
7 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden Sorptionsvorgänge von Kohlendioxid an Platin, Kupfer und Rhenium eingehend untersucht.

Im Hinblick auf einen geschlossenen Kohlenstoff-Energiekreislauf Abbildung 1 wurden den Fragen der Reduktionskatalyse und der Reversibilität der Adsorption besondere Beachtung geschenkt.

Die eingesetzten Techniken DEMS, EQMB, FTIR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie zeigten im wesentlichen übereinstimmend eine potentialabhängige Unterteilung der CO₂-Metall-Wechselwirkung in Physisorption und Chemisorption. Die Einsatzpotentiale der Physisorption waren weitgehend unabhängig vom untersuchten Metall und lagen um 0 V NHE. Bei der Chemisorption hingegen unterschieden sich die Einsatzpotentiale stark. Platin (-0,25 V NHE) zeigte eine geringe Potentialdifferenz zur Physisorption, gefolgt von Rhenium (-0,45 V NHE). An Kupfer liegt die Chemisorption von CO₂ am weitesten im kathodischen Potentialbereich (-0,6 V NHE).

Durch die Anwendung pulverförmiger Metall-Elektroden konnten an DEMS potentialkontrolliert Sorptionsvorgänge untersucht werden.

Mit Doppelpotentialsprüngen an DEMS wurde ein Reversibilitätskoeffizient κ der CO₂-Adsorption eingeführt. An Rhenium wurde eine sehr hohe Reversibilität ($\kappa = 97,4 \%$) festgestellt. Platin ($\kappa = 25,5 \%$) zeigte einen geringeren Wert. Die CO₂-Adsorption an Kupfer war kaum reversibel ($\kappa = 5,2 \%$). Ähnliches Verhalten zeigte sich in den Stabilitätsuntersuchungen an cyclovoltammetrischen DEMS-Messungen: während die Adsorptivität an Rhenium über mehrere Zyklen annähernd konstant beim Ausgangswert blieb, sank sie an Platin etwas ab, um sich bei etwa 60 % der Ausgangsaktivität einzupendeln. An Kupfer verringerte sich die Adsorptivität innerhalb weniger Zyklen auf unter 10 % des Ausgangswertes.

DEMS-Untersuchungen an Aktivkohle verdeutlichten, daß auch an diesem Material eine sehr reversible CO₂-Adsorption vorliegt. Allerdings konnte hier kein definiertes Einsatzpotential der Adsorption festgestellt werden.

Somit wiesen Rhenium und Aktivkohle unter den untersuchten Materialien die beste Adsorptions-Reversibilität auf. Ein Einsatz dieser Substanzen als Substrat für eine "CO₂-Pumpe" ist denkbar.

Die Quantifizierung der Adsorption mit der Quarz-Mikrowaage (EQMB) war wegen parallel ablaufender Elektrodenprozesse nur eingeschränkt möglich. Qualitativ zeigten die Untersuchungen an allen drei Metallen eine CO₂-bedingte Massenzunahme. Jedoch konnten nur an Kupfer mit Hilfe dieser Technik die geflossenen Ladungen mit der Adsorbatmenge

verglichen werden. Es wurde am kathodischen Umkehrpunkt ($U = -0,9 \text{ V NHE}$) ein Anhaltswert von 1 übergegangenem Elektron pro adsorbiertem Molekül CO_2 beobachtet. Leider war der Vergleich mit Platin und Rhenium nicht möglich.

Die FTIR-Spektroskopie zeigte bei kathodischer Polarisierung an allen untersuchten Metallen eine Absorptionsbande um $1350 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ (Pt: 1358 , Re: $1358 - 1400$, Cu: $1355 - 1396 \text{ cm}^{-1}$). Diese wurde adsorbiertem Kohlendioxid zugeordnet, das unter Verlust der linearen Konfiguration an die Elektrode anlagert.

Die schlechte Spektrenqualität der Kupfermessungen läßt den Schluß zu, daß sich hier ein Adsorbat bildet, das breitbandig IR-Licht absorbiert und die Reflektivität der Elektrodenoberfläche verändert. Ein weiteres Zwischenprodukt der an Kupfer bekannten CO_2 -Reduktion zu Methan und Ethen konnte über IR-Absorption nicht festgestellt werden.

Zur besseren Quantifizierung der CO_2 -Adsorption wurde eine neue Technik, die Elektrochemische Druckmeßzelle (EDMZ) entwickelt, konstruiert und eingeführt. Mit ihr gelang es, über die Änderung des CO_2 -Druckes in der Gasphase über dem Elektrolyten auf die Änderung der CO_2 -Bedeckung auf der Elektrode zu schließen. So konnte die Änderungen der Oberflächenkonzentration $\Delta\Gamma(\text{CO}_2)$ für Platin, Rhenium und Kupfer in Abhängigkeit des Potentials aufgenommen und untereinander verglichen werden. Unter Berücksichtigung des Platzbedarfs von CO_2 ergaben sich multimolekulare Bedeckungen von $8,0$ (Platin), $8,8$ (Rhenium) und 11 Monolagen (Kupfer).

Die mit EDMZ ebenfalls beobachtbare hohe Reversibilität der CO_2 -Adsorption an Rhenium und Aktivkohle lieferte den wichtigen Beweis, daß sich über die Adsorption auch Druckunterschiede aufbauen lassen können. Diese Erkenntnis ist richtungsweisend für eventuelle technische Anwendungen.

Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse der CO_2 -Adsorption konnten dazu genutzt werden, die Elektrokatalyse der CO_2 -Reduktion an Kupfer entscheidend zu verbessern. Eine gleichzeitige elektrochemische Deposition von Kupfer und Kohlendioxid führt zu einer Elektrodenoberfläche mit drastisch verbesserten elektrochemischen Eigenschaften. Derartig präparierte Elektroden zeigen ein Onsetpotential für Ethen, das gegenüber normal abgeschiedenen Kupferelektroden um 500 mV in positive Richtung verschoben ist. Dieser selektive anodische Shift des Einsatzpotentials von $-1,6 \text{ V NHE}$ auf etwa $-1,1 \text{ V NHE}$ ist mit einer sehr geringen Verminderung der Aktivität der Methan- und Wasserstoffproduktion verbunden und entspricht einer Verbesserung um fast 40% bezogen auf das thermodynamische Redoxpotential.

EDX-Untersuchungen ergaben, daß das an Kupfer adsorbierte CO_2 teilreduziert als Kohlenstoff in der Probe vorliegt. Der eingebaute Kohlenstoff ist inhomogen in der Kupfermatrix verteilt und bildete so möglicherweise elektrochemisch hochaktive Zentren.