-Katalysatorsystems mit den zuvor genannten Methoden konnten keine Anzeichen einer Degradation gefunden werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass der Bismut-Katalysator sowohl in oxidiertem wie auch in reduzierter Form in gleichem Maße aktiv ist. Mit einer Faraday-Effizienz (FE) von $95,43 \pm 2,56 \%$ zum Produkt Formiat ist die Selektivität des Bismut-Katalysators über eine Versuchsdauer von einer Stunde und einer Stromdichte von 200 mA cm^{-2} deutlich höher als die des Zinn-Katalysators mit $86,25 \pm 2,90 \%$. Nach einer Versuchsdauer

er von 24 h konnte eine FE zu Formiat von $94,13 \pm 4,71$ % bei Elektroden mit Bismut-Katalysator und $68,78 \pm 3,44$ % bei Elektroden mit Zinn-Katalysator bestimmt werden.

Als Fazit kann festgehalten werden, dass der entwickelte Bismut(III)oxid-Katalysator nicht nur unter Reaktionsbedingungen stabil ist, sondern darüber hinaus auch eine höhere Selektivität zu Formiat aufweist.

Mit dem stabilen Bismut-Katalysator konnte die Stabilität des kompletten Elektrodensystems untersucht werden. Innerhalb einer Standzeit 24 h konnte bei einer Stromdichte von 200 mA cm^{-2} eine Bildung von Salzdepositen innerhalb der Porenstruktur der GDEs beobachtet werden. Bei genauerer Untersuchung mit REM und EDX konnte die nicht-faradaysche Reaktion von den als Koppelprodukt entstehenden Hydroxid-Ionen mit CO_2 zu Hydrogencarbonat und Carbonat als Ursache für diese Salzbildung ausgemacht werden.

Durch den Wechsel von KHCO_3 auf KCl als Leitsalz und durch Kombination der GDE mit einer Gasdiffusionsschicht (GDL) konnte die Auswirkung dieser Salzbildung auf die mechanische Stabilität der Elektrodenstruktur abgeschwächt werden.

Auch durch Aufbringen einer Anionenaustausch-Ionomer (AEI)-Schicht auf die dem Elektrolyt zugewandten Seite der GDE konnte die Ausbildung von Kaliumhydrogencarbonat- und Carbonat-Salzen verringert werden. Eine komplette Unterdrückung der Salzbildung war jedoch auch hierdurch nicht möglich. Dennoch konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von AEI die Diffusion und Migration von Kalium-Kationen aus dem Elektrolyt in die Elektrodenstruktur verringert werden kann. Dies führt zu einer Reduktion der mechanischen Degradation einer GDE.

Die Benetzung von GDEs mit Elektrolyt während der Elektrolyse wurde durch Anwendung von drei unterschiedlichen Methoden untersucht. Der Verlauf der Eindringtiefe des Elektrolyts über die Versuchsdauer wurde indirekt über die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht mit Cyclovoltammetrie (CV) und Elektrochemischer Impedanzspektroskopie bestimmt. Durch Analyse mit REM und EDX konnte die Eindringtiefe direkt untersucht werden. Hierbei konnten die Vor- und Nachteile der verschiedenen Methoden aufgezeigt werden. Die Methoden zur indirekten Bestimmung der Eindringtiefe können ohne Kenntnis der spezifischen Kapazitäten von Katalysator- und Elektrodenmaterialien nur qualitativ ausgewertet werden, da die Doppelschichtkapazität von diesen spezifischen Kapazitäten beeinflusst ist. Die Qualität der Bestimmung des Verlaufs der Eindringtiefe über elektronenmikroskopische Methoden hängt stark von der Reproduzierbarkeit der Herstellung der Elektroden ab, zumal für jeden Messpunkt eine neuer Versuch durchgeführt werden muss.

Der Verlauf der zeitabhängigen Eindringtiefe des Elektrolyts in eine Elektrode in Form einer Quadrat-

wurzel-Funktion legt nahe, dass die Flutung der GDEs hauptsächlich durch Kapillarkräfte hervorgerufen und durch Elektrobenetzung verstärkt wird.

7.2 Ausblick

Trotz besserer Selektivität ist die Aktivität der Elektroden mit Bismut-Katalysator schlechter als die der Elektroden mit Zinn-Katalysator. Elektroden mit Bismut-Katalysator weisen bei einer Stromdichte von 200 mA cm^{-2} über den Zeitraum von einer Stunde ein mittleres Potential von $-1,43 \pm 0,02 \text{ V}$ gegen Standardwasserstoffelektrode (SHE) auf. Das mittlere Potential der Elektroden mit Zinn-Katalysator liegt im selben Zeitraum bei $-1,34 \pm 0,03 \text{ V}$ gegen SHE. Ein Grund hierfür liegt in der Größe der Katalysator-Partikel. Während die mittlere Größe der Partikel des Zinn-Katalysators ca. 10 nm beträgt, wurde für die Partikel des Bismut-Katalysators eine mittlere Größe von $1 - 2 \mu\text{m}$ bestimmt.

Durch Optimierung in der nasschemischen Fällung des Katalysators auf das Kohlenstoff-Trägermaterial könnte die Partikelgröße des Bismut-Katalysators reduziert werden und die Aktivität der Elektroden gesteigert werden.

Durch Aufbringen einer AEI-Schicht auf die Elektroden konnte die Bildung von Salzen in der Elektrodenstruktur vermindert, jedoch nicht komplett unterdrückt werden. Durch weitere Optimierung dieser Ionenschicht könnte die Bildung von Salzen in den GDEs weiter vermindert oder gar komplett unterdrückt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Unterdrückung der Bildung von ungelösten Hydrogencarbonat- und Carbonat-Salzen ist eine Absenkung des pH-Werts des Elektrolyts. Dies resultiert in einem pH-Wert Gradient zwischen Reaktionszone und Elektrolyt. In Bereichen mit niedrigen pH-Werten werden die Hydrogencarbonat- und Carbonat-Salze zersetzt. Eine mechanische Degradation der Elektrodenstruktur könnte hiermit verhindert werden.

Die Benetzung der GDEs mit Elektrolyt wird hauptsächlich durch Kapillarkräfte beeinflusst. Dieser Effekt wird durch Elektrobenetzung verstärkt. Da die Elektroden vertikal in der Elektrolysezelle eingebaut sind, gibt es keine Kräfte, die den Kapillarkräften entgegen wirken. Demnach wird die Benetzung der Elektroden bis zum Austreten von Elektrolyt auf der Rückseite der Elektroden fortlaufen.

Dieses Problem könnte durch eine Anpassung der Elektrodenstruktur gelöst werden. Die Struktur müsste so verändert werden, dass die Poren für den Gastransport selbst bei kompletter Benetzung immer noch frei von Elektrolyt sind und einen ausreichenden Gastransport zulassen. Eine weitere Möglichkeit wäre die Stabilisierung der Benetzung durch die Verwendung eines stark hydrophoben Materials als Rückgrat,

welches nicht durch Kapillarkräfte benetzt werden kann und durchlässig für Gase ist. Durch das Aufbringen einer dünnen, aktiven Elektroden-Schicht auf diesem Rückgrat könnte die Benetzung stabilisiert und die Gasversorgung der aktiven Zone weiter gewährleistet werden.

Literatur

- (1) *Modell HadCRUT.5.0.1.0*; Met Office Hadley Centre, Climate Research Unit, 2021.
- (2) *Paris Agreement*; United Nations, 2015.
- (3) *Eröffnungsbilanz Klimaschutz*; Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, 2022.
- (4) Montzka, S. A.; Dlugokencky, E. J.; Butler, J. H. Non-CO₂ greenhouse gases and climate change, 2011, DOI: 10.1038/nature10322.
- (5) Abanades, J. C.; Rubin, E. S.; Mazzotti, M.; Herzog, H. J. On the climate change mitigation potential of CO₂ conversion to fuels. *Energy and Environmental Science* **2017**, *10*, 2491–2499, ISSN: 17545706, DOI: 10.1039/C7EE02819A.
- (6) Jouny, M.; Luc, W.; Jiao, F. General Techno-Economic Analysis of CO₂ Electrolysis Systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2018**, *57*, 2165–2177, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/acs.iecr.7b03514.
- (7) Rayner, T. Keeping it in the ground? Assessing global governance for fossil-fuel supply reduction. *Earth System Governance* **2021**, *8*, 100061, ISSN: 25898116, DOI: 10.1016/j.esg.2020.100061.
- (8) Saravanan, A.; Senthil kumar, P.; Vo, D. V. N.; Jeevanantham, S.; Bhuvaneshwari, V.; Anantha Narayanan, V.; Yaashikaa, P. R.; Swetha, S.; Reshma, B. A comprehensive review on different approaches for CO₂ utilization and conversion pathways. *Chemical Engineering Science* **2021**, *236*, 116515, ISSN: 00092509, DOI: 10.1016/j.ces.2021.116515.
- (9) Qiao, J.; Liu, Y.; Hong, F.; Zhang, J. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 631–675, DOI: 10.1039/c3cs60323g.
- (10) Herrmann, W. A. Metallorganische Aspekte der Fischer-Tropsch-Synthese. *Angewandte Chemie* **1982**, *94*, 118–131, DOI: 10.1002/ange.19820940205.
- (11) Agarwal, A. S.; Zhai, Y.; Hill, D.; Sridhar, N. The Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate/Formic Acid: Engineering and Economic Feasibility. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1301–1310, ISSN: 1864-564X, DOI: 10.1002/cssc.201100220.
- (12) Kim, H. Y.; Choi, I.; Ahn, S. H.; Hwang, S. J.; Yoo, S. J.; Han, J.; Kim, J.; Park, H.; Jang, J. H.; Kim, S. K. in *International Journal of Hydrogen Energy*, Pergamon: 2014; Bd. 39, S. 16506–16512, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.145.

- (13) Bienen, F.; Kopljar, D.; Löwe, A.; Abmann, P.; Stoll, M.; Rößner, P.; Wagner, N.; Friedrich, A.; Klemm, E. Utilizing Formate as an Energy Carrier by Coupling CO₂ Electrolysis with Fuel Cell Devices. *Chemie-Ingenieur-Technik* **2019**, *91*, 872–882, ISSN: 15222640, DOI: 10.1002/cite.201800212.
- (14) Wang, Y.; Niu, C.; Wang, D. Metallic nanocatalysts for electrochemical CO₂ reduction in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, *527*, 95–106, ISSN: 10957103, DOI: 10.1016/j.jcis.2018.05.041.
- (15) Yang, Z.; Oropeza, F. E.; Zhang, K. H. P-block metal-based (Sn, In, Bi, Pb) electrocatalysts for selective reduction of CO₂ to formate. *APL Materials* **2020**, *8*, 60901, ISSN: 2166532X, DOI: 10.1063/5.0004194.
- (16) Ramírez-valencia, L. D.; Bailón-garcía, E.; Carrasco-marín, F.; Pérez-cadenas, A. F. From CO₂ to value-added products: A review about carbon-based materials for electro-chemical CO₂ conversion, 2021, DOI: 10.3390/catal111030351.
- (17) Burdyny, T.; Smith, W. A. CO₂ reduction on gas-diffusion electrodes and why catalytic performance must be assessed at commercially-relevant conditions. *Energy and Environmental Science* **2019**, *12*, 1442–1453, ISSN: 17545706, DOI: 10.1039/c8ee03134g.
- (18) Nwabara, U. O.; Cofell, E. R.; Verma, S.; Negro, E.; Kenis, P. J. A. Durable Cathodes and Electrolyzers for the Efficient Aqueous Electrochemical Reduction of CO₂. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 855–875, ISSN: 1864-5631, DOI: 10.1002/cssc.201902933.
- (19) *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*; Schmidt, V. M. V., Hrsg.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003, XXVIII, 660 Seiten, ISBN: 3527299580.
- (20) Vetter, K. J., *Elektrochemische Kinetik*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1961, ISBN: 978-3-642-86547-3.
- (21) Bockris, J. O.; Reddy, A. K. N., *Modern Electrochemistry: An Introduction to an Interdisciplinary Area, Volume 2*; Plenum Press: New York, NY, 1970, ISBN: 978-0-306-25002-6.
- (22) Faraday, M. VI. Experimental researches in electricity. - Seventh Series. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1834**, *124*, 77–122, ISSN: 0261-0523, DOI: 10.1098/rstl.1834.0008.
- (23) *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2. edition; Bard, A. J., Faulkner, L. R., Hrsg.; Wiley: New York ; Weinheim, 2001, XXI, 833 Seiten, ISBN: 0471043729.
- (24) Hibbert, D. B., *Introduction to electrochemistry*; The Macmillan Press LTD: Houndmills, 1993, ISBN: 978-0-333-56303-8.
- (25) Endrődi, B.; Bencsik, G.; Darvas, F.; Jones, R.; Rajeshwar, K.; Janáky, C. Continuous-flow electroreduction of carbon dioxide, 2017, DOI: 10.1016/j.pecs.2017.05.005.
- (26) Wu, J.; Yuan, X. Z.; Wang, H.; Blanco, M.; Martin, J. J.; Zhang, J. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 1735–1746, ISSN: 0360-3199, DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2008.01.013.
- (27) Melin, T., Rautenbach, R., Hrsg. Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, Deutsch, Berlin, Heidelberg, 2007.

- (28) Zhang, L.; Brostowitz, N. R.; Cavicchi, K. A.; Weiss, R. A. Perspective: Ionomer research and applications. *Macromolecular Reaction Engineering* **2014**, *8*, 81–99, ISSN: 1862832X, DOI: 10.1002/mren.201300181.
- (29) Salvatore, D. A.; Gabardo, C. M.; Reyes, A.; O'Brien, C. P.; Holdcroft, S.; Pintauro, P.; Bahar, B.; Hickner, M.; Bae, C.; Sinton, D.; Sargent, E. H.; Berlinguette, C. P. Designing anion exchange membranes for CO₂ electrolyzers. *Nature Energy* **2021**, *6*, 339–348, ISSN: 20587546, DOI: 10.1038/s41560-020-00761-x.
- (30) Pătru, A.; Binninger, T.; Pribyl, B.; Schmidt, T. J. Design Principles of Bipolar Electrochemical Co-Electrolysis Cells for Efficient Reduction of Carbon Dioxide from Gas Phase at Low Temperature. *Journal of The Electrochemical Society* **2019**, *166*, F34–F43, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/2.1221816jes.
- (31) García de Arquer, F. P. u. a. CO₂ electrolysis to multicarbon products at activities greater than 1 A cm⁻². *Science* **2020**, *367*, 661–666, ISSN: 10959203, DOI: 10.1126/science.aay4217.
- (32) Yang, H.; Kaczur, J. J.; Sajjad, S. D.; Masel, R. I. Performance and long-term stability of CO₂ conversion to formic acid using a three-compartment electrolyzer design. *Journal of CO₂ Utilization* **2020**, *42*, 101349, ISSN: 22129820, DOI: 10.1016/j.jcou.2020.101349.
- (33) Jhong, H. R. M.; Ma, S.; Kenis, P. J. Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: Current status, remaining challenges, and future opportunities. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2013**, *2*, 191–199, DOI: 10.1016/J.COACHE.2013.03.005.
- (34) Qiao, J.; Liu, Y.; Zhan, J., *Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide: Fundamentals and Technologies (Electrochemical Energy Storage and Conversion)*; CRC Press: Boca Raton, 2016, ISBN: 978-1-4822-5825-7.
- (35) Carroll, J. J.; Slupsky, J. D.; Mather, A. E. The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1991**, *20*, 1201–1209, ISSN: 15297845, DOI: 10.1063/1.555900.
- (36) Glockler, G. Carbon-carbon and carbon-hydrogen bond energies and bond distances. *Tetrahedron* **1961**, *15*, 87–92, ISSN: 00404020, DOI: 10.1016/0040-4020(61)80011-2.
- (37) Alper, E.; Yuksel Orhan, O. CO₂ utilization: Developments in conversion processes, 2017, DOI: 10.1016/j.petlm.2016.11.003.
- (38) Zhang, Y. J.; Sethuraman, V.; Michalsky, R.; Peterson, A. A. Competition between CO₂ reduction and H₂ evolution on transition-metal electrocatalysts. *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 3742–3748, ISSN: 21555435, DOI: 10.1021/cs5012298.
- (39) Rabinowitz, J. A.; Kanan, M. W. The future of low-temperature carbon dioxide electrolysis depends on solving one basic problem. *Nature Communications* **2020**, *11*, 10–12, ISSN: 20411723, DOI: 10.1038/s41467-020-19135-8.
- (40) Shi Xie, M.; Yu Xia, B.; Yawei Li; Ya Yan; Yanhui Yang; Qiang Sun; Hwa Chan, S.; Adrian Fisher; Xin Wang Amino acid modified copper electrodes for the enhanced selective electroreduction of carbon dioxide towards hydrocarbons. *Energy and Environmental Science* **2016**, *9*, 1687–1695, DOI: 10.1039/C5EE03694A.

- (41) Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethylene and Ethanol on Copper(I)Oxide Catalysts. *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 2814–2821.
- (42) Sun, X.; Zhu, Q.; Kang, X.; Liu, H.; Qian, Q.; Zhang, Z.; Han, B. Molybdenum–Bismuth Bimetallic Chalcogenide Nanosheets for Highly Efficient Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Methanol. *Angewandte Chemie* **2016**, *128*, 6883–6887, ISSN: 1521-3757, DOI: 10.1002/ANGE.201603034.
- (43) Ren, D.; Wong, N. T.; Handoko, A. D.; Huang, Y.; Yeo, B. S. Mechanistic Insights into the Enhanced Activity and Stability of Agglomerated Cu Nanocrystals for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to n-Propanol. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *7*, 20–24, DOI: 10.1021/ACS.JPCLETT.5B02554.
- (44) Zhang, W.; Hu, Y.; Ma, L.; Zhu, G.; Wang, Y.; Xue, X.; Chen, R.; Yang, S.; Jin, Z. Progress and Perspective of Electrocatalytic CO₂ Reduction for Renewable Carbonaceous Fuels and Chemicals. *Advanced Science* **2018**, *5*, 1700275, DOI: 10.1002/advs.201700275.
- (45) Schulz, K. G.; Riebesell, U.; Rost, B.; Thoms, S.; Zeebe, R. E. DOI: 10.1016/j.marchem.2005.11.001.
- (46) Kinzel, N. W.; Werlé, C.; Leitner, W. Transition Metal Complexes as Catalysts for the Electroconversion of CO₂: An Organometallic Perspective. *Angewandte Chemie - International Edition* **2021**, *60*, 11628–11686, ISSN: 15213773, DOI: 10.1002/ANIE.202006988.
- (47) Wu, J. u. a. A metal-free electrocatalyst for carbon dioxide reduction to multi-carbon hydrocarbons and oxygenates. *Nature Communications* **2016**, *7*, 13869, ISSN: 2041-1723, DOI: 10.1038/ncomms13869.
- (48) Song, Y.; Chen, W.; Zhao, C.; Li, S.; Wei, W.; Sun, Y. Metal-Free Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon for Electroreduction of CO₂ to Ethanol. *Angewandte Chemie* **2017**, *129*, 10980–10984, DOI: 10.1002/ange.201706777.
- (49) Liu, T.; Ali, S.; Lian, Z.; Li, B.; Su, D. S. CO₂ electroreduction reaction on heteroatom-doped carbon cathode materials. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 21596–21603, DOI: 10.1039/C7TA06674K.
- (50) An, X.; Li, S.; Hao, X.; Xie, Z.; Du, X.; Wang, Z.; Hao, X.; Abudula, A.; Guan, G. Common strategies for improving the performances of tin and bismuth-based catalysts in the electrocatalytic reduction of CO₂ to formic acid/formate. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *143*, 110952, ISSN: 18790690, DOI: 10.1016/j.rser.2021.110952.
- (51) Han, N.; Wang, Y.; Yang, H.; Deng, J.; Wu, J.; Li, Y.; Li, Y. Ultrathin bismuth nanosheets from in situ topotactic transformation for selective electrocatalytic CO₂ reduction to formate. *Nature Communications* **2018**, *9*, 1–8, ISSN: 20411723, DOI: 10.1038/s41467-018-03712-z.
- (52) Su, P.; Xu, W.; Qiu, Y.; Zhang, T.; Li, X.; Zhang, H. Ultrathin Bismuth Nanosheets as a Highly Efficient CO₂ Reduction Electrocatalyst. *ChemSusChem* **2018**, *11*, 848–853, ISSN: 1864564X, DOI: 10.1002/cssc.201702229.
- (53) Liu, S.; Pang, F.; Zhang, Q.; Guo, R.; Wang, Z.; Wang, Y.; Zhang, W.; Ou, J. Stable nanoporous Sn/SnO₂ composites for efficient electroreduction of CO₂ to formate over wide potential range. *Applied Materials Today* **2018**, *13*, 135–143, DOI: 10.1016/j.apmt.2018.08.014.

- (54) Facile fabrication of porous Sn-based catalysts for electrochemical CO₂ reduction to HCOOH and syngas. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2018**, *66*, 248–253, ISSN: 22345957, DOI: 10.1016/j.jiec.2018.05.036.
- (55) Lv, W.; Zhou, J.; Kong, F.; Fang, H.; Wang, W. Porous tin-based film deposited on copper foil for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 1585–1591, ISSN: 0360-3199, DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2015.11.100.
- (56) Won, D. H.; Choi, C. H.; Chung, J.; Chung, M. W.; Kim, E. H.; Woo, S. I. Rational Design of a Hierarchical Tin Dendrite Electrode for Efficient Electrochemical Reduction of CO₂. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3092–3098, ISSN: 1864-564X, DOI: 10.1002/CSSC.201500694.
- (57) Koh, J. H.; Won, D. H.; Eom, T.; Kim, N. K.; Jung, K. D.; Kim, H.; Hwang, Y. J.; Min, B. K. Facile CO₂ Electro-Reduction to Formate via Oxygen Bidentate Intermediate Stabilized by High-Index Planes of Bi Dendrite Catalyst. *ACS Catalysis* **2017**, *7*, 5071–5077, ISSN: 21555435, DOI: 10.1021/acscatal.7b00707.
- (58) Fan, M.; Prabhudev, S.; Garbarino, S.; Qiao, J.; Botton, G. A.; Harrington, D. A.; Tavares, A. C.; Guay, D. Uncovering the nature of electroactive sites in nano architected dendritic Bi for highly efficient CO₂ electroreduction to formate. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, *274*, 119031, ISSN: 09263373, DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119031.
- (59) Miao, C. C.; Yuan, G. Q. Morphology-Controlled Bi₂O₃ Nanoparticles as Catalysts for Selective Electrochemical Reduction of CO₂ to Formate. *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 3741–3747, ISSN: 21960216, DOI: 10.1002/ce1c.201801036.
- (60) Qiu, Y.; Du, J.; Dai, C.; Dong, W.; Tao, C. Bismuth Nano-Flowers as a Highly Selective Catalyst for Electrochemical Reduction of CO₂ to Formate. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165*, H594–H600, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/2.0231810jes.
- (61) Baruch, M. F.; Pander, J. E.; White, J. L.; Bocarsly, A. B. Mechanistic Insights into the Reduction of CO₂ on Tin Electrodes using in Situ ATR-IR Spectroscopy. *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 3148–3156, ISSN: 21555435, DOI: 10.1021/ACSCATAL.5B00402.
- (62) Chen, Y.; Kanan, M. W. Tin oxide dependence of the CO₂ reduction efficiency on tin electrodes and enhanced activity for tin/tin oxide thin-film catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 1986–1989, ISSN: 00027863, DOI: 10.1021/JA2108799.
- (63) Zhang, R.; Lv, W.; Lei, L. Role of the oxide layer on Sn electrode in electrochemical reduction of CO₂ to formate. *Applied Surface Science* **2015**, *356*, 24–29, ISSN: 0169-4332, DOI: 10.1016/J.APSUSC.2015.08.006.
- (64) Saravanan, K.; Basdogan, Y.; Dean, J.; Keith, J. A. Computational investigation of CO₂ electroreduction on tin oxide and predictions of Ti, V, Nb and Zr dopants for improved catalysis. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 11756–11763, ISSN: 2050-7496, DOI: 10.1039/C7TA00405B.
- (65) Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*; National Association of Corrosion Engineers: 1974, ISBN: 9780915567980.

- (66) Dutta, A.; Kuzume, A.; Rahaman, M.; Veszteg, S.; Broekmann, P. Monitoring the Chemical State of Catalysts for CO₂ Electroreduction: An In Operando Study. *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 7498–7502, ISSN: 21555435, DOI: 10.1021/acscatal.5b02322.
- (67) Deng, P.; Wang, H.; Qi, R.; Zhu, J.; Chen, S.; Yang, F.; Zhou, L.; Qi, K.; Liu, H.; Xia, B. Y. Bismuth Oxides with Enhanced Bismuth-Oxygen Structure for Efficient Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate. *ACS Catalysis* **2020**, *10*, 743–750, ISSN: 21555435, DOI: 10.1021/acscatal.9b04043.
- (68) Liu, J.; Li, Y.; Wang, Y.; Xiao, C.; Liu, M.; Zhou, X.; Jiang, H.; Li, C. Isolated ultrasmall Bi nanosheets for efficient CO₂-to-formate electroreduction. *Nano Research* **2021**, 1–6, ISSN: 19980000, DOI: 10.1007/s12274-021-3677-4.
- (69) Medina-Ramos, J.; Dimeglio, J. L.; Rosenthal, J. Efficient reduction of CO₂ to CO with high current density using in situ or ex situ prepared bi-based materials. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 8361–8367, ISSN: 15205126, DOI: 10.1021/ja501923g.
- (70) Pander, J. E.; Baruch, M. F.; Bocarsly, A. B. Probing the Mechanism of Aqueous CO₂ Reduction on Post-Transition-Metal Electrodes using ATR-IR Spectroelectrochemistry. *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 7824–7833, ISSN: 21555435, DOI: 10.1021/acscatal.6b01879.
- (71) Bertin, E.; Garbarino, S.; Roy, C.; Kazemi, S.; Guay, D. Selective electroreduction of CO₂ to formate on Bi and oxide-derived Bi films. *Journal of CO₂ Utilization* **2017**, *19*, 276–283, ISSN: 22129820, DOI: 10.1016/j.jcou.2017.04.006.
- (72) Kortlever, R.; Shen, J.; Schouten, K. J. P.; Calle-Vallejo, F.; Koper, M. T. Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 4073–4082, ISSN: 19487185, DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b01559.
- (73) Feaster, J. T.; Shi, C.; Cave, E. R.; Hatsukade, T.; Abram, D. N.; Kuhl, K. P.; Hahn, C.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. F. Understanding Selectivity for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid and Carbon Monoxide on Metal Electrodes. *ACS Catalysis* **2017**, *7*, 4822–4827, ISSN: 21555435, DOI: 10.1021/acscatal.7b00687.
- (74) Zhang, L.; Zhao, Z. J.; Gong, J. Nanostructured Materials for Heterogeneous Electrocatalytic CO₂ Reduction and their Related Reaction Mechanisms, 2017, DOI: 10.1002/anie.201612214.
- (75) König, M.; Vaes, J.; Klemm, E.; Pant, D. Solvents and Supporting Electrolytes in the Electrocatalytic Reduction of CO₂. *iScience* **2019**, *19*, 135–160, ISSN: 2589-0042, DOI: 10.1016/J.ISCI.2019.07.014.
- (76) Azuma, M.; Hashimoto, K.; Hiramoto, M.; Watanabe, M.; Sakata, T. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Various Metal Electrodes in Low-Temperature Aqueous KHCO₃ Media. *Journal of The Electrochemical Society* **1990**, *137*, 1772–1778, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.2086796/XML.
- (77) Dufek, E. J.; Lister, T. E.; McIlwain, M. E. Bench-scale electrochemical system for generation of CO and syn-gas. *Journal of Applied Electrochemistry* **2011**, *41*, 623–631, ISSN: 0021891X, DOI: 10.1007/s10800-011-0271-6.

- (78) Löwe, A.; Rieg, C.; Hierlemann, T.; Salas, N.; Kopljar, D.; Wagner, N.; Klemm, E. Influence of Temperature on the Performance of Gas Diffusion Electrodes in the CO₂ Reduction Reaction. *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 4497–4506, ISSN: 2196-0216, DOI: 10.1002/CELC.201900872.
- (79) Löwe, A.; Schmidt, M.; Bienen, F.; Kopljar, D.; Wagner, N.; Klemm, E. Optimizing Reaction Conditions and Gas Diffusion Electrodes Applied in the CO₂ Reduction Reaction to Formate to Reach Current Densities up to 1.8 A cm⁻². *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2021**, *9*, 4213–4223, ISSN: 21680485, DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c00199.
- (80) *Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Design, Modelling and Performance Assessment Techniques*; Albarbar, A., Alrweq, M., Hrsg.; SpringerLink. Bücher, Online-Ressource (XIII, 163 p. 95 illus., 86 illus. in color, online resource); Springer: Cham, 2018, ISBN: 9783319707273.
- (81) Tan, X.; Yu, C.; Ren, Y.; Cui, S.; Li, W.; Qiu, J. Recent advances in innovative strategies for the CO₂ electroreduction reaction, 2021, DOI: 10.1039/d0ee02981e.
- (82) Hou, P.; Wang, X.; Kang, P. Membrane-electrode assembly electrolysis of CO₂ to formate using indium nitride nanomaterials. *Journal of CO₂ Utilization* **2021**, *45*, 101449, ISSN: 22129820, DOI: 10.1016/j.jcou.2021.101449.
- (83) Setterfield-Price, B. M.; Dryfe, R. A. The influence of electrolyte identity upon the electroreduction of CO₂. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2014**, *730*, 48–58, ISSN: 15726657, DOI: 10.1016/j.jelechem.2014.07.009.
- (84) Thorson, M. R.; Siil, K. I.; Kenis, P. J. A. Effect of Cations on the Electrochemical Conversion of CO₂ to CO. *Journal of The Electrochemical Society* **2013**, *160*, F69–F74, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/2.052301JES/XML.
- (85) Oßkopp, M.; Löwe, A.; Lobo, C. M.; Baranyai, S.; Khoza, T.; Auinger, M.; Klemm, E. Producing formic acid at low pH values by electrochemical CO₂ reduction. *Journal of CO₂ Utilization* **2021**, DOI: 10.1016/j.jcou.2021.101823, ISSN: 22129820.
- (86) Ogura, K.; Ferrell, J. R.; Cugini, A. V.; Smotkin, E. S.; Salazar-Villalpando, M. D. CO₂ attraction by specifically adsorbed anions and subsequent accelerated electrochemical reduction. *Electrochimica Acta* **2010**, *56*, 381–386, ISSN: 00134686, DOI: 10.1016/j.electacta.2010.08.065.
- (87) Nguyen, D. L. T.; Jee, M. S.; Won, D. H.; Oh, H. S.; Min, B. K.; Hwang, Y. J. Effect of halides on nanoporous Zn-based catalysts for highly efficient electroreduction of CO₂ to CO. *Catalysis Communications* **2018**, *114*, 109–113, ISSN: 15667367, DOI: 10.1016/j.catcom.2018.06.020.
- (88) Kopljar, D.; Wagner, N.; Klemm, E. Transferring Electrochemical CO₂ Reduction from Semi-Batch into Continuous Operation Mode Using Gas Diffusion Electrodes. *Chemical Engineering and Technology* **2016**, *39*, 2042–2050, ISSN: 09307516, DOI: 10.1002/ceat.201600198.
- (89) Cadogan, S. P.; Hallett, J. P.; Maitland, G. C.; Trusler, J. P. Diffusion coefficients of carbon dioxide in brines measured using ¹³C pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2015**, *60*, 181–184, ISSN: 15205134, DOI: 10.1021/je5009203.

- (90) Leonard, M. E.; Orella, M. J.; Aiello, N.; Román-Leshkov, Y.; Forner-Cuenca, A.; Brushett, F. R. Flooded by Success: On the Role of Electrode Wettability in CO₂ Electrolyzers that Generate Liquid Products. *Journal of The Electrochemical Society* **2020**, *167*, 124521, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1945-7111/abaa1a.
- (91) Zhong, H.; Fujii, K.; Nakano, Y. Effect of KHCO₃ Concentration on Electrochemical Reduction of CO₂ on Copper Electrode. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164*, F923–F927, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/2.0601709JES/XML.
- (92) Unver, A. A.; Himmelblau, D. M. Diffusion Coefficients of CO₂, C₂H₄, C₃H₆, and C₄H₈ in Water from 6 to 65 C. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1964**, *9*, 428–431, ISSN: 15205134, DOI: 10.1021/je60022a043.
- (93) Harned, H. S.; Davis, R. DOI: 10.1021/ja01250a059.
- (94) Ross, M. B.; De Luna, P.; Li, Y.; Dinh, C. T.; Kim, D.; Yang, P.; Sargent, E. H. Designing materials for electrochemical carbon dioxide recycling, 2019, DOI: 10.1038/s41929-019-0306-7.
- (95) Nguyen, T. N.; Dinh, C. T. Gas diffusion electrode design for electrochemical carbon dioxide reduction. *Chemical Society Reviews* **2020**, *49*, 7488–7504, ISSN: 1460-4744, DOI: 10.1039/DOCS00230E.
- (96) Higgins, D.; Hahn, C.; Xiang, C.; Jaramillo, T. F.; Weber, A. Z. Gas-Diffusion Electrodes for Carbon Dioxide Reduction: A New Paradigm. *ACS Energy Letters* **2019**, *4*, 317–324, ISSN: 23808195, DOI: 10.1021/acsenergylett.8b02035.
- (97) Kubanek, F.; Turek, T.; Krewer, U. Modeling Oxygen Gas Diffusion Electrodes for Various Technical Applications. *Chemie-Ingenieur-Technik* **2019**, *91*, 720–733, ISSN: 15222640, DOI: 10.1002/cite.201800181.
- (98) Nesbitt, N. T.; Burdyny, T.; Simonson, H.; Salvatore, D.; Bohra, D.; Kas, R.; Smith, W. A. Liquid-Solid Boundaries Dominate Activity of CO₂ Reduction on Gas-Diffusion Electrodes. *ACS Catalysis* **2020**, *10*, 14093–14106, ISSN: 21555435, DOI: 10.1021/acscatal.0c03319.
- (99) Li, M.; Idros, M. N.; Wu, Y.; Burdyny, T.; Garg, S.; Zhao, X. S.; Wang, G.; Rufford, T. E. The role of electrode wettability in electrochemical reduction of carbon dioxide. *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, DOI: 10.1039/D1TA03636J, ISSN: 2050-7496.
- (100) Washburn, E. W. The Dynamics of Capillary Flow. *Physical Review* **1921**, *17*, 273, ISSN: 0031899X, DOI: 10.1103/PhysRev.17.273.
- (101) Li, D., *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*; Springer: 2008, ISBN: 9780387489988.
- (102) Bidault, F.; Brett, D. J.; Middleton, P. H.; Brandon, N. P. Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources* **2009**, *187*, 39–48, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2008.10.106.
- (103) Leonard, M. E.; Clarke, L. E.; Forner-Cuenca, A.; Brown, S. M.; Brushett, F. R. Investigating Electrode Flooding in a Flowing Electrolyte, Gas-Fed Carbon Dioxide Electrolyzer. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 400–411, ISSN: 1864564X, DOI: 10.1002/cssc.201902547.

- (104) Connor, P.; Schuch, J.; Kaiser, B.; Jaegermann, W. The Determination of Electrochemical Active Surface Area and Specific Capacity Revisited for the System MnO_x as an Oxygen Evolution Catalyst. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2020**, *234*, 979–994, ISSN: 09429352, DOI: 10.1515/zpch-2019-1514.
- (105) Lundblad, A.; Björnbom, P. Wetting-in Studies on Alkaline-Fuel-Cell Cathodes Using a Potentiostatic-Galvanostatic Experimental Design. *Journal of The Electrochemical Society* **1994**, *141*, 1503–1508, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.2054953/XML.
- (106) De Gregorio, G. L.; Burdyny, T.; Loiudice, A.; Iyengar, P.; Smith, W. A.; Buonsanti, R. Facet-dependent selectivity of Cu catalysts in electrochemical CO₂ reduction at commercially viable current densities. *ACS Catalysis* **2020**, acscatal.0c00297, ISSN: 2155-5435, DOI: 10.1021/acscatal.0c00297.
- (107) International Union of Pure and Applied Chemistry Physical Chemistry Division Commission on Electrochemistry: Real Surface Area Measurements in Electrochemistry. *Pure and Applied Chemistry* **1991**, *63*, 711–734, ISSN: 13653075, DOI: 10.1351/pac199163050711.
- (108) McCrory, C. C.; Jung, S.; Peters, J. C.; Jaramillo, T. F. Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 16977–16987, ISSN: 00027863, DOI: 10.1021/ja407115p.
- (109) Lukaszewski, M.; Soszko, M.; Czerwiński, A. Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes - an overview, 2016, DOI: 10.20964/2016.06.71.
- (110) Barsoukov, Evgenij and Macdonald, J. R., *Impedance Spectroscopy*, 3. edition; John Wiley and Sons, Inc: New York, 2018, ISBN: 9781119333173.
- (111) Wang, S.; Zhang, J.; Gharbi, O.; Vivier, V.; Gao, M.; Orazem, M. E. Electrochemical impedance spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers* **2021**, *1*, 1–21, ISSN: 2662-8449, DOI: 10.1038/s43586-021-00039-w.
- (112) Bienen, F.; Kopljar, D.; Löwe, A.; Geiger, S.; Wagner, N.; Klemm, E.; Friedrich, K. A. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c04451, ISSN: 21680485.
- (113) Bienen, F.; Löwe, A.; Hildebrand, J.; Hertle, S.; Schonvogel, D.; Kopljar, D.; Wagner, N.; Klemm, E.; Andreas Friedrich, K. Degradation study on tin- and bismuth-based gas-diffusion electrodes during electrochemical CO₂ reduction in highly alkaline media. *Journal of Energy Chemistry* **2021**, *62*, 367–376, ISSN: 20954956, DOI: 10.1016/j.jechem.2021.03.050.
- (114) Sacco, A. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to investigate the electroreduction of carbon dioxide: A short review. *Journal of CO₂ Utilization* **2018**, *27*, 22–31, ISSN: 22129820, DOI: 10.1016/j.jcou.2018.06.020.
- (115) Brug, G. J.; van den Eeden, A. L.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1984**, *176*, 275–295, ISSN: 00220728, DOI: 10.1016/S0022-0728(84)80324-1.

- (116) Kakaei, M. N.; Neshati, J.; Rezaierod, A. R. On the Extraction of the Effective Capacitance from Constant Phase Element Parameters. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **2018**, *54*, 548–556, ISSN: 2070206X, DOI: 10.1134/S2070205118030280.
- (117) Bagotsky, V. S., *Fundamentals of Electrochemistry*, 2nd ed; The Electrochemical Society series; Wiley-Interscience: 2006, ISBN: 9780471700586.
- (118) *Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods*, 2. ed.; Leng, Y., Hrsg.; Wiley-VCH: Weinheim, 2013, XIV, 376 Seiten, ISBN: 3527334637.
- (119) Bell David C.; Garratt-Reed, A. J., *Energy-dispersive X-ray analysis in the electron microscope*; Microscopy Handbooks 49; BIOS Scientific Publishers: 2003, ISBN: 9780203483428.
- (120) Min, X.; Kanan, M. W. Pd-Catalyzed Electrohydrogenation of Carbon Dioxide to Formate: High Mass Activity at Low Overpotential and Identification of the Deactivation Pathway. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 4701–4708, ISSN: 15205126, DOI: 10.1021/ja511890h.
- (121) Zhang, S.; Kang, P.; Meyer, T. J. Nanostructured tin catalysts for selective electrochemical reduction of carbon dioxide to formate. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 1734–1737, ISSN: 00027863, DOI: 10.1021/ja4113885.
- (122) Rogers, C.; Perkins, W. S.; Veber, G.; Williams, T. E.; Cloke, R. R.; Fischer, F. R. Synergistic Enhancement of Electrocatalytic CO₂ Reduction with Gold Nanoparticles Embedded in Functional Graphene Nanoribbon Composite Electrodes. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 4052–4061, ISSN: 15205126, DOI: 10.1021/JACS.6B12217.
- (123) Zhou, F.; Li, H.; Fournier, M.; MacFarlane, D. R. Electrocatalytic CO₂ Reduction to Formate at Low Overpotentials on Electrodeposited Pd Films: Stabilized Performance by Suppression of CO Formation. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1509–1516, ISSN: 1864564X, DOI: 10.1002/cssc.201601870.
- (124) Rotenberg, Y.; Srinivasan, S.; Vargha-Butler, E. I.; Neumann, A. W. Effects of KOH solution on the surface properties of teflon. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1986**, *213*, 43–51, ISSN: 0022-0728, DOI: 10.1016/0022-0728(86)80596-4.
- (125) Shapoval, G. S.; Pud, A. A.; Zamotayev, P. V.; Kachan, A. A. Degradation of some carbon-chain polymers by electrochemical reduction. *Polymer Science U.S.S.R.* **1985**, *27*, 2427–2431, ISSN: 00323950, DOI: 10.1016/0032-3950(85)90325-9.
- (126) Tomantschger, K.; Findlay, R.; Hanson, M.; Kordeseb, K.; Srinivasan, S. Degradation modes of alkaline fuel cells and their components. *Journal of Power Sources* **1992**, *39*, 21–41.
- (127) Maass, S.; Finsterwalder, F.; Frank, G.; Hartmann, R.; Merten, C. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources* **2008**, *176*, 444–451, ISSN: 03787753, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.053.
- (128) Wu, B.; Zhao, M.; Shi, W.; Liu, W.; Liu, J.; Xing, D.; Yao, Y.; Hou, Z.; Ming, P.; Gu, J.; Zou, Z. in *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd: 2014; Bd. 39, S. 14381–14390, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.02.142.

- (129) Pan, Z.; Bi, Y.; An, L. A cost-effective and chemically stable electrode binder for alkaline-acid direct ethylene glycol fuel cells. *Applied Energy* **2020**, *258*, 114060, ISSN: 03062619, DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.114060.
- (130) Ooka, H.; Figueiredo, M. C.; Koper, M. T. *Langmuir*, 9307–9313, ISSN: 15205827, DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00696.
- (131) GESTIS Stoffdatenbank, 03.10.2022, <https://gestis.dguv.de/data?name=002070>.
- (132) GESTIS Stoffdatenbank, 03.10.2022, <https://gestis.dguv.de/data?name=002080>.
- (133) Verma, S.; Hamasaki, Y.; Kim, C.; Huang, W.; Lu, S.; Jhong, H. R. M.; Gewirth, A. A.; Fujigaya, T.; Nakashima, N.; Kenis, P. J. Insights into the Low Overpotential Electroreduction of CO₂ to CO on a Supported Gold Catalyst in an Alkaline Flow Electrolyzer. *ACS Energy Letters* **2018**, *3*, 193–198, ISSN: 23808195, DOI: 10.1021/acsenergylett.7b01096.
- (134) Cofell, E. R.; Nwabara, U. O.; Bhargava, S. S.; Henckel, D. E.; Kenis, P. J. Investigation of Electrolyte-Dependent Carbonate Formation on Gas Diffusion Electrodes for CO₂ Electrolysis. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2021**, *13*, 15132–15142, ISSN: 19448252, DOI: 10.1021/acsaami.0c21997.
- (135) Yang, H.; Kaczur, J. J.; Sajjad, S. D.; Masel, R. I. Electrochemical conversion of CO₂ to formic acid utilizing Sustainion(TM) membranes. *Journal of CO₂ Utilization* **2017**, *20*, 208–217, ISSN: 22129820, DOI: 10.1016/j.jcou.2017.04.011.
- (136) Kopljar, D. Unveröffentlichte Dissertation, Dissertation, Stuttgart: Universität Stuttgart.
- (137) Löwe, A. Development and investigation of an efficient electrolysis process for the conversion of carbon dioxide to formate, eng, Dissertation, Stuttgart: Universität Stuttgart, 2021, DOI: 10.18419/opus-11462.
- (138) Holleman, A. F. V.; Wiberg, E. V.; Wiberg, N. B., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102., stark umgearb. u. verb. Aufl. / von Nils Wiberg; de Gruyter: Berlin [u.a.], 2007, XXXIX, 2149 Seiten, ISBN: 978-3-11-017770-1.
- (139) Jing, H.; Chen, X.; Jiang, X. Controlled synthesis of bismuth oxide microtetrahedrons and cubes by precipitation in alcohol-water systems. *Micro and Nano Letters* **2012**, *7*, 357–359, ISSN: 17500443, DOI: 10.1049/mnl.2011.0604.
- (140) Bronkhorst High-Tech B.V. General instructions digital Mass Flow / Pressure instruments laboratory style / IN-FLOW. *Bedienungsanleitung* **2019**, 1–39.
- (141) Inan, A. Experimentelle Untersuchungen zur technischen Machbarkeit der elektrochemischen CO₂-Reduktion, ger, Dissertation, Stuttgart: Universität Stuttgart, 2019.
- (142) Keramidas, G.; Voutsas, G. P.; Rentzeperis, P. I. The crystal structure of BiOCl. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1993**, *205*, 35–40, DOI: doi : 10.1524/zkri.1993.205.12.35.
- (143) Sillén, L., *X-Ray Studies on Bismuth Trioxide*; Arkiv för kemi, mineralogi och geologi; Almqvist und Wiksell: 1937.
- (144) Rößner, P., Masterarbeit, Universität Stuttgart, 2016.

- (145) Kestin, J.; Khalifa, H. E.; Correia, R. J. Tables of the dynamic and kinematic viscosity of aqueous KCl solutions in the temperature range 25–150 C and the pressure range 0.1–35 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1981**, *10*, 57, ISSN: 0047-2689, DOI: 10.1063/1.555640.
- (146) Ozdemir, O.; Karakashev, S. I.; Nguyen, A. V.; Miller, J. D. Adsorption and surface tension analysis of concentrated alkali halide brine solutions. *Minerals Engineering* **2009**, *22*, 263–271, ISSN: 0892-6875, DOI: 10.1016/J.MINENG.2008.08.001.
- (147) Tomantschger, K.; Kordesch, K. V. Structural analysis of alkaline fuel cell electrodes and electrode materials. *Journal of Power Sources* **1989**, *25*, 195–214, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/0378-7753(89)80004-7.

Abbildungsverzeichnis

3.1	Schematische Darstellung einer Elektrolysezelle	6
3.2	Struktur der elektrochemischen Doppelschicht nach ^[19]	9
3.3	Schematische Darstellung einer Dreielektrodenanordnung mit WE, CE und RE nach ^[19] .	11
3.4	Einfluss des Symmetriefaktor auf die Durchtrittsüberspannung und Stromdichte mit $z = 1$, $T = 298 \text{ K}$, $j_0 = 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$ nach ^[23]	15
3.5	Halblogarithmische Auftragung von j über η mit $\alpha = 0,5$, $T = 298 \text{ K}$, $j_0 = 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$ nach ^[23]	15
3.6	Verlauf des Elektrodenpotentials über der Stromdichte unter Einfluss von Überspannungen nach ^[25]	17
3.7	Schematische Darstellung eines elektrochemische Kohlenstoffdioxid-Reduktionsreaktion (CO ₂ RR)-Systems mit den Produkt Formiat in einer geteilten Zelle mit Kationenaustausch-Membran (CEM)	21
3.8	Gleichgewicht zwischen CO ₂ , Hydrogencarbonat und Carbonat abhängig vom pH-Wert nach ^[34]	22
3.9	Übersicht von Metallkatalysatoren für die CO ₂ RR nach ^[15]	23
3.10	Pourbaixdiagramm von Zinn nach ^[65]	24
3.11	Pourbaixdiagramm von Bismut nach ^[65]	26
3.12	Reaktionsmechanismus der CO ₂ RR nach ^[15]	27
3.13	Verschiedene GDE-Designs, (a) mehrlagig, (b) einlagig	31
3.14	Schematische Darstellung der verschiedenen Phasengrenzen nach ^[98]	32
3.15	Schematische Darstellung der Benetzung einer Pore bedingt durch Kapillarkräfte und Elektrobenetzung nach ^[99]	33
3.16	Schematische Darstellung einer teilweise gefluteten einlagigen GDE	34
3.17	Bode-Diagramm (a) und Nyquist-Diagramm mit Darstellung der verschiedenen Prozesse der CO ₂ RR nach ^[112] (b)	37

3.18	Ersatzschaltbild für die Auswertung der Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)-Messungen nach ^[113]	37
3.19	Erklärung der Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)-Methode an einem Atommodell nach ^[119]	39
3.20	Schematische Darstellung Stofftransport-Prozesse in einer GDE nach ^[97]	41
5.1	Fließbild der verwendeten Elektrolysezelle für den Semi-Batch-Betrieb	52
5.2	Explosionszeichnung der verwendeten Elektrolysezelle für den Semi-Batch-Betrieb . . .	52
5.3	Fließbild der verwendeten Elektrolysezelle für den kontinuierlichen Betrieb	53
6.1	Verlauf der FE von Formiat, CO und H ₂ einer GDE mit Zinn-Katalysator bei <i>Langzeitbedingungen I</i> und 50 mA cm ⁻² bei einer Versuchsdauer von 24 h	68
6.2	Verlauf des Potentials gegen SHE einer GDE mit Zinn-Katalysator bei <i>Langzeitbedingungen I</i> und einer Stromdichte von 50 mA cm ⁻²	70
6.3	Menge an detektierten Elementen (Signal) über dem Querschnitt einer GDE mit Zinn-Katalysator nach einer Versuchsdauer von 24 h	71
6.4	REM Aufnahme einer GDE nach einer Versuchsdauer von 24 h (a) und dazugehörige Darstellung der Elemente Zinn und Natrium in einer GDE (b)	71
6.5	ICP-MS Analyse des Elektrolyt nach einer Versuchsdauer von 13 h bei <i>Langzeitbedingungen I</i>	72
6.6	Vergleich des Diffraktogramms von synthetisierten Bismutoxychlorid mit der Literatur ^[142]	74
6.7	Vergleich des Diffraktogramms von synthetisierten Bismut(III)oxid mit der Literatur ^[143]	75
6.8	REM-BSE Aufnahme von Acetylene Black (AB) mit einer Beladung von 9 Gew.% Bi ₂ O ₃ (a) und Partikelgrößenverteilung der Bi ₂ O ₃ -Partikel (b)	75
6.9	REM-Aufnahme eines würfelförmigen Bi ₂ O ₃ -Partikel	76
6.10	Produktverteilung von GDEs mit Bi-Katalysator, synthetisiert mit verschiedenen Säuren	78
6.11	Schmelzdiagramm des in dieser Arbeit verwendeten Polytetrafluorethylen (PTFE) mit einer Korngröße von 450 μm	79
6.12	Produktverteilung bei verschiedenen Temperaturen der thermischen Nachbehandlung . .	80
6.13	Partikelgrößenverteilung der Bi ₂ O ₃ -Partikel für eine Beladung des ABs mit 9 Gew.% (a) und 34 Gew.% (b)	81
6.14	Verlauf der FE von Formiat, CO und H ₂ einer GDE mit Bismut-Katalysator bei <i>Langzeitbedingungen I</i> und 50 mA cm ⁻² sowie einer Versuchsdauer von 24 h	83

6.15	Verlauf des Potentials gegen SHE einer GDE mit Bismut-Katalysator bei <i>Langzeitbedingungen I</i> und einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2}	84
6.16	Menge an detektierten Elementen (Signal) über dem Querschnitt einer GDE mit Bismut-Katalysator	85
6.17	REM Aufnahme einer GDE (a) und Darstellung der Elemente Bismut und Kalium in einer GDE (b)	86
6.18	ICP-MS Analyse des Elektrolyt bei Leerlaufpotential (OCP) und einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2} nach einer Versuchsdauer von 24 h bei <i>Langzeitbedingungen I</i>	86
6.19	Verlauf der FE von Formiat, CO und H_2 einer GDE mit Bismut-Katalysator bei <i>Langzeitbedingungen I</i> und 200 mA cm^{-2} bei einer Versuchsdauer von 9 h	88
6.20	Verlauf des Potentials gegen SHE einer GDE mit Bismut-Katalysator bei <i>Langzeitbedingungen I</i> und einer Stromdichte von 200 mA cm^{-2}	88
6.21	REM-Aufnahme einer GDE vor (a) und nach der Elektrolyse bei <i>Langzeitbedingungen I</i> (b), Links: Gasseite, Rechts: Elektrolytseite	89
6.22	REM-Aufnahme einer GDE mit Eisen-Katalysator nach der Elektrolyse Links: Gasseite, Rechts: Elektrolytseite	91
6.23	REM-Aufnahme von Salzkristallen im Querschnitt einer GDE nach der Elektrolyse bei <i>Langzeitbedingungen I</i>	91
6.24	Verlauf der Wasserstoff-Bildungsreaktion (HER) über der Versuchsdauer bei 200 mA cm^{-2} und Anpassungen am Elektrolyt und der GDE	93
6.25	REM-Aufnahme des Querschnitts einer GDE nach der Elektrolyse bei <i>Langzeitbedingungen II</i> Links: Gasseite, Rechts: Elektrolytseite	94
6.26	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)-Analyse des Bismut-Katalysators auf AB nach der Reduktion	96
6.27	Verlauf der FE von H_2 einer GDE reduzierten und unbehandelten Bismut-Katalysator bei <i>Langzeitbedingungen III</i> und 200 mA cm^{-2} bei einer Versuchsdauer von 24 h	96
6.28	Verlauf des Potentials gegen SHE einer GDE mit Bismutoxid- und Bismut-Katalysator bei <i>Langzeitbedingungen III</i> und einer Stromdichte von 200 mA cm^{-2}	98
6.29	Vergleich der Produktverteilung von GDEs mit Zinn- und Bismut-Katalysator für eine Versuchsdauer von einer Stunde und <i>Standardbedingungen I</i> (a) und bei einer Versuchsdauer von 24 h und <i>Langzeitbedingungen III</i> (b)	100
6.30	Vergleich des Potentials gegen SHE von GDEs mit Zinn- und Bismut-Katalysator bei <i>Langzeitbedingungen III</i>	102

6.31	Salzkristalle im Querschnitt einer GDE nach einer Versuchsdauer von 20 h und <i>Langzeitbedingungen II</i> Links: Gasseite, Rechts: Elektrolytseite	104
6.32	Anordnung der Salzkristalle im Querschnitt einer GDE nach einer Versuchsdauer von 16 h und <i>Langzeitbedingungen II</i> Links: Gasseite, Rechts: Elektrolytseite	106
6.33	Wiederholungseinheit des PPO-TMIm-Ionomers, synthetisiert vom ICVT	111
6.34	REM-Aufnahme der Risse in einer PPO-TMIm-Schicht auf einer GDE	112
6.35	REM Aufnahme einer gleichmäßigen und intakten PPO-TMIm-Schicht auf einer GDE bei geringer Auflösung zur Übersicht (a) und höherer Auflösung (b)	114
6.36	Produktverteilung (FE) von GDEs ohne und mit XA-9 und PPO-TMIm bei einer Versuchsdauer von 2 h	115
6.37	Produktverteilung (FE) von GDEs ohne und mit XA-9 und PPO-TMIm bei längerer Versuchsdauer	117
6.38	Verlauf der Doppelschichtkapazität C_{DL} bei Beladungen von 9 Gew.% und 34 Gew.% gemessen mit CV	119
6.39	Verlauf der Doppelschichtkapazität C_{DL} bei Beladungen von 9 Gew.% und 34 Gew.% gemessen mit EIS	120
6.40	Verlauf der Eindringtiefe des Elektrolyts bei Beladungen von 9 Gew.% und 34 Gew.%	122
6.41	Verlauf des Potentials gegen SHE von GDEs mit einer Beladung von 9 Gew.% und 34 Gew.% Bismut-Katalysator bei 50 mA cm^{-2}	125
6.42	Vergleich des Verlaufs von C_{DL} gemessen mit EIS und der Eindringtiefe bestimmt über REM und EDX bei einer Beladung von 9 Gew.%	125
6.43	Anpassung einer Quadratwurzelfunktion über dem Verlauf der Eindringtiefe des Elektrolyts bei Beladungen von 9 Gew.%	126
8.1	REM Aufnahme von AB mit Bismut-Katalysator über zurückgestreute Elektronen (BSE)-Detektor. Die Verteilung der Elemente Bismut und Kohlenstoff in den Bereichen (A) und (B) ist in Tabelle 8.2 aufgelistet.	154
8.2	Detektion von Elementen im Bereich eines Line-Scan im Querschnitt einer GDE	155
8.3	Detektion des Elements Kalium (Line-Scan) im Querschnitt einer GDE	155
8.4	CV-Kurven, Auftragung der Stromdichte über dem Potential vs. Ref.	156
8.5	Linearer Fit der Stromdichten bei einem Potential von $-0,3 \text{ V vs. Ref.}$	156
8.6	Ersatzschaubild (oben) und Nyquist-Diagramm (unten)	157

Tabellenverzeichnis

1	Abkürzungsverzeichnis	V
2	Abkürzungsverzeichnis	VI
3	Lateinische Buchstaben	VII
4	Griechische Buchstaben	VIII
5	Indizes - hochgestellt	VIII
6	Indizes - tiefgestellt	IX
7	Naturkonstanten	IX
5.1	Verwendete Geräte	47
5.2	Komponenten der Elektrolysezelle	48
5.3	<i>Standardbedingungen I</i> für Versuche in der Semi-Batch-Betriebsweise der Elektrolysezelle	54
5.4	<i>Langzeitbedingungen I</i> für Versuche in der kontinuierlichen Betriebsweise der Elektrolysezelle	55
5.5	<i>Langzeitbedingungen II</i> für Versuche in der kontinuierlichen Betriebsweise der Elektrolysezelle	55
5.6	<i>Langzeitbedingungen III</i> für Versuche in der kontinuierlichen Betriebsweise der Elektrolysezelle	55
5.7	Parameter des 7890 A Gaschromatographen	56
5.8	Parameter des 1260 Infinity Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)-Systems	57
6.1	Beladung des Trägers bzw. der Elektrode mit Zinn	64
6.2	Beladung des Trägers bzw. der Elektrode mit Bismut	65
6.3	Produktverteilung (FE) und Potential von Versuchen aus derselben Charge (Katalysatorcharge Nr. 6 (Bismut), vgl. Tabelle 6.4) bei <i>Standardbedingungen I</i>	65
6.4	Produktverteilung (FE) und Potential von verschiedenen Chargen an Bismut-Katalysator	66
6.5	Produktverteilung (FE) und Potential von verschiedenen Chargen mit Zinn-Katalysator .	66
6.6	Performance und Potential Elektroden mit Bi ₂ O ₃ und BiOCl als Katalysator	77
6.7	Produktverteilung (FE) und Potential von GDEs mit verschiedenen Beladungen des ABs	81

6.8	Optimierte Parameter zur Herstellung von GDEs mit Bismut-Katalysator	82
6.9	Produktverteilung (FE) und Potential von GDEs mit Zinn und Bismut-Katalysator einer Versuchsdauer von einer Stunde bei <i>Standardbedingungen I</i>	99
6.10	Verteilung der Elemente in den Bereichen (A) und (B) in Abbildung 6.31	105
6.11	Verteilung der Elemente im Querschnitt von Elektroden mit Eisen-Katalysator bei Argon und CO ₂ als Gas	107
6.12	Verhältnis von Kalium zu Chlor in Abhängigkeit von Ionomer, Zustand des Ionomers und Vorbehandlung bei einer Versuchsdauer von 2 h und <i>Standardbedingungen I</i>	113
6.13	Produktverteilung (FE) und Potential von GDEs ohne und mit XA-9 und PPO-TMI bei einer Versuchsdauer von 2 h	115
6.14	Verhältnis von Kalium zu Chlor in Abhängigkeit von Ionomeren nach einer Versuchs- dauer von 12 h und <i>Standardbedingungen I</i>	116
6.15	Vergleich der Methoden zur Bestimmung der Benetzung	124
6.16	Parameter und Werte für die Washburn-Gleichung	127
8.1	Hersteller und Reinheit der verwendeten Chemikalien	153
8.2	Verteilung der Elemente Bismut und Kohlenstoff in den Bereichen (A) und (B) in Abbil- dung 8.1	154

8 | Anhang

Tabelle 8.1: Hersteller und Reinheit der verwendeten Chemikalien

	Chemikalie	Reinheit [%]	Hersteller
Salze	Kaliumchlorid	≥ 99,5	Carl Roth GmbH & Co KG
	Kaliumhydrogencarbonat	≥ 99,9	Carl Roth GmbH & Co KG
	Kaliumhydroxid	≥ 85,0	Carl Roth GmbH & Co KG
	Natriumchlorid	≥ 99,5	Carl Roth GmbH & Co KG
	Natriumhydrogencarbonat	≥ 99,5	Carl Roth GmbH & Co KG
	Natriumhydroxid	≥ 98,0	Carl Roth GmbH & Co KG
	Natriumdodecylsulfat (SDS)	≥ 99,0	Carl Roth GmbH & Co KG
	Harnstoff	≥ 99,5	Carl Roth GmbH & Co KG
Katalysator-Präkursor	Zinn(II)-chlorid	98,0	Carl Roth GmbH & Co KG
	Bismut(III)-nitrat Pentahydrat	≥ 98,0	Carl Roth GmbH & Co KG
	Bismut(III)chlorid	≥ 97,0	Carl Roth GmbH & Co KG
	Eisen(III)-nitrat Nonahydrat	≥ 98,0	Alfa Aeser GmbH & Co KG
Trägermaterial	Acetylene Black (AB)	≥ 99,0	Alfa Aeser GmbH & Co KG
Binder	PTFE 450 µm	n.A.	Dyneon GmbH
Gase	Kohlenstoffdioxid	99,995	Westfalen AG
	Argon	99,999	Westfalen AG
Ionomere	Sustainion [®] XA-9	n.A.	Dioxide Materials
	(PPO-TMIm)	n.A.	ICVT (Uni Stuttgart)
Lösemittel	Wasser	Bidest.	ITC (Uni Stuttgart)
		HPLC Gradient Grade	Carl Roth GmbH & Co KG
	Ethanol	≥ 99,8	Carl Roth GmbH & Co KG
	Dimethylsulfoxid	≥ 99,8	Carl Roth GmbH & Co KG
Säuren	Salzsäure 32 %	≥ 99,0	Carl Roth GmbH & Co KG
	Essigsäure 100 %	≥ 99,0	Carl Roth GmbH & Co KG
	Salpetersäure 65 %	≥ 99,0	Carl Roth GmbH & Co KG

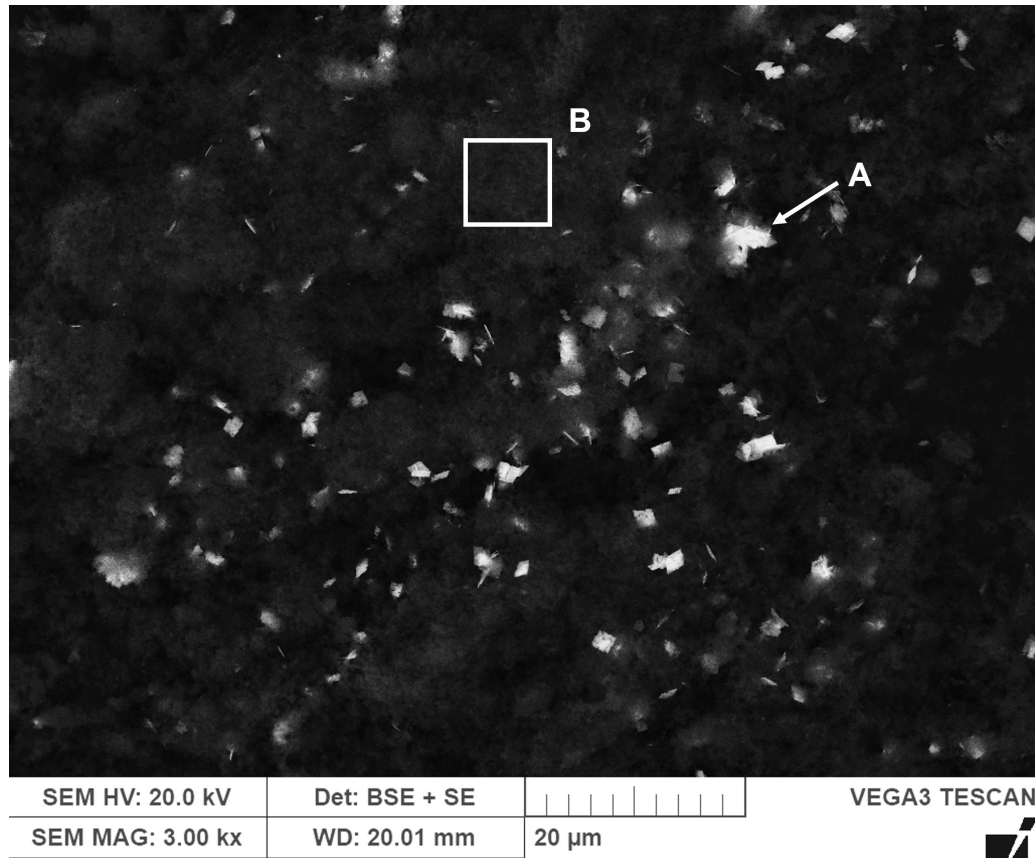


Abbildung 8.1: REM Aufnahme von AB mit Bismut-Katalysator über BSE-Detektor. Die Verteilung der Elemente Bismut und Kohlenstoff in den Bereichen (A) und (B) ist in Tabelle 8.2 aufgelistet.

Tabelle 8.2: Verteilung der Elemente Bismut und Kohlenstoff in den Bereichen (A) und (B) in Abbildung 8.1

Element	Quantität Atom%	
	Bereich (A)	Bereich (B)
Bi	85,37 ± 4,76	0.1 ± 0,006
C	-	99,73 ± 8,88

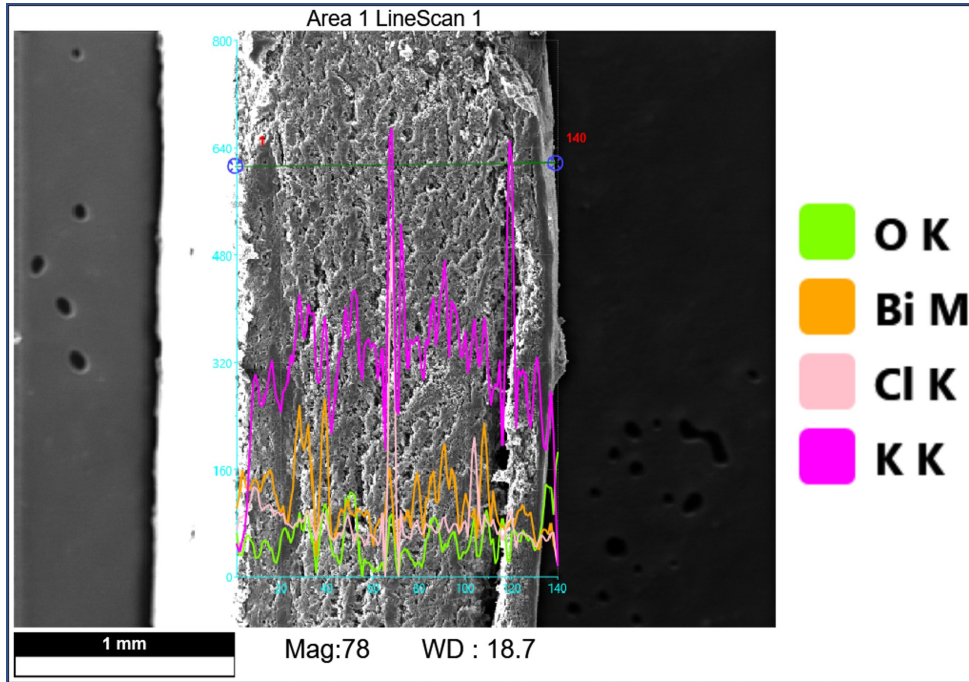


Abbildung 8.2: Detektion von Elementen im Bereich eines Line-Scan im Querschnitt einer GDE

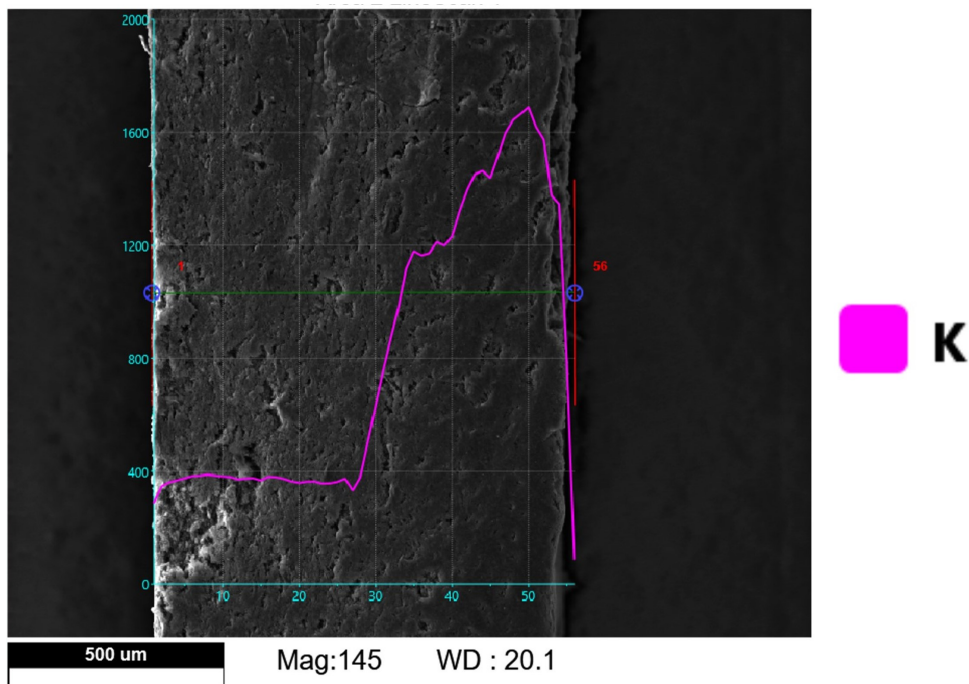


Abbildung 8.3: Detektion des Elements Kalium (Line-Scan) im Querschnitt einer GDE

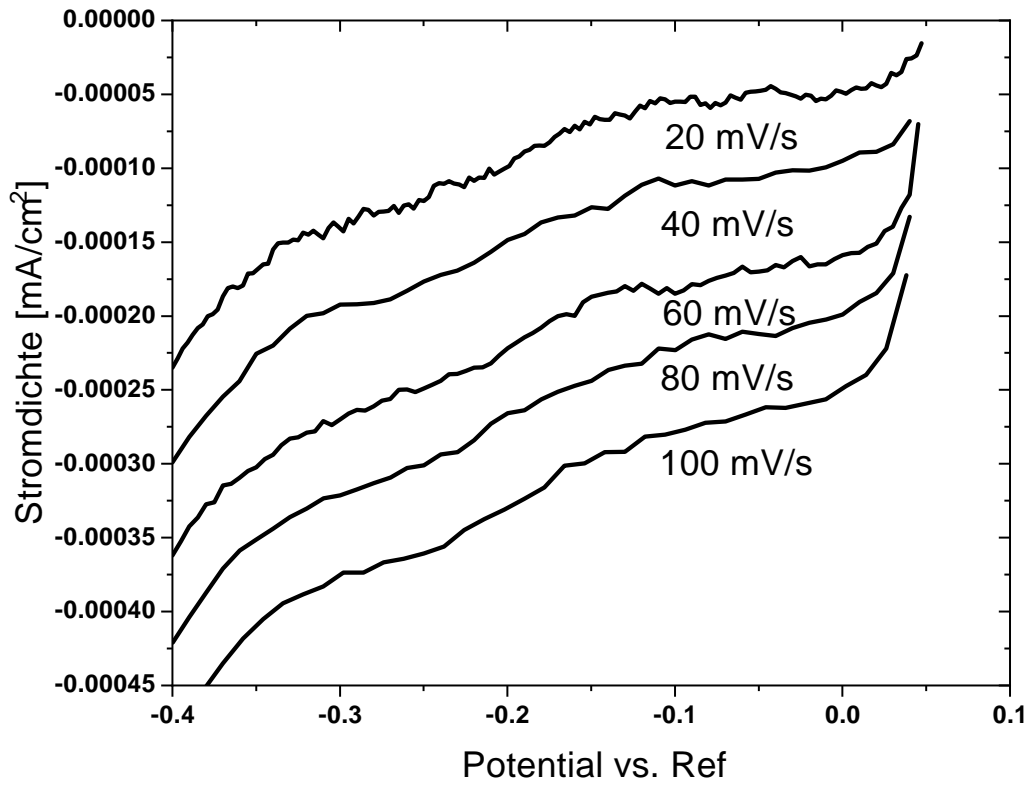


Abbildung 8.4: CV-Kurven, Auftragung der Stromdichte über dem Potential vs. Ref.

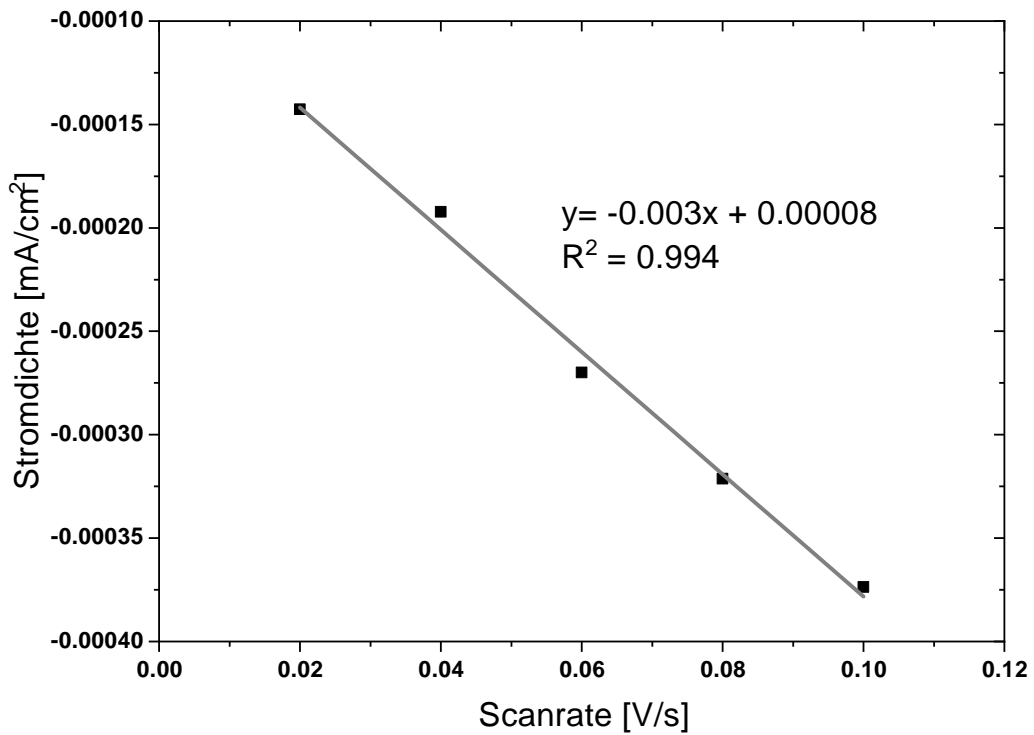


Abbildung 8.5: Linearer Fit der Stromdichten bei einem Potential von -0,3 V vs. Ref.

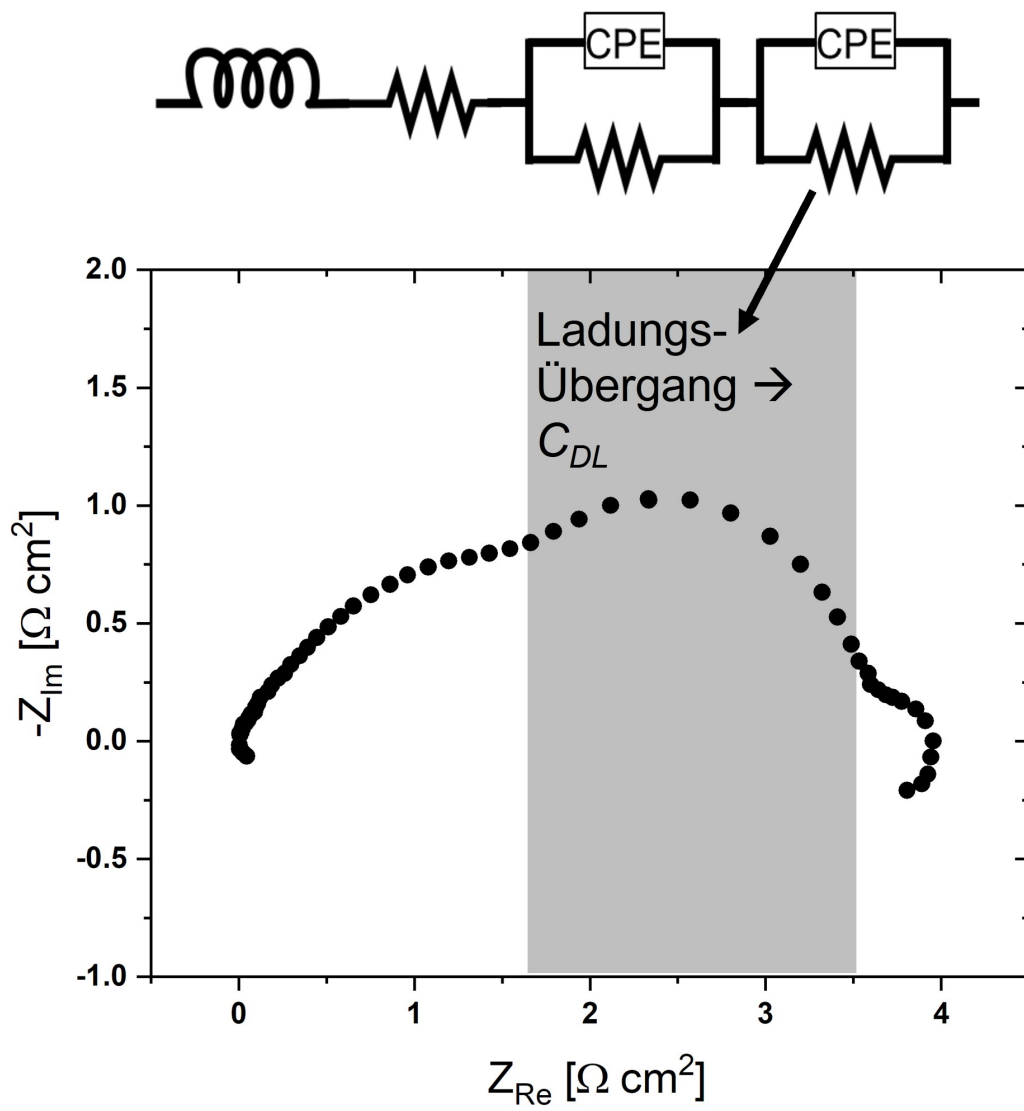


Abbildung 8.6: Ersatzschaubild (oben) und Nyquist-Diagramm (unten)

