
3 PLANUNG DER ARBEIT

3.1 Auswahl der Metalle

Die Wechselwirkung zwischen Adsorbaten und Metallen läßt sich grob in Physisorption und Chemisorption einteilen. Während bei der Physisorption lediglich physikalische Kräfte, namentlich Van-der-Waals-Kräfte und Coulomb-Kräfte, auftreten, liegen bei der Chemisorption bereits kovalente Bindungsanteile vor.

Im MO-Modell läßt sich das Adsorbat-Molekül als Komplex-Ligand auffassen, der eine koordinative Bindung zu einem Metallatom der Elektrode eingeht. Sind adsorbiertes Molekül und Metall in der Lage, sowohl eine σ -Bindung als auch eine π -Bindung einzugehen, spricht man von einer σ -Donor- π -Akzeptor-Bindung. Die Voraussetzungen an die Symmetrie erfüllen metallseitig die Atom-Orbitale der d-Reihe (Übergangsmetalle), ligandenseitig vor allem mehratomige Liganden, die unbesetzte, antibindende π^* -Bindungen aufweisen, z.B. CN^- , CO , oder auch CO_2 (siehe Abbildung 3).

Daher sind bei der elektrochemischen Reduktion von Kohlendioxid die Metalle der Nebengruppen aufgrund ihrer bindungsfähigen d-Orbitale interessanter als die der Hauptgruppe.

Platin ist ein weithin verwendetes Elektrodenmetall und ist aufgrund seines edlen Charakters und der kaum zu überbietenden katalytischen Eigenschaften bezüglich der Wasserspaltung eines der besterforschten elektrochemischen Elektrodenmaterialien. Auch in der CO_2 -Reduktion wurden zahlreiche Arbeiten über dieses Metall veröffentlicht [22, 23] u.v.m. Platin reduziert bekannterweise CO_2 zu CO , welches jedoch nur schlecht desorbiert und mit der Zeit die Elektrodenoberfläche vergiftet [24, 25, 14]. Kohlenmonoxid läßt sich durch anodische Oxidation wieder von der Elektrode entfernen. Die vorzüglichen Eigenschaften der Protonenreduktion sind jedoch bei der CO_2 -Reduktion von Nachteil, da die Wasserstoffbildung unter Standardbedingungen bereits bei 0 V SHE (Standardisierte Wasserstoffelektrode) einsetzt, was sich negativ auf die Stromausbeute einer eventuellen CO_2 -Reduktion auswirken würde. In dieser Arbeit soll Platin auch als Vergleichsmaterial dienen, um Meßmethoden und die Ergebnisse der anderen verwendeten Metalle vergleichen und beurteilen zu können.

Seit den richtungsweisenden Arbeiten von Hori et al. [7] [26] ist großes Interesse an **Kupfer** bezüglich der CO_2 -Reduktion entstanden [27]. Die Reaktion von CO_2 an diesem

Metall verläuft über mehrere Schritte zu Methan und Ethen. Unter normalen Bedingungen läßt sich eine signifikante Methan- und Ethenproduktion erst mehrere hundert Millivolt nach dem Einsetzen der Wasserstoff-Entwicklung detektieren. Obendrein passiviert auch dieses Elektrodenmaterial [28] [15]. Immerhin gingen die Arbeiten soweit, daß bereits technische Anwendungen vorgeschlagen wurden [8].

In eigenen früheren Arbeiten wurde ebenfalls an der Elektroreduktion von CO₂ an Kupfer gearbeitet [29]. Diese Arbeiten sollen, auch im Hinblick auf einen Vergleich mit anderen Materialien, hier fortgesetzt werden.

Als weiteres Elektrodenmaterial wurde **Rhenium** gewählt. Die elektrochemischen Anwendungen dieses Metalls [30] sind noch sehr wenig erforscht, vermutlich, weil es einerseits eine recht komplexe Redox-Chemie birgt (Oxidationstufen -1, +3, +4, +5, +6, +7) und andererseits auf Grund seiner Härte sehr schlecht zu Elektroden verarbeitbar ist. In der Thermokatalyse hingegen ist Rhenium als Hydrierungskatalysator für ungesättigte C-C- und C-O-Bindungen bekannt [31] [32]. In der Petrochemie beispielsweise wird Rhenium zusammen mit Platin zur Reformierung von Destillatbenzin verwendet [33]. Es existieren jedoch nur wenige Hinweise auf eine signifikante katalytische Aktivität von Rhenium bezüglich der elektrochemischen CO₂-Reduktion.

In ersten Orientierungsversuchen erwies sich jedoch Rhenium-Pulver als geeignet, um elektrochemisch Kohlendioxid reversibel und potentialkontrolliert zu adsorbieren .

3.2 Auswahl der Techniken

Die Kriterien der ausgewählten Techniken teilen sich in verschiedene Bereiche der Informationsgewinnung:

- Es sollte **spezifisch** der Verbrauch des Reaktanden bzw. das Entstehen von Produkten untersucht werden. Dabei waren nach Möglichkeit Artefakte und Überlagerungen verschiedener Signale auszuschließen. Aus vorangegangenen Arbeiten war DEMS (Differenzielle Elektrochemische Massenspektroskopie) als hochspezifische Meßmethode bekannt. Diese Technik kam, auf die Aufgabenstellung zugeschnitten, auch hier zum Einsatz.
- Eine **Quantifizierung** der Meßsignale war, was die adsorbierte Menge Kohlendioxids betraf, ein erklärtes Ziel der Arbeit. Aufgabe der Elektrochemischen Quarz-Mikrowaage (EQMB) war, gravimetrisch hochempfindlich Information über die Massenänderung der Elektrode bei der CO₂-Adsorption zu geben. Diese an der Bundesanstalt für Materialforschung (AG Dr. Kautek) und am Fritz-Haber-Institut (AG Dr. Doblhofer) durchgeführten Untersuchungen sollten einer weiteren quantitativen Methode gegenübergestellt werden. Hierzu wurde eine neue Technik entwickelt, die Elektrochemische Druckmeßzelle (EDMZ), auf die später noch genauer eingegangen wird.

Darüber hinaus wurde die bei der Adsorption übergegangene Ladungsmenge festgestellt, wofür sich cyclovoltammetrische Messungen anbieten.

- Um den Reaktionsweg der CO₂-Adsorption und -Reduktion zu verfolgen, sollte eine Technik eingesetzt werden, die eine **Strukturinformation** des Adsorbats liefert. In Zusammenarbeit mit dem Institut für Elektrochemie (AG Holze) der TU Chemnitz wurden entsprechende Messungen an einem FTIR-Spektrometer durchgeführt, das für elektrochemische Adsorptionsmessungen an Metallen ausgerüstet war.

Wo immer es möglich war, begleitete die Cyclovoltammetrie als Standardmeßmethode die oben erwähnten Techniken. Eine genauere Beschreibung der Methoden findet sich in den Kapiteln 4.3 und 5.1)