

**Mechanistische Untersuchungen an bordotierten
Diamantelektroden mittels differentieller
elektrochemischer Massenspektrometrie**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr.rer.nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Ana Vladimirova Stefanova

geboren in Plovdiv, Bulgarien

Bonn, 2015

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Promotionskommission:

Erstgutachter (Betreuer): Prof. Dr. Helmut Baltruschat

Zweitgutachter: Prof. Dr. Thomas Bredow

Fachnahes Mitglied: Prof. Dr. Werner Mader

Fachangrenzendes Mitglied: Prof. Dr. Karl Maier

Tag der mündlichen Prüfung: 16.17.2015

Erscheinungsjahr: 2015

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Literaturübersicht	3
2.1	Bordotierte Diamantelektrode - Geschichtliches	3
2.2	Eigenschaften und Anwendung der bordotierten Diamantelektrode	3
2.3	Elektrochemie	4
3	Theoretische Grundlagen	9
3.1	Zyklische Voltammetrie.....	9
3.2	Rotierende Ring-Scheiben-Elektrode (RRDE – Rotating Ring-Disc-Elektrode).....	9
3.3	Differentielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS)	11
3.4	Chemische Erzeugung von OH - Radikalen	11
4	Experimentelle Anordnung	13
4.1	Rotierende Ring-Scheiben Elektrode (RRDE)	13
4.2	Experimentelle Anordnung für die Experimente in wässrigem Medium	14
4.3	Experimentelle Anordnung für die chemische Oxidation von Molekülen	17
4.4	Experimentelle Durchführung	19
4.5	Kalibrierung	21
4.6	Quantifizierung der Daten.....	26
4.7	Chemikalien, Elektroden und Sauberkeit	27
5	Ergebnisse zu der alternativen Kalibrierung für Flüssigkeiten	31
5.1	Einleitung.....	31
5.2	Vergleich der Kalibrierungskonstanten für Sauerstoff	31
5.3	Kalibrierung für Isopropanol und Aceton.....	32
5.4	Diskussion.....	34
6	Experimente an der RRDE in nicht wässrigem Medium	36
6.1	Einleitung.....	36
6.2	Ergebnisse und Diskussion	37
6.3	Zusammenfassung.....	46
7	Oxidation von fluorierten Alkoholen an BDD in wässrigem Elektrolyten	47
7.1	Einleitung.....	47
7.2	Experimentelles.....	47
7.3	Ergebnisse und Diskussion	48
8	Oxidation von kleinen organischen Molekülen in wässrigem Elektrolyten	56
8.1	Isopropanol	56
8.2	Aceton.....	67
8.3	Cyclohexan	69
8.4	Benzol	71

8.5	Hydrochinon	73
8.6	Propylencarbonat	75
8.7	Zusammenfassung für die Oxidation von organischen Molekülen im wässrigen Medium	76
9	Oxidation von CO an BDD in wässrigem Elektrolyten.....	79
9.1	Einleitung.....	79
9.2	Ergebnisse.....	79
9.3	Diskussion.....	81
10	Oxidation von H₂O₂ an BDD in wässrigem Medium.....	83
10.1	Einleitung.....	83
10.2	Ergebnisse und Diskussion	84
11	Oxidation durch über Fenton-Reaktion erzeugte OH-Radikale.....	95
11.1	Einleitung.....	95
11.2	Sauerstoffentwicklung aus dem Elektrolyten	96
11.3	Oxidation von 1 mM i-PrOH via chemisch erzeugten OH-Radikale	97
11.4	Oxidation von CO via chemisch erzeugten OH-Radikale	100
11.5	Zusammenfassung für die Oxidation über chemisch erzeugten OH-Radikale.....	102
12	Zusammenfassung.....	106
13	Literaturverzeichnis	110
14	Abbildungsverzeichnis.....	118
15	Tabellenverzeichnis.....	124
16	Anhang.....	127
16.1	Fehlerdiskussion	127
16.2	Zusätzliche Messdaten und Ergebnisse	127
16.3	Experimente in wässrigem Elektrolyten	131
	Abkürzungsverzeichnis.....	140
	Danksagung	141

1 Einleitung

Diese Arbeit entstand im Sonderforschungsbereich 813 der DFG, *Chemie an Spinzentren: Konzepte, Mechanismen, Funktionen*¹, ein Kooperationsprojekt der Universität Bonn. Der Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Baltruschat beschäftigte sich hierbei mit dem Teilprojekt C2, das die Anwendung, die Prozesse und die Grundlagenforschungen an der bordotierten Diamantelektrode (BDD) umfasst.

An der BDD-Elektrode entstehen radikalische Spezies, wie z.B. die aus dem Wasser gebildeten Hydroxyl-Radikale, die eine wichtige Rolle bei Reaktionen an BDD spielen. Die BDD-Elektrode zeichnet sich durch ein breites Potentialfenster verglichen zu den anderen Elektroden aus und findet eine breite Anwendung in der Abwasservorbehandlung, in der elektrochemischen Analytik sowie in der elektrochemischen Synthese.

Allerdings sind die an der BDD-Elektrode ablaufenden Prozesse bisher noch nicht vollständig verstanden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente durchgeführt, die dazu dienen, den Wissensstand über die BDD-Elektrode zu ergänzen. Die Zyklische Voltammetrie wurde hier herangezogen, um die Reaktionen systematisch zu untersuchen, wobei die flüchtigen Produkte im Verlauf der elektrochemischen Prozesse durch Differentielle Elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS) charakterisiert wurden.

Experimente im nicht-wässrigen Medium wurden an der Rotierenden-Ring-Scheibe-Elektrode durchgeführt. In diesen Versuchen diente Hexafluoroisopropanol als Lösungsmittel, das nicht nur wegen seiner hohen Stabilität von besonderem Interesse ist, sondern auch aus dem Grund, dass es als Lösungsmittel für die elektrochemische Synthese im Rahmen des Teilprojektes C2 von der Gruppe Waldvogel verwendet wurde. Die Ring-Scheiben-Elektrode hat den Vorteil, dass sie die Detektion der Reaktionsprodukte über eine elektrochemische Weiterreaktion ermöglicht.

Ein weiterer Ansatz, die Rolle der Hydroxyl-Radikale bei den elektrochemischen Prozessen an der BDD zu klären, ist der Vergleich zwischen der rein chemischen Oxidation über Hydroxyl-Radikale und der anodischen Oxidation der entsprechenden Verbindungen an der BDD. Die Erzeugung der Hydroxyl-Radikale erfolgte hier über die Fenton-Reaktion.

Als letztes wurde einen Ansatz für die Kalibrierung des DEMS-Systems für flüchtige Substanzen vorgeschlagen.

Die meisten der Ergebnisse dieser Arbeit wurden veröffentlicht.

¹ www.thch.uni-bonn.de/sfb813

2 Literaturübersicht

2.1 Bordotierte Diamantelektrode - Geschichtliches

Die Elektrochemie an Diamant ist ein relativ neues Gebiet. Die Synthese von Diamant mittels Gasphasenabscheidung wurde bereits 1962 von Everzole und Kennmore patentiert^[1]. Andere Gruppen haben diese Arbeit fortgesetzt und erweitert, wie Deryagin et. al. in Moskau^[2], und Angus et. al. in Ohio, USA, die eine leitende bordotierte Diamantelektrode auf Diamantensubstrat synthetisierten^[3]. Aufgrund des sehr langsamen Wachstums der Diamantenschicht und Bildung von Graphit und anderen unerwünschten Kohlenstoffverbindungen fand die Methode keine breite Anwendung. Das Interesse an Diamanten und deren Anwendung ist erst in den 80-er Jahren gewachsen, nachdem Setaka und Mitarbeiter die Synthesemethode auf einen guten Stand gebracht haben. Sie verwendeten Hot-Filament Gasphasenabscheidung^[4] und charakterisierten ihre Diamanten mittels Ramanspektroskopie, Raster- und Transmissionselektronenmikroskop^[5].

Diamant ist an sich ein guter Isolator (Bandlücke von 5.4 eV), aber die Gasphasenabscheidung ermöglicht die Herstellung von Bordotiertem Diamanten, der je nach Dotierungsgrad ein Halbleiter oder ein Halbmetall ist. Diamant lässt sich auch mit anderen Elementen dotieren, wie z.B. Stickstoff und Phosphor^[6-10]. Als Substrate sind Si, Ti, Nb, Ta und W geeignet. Übliche Synthesemethoden sind die Heißdraht - Aktivierte Gasphasenabscheidung (Hot Filament Chemical Vapor Deposition, HF-CVD) und die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (engl.: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PE-CVD)^[11-13] auf die hier nicht näher eingegangen wird. Die breiteste Anwendung findet die bordotiertere Diamantelektrode (BDD), die auch im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde.

2.2 Eigenschaften und Anwendung der bordotierten Diamantelektrode

Die BDD-Elektroden haben einen geringen Grundstrom, sind chemisch inert, katalytisch inaktiv, und weisen ein breites Potentialfenster in wässrigem Medium auf, das wesentlich größer ist als das von Platin und Glaskohlenstoff (Abb.1). Das Potentialfenster in nicht-wässrigem Elektrolyten ist dabei noch breiter, aber vergleichbar mit dem Potentialfenster von anderen Kohlenstoffelektroden^[11, 12, 14]. Sie zeichnen sich durch eine große chemische Stabilität auch bei hohen Überspannungen (-1.5 V, 3 V vs. RHE) in saurem Medium aus.

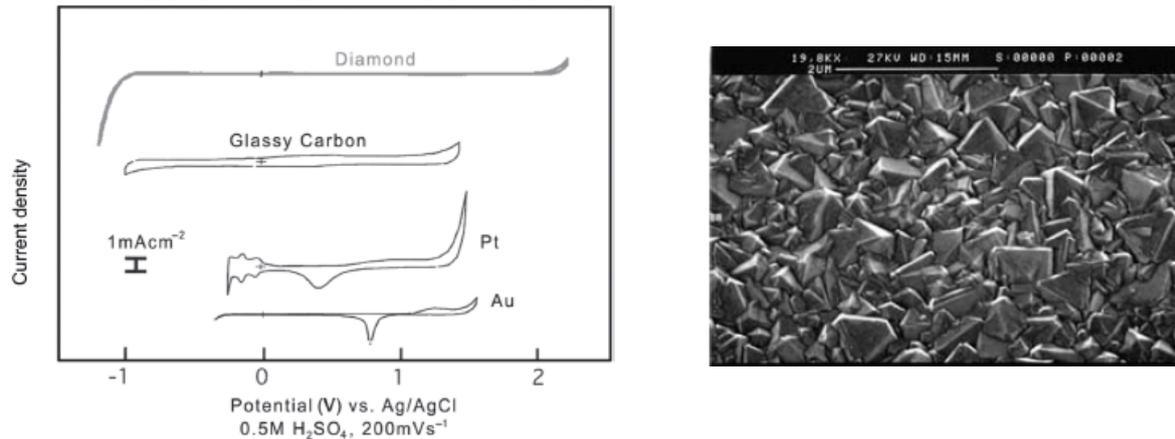


Abb. 1. Links: Potentialfenster von BDD Elektrode im Vergleich zu Platin, Glaskohlenstoff und Gold-Elektrode^[11]. Rechts: SEM-Bild von polykristallinem BDD, synthetisiert über HF-CVD^[15].

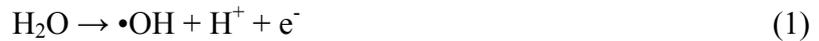
An der BDD entstehen schwach gebundene OH-Radikale, häufig als BDD(\bullet OH) bezeichnet, sowie andere starke Oxidationsmittel (z.B. Aminoradikale, Methoxyradikale, Persulfationen, Chlorate)^[16-20]. Diese Eigenschaften machen die BDD gut geeignet für die Abwasserbehandlung^[19, 21-29] auch in der Kombination mit Erweiterten Oxidation (Advanced Oxidation Processes, AOP)^[30-33]. Dabei kommt insbesondere die Behandlung von Abfallverbindungen wie Pestiziden, Farbstoffen, Kosmetika, Pharmaka und industriellen Stoffen in Frage, die stabil gegen hohe Temperaturen, Sonnenlicht und bakterielle Behandlung sind, und mittels den konventionellen Verfahren nicht vollständig beseitigt werden können^[33]. Weiter finden BDD-Elektroden eine breite Anwendung in der Analytik^[13, 34-40], und in der elektrochemischen Synthese^[26, 28, 41, 42].

2.3 Elektrochemie

Wie oben bereits erwähnt, zeichnet sich die BDD-Elektrode durch ein breites Potentialfenster aus (Abb. 1). Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung (Oxygen Evolution Reaktion, OER bzw. Hydrogen Evolution Reaktion, HER) finden im wässrigen Medium bei relativ hohen Überspannungen statt (3 V, -1,5 V vs. RHE). Das ist darauf zurückzuführen, dass keine starke Adsorption an die BDD stattfindet („nicht-aktive“ Elektrode), und somit die BDD kein guter Katalysator für die OER und HER darstellt.

Das elektrochemische Verhalten der BDD-Elektrode kann durch ihre Oberflächeneigenschaften (H-, O-Terminierung) beeinflusst werden^[43-51]. Die über CVD hergestellte Elektroden sind H-Terminiert^[52, 53]. Eine elektrochemische Methode, die Terminierung der Elektrode zu verändern, ist das Potential bei der HER oder OER zu halten^[47, 48, 54, 55]. Auf die chemischen Modifikationen der Oberfläche wird hier nicht näher eingegangen, sie sind in der aufgelisteten Literaturverweise beschrieben^[52, 56, 57]. Des Weiteren kann die Oberfläche der Elektrode durch Adsorption von organischen Polymeren passiviert werden^[28, 58-60]. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten resultiert die O-Terminierung wegen der hohen Oxidationspotentialen.

Die Elektrolyse von Wasser verläuft an der BDD Elektrode wie folgt:



Bruttoreaktion:

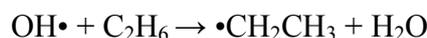


Das Standardpotential für die Bildung von $\bullet\text{OH}$ liegt bei 2.73 V vs. RHE^[61].

Für die Oxidationsreaktionen organischer Verbindungen auf der BDD unterscheidet man zwei Mechanismen: direkter Elektronentransfer an der Elektrode, oder „indirekt“ über die reaktive OH-Radikale, welche bei der Wasserelektrolyse an der BDD Elektrode entstehen. Die direkte Oxidation von Disulfiden^[62], sowie Phenol^[28] und anderen aromatischen Verbindungen an der BDD ist bekannt^[23, 24, 59].

Bei höheren Potentialen entstehen im wässrigen Medium OH-Radikale, die weiter zu O_2 wie in Reaktionsgleichungen (1) - (3) reagieren oder an der Oxidation von vorhandenen Verbindungen beteiligt sind. Die Oxidation über an der BDD gebildete OH-Radikale ist ein schneller Prozess, abhängig von dem Massentransport der organischen Verbindungen zu der Elektrode, und von der Bildungsrate der OH-Radikalen^[63].

Die OH-Radikale sind ein sehr starkes Oxidationsmittel und reagieren mit fast allen organischen Verbindungen. Sie reagieren unter die Abspaltung von ein H-Atom von einer C-H-Bindung, sowie unter elektrophiler Addition an ungesättigten Bindungen^[64]. Alkane sind nicht gut löslich in Wasser, deshalb sind nicht viele Studien vorhanden. Ethan reagiert mit OH-Radikalen im wässrigen Medium wie folgt:



Methan und Ethan reagieren unter die Abspaltung von einem H-Atom, wobei die Reaktion von Methan wesentlich langsamer ist^[65]. Die Addition am aromatischen Ring erfolgt im Vergleich dazu schneller. In Tabelle 1 unten sind zum Vergleich einige Ratenkonstanten aus der Literatur angegeben^[64].

Tabelle 1. Ausgewählte Ratenkonstanten für die Reaktionen von OH-Radikalen im wässrigen Medium^[64].

Verbindung	$k / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
Methan	$1.1 \cdot 10^8$
Methanol	$9.7 \cdot 10^8$
Ethan	$1.8 \cdot 10^9$
Ethanol	$1.9 \cdot 10^9$
Benzol	$7.8 \cdot 10^9$
Phenol	$6.6 \cdot 10^9$

Eine Übersicht der Ratenkonstanten von OH-Radikalen in wässrigem Medium befindet sich in der Literatur^[64].

Das Entstehen der OH-Radikale an der BDD wurde durch Spin-Trapping-Experimente bestätigt^[16], Coumarin Oxidation^[66] sowie eine Tafel-Steigung von 120 mV/dec in dem Potentialbereich ab 2.4 V für die OER^[67], MeOH und HCOOH^[68] in HClO₄. Allerdings werden die Spin-Trapping Experimente in der Literatur von manchen Autoren als nicht eindeutig betrachtet^[66]. Es wird angenommen, dass der Spin-Trap auch ohne die Rolle von OH• oxidiert werden kann und anschließend mit Wasser reagiert, das dann zu einer Radikalspezies führt, welches mit ESR detektiert wird. Die während der Elektrolyse von Wasser gebildeten OH-Radikale können schnell zu H₂O₂ rekombinieren, und vorausgesetzt, dass H₂O₂ nicht zu schnell weiter reagiert, kann dieses nachgewiesen werden. Dieser Nachweis gilt als indirekter Beweis für die intermediäre Bildung der OH-Radikale. Marselli et. al. haben es mittels Titration mit KMnO₄ bestimmt^[16], und in unserer Gruppe konnte das gebildete H₂O₂ an der Rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode nachgewiesen werden^[69].

Die Unterdrückung der OER in Anwesenheit von z.B. organischen Verbindungen deutet auf eine Konkurrenz für die OH-Radikale hin. Das wurde bereits in einer Zusammenarbeit mit der Cominellis Gruppe festgestellt^[18, 70], sowie in unserem Arbeitskreis^[69] und zum Teil auch im

Rahmen dieser Arbeit. Dieses ist ein weiterer Beweis für die Rolle der OH-Radikale bei den Oxidationsreaktionen auf der BDD.

Bei höheren Potentialen findet vollständige Oxidation zu CO_2 statt, während bei tieferen Potentialen Zwischenprodukte gebildet werden, wie in der Literatur für Methoxyphenol berichtet^[71]. In Zusammenarbeit mit der Comninellis Gruppe wurde für Methanol ähnliches Verhalten beobachtet, aber nicht für Ameisensäure^[70]. Comninellis et al. haben ein Modell entwickelt und für Batch-Reaktoren getestet, nach dem die vollständige Oxidation zu CO_2 vom Verhältnis von dem Massentransport zu dem angelegten Potential abhängig ist^[23, 24].

Des Weiteren wurde gezeigt, dass nicht nur OH-Radikale, sondern auch molekularer Sauerstoff, falls in der Lösung vorhanden, bei der Oxidation des Analyten eine Rolle spielt^[72].

2.3.1 Zielsetzung

Im Allgemeinen sind die an der BDD ablaufenden Reaktionen bisher nicht ganz geklärt und es fehlt noch an detaillierten mechanistischen Untersuchungen. Die Differentielle Elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS) ermöglicht die Erfassung sowohl der (flüchtigen) Produkte, als auch den Verbrauch an Analyten während der Oxidationsreaktion, beides in Abhängigkeit vom Potential. Das macht sie besonders geeignet für die Aufklärung der an der BDD-Elektrode ablaufenden Prozesse.

In der Literatur ist zu finden, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Oxidation von manchen organischen Verbindungen (z.B. Methanol), die in der Nähe des Potentials der $\bullet\text{OH}$ -Bildung aus der Lösung oxidiert werden, die Bildung von $\bullet\text{OH}$ -Radikalen ist^[70]. Dann aber dürfte sich die Stromspannungskurve in der Anwesenheit dieser Verbindung eigentlich nicht verschieben. Daher wurde eine Verschiebung des Bildungspotentials aufgrund von vorgelagertem Gleichgewicht angenommen^[73].

Diese Theorie lässt sich anhand einer Reaktion überprüfen, bei deren Oxidation der erste Elektronentransfer nur über OH-Radikale erfolgen kann. Die Überlegung dabei war, dass bei einer solchen Reaktion keine Verschiebung der Stromspannungskurve stattfinden sollte. Aus diesem Grund war das CO-Molekül von Interesse, weil bei ihm eine direkte Reaktion an der Anode zu CO^+ führen müsste, was sehr unwahrscheinlich ist. Deshalb war eine indirekte Oxidation über OH-Radikale zu erwarten.

Hexafluoroisopropanol und Trifluoroethanol waren nicht nur aufgrund ihrer Stabilität von Interesse. Sie sind als polare und nicht kostenspielige Lösungsmittel weit verbreitet^[74]. HFIP ist auch dank seiner Eigenschaft Radikale zu stabilisieren wichtig^[74, 75]. Außerdem wurde HFIP im

Rahmen unserer Kooperation mit der Waldvogel Gruppe^[41, 42] als Lösungsmittel verwendet. Es hat sich gezeigt, dass sich in HFiP bei der Synthese eine hohe Selektivität der Produkte erzielen lässt, aber seine genaue Rolle ist dabei nicht vollkommen geklärt. Aus diesem Grund wurden auch Experimente mit HFiP als nicht-wässrigem Lösungsmittel durchgeführt. Als geeignete Verbindungen für Untersuchungen in diesem Elektrolyten wurden einfache Moleküle gewählt, die jeweils eine OH-Gruppe beinhalten, und zwar Wasser, i-Propanol und tert-Butanol. Sie besitzen eine unterschiedliche Anzahl an H-Atomen am α -C-Atom. Im Gegensatz zu Wasser können sich in HFiP keine OH-Radikale an der BDD bilden. Interessant war dabei, ob sich weitere Radikalspezies in HFiP bilden, z.B. Methanol-Radikale, die weiter an den Reaktionen teilnehmen, ähnlich wie die OH-Radikale im wässrigen Medium. Deshalb wurde hier überprüft, ob die Anwesenheit von Methanol die Oxidation von Phenol beeinflusst. Alle Experimente in nicht-wässrigem Medium wurden mittels RRDE untersucht.

In unserer Gruppe wurden bereits Untersuchungen an Ethanol und Methanol an BDD vorgenommen^[70, 76]. Als Ergänzung dazu wird hier den Einfluss der Konzentration mit einer Konzentrationsmessreihe an i-PrOH untersucht. Dabei soll geprüft werden, ob bei höheren Konzentrationen die Bildung von Zwischenprodukte gegenüber der totalen Oxidation zu CO₂ überwiegt. Bei i-Propanol wurde den Effekt von Sauerstoff in der Probelösung studiert.

Die vollständige Oxidation zu CO₂ findet i.A. in dem Potentialbereich statt, in dem die OH-Radikale gebildet werden. Ein Vergleich mit der Oxidation über chemisch gebildete OH-Radikale, hier bei der elektrochemischen und chemischen Oxidation sollte mehr Kenntnisse über die Rolle der OH-Radikalen bei der Oxidation an BDD liefern. Die Erzeugung der Hydroxyl-Radikale erfolgte dabei über die Fenton-Reaktion. Isopropanol und CO wurden als geeigneten Testsubstanzen für dieses Experiment gewählt. Bei Isopropanol entstehen Aceton und CO₂, die mit der Messapparatur nachgewiesen werden konnten. Das ermöglicht einen Vergleich von zwei Produkten der Reaktion und deren Verhältnis zueinander, anders als bei den anderen hier untersuchten Verbindungen (meistens nur CO₂).

Benzol, als Vertreter der aromatischen Verbindungen und Cyclohexan, als gesättigte Kohlenstoffverbindung geringer Reaktivität wurden auch untersucht.

Als letztes wurde einen Ansatz für die Kalibrierung des DEMS-Systems für flüchtige Substanzen vorgeschlagen, was näher an den experimentellen Bedingungen bei höheren Flussraten liegen sollte, als die bisher verwendete Kalibrierung.

3 Theoretische Grundlagen

Die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden sind ausführlich in der angegebenen Literatur beschrieben, deshalb werden hier nur die notwendigen Grundlagen erläutert. Folgende Methoden wurden hier eingesetzt: Zyklische Voltammetrie (CV)^[77, 78], Differentielle Elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS)^[79] und Rotierende Ring-Scheiben Elektrode (RRDE)^[77, 78].

Die chemische Erzeugung von OH-Radikalen erfolgte über die Fenton-Reaktion^[80-82].

3.1 Zyklische Voltammetrie

Bei der zyklischen Voltammetrie wird ein Dreieckspotential an der Arbeitselektrode angelegt, und die resultierende Ström-Spannungs-Kurve, das Cyclovoltamogramm (CV), aufgenommen. Die Spannung wird mit einer festen Vorschubgeschwindigkeit zwischen zwei Spannungswerten variiert. Typische Vorschubgeschwindigkeiten liegen zwischen 0.01 mV/s bis zu 1 V/s. Das Potential zwischen Arbeits- und Gegenelektrode wird durch einen Funktionsgenerator vorgegeben und mittels eines Potentiostaten geregelt, dem als Referenz eine Bezugselektrode dient.

3.2 Rotierende Ring-Scheiben-Elektrode (RRDE – Rotating Ring-Disc-Elektrode)

Die Rotierende Scheiben-Elektrode (RDE) und die Rotierende Ring-Scheibenelektrode (RRDE) sind heutzutage weit verbreitete Methoden für kinetische und mechanistische Untersuchungen. Sie sind unkompliziert zu handeln und erlauben die Variation und Kontrolle von dem Massentransport. Die Rotierende Ring-Scheiben Elektrode (s. Abb. 2) besteht im Wesentlichen aus einer Scheiben- und einer Ringelektrode, getrennt durch eine nicht leitende Trennwand. Die beiden Elektroden können aus unterschiedlichen Materialien bestehen.

Die Elektroden werden in einem zylindrischen Gehäuse eingebaut, dessen Rotationsfrequenz einstellbar ist. Wenn sich die Elektroden drehen, resultiert eine Strömung in der Lösung. Dabei wird die Lösung in Richtung der Scheibenelektrode gesaugt, und strömt dann an der Ringelektrode vorbei. Das ermöglicht die Detektion der an der Scheibe erzeugten

Reaktionsprodukte. Für kurzlebige Zwischenstufen bieten sich höhere Rotationsfrequenzen an. Eine wichtige Größe dabei ist das Übertragungsverhältnis der RRDE, welches angibt, wie viele Moleküle von der Scheibenelektrode die Ringelektrode erreichen. Es ist keine Funktion der Rotationsgeschwindigkeit.

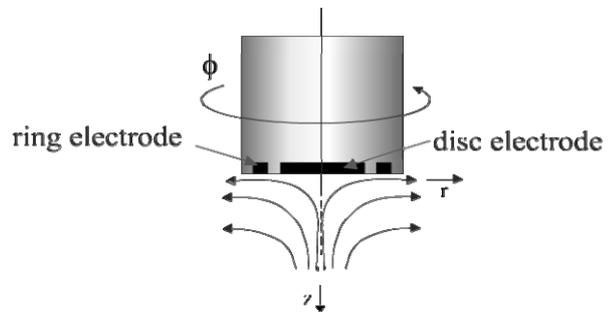


Abb. 2. RRDE. Rechts: schematische Darstellung. Ring- und Scheiben-Elektrode befinden sich in einem Gehäuse, die mit der Geschwindigkeit ϕ gedreht wird. Die Lösung fließt aus in Richtung der Scheibe, und an der Ring-Elektrode vorbei.

Der Diffusionsbegrenzte Strom I_D durch die Scheibe ist durch die Levich-Gleichung gegeben:

$$I_D = 0.62zFD^{2/3}\nu^{-1/6}c^\circ\omega^{1/2} \quad (5)$$

Mit:

I_D : Diffusionsgehemmter Strom

z : Elektronenanzahl

F : Faraday Konstante

D : Diffusionskoeffizient (cm^2/s)

ν : kinematische Viskosität der Lösung ($\nu = \eta/\rho \text{ cm}^2/\text{s}$, mit η Viskosität, ρ Dichte)

ω : Winkelgeschwindigkeit der Elektrode ($\omega = 2\pi f$, mit f Frequenz)

c° : Konzentration im Lösungsinnen

3.3 Differentielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS)

Der Ansatz für die elektrochemische Massenspektroskopie wurde in 1971 von Bruckenstein et al. vorgestellt^[83]. Dabei wurde die elektrochemische Zelle mittels einer hydrophoben porösen Elektrode an einem Massenspektrometer verbunden, und gasförmige Reaktionsprodukte wurden im Massenspektrometer gesammelt und detektiert. Diese Methode wurde weiter von Wolter und Heitbaum entwickelt. Sie führten den Begriff „differentielle“ elektrochemische Massenspektrometrie ein^[84]. Unterschiedliche Zelltypen wurden in der Zeit entwickelt und optimiert^[79, 85-89].

Hier wurde eine Durchfluss-Dünnschichtzelle über eine poröse Teflonmembran, durch eine Stahlfritte gestützt, an das Massenspektrometer gekoppelt. Die an der Elektrode bei den elektrochemischen Reaktionen entstandenen Produkte werden gleichzeitig („on-line“) mithilfe des Massenspektrometers (MS) verfolgt. Neben den Cyclovoltamogrammen (CVs) werden zusätzlich massenspektrometrische Cyclovoltamogramme erhalten (MSCVs), auf denen die potentialabhängige Formation (bzw. Verbrauch) der flüchtigen Reaktionsprodukte erfasst wird. Daraus lassen sich Rückschlüsse über die an der Elektrode ablaufenden Reaktionen ziehen.

Die hier verwendete Dünnschichtzelle und das Gesamtsystem sind in dem Experimentellen Teil genau beschrieben.

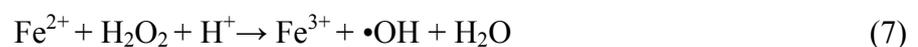
3.4 Chemische Erzeugung von OH - Radikalen

Die Erzeugung von OH-Radikalen erfolgt heutzutage hauptsächlich photolytisch über H₂O₂ oder O₃, mithilfe der Fenton-Reaktion, photokatalytisch über TiO₂/O₂ oder über die Radiolyse von Wasser^[82, 90-92]. Die hier angewendete Methode ist die Fenton-Reaktion.

Die Fenton-Reaktion ist ein sehr verbreitetes Verfahren für die Erzeugung von OH-Radikalen. Sie basiert auf der Herstellung von •OH aus H₂O₂ in der Anwesenheit von Fe-Katalysatoren, und wurde zuerst 1894 von Fenton für die Oxidation von Weinsäure beschrieben^[80]. Er hat festgestellt, dass Fe²⁺ als Katalysator dient, aber konnte den Mechanismus nicht aufklären. Der Reaktionsmechanismus, einschließlich die Bildung von •OH-Radikalen aus H₂O₂, wurde etwa 50 Jahre später von Haber und Weiss vorgeschlagen und von Walling bestätigt^[81, 93]. Die Reaktion ist, mit $k = 53 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[94]:



und im saurem Medium:



Die so genannte Fenton-ähnliche Reaktion (8), aus der der Katalysator wieder gewonnen wird, lautet^[94, 95]:



Sie besteht aus zwei Schritten und ist wesentlich langsamer als die Reaktion (7). Das gebildete $\text{HO}_2\bullet$ ist weniger reaktiv als das $\bullet\text{OH}$ gegenüber organische Verbindungen. Die Fenton-Reaktion umfasst viele weitere Nebenreaktionen^[33, 96], von denen werden hier nur einige erwähnt. Die unerwünschten Reaktionen, die die Oxidationsstärke des Fenton-Systems abschwächen, sind im Wesentlichen:



Die über Reaktion (7) entstandenen OH-Radikale sind sehr reaktiv und können weiter die Oxidation von Verbindungen in der Lösung hervorrufen.

4 Experimentelle Anordnung

4.1 Rotierende Ring-Scheiben Elektrode (RRDE)

Alle in Hexafluoroisopropanol (HFiP) als Lösungsmittel durchgeführten Experimente (Kap. 6), erfolgten an einer Rotierenden Ring-Scheiben Elektrode der Firma Pine. Die Scheibenelektrode war BDD (Adamant, La-Chaux-de-Fonds, Schweiz, 1 μm Diamant auf Si-Substrat, 6000 ppm B-Dotierungsgrad, synthetisiert über HF-CVD), mit 5 mm Durchmesser, benutzt wurde eine Pt-Ringelektrode (Inner- bzw. Außerdurchmesser jeweils 6.5, bzw. 7.5 mm, ein Übertragungsverhältnis von 25.6 %). Das Potential wurde über einen Bipotentiostaten der Firma Pine eingestellt.

Als Gegenelektrode diente ein Au-Draht.

Als Referenzelektroden dienten eine Ag/Ag⁺ Elektrode (Metrohm), in einer 0.25 M LiCl-Lösung von Ethanol, oder eine Fc/Fc⁺ Elektrode, bestehend aus Au-Draht in HFiP Lösung mit 0.025 M Ferrocen/Ferrocenium-Hexafluorophosphat (Fc/Fc⁺). Das Potential der Fc/Fc⁺ Elektrode wurde gemessen und betrug +0.05 V vs. der Ag/Ag⁺ Elektrode, wie von Ebersson et al. berichtet^[97].

Der Grundelektrolyt war eine 0.25 M Lösung von Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAPC) in HFiP. Der Wassergehalt des HFiP betrug 1 mM, bestimmt in unserer Arbeitskreis anhand einer Konzentrationsmessreihe an Wasser^[98]. In anderen Experimenten mit HFiP von anderem Hersteller jedoch 10 mM oder höher.

Eine speziell angefertigte Glasszelle wurde benutzt. Die Zelle bestand aus drei Kammern: die Reaktionskammer, getrennt von der Kammer der Gegenelektrode durch eine Glassfritte, und die Abteilung der Referenzelektrode, die über eine Luggin-Kapillare und eine keramische Fritte an dem Reaktionsraum verbunden war. Das Volumen an Elektrolyten in der Abteilung der Arbeitselektrode war ca. 4 ml. Diese Bedingungen entsprechen nicht der optimalen Arbeitsbedingungen einer RRDE^[99]. Aufgrund des geringen Volumens der Zelle (ca. 4ml), wurde die Probelösung mit der Zeit an Produkten gesättigt.

4.1.1 Experimentelle Durchführung

Um eine definierte Oberfläche zu erhalten, wurde die BDD vor allen Experimenten in wässriger 1 M HClO₄ anodisch vorbehandelt, bei einem Potential von 3.0 V vs. RHE für 30 min, mit einem Pt-Blech als Gegenelektrode. Somit wurde eine O- oder OH-Terminierung erzielt. Der Einfluss des Potentialfensters in dem Bereich zw. -1.4 V bis +3.4 V vs. Fc/Fc⁺ in HFiP war vernachlässigbar gering, verglichen zu der nicht vorbehandelten Elektrode.

Während der Experimente wurde das Potential der BDD-Scheibe bei einem festen Potential der Pt-Ringelektrode variiert. Die Messungen erfolgten bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten. Die genauen Parameter sind bei den entsprechenden Messungen angegeben.

4.2 Experimentelle Anordnung für die Experimente in wässrigem Medium

4.2.1 Massenspektrometer

Die in wässrigem Medium durchgeführten Messungen erfolgten an einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMG-422) der Firma Pfeiffer-Balzars. Es verfügte über eine Elektronenstoß-Ionenquelle, einen Faraday Cup – Detektor sowie ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), der hier eingesetzt wurde. Die Ansteuerung, sowie die Erfassung der Daten erfolgte über das Software Quadstar, geliefert von der Herstellerfirma.

Das Vakuumsystem des Massenspektrometers (MS) bestand aus zwei Vorpumpen und zwei Turbomolekularpumpen (TPUs), die mit der Ionenquelle und dem Stabsystem verbunden sind. Der Druck wurde ständig durch einen Thermocouple-Druckmesskopf gemessen. Die elektrochemische Zelle war über ein Ventil mit dem Massenspektrometer verbunden. Während der Messungen betrug der Druck vor der Ionenquelle in dem Massenspektrometer ca. 10⁻⁴ mbar bei geöffnetem Ventil zu der Zelle.

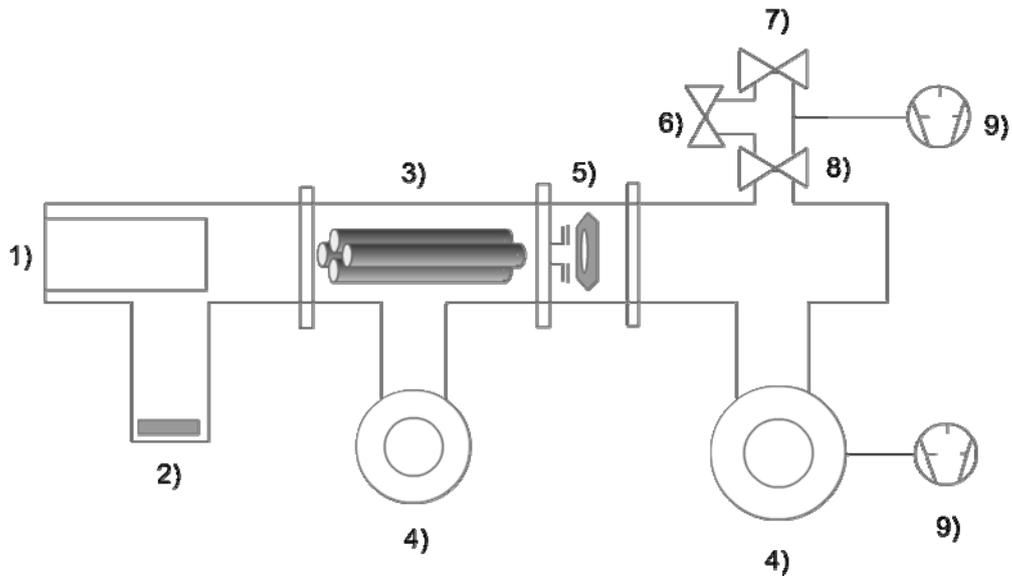


Abb. 3. Schematische Darstellung des apparativen Aufbaues (DEMS II): (1) Faraday Cup; (2) SEV; (3) Quadrupol-Analysator; (4) Turbomolekularpumpen; (5) Ionenquelle; (6) Kalibrierungsleak; (7) Ventil zu der Zelle; (8) Hauptventil; (9) Vorpumpen.

4.2.2 Die Duale Dünnschichtzelle

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine duale Durchfluss-Dünnschichtzelle verwendet, angefertigt aus Kel-F (Polychlor-Trifluorethylen), einem Polymer, das mechanisch stabiler ist als Teflon^[88, 100]. Die Zelle ist in der angegebenen Literatur charakterisiert^[101, 102]. Eine schematische Darstellung der Zelle ist in Abb. 4 gezeigt. Der Elektrolyteinlass und -auslass befanden sich gegenüber einander. Die zwei Gegenelektroden, die Referenzelektrode, die peristaltische bzw. die Spritzenpumpe für den Elektrolytdurchfluss und das Vorratsgefäß für den Elektrolyten wurden an der Zelle über unterschiedliche Adapterstücke verbunden. Zwei Gegenelektroden wurden benutzt, am Einlass und Auslass, um den IR-Abfall zu reduzieren und eine gute Stromverteilung in der Zelle zu gewährleisten. Die Gegenelektroden waren über unterschiedliche Widerstände, 100 k Ω und 1 k Ω , an dem hausgemachten Potentiostaten verbunden, wobei der geringere Widerstand sich auf der Elektrode am Auslass befand. Eine Vielzahl an Adapterstücken ermöglichte, je nach Bedarf, den Aufbau an die Besonderheiten der Messung anzupassen.

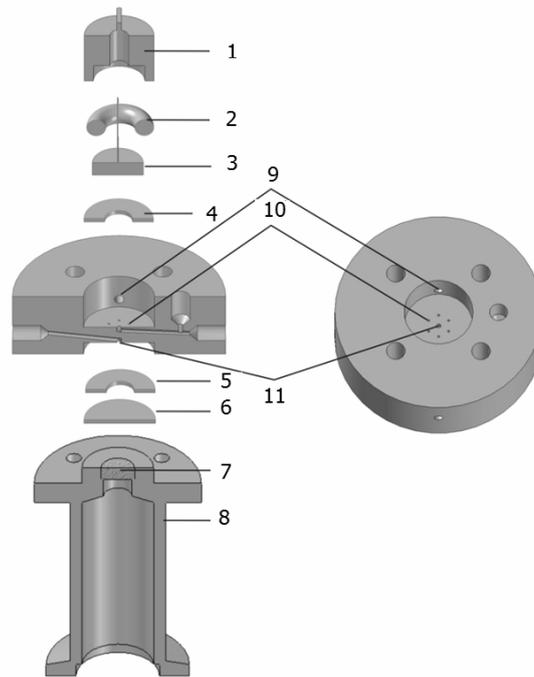


Abb. 4. Die Duale Durchfluss–Dünnschichtzelle: (1) Elektrodenhalter; (2) Dichtung (Kalrez); (3) Massive Elektrode; (4),(5) Teflon Abstandshalter; (6) Teflonmembran; (7) Stahlfritte; (8) Übergang zum MS (Edelstahl); (9) Gaszufuhr-Kanal; (10) Einlass- und Auslasskapillare; (11) Verbindungskapillaren; links: Querschnittansicht der Zelle; rechts: Ansicht von oben.

Die Zelle bestand aus zwei Räumen, den Oberen (Reaktionsraum) und dem Unteren (Detektionsraum), die über 6 Kapillaren verbunden sind. Die Elektrode befand sich in dem oberen Raum. Die Höhe jedes der beiden Räume wurde durch zwei als Abstandshalter dienende Teflonfolien (je 50 μm , Innendurchmesser 3 mm) bestimmt, ebenso die Arbeitsfläche der Elektrode (0.28 cm^2). Das Gesamtvolumen der Zelle betrug somit ca. 7 μl . Die Produkte der Reaktion entstanden auf der Elektrode und wurden über die Kapillaren zu dem Detektionsraum transportiert. Dieser Raum war von dem Massenspektrometer durch eine poröse hydrophobe Teflonmembran (W. L. Gore & Associates GmbH Putzbrunn Germany, Porengröße 0.02 μm) abgetrennt, gestützt auf eine Stahlfritte am Einlass zum Massenspektrometer. Die Verbindungen gelangen durch die Membran in den Massenspektrometer und wurden dort detektiert. Die Detektion der Spezies erfolgte verzögert nach deren Erzeugung. Die Zeitkonstante hing von der Flussrate ab und betrug bei 5 $\mu\text{l/s}$ ca. 1-2 s.

4.3 Experimentelle Anordnung für die chemische Oxidation von Molekülen

Bei den Experimenten mit chemisch erzeugten OH-Radikalen, sowie bei der in Kap. 4.5.3 vorgeschlagenen Kalibrierung des Systems, wurde die BDD-Elektrode durch eine Glasfritte, Robu-Glas, 10 mm Durchmesser, 10-16 μm Porengröße, ersetzt (s. Abb. 5). In dem Vorratsbehälter befand sich die Probenlösung, zusammen mit dem Katalysator (Fe^{2+}) in zehnfachem Überschuss. Durch die Fritte wurde H_2O_2 zugeführt, damit die OH-Radikale sich über die Fenton-Reaktion an der Fritte bilden (vgl. Kapitel 3.4). Das Ziel war, die Versuchsbedingungen der beiden Experimenten so ähnlich wie möglich zu halten, um einen sinnvollen Vergleich zu gewährleisten. Für die über die Fritte eingeführten Substanzen konnten sehr genau geringe Flussraten (unter $0.1 \mu\text{l/s}$) als „Nebenfluss“ mittels einer Spritzenpumpe (LA-100, Landgraf) eingestellt werden. Die Oszillationen der Spritzenpumpe konnten mit einer Blase, die sich in einer Verzweigung an dem Schlauch zwischen Spritze und Zelle befand, reduziert werden. Die so eingeführten Substanzen vermischten sich danach in dem oberen Raum der Dünnschichtzelle mit dem Elektrolyten. Die Gesamtflussrate wurde hier durch die am Auslass verbundene peristaltische Pumpe bestimmt.

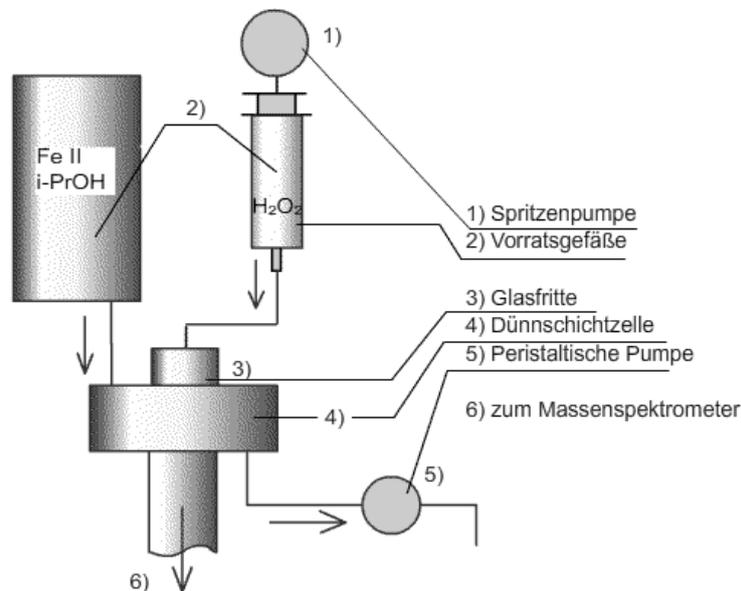


Abb. 5. Experimentelle Anordnung für die Oxidation mit chemisch erzeugten OH-Radikalen und die Kalibrierung mit inhomogener Lösung.

Die Nebenflussrate bei diesen Experimenten sollte mindestens ein Verhältnis 1:10 zu der Hauptflussrate aufweisen, damit der Konzentrationsprofil von OH• ähnlich zu der BDD ist. Es wurde den entsprechenden Potentialbereich berechnet, wo die Konzentration der OH-Radikale an der BDD vergleichbar mit dieser von den chemisch erzeugten OH-Radikalen in diesem Experiment ist. Da der Katalysator im Überschuss vorliegt, wurde angenommen, dass $c(\text{H}_2\text{O}_2)=c(\text{OH}\bullet)$. Für die Reaktion an der BDD gilt nach dem Zweiten Faradayschen Gesetz (Gleichung (9)):

$$I_F = zF \frac{dn}{dt} \quad (9)$$

Pro •OH aus dem Wasser wird ein Elektron umgesetzt, aber bei der Rekombination zweier Radikale (Reaktionen (1)-(3)) zu H₂O₂, welches an der Elektrode unmittelbar zu O₂ oxidiert wird, werden insgesamt 2 Elektronen pro •OH umgesetzt. Bei einer Konzentration von 0.01 M H₂O₂ und Flussrate von 0.5 µl/s ergibt sich $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-9}$ mol/s und $I_{\text{Faraday}} = 0.96$ mA, ebenso für $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.025$ M und $u = 0.2$ µl/s, mit $z = 2$. Aus dem Teilchenfluss an O₂ der OER kann auf den Fluss von •OH geschlossen werden, und zwar $2\dot{n}_{\text{O}_2} = \dot{n}_{\text{OH}}$ laut Gleichungen (1)-(3):



Diese Rechnung gilt als eine Orientierung, weil wahrscheinlich nicht 100 % der OH-Radikalen zu O₂ umgesetzt werden. Verglichen mit dem experimentellen Wert für den Teilchenfluss von O₂ im Potentialmaximum im Grundelektrolyten, es ergibt sich ca. $\dot{n}_{\text{O}_2}=1.1 \cdot 10^{-9}$ mol/s bei allen Flussraten, was $\dot{n}_{\text{OH}}=2.2 \cdot 10^{-9}$ mol/s entspricht, welches sinnvoll ist. Deshalb wurden zum Vergleich die Werte am Potentialmaximum verwendet, wo der Faradaysche Strom im Grundelektrolyten in der Regel etwa 1 mA betrug (vgl. Abschnitt 8.1.3).

4.4 Experimentelle Durchführung

4.4.1 Generelles Verfahren

Während der Messungen wurde sowohl der Grundelektrolyt, als auch die Analytenlösung mit Ar (Acros, 99.99 %) gespült. Im Fall von i-PrOH und Trifluoroethanol, welche durch das Spülen mit Argon aus der Lösung entfernt werden, wurde die 1 M HClO₄ vor dem Erstellen der Lösungen entlüftet.

Die gesättigte CO-Lösung (~1 mM) wurde durch Einleiten von CO für ca. 1 h in 200 ml 1 M HClO₄ hergestellt. Für die Herstellung von den gesättigten Lösungen von Cyclohexan (~0.7 mM) und Benzol (0.87 mM), wurde Argon durch ein Cyclohexan-, bzw. Benzol-haltigen Gefäß eingeleitet, und anschließend das analytenhaltige Gas weiter in das Vorratsgefäß für den Elektrolyten zugeführt.

Vor allen Experimenten wurde das Massenspektrum des Analyten aus der Literatur bezogen^[103]. Ein Massenspektrum von der zu untersuchenden Verbindung wurde außerdem aufgenommen und mit dem Spektrum des Grundelektrolyten bei dem entsprechenden Potential verglichen. Dies erfolgte bei 0 V und bei 2.7 V, um mögliche Produkte der Oxidation zu identifizieren. Allerdings weist diese Methode Schwächen auf, da in der Zeit Schwankungen im Signal zu finden sind, und deshalb nur Produkte höherer Intensität sich auf diese Art nachweisen lassen. Bei den vermuteten Reaktionsprodukten wurde deshalb das entsprechende m/z-Verhältnis als Funktion des Potentials verfolgt, weil auf diese Weise weniger intensive Signale nachzuweisen sind.

Im Allgemeinen wurden die m/z- Verhältnisse von den intensivsten Peaks der jeweiligen Verbindung verfolgt. Manche Stoffe weisen aber Fragmenten derselben m/z-Verhältnis auf. Dies wurde in der Auswertung berücksichtigt, indem die gemessenen Ionensignale auf den Betrag korrigiert wurden. Als Referenz dienten die Literaturspektren^[103].

- **Aceton**

In dem Fall von Aceton wurde den zweitintensivste Fragment (m/z 58) mit dem Massenspektrometer verfolgt, da der Hauptpeak von Aceton bei m/z = 43 mit einem Fragment von Isopropanol überlappt.

- **Korrektur der Ionensignale von Methanol, CO₂ und CO**

Isopropanol besitzt ein Fragment mit m/z = 31, das eine Intensität von 7 % seines Hauptpeaks bei m/z = 45 aufweist. Der Hauptpeak von Methanol, (auch Ethanol) liegt ebenso bei m/z = 31.

Die Differenz $I_{MS}^{31} - 0.07 \cdot I_{MS}^{45}$ ist demzufolge nur auf die Bildung Methanol zurückzuführen. Auf diese Weise wurde bei der Auswertung des Ionensignals von CO_2 bei $m/z = 44$ vorgegangen, da Aceton einen Massenfragment mit $m/z = 44$ besitzt. Seine Intensität beträgt 10 % des $m/z = 58$ Peak von Aceton.

Bei den Experimenten mit CO wurde das Signal von $m/z = 28$ korrigiert, da CO_2 ein Massenfragment bei $m/z = 28$ aufweist. Seine Intensität 10 % der Intensität seines Hauptpeaks beträgt.

4.4.2 Anodische Oxidation von kleinen Molekülen an der BDD Elektrode

Bei der anodischen Oxidation der Probesubstanzen wurde das Potential mit einer Durchschubgeschwindigkeit von 10 mV, falls nichts anderes vermerkt, in dem Potentialfenster von 0 - 2.8 V durchgelaufen. Üblich waren die Flussraten von $\leq 2 \mu\text{l/s}$, $5 \mu\text{l/s}$ und $10 \mu\text{l/s}$, geregelt durch eine peristaltische Pumpe. Die Flussraten von $1 \mu\text{l/s}$ und $0.2 \mu\text{l/s}$ in den Experimenten mit H_2O_2 wurden über eine Spritzenpumpe (LA-100, Landgraf) eingestellt.

Bei jeder der Flussraten wurden als Referenz die CV und MSCV in dem Grundelektrolyten aufgenommen.

4.4.3 Oxidation von i-PrOH und CO über mittels Fenton-Reaktion erzeugte •OH Radikale

Wie bereits in der experimentellen Anordnung beschrieben, erfolgte die H_2O_2 Zufuhr durch eine Glassfritte, platziert an der Stelle der BDD Elektrode in der Dünnschichtzelle (S. Abb. 5). Seine Flussrate wurde bestimmt durch eine Spritzenpumpe. Der Elektrolyt, enthaltend den Analyten und Fe^{2+} im zehnfachen Überschuss zu der jeweiligen Konzentration H_2O_2 , befand sich in dem Vorratsbehälter. Seine Durchflussrate wurde über eine peristaltische Pumpe geregelt. Die Konzentration von H_2O_2 wurde so gewählt, dass bei der verwendeten Flussrate eine Konzentration an OH-Radikale entstand, die vergleichbar war mit der auf der BDD – Elektrode bei dem Faradayschen Strom von 1 mA.

Der Fluss durch die Fritte, hier als „Nebenfluss“ bezeichnet, wurde so eingestellt, dass er sich um das zehnfache von dem Gesamtfluss unterschied. Die Gesamtflussraten betragen $\leq 2 \mu\text{l/s}$, $5 \mu\text{l/s}$ und $10 \mu\text{l/s}$, die Nebenflussraten $0.2 \mu\text{l/s}$, $0.4 \mu\text{l/s}$, $0.5 \mu\text{l/s}$ und $0.7 \mu\text{l/s}$, die genauen

Angaben befinden sich bei den entsprechenden Experimenten. Während des Experimentes wurde der eine Fluss konstant gehalten, und der andere variiert. Die Änderung der Ionenströme für die entsprechenden m/z-Verhältnisse wurde verfolgt.

4.5 Kalibrierung

Für die Quantifizierung der Daten ist es notwendig, das Gerät vor dem eigentlichen Experiment zu kalibrieren. Die Kalibrierung liefert das Verhältnis zwischen dem realen Teilchenfluss in der Dünnschichtzelle und dem detektierten Ionenstrom. Die Kalibrierungskonstante K° ist durch Gleichung (10) definiert:

$$I_{MS}^i = K^\circ_i \cdot f_2 \cdot \frac{dn^i}{dt} \quad (10)$$

Mit: I_{MS}^i : Ionenstrom des Fragmentes i

f_2 : Übertragungsverhältnis des Detektionsraumes (Anteil der Teilchen, die von dem Detektionsraum ins Massenspektrometer gelangen)

$\frac{dn^i}{dt}$: Teilchenfluss der Komponente i, die in den Detektionsraum der Zelle gelangt

i : m/z-Verhältnis des jeweiligen Fragmentes

Die Kalibrierungskonstante K° beinhaltet alle Parameter des Massenspektrometers, wie z.B. die Druckverhältnisse in dem Formationsraum, Empfindlichkeit des SEVs, Emissionstrom der Filamente, sowie die Faradaykonstante. Der Teilchenfluss ist mit der Konzentration verknüpft über:

$$\frac{dn^i}{dt} = \frac{dV}{dt} \cdot c \quad (11)$$

wo $\frac{dV}{dt}$ die Durchflussrate u ist, und c die Konzentration.

Mit Kenntnis der Flussrate und der Konzentration, kann der Teilchenfluss ausgerechnet werden. Wenn eine elektrochemische Reaktion vorhanden ist, gilt dann nach dem Faradayschen Gesetz:

$$\frac{dn^i}{dt} = \frac{I_F^i}{zF} \quad (9)$$

Somit ist der Teilchenfluss bei bekannter Elektronenanzahl der an der Elektrode reagierenden Moleküle, bestimmt.

Während der Experimenten entsteht ein Konzentrationsgradient in der Zelle^[79]. In Abhängigkeit von der Flussrate werden gelöste Produkte der Reaktion von der Elektrode abtransportiert, so dass eine unvollständige Durchmischung des Analyten im Elektrolyten stattfindet. Dieser Effekt ist von Bedeutung bei flüssigen Verbindungen. Eine Simulation des Konzentrationsgradienten ist in Abb. 6 unten gezeigt:

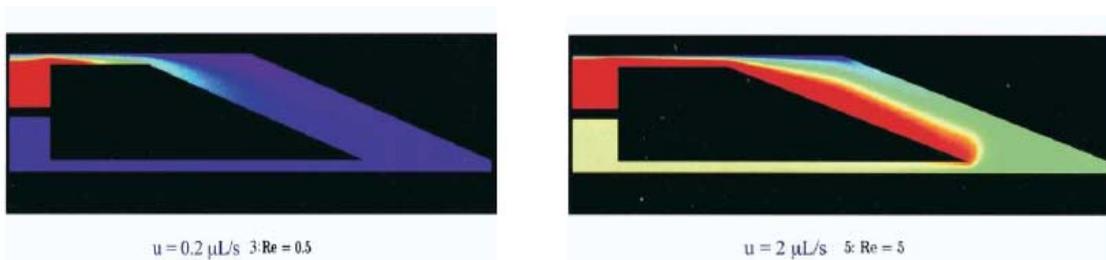


Abb. 6. Simulation des Konzentrationsprofils in einer Dünnschichtzelle für diffusionsbegrenzte Prozesse an der Elektrode^[79]. Links: Flussrate von 2 µl/s, und rechts: Flussrate für 2 µl/s. Dargestellt ist die linke Hälfte der Zelle, beginnend von dem Zentrum der Zelle zu einer der Verbindungskapillare. Rot: hohe Konzentration des Edukts, Konzentration des Produkts ist null; blau: hohe Konzentration des Produkts, Eduktkonzentration null. Re ist die Reynoldsche Zahl für die jeweilige Flussrate².

Das Übertragungsverhältnis des Detektionsraumes der Zelle f_2 hängt mit der Flussrate, dem Dampfdruck und dem Diffusionskoeffizienten der Substanzen zusammen, und variiert zwischen 0 und 1. In dem Fall, wenn kein Konzentrationsgradient im Zulauf zur Elektrode vorliegt, wird $f_2 = N$ (N : Übertragungsverhältnis der Dünnschichtzelle, das Verhältnis der an der Elektrode erzeugte Teilchen zu den Teilchen, die in das Massenspektrometer gelangen).

In manchen Fällen ist es sinnvoll, die Konstante K^* einzuführen, weil sie das (experimentelle) Übertragungsverhältnis N für jede Flussrate beinhaltet. Die Konstante K^* ist im Gegensatz zu K° dimensionslos. Der Zusammenhang zwischen den Konstanten K^* und K° ist über Gleichung (12) gegeben:

$$K^\circ = K^* \cdot \frac{F}{N} \quad (12)$$

² Die Simulation wurde nicht anhand der hier verwendeten Dünnschichtzelle durchgeführt. Für die Simulation wurden Näherungen angenommen und sie entspricht nicht exakt der Konzentrationen während der Experimente.

Mit:

K°, K^* : Kalibrierungskonstanten

N : Übertragungsverhältnis der Zelle, Verhältnis der an der Elektrode erzeugte Teilchen zu den Teilchen, die in das Massenspektrometer gelangen

F : Faradaykonstante

Für den Grenzfall geringer Flussraten bis $1 \mu\text{l/s}$ ist $N \approx 1$, bei höheren Flussraten aber weist eine Abhängigkeit von u auf, und wird $N < 1$ ^[79].

Für die Kalibrierung sind im Idealfall Reaktionen geeignet, die vollständig ablaufen und die Elektronenanzahl bekannt ist, wie z.B. die Sauerstoffentwicklung aus der wässrigen Lösung. Liegen keine passenden Reaktionen für die Bestimmung von K^* vor, werden Lösungen bekannter Konzentration hergestellt und gemessen und auf diese Weise die Konstante K° ermittelt.

4.5.1 Kalibrierung für O_2 und CO_2

Die Kalibrierung für Sauerstoff erfolgte über die Sauerstoffentwicklung aus dem Elektrolyten:



Bei der Reaktion stammt der gesamte Faradaysche Strom aus der Oxidation von Wasser zu Sauerstoff (d.h. die Stromausbeute beträgt 100 %), unter der Abgabe von $z = 4 \text{ e}^-$ pro O_2 -Molekül. Die Messapparatur wurde für O_2 kalibriert, indem das Potential mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s zwischen 0.5 bis 2.7 V variiert wurde. Aus dem Verhältnis zwischen dem detektierten O_2 -Ionensignal ($m/z = 32$), und der über den Faradaystrom bestimmte O_2 -Stoffmenge ergibt sich die die Kalibrierungskonstante K^* . Sie wird über die folgende Gleichung berechnet:

$$K^* = z \frac{Q_{MS}}{A \cdot Q_F} \quad (13)$$

Mit: z : die Anzahl der umgesetzten Elektronen

Q_{MS} : die Ladung über den gemessenen Ionenstrom

Q_F : die Ladung über den gemessenen Faradaystrom

A : die Stromausbeute der Reaktion

Zur Ermittlung von K^* dienen die Ladungen, da sie die gemittelten Ströme über einen größeren Bereich darstellen. Der Messfehler wird somit geringer.

Die Kalibrierung für CO_2 erfolgte über die Oxidation von adsorbiertem CO zu CO_2 auf einer polykristallinen Platinelektrode^[79, 104]. Nach dem Säubern der Pt(pc) Elektrode durch Variieren des Potentials mit 50 mV/s zwischen 0.05 – 1.5 V in dem Grundelektrolyten wird das Potential bei 50 mV angehalten. Die Zelle wird mit gesättigter CO-Lösung (ca. 10^{-3} mol/l) gespült, so dass CO auf der Oberfläche der Pt(pc) Elektrode adsorbiert wird. Dann wird Grundelektrolyt erneut eingeführt, um das CO aus dem Inneren der Zelle zu spülen, und das Potential in anodische Richtung gefahren. Das adsorbierte CO wird oxidiert und das entstandene CO_2 im Massenspektrometer detektiert. Die Reaktion läuft mit einer Stromausbeute von 80 % ab, die restlichen 20 % des Stroms entsprechen der Adsorption von Anionen auf Platin^[87]. Die Kalibrierungskonstante $K^*_{\text{CO}_2}$ lässt sich mit $z = 2$ über Gleichung (13) ermitteln. Die Kalibrierung zeigte, dass für die Apparatur $K^*_{\text{CO}_2} = 2K^*_{\text{O}_2}$ gilt.

Die Ionisierungswahrscheinlichkeiten für die Elektronenstoßionisation bezogen auf N_2 betragen für O_2 und CO jeweils 1.0 und 1.05 bei 100 eV^3 (bei den Messungen in dieser Arbeit betrug die Spannung auf der Glühkathode 70 eV). In den Literaturspektren betragen die Intensitäten der Hauptpeaks von O_2 82% und 94% für CO, bezogen jeweils auf der Summe der Intensitäten aller Fragmente^[103]. Die Konstante für CO kann experimentell nicht bestimmt werden, aber unter Berücksichtigung des Fragmentierungsmusters und der Ionisierungswahrscheinlichkeit ergibt sich $K^*_{\text{CO}} = 1.2 \cdot K^*_{\text{O}_2}$, unter der Annahme, dass die beiden zweiatomigen Moleküle sich sehr ähnlich unter der gegebenen Versuchsbedingungen verhalten.

4.5.2 Kalibrierung für Flüssigkeiten

Für die Kalibrierung des Massenspektrometers für alle hier gemessenen flüssigen Analytsubstanzen wurden Lösungen bestimmter Konzentrationen hergestellt. Die Ionenströme der entsprechenden m/z – Fragmente wurden für jede Flussrate aufgenommen. Eine Auftragung der gemessenen Ionensignale gegen die Konzentration liefert als Steigung den Term $(u \cdot f_2 \cdot K^\circ)$ (s. Gleichungen (10) und (11)). Die Steigung der Geraden nimmt mit steigender Flussrate zu, aufgrund der höheren Zufuhr an Substanz in das Massenspektrometer.

³ Balzers Instruments, Quadrupole Mass Spectrometer, Manual

Dieses Verfahren hat allerdings einen Nachteil, und zwar den, dass der Analyt, der in den Detektionsraum der Zelle eintritt, homogen ist. Während der Experimenten dagegen entsteht ein Konzentrationsgradient in der Zelle, wie bereits in Abschnitt 4.5 näher erklärt^[79]. Diese „unvollständige Mischung“ wird bei der üblichen Kalibrierung nicht berücksichtigt. Daraus wird der Übertragungsverhältnis der Zelle N nicht mitbestimmt, sondern nur der Übertragungsverhältnis des Detektionsraumes f_2 . In Folge dessen lässt sich bei den höheren Flussraten nur ein „scheinbarer“ Teilchenfluss errechnen. Er führt zu höheren Stromausbeuten als den realen, ebenso zu einer niedriger Elektronenanzahl für die Reaktion^[105, 106]. Ein Ansatz dieses Problem zu reduzieren wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

4.5.3 Ansatz zu alternativer Kalibrierung für Flüssigkeiten

Um den Effekt der unvollständigen Mischung bei der Kalibrierung zu simulieren, wird die Anordnung von Abb. 5 (S.17) verwendet. An Stelle der BDD wurde eine Glasfritte platziert. Der Hauptfluss des Elektrolyten, 1 M HClO₄, wurde durch eine peristaltische Pumpe geregelt. Eine Lösung der Analytsubstanz bekannter Konzentration wurde in die Zelle über die Spritzenpumpe eingeleitet. Hier wird dieser zusätzliche Fluss als „Nebenfluss“ bezeichnet. Der Hauptfluss wurde in den üblichen Flussraten variiert, 2, 5, 10 µl/s, während der Nebenfluss konstant gehalten wurde. Der Nebenfluss war um eine Größenordnung geringer als der Gesamtfluss (0.2, 0.4, 0.5 µl/s), damit die Analytenschichtdicke mit derer bei elektrochemischen Reaktionen auf der BDD vergleichbar war. Die charakteristischen m/z-Ionensignale der jeweiligen Verbindung wurden mit dem MS verfolgt. Da in diesem Fall eine Erzeugung der Moleküle simuliert wird, wird anstelle von f_2 , das Übertragungsverhältnis des Detektionsraumes, N , das Übertragungsverhältnis der Dünnschichtzelle mitbestimmt. Für die Bestimmung des Terms (NK°) wurde Gleichung (10a) verwendet:

$$I_{MS}^i = K_i^\circ \cdot N \cdot \frac{dn^i}{dt} \quad (10a)$$

Mit: I_{MS}^i : der Ionenstrom des m/z-Fragmentes i

N : Übertragungsverhältnis der Zelle, Verhältnis der erzeugten Teilchen, zu denen die in das Massenspektrometer gelangen

$\frac{dn^i}{dt}$: Teilchenfluss der Komponente i , eingeführt über den Nebenfluss

und in diesem Fall $\frac{dn^i}{dt} = c_{\text{Nebenfluss}} \cdot u_{\text{Nebenfluss}}$

Diese Eichmethode wurde bei den Experimenten mit über Fenton-Reaktion erzeugten OH-Radikalen verwendet, da der Aufbau identisch ist, und somit die Bedingungen sehr ähnlich.

4.6 Quantifizierung der Daten

Aus den Intensitäten der Ionenströme ermöglicht DEMS die quantitative Analyse der flüchtigen Verbindungen. Der Fehler beträgt typischerweise etwa 10-20 % der Messwert, vorausgesetzt die Empfindlichkeit des Geräts bleibt konstant während der Messung. Somit kann die Potentialabhängigkeit der Reaktionen bestimmt werden. Die Ionen- und die Faradayströme werden während der Messung erfasst und daraus die dazugehörigen Daten ausgerechnet. Die Substanzen sollen ausreichend flüchtig sein, und wenig löslich in dem Elektrolyten, damit sie detektiert werden können.

Der während der Messungen erfasste Faradaysche Strom setzt sich zusammen aus den „partiellen“ Strömen für alle Reaktionen in der Zelle:

$$I_f^{\text{gesamt}} = I_f^1 + I_f^2 + I_f^3 + \dots = \sum I_f^i \quad (14)$$

Mit: I_f^i : Partieller Faradaysche Strom für die Bildung der jeweiligen Komponente i

Der Faradaystrom ist durch das Faradaysche Gesetz (Gleichung (9)) gegeben, und der Ionenfluss in dem MS durch K° (vgl. Gleichung 10). Aus den erfassten Daten ist es möglich, die Stromausbeute zu berechnen, die angibt, welcher Anteil des Faraday Stroms auf welche Reaktion zurückzuführen ist. Die Stromausbeute A , kann wie folgt berechnet werden:

$$A^i = \frac{I_f^i}{I_f^{\text{gesamt}}} \quad (15)$$

Mit:

I_f^i : Partieller Faradaystrom, der bei der Umsatz der Komponente i durch die Elektrode fließt

I_f^{gesamt} : der gesamte Faradaystrom, der durch die Elektrode fließt

Der partielle Faradaystrom für die jeweilige Komponente ist wie folgt gegeben:

$$I_f^i = \frac{z \cdot I_{MS}^i}{K^*} \quad (16)$$

oder

$$I_f^i = \frac{z \cdot I_{MS}^i}{K^\circ \cdot N} \cdot F \quad (17)$$

Mit:

I_f^i : Partieller Faradaysche Strom der Komponente i

I_{MS}^i : Ionenstrom der Komponente i

K°, K^* : Kalibrierungskonstanten

N : Übertragungsverhältnis der Zelle

F : Faradaykonstante

z : Elektronenanzahl

Bei Kenntnis der Elektronenanzahl ist die Berechnung der Stromausbeute möglich, und umgekehrt. Für den Teilchenfluss der jeweiligen Verbindungen $\dot{n}^i = dn^i/dt$ durch die Zelle ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$\frac{dn^i}{dt} = \frac{I_{MS}^i}{K^* \cdot F} \quad (18)$$

oder

$$\frac{dn^i}{dt} = \frac{I_{MS}^i}{K^\circ \cdot f_2} \quad (19)$$

4.7 Chemikalien, Elektroden und Sauberkeit

Alle Lösungen wurden mit Millipore-Q Wasser ($R = 18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$) hergestellt. Der Elektrolyt war stets 1 M HClO_4 . Der isopenmarkierte $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ wurde zur Sicherstellung der Konzentration mit KMnO_4 titriert ($1 \text{ N Titrisol}^\circ$, Merck-Millipore, Deutschland). Die Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt (in dem Fall von HFiP hatte eine Behandlung mit dem molekularen Sieb (Molekular Sieve 3 A, Applichem) keinen signifikanten Unterschied erbracht), und wurden wie folgt von den Firmen bezogen:

Tabelle 2. Liste der verwendeten Chemikalien.

Name	Chemische Formel	Herstellerfirma	Reinheitsgrad
Aceton	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Sigma-Aldrich	99.9%
Argon	Ar	Air Liquide	5.0
Benzol	C_6H_6	Riedel-de Haen	99.5%
Cyclohexan	C_6H_{12}	Merck KGA	$\geq 99.9\%$
Eisen(II) Sulfat Heptahydrat	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Merck	Zur Analyse
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Merck	99.9%
Hexafluoroisopropanol	$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$	Fluorochem	99%
Ferrocen	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	Acros Organics	98%
Ferrocenium Hexafluorophosphat	$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+ \text{PF}_6^-$	Aldrich	97%
Isopropanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	Sigma-Aldrich	$\geq 99.9\%$
Kaliumhydroxid	KOH	Fluka	99.7%
Kohlenstoffmonoxid	CO	Air Liquide	4.7
Perchlorsäure	HClO_4	Riedel-de-Haen	70%
Phenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Sigma-Aldrich	99%
Propylencarbonat	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	Sigma-Aldrich	99.7%
Sauerstoff	O_2	Air Liquide	5.5
Tert-Butanol	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	Sigma-Aldrich	$\geq 99.9\%$
Trifluoroethanol	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Fluorochem	99%
Tetrabutylammonium -Perchlorat	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+$ $(\text{ClO}_4)^-$	Fluka	99%
Wasserstoffperoxid	H_2O_2	Merck	30%
Wasserstoffperoxid ^{18}O	$\text{H}_2^{18}\text{O}_2$	Sigma-Aldrich	2.5%

4.7.1 Elektroden

Als Referenzelektrode diente eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE). Sie bestand aus einem Platindraht in einem Glasröhrchen. Im Glasröhrchen stand der Platindraht im Kontakt zu einer Wasserstoffblase unter Atmosphärendruck, und zu 1 M HClO₄. Die Präparation der H₂-Blase erfolgte unmittelbar vor den Messungen und konnte bei Bedarf im Laufe des Tages wiederholt werden.

Als Gegenelektroden wurden Au-Drähte verwendet. Die eventuelle Abscheidung von Au auf der Oberfläche der BDD ist nicht von Bedeutung, da Au keine guten katalytischen Eigenschaften aufweist. Zu Beginn dieser Arbeit wurden Platin-Gegenelektroden verwendet. Dann tritt ein Anstieg des Faradayschen Stroms bei ca. 1.8 V Vs. RHE in 1 M HClO₄ auf, deutlich niedriger als dieser im charakteristischen CV der BDD (bei etwa 2.5 V), möglicherweise infolge der Abscheidung von Pt auf der BDD.

Polykristalline Pt-Elektrode, Metall Crystals, 10 mm Durchmesser, wurde als Arbeitselektrode für die Kalibrierung der Apparatur für CO₂ eingesetzt, sowie für eine Messung an HFiP. Ihre Sauberkeit wurde geprüft, indem das Potential zwischen 0.05 und 1.5 V mit 50 mV variiert wurde, bis das CV stabil blieb. Dann wurde der Adsorptionstest wie folgt durchgeführt: das Potential wurde für 3 min bei 0.34 V gehalten (im Doppelschichtbereich, wo keine Reaktion an der Elektrode stattfindet). Danach wurde weiter in anodische Richtung gefahren. Das CV sollte sich nicht ändern. Wenn das CV nicht mit den vorherigen übereinstimmte, wurden die Zelle und die Glasgeräte erneut gereinigt.

Die Glasgeräte und die Zelle wurden in 5 M KOH-Bad über Nacht eingetaucht, zur Entfernung von Fetten, oder (nur die Glasgefäße) in einer Wasserdampfapparatur für ca. 5 h ausgedampft. Die Glasgeräte und die Zelle wurden bei Bedarf über Nacht in Chromschwefelsäure gelassen, zur Entfernung von Metallspuren. Vor dem Gebrauch wurden die Geräte gründlich mit Millipore-Q-Wasser ausgespült.

4.7.2 Vorbehandlung der BDD-Elektrode

Die BDD Elektroden, polykristallin, 10 mm Durchmesser, 1 μm Diamant mit 6000 ppm bordotiert, auf Si-Substrat, stammten von der Firma Adamant, La-Chaux-de-Fonds, Schweiz. Zum Reinigen und Aktivieren wurden sie in der konventionellen H-Zelle in 1 M HClO_4 mit hängendem Meniskus gebracht und das Potential zwischen 0 – 2.9 V variiert mit einer Durchschubgeschwindigkeit von 40 mV/s, dann wurde die Lösung mit frischer HClO_4 ersetzt, bis das CV stabil bleibt.

Eine weitere Methode, die z.B. bei dem Vorhandensein von Pt-Spuren auf der BDD anzuwenden ist, besteht darin als Elektrolyt eine Lösung von 0.5 M H_2SO_4 und 0.1 M KCl einzusetzen und das Potential zwischen -1.5 - 2.9 V mit 40 mV/s zu variieren.

Bei starken Verunreinigungen, wie organischen Adsorbate auf der Oberfläche, die sich durch das Zyklen in dem üblichen Potentialfenster nicht entfernen lassen, wurde in anodischer Richtung für 30 s eine Stromdichte von 10 mA/cm^2 an der Elektrode angelegt.

Die BDD-Elektroden wurden mittels einer leitenden Ag-Paste an einem Cu-Draht befestigt und in die Zelle gebracht.

5 Ergebnisse zu der alternativen Kalibrierung für Flüssigkeiten

5.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die übliche Kalibrierungsmethode (Kap. 4.5.2), welche über homogene Lösungen erfolgt, und die alternative Kalibrierungsmethode aus Kap. 4.5.3 verglichen. Das erfolgt anhand eines Vergleichs von den Kalibrierungskonstanten, erhalten über die beiden Eichmethoden.

5.2 Vergleich der Kalibrierungskonstanten für Sauerstoff

Die Kalibrierung für Gase erfolgt unter Entwicklung dieser Gase an der Elektrode. Das entspricht genau den experimentellen Bedingungen.

Um die Kalibrierung über homogene Lösungen mit dieser über inhomogene Lösungen quantitativ vergleichen zu können, wurde das System zuerst für O₂ mittels OER an der BDD kalibriert, wie in Kap. 4.5.1 auf S. 23 beschrieben. Danach wurde die Kalibrierung mit zwei O₂-haltigen Lösungen in 1 M HClO₄ durchgeführt (O₂-gesättigt 1.46 mmol/l und Luft gesättigt, 0.28 mmol/l O₂) und einer mit Ar entlüfteter Lösung (0 mmol/l), um das Grundsignal zu bestimmen, nach dem Verfahren für Kalibrierung für Flüssigkeiten, in Kap. 4.5.2 auf S. 24 beschrieben.

Die Kalibrierungskonstante K[°] ist in Gleichung (10) definiert, und K* ist wie folgt mit ihr verknüpft:

$$I_{MS}^i = K_i^\circ \cdot f_2 \cdot \frac{dn^i}{dt} \quad (10)$$

$$K^* = \frac{NK^\circ}{F} \quad (12)$$

Mit :

K* Kalibrierungskonstante für O₂, erhalten über die OER an der BDD

K[°] Kalibrierungskonstante für O₂, erhalten über Lösungen bekannter Konzentration

F : Faradaykonstante

f₂ : Übertragungsverhältnis des Detektionsraumes der Dünnschichtzelle

N : Übertragungsverhältnis der Dünnschichtzelle, Verhältnis der erzeugten Moleküle zu denen die in das Massenspektrometer gelangen

Die beiden Faktoren, f_2 und N lassen sich nicht separat bestimmen. Die K^* , über die OER erhalten, beinhaltet bereits N , während aus der Kalibrierung mit homogenen Lösungen sich den Term (f_2K°) ergibt. Für den Vergleich der beiden Kalibrierungsmethoden ist eine Umrechnung in K^* notwendig. Da N nicht bekannt ist, kann hier aus K° nur „ K'^* “ berechnet werden (analog zu Gleichung (12) $K'^* = f_2K^\circ/F$), sowie das Verhältnis f_2/N bestimmt werden. Die so erhaltenen Konstanten sind in Tabelle 3 angegeben.

Die Konstanten K'^* und K^* sind bei 1.9 $\mu\text{l/s}$ vergleichbar, bei 5 $\mu\text{l/s}$ und 10 $\mu\text{l/s}$ um etwa den Faktor 2 geringer als die über die OER ermittelten (s. Tabelle 3). Das liegt daran, dass bei vollständiger Durchmischung $f_2 \approx N$, und bei höheren Flussraten $N > f_2$.

Tabelle 3. Vergleich der Kalibrierungskonstanten für O_2 an der DEMS II – System, K^* ermittelt über die OER, und $K'^*_{(K^\circ)}$, berechnet aus K° , erhalten aus der Kalibrierung mittels homogener Lösungen, und deren Verhältnis.

	K^* über die OER $K^* = NK^\circ/F$	K'^* (homogen über f_2K°) $K'^* = f_2K^\circ/F$	$K'^*_{(K^\circ)} / K^*$ $= f_2/N$
1.9 $\mu\text{l/s}$	$4.24 \cdot 10^{-6}$	$3.37 \cdot 10^{-6}$	0.80
5 $\mu\text{l/s}$	$4.01 \cdot 10^{-6}$	$1.93 \cdot 10^{-6}$	0.48
10 $\mu\text{l/s}$	$3.65 \cdot 10^{-6}$	$1.27 \cdot 10^{-6}$	0.35

5.3 Kalibrierung für Isopropanol und Aceton

Um unter den Bedingungen von unvollständiger Mischung zu arbeiten, wurde anstelle der Elektrode in der Dünnschichtzelle eine Glasfritte platziert. Dadurch wurden die zu messenden Verbindungen eingeführt. Zwei Flüsse wurden verwendet – der Analyt, mit einer bestimmten Konzentration, mit einer Flussrate von $\leq 1 \mu\text{l/s}$, und andererseits der Hauptfluss an Grundelektrolyt mit den Flussraten von 2 $\mu\text{l/s}$, 5 $\mu\text{l/s}$ und 10 $\mu\text{l/s}$.

Die Ionensignale der Verbindungen wurden aufgenommen und gegen die Konzentration aufgetragen, somit wurde der Term (NK°) erhalten, ähnlich wie (f_2K°) bei der homogenen Kalibrierung. In Abb. 7 ist die Kalibrierung für i-PrOH mittels der Glasfritte gezeigt, für 0.4 $\mu\text{l/s}$ Nebenfluss bei einer Konzentration von 10 mM i-PrOH. Der Ionenstrom von i-PrOH nimmt mit steigender Hauptflussrate ab, ähnlich wie bei der Kalibrierung für Gase über eine elektrochemische Reaktion – genau der umgekehrte Effekt von der homogenen Kalibrierung.

Das geschieht, weil bei einer höheren Zufuhr an Elektrolyt die resultierende Konzentration von i-PrOH in der Zelle geringer wird.

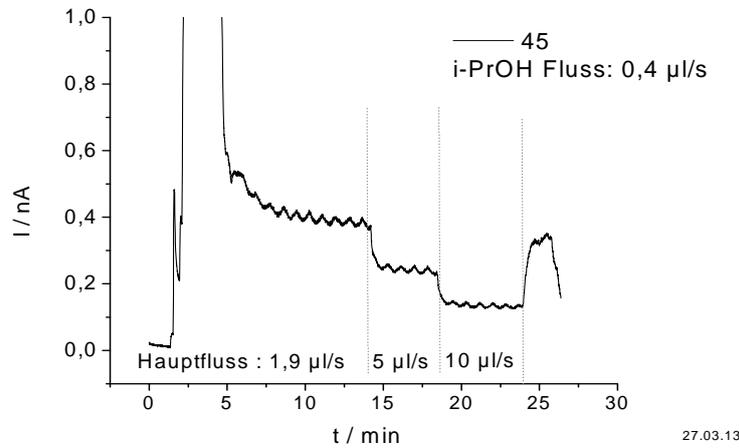


Abb. 7. Ionenstrom von i-PrOH (m/z 45) gegen die Zeit, bei einer Flussrate von 0.4 µl/s, 10 mM i-PrOH, und Hauptfluss von 1.9 µl/s, 5 µl/s und 10 µl/s 1 M HClO₄.

Die Ermittlung von dem Betrag (NK°) erfolgt über Gleichung (10a):

$$I_{MS}^i = K_i^\circ \cdot N \cdot \frac{dn^i}{dt} \quad (10a)$$

Für einen Vergleich mit den aus der homogenen Kalibrierung erhaltenen Werten für den Term (uf₂K°) wurde der Term (uNK°) verwendet (vgl. Kap. 4.5.2, S. 24). Die Daten sind in Tabelle 4 aufgelistet.

In Tabelle 4 sind die Werte für die (uNK°) und (uf₂K°)-Terme, über homogene und inhomogene Kalibrierung für Aceton und i-PrOH angegeben, durchgeführt am gleichen Tag. Die darauf durchgeführte Messung der Oxidation von 5 mM i-PrOH an BDD ermöglicht einen Vergleich von den für die Stromausbeuten erhaltenen Werten. Die Elektronenanzahl für die Bildung von Aceton aus i-PrOH ist z = 2. Die erhaltenen Werte für die Stromausbeute über die beiden Konstanten sind dann in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 4. Werte für den Term $(u \cdot N \cdot K^\circ)$, bzw. $(u \cdot f_2 \cdot K^\circ)$, von i-PrOH und Aceton, bei allen Flussraten, erhalten über die Methode der inhomogenen und homogenen Kalibrierung.

$(u \cdot N \cdot K^\circ)$ u / $\mu\text{l/s}$	$(u \cdot N \cdot K^\circ)_{\text{Aceton}}$ inhomogen / A·l/mol	$(u \cdot f_2 \cdot K^\circ)_{\text{Aceton}}$ homogen / A·l/mol	$(u \cdot N \cdot K^\circ)_{\text{iPrOH}}$ inhomogen / A·l/mol	$(u \cdot f_2 \cdot K^\circ)_{\text{iPrOH}}$ homogen / A·l/mol
2	$2.7 \cdot 10^{-7}$	$2.54 \cdot 10^{-7}$	$4.1 \cdot 10^{-7}$	$3.03 \cdot 10^{-7}$
5	$4.6 \cdot 10^{-7}$	$3.06 \cdot 10^{-7}$	$7.3 \cdot 10^{-7}$	$3.23 \cdot 10^{-7}$
10	$7.4 \cdot 10^{-7}$	$3.46 \cdot 10^{-7}$	$9.0 \cdot 10^{-7}$	$3.43 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 5. Stromausbeuten für jede Flussrate, in dem Plateau, ca. 2.3 V, für i-PrOH und Aceton, berechnet über $(u \cdot N \cdot K^\circ)$ und $(u \cdot f_2 \cdot K^\circ)$, für die Messung von 5 mM i-PrOH (s. Kap.8.1.3).

CE % u / $\mu\text{l/s}$	Aceton, inhomogen	i-PrOH, inhomogen	Aceton, homogen	i-PrOH, homogen
2	130	84	130	113
5	160	99	250	224
10	170	120	360	317

5.4 Diskussion

Die Werte für die $(u \cdot N \cdot K^\circ)$ und $(u \cdot f_2 \cdot K^\circ)$ -Terme, erhalten über die beiden unterschiedlichen Methoden, sind bei 2 $\mu\text{l/s}$ vergleichbar. Dagegen bei den Flussraten von 5 $\mu\text{l/s}$ und 10 $\mu\text{l/s}$, ähnlich wie in dem Fall von O_2 (s. Tabelle 3), tritt eine größere Abweichung auf (bei i-PrOH um ca. Faktor 2). Der Term $(N \cdot K^\circ)$, erhalten über die inhomogene Kalibrierung, hängt stärker mit der Flussrate zusammen. Nun ist interessant, die Stromausbeuten aus Tabelle 5 von i-PrOH und Aceton zu vergleichen. Die Stromausbeute von i-PrOH, $A_{\text{i-PrOH}}$, liegt bei 84 % statt bei 100 %. Des Weiteren sind die Stromausbeuten nicht gleich, was die hier zugrunde liegende Annahme voraussetzt, dass der gesamten Verbrauch an i-PrOH an die Bildung von Aceton zurückzuführen ist. Die Stromausbeute an Aceton ist sogar höher als die von i-PrOH, was nicht möglich ist. Dieser Effekt tritt auch bei der homogenen Kalibrierung auf, ist also nicht nur ein Nachteil dieses Ansatzes. Isopropanol ist im Wasser weniger flüchtig als Aceton und der Transport ins Massenspektrometer ist daher wahrscheinlich nicht diffusionskontrolliert.

Möglicherweise entsteht an der Fritte ein anderer Konzentrationsprofil als an der BDD-Elektrode. Ein weiterer Nachteil soll hier erwähnt werden, und zwar manchmal treten starke Oszillationen der Spritzenpumpe auf (Bereich $1.5 \cdot 10^{-10}$ A, vlg. die Schwankung in Abb. 7 ist im Bereich von $0.3 \cdot 10^{-10}$ A).

Offenbar ist diese alternative Methode der Kalibrierung noch nicht optimal. Sie nähert sich aber besser an die Versuchsbedingungen bei einer Reaktion an der Elektrode an.

Die Stromausbeuten übersteigen dabei für Aceton selbst bei $10 \mu\text{l/s}$ 200% nicht, bei i-PrOH 120%. Das ist viel versprechend. Eine Optimierung dieser Methode kann ermöglichen, dass bei den höheren Flussraten Aussagen über die Anzahl der übertragenen Elektronen und den Vergleich der Teilchenflüsse getroffen werden können.

6 Experimente an der RRDE in nicht wässrigem Medium

Dieses Kapitel wurde zum größten Teil veröffentlicht^[98].

6.1 Einleitung

Hexafluoroisopropanol (HFiP) ist als polares Lösungsmittel weit verbreitet, dank seiner Eigenschaft Radikale zu stabilisieren^[75]. Bei homogenen Synthesereaktionen übt HFiP einen Einfluss auf die Selektivität aus^[74]. In manchen Fällen kann sein Einsatz als Lösungsmittel sogar die Metallkatalysatoren ersetzen^[107, 108]. Des Weiteren kann es die Selektivität bei Phenol-Aren Kreuzkopplungsreaktionen erheblich beeinflussen^[41, 42] (s. Kap. 3.2.). Welche Rolle dabei HFiP spielt, wurde nicht wirklich geklärt. Um die in HFiP ablaufenden Reaktionen erklären zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit einige simple Moleküle untersucht, die eine OH-Gruppe enthalten: Wasser und aliphatische Alkohole, die eine steigende Anzahl an α -C-H-Atomen aufweisen, nämlich MeOH, PhOH, i-PrOH, und t-Butanol, welches keine α -C-H-Bindung besitzt.

Bei der Oxidation von Alkoholen an der BDD werden evtl. Protonen freigelassen. Interessant war daher das Potential, bei dem die H^+ -Reduktion in HFiP an dem Pt-Ring erfolgt, zu bestimmen. Geeignet als Protonenquelle für diesen Kontrollexperiment war konzentrierte H_2SO_4 (96 % Gewichtsprozent), wegen ihres geringeren H_2O -Gehalts. Somit ließen sich die bei der Oxidation von i-PrOH entstandenen H^+ nachweisen.

HFiP ist in einem breiten Potentialbereich stabil. Bei Potentialen unterhalb 2.75 V vs. Fc/Fc⁺ nimmt es nicht an den Reaktionen der Probesubstanzen teil. Im Gegensatz zu Wasser, können sich aus HFiP keine OH-Radikale an der BDD bilden. Das ergibt die Möglichkeit zu prüfen, ob die Anwesenheit von Methanol die Oxidation von anderen Analytverbindungen beeinflusst. Dabei werden Methanolradikale an der BDD entstehen, die weiter an der Oxidation von den Analytsubstanzen teilnehmen können, ähnlich wie die OH-Radikale im wässrigen Medium. Die Oxidation von Phenol auf BDD in wässrigem Elektrolyten ist aus der Literatur bekannt, sie verläuft direkt an der Elektrode bei tieferen Potentialen und im höheren Potentialbereich über OH-Radikale^[28]. Deshalb wurden Experimente mit Phenol in HFiP durchgeführt, mit und ohne Anwesenheit von MeOH in der Lösung um den Effekt von MeOH auf die Oxidation von Phenol zu studieren.

Die Rotationsgeschwindigkeit der RRDE hatte i. A. keinen wesentlichen Einfluss auf die Ströme (sie sind geringer bei höherer Rotationsgeschwindigkeit), was darauf hindeutete, dass

keine Kontaminierungen die Reaktionen bestimmten, die in geringen Mengen gegebenenfalls vorhanden waren. Die Cyclovoltamogramme von HFiP bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten sind im Anhang in Abb. 16.1 beigelegt.

Als Grundelektrolyt diente eine 0.25 M Lösung von Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAPC) in HFiP. Alle Messungen in HFiP erfolgten an der RRDE, mit einer BDD-Scheibe und Pt-Ringelektrode.

6.2 Ergebnisse und Diskussion

6.2.1 Detektion von Protonen in HFiP an der Pt-Ringelektrode

In Abb. 8 ist die Messung im Grundelektrolyten (0.25 M Tetrabutylammoniumperchlorat in HFiP) dargestellt, bevor und nach der Zugabe von 10 mM H₂SO₄ zu der Lösung. Verglichen zu dem Grundelektrolyten, ergibt sich ein klares Plateau bei 0.2 V, beginnend bei 0.4 V.

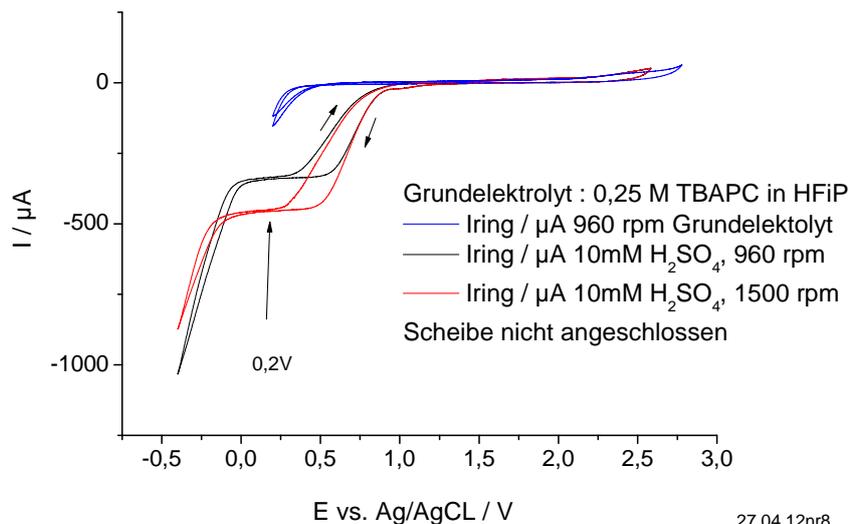


Abb. 8. Cyclovoltammogramm an dem Pt-Ring im Grundelektrolyten, vor und nach der Zugabe von 10 mM H₂SO₄; 50 mV/s, 960 rpm. Die Scheibe ist nicht angeschlossen.

Der Strom der Schulter ist von der Rotationsgeschwindigkeit ω abhängig, und zwar linear mit $\omega^{1/2}$. Ausgehend davon, dass jedes H₂SO₄ Molekül ein H⁺ abgibt, und mit der Viskosität (1.62 cP) und Dichte (1.61 g/ml) von purem HFiP^[75], ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten von H₂SO₄ $D=2.8 \times 10^{-6}$ cm²/s. Das ist ein plausibler Wert, in Anbetracht des geringen Volumens der Zelle und der „nicht idealen“ Hydrodynamik. Daraus

kann man schließen, dass der Stromanstieg bei 0.4 V auf die diffusionsbegrenzte Reduktion von Protonen in der Lösung an dem Pt-Ring zurückzuführen ist. Somit lassen sich in den folgenden Experimenten freigesetzte H^+ an dem Ring detektieren. Im Anhang (Abb. 16.2) befindet sich das CV von der H_2SO_4 -haltigen Lösung erhalten an der Scheibe.

6.2.2 Untersuchungen von Isopropanol in HFiP

Der Effekt der Konzentration von i-PrOH auf den anodischen Strom an der Scheibe bei 960 rpm ist in Abb. 9 dargestellt, und im Anhang befinden sich die entsprechenden CVs für 0 rpm (Abb. 16.3). Der Beginn der Oxidation von i-PrOH wird mit steigender Konzentration zu tieferen Potentialen verschoben. HFiP selbst wird erst bei höheren Potentialen zersetzt, also nimmt an der Oxidation von Isopropanol nicht teil.

Um weitere Information für die Oxidation von i-PrOH an der BDD zu erlangen, wurden auch die Ringströme aufgenommen. Interessant war, ob freiwerdende Protonen während der Oxidation von i-PrOH zu detektieren sind (wie in Abschnitt 6.2.1 beschrieben). In Abb. 10 ist das Cyclovoltamogramm bei 500 mM i-PrOH in HFiP gezeigt. Der Ring wurde in dem Potentialfenster von -0.2 bis 1.5 V gezykelt. Die Scheibe wurde entweder nicht angeschlossen, oder bei einem festen Potential von 3.3 V gehalten, da bei diesem Potential i-PrOH oxidiert wird.

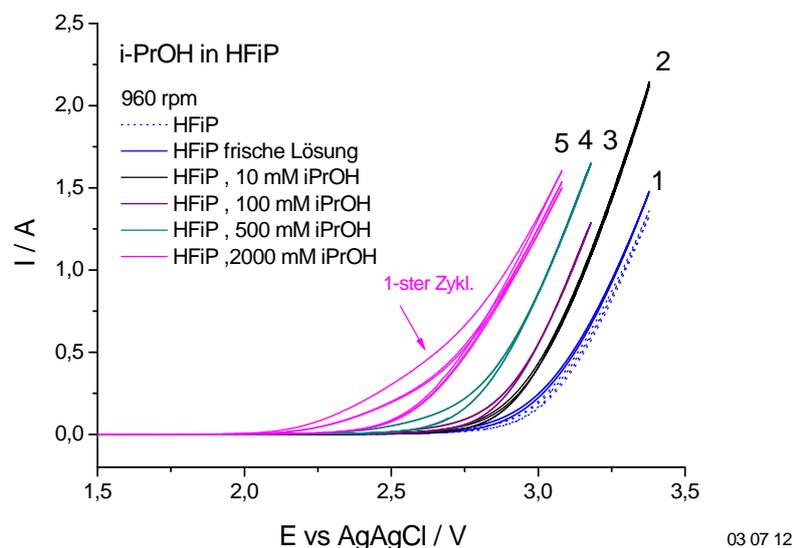


Abb. 9. Oxidation von i-PrOH in HFiP: (1) 0 mM zu Beginn (durchgezogen) und Ende (gepunktet) der Messreihe gezeigt, (2) 10 mM, (3) 100 mM, (4) 500 mM und 2000 mM i-PrOH; 960 rpm, 50 mV/s. Zwischen den Messungen im Grundelektrolyten vor und nach der Messreihe ergaben sich 30 mV Verschiebung in dem CV.

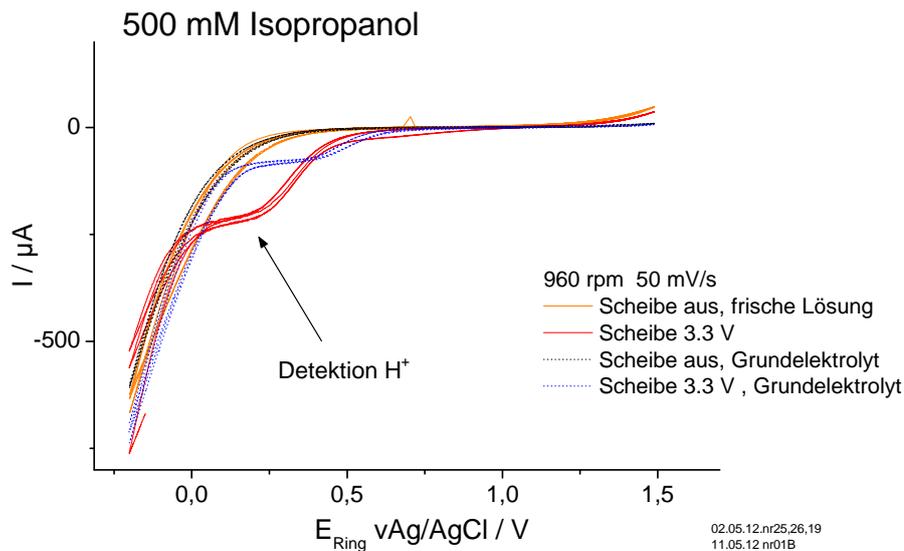


Abb. 10. Ringströme für 0.5 M i-PrOH in HFiP (durchgezogen), Scheibe getrennt (orange), $E_{\text{Scheibe}}=3.3$ V (rot); nur HFiP (gepunktet), Scheibe getrennt (schwarz), $E_{\text{Scheibe}}=3.3$ V (blau); 960 rpm, 50 mV/s.

Wenn kein Strom an der Schiebe fließt, wird in dem CV des puren HFiP keine Schulter beobachtet. Bei einem Scheibenpotential von 3.3 V ($I_{\text{Scheibe}} = 900 \mu\text{A}$) tritt eine schwache Schulter in dem CV auf, in dem Bereich von 0.5-0 V, wo die Reduktion von H^+ stattfindet. Das ist an die Oxidation von HFiP zurückzuführen, welches bei 3.3 V an der Scheibe oxidiert wird, und die dabei freigesetzten Protonen werden detektiert. In dem HFiP vorhandene Wasserreste wären am Ring auch bei getrennter Scheibe detektiert.

In der Anwesenheit von 0.5 M Isopropanol ist diese Schulter bei getrennter Scheibe nicht zu erkennen. Wenn an der Scheibe ein Potential von 3.3 V ($I_{\text{Scheibe}} = 900 \mu\text{A}$) angelegt wird, kommt eine deutliche Schulter in diesem Bereich. Das heißt, dass bei der Oxidation von i-PrOH an der Scheibe H^+ freigesetzt werden.

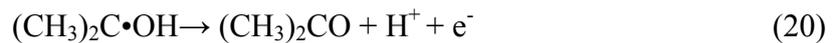
Die Ähnlichkeit in den CVs von H_2SO_4 und i-PrOH spricht dafür, dass die von den beiden Probesubstanzen stammenden Protonen ähnlich solvatisiert werden.

In dem Potentialbereich für die H^+ -Reduktion wurde ein Übertragungsverhältnis von $N = i_{\text{Ring}}/i_{\text{Scheibe}}=0.23$ erhalten, dass sehr nah an dem theoretischen Wert von 0.26 liegt. Infolgedessen wird pro einem übertragenen Elektron an der Scheibe jeweils ein Proton am Ring detektiert. Die Abspaltung eines H-Atoms von i-PrOH soll zu einer radikalischen Zwischenstufe führen. Zu erwarten wäre, dass das Reduktionspotential am Ring dieser Zwischenstufe nah an dem Oxidationspotential von Isopropanol liegt. An dem Ring wird bei

$E_{\text{Scheibe}} = 3.3 \text{ V}$ kein Strom oberhalb 0.8 V beobachtet. Das bedeutet, dass die Lebensdauer dieser Zwischenstufe nicht ausreicht, dass die zu dem Ring übertragen wird. Die Zeit τ , in der die Zwischenstufe von der Scheibe zum Ring transportiert wird, lässt sich über die folgende Gleichung berechnen^[109]:

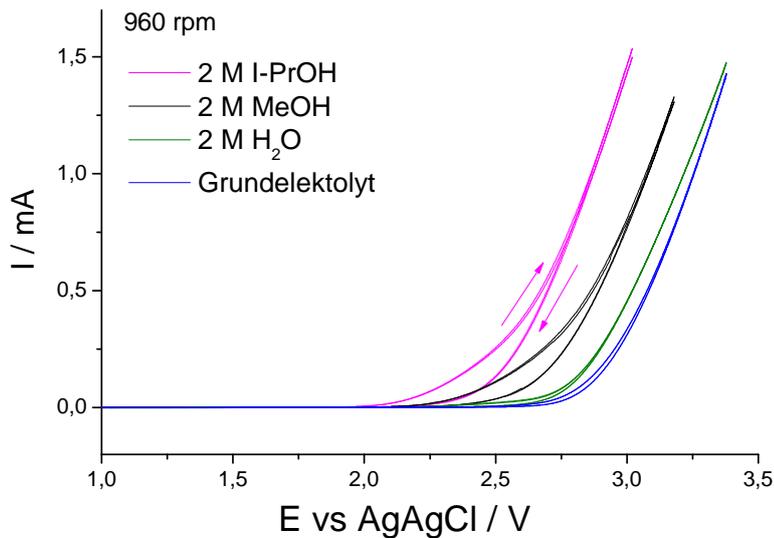
$$\omega\tau = 3.58\sqrt[3]{\nu/D} \left(\lg\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \right)^{2/3}$$

Die Zeit ergibt sich somit $\tau = 125 \text{ ms}$ mit 960 rpm , $\nu = 16 \text{ Hz}$, $\omega = 100 \text{ s}^{-1}$, $D = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ – dieser Wert wurde anhand des in Abschnitt 6.2.1 ermittelten Diffusionskoeffizienten von H_2SO_4 in HFiP als sinnvolle Näherung angenommen ($r_1 = 0.25 \text{ cm}$, $r_2 = 0.325 \text{ cm}$). Bei $\nu = 49 \text{ Hz}$, entsprechend einer maximaler Zeit von 40 ms , wurde ebenso kein Signal am Ring erhalten. Die Zwischenstufe reagiert also weiter bevor der Ring erreicht wird, entweder zu Aceton unter der Abgabe eines weiteren H-Atoms, oder dimerisiert zu einem Pinakol, wie in Reaktionsgleichungen (20) und (21) unten gezeigt:



6.2.3 Elektrooxidation an BDD von H_2O , MeOH und $i\text{-PrOH}$ in HFiP

In Abb. 11 sind die Ergebnisse von den Messungen im Elektrolyten vor und nach der Zugabe von $2\text{M H}_2\text{O}$, MeOH und $i\text{-PrOH}$ dargestellt. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass die Oxidation von $i\text{-PrOH}$ am einfachsten erfolgt, gefolgt von MeOH und anschließend H_2O , also ergibt sich die Reihenfolge der „Schwierigkeit“ deren Oxidation wie folgt $\text{HFiP} > \text{HOH} > \text{MeOH} > i\text{-PrOH}$. Denkbar wäre, dass die Basizität der Verbindungen diese Reihenfolge bestimmt, diese ist aber genau umgekehrt^[110].



03.07.12

Abb. 11. Cyclovoltamogramme für die Elektrooxidation an BDD von dem Grundelektrolyten (blau), 2 M H₂O (grün), 2 M MeOH (schwarz) und 2 M i-PrOH (magenta). 960 rpm; 50mV/s.

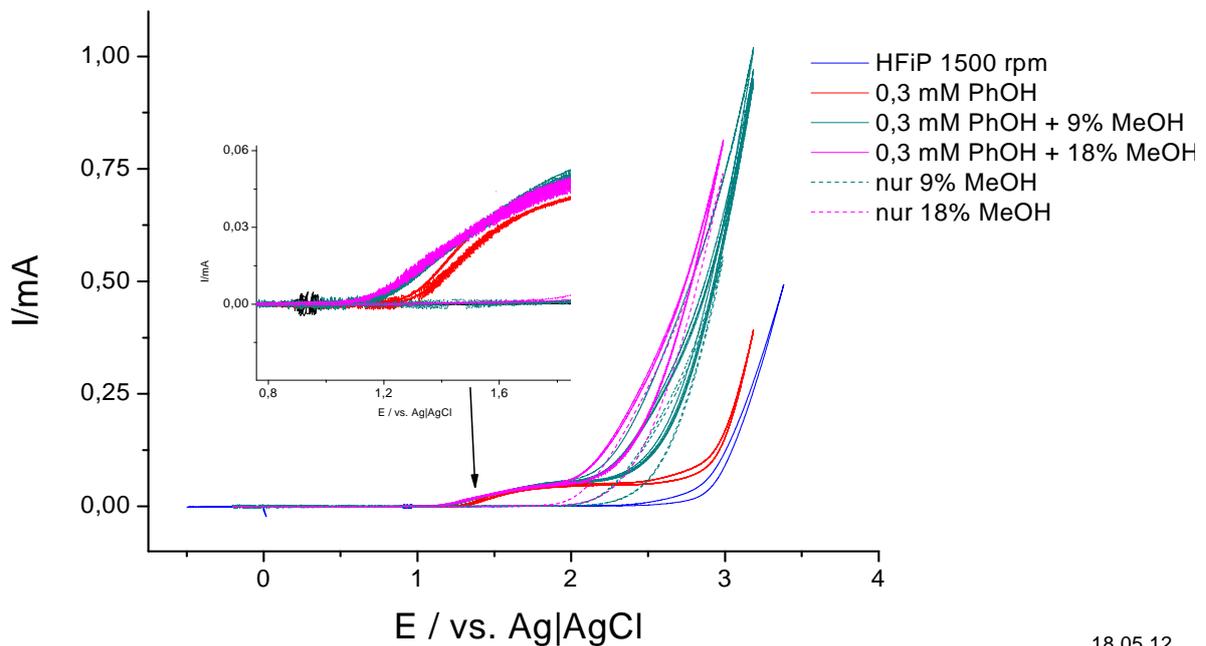
Tabelle 6. Dissoziationsenergien für die jeweils schwächsten C-H-Bindungen. *Als geeignete Näherung für HFIP ist Trifluoroethanol angegeben, für HFIP wurden keine Daten gefunden.

Molekül	$\Delta H_B / \text{kJ mol}^{-1}$
H ₂ O	493 ^[111]
CF ₃ CH ₂ OH *	409 ^[112]
Isopropanol	381 ^[113]
Aceton	411 ^[113]
Methanol	401 ^[113]
Ethanol	389 ^[113]
t-Butanol	410 ^[113]

In Tabelle 6 sind die Dissoziationsenergien (ΔH_B) für die jeweils schwächsten C-H-Bindungen der Substanzen aufgelistet. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Schwierigkeit der Oxidation von Alkoholen in HFIP mit steigender Dissoziationsenergie zunimmt. Die Reaktionsrate wird anscheinend durch die H⁺-Abspaltung von der schwächsten C-H-Bindung bestimmt. Das ist ähnlich wie die Reaktionen von •OH mit aliphatischen Alkoholen in wässrigem Medium, die überwiegend über die H⁺-Spaltung von der C-H-Bindung ablaufen^[114].

6.2.4 Oxidation von Phenol in Anwesenheit von MeOH

In Abb. 12 ist die Oxidation von 0.3 mM PhOH in HFiP gezeigt, vor und nach der Zugabe von jeweils 8 und 19 mmol MeOH, zusammen mit den CVs von purem HFiP, und HFiP nach der Zugabe von MeOH zum Vergleich. Bei dieser Konzentration tritt keine Deaktivierung der BDD auf. Die Oxidation von Phenol in HFiP, ohne MeOH in der Lösung, beginnt bei ca. 1.3 V und erreicht einen Diffusionsgrenzstrom bei ca. 2 V. Nach der Zugabe von Methanol steigt der Strom im CV bei 1.2 V an, formt eine Schulter und danach nimmt steiler ab 2 V zu. Der Strom bei 1.2 V ist auf die Oxidation von Phenol zurückzuführen, und nicht von MeOH, weil Methanol selbst bei diesen Konzentrationen erst ab 1.5 V oxidiert wird. Ab 2.0 V kommt wahrscheinlich die Oxidation von MeOH dazu, ähnlich zu den Messungen von Methanol in HFiP. Die Anwesenheit von MeOH verschiebt die Oxidation von Phenol um 0.1 V in kathodische Richtung. Der Effekt wird geringfügig größer mit Zunahme der MeOH-Konzentration (s. Abb. 12, Inset). In Abb.16.5 im Anhang befinden sich der Übersicht halber die entsprechenden CVs von MeOH in HFiP.



18.05.12

Abb. 12. Cyclovoltamogramm von der Oxidation von HFiP (blau), 0.3 mM PhOH (rot) in HFiP, und nach der Zugabe von: 8 mmol MeOH (grün), 19 mmol MeOH (magenta). 1500 rpm, 50 mV/s.

In Abb.13 ist das CV von 1 mM PhOH in HFiP gezeigt, vor und nach der Zugabe von MeOH, zusammen mit der Messung im Grundelektrolyten. In der Abbildung ist der dritte Messzyklus von der Phenollösung dargestellt, weil das CV erst nach dem zweiten Zyklus stabil bleibt (vgl. Abb. 16.4 im Anhang, in den ersten zwei Zyklen tritt ein Peak bei 1.5 V auf). Das liegt wahrscheinlich an der Bildung einer Polymerschicht auf der Elektrode. Das CV von 1 mM PhOH zeigt einen leichten Anstieg in dem Strom ab 0.5 V, der erst bei 1 V deutlich zunimmt, in eine Schulter übergeht und bei 1.8 V einen Peak aufweist, und danach ab ca. 2.3 V steiler zunimmt. Nach der Zugabe von 8 mmol MeOH verschiebt sich das Oxidationspotential zu 0.4 V, das Plateau wird nicht deutlich erreicht, und der Strom steigt steiler ab 1.8 V an. Nach der Zugabe von insgesamt 19 mM MeOH zu der Lösung wird die Oxidation von PhOH zu 0.34 V verschoben. Die Zugabe an MeOH beeinflusst die Oxidation von PhOH um ca. 0.1 V in kathodische Richtung, und eine Verdopplung der MeOH-Konzentration hat einen geringen Effekt von $\Delta E = 0.05$ V.

Ob diese Begünstigung in der Phenol-Oxidation an MeOH-Radikalen liegt, ist nicht sehr wahrscheinlich, weil die Oxidation von PhOH dann um etwa 0.8 V früher als die Oxidation von purem MeOH einsetzt. Möglich ist, dass MeOH als Protonenakzeptor dient und deshalb die Oxidation von PhOH begünstigt.

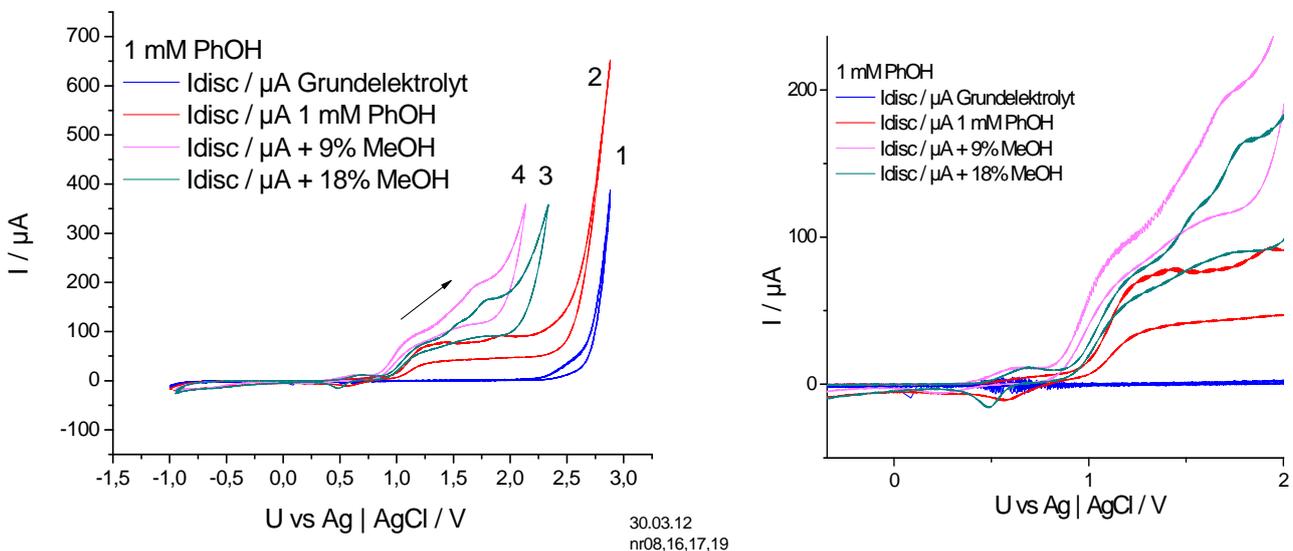


Abb.13. Cyclovoltamogramm (links) von Phenol : 0 mM (1), 1 mM PhOH (2), und 1 mM PhOH nach der Zugabe von 8 mM MeOH (3), und 19 mM MeOH (4), in HFiP. 1500 rpm, 50 mV/s. Rechts – Vergrößerung von dem Bereich zw. 0-1.5 V.

Auch die Oxidation von 100 mM PhOH in HFiP nach der Zugabe MeOH wurde untersucht, aber kein Effekt war zu erkennen. Die Deaktivierung der Elektrode war zu stark. Die Messergebnisse zu diesem Experiment befinden sich im Anhang in Abb. 16.7.

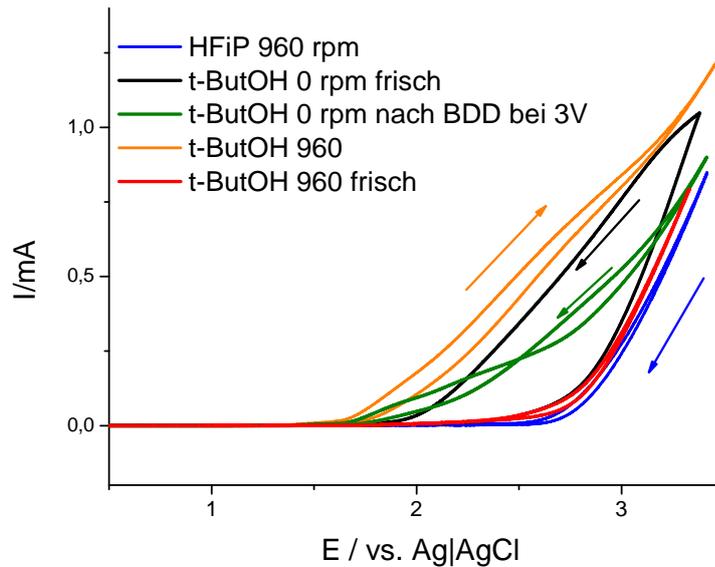
Benzochinon, Catechol, Hydrochinon und Kondensationsprodukte wurden bei der Oxidation von Phenol in wässrigem Elektrolyten über HPLC und UV-Spektroskopie gefunden^[28, 115]. Wahrscheinlich findet in HFiP eine Dimerisierung unter der Abgabe von 2 Elektronen statt, wie in der Literatur bei der Phenol-Aren-Kreuzkupplung in fluorierten Alkoholen beschrieben^[41, 42]. Die CVs von den drei hier untersuchten Phenol – Konzentrationen befinden sich in Abb. 16.6 im Anhang. Aus den Diffusionsgrenzströme für die Messungen von 0.3 und 1 mM Phenol bei 1500 rpm (25 Hz), wurden 2 Elektronen für die Oxidation von Phenol in HFiP erhalten. Die Rechnung erfolgte nach der Levich-Gleichung (Gleichung (5)) mit der Dichte und der Viskosität von HFiP ($\rho=1.6 \text{ g/mL}$, $\eta=1.65 \text{ cP}$), unter der Annahme für den Diffusionskoeffizienten von Phenol von $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (ohne die Anwesenheit von MeOH).

6.2.5 Elektrooxidation von t-Butanol

Im Gegensatz zu in den oben beschriebenen Experimenten untersuchten Verbindungen, besitzt t-Butanol keine α -C-H Bindung. Die Cyclovoltamogramme von 500 mM t-Butanol an der BDD-Scheibe sind in Abb. 14 gezeigt, zusammen mit dem CV von purem HFiP. Die Oxidation von t-Butanol in der frischen Lösung beginnt etwa 0.3 V tiefer als HFiP, sowohl mit als auch ohne Rotation. Im Gegensatz zu i-PrOH und MeOH kommt es bei t-Butanol in der Messung ohne Rotation in der frischen Lösung zu einem höheren Strom bei dem kathodischen Durchlauf als in dem anodischen.

Die Ringströme befinden sich im Anhang, in Abb. 16.8. Bei einem Potential von 3.3 V an der Scheibe, steigt der Strom am Ring ab ca. 0.2 V an. In den nachfolgenden Zyklen nimmt er ab, was nicht geklärt werden konnte.

Da t-Butanol keine α -C-H-Bindungen besitzt, war zu erwarten, dass seine Oxidation schwieriger als die Oxidation von i-PrOH und MeOH erfolgt. Das ist nicht der Fall. Offensichtlich lässt sich das bei dem hohen Potential gebildete Produkt bei tieferen Potentialen während des Rücklaufs weiter oxidieren. Das gebildete Produkt ist stabil und nach einiger Zeit wird die Lösung angereichert, wie es aus dem nachfolgenden Zyklen ersichtlich ist – die Oxidation setzt dann ein bereits bei 1.5 V.



11.05.12

Abb. 14. Scheibenströme für die Oxidation von 500 mM t-Butanol in HFiP: bei 960 rpm frische Lösung (rot); 960 rpm, nachdem an der Scheibe ein Potential von 3.3 V angelegt wurde (orange); bei 0 rpm, frische Lösung (schwarz); 0 rpm, nachdem an der Scheibe ein Potential von 3.3 V angelegt wurde (grün); CV von dem Grundelektrolyten bei 960 rpm (blau);

Dieses Produkt kann nicht bestimmt werden, aber in der Literatur findet man Berichte von Umlagerungsreaktionen von Radikalen, gebildet bei der Oxidation von tertiären Alkoholen über OH-Radikalen im wässrigen Medium^[116]. Eine mögliche Reaktion in saurem Milieu wäre dann:



Das Produkt der Umlagerung verfügt somit über α -C-H Bindungen und kann leichter als t-Butanol oder sein Radikal oxidiert werden.

6.3 Zusammenfassung

Das Potential der H^+ -Reduktion in HFiP wurde bestimmt und beträgt 0.2 V vs. Ag/AgCl-Elektrode.

Aus den Experimenten lässt sich schließen, dass die Elektrooxidation von Wasser und der hier untersuchten Alkohole an BDD über die Abspaltung eines Protons von der schwächsten Bindung startet, falls vorhanden also der α -C-H-Bindung, ähnlich wie im wässrigen Medium. Entscheidend dafür ist nicht die Basizität der Moleküle, sondern die Dissoziationsenergie der Bindungen, in der Reihenfolge HFiP > H_2O > MeOH > i-PrOH. Tert-Butanol, das keine α -C-H-Bindung aufweist, wird zuerst bei hohem Potential oxidiert, anschließend findet wahrscheinlich eine Umlagerung statt, deren Produkt sich leichter als t-Butanol selber oxidieren lässt.

Der Effekt von Methanol auf die Oxidation von Phenol zeigte eine Verschiebung um 0.1 V zu tieferen Potentialen. Wahrscheinlich dient Methanol als Protonenakzeptor.

7 Oxidation von fluorierten Alkoholen an BDD in wässrigem Elektrolyten

Dieses Kapitel wurde zum Teil veröffentlicht ^[76].

7.1 Einleitung

Fluorierte Alkohole, wie Hexafluoroisopropanol (HFiP) und Trifluoroethanol, zeichnen sich durch eine höhere Stabilität als Wasser aus. Die anderen kleinen aliphatischen Verbindungen, deren Oxidation im Rahmen dieser Arbeit studiert wurde (s. Kap. 8), z.B. i-Propanol, welches die homologe Verbindung zu HFiP darstellt, oder in der Literatur beschrieben ist, wie EtOH^[76], MeOH^[68, 70, 73], Ameisensäure^[18, 70] und Essigsäure^[60], werden im wässrigen Medium bei tieferen Potentialen als das Wasser selbst oxidiert. Da die fluorierten Alkohole eine größere Stabilität aufweisen, war zu erwarten, dass ihre Oxidation bei höheren Potentialen als die des Wassers beginnt. Bei diesen Potentialen sollten OH-Radikale in der Lösung vorhanden sind.

Diese Eigenschaften machen die fluorierten Alkohole zu interessanten Testsubstanzen, und ihre Oxidation konnte Aufschlüsse über den Ablauf der Prozesse an der BDD-Elektrode liefern. Weiterer Grund für unsere Interesse an HFiP war, dass es als Lösungsmittel für elektrochemische Synthesen an BDD eingesetzt wird, wegen seiner Eigenschaft, Radikale zu stabilisieren^[74, 75] und eine hohe Selektivität zu bewirken^[41, 42]. Von den beiden hier untersuchten fluorierten Alkoholen wird in der Literatur berichtet, dass HFiP besser als Lösungsmittel als Trifluoroethanol geeignet ist^[42, 117].

7.2 Experimentelles

Zu Beginn der Messungen wurden die Massenspektren von den HFiP- und Trifluoroethanol-Lösungen aufgenommen (Abb. 16.9 und Abb. 16.10 im Anhang.). Die erhaltene Spektren sind den Literaturspektren ähnlich, weisen nur kleine Unterschiede in den Intensitäten der einzelnen Fragmenten auf^[103]. Keine Reaktionsprodukte konnten für die beiden Fluoroalkohole detektiert werden.

7.3 Ergebnisse und Diskussion

7.3.1 Oxidation von Hexafluoroisopropanol (HFiP)

Die CV und die MSCV von 5 mM HFiP in 1 M HClO₄ sind in Abb. 15 unten dargestellt, zusammen mit den entsprechenden Messungen von 1 M HClO₄. Der Anstieg in dem Faradayschen Strom beginnt bei ca. 2.5 V, gleichzeitig mit der Abnahme in dem Ionenstrom von HFiP (m/z 51). Bei diesem Potential setzt die OER in dem reinen Elektrolyten an. Aus dem MSCV ist ersichtlich, dass die Sauerstoffentwicklung in der HFiP-Lösung unterdrückt ist, und der Beginn zu 2.6 V verschoben ist. Wichtig ist, dass der Faradaysche Strom sich in Anwesenheit von HFiP nicht ändert. Ähnliche Ergebnisse wurden mit 1 mM HFiP-Lösung erhalten.

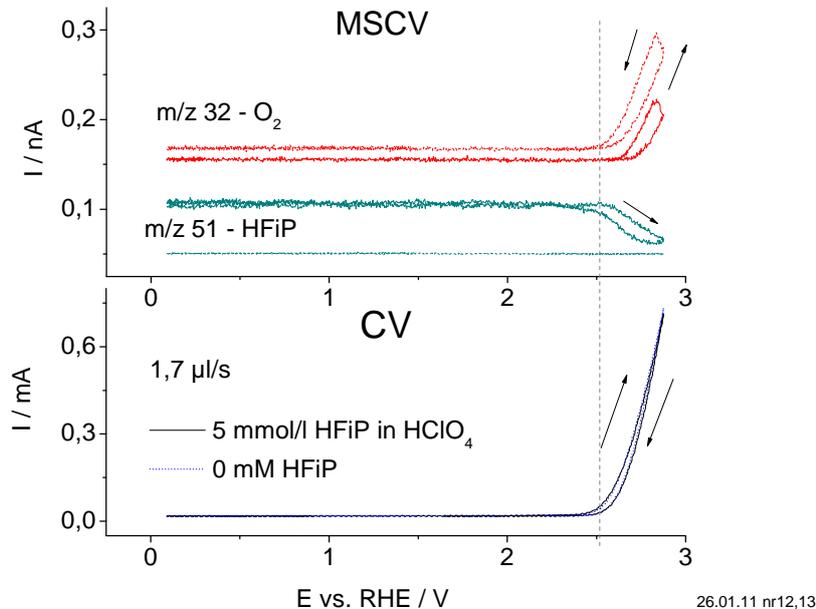


Abb. 15. Gleichzeitig aufgenommene CV und MSCV von 5 mM HFiP in 1 M HClO₄ (durchgezogene Linien) bei 1.7 µl/s, verglichen mit der Messung von dem Elektrolyten (gepunktet). Der Übersicht halber wurde das m/z 51 - Signal verschoben.

Die Stromausbeute für den HFiP-Verbrauch wurde aus der Differenz der Stromausbeute für die OER von der Gesamtstromausbeute (100 %) ermittelt:

$$A_{\text{HfiP}} = 100 - A_{\text{O}_2}$$

Um die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen zu berechnen, wurde die erhaltene HFiP-Stromausbeute in Gleichungen (15) und (17) für den Potentialbereich ab 2.5 V eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 und Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 7. Stromausbeuten und Elektronenanzahl für 1 mM HFiP in 1 M HClO₄, erhalten über die Ladung.

1 mM HFiP	A(O ₂) / %	A (HFiP) / %	z
1.7 µl/s	82	18	2.2
5 µl/s	52	48	1.6
10 µl/s	65	35	0.9

Tabelle 8. Stromausbeuten für O₂ und HFiP für 5 mM HFiP in 1 M HClO₄ bei den drei Flussraten, erhalten über die Ladung.

5 mM HFiP	A(O ₂) / %	A (HFiP) / %	z
1.7 µl/s	41	59	1.5
5 µl/s	32	68	0.6
10 µl/s	42	58	0.3

Bei höheren Flussraten tritt eine unvollständige Mischung in der Zelle auf, wie ausführlich in Abschnitt 4.5.2 beschrieben. Sie hat zur Folge, dass ein zu großer Abfall in dem HFiP-Signal vorgetäuscht wird. Das führt zu der Ermittlung von einer „scheinbaren“ Elektronenanzahl z über Gleichung (17). Deswegen wurde für die Bestimmung der Elektronenanzahl die tiefste Flussrate in Betracht gezogen. Der Wert von ca. 2 Elektronen spricht dafür, dass das Hauptprodukt der Reaktion fluoriertes Aceton ist, ähnlich wie bei der Oxidation von *i*-PrOH (s. Kap. 8). Für die Messungen bei dieser Flussrate wurde weiter aus der Differenz der Ionenströme der OER für den Grundelektrolyten und für die HFiP-Lösung die Abnahme der O₂-Bildungsrate über Gleichung (18) bestimmt. Das Verhältnis von dem O-Atomenfluss und dem Teilchenfluss des HFiP-Verbrauchs beträgt 1.05 für 1 mM und 0.7 für 5 mM HFiP, was bedeutet, dass für ein O-Atom, dass in der HFiP-Lösung nicht zu O₂ reagiert, ein HFiP-Molekül verbraucht wird.

Für die HFiP - Oxidation konnten keine Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Auch bei einem Potentialdurchlauf, bei dem die Massen des möglichen Reaktionsprodukts Hexafluoroaceton verfolgt wurden ($m/z = 166, 165, 147, 97$) war keinen Unterschied in den Signalen zu sehen. Das wahrscheinlichste Produkt, Hexafluoroaceton, bildet ein stabiles

Trihydrat mit geringem Dampfdruck, das gut in Wasser löslich ist und wahrscheinlich in der Lösung verbleibt ohne in das Massenspektrometer zu gelangen^[118]. Keine CO₂-Bildung wurde beobachtet. Dafür wäre ein C-F-Bindungsbruch nötig, der hier offensichtlich nicht möglich ist. In 0.1 mM HFiP in 1M HClO₄ waren die erhaltenen Signale zu schwach. Bei der Messung von 5 mM HFiP auf polykristallinem Platin trat keine Änderung in den Signalen auf, weder im CV noch in MSCV, bis zu der Potentialgrenze von 1.5 V. Dies bedeutet, dass keine Oxidation von HFiP an Platin in diesem Potentialbereich stattfindet. Die Messung ist im Anhang in Abb. 16.11 gezeigt.

7.3.1.1 Diskussion

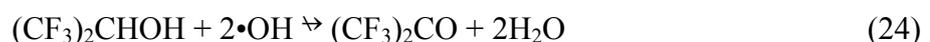
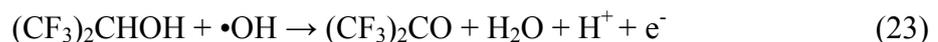
Der Faradaysche Strom in der 1 M HClO₄ und in der HFiP-Lösung bleibt gleich, wobei der Verbrauch an HFiP und die Unterdrückung von der OER eindeutig zu sehen sind. Das bedeutet, dass beide Reaktionen einen gemeinsamen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt haben, nämlich die Bildung der OH-Radikale, und die beiden Reaktionen in Konkurrenz zueinander stehen. Des Weiteren soll die Elektronenbilanz der beiden Reaktionen gleich sein. Also sollte der Reaktionsmechanismus die folgenden Tatsachen erklären:

- keine Änderung des Faradayschen Stroms;
- Unterdrückung der OER, wobei für jedes oxidierte HFiP-Molekül ein halbes O₂-Molekül weniger gebildet wird;
- $z = 2$ für die Oxidation von HFiP;

Laut diesen Überlegungen ist der folgende Reaktionsmechanismus wahrscheinlich:



oder



Der erste Schritt bei der HFiP-Oxidation ist die Bildung von OH-Radikalen, so wie bei der OER, mit Einelektronentransfer an der Elektrode. Die nachfolgenden Reaktionen (2) und (23) laufen unter der Abgabe von 1 Elektron pro $\bullet\text{OH}$ ab, jeweils für die Bildung von einem O_2 -Molekül oder ein Molekül fluoriertes Aceton aus einem HFiP Molekül. Die beiden Reaktionen stehen in Konkurrenz um die OH-Radikale, was die Unterdrückung der OER erklärt. Die Reaktion (24) würde zu einer Abnahme in dem Faradayschen Strom führen, weil nur Reaktion (1) an die Elektrode stattfindet, was 1 Elektron pro $\bullet\text{OH}$ liefert. Deshalb kann man behaupten, dass die HFiP-Oxidation über die OH-Radikale eingeleitet wird, gefolgt von einem Elektronentransfer an der BDD.

7.3.2 Oxidation von Trifluoroethanol

In Abb. 16 ist die Oxidation von 5 mM Trifluoroethanol in 1 M HClO_4 ab dem zweiten Messzyklus gezeigt, da nach dem ersten Messzyklus der Faradaysche Strom an der BDD-Elektrode abnimmt. Der Faradaystrom steigt ab 2.5 V an, ähnlich der OER in HClO_4 , begleitet von einem Abfall des Ionenstroms für Trifluoroethanol. Der Faradaystrom formt eine deutliche Schulter ab ca. 3.1 V, entsprechend einer Schulter in dem Ionenstrom von Trifluoroethanol. Erst nach Erreichen der Schulter setzt die CO_2 -Bildung ein, ersichtlich aus dem MSCV. Die OER ist komplett unterdrückt, bzw. werden noch vorhandene Sauerstoffspuren in der Lösung verbraucht (ein leichter Abfall ist im m/z 32-Strom ab 3 V erkennbar). Dabei fällt etwas auf: das CV in reiner HClO_4 nach der Messreihe mit Trifluoroethanol und das CV der Probelösung überlappen im Anstiegsbereich ab dem Potential von 2.6 V, bis ca. 3 V, wo sich dann die Schulter in der Probelösung bildet.

Nach der Messung an Trifluoroethanol wird im Grundelektrolyten weniger Strom erhalten. Die Messungen des Grundelektrolyten vor und nach den Experimenten mit Trifluoroethanol sind im Anhang, in Abb. 16.12 gezeigt.

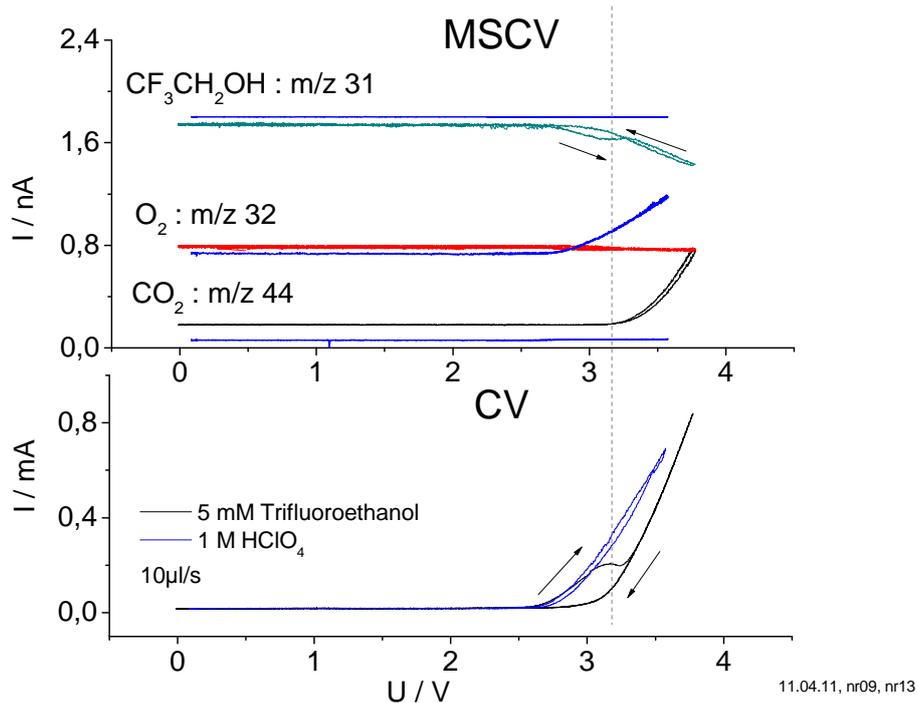


Abb. 16. Oxidation von 5 mM Trifluoroethanol in 1 M HClO_4 bei $10 \mu\text{l/s}$, verglichen mit dem Ergebnis im Grundelektrolyten nach der Messung mit Trifluoroethanol. Oben: MSCV der m/z 32 - O_2 (rot), 44 CO_2 (schwarz), 31 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (grün); unten: CV (schwarz). Die entsprechenden Messungen in dem Grundelektrolyten sind mit blau gekennzeichnet.

In Abb. 17 ist die Oxidation von 5 mM Trifluoroethanol gezeigt, in einer nicht entlüfteten Lösung, zusammen mit den Ergebnissen in HClO_4 nach der Messung mit Trifluoroethanol. Die Anwesenheit von O_2 in der Lösung spielt eine Rolle bei der Oxidation des fluorierten Alkohols, und ähnlich wie bei *i*-PrOH tritt ein O_2 -Verbrauch auf. In dem CV und in dem Ionenstrom des Analyten wird eine Schulter nicht eindeutig erreicht, ihr Potential wird um etwa 20 mV in anodischer Richtung verschoben und weist einen höheren Faradaystrom auf, verglichen zu den Messungen in der sauerstofffreien Lösung.

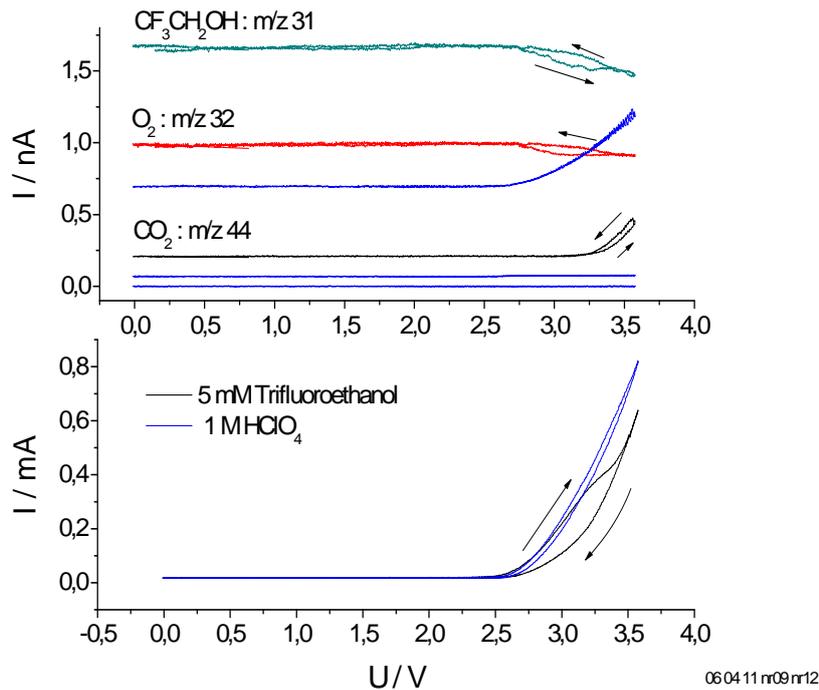


Abb. 17. Messung von 5 mM Trifluoroethanol in 1 M HClO_4 , in der Anwesenheit von O_2 . Oben: MSCV von CO_2 (m/z 44, schwarz), O_2 (m/z 32, rot) und Trifluoroethanol (m/z 31, grün), und die entsprechende Messung im Grundelektrolyten (blau); unten: CV von der Messung von 5 mM Trifluoroethanol (schwarz), und des Grundelektrolyten (blau); 5 $\mu\text{l/s}$, 10 mV/s.

Aus den Messergebnissen können zwei Vorgänge unterschieden werden, die Oxidation von Trifluoroethanol zu Zwischenstufen, und die Bildung von CO_2 ab 3.2 V. Die Oxidation von Trifluoroethanol setzt bei ca. 2.6 V ein, genau wie die OER in dem Grundelektrolyten, wobei interessant ist, dass die beiden CVs bis ca. 2.9 V demselben Verlauf folgen. Das kann bedeuten, dass die Oxidation des fluorierten Alkohols in diesem Bereich nur über OH-Radikale abläuft. Dieses Verhalten tritt bei allen Flussraten auf, sowie in der Messung von 5 mM $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ in der Anwesenheit von Sauerstoff. Außerdem fällt auf, dass in dem CV der Messungen mit $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ nach dem Plateau keine Hysterese auftritt. Des Weiteren zeigt das CV von dem Analyten ab 2.9 V weniger Strom als die Messung des Grundelektrolyten, was bei keiner der anderen hier untersuchten Verbindungen vorgekommen ist. In der Literatur ist dieser Effekt bei der Oxidation von Essigsäure zu finden^[18, 60]. Darauf wird in der Diskussion noch mal darauf eingegangen.

Die folgenden Rechnungen wurden anhand der Messergebnisse in O_2 -freier Lösung durchgeführt. In dieser Messung finden keine weiteren Reaktionen statt, außer der Oxidation

von Trifluoroethanol. Also stammt der Faradaysche Strom in der Schulter nur von dieser Reaktion.

Bei der tiefsten Flussrate wurde für die Schulter (ca. 3.1 V) eine Elektronenanzahl von 2 für den Verbrauch des Analyten berechnet. Das entspricht genau der Bildung von 3-Trifluoroethanal, das wahrscheinlich als Hauptprodukt in diesem Bereich entsteht. Die Höhe des Plateaus im CV korreliert nicht mit der Flussrate.

In dem zweiten Bereich wird aus dem Analyten CO₂ gebildet. Das bedeutet, dass eine Spaltung der starken C-C-Bindung in dem fluorierten Alkohol erfolgt, anders als bei HFIP bei vergleichbaren Faradayschen Strömen. Für die Rechnung wurde angenommen, dass der gesamte Faradaysche Strom aus der Oxidation von Trifluoroethanol stammt, weil die OER hier komplett unterdrückt ist. Aus den aufgenommenen Ionenströmen wurden die Stromausbeuten für CO₂ und die Elektronenanzahl der Oxidation von CF₃CH₂OH nach Gl. (15) und (17) ausgerechnet, die in Tabelle 9 unten aufgelistet sind. Aus den Teilchenflüssen bei der Flussrate von 1.6 µl/s ist ersichtlich, dass 37 % der reagierenden Analytmoleküle zu CO₂ oxidiert werden. Damit von einem Fluoroethanolmolekül zwei CO₂ entstehen, sind 6 e⁻ nötig. Wahrscheinlich wird nur das α-C zu CO₂ oxidiert, da die C-F-Bindung sehr stark ist. Deshalb wurde für die Berechnung der Stromausbeute von CO₂ mit z = 5 gerechnet.

Tabelle 9. Ergebnisse der Messung an 5 mM Trifluoroethanol in 1 M HClO₄ in der entlüfteten Lösung bei allen hier gemessenen Flussraten. Stromausbeuten und Elektronenanzahl für den Verbrauch an Trifluoroethanol in dem Potentialmaximum.

v	$A_{CO_2} / \%$	$A_{Trifluoroethanol} / \%$	$Z_{Trifluoroethanol}$
1.6 µl/s	66.6	100	2.80
5 µl/s	77.6	100	1.60
10 µl/s	70.2	100	0.98

Folgender Reaktionsmechanismus ist möglich:



Laut Reaktionen (1) und (25) werden pro •OH jeweils 2 e⁻ an der Elektrode umgesetzt, was für den Bereich bis 2.9 V die Überlappung der CVs erklärt.

Nach dem ersten Messzyklus mit Trifluoroethanol nimmt der Strom an der Elektrode ab. Wahrscheinlich bildet sich eine Polymerschicht an der BDD Oberfläche, ähnlich wie bei Phenol, welche die Elektrode passiviert, oder, wie in dem Fall von Essigsäure wird die Bildung von OH-Radikalen durch das Verdrängen der Wasser-Moleküle von der Elektrodenoberfläche gehemmt^[18, 28, 60, 119].

In dem Fall von EtOH dagegen findet direkte Oxidation an der BDD-Elektrode ab 2.2 V statt, und als Zwischenprodukt wurde Acetaldehyd gefunden^[76]. In dem Potentialbereich ab 2.5 V wird auch CO₂ gebildet, und die Elektronenzahl im Potentialmaximum beträgt $z = 10$, was nah an dem Wert von 12 Elektronen die für die vollständige Oxidation zu CO₂ liegt. In der Literatur ist die Oxidation von Acetaldehyd über OH-Radikale, erzeugt über die Fenton-Reaktion, zu Kohlenmonoxid und Methylradikal beschrieben^[120].

8 Oxidation von kleinen organischen Molekülen in wässrigem Elektrolyten

Dieses Kapitel wurde zum größten Teil veröffentlicht ^[76]

8.1 Isopropanol

8.1.1 Einleitung

Isopropanol ist als kleine aliphatische Verbindung gut als Testmolekül für das bessere Verständnis der an der BDD ablaufenden Prozesse geeignet. Es ist die homologe Verbindung zu HFIP, daher kann seine Untersuchung die Ergebnisse des vorherigen Kapitels ergänzen. Weiter wurde die Oxidation von MeOH^[70] und EtOH^[76] bereits auf BDD untersucht. Die elektrochemische Oxidation von i-Propanol auf Pt wurde mittels DEMS studiert, dabei entsteht als Hauptprodukt Aceton, ohne vollständige Oxidation zu CO₂^[121]. Die vollständige Reaktion von Aceton auf Pt ist nur nach seiner Adsorption möglich^[122].

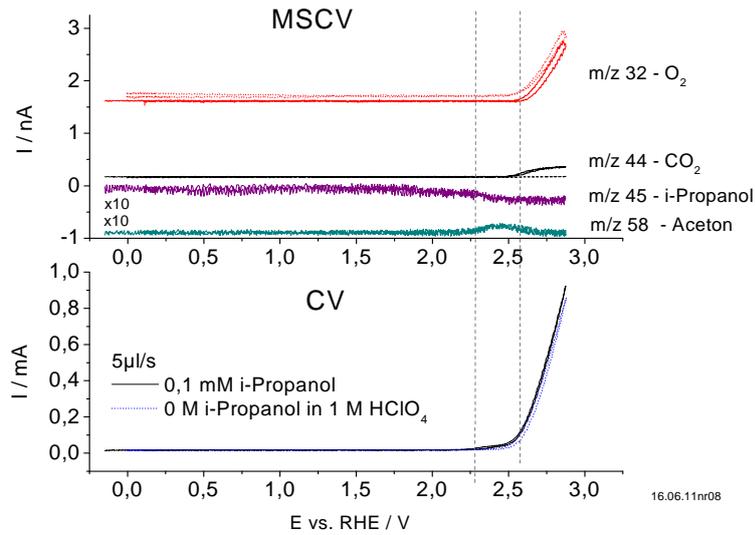
Drei Konzentrationen von i-PrOH wurden vermessen – bei den höheren war zu erwarten, dass keine Oxidation zu CO₂ stattfindet, sondern mehr Zwischenprodukte. Auch den Effekt von Sauerstoff in der Lösung wurde untersucht. Um die Untersuchung an Isopropanol zu vervollständigen, wurde hier auch Aceton studiert. Die thermodynamischen Potentiale für die Oxidation von i-PrOH und Aceton betragen 0.13 V und 0.10 V, berechnet aus den Freien Enthalpien aus der Literatur, für die komplette Oxidation zu CO₂, unter Vernachlässigung der Mischungseffekte^[123, 124].

8.1.2 Ergebnisse und Diskussion

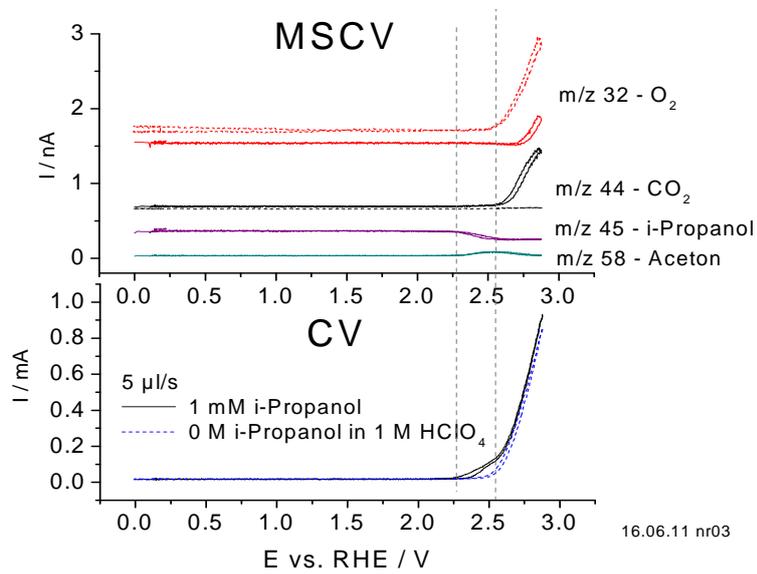
8.1.3 Oxidation von i-Propanol in sauerstofffreiem Elektrolyten

Das Hauptprodukt der Isopropanoloxidation war erwartungsgemäß Aceton, welches sich mit DEMS nachweisen lässt. Hier wurden deshalb die Ionensignale von Aceton (m/z = 58), i-PrOH (m/z 45), CO₂ (m/z 44) und O₂ (m/z 32) verfolgt. In Abb. 18 sind die erhaltenen CVs und MSCVs für die Messungen an 0.1, 1 und 5 mM i-PrOH angezeigt, zusammen mit den entsprechenden Messungen in 1 M HClO₄.

a) 0.1 mM
i-PrOH



b) 1 mM
i-PrOH



c) 5 mM
i-PrOH

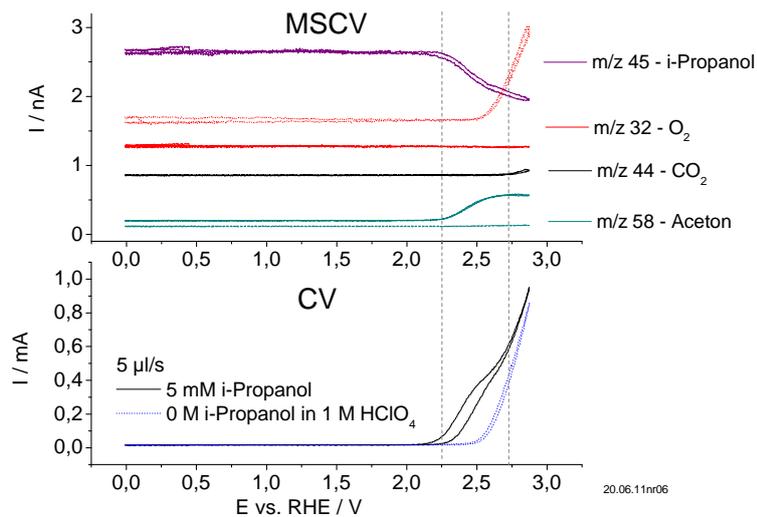


Abb. 18. Gleichzeitig aufgenommene MSCV und CV von 0.1 a), 1 b) und 5 c) mM i-PrOH in 1 M HClO₄ (durchgezogene Linien), und die dazugehörigen Messungen von 0 mM i-PrOH in 1 M HClO₄ (gepunktete Linien), für die Flussrate von 5 μ l/s.

Die OER in dem Elektrolyten setzt bei ca. 2.5 V ein, gleichzeitig mit einem Anstieg in dem Faradayschen Strom. In den CVs der i-PrOH-Lösungen ist stets ab ca. 2.3 V ein Zusatzstrom vorhanden, der ein Plateau erreicht. In den MSCVs beginnt die Abnahme in dem i-PrOH-Signal dementsprechend bei 2.3 V, begleitet von einem Anstieg in dem Aceton-Signal. Die Bildung von CO₂ beginnt ab 2.5 V. Mit steigender i-PrOH Konzentration wird die OER stärker unterdrückt.

Für die Konzentration von 0.1 mM erreicht der Verbrauch an i-PrOH einen Grenzstrom ab ca. 2.5 V. Ab diesem Potential beginnt das Aceton-Signal zu sinken, bis es die Basislinie erreicht, während das CO₂-Signal zunimmt und bei ~2.6 V einen Grenzstrom erreicht. Das Plateau in dem CV liegt bei etwa 2.3 V bei einem Strom von 0.02 mA. Die OER ist nur leicht unterdrückt.

Bei der Konzentration von 1 mM beginnt der Verbrauch an i-PrOH bei ca. 2.4 V, zusammen mit dem Anstieg an Aceton, und erreicht einen Grenzstrom bei ~2.6 V. Ab dieser Stelle sinkt das Aceton-Signal fast bis zu seinem Hintergrundsignal und CO₂ wird gebildet, erreicht aber im Unterschied zu der Messung von 0.1 mM i-PrOH nicht eindeutig einen Grenzstrom. In dem Faradaystrom ist kein klares Plateau zu erkennen. Die OER ist deutlich unterdrückt. Der Übersicht halber ist in Abb.19 eine Auftragung der Ionensignale und des Faradayschen Stroms gegen die Zeit gezeigt.

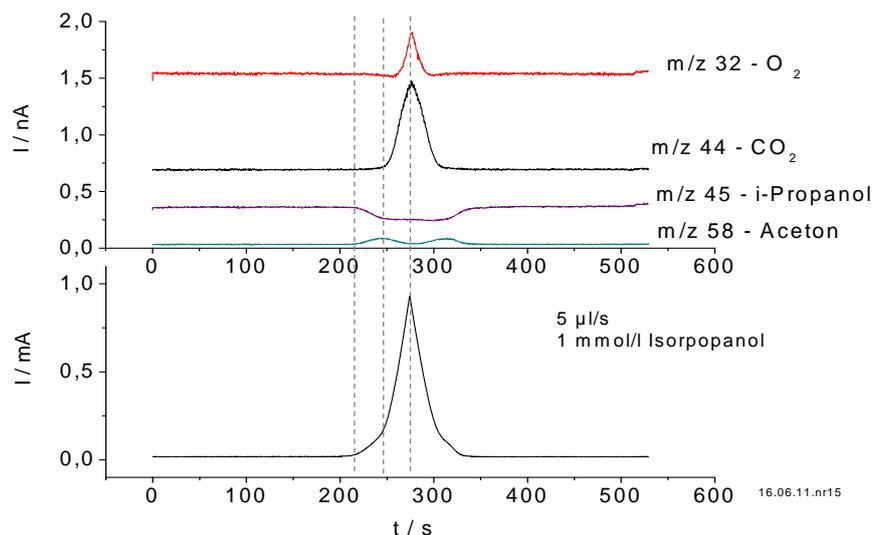


Abb.19. Auftragung der Ionensignale und des Faradaystroms gegen die Zeit, für die Messung von 1 mM i-PrOH (wie in Abb. 18 b), Flussrate 5 µl/s. Die Zeitskala wurde um den Betrag der Zeitkonstante für den Ionennachweis korrigiert.

Bei der Messung von 5 mM i-PrOH ist die OER komplett unterdrückt, s. Abb.19 und Abb. 18c). Gleichzeitig mit dem Verbrauch von i-PrOH bei 2.2 V findet die Bildung von Aceton statt. Keins der beiden Signale erreicht einen Grenzstrom, aber in dem Acetonsignal ist in dem Bereich des maximalen Potentials (ca. 2.8 V) einen geringen Abfall zu sehen. Die Bildung von CO₂ findet bei ca. 2.7 V statt, zusammen mit der Abnahme von Aceton, und ist ziemlich schwach. In dem CV ist der Anstieg in dem Faradaystrom bei ca. 2.2 V, formt eine Schulter bei ~2.5 V und ändert seine Steigung bei ~2.7 V, wo auch das i-PrOH-Signal eine kleine Änderung aufweist. Bei dieser Konzentration wurden auch weitere schwache Massensignale nachgewiesen, wie z.B. m/z 31, wobei es sich um MeOH oder EtOH handeln könnte. Seine Intensität beträgt nicht mehr als 5 % des Ionensignals von i-PrOH und tritt parallel zu der Acetonbildung und dem i-PrOH-Verbrauch auf. Weitere schwächere Signale, m/z = 28, m/z = 30 und m/z = 74 wurden ab 2.8 V nachgewiesen. Die Massen von m/z = 28 und m/z = 30 könnten möglicherweise von Ethan stammen, aber ihre Intensitäten entsprechen nicht dem Fragmentierungsmuster des Ethan-Spektrums. Bei der Oxidation von Essigsäure wurde dem Fragment von m/z = 74 Methylacetat zugeordnet, was auf die Bildung von Methylradikalen hinweist^[18].

8.1.3.1 Diskussion

Alle Messungen der Elektrooxidation von Isopropanol können in zwei Bereiche unterteilt werden. Der Bereich, in dem die Oxidation von Isopropanol einsetzt, und dann der Bereich in dem die OER und die CO₂-Bildung stattfinden. Die Oxidation von i-PrOH beginnt bei einem tieferen Potential als die OER in dem Elektrolyten, begleitet von dem zusätzlichen Faradaystrom in dem CV. In diesem Potentialbereich sind noch keine OH-Radikale in der Lösung vorhanden. Das zeigt, dass in diesem Bereich eine direkte Oxidation an der Elektrode stattfindet. Bei den Konzentrationen von 0.1 und 1 mM i-PrOH wird CO₂ erst dann gebildet, wenn das i-PrOH-Signal einen Grenzstrom erreicht. Das CO₂-Signal erreicht eindeutig einen Grenzstrom im Fall von 0.1 mM, und weniger deutlich bei 1 mM i-PrOH. Bei 5 mM entsteht CO₂ nur bei dem hohem Potential von ca. 2.7 V. Bei Potentialen tiefer als 2.5 V erfolgt eine direkte Oxidation von i-PrOH zu Aceton an der Elektrode. In dem Bereich wo die OER in dem reinen Elektrolyten stattfindet, d.h. ab 2.5 V, werden aus dem wässrigen Elektrolyten OH-Radikale gebildet, die weiter zur Oxidation von i-PrOH zu CO₂ führen. Für die vollständige Oxidation zu CO₂ ist ein C-C-Bindungsbruch notwendig, und offenbar wird dieser Prozess

durch die $\bullet\text{OH}$ eingeleitet. Erwartungsgemäß überwiegt die Zwischenstufen-Bildung bei den hohen Probenkonzentrationen, während bei geringeren Konzentrationen die CO_2 -Bildung in größerem Ausmaß erfolgt. Die Erklärung dafür ist, dass die Bildungsrate der OH-Radikale potentialabhängig ist, so dass bei einer höheren Konzentration an Spezies in der Lösung die vorhandenen $\bullet\text{OH}$ für die Oxidation zu CO_2 nicht ausreichen. Für die komplette Oxidation zu CO_2 sind $18 e^-$ pro i-PrOH – Molekül erforderlich (oder $6 e^-$ pro C-Atom), die entweder direkt an der Elektrode oder „indirekt“ über die OH-Radikale übertragen werden. Die Messungen bei unterschiedlichen Flussraten zeigten vergleichbare Effekte.

In allen Experimenten korreliert der Strom des Plateaus in den CVs mit der Flussrate und mit der Konzentration, wie in Abb. 20 gezeigt. Der Strom des Plateaus wurde am Sattelpunkt abgelesen. Der Zusammenhang von dem Faradayschen Strom mit $v^{1/3}$ deutet auf Diffusionshemmung [79, 125]. In allen Fällen beginnt die CO_2 -Bildung an dem positiven Ende des Plateaus.

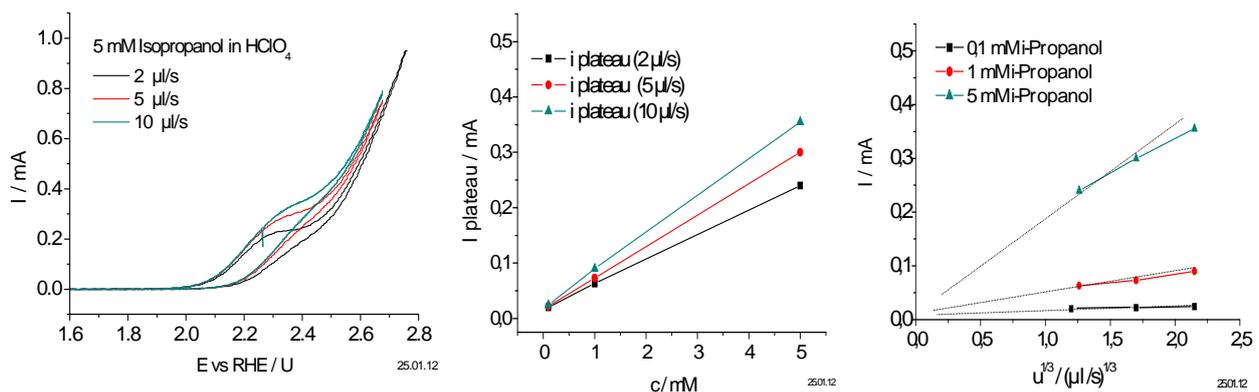


Abb. 20. Vergleich der CVs für die Messung an 5 mM i-PrOH bei den Flussraten von 2, 5 und 10 $\mu\text{l/s}$ (links); Auftragung von dem Faradaystrom der Schulter gegen die Konzentration von i-PrOH (Mitte), und gegen die dritte Wurzel der Flussrate (rechts).

Die beiden oben beschriebenen Bereiche werden getrennt diskutiert. Wie bereits erwähnt, aufgrund der unvollständigen Mischung in der Zelle bei höheren Flussraten wurde für die Ermittlung von z jeweils die tiefste Flussrate verwendet ($\leq 2 \mu\text{l/s}$).

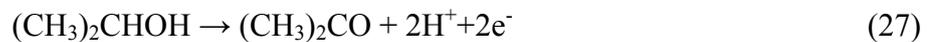
In dem ersten Bereich ist der Faradaysche Strom nur auf die Oxidation von i-PrOH zurückzuführen. Somit beträgt seine Stromausbeute 100 %. Die daraus ermittelte Anzahl der umgesetzten Elektronen beträgt 2, berechnet über Gl. (15) und Gl. (17), wie in Abschnitt 4.6 beschrieben. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass Aceton als Hauptprodukt in diesem Bereich gefunden wurde. In dem zweiten Potentialbereich wurde

$A_{i\text{-PrOH}}$ aus der Differenz der A_{OER} zu 100 % erhalten, wie in Abschnitt 7.3.1 auf S. 48 für HFiP ausführlich beschrieben. Die Elektronenanzahl wurde dementsprechend ermittelt.

Für die Konzentrationen von 0.1, 1 und 5 mM i-PrOH betrug z jeweils 15, 15.5 und 4 e^- . Die ermittelte Elektronenanzahl für die geringen Konzentrationen ist nahe zu 18, der Elektronenanzahl für die komplette Oxidation zu CO_2 . Die Stromausbeuten vom Verbrauch an i-PrOH und Bildung von CO_2 sind sehr ähnlich (vgl. Tabelle 11). In dem Fall von 5 mM ist z erheblich geringer, und so ist auch die CO_2 -Bildungsrate. Die Unterdrückung der OER, die bei jeder Konzentration vorkam, spricht für die Konkurrenz um die OH-Radikale.

Der folgende Mechanismus wird vorgeschlagen:

Bei Potentialen tiefer als 2.5 V erfolgt ein direkter Elektronentransfer an der BDD-Elektrode, woran OH-Radikale nicht beteiligt sind:



Bei Potentialen höher als 2.5 V verläuft neben der Bildung der OH-Radikale nach Reaktion (1), neben der OER und wahrscheinlich auch neben Reaktion (27), die folgende Reaktion^[126, 127]:



Die Stromausbeuten und die Elektronenanzahl für die Oxidation an i-PrOH in den zwei Potentialbereichen sind in Tabelle 10, Tabelle 11 und Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 10. Stromausbeuten, Elektronenanzahl und Verhältnis der Bildungs- bzw. Verbrauchsrate für Aceton und Isopropanol für das Potential < 2.5 V, bei 2 $\mu\text{l/s}$ für die drei gemessenen Konzentrationen i-PrOH.

c/mM	A(i-PrOH)/ %	A(Aceton)/ %	A(O_2)/ %	A(CO_2)/ %	$n_{\text{Aceton}}/n_{i\text{-PrOH}}$	$Z_{i\text{-PrOH}}$
0.1	100	135	0	0	1	2.1
1	100	117	0	0	0.9	2.3
5	100	119	0	0	1.1	1.8

Tabelle 11. Stromausbeuten, Elektronenanzahl und Verhältnis der Bildungsraten für Aceton und Isopropanol für das Potential oberhalb 2.5 V, bei 2 $\mu\text{l/s}$ für die drei gemessenen Konzentrationen i-PrOH.

c / mM	A(i-PrOH)/ %	A(Aceton)/ %	A(O ₂)/ %	A(CO ₂)/ %	$n_{\text{Aceton}}/n_{\text{i-PrOH}}$	$Z_{\text{i-PrOH}}$
0.1	10	0	90	8	0	15
1	55	0	45	40	0	15.5
5	100	40	0	14	0.5	4

Aufgrund der unvollständigen Mischung wurden bei den weiteren Flussraten von 5 und 10 $\mu\text{l/s}$ die nach Gleichungen (15) und (16) ermittelten Stromausbeuten angegeben, unter der Verwendung von den bereits bekannten z. Die Ermittlung der $A_{\text{i-PrOH}}$ aus dem Unterschied von der A_{O_2} und 100 % hier ergibt sich nicht als sinnvoll, weil dieser Effekt ebenso Aceton betrifft, dessen Stromausbeute sich auf diese Weise nicht korrigieren lässt. In dem Fall für 0.1 mM sind die Signale im Bereich unterhalb 2.5 V sehr schwach, und dadurch ergäbe sich eine zu große Ungenauigkeit bei der Berechnung der Stromausbeuten bei den Flussraten von 5 und 10 $\mu\text{l/s}$.

Tabelle 12. Übersichtstabelle für die Messreihe an Isopropanol, Stromausbeuten für die Potentiale von ca. 2.3 V und ca. 2.8 V

A/% u / μ l/s		0.1 mM Isopropanol				1 mM Isopropanol				5 mM Isopropanol			
		A (i-PrOH)	A(Aceton)	A (O ₂)	A(CO ₂)	A (i-PrOH)	A(Aceton)	A (O ₂)	A(CO ₂)	A (i-PrOH)	A(Aceton)	A (O ₂)	A(CO ₂)
2 μ l/s	E~2.3 V	100	135	0	0	100	117	0	0	100	119	0	0
	E~2.8 V	10	0	90	8	55	0	45	40	100	40	0	14
5 μ l/s	E~2.3 V	zu schwaches Signal	zu schwaches Signal	0	0	164	174	0	0	224	250	0	0
	E~2.8 V	30	0	91	6	101	zu schwaches Signal	38	45	219	85	0	14
10 μ l/s	E~2.3 V	zu schwaches Signal	zu schwaches Signal	0	0	250	273	0	0	317	360	0	0
	E~2.8 V	42	0	100	14	156	0	29	50	362	150	0	10

8.1.4 Oxidation von Isopropanol in Anwesenheit von Sauerstoff

Die Oxidation von 0,1, 1 und 5 mM i-PrOH in O₂-haltiger Lösung für die Konzentrationen von für die Flussraten von 1,6, 5 und 10 µl/s wurde ebenso studiert. Abb. 21 zeigt die Messung von 1 mM i-PrOH in nicht entlüfteter 1 M HClO₄, zusammen mit der entsprechenden Messung in HClO₄. Im Unterschied zur O₂-freien Lösung ist bei ca. 2,5 V eine Abnahme in dem O₂-Signal zu sehen, das ab ca. 2,7 V wieder ansteigt. Folglich nimmt O₂ an die Oxidation von i-PrOH teil, nach der Bildung von •OH, wie in der Literatur für Essigsäure beschrieben^[72].

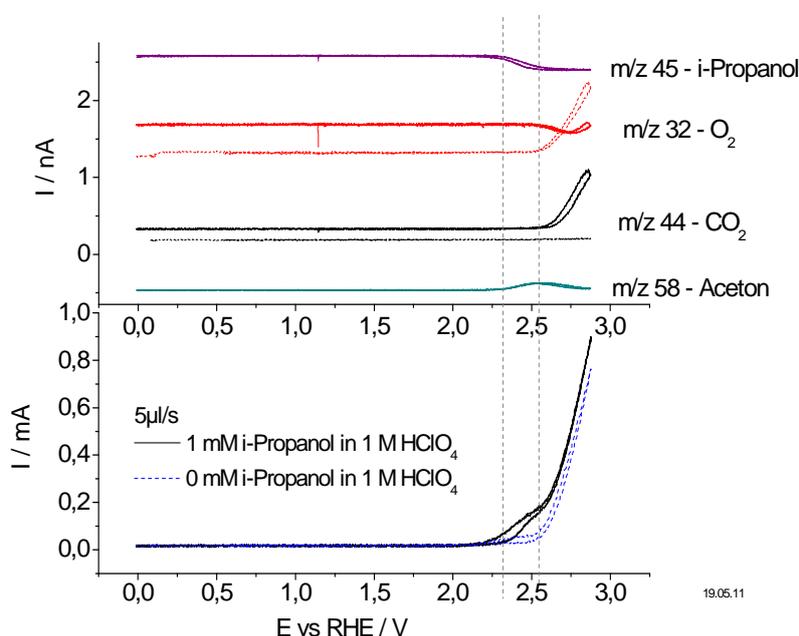


Abb. 21. Gleichzeitig aufgenommene MSCV (oben), für m/z 32 (O₂), m/z 44 (CO₂), m/z 45 (i-Propanol) und m/z 58 (Aceton), und CV (unten), für 1 mM i-Propanol in 1 mM HClO₄, durchgezogene Linien, gepunktet: 1 M HClO₄. Vorschubgeschwindigkeit 10 mV/s, Flussrate 5 µl/s, sauerstoffhaltige Lösungen.

Mit zunehmender Konzentration an i-PrOH wird die Bildung von Zwischenprodukte vor der vollständigen Oxidation zu CO₂ bevorzugt, wie in der O₂-freien Lösung. Der Sauerstoffverbrauch steigt mit der Konzentration an i-PrOH an.

Auch unter diesen Bedingungen ist der erste Schritt die direkte Oxidation von i-PrOH an der BDD. Die weitere Oxidation zu CO₂ erfolgt ab dem Potential, bei dem die OH-Radikale gebildet werden. Reaktionen von photolytisch erzeugten OH-Radikalen mit i-PrOH sind in

der Literatur beschrieben^[126, 127]. Demzufolge lässt sich der Verbrauch an O₂ oberhalb 2.5 V wie folgt erklären:



Sauerstoff sollte erwartungsgemäß mit den aus dem i-Propanol entstandenen Radikalen eine schnelle Reaktion eingehen und Peroxyradikale bilden. Die entsprechenden Ratenkonstanten liegen i.A. in dem Bereich von 10⁹ Lmol⁻¹s⁻¹^[126]. Sauerstoff reagiert nicht in dem Potentialbereich von < 2.5 V, wo überwiegend Aceton ohne die Mitwirkung von •OH entsteht. Das bedeutet, dass in diesem Potentialbereich der direkte Elektronentransfer an der BDD zwar zu einem Radikalspezies führen kann, dies aber genügend schnell ein zweites Elektron abgibt, bevor eine Reaktion mit O₂ auftritt. Für den Potentialbereich ab 2.5 V finden die Reaktionen weit genug von der BDD statt, so dass neben Reaktionsgleichung (29) auch Reaktion (30) mit dem Sauerstoff in der Lösung stattfinden kann. Möglicherweise ist dann die Unterdrückung der OER nicht nur an die Konkurrenz für •OH zurückzuführen, sondern auch auf die Reaktion des entstandenen O₂ zu Peroxyradikalen. Sauerstoff reagiert aber erst mit Radikalen, die über Reaktionen der vorhandenen OH-Radikale mit der Probesubstanz gebildet werden. Für diese Reaktion wäre also ein •OH für eine andere Reaktion verbraucht, und weniger O₂ wird detektiert verglichen zu dem Elektrolyten. Demzufolge liegt die Unterdrückung der OER grundsätzlich an die Teilnahme von •OH an anderen Reaktionen. In allen Fällen reagieren die OH-Radikale überwiegend mit den vorhandenen Probemolekülen, statt miteinander zu O₂.

8.1.5 Oxidation von Isopropanol in Sauerstoff-gesättigter Lösung

Im Zusammenhang mit dem oben beschriebenen Experiment mit O₂-haltiger Lösung, ergab sich die Frage wie sich i-PrOH in O₂-gesättigter Lösung in dem Potentialbereich der Sauerstoffreduktion verhält. Die folgende Reaktion zu Hydroperoxyl-Radikal war von Interesse, und ob es weiter mit i-PrOH reagiert:



Die Messungen wurden mit einer mit O₂ gesättigten 1 mM i-PrOH-Lösung durchgeführt. Neben den Massensignalen von i-PrOH (m/z 45), Aceton (m/z 58), CO₂ (44) und O₂ (m/z 32)

wurde hier auch das m/z von H_2 erfasst ($m/z = 2$). Die erhaltenen CV und MSCV sind in Abb. 22 dargestellt.

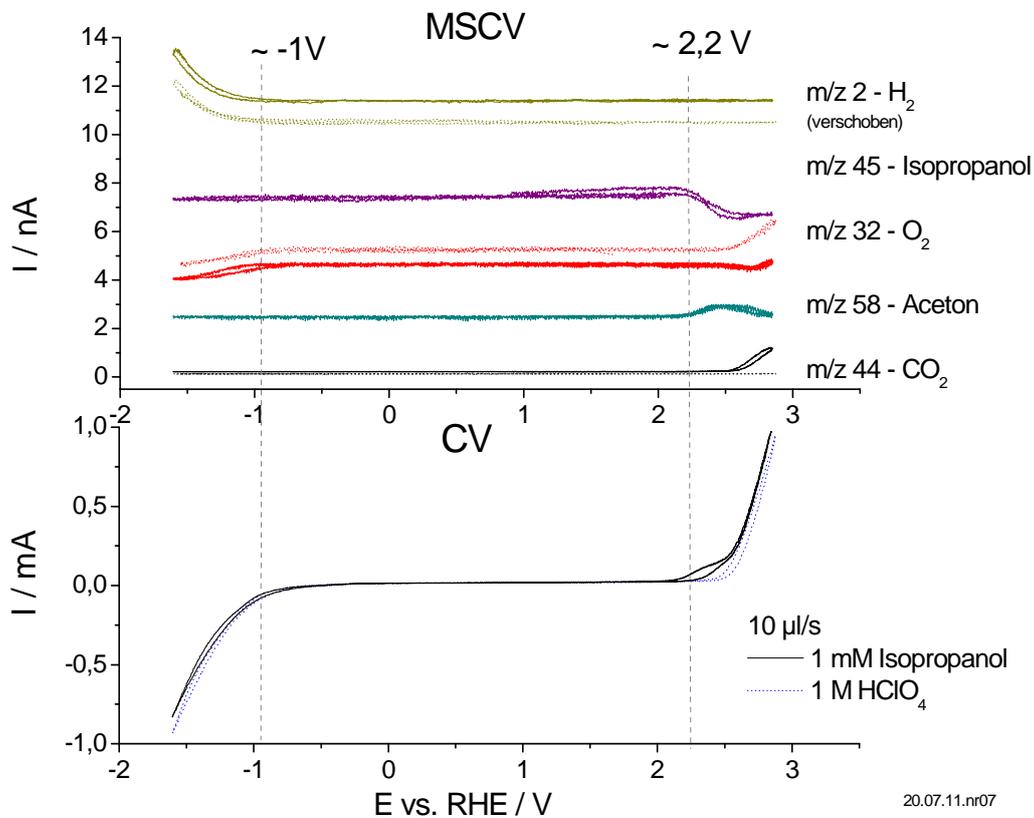
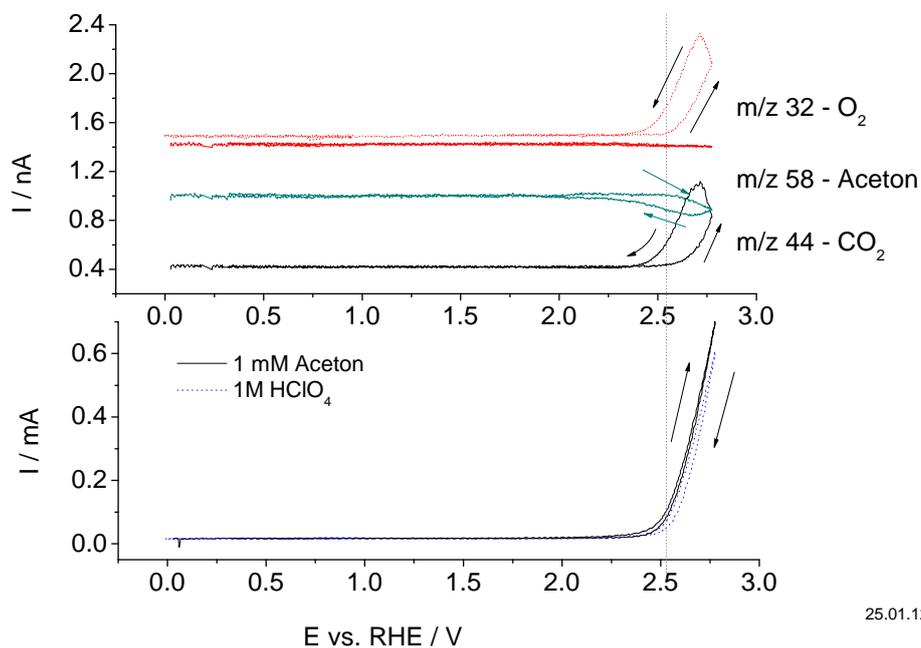


Abb. 22. Oxidation von 1 mM i-PrOH in O_2 -gesättigter 1 M $HClO_4$, 10 μ l/s. Gleichzeitig aufgenommene MSCV (oben) und CV (unten), mit Probesubstanz (durchgezogen) und im Grundelektrolyten (gepunktete Linien).

Die Oxidation verläuft wie in dem vorherigen Abschnitt ausführlich beschrieben (Kap. 8.1.4). In dem kathodischen Bereich, ab ca. -1 V, beginnt der Faradaystrom zu sinken, zusammen mit der Wasserstoffentwicklung, entsprechend dem üblichen CV von BDD in dem Grundelektrolyten. In dem MSCV ist auch Verbrauch an O_2 deutlich zu sehen, vorhanden in den beiden O_2 -haltigen Lösungen. In dem i-PrOH-Signal ist kein Unterschied zu erkennen. Das bedeutet dass i-Propanol unter diesen Bedingungen nicht reduziert wurde. Demzufolge entsteht der Faradaystrom in dem CV bei der Reduktion von O_2 zu H_2O oder H_2O_2 und der H_2 -Entwicklung. Ob $\bullet OOH$ gebildet wird, wurde nicht klar.

8.2 Aceton

Die Oxidation von 5 mM Aceton in 1 mM HClO₄ in entlüfteter Lösung ist in Abb. 23 dargestellt. Nur eine geringe, aber erkennbare Zunahme des Faradaystromes ist in dem CV zu sehen, verglichen zu dem Grundelektrolyten. Aus dem MSCV ist ersichtlich, dass die OER komplett unterdrückt ist, analog zu der Messung von 5 mM i-PrOH (vgl. Abb. 18 c)). Eine leichte Abnahme ist im O₂-Signal ab 2.5 V erkennbar. Der Verbrauch an Aceton setzt bei ca. 2.5 V ein, wo in dem Grundelektrolyten die OER beginnt. Die CO₂-Bildung erfolgt bei etwas höherem Potential.



25.01.12.nr05

Abb. 23. Oxidation von 5 mM Aceton, MSCV (oben) der Ionensignale für O₂ (m/z 32), CO₂ (m/z 44) und Aceton (m/z 58); und CV (unten), 5 mM Aceton (durchgezogene Linien) und Grundelektrolyt (gepunktet), bei 2 µl/s.

Bleibt die OH-Bildungsrate von der Anwesenheit des Acetons unbeeinflusst, kann man aus den Ergebnisse schließen, dass alle •OH an die Oxidation von Aceton teilnehmen, und nicht weiter zu O₂ reagieren. Falls die gebildeten O₂-Moleküle mit dem Aceton reagieren und deswegen nicht nachweisbar sind, sollten insgesamt drei •OH daran beteiligt werden (zwei für die O₂-Bildung, dann mindestens eins für Reaktion mit dem Aceton-Molekül). Ob diese Reaktion stattfindet, lässt sich aus der Stoffmenge an O-Atomen, beteiligt an der OER in dem Grundelektrolyten, und dem Verbrauch an Aceton in der Lösung schließen (s. Tabelle 13).

Da die OER in Anwesenheit von Aceton komplett unterdrückt ist, ist die Differenz der O_2 -Ionenströme in dem Grundelektrolyten und der Probelösung gleich dem Ionenstrom im Grundelektrolyten (100 % der O-Atome werden nicht als O_2 detektiert).

Das ermittelte Verhältnis zwischen der bei der OER im Grundelektrolyten gemessenen O_2 -Bildungsrate (bezogen auf die O-Atome) und der Acetonverbrauchsrate in der Probelösung beträgt 1.3, gemittelt über den gesamten Bereich, bzw. 2.2 bei dem maximalen Potential. Damit ist das Verhältnis deutlich geringer als 3, also eine Reaktion zwischen dem gebildeten O_2 und dem Aceton findet in keinem großen Ausmaß statt. Der geringe Zusatzstrom in der Aceton-Lösung im Vergleich zu dem Elektrolyten könnte darauf hindeuten, dass in dem elektrochemischen Schritt nach der Reaktion von einem OH-Radikal mit einem Aceton-Molekül mehr als ein Elektron beteiligt ist.

Die Elektronenanzahl für den Acetonverbrauch beträgt bei dem maximalen Potential 5.3, während für die komplette Oxidation zu CO_2 16 e^- erforderlich sind. Die Stromausbeute von CO_2 liegt bei ca. 40 %, also entstehen bei dieser Reaktion auch andere Produkte. Die aus der Messung ermittelten Daten sind in Tabelle 13 unten angegeben, berechnet wie vorher ausführlich beschrieben (Kap.4.6).

Tabelle 13. Stromausbeuten für den Aceton-Verbrauch, und O_2 , bzw. CO_2 – Bildung, mittlere Elektronenzahl z pro Aceton-Molekül, und Verhältnis von der Verbrauchsrate an Aceton zu der O-Atomen, beteiligt in der OER im Grundelektrolyten.

	$A_{Aceton} / \%$	$A_{O_2} / \%$	$A_{CO_2} / \%$	z	$\Delta n_o / n_{Aceton}$
Gemittelt ab 2.0V	100	0	39	3.3	1.3
E_{max}	100	0	42	5.3	2.2

8.3 Cyclohexan

Auf Grund der geringeren Reaktivität von gesättigten Kohlenwasserstoffen war bei Cyclohexan zu erwarten, dass seine Oxidation von den OH-Radikalen eingeleitet wird, und nicht direkt an der BDD-Elektrode erfolgt. Die Messergebnisse von der Oxidation von gesättigter Cyclohexan-Lösung (~ 0.7 mM) in 1 M HClO_4 sind in Abb. 24 gezeigt, verglichen mit der Messung im Grundelektrolyten. Der Übersicht halber ist neben dem CV und MSCV auch eine Auftragung gegen die Zeit angegeben.

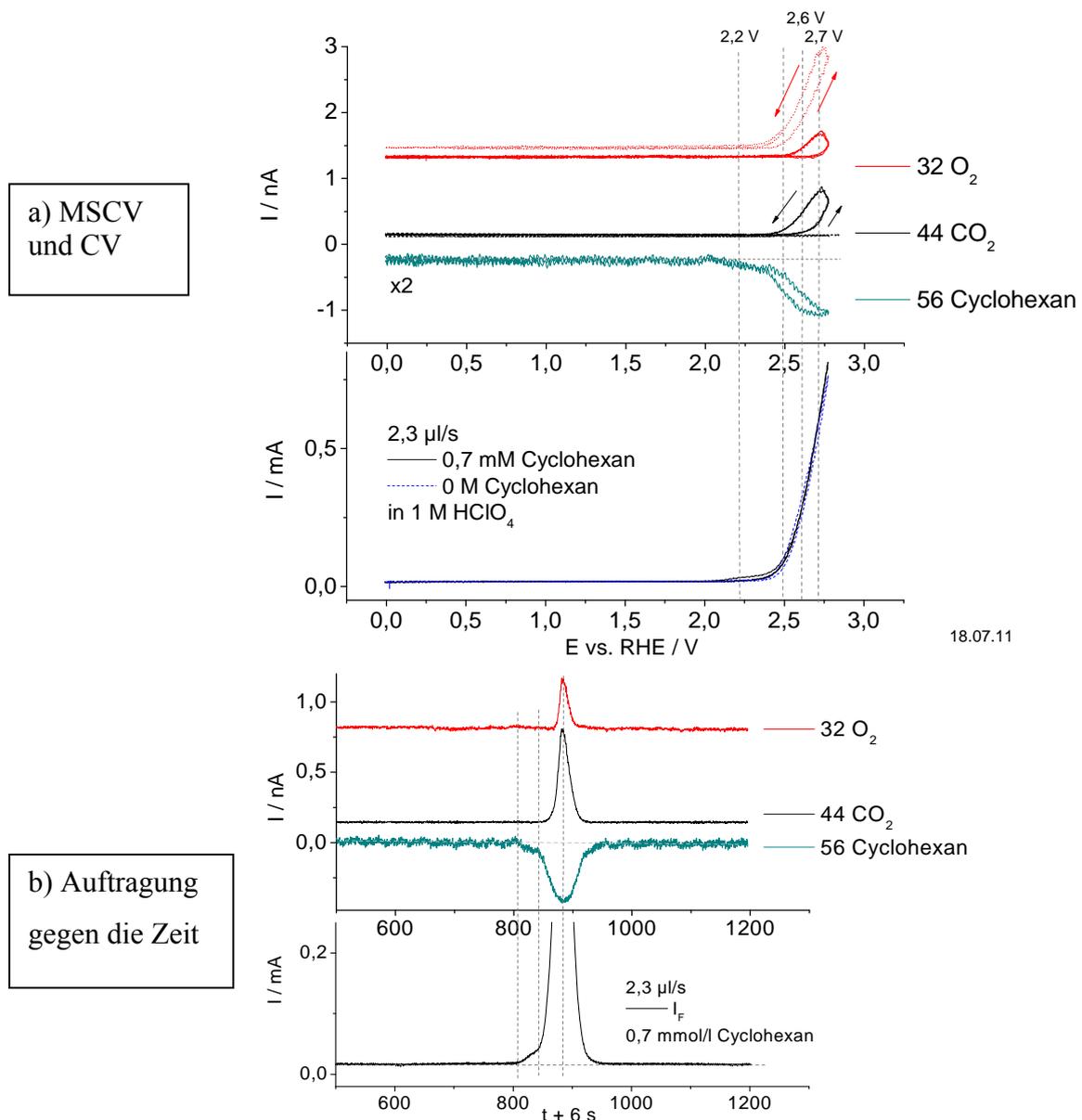


Abb. 24. a) MSCV und CV von ~ 0.7 mM Cyclohexan in 1 M HClO_4 (durchgezogen), zusammen mit den entsprechenden CV und MSCV von 1 M HClO_4 (gepunktet) bei $2.3 \mu\text{l/s}$; b) Auftragung der Ionenströme gegen die Zeit, Zeitkonstante des Ionennachweises berücksichtigt. Die Ionenströme wurden der Übersicht halber verschoben.

Die Schulter im CV und MSCV befindet sich bei ca. 2.2 V, wo kein Angriff von •OH-Radikalen erwartet wird. Daraus kann man schließen, dass die Oxidation direkt an der BDD-Elektrode erfolgt, trotz der niedrigen Reaktivität aliphatischer Verbindungen. Die CO₂-Bildung erfolgt oberhalb 2.5 V, in dem Bereich wo in dem wässrigen Elektrolyten die OER beginnt, daran sollten also •OH beteiligt sein. Die mittlere Anzahl der beteiligten Elektronen z wurde über den Cyclohexan-Verbrauch ermittelt. Der Strom der Schulter korreliert mit dem dritten Wurzel der Flussrate wie in Abb. 25 unten gezeigt. Das spricht dafür, dass eine Diffusionshemmung vorliegt. Wir finden z = 3 in dem Bereich der direkten Oxidation (unter 2.5 V) und z = 16 bei dem Umkehrpotential (2.8 V). Die Berechnung erfolgte wie in Kap. 4.6 beschrieben, unter die Annahme, dass der gesamte Faradaysche Strom aus der Oxidation von Cyclohexan und Wasser zu O₂ stammt:

$$A_{\text{Cyclohexan}} + A_{\text{O}_2} = 100\%$$

Für die vollständige Oxidation zu CO₂ sind 36 e⁻ erforderlich, oder 6 e⁻ pro C-Atom. Die Ergebnisse für 2.3 µl/s sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Das Verhältnis von 2.5 von den Teilchenflüssen von CO₂ und Cyclohexan spricht dafür, dass am Potentialmaximum von jedem Cyclohexanmolekül etwa 3 CO₂-Moleküle entstehen.

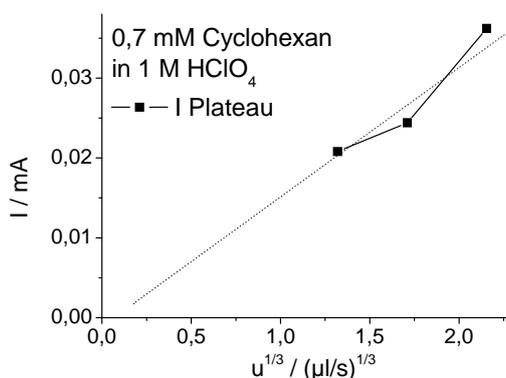


Abb. 25. Auftragung von dem Faradayschen Strom im Plateau gegen die dritte Wurzel der Flussrate für die Messung von 0.7 mM Cyclohexan.

Tabelle 14. Stromausbeuten, Elektronenanzahl und Verhältnis der Bildungsrate von CO₂ zu der Verbrauchsrate von Cyclohexan, für ca. 0.7 mM Cyclohexan in 1 M HClO₄ bei 2.3 µl/s, gemittelt über den Bereich ab 2 V und für den Potentialmaximum bei 2.8 V.

	A _{Cyclohex.} / %	A _{O₂} / %	A _{CO₂} / %	z	n _{CO₂} /n _{Cyclohex.}
Gemittelt ab 2V	87	13	24	7.7	0.36
E _{max}	20	80	30	16	0.9

Zu Beginn der Messung wurde ein Massenspektrum von der Cyclohexan-Lösung aufgenommen, bei 0 V und 2.8 V, und mit dem Massenspektrum in dem Grundelektrolyten verglichen (s. Anhang, Abb. 16.14). Die Fragmente von Cyclohexan waren erkennbar, so wie ihre Abnahme bei 2.8 V. Keine weiteren Massen sind aufgetreten. Mögliche Produkte der Oxidation von dem Analyten sind Cyclohexanol und Cyclohexanon, und bei der Messung wurden auch die m/z von 57 und m/z 55 verfolgt (Abb. 16.14 im Anhang). Im Signal von Cyclohexanon ist einen Anstieg zu sehen, allerdings sehr schwach und verrauscht.

8.4 Benzol

Die Elektrooxidation von 0.87 mM Benzol in 1 M HClO₄ ist in Abb. 26 dargestellt. Bei 1 V ist ein kleiner Peak in dem CV erkennbar, ohne entsprechendes Signal in dem MSCV. Der Faradaysche Strom steigt deutlich ab ca. 2 V an, zusammen mit der Abnahme in dem Ionenstrom von Benzol in dem MSCV (m/z 78). Der Faraday Strom formt ein Plateau, dann steigt steiler ab ca. 2.5 V. Der Ionenstrom von Benzol erreicht keinen klaren Grenzwert. Ab ca. 2.5 V wird CO₂ nachgewiesen, während die OER hier komplett unterdrückt ist. Es besteht ein linearer Zusammenhang der Ströme des Plateaus in den CV von dem dritten Wurzel der Flussrate – typisches Verhalten für die Dünnschichtzelle bei Diffusionsgrenzstrom (Abb. 27).

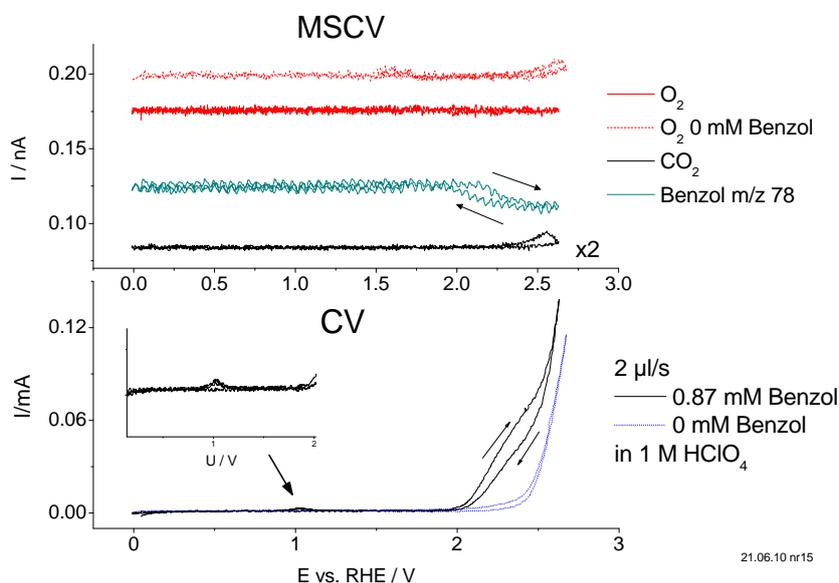


Abb. 26. Oxidation von Benzol in 1 M HClO₄, oben: MSCV für O₂ (rot), CO₂ (schwarz), und Benzol (cyan); unten : CV für 0.87 mM Benzol (schwarz), und 0 mM Benzol (blau); 2 µl/s, 10 mV/s; Inset : Vergrößerung von dem Peak bei 1V⁴.

⁴ Das O₂-Signal im MSCV ist schwach aufgrund der geringen Kalibrierungskonstante für O₂ bei dieser Messung.

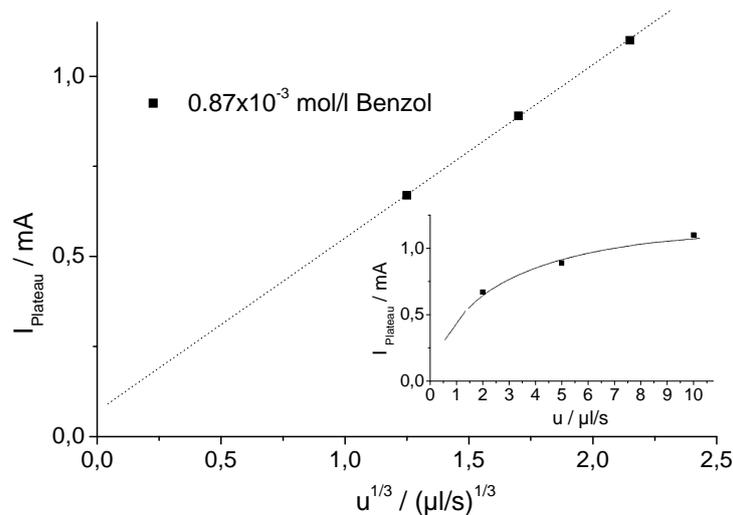


Abb. 27. Zusammenhang der Faradayschen Ströme des Plateaus in dem CV von Benzol von den unterschiedlichen Flussraten.

Tabelle 15. Stromausbeuten für CO_2 und Teilchenflüsse für die Bildung von CO_2 und Verbrauch an Benzol für die Messung von 0.87 mM Benzol in 1 M HClO_4 , erhalten am Potentialmaximum ($E = 2.65$ V).

Flussrate	$A_{\text{CO}_2} / \%$	$\dot{n}_{\text{CO}_2} / \text{mol s}^{-1}$	$\Delta \dot{n}_{\text{Benzol}} / \text{mol s}^{-1}$
2 $\mu\text{l/s}$	8	$2.4 \cdot 10^{-11}$	$2.3 \cdot 10^{-10}$
5 $\mu\text{l/s}$	8	$3.9 \cdot 10^{-11}$	$3.4 \cdot 10^{-10}$
10 $\mu\text{l/s}$	5	$1.8 \cdot 10^{-11}$	$4.6 \cdot 10^{-10}$

In Tabelle 15 sind die Stromausbeuten von CO_2 für die unterschiedlichen Flussraten angegeben, berechnet für $z = 5$ Elektronen für die Oxidation von einem Benzolkohlenstoffatom zu einem CO_2 -Molekül, sowie die Teilchenflüsse für Benzol und CO_2 . Aus einem Molekül Benzol können theoretisch 6 CO_2 Moleküle gebildet werden, aus den Werten für die Flüsse geht hervor, dass ein geringer Anteil der C-Atome zu CO_2 oxidiert werden. Die Stromausbeuten von Benzol können nicht ohne die Kenntnis von der Elektronenzahl z bestimmt werden. Da die OER komplett unterdrückt ist, kann angenommen werden, dass die Stromausbeute für Benzol 100 % beträgt. Daraus lässt sich z bestimmen.

Die Kalibrierung für Benzol ist leicht fehlerbehaftet, da das Signal für Benzol während der Messung abfällt, und die unvollständige Mischung eine weitere Fehlerquelle bei den hohen Flussraten darstellt. Trotzdem wurde bei der tiefsten Flussrate von $v = 2 \mu\text{l/s}$ ein Wert für die Elektronenanzahl im Potentialmaximum $z = 6.2$ ermittelt, was sinnvoll ist, da es der

Oxidation zu Benzochinon entspricht. Das ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Oxidation von Benzol an BDD an der RRDE in unserer Gruppe, wo eine Elektronenzahl von 5-6 e^- erhalten wurde^[128].

Aus den Messungen ist ersichtlich, dass die Oxidation von Benzol zuerst direkt an der Elektrode stattfindet, und dabei wird noch kein CO_2 gebildet. Als Produkt der Reaktion entstehen vermutlich Benzochinon und Hydrochinon, die sich in unserem System nicht nachweisen lassen, da sie gut in Wasser löslich sind. Die OER ist in der Anwesenheit von Benzol unterdrückt, was für eine Konkurrenz um die OH^\bullet spricht. Die Oxidation zu CO_2 findet erst ab Potentialen über 2.5 V statt. Die Elektronenzahl für die Oxidation von Benzol in diesem potentiellen Bereich wurde auf ca. 6 e^- berechnet. Da 30 e^- für die komplette Oxidation eines Benzolmoleküls erforderlich sind, ist eindeutig, dass in unseren Messungen hauptsächlich die Bildung von Zwischenprodukten erfolgt.

8.5 Hydrochinon

In Abb. 28 ist die Oxidation von 1 mM Hydrochinon gezeigt. Da Hydrochinon in Wasser gut löslich ist, konnte sein Ionensignal nicht aufgefasst werden. Bei 0.7 V im CV nimmt der Strom zu und erreicht ein Plateau ab 1 V. Ab ca. 2.4 V steigt der Strom steiler. Verglichen zu dem Grundelektrolyten ist die OER fast vollständig unterdrückt. Bildung von CO tritt auf in dem potentiellen Bereich ab ca. 2.4 V.

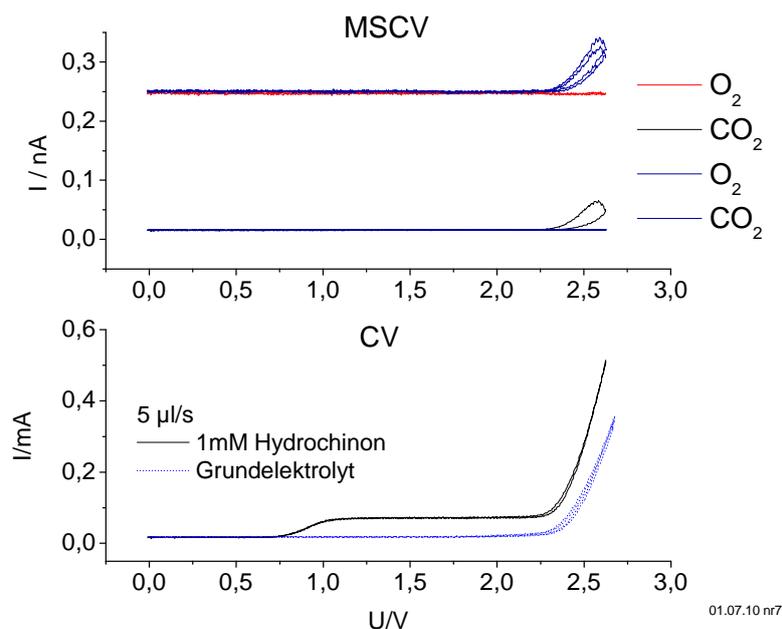


Abb. 28. Oxidation von 1 mM Hydrochinon bei 5 $\mu l/s$. Oben: MSCV, für $m/z=32$ (O_2) und $m/z=44$ (CO_2), unten: CV. Mit blau ist die Messung im Grundelektrolyten gekennzeichnet.

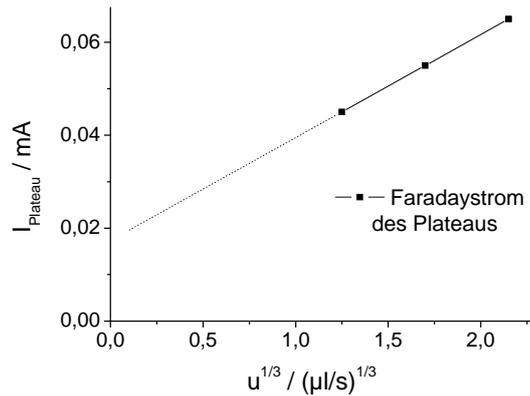


Abb. 29. Messung von Hydrochinon: graphische Auftragung des Stromes vom Plateau als Funktion der dritten Wurzel der Flussrate.

Die Oxidation von Hydrochinon zu Chinon beginnt bei 0.7 V ($E^\circ = 0,899$ vs. SHE^[129]) weit unter dem Bereich der Bildung der OH-Radikale aus dem Wasser. Das bedeutet, dass die Oxidation direkt an der BDD-Elektrode stattfindet. Das Plateau ab 1 V hängt von der Flussrate ab, wobei sich ein linearer Zusammenhang von der dritten Wurzel der Flussrate ergibt. Das bedeutet, dass die Oxidation diffusionsgehemmt ist. Die Oxidation zu CO_2 erfolgt in dem höheren Potentialbereich ab 2.4 V, während die OER komplett unterdrückt ist, was auf eine Konkurrenz für die $\text{OH}\cdot$ hindeutet. Daraus kann man schließen, dass die vollständige Oxidation von Hydrochinon zu CO_2 wahrscheinlich erst mit der Mitwirkung von OH-Radikalen stattfindet.

Für die Oxidation von Hydrochinon zu CO_2 sind $26 e^-$ notwendig. Der Fluss an CO_2 am Umkehrpotential wurde nach Formel (18) bestimmt und der Zufuhr an Hydrochinon nach Formel (11), bei der Flussrate von $2 \mu\text{l/s}$, und in Tabelle 16 angegeben. Das Verhältnis ihrer Teilchenflüsse zeigt, dass von jedem Hydrochinonmolekül ca. 3 CO_2 – Moleküle entstehen.

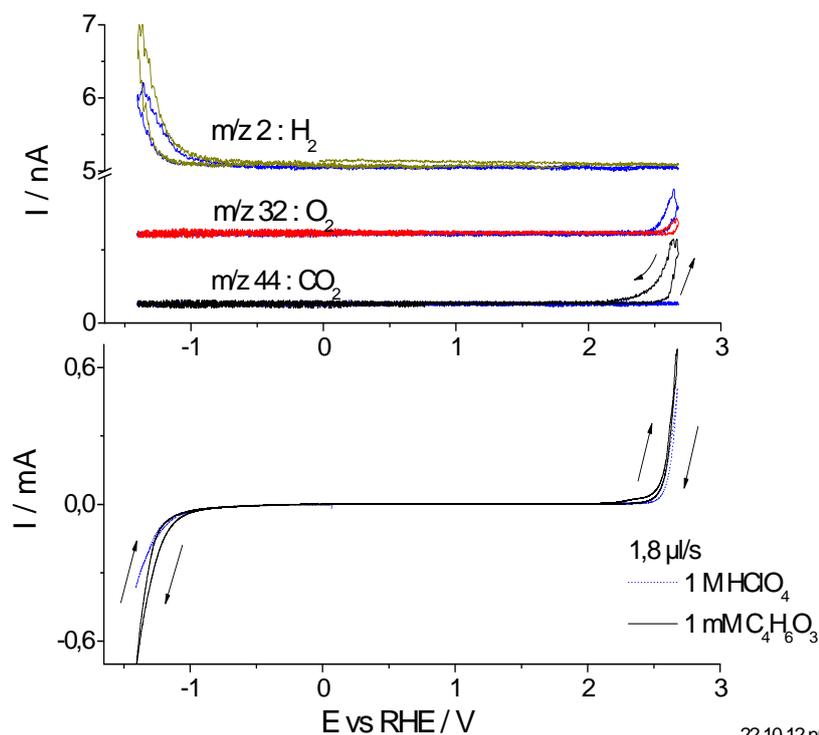
Tabelle 16. Teilchenflüsse für den Hydrochinonzufuhr und die Bildung CO_2 am Potentialmaximum, bei $2 \mu\text{l/s}$.

$\dot{n}_{\text{Hydrochinon}} / \text{mol/s}$	$\dot{n}_{\text{CO}_2} / \text{mol/s}$	$\dot{n}_{\text{Hydrochinon}} / \dot{n}_{\text{CO}_2}$
$2 \cdot 10^{-9}$	$6.12 \cdot 10^{-10}$	3.3

8.6 Propylencarbonat

Propylencarbonat findet eine Anwendung in den Li-Batterien. Um seine Stabilität in wässriger Lösung zu untersuchen, wurde es in einem Potentialfenster von -1.4 – 2.8 V gemessen. Die Verbindung ist nicht flüchtig, und es konnten weder Fragmente von ihr nachgewiesen werden noch Reaktionsprodukte, wie z.B. Propen bei m/z 41 (Abb. 16.18 im Anhang). Die Massenspektren bei unterschiedlichen Potentialen befinden sich in Abb. 16.19 im Anhang.

Die Messung von 1 mM Propylencarbonat in 1 M HClO_4 ist in Abb. 30 dargestellt, zusammen mit der Messung des reinen Elektrolyten. In dem CV der Probelösung erscheint zusätzlicher Strom ab ca. 2.3 V, und steigt steiler ab 2.5 V. Insgesamt ist der Zusatzstrom in dem anodischen Bereich klein. Die Sauerstoffentwicklung ist unterdrückt und CO_2 entsteht. Daraus kann man schließen, dass die Oxidation von Propylencarbonat ab ca. 2.3 V direkt an die Elektrode abläuft, gefolgt von der indirekten Oxidation via OH-Radikale in dem Bereich ab 2.5 V.



22.10.12nr12&13

Abb. 30. Messung von 1 mM Propylencarbonat in 1 M HClO_4 bei $1,8 \mu\text{l/s}$. Oben: MSCV für m/z 44 (CO_2) schwarz, 32 (O_2) rot, 2 (H_2) dunkel gelb, verglichen mit der Messung im Grundelektrolyten (blau). Man beachte die Achsenunterbrechung; unten: CV (schwarz) zusammen mit dem CV von HClO_4 (blau, gepunktet). Übersichtshalber sind die Signale für m/z 32 verschoben.

In dem kathodischen Bereich ab -1 V resultiert mehr Zusatzstrom, begleitet mit mehr H₂-Entwicklung verglichen zu dem Grundelektrolyten. Das bedeutet, dass Propylencarbonat an der BDD in dem potentiellen Bereich zwischen -1– 2.0 V stabil ist.

Die Elektrode wurde während der Messungen deaktiviert, deshalb wurden sehr unterschiedlichen Stromausbeuten erhalten, die hier nicht angegeben werden.

8.7 Zusammenfassung für die Oxidation von organischen Molekülen im wässrigen Medium

Anhand der Messergebnisse der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sind eindeutig zwei Fälle für die Elektrooxidation an BDD zu unterscheiden. Der eine Fall umfasst die Oxidation in dem tieferen Potentialbereich, mittels direkten Elektronentransfers an der Elektrode und die Abspaltung eines Protons von einem C-Atom. Das geschieht ohne die Mitwirkung von OH-Radikalen. Der zweite Fall bezieht sich auf den Bereich oberhalb 2.5 V vs. RHE, wo OH-Radikale an der BDD gebildet werden. Sie leiten die Oxidation der Probemoleküle ein und tragen auch zu dem Bruch der C-C-Bindung bei.

Die direkte Oxidation an der BDD-Elektrode ist bei Hydrochinon, i-PrOH und Benzol deutlich zu erkennen, sowie erstaunlicherweise bei Cyclohexan, welches eine aliphatische Verbindung mit der Löslichkeitsgrenze von nur 0.7 mM darstellt. Dagegen tritt die direkte Oxidation an der BDD-Elektrode bei HFiP und Aceton selbst bei der Konzentration von 5 mM nicht auf. Als Orientierung für die Unterschiede in der H-Spaltung an BDD dient die Tendenz in den Dissoziationsenergien (ΔH_B) für die schwächste C-H-Bindung, sowie die Ratenkonstanten für die H-Spaltung mittels OH-Radikalen, angegeben in Tabelle 17.

Tabelle 17. Dissoziationsenergien (ΔH_B) für die jeweils schwächste H-Bindung für die untersuchten Verbindungen, (α -C-H für die primären und sekundären Alkohole) und die entsprechenden Ratenkonstanten für die Reaktion mit $\bullet\text{OH}$ in wässrigem Medium. *Für HFIP wurden keine Daten gefunden, aber Trifluoroethanol stellt eine sinnvolle Näherung dar.

Molekül	$\Delta H_B / \text{kJ mol}^{-1}$	$k_{\text{OH}} / \text{L mol s}^{-1}$
Isopropanol	381 [113]	1.9×10^9 [64]
Ethanol	389 [113]	1.9×10^9 [64]
Cyclohexan	400 [130]	6.1×10^9 [64]
Methanol	401 [113]	9.7×10^8 [64]
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ *	409 [112]	8×10^7 [112]
Aceton	411 [113]	1.1×10^8 [64]
Ethan	423 [131]	1.8×10^9 [64]
Methan	439 [131]	1.1×10^8 [64]
H_2O	493 [111]	-
OH (2k)	-	11×10^9 [64]

Aus den Literaturdaten folgt, dass eine H-Spaltung leichter bei den primären und sekundären Alkoholen erfolgt, als bei HFIP, Trifluoroethanol und Aceton. Für Cyclohexan liegt die ΔH_B in der Mitte. Die größere Anzahl an H-Atomen im Cyclohexan könnte eine Erklärung für die hohe Ratenkonstante für die Reaktion mit den Hydroxyl-Radikalen, sowie seine Oxidation unterhalb 2.5 V, bevor die OH-Bildung einsetzt.

Ob bei der Oxidation bei tieferen Potentialen die OH-Terminierung der BDD eine Rolle spielt, wurde nicht klar.

Die zweite Stufe der Elektrooxidation an BDD findet bei Potentialen oberhalb 2.5 V statt. In der Anwesenheit von Reaktanden, die sich über $\bullet\text{OH}$ oxidieren lassen (alle in dieser Arbeit untersuchten Moleküle) sowie die aus der Literatur bekannten MeOH [73], Essigsäure [70] und EtOH [76], ist ihre Oxidation eine Konkurrenzreaktion der Rekombination von den OH-Radikalen. Infolgedessen wird bei höheren Analytkonzentrationen die OER stark bis komplett unterdrückt. CO_2 wird nur in dem Potentialbereich beobachtet, wo die $\bullet\text{OH}$ vorhanden sind, verbunden mit einer Hemmung der OER. Das geschieht sogar in dem Fall von Trifluoroethanol. In HFIP als Lösungsmittel, wo keine $\bullet\text{OH}$ gebildet werden können, wird kein Hinweis auf die Spaltung einer C-C-Bindung gefunden, selbst bei hohen Potentialen von 3 V vs. Ag/AgCl (s.Kap.6 und Literatur [98]). Daraus kann man schließen, dass für den Bruch

der starken C-C-Bindung OH-Radikale benötigt werden und die Oxidation zu CO₂ nur mit der Beteiligung von OH-Radikalen erfolgt.

Die Tatsache, dass die Elektrooxidation der hier untersuchten Substanzen nur ab hohen Potentialen von über 2.0 V stattfindet (mit Ausnahme von Hydrochinon, der eine aromatische Verbindung darstellt), ist darauf zurückzuführen, dass die BDD ein nicht-katalytisches Elektrodenmaterial darstellt, welches nur schwach mit den Spezies in der Lösung wechselwirkt.

An katalytisch aktiven Oberflächen wie Pt beginnt die Oxidation der hier untersuchten Substanzen bei deutlich tieferen Potentialen (<1 V) (mit Ausnahme von HFiP). Dabei erfolgen die Reaktionen über adsorbierte Zwischenstufen^[132-134]. Bei hohen Überspannungen tritt die OER als Nebenreaktion auf, auf Kosten der gewünschten Oxidation der Analytmoleküle. Das alles geschieht ohne die Beteiligung an Radikalen. An BDD dagegen setzt die Oxidation erst bei hohen Potentialen ein, unter der Bildung radikalischer Zwischenprodukte. Starke Adsorption wird meist nicht beobachtet. Die ersten Produkte der OER an BDD sind die reaktiven OH-Radikale, die aber bei Potentialen ab 2.5 V gebildet werden. Sie werden von den Analytmolekülen abgefangen und nehmen dann an deren Oxidation teil, wobei die OER gehemmt wird.

9 Oxidation von CO an BDD in wässrigem Elektrolyten

Dieses Kapitel wurde zum größten Teil veröffentlicht^[69].

9.1 Einleitung

Das CO-Molekül verfügt über kein H-Atom, welches bei einem direkten Elektronentransfer an der Elektrode abgespalten werden kann, außerdem wird keine Adsorption von CO an der Oberfläche der BDD-Elektrode erwartet. Die Ionisierungsenergie von CO beträgt 14 eV^[135]. Die Bildung von CO⁺ ist daher an die BDD-Elektrode sehr unwahrscheinlich. Deshalb wurde vermutet, dass die Reaktion nur über OH-Radikale einsetzt.

Aus diesem Grund war die Oxidation von CO an der BDD-Elektrode von besonderem Interesse.

9.2 Ergebnisse

In Abb. 31 ist die Oxidation von ca. 1 mM CO gezeigt, ebenso die entsprechende Messung in dem Grundelektrolyten. Der Faradaysche Strom ist in den beiden Fällen fast identisch und unterscheidet sich nur um 2 % bei 2.6 V und 1% bei 2.75 V in der anodischen Richtung. Während in Anwesenheit von CO die CVs fast gleich sind, unterscheiden sich die Ionenströme der CO-Lösung und des Elektrolyten. Der Verbrauch an CO beginnt bei ca. 2.5 V, zusammen mit der Bildung von CO₂. Bei diesem Potential setzt in dem reinen Elektrolyten die OER ein. Die Sauerstoffentwicklung ist im Vergleich zu der HClO₄ deutlich geringer und um ca. 50 mV zu einem höheren Potential verschoben. Das spricht für eine Konkurrenz der beiden Reaktionen. Ab 2.6 V erreichen die Ionenströme von CO und CO₂ einen Grenzstrom. Die Differenz zwischen den O₂-Ionensignalen für die CO-haltige und CO-freie Lösungen wurde berechnet. Sie erreicht ebenfalls einen Grenzstrom ab ca. 2.6 V (gezeigt im Anhang, Abb. 16.13). Dieses Verhalten ist auch bei den anderen Flussraten zu sehen.

Die Stromausbeuten für O₂ und CO₂ sind in Tabelle 18 angegeben. Deren Summe beträgt etwa 100 %, die Abweichung liegt innerhalb des experimentellen Fehlers (Abschn. 16.1 im Anhang). Ein Vergleich der Teilchenflüsse für O₂ und CO₂ nach Gl. (18) ist in Tabelle 19 dargestellt, ebenso die Differenz der Bildungsraten von Sauerstoff im CO-haltiger und CO-freier Lösung.

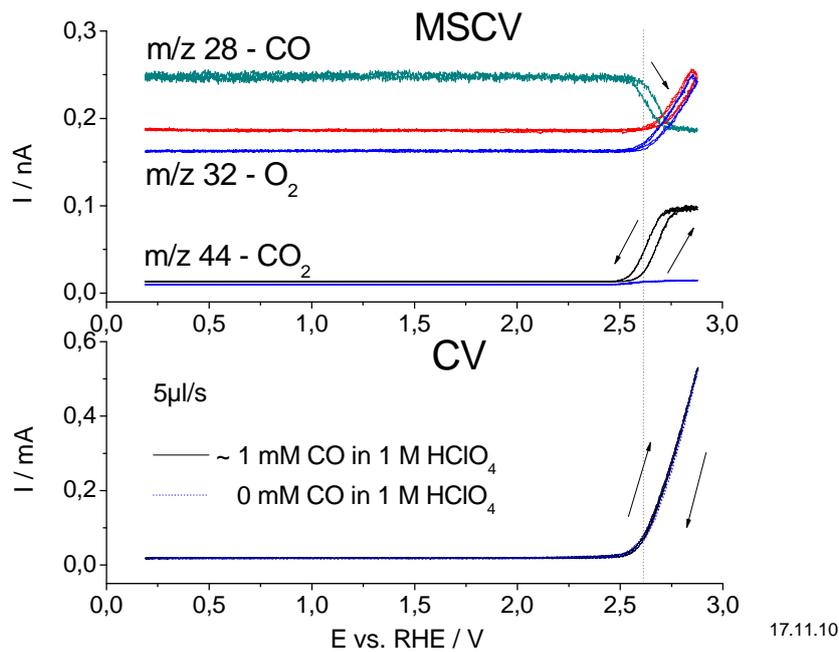


Abb. 31. Oxidation von 1 mM CO in 1 M HClO₄, bei einem Fluss von 5 μl/s. Gleichzeitig aufgenommene MSCV (oben) und CV (unten). Die blauen Linien zeigen die Messung im Grundelektrolyten, die weiteren Farben stehen für die Messung der CO-gesättigten Lösung. Vorschubgeschwindigkeit war 10 mV/s. Das Signal für m/z 28 wurde um 10 % von m/z 44 korrigiert.

Tabelle 18. Stromausbeuten für CO₂ und O₂ für die gesättigte CO-Lösung (1 mM) für die drei Flussraten, ausgerechnet aus den Ladungen der Ionenströme, in dem Potentialbereich ab 2.4 V analog zu Gleichung (15).

v / μl/s	A (O ₂) / %	A (CO ₂) / %
1,7	63	22
5	57	32
10	59	37

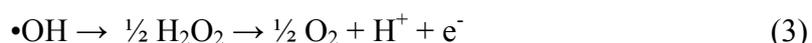
Tabelle 19. Vergleich der Stoffmengenflüsse für O₂ und CO₂ bei 1mM CO-Lösung und dem Grundelektrolyten, sowie die Differenz der Stoffmengen an O₂ von der CO-haltiger und CO-freier Lösung, berechnet für den Bereich ab 2.4 V.

v / $\mu\text{l/s}$	$\dot{n}(\text{O}_2) / \text{mol/s}$ 1mM CO-Lösung	$\dot{n}(\text{CO}_2) / \text{mol/s}$ 1 mM CO-Lösung	$\dot{n}(\text{O}_2) / \text{mol/s}$ Grundelektrolyt	$\dot{n}(\text{O}_2)_{\text{CO-Lösung}} - \dot{n}(\text{O}_2)_{\text{Grundelektrolyt}}$ / mol/s
1,7	$1.47 \cdot 10^{-8}$	$1.04 \cdot 10^{-8}$	$2.40 \cdot 10^{-8}$	$0.93 \cdot 10^{-8}$
5	$1.48 \cdot 10^{-8}$	$1.67 \cdot 10^{-8}$	$2.42 \cdot 10^{-8}$	$0.94 \cdot 10^{-8}$
10	$1.66 \cdot 10^{-8}$	$2.07 \cdot 10^{-8}$	$2.49 \cdot 10^{-8}$	$0.83 \cdot 10^{-8}$

9.3 Diskussion

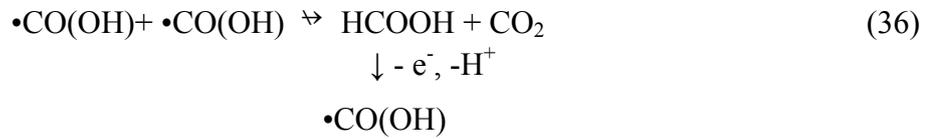
Die OER in dem Grundelektrolyten beginnt bei demselben Potential wie die CO-Oxidation. In der Anwesenheit von CO bleibt der Faradaysche Strom unverändert, aber der Verbrauch von CO wird beobachtet und die entsprechende Menge an CO₂ wird gebildet. Außerdem ist die O₂ – Entwicklung unterdrückt. Solches Verhalten trat nur bei HFiP (S. 50) auf.

Das deutet darauf hin, dass ein Zwischenprodukt entsteht, das im Elektrolyten weiter zu O₂, oder mit den CO-Molekülen reagiert:



Laut Reaktionen (1), (3) und (32) werden für jedes gebildete OH-Radikal 2 Elektronen an die Elektrode abgegeben, unabhängig davon ob Reaktion (3) oder (32) stattfindet. In beiden Fällen bleibt der Faradaysche Strom gleich. Bei genauerer Betrachtung sind folgende Reaktionswege für die CO-Oxidation möglich:





Im Fall von Reaktion (35) wird 1 Elektron an die Elektrode abgegeben, was zu einem geringeren Faradaystrom führen würde. Des Weiteren wäre die OER doppelt so stark unterdrückt. Deshalb kann Reaktion (35) vernachlässigt werden.

Anstatt elektrochemisch oxidiert zu werden, könnte das $\bullet\text{CO}(\text{OH})$ -Radikal nach Reaktion (36) dimerisieren und zu HCOOH und CO_2 zerfallen, wie Flyunt et al. für Pulsradiolyse Experimenten diskutieren^[136]. Die Ameisensäure ist dann ein Reaktionsprodukt von 2 CO Molekülen mit 2 OH-Radikalen, und kann unter die Abgabe von 1 Elektron an der BDD oxidiert werden. Dabei würde erneut ein $\bullet\text{CO}(\text{OH})$ -Radikal resultieren, das nun über Reaktion (34) 1 Elektron an die Elektrode abgeben soll. Diese Unterscheidung zwischen den Carboxylradikalen ist nicht sinnvoll. Deshalb ist Reaktion (36) in unserem Experiment nicht von Bedeutung.

Daraus folgt, dass die Oxidation von CO über OH-Radikale einsetzt, gefolgt von einem elektrochemischen Schritt an der BDD-Elektrode. Die OH-Radikale werden bei einem Potential von 2.5 V nach Gleichung (1) bei der Oxidation von Wasser gebildet. Die Addition von einem $\bullet\text{OH}$ liefert ein $\bullet\text{CO}(\text{OH})$ -Radikal, das weiter in einem elektrochemischen Schritt an der BDD zu CO_2 reagiert (Rkt. (33), (34)). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Sauerstoffentwicklung von Wasser und bei der CO-Oxidation an der BDD ist eindeutig die Bildung der $\bullet\text{OH}$ -Radikale. Diese nehmen weiter an die Oxidation der im Medium vorhandenen Verbindungen teil.

10 Oxidation von H₂O₂ an BDD in wässrigem Medium

10.1 Einleitung

Wenn die Sauerstoffentwicklung an der BDD Elektrode über OH-Radikale abläuft, dann können diese schnell zu H₂O₂ rekombinieren (nach Gleichung (2), auf S.(5)). Die Oxidation von H₂O₂ an BDD in 1 M HClO₄ wurde bereits in unserer Gruppe an der RRDE untersucht, mit BDD-Scheibe und Pt-Ring^[69]. Bei diesen Experimenten war es möglich, die H₂O₂-Bildung bei ca. 2.6 V vs. RHE während der Oxidation von Wasser an der Ringelektrode nachzuweisen. H₂O₂ wurde bei ca. 2.2 V oxidiert, ohne einen Diffusionsgrenzstrom zu erreichen. Aus der Tafelsteigung von ca. 120 mV/dec konnte darauf geschlossen werden, dass der erste Elektronentransfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wie in der OER von Wasser. Die Oxidation von H₂O₂ erfolgte über zwei unterschiedliche Mechanismen: einerseits die direkte Oxidation an der BDD, und andererseits, bei höheren Potentialen (E > 2.5 V), über OH-Radikale. Offensichtlich wurde die Bildung der OH• an der BDD nicht von der Anwesenheit von H₂O₂ beeinflusst.

Während der Oxidation von H₂O₂ an der Scheibe wurde am Ring weniger Strom als erwartet gemessen. Das Ringpotential betrug 1.2 V, welches der Oxidation von H₂O₂ entspricht, damit der an der Scheibe nicht oxidierte H₂O₂ an dem Ring oxidiert werden sollte. Da das Übertragungsverhältnis um 50 % geringer als der theoretische Wert betrug, bedeutet das, dass ein Teil des Faradayschen Stroms an der Scheibe nicht aus der H₂O₂-Oxidation stammt.

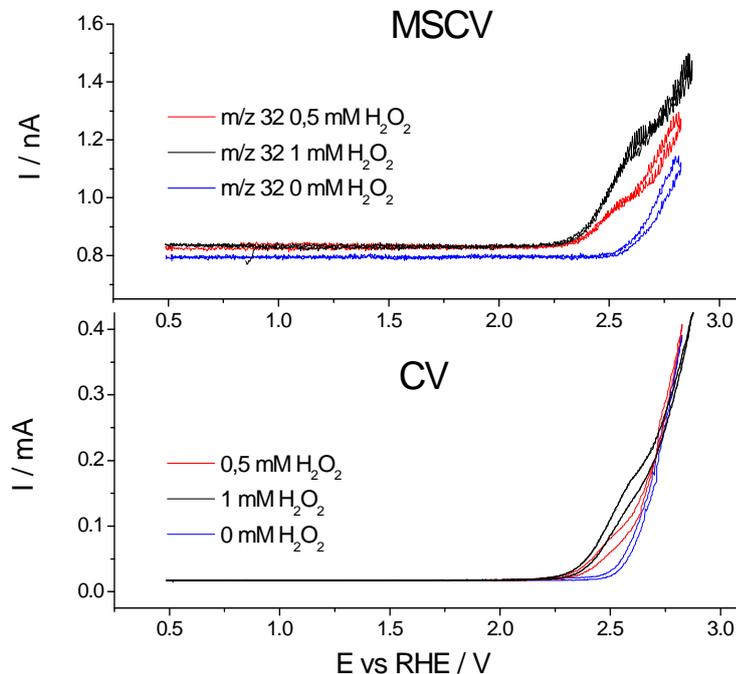
Um diese interessante Untersuchung zu vervollständigen, wurde im Rahmen dieser Arbeit die H₂O₂-Oxidation mittels DEMS untersucht, da dabei flüchtige Produkte der Reaktion „on-line“ erfasst werden können (wie O₂, aber nicht H₂O₂ selber wie an der RRDE). Hier kann nicht unterschieden werden ob sich das gebildete O₂ von dem Analyten oder von dem Wasser stammt. Dafür wurde die Differenz der Ionenströme bei den Messungen von der Probelösung und dem Grundelektrolyten gebildet. Da die OER in der Anwesenheit von Analyten normalerweise unterdrückt wird, kann durch die Subtraktion der Ionenströme nicht genau bestimmt werden wie viel O₂ aus dem H₂O₂ stammt. Deshalb wurde auch isotopenmarkierter H₂¹⁸O₂ gemessen und dabei die Bildung von ¹⁶O₂, ¹⁸O₂ und ¹⁶O¹⁸O verfolgt. Die OH-Radikale werden aus dem Wasser gebildet, sie beinhalten also das ¹⁶O-Atom, und die ¹⁸O-Atome stammen nur aus dem Analyten. Daraus konnte mit Sicherheit bestimmt werden, ob und ab welchem Potential die OH-Radikale an die Oxidation vom H₂O₂ teilnehmen.

10.2 Ergebnisse und Diskussion

10.2.1 Oxidation von $\text{H}_2^{16}\text{O}_2$ an BDD

Während der Oxidation von H_2O_2 in der Dünnschichtzelle wurde nur das Ionensignal von m/z 32 verfolgt. Keine Fragmente von dem Analyten selbst wurden nachgewiesen (das Massenspektrum von der H_2O_2 -haltigen Lösung war identisch mit dem von dem Elektrolyten). Das Literaturmassenspektrum von H_2O_2 besteht nur aus dem Signal bei m/z 32, hier wurden versuchsshalber die Masse-zu-Ladungsverhältnisse von 33, 34 und 36 erfasst, um einen Vergleich mit den Ergebnissen von dem isotonenmarkierten $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ zu ermöglichen^[103]. Die weiteren Massensignale, m/z 33, 34 und 36 wiesen keine Änderung auf (s. Abb. 16.16 im Anhang), ebenso wenig die Signale bei m/z 48 und m/z 50, welche Ozon entsprechen (Abb. 16.15 im Anhang).

In Abb. 32 ist die Elektrooxidation von 0.5 und 1 mM H_2O_2 in 1 M HClO_4 dargestellt, zusammen mit der Messung des Grundelektrolyten.



25.04.13

Abb. 32. MSCV (oben) und CV (unten), für die Messungen von 0 mM H_2O_2 (blau), 0.5 mM H_2O_2 (rot), und 1 mM H_2O_2 (schwarz) in 1 M HClO_4 , für die Flussrate von 10 $\mu\text{l/s}$.

In Anwesenheit von H_2O_2 in der Lösung steigt im CV der Strom ab ca. 2.3 V, formt eine Schulter und steigt ab 2.6 V, wie im Grundelektrolyten, steil an. In dem MSCV steigt der Ionenstrom von Sauerstoff ab 2.2 V an, formt ebenso eine Schulter, ändert danach seine Steigung.

Hier kann zwischen dem O_2 , das bei der OER gebildet wird und dem O_2 , der aus der Oxidation von H_2O_2 stammt, nicht unterschieden werden. Um den Vergleich zwischen den beiden Messungen zu veranschaulichen, wurde die Differenz der Sauerstoffionenströme zwischen Probelösung und dem Elektrolyten gebildet, sowie die Differenz der Faradayschen Ströme aus den CVs. Eine graphische Auftragung gegen die Zeit ist in Abb. 33 dargestellt. Es fällt auf, dass die Differenzen, also die Ströme die auf die Oxidation von H_2O_2 zurückzuführen sind, zuerst zunehmen, dann um den Umkehrpotential einen Abfall aufweisen, und wieder steigen. Bei allen gemessenen Flussraten wurden ähnliche Ergebnisse erhalten, auch bei der Konzentration von 0.5 mM H_2O_2 .

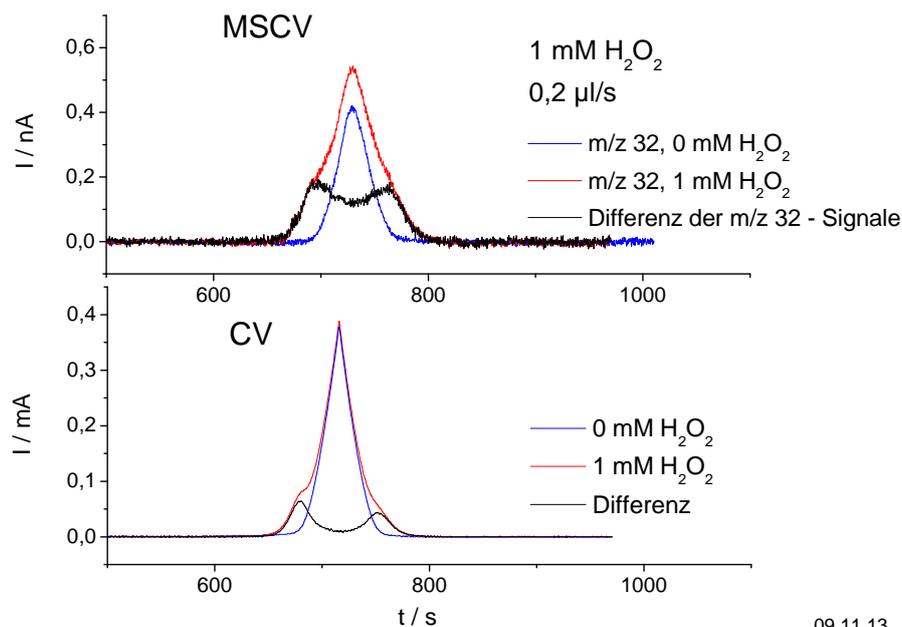


Abb. 33. Ionenströme (oben) und Faradaysche Ströme (unten) gegen die Zeit, für die Messungen von 1 mM (rot) und 0 mM H_2O_2 (blau) bei 0.2 $\mu\text{l/s}$ und die daraus gebildete Differenz (schwarz).

Die Oxidation von H_2O_2 beginnt bei 2.2 V. Dieser Wert liegt unter dem Potential, bei dem OH-Radikale gebildet werden, was für eine direkte Oxidation an der Elektrode spricht. Ab dem Potential von ca. 2.6 V verläuft der Strom im CV steiler und überlappt mit dem Faradayschen Strom aus dem CV des Elektrolyten. Das kann bedeuten, dass die Oxidation

von H_2O_2 überwiegend über OH-Radikale abläuft. In der Diskussion wird der postulierte Mechanismus eingehend erläutert.

Das Plateau in dem CV zeigt ungefähr einen linearen Zusammenhang mit der dritten Wurzel der Flussrate, was auf das Erreichen eines Diffusionsgrenzstromes hindeutet (s. Abb. 34 unten).

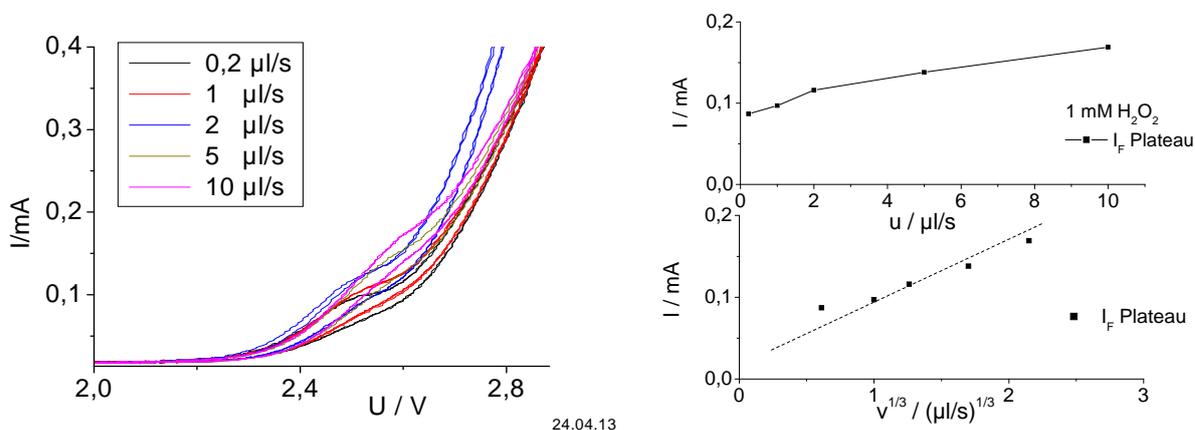


Abb. 34. Messung von 1 mM H_2O_2 bei unterschiedlichen Flussraten. Links: Vergleich der Faradayschen Ströme des Plateaus von der Flussrate; rechts: Auftragung der Plateaustrome gegen die Flussrate v und gegen die dritte Wurzel der Flussrate. Bei der geringsten Flussrate wurde die Verdampfung des Elektrolyten berücksichtigt ($u_{\text{Verdampfung}} = 0.026 \mu\text{l/s}$ [137]).

Vorausgesetzt, dass keine Nebenprodukte bei der Oxidation von H_2O_2 entstehen, sondern nur O_2 , ist dann der gesamte Faradaystrom infolge dieser Reaktion. Unter diese Annahme wurde eine mittlere Elektronenanzahl pro O_2 -Molekül über Gleichung (16) berechnet. Aus den Tabellen 20 und 21 kann entnommen werden, dass am Potentialmaximum die OER aus dem Wasser bei den tiefen Flussraten überwiegt ($z \approx 4$), während in dem Bereich der Schulter ausschließlich die Oxidation von H_2O_2 zu O_2 stattfindet ($z \approx 2$), unabhängig von der Flussrate.

Tabelle 20. Ermittelte Elektronenanzahl z für jede Flussrate für das Potentialmaximum und das Plateau für 0.5 mM H_2O_2 .

$u / \mu\text{l/s}$	$A_{\text{O}_2} / \%$	$z_{\text{E}_{\text{max}}}$	z_{Plateau}
1	100	3.90	1.76
2	100	3.50	2.22
5	100	3.2	2.08
10	100	3.1	2.01

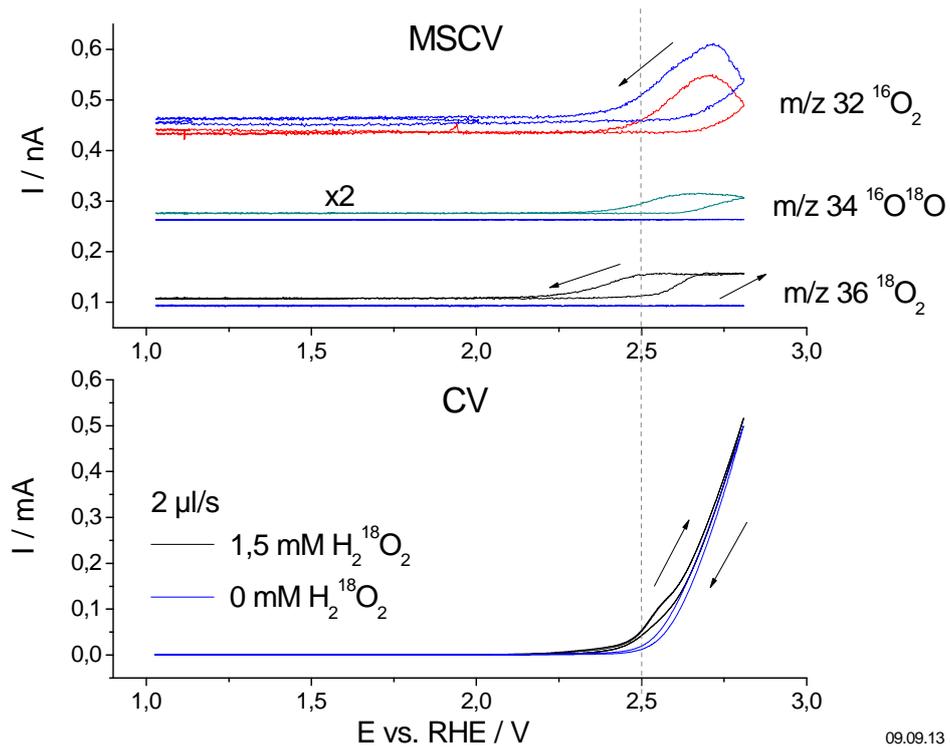
Tabelle 21. Ermittelte Elektronenanzahl z für jede Flussrate für das Potentialmaximum und das Plateau für 1 mM H_2O_2 .

$u / \mu\text{l/s}$	CE $\text{O}_2 / \%$	$z_{\text{E}_{\text{max}}}$	z_{Plateau}
0.2	100	3.84	2.18
1	100	3.43	2.16
2	100	3.50	2.02
5	100	3.19	1.98
10	100	2.59	1.80

10.2.2 Oxidation von $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$

Die Oxidation von ca. 1.5 mM $\text{H}_2^{(18)}\text{O}_2$ in 1 M HClO_4 bei der Flussrate von 2 $\mu\text{l/s}$ ist in Abb. 35 und Abb. 36 gezeigt. Der Faradaystrom, ähnlich der Messung von $\text{H}_2^{16}\text{O}_2$ steigt ab 2.3 V an und formt eine Schulter. Diese Schulter ist von der Bildung von O_2 begleitet, was in Abb. 36 zu sehen ist. Das Ionensignal von $^{18}\text{O}_2$ erreicht einen Grenzstrom, der der Schulter im CV entspricht. Danach erfolgt die Sauerstoffentwicklung aus der Lösung, die jedoch leicht unterdrückt ist, zusammen mit der Bildung von $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, das keinen klaren Grenzstrom erreicht. Der Verlauf des CV in dem Potentialbereich ab 2.6 V nähert sich dem CV des Grundelektrolyten.

Die Ionensignale von Ozon, m/z 48, 50, 52 und 54, wurden in einer anderen Messung verfolgt, jedoch zeigte keines der Signale eine Änderung der Intensität.



09.09.13

Abb. 35. Messung von 0 mM (blau) und ca. 1.5 mM $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ (schwarz) in 1 M HClO_4 ; 2 $\mu\text{l/s}$. Oben: MSCV, 1.5 mM $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$: $^{16}\text{O}_2$ (m/z 32, rot), $^{18}\text{O}_2$ (m/z 36, schwarz), $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (m/z 34 grün, vergrößert und verschoben). Unten: CV, 1.5 mM $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ (schwarz), und 0 mM H_2O_2 (blau).

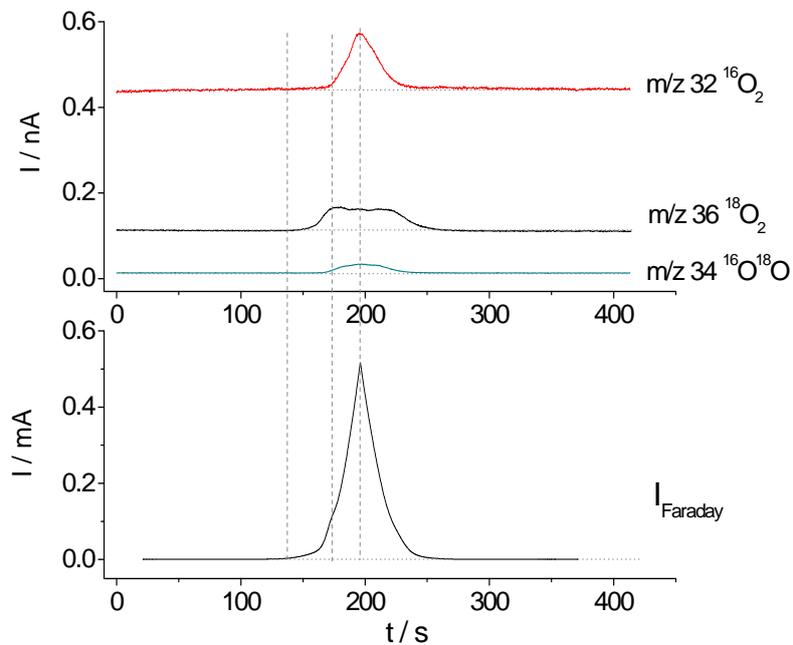


Abb. 36. Oxidation von ca. 1.5 mM $\text{H}_2^{(18)}\text{O}_2$ bei 2 $\mu\text{l/s}$, Bedingungen wie in Abb. 35. Die Zeitskala wurde um den Betrag der Zeitkonstante für den Ionennachweis korrigiert.

Die Stromausbeuten wurden über die Formeln (15) und (16) ermittelt. Bei der Oxidation von $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ ($^{18}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$, m/z 36 und m/z 34) wurde $z = 2$ und für die OER aus dem Elektrolyten (m/z 32, $^{16}\text{O}_2$) $z = 4$ eingesetzt.

In Tabelle 22 sind die Stromausbeuten für das Plateau und das Umkehrpotential angegeben. Die über die Ladung in dem Bereich 2.3 und 2.8 V ermittelten Stromausbeuten befinden sich im Anhang, Tab. 16.1. Für das Plateau wurde der Faradaysche Strom in dem Potential abgelesen, wo das Signal für m/z = 36 seinen Grenzwert erreicht.

Zwischen dem Grenzstrom von $^{18}\text{O}_2$ und $\sqrt[3]{u}$ besteht ein linearer Zusammenhang, was für eine Diffusionshemmung spricht (s. Abb. 37). Im Bereich der OER steigt der Faradaystrom sehr steil an, so dass kein klares Plateau im CV bei den höheren Flussraten zu erkennen ist (s. Abb. 16.17 im Anhang).

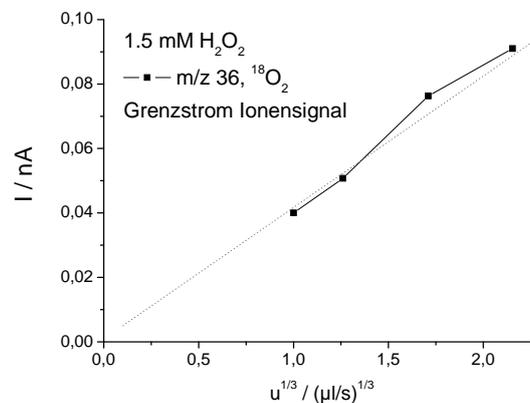


Abb. 37. Messung von 1.5 mM $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$. Auftragung von dem Grenzstrom für $^{18}\text{O}_2$ (m/z 36) gegen die dritte Wurzel der Flussrate.

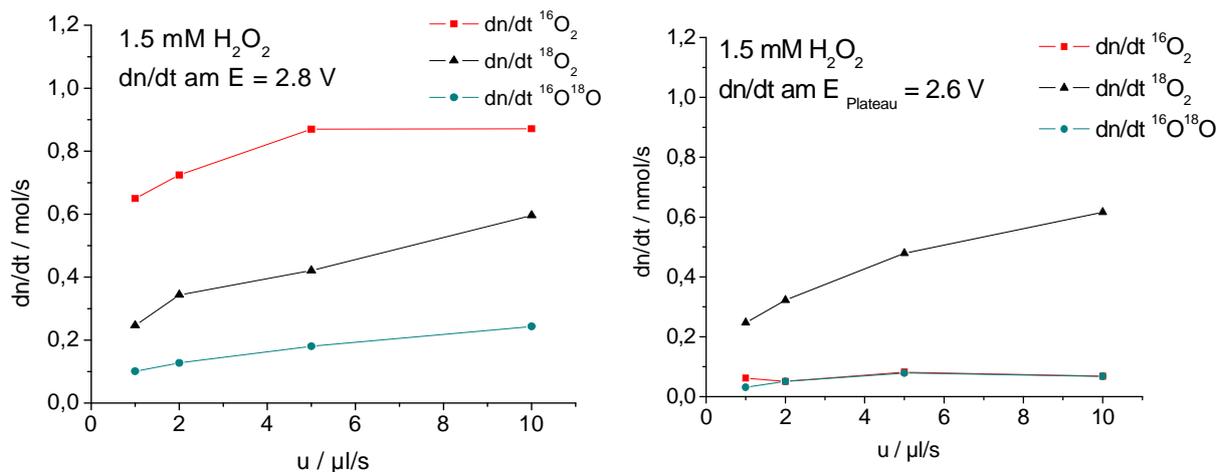


Abb. 38. Teilchenflüsse für die Messung von 1.5 mM $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ in Abhängigkeit von der Flussrate; Links: am Potentialmaximum ($E = 2.8 \text{ V}$), rechts: in dem Plateau ($E \approx 2.6 \text{ V}$).

Tabelle 22. Stromausbeuten für die Oxidation von 1.5 mM H₂⁽¹⁸⁾O₂ in 1 M HClO₄ berechnet im Potentialmaximum (a) und in dem Plateau (b), wenn das Signal m/z 36 seinen Grenzstrom erreicht.

a)

u / $\mu\text{l/s}$	A (m/z=32) / % E _{max}	A (m/z=34) / % E _{max}	A (m/z= 36) / % E _{max}	$\Sigma A_{E_{\max}}$
1	50	4	10	64
2	55	5	13	73
5	65	7	16	88
10	64	9	22	95

b)

u / $\mu\text{l/s}$	A (m/z=32) / % E _{Plateau}	A (m/z=34) / % E _{Plateau}	A (m/z=36) / % E _{Plateau}	$\Sigma A_{\text{Plateau}}$
1	20	5	40	65
2	14	7	45	66
5	20	10	58	88
10	15	8	70	93

Ähnlich wie die Messung von dem nicht isotonenmarkierten H₂O₂ können hier zwei Vorgänge unterschieden werden. Bei dem Potential von ca. 2.3 V tritt, im Vergleich zu dem Grundelektrolyten, ein zusätzlicher Strom in dem CV auf. Dieser wird von der Bildung von ¹⁸O₂ begleitet. Das spricht für eine direkte Oxidation von H₂O₂ zu O₂.

Nach dem Erreichen der Schulter steigt der Faradaystrom ab 2.6 V steiler an und geht in das CV des Grundelektrolyten über, und die OER ist leicht unterdrückt. Das Interessante hier ist, dass ¹⁶O¹⁸O gebildet wird. Das bedeutet, dass die Oxidation von H₂O₂ definitiv über OH-Radikale stattfindet, weil das ¹⁶O-Atom nur aus dem Wasser stammen kann.

Die Stromausbeute liegt bei den tieferen Flussraten unter 100 %. Dabei kann es sich um eine Zwischenstufe handeln. Das H₂O₃ Molekül, das als Zwischenstufe in Frage kommt, sollte gerade bei den tieferen Flussraten ausreichend Zeit haben, um zu O₂ zu zerfallen. Wie in der Einleitung erwähnt, wurde in früheren Experimenten mit H₂O₂ an der RRDE festgestellt, dass weniger H₂O₂ als erwartet verbraucht wird, oder dass zusätzlicher Strom durch die Elektrode fließt, das nicht an die Oxidation von H₂O₂ zurückzuführen ist^[69].

Bei einem chemischen Schritt, der zu O_2 -Bildung führt und bei den höheren Flussraten nicht stattfindet, würde mehr O_2 entstehen ohne dass Strom über die BDD fließt – das würde eine höhere Stromausbeute nach der Rechnung mit $z = 2$ ergeben, was hier nicht der Fall ist.

Im Gegensatz zu der Messung von $H_2^{16}O_2$, kann in diesem Fall zwischen dem O_2 , das aus dem Analyten stammt (m/z 36) und dem O_2 (m/z 32) aus dem Wasser unterschieden werden. Das Ionensignal von m/z 36 weist keinen klaren Abfall bei dem maximalen Potential auf, im Gegensatz zu der Differenz aus Abb. 33. Eine Erklärung dafür wäre, dass bei der Anpassung der Ionenströme aufeinander für die Subtraktion, eine kleine Verschiebung immer vorhanden ist.

10.2.3 Diskussion

Die hier erhaltenen Messergebnisse für $H_2^{16}O_2$ sind den Ergebnissen der Experimenten an der RRDE mit $H_2^{16}O_2$ ^[69] ähnlich. Die CVs zeigen im Allgemeinen, dass H_2O_2 unter Diffusionskontrolle oxidiert wird. Die Stromausbeuten bei den tiefen Flussraten betragen weniger als 100 %, was auf eine Zwischenstufe hindeutet. In dem Potentialbereich von ca. 2.2 V – 2.5 V verläuft die Oxidation direkt an der Elektrode, wie aus der ermittelten Elektronenanzahl $z = 2$ für die Bildung von O_2 , und dem zusätzlichen Faradaystrom hervorgeht (Tabellen 20 und 21 auf S. 86).

Die Messung mit isopenmarkiertem $H_2^{18}O_2$ liefert zusätzliche Informationen. Die ^{18}O -Atome stammen nur aus dem Analyten, und die ^{16}O -Atome aus dem Grundelektrolyten. Deshalb besitzen die OH-Radikale das ^{16}O -Atom und $^{16}O_2$ entsteht nur infolge der OER.

In dem Potentialbereich von 2.3 V bis 2.5 V findet eine direkte Oxidation an der Elektrode statt. In diesem Bereich wird nur die Bildung von $^{18}O_2$ beobachtet, begleitet von zusätzlichem Faradaystrom. In der Lösung sind bei diesem Potential noch keine $\bullet OH$ vorhanden. Ab 2.5 V entstehen OH-Radikale an der BDD, die an der Bildung von $^{16}O^{18}O$ beteiligt sind. Ein Beweis dafür ist die gleichzeitige Bildung von $^{16}O^{18}O$ und $^{16}O_2$ (s. Abb. 35 und Abb. 36).

Für die Bildung von $^{16}O^{18}O$ sind ein ^{16}O -Atom aus dem Wasser, sowie ein aus dem $H_2^{18}O_2$ notwendig. Das Molekül kann nur über eine HOOOH-Zwischenstufe gebildet werden, wie in Reaktion (40). Welches O_2 gebildet wird, ob $^{18}O_2$ oder $^{16}O^{18}O$, hängt damit zusammen, welche O–O-Bindung in dem HOOOH-Spezie gebrochen wird.

In Abb. 36 ist zu sehen, dass das Signal von $m/z = 36$ keinen klaren Abfall mit der Zunahme des Signals von $m/z = 34$ aufweist, obwohl die beiden Reaktionen in Konkurrenz zueinander

stehen. Deshalb ist es sehr wahrscheinlich, dass die direkte Oxidation über Gleichung (38) von $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ zu $^{18}\text{O}_2$ weiter in dem Potentialbereich ab 2.5 V stattfindet.

Außerdem ist die Bildung von $^{16}\text{O}_2$ unterdrückt (verglichen zum Grundelektrolyten), offenbar verteilen sich die OH-Radikale zwischen der OER und der Oxidation von H_2O_2 .

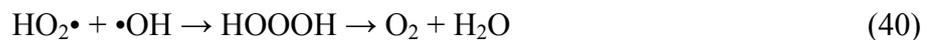
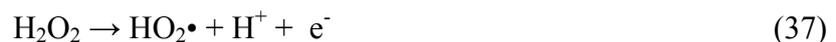
Die Bildung von Ozon wurde nicht beobachtet.

Daraus können folgende Reaktionsmechanismen postuliert werden:

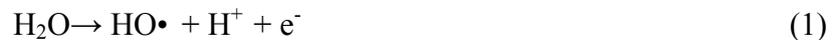
- In dem Potentialbereich zwischen 2.2 – 2.5 V:



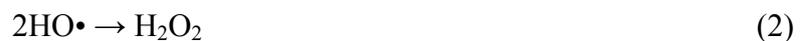
- In dem hohen Potentialbereich ab 2.5 V:



oder



- Und parallel dazu die OER:



Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen betragen wie folgt $2k_{(2)} = 1.1 \times 10^{10} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{(39)} = 4 \times 10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{(40)} = 6.0 \times 10^9 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $k_{(41)} = 2.7 \times 10^7 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[64]. Die Standardpotentiale der Reaktionen (1), (37) und (38) sind jeweils 2.72 V, 1.46 V und -0.07 V^[138, 139].

In dem tieferen Potentialbereich verläuft die Oxidation von H_2O_2 wahrscheinlich nach Reaktionen (37) und (38). Die Geschwindigkeitskonstante von der Rekombination von $\text{HO}_2\bullet$

nach Reaktionsgleichung (39) ist wesentlich kleiner, vermutlich weil die Reaktion spinverboten ist, und kann vernachlässigt werden.

In Potentialbereich ab 2.5 V überlappen die CVs von dem nicht isotonenmarkierten H_2O_2 und dem Grundelektrolyten bzw. nähern sich sehr aneinander, auch in dem Fall für $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$. Eine rein über OH-Radikale ablaufende Oxidation über Reaktionen (41) und anschließend (40) würde zu einer Minderung des Faradayschen Stromes führen, die hier nicht gegeben ist.

Demzufolge soll die Reaktion nach Gleichungen (1), (41) und (38) oder nach Gleichungen (1), (37) und (40) ablaufen. Dabei wird ein $\bullet\text{OH}$ reduziert, welches nicht mehr zu O_2 reagieren kann. Dafür aber wird ein H_2O_2 (oder $\bullet\text{O}_2\text{H}$) ein Elektron an der BDD umgesetzt, so dass die Elektronenbilanz gegenüber der OER unverändert bleibt. So wird sich der Faradaysche Strom verglichen zu der OER im Grundelektrolyten nicht ändern.

10.2.3.1 Bestimmung des Geometriefaktors der Dünnschichtzelle

Der Diffusionskoeffizient von H_2O_2 in 0.1 M HClO_4 beträgt $D_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ^[140]. Anhand der Messreihe von 1 mM $\text{H}_2^{16}\text{O}_2$ aus Abschnitt 10.2.1 konnte der geometrische Faktor g der Zelle bestimmt werden. Das erfolgte über die graphische Auftragung der Grenzströme im Plateau nach Gleichung (42), wie von Fuhrmann et al. beschreiben^[101]:

$$I_{\text{lim}} = g z c F D^{2/3} u^{1/3} \quad (42)$$

Mit:

I_{lim} : Diffusionsgrenzstrom

z : Elektronenanzahl ($z = 2$)

c : Konzentration im Einlass, hier 1 mM

F : Faraday Konstante

D : Diffusionskoeffizient

u : Flussrate

Laut der Theorie sollen alle Datenpunkte auf einer Gerade liegen, deren Ursprung durch den Nullpunkt geht (Abb. 39). Der so erhaltene Faktor g beträgt $6.66 \text{ cm}^{2/3}$. Zum Vergleich kann der theoretische Faktor für eine Kanalelektrode in Betracht gezogen werden, und $g_{\text{Kanal}} = 13.52 \text{ cm}^{2/3}$.

Dieser theoretische Faktor wurde über die geometrische Parameter der Dünnschichtzelle nach der Gleichung für eine Kanalelektrode berechnet^[141]:

$$g_{\text{Kanalelektrode}} = 1.467 \cdot \left(\frac{A}{b}\right)^{2/3} \quad (43)$$

Mit :

A: Fläche der Elektrode (hier 0.28 cm²)

b : Schichtdicke des Zellenraumes (hier 100 μm, 2 Teflonabstandhalter)

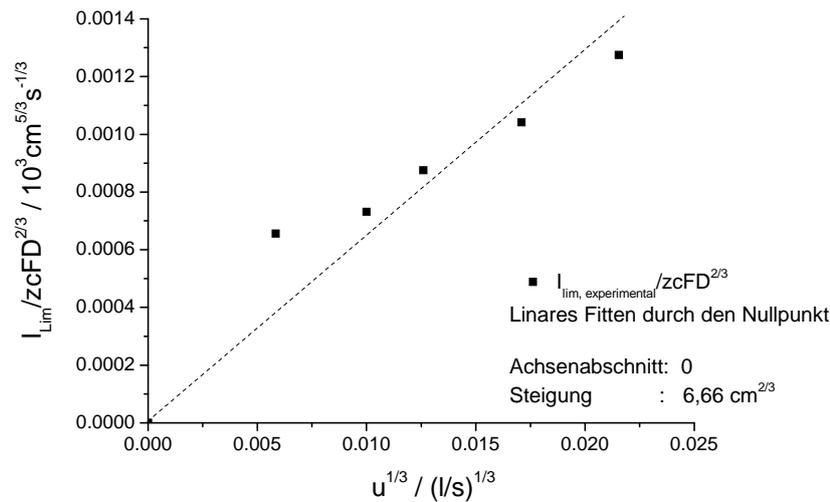


Abb. 39. Graphische Auftragung nach Gleichung (43) zur Ermittlung des Geometriefaktors g der Dünnschichtzelle.

Der Faktor g wurde auch anhand der Messreihe von 5 mM Isopropanol (drei Flussraten, Kap.8.1.3) berechnet und $g = 5.28 \text{ cm}^{2/3}$, unter der Annahme von $D_{\text{Isopropanol}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

11 Oxidation durch über Fenton-Reaktion erzeugte OH-Radikale

11.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die Experimente mit chemisch erzeugten OH-Radikalen vorgestellt. Von Interesse ist ein Vergleich mit den an der BDD ablaufenden Reaktionen. Zu diesem Zweck wurden hier als Probesubstanzen i-PrOH und CO gewählt, deren Oxidation an der BDD in dieser Arbeit bereits ausführlich behandelt wurde (s. Kap. 9, Kap. 8 und Abschnitt 6.2.2). Bei i-PrOH konnten zwei Produkte seiner Oxidation, Aceton und CO₂, mittels DEMS erfasst werden, und somit deren Verteilung verglichen werden. Das CO-Molekül ist von Bedeutung, weil der erste Schritt an der BDD-Elektrode bestimmt über OH-Radikale erfolgt. Die OH-Radikale werden über die Fenton-Reaktion erzeugt, und die Konzentration an H₂O₂ und sein Fluss sind so gewählt, dass eine vergleichbare Konzentration an OH• wie bei ca. 1 mA Strom an der BDD entsteht (Kap.4.3).

Marselli et. al. haben die Oxidation von Salizylsäure an BDD und über chemisch erzeugte OH-Radikale untersucht (Fenton, UV-Photolyse)^[15]. Hauptprodukte dieser Reaktion waren 2,3- und 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB), die mittels HPLC untersucht wurden. Bei der chemischen Oxidation wurde überwiegend 2,3-DHB gebildet, wie zu erwarten bei dem elektrophilen Angriff des •OH. Dagegen entstand bei der elektrochemischen Oxidation an der BDD-Elektrode überwiegend 2,5-DHB. Die Autoren nahmen an, dass diese Verteilung auf sterische Effekte zurückzuführen ist.

Die experimentelle Anordnung wurde ausführlich in Kap.4.3 auf S.17 vorgestellt. Der Analyt befand sich zusammen mit dem Katalysator (Fe²⁺) in einem Gefäß und wurde über eine peristaltische Pumpe durch die Zelle geleitet. Die H₂O₂-Lösung befand sich in der Spritze der Spritzenpumpe und wurde über eine Fritte durch die obere Seite der Zelle eingeführt. Die Bildung der OH-Radikale über Fenton-Reaktion erfolgt bei dem Mischen der beiden Lösungen in der Zelle. Deshalb ist die Konzentration der OH-Radikale höher nah an der Fritte und geringer im Inneren der Zelle, wie bei den elektrochemischen Experimenten mit der BDD-Elektrode.

11.2 Sauerstoffentwicklung aus dem Elektrolyten

Als Erstes wurde untersucht, ob die OH-Radikale rein chemisch über Reaktionsgleichungen (2), (41) und (40) zu O₂ reagieren. Die Messung wurde bei zwei Durchflussraten von H₂O₂ durchgeführt. In Abb. 40 sind die Ionensignale gegen die Zeit angegeben. Ab min. 6 erfolgt der H₂O₂-Zufuhr, bei den Flussraten von 0.2 µl/s und 0.4 µl/s. Ab min. 26 wird der H₂O₂-Zufuhr eingestellt. Kein deutlicher Unterschied ist in der Lösung zu erkennen, daraus kann die rein chemische Bildung von O₂ ausgeschlossen werden. Der Anstieg in dem O₂-Signal ist zu gering. Wahrscheinlich stammt es, wie der leichte Anstieg im CO₂-Signal, aus der H₂O₂-Lösung in der Spritze, die während der Messung nicht mit Argon gespült werden kann. Das bestätigt, dass die OER an der BDD-Elektrode über einen elektrochemischen Folgeschritt erfolgt.

Die OH-Radikale rekombinieren wahrscheinlich zu H₂O₂ nach Gleichung (2) oder mit dem H₂O₂ nach Gleichung (41):



Die Masse-zu-Ladungszahlen von i-PrOH, Aceton und CO₂ wurden auch angegeben, obwohl noch kein i-PrOH in der Lösung vorhanden ist, zu einem besseren Vergleich mit den weiteren Experimenten mit i-PrOH und CO.

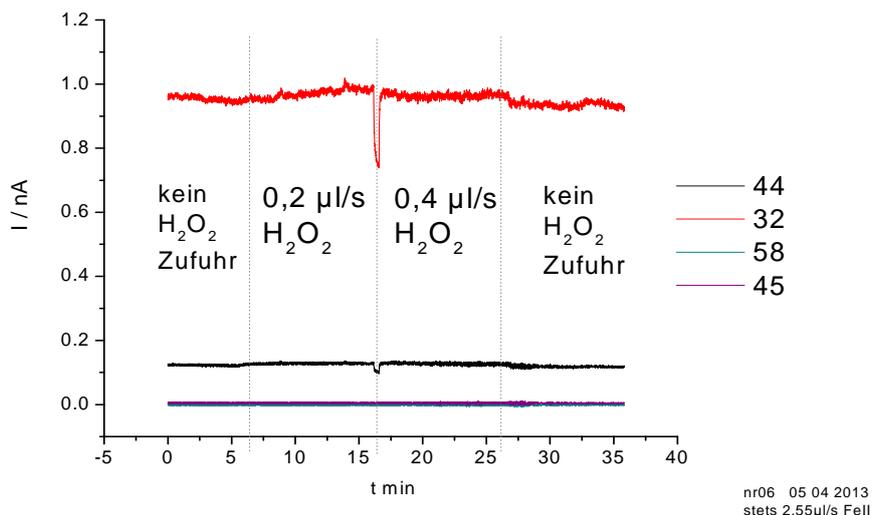


Abb. 40. Hauptfluss an Grundelektrolyten und Fe²⁺ stets 2.55 µl/s. Nebenfluss, 0.025 M H₂O₂ 0.2 µl/s und 0.4 µl/s. Massensignale von m/z 32 (O₂), m/z 58 (Aceton), m/z 44 (CO₂), m/z 45 (Isopropanol) angegeben.

11.3 Oxidation von 1 mM i-PrOH via chemisch erzeugten OH-Radikale

In Abb. 41 ist die Messung von 1 mM i-PrOH bei 5 $\mu\text{l/s}$ dargestellt, bei unterschiedlichen Haupt- und Nebenflussraten. Deutlich ist zu sehen, dass bei der Zufuhr von H_2O_2 das Ionensignal von i-PrOH sinkt, während die Signale von CO_2 und Aceton ansteigen. Dieser Effekt wird erwartungsgemäß stärker mit zunehmendem Fluss an H_2O_2 , und geringer mit steigender Flussrate an i-PrOH. Bei dem Ausschalten der H_2O_2 -Zufuhr erreichen die Ionensignale ihren ursprünglichen Wert.

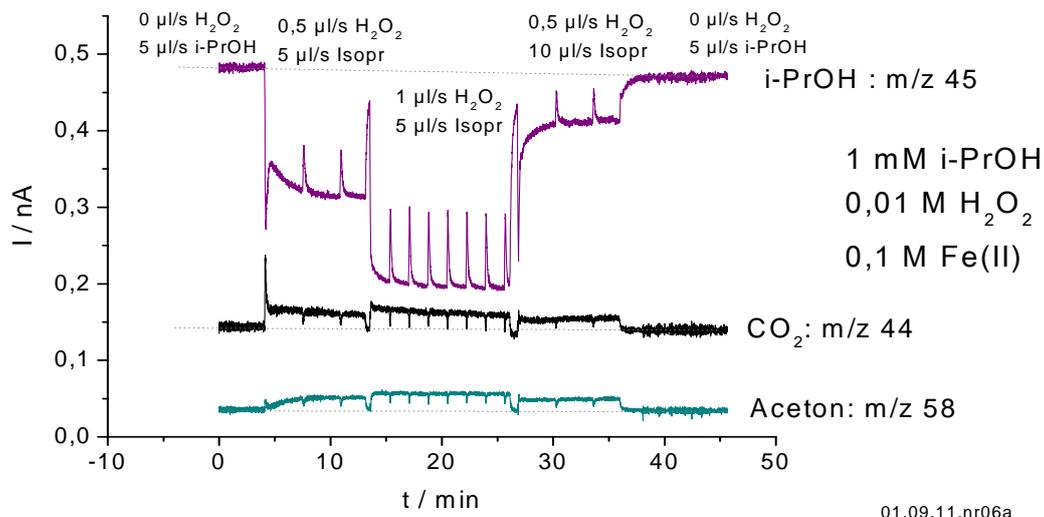


Abb. 41. Oxidation von 1 mM i-PrOH über OH-Radikale. Hauptfluss i-PrOH, Nebenfluss 0,01 mM H_2O_2 . Die Massensignale wie folgt: i-PrOH (m/z 45, lila), Aceton (m/z 58, cyan), CO_2 (m/z 44, schwarz). Bis min. 5: 5 $\mu\text{l/s}$ i-PrOH, ab min. 5: 5 $\mu\text{l/s}$ i-PrOH, 0,5 $\mu\text{l/s}$ H_2O_2 ; ab min. 13: 5 $\mu\text{l/s}$ i-PrOH, 1 $\mu\text{l/s}$ H_2O_2 , ab min. 27 10 $\mu\text{l/s}$ i-PrOH, 0,5 $\mu\text{l/s}$ H_2O_2 , ab min. 37: 5 $\mu\text{l/s}$ i-PrOH, 0 $\mu\text{l/s}$ H_2O_2 . Die scharfen Spitzen in den Massensignalen sind die Ladezyklen der Spritzenpumpe.

Weiter wurde die Oxidation von 1 mM i-PrOH bei 2, 5 und 10 $\mu\text{l/s}$ Hauptfluss untersucht, bei den Flussraten von H_2O_2 von 0,2 und 0,4 $\mu\text{l/s}$. Die Messung bei 10 $\mu\text{l/s}$ i-PrOH-Fluss ist in Abb. 42 gezeigt.

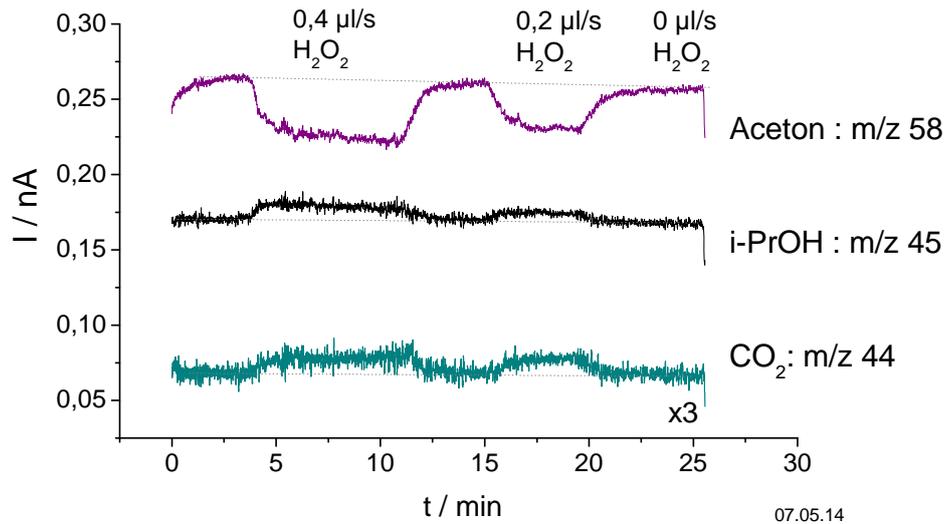


Abb. 42. Ionensignale von i-PrOH (m/z 45, lila), Aceton (m/z 58, cyan) und CO₂ (m/z 44, schwarz), für die Messung von 1 mM i-PrOH bei 10 µl/s, mit den Nebenflussraten von H₂O₂ von 0 µl/s, 0,2 µl/s und 0,4 µl/s. Die Signale von m/z 58 und m/z 44 wurden geglättet. $c_{\text{H}_2\text{O}_2}=0.025 \text{ M}$, $c_{\text{Fe}^{2+}}=0.25 \text{ M}$.

Im Allgemeinen ist ein linearer Zusammenhang zwischen dem H₂O₂-Fluss und die Änderung in den Ionensignalen vorhanden. In Abb. 43 werden die Teilchenflüsse für Aceton und i-PrOH gegen die Flussrate von H₂O₂ aufgetragen. Für die Werte von Aceton ergibt sich einen größeren Ablesefehler als für i-PrOH, wegen der geringeren Intensität der Ionenströme.

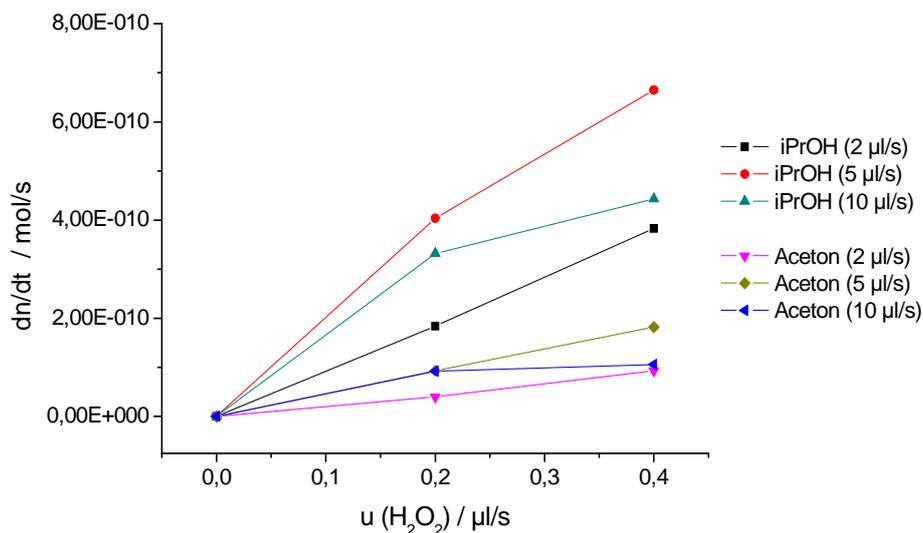


Abb. 43. Graphische Darstellung der Teilchenflüsse für Aceton und i-PrOH in Abhängigkeit von der Flussrate von H₂O₂ für die Oxidation von 1 mM i-PrOH, bei unterschiedlichen Flussraten von i-PrOH.

In den folgenden Tabellen sind die Teilchenflüsse angegeben. Die Stoffmengen wurden über Gleichungen (19) und (18) berechnet. Die dazugehörigen Werte befinden sich in Tabelle 23 unten. Weitere Daten befinden sich im Anhang in Tab. 16.2 und Tab. 16.3.

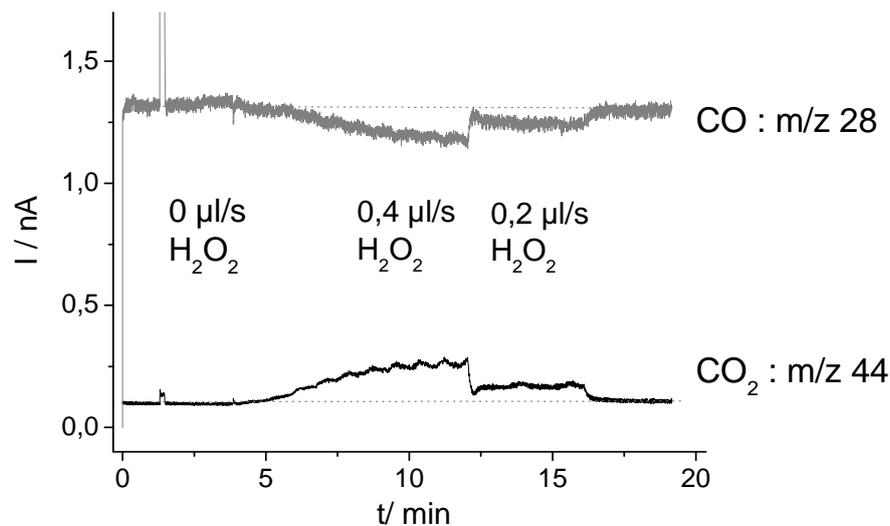
Tabelle 23. Teilchenflüsse für i-PrOH, Aceton und CO₂ und Ausbeute an den Produkten, für die Oxidation von 1 mM i-PrOH via chemisch produzierte OH-Radikale bei den Hauptflussraten von 2, 5 und 10 µl/s und Nebenfluss von 0.2 µl/s und 0.4 µl/s für die 0.025 M H₂O₂-Lösung.

v \dot{n}_x mol/s	2 µl/s i-PrOH		5 µl/s i-PrOH		10 µl/s i-PrOH	
	0,2 µl/s H ₂ O ₂	0,4 µl/s H ₂ O ₂	0,2 µl/s H ₂ O ₂	0,4 µl/s H ₂ O ₂	0,2 µl/s H ₂ O ₂	0,4 µl/s H ₂ O ₂
$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$5 \cdot 10^{-09}$	$10 \cdot 10^{-09}$	$5 \cdot 10^{-09}$	$10 \cdot 10^{-09}$	$5 \cdot 10^{-09}$	$10 \cdot 10^{-09}$
$\Delta \dot{n}_{\text{iPrOH}}$	$1.84 \cdot 10^{-10}$	$3.83 \cdot 10^{-10}$	$4.04 \cdot 10^{-10}$	$6.65 \cdot 10^{-10}$	$3.32 \cdot 10^{-10}$	$4.43 \cdot 10^{-10}$
\dot{n}_{Aceton}	$3.99 \cdot 10^{-11}$	$9.3 \cdot 10^{-11}$	$9.32 \cdot 10^{-11}$	$1.82 \cdot 10^{-10}$	$9.23 \cdot 10^{-11}$	$1.06 \cdot 10^{-10}$
\dot{n}_{CO_2}	$0.95 \cdot 10^{-11}$	$1.8 \cdot 10^{-11}$	$0.99 \cdot 10^{-11}$	$1.99 \cdot 10^{-11}$	$1.16 \cdot 10^{-11}$	$1.45 \cdot 10^{-11}$
$\dot{n}_{\text{iPrOH}} - \dot{n}_{\text{Aceton}}$	$1.44 \cdot 10^{-10}$	$2.9 \cdot 10^{-10}$	$3.11 \cdot 10^{-10}$	$4.83 \cdot 10^{-10}$	$2.40 \cdot 10^{-10}$	$3.37 \cdot 10^{-10}$
$\dot{n}_{\text{Aceton}} / \dot{n}_{\text{iPrOH}}$ in %	20	24	23	27	28	24

Aus den Daten ist ersichtlich, dass im Allgemeinen der Teilchenfluss von Aceton von 20-27 % des Verbrauchs an i-PrOH entspricht. Die Bildung von CO₂ ist sehr gering, und beträgt 0.5-3 %. Auffällig ist, dass bei der Flussrate von 10 µl/s der Verbrauch an Isopropanol geringer als bei 5 µl/s ist. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Fenton-Reaktion zu langsam ist. Diese Möglichkeit wird in der Zusammenfassung näher betrachtet.

11.4 Oxidation von CO via chemisch erzeugten OH-Radikale

In Abb. 44 ist die Oxidation von ca. 1 mM CO bei 10 $\mu\text{l/s}$ und die Flussraten von 0.2 $\mu\text{l/s}$ und 0.4 $\mu\text{l/s}$ an H_2O_2 gezeigt. Der H_2O_2 Fluss wird variiert, bei einer höheren Flussrate an H_2O_2 sinkt das CO-Signal, gleichzeitig mit der Zunahme in dem CO_2 -Signal, und steigt zurück zu seinem ursprünglichen Wert bei dem Ausschalten des H_2O_2 -Flusses. Mit der Zufuhr an H_2O_2 wird CO zu CO_2 oxidiert. Der Effekt in dem CO_2 -Signal wird größer mit der Flussrate von H_2O_2 , und tritt bei allen Hauptflussraten auf, ähnlich wie bei i-PrOH.



17.04.13_09b

Abb. 44. Ionensignale von CO (grau), und CO_2 (schwarz), bei der Oxidation von 1 mM CO in 1 M HClO_4 bei Hauptflussrate 5 $\mu\text{l/s}$, und Flussrate von H_2O_2 : 0 $\mu\text{l/s}$, 0.4 $\mu\text{l/s}$, 0.2 $\mu\text{l/s}$, 0 $\mu\text{l/s}$.

Aus den Messergebnissen wurden die Teilchenflüsse nach Gleichungen (9) und (18) für CO_2 berechnet und in Tabelle 24 aufgestellt. Das Verhältnis der Ionenströme ist $\text{CO}_2/\text{CO} = 1.3$ bei 4 $\mu\text{l/s}$ und $\text{CO}_2/\text{CO} = 1.16$ bei 2 $\mu\text{l/s}$. Das zeigt, dass die Ausbeute an CO_2 unabhängig von der Zufuhr an H_2O_2 ist. Der Zusammenhang der Stoffmengen von der H_2O_2 Zufuhr ist in Abb. 45 gezeigt.

Tabelle 24. Teilchenflüsse für CO₂ bei den 3 gemessenen Hauptflussraten für die Nebenflussraten von H₂O₂ von 0.2 µl/s und 0.4 µl/s. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus zwei Messreihen, um den Messfehler zu reduzieren. Es muss beachtet werden, dass die geringste Flussrate einmal 1.7 µl/s und bei der zweiten Messreihe 1.9 µl/s betrug.

ν \dot{n}_x mol/s	1.7 µl/s CO		5 µl/s CO		10 µl/s CO	
	0.2 µl/s H ₂ O ₂	0.4 µl/s H ₂ O ₂	0.2 µl/s H ₂ O ₂	0.4 µl/s H ₂ O ₂	0.2 µl/s H ₂ O ₂	0.4 µl/s H ₂ O ₂
$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (Zufuhr)	$5 \cdot 10^{-09}$	$10 \cdot 10^{-09}$	$5 \cdot 10^{-09}$	$10 \cdot 10^{-09}$	$5 \cdot 10^{-09}$	$10 \cdot 10^{-09}$
\dot{n}_{CO_2}	$6.47 \cdot 10^{-11}$	$1.23 \cdot 10^{-10}$	$8.69 \cdot 10^{-11}$	$2.17 \cdot 10^{-10}$	$8.19 \cdot 10^{-11}$	$2.03 \cdot 10^{-10}$

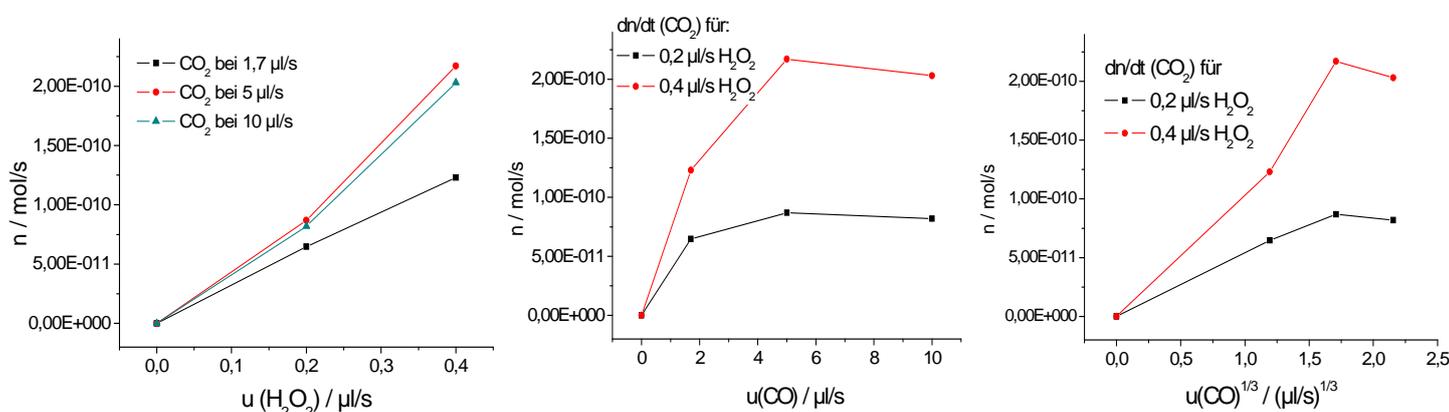


Abb. 45. Links: Auftragung der Teilchenflüsse für CO₂ in Abhängigkeit von der Flussrate des H₂O₂ bei den verschiedenen Flussraten von der 1 mM CO – Lösung. Mitte: Auftragung der Teilchenströme für CO₂ gegen die verschiedenen Flussraten der 1 mM CO-Lösung. Rechts : Auftragung der Teilchenflüsse für CO₂ gegen die dritte Wurzel der Flussrate der CO-Lösung.

Erwartungsgemäß führt die Verdopplung der Flussrate für H₂O₂, und somit eine doppelt so hohe Konzentration an •OH, zu einem höheren Verbrauch an CO und einer erhöhten Bildung an CO₂. Lineare Abhängigkeit besteht zwischen der Flussrate von H₂O₂ und der Bildung von CO₂, veranschaulicht in Abb. 45. Es fällt auf, dass der Teilchenfluss für CO₂ bei 10 µl/s geringer ist als der für 5 µl/s ist. Die Werte liegen sehr nah aneinander. Das bedeutet, dass der Teilchenfluss an von CO zu CO₂ oxidierten Molekülen von der Zufuhr an CO unabhängig ist. Darauf wird in der Zusammenfassung näher eingegangen.

11.5 Zusammenfassung für die Oxidation über chemisch erzeugten OH-Radikale

Das Ziel dieser Experimente war, einen Vergleich zwischen der elektrochemischen Oxidation an BDD und der Oxidation über OH-Radikale, erzeugt chemisch über die Fenton-Reaktion, zu ziehen. Dazu wurden die Teilchenflüsse der Verbindungen in den beiden Experimenten verglichen. Nach dem Zweiten Faradayschen Gesetz folgt, dass bei $I = 0.96 \text{ mA}$ an der BDD ein Teilchenfluss von $\dot{n}_{\text{OH}\cdot} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/s}$ vorliegt (Kap. 4.3, S. 17). Das lässt sich über die Flussrate von H_2O_2 bei der Fenton-Reaktion einstellen, hier hauptsächlich $0.2 \text{ }\mu\text{l/s}$ und $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.025 \text{ M}$. Der Faradaysche Strom an der BDD im Grundelektrolyten betrug am Umkehrpotential ca. 1 mA für i-PrOH und ca. 0.6 mA für CO. Die CO- und CO_2 -Ionensignale erreichten dabei ihren Grenzwert. Zum Vergleich mit der elektrochemischen Oxidation von i-PrOH an BDD und rein chemisch über Hydroxyl-Radikale aus der Fenton-Reaktion sind die Daten in Tabelle 25 aufgelistet.

Tabelle 25. Teilchenflüsse bei drei Flussraten für die Oxidation von 1 mM i-PrOH über chemisch erzeugten $\text{OH}\cdot$ und an der BDD Elektrode⁵.

u \dot{n}_x mol/s	2 $\mu\text{l/s}$ 1 mM i-PrOH		5 $\mu\text{l/s}$ 1 mM i-PrOH		10 $\mu\text{l/s}$ 1mM i-PrOH	
	0.2 $\mu\text{l/s}$ 0.025 M H_2O_2	$\sim 1 \text{ mA}$ BDD (1.6 $\mu\text{l/s}$)	0.2 $\mu\text{l/s}$ 0.025 M H_2O_2	$\sim 1 \text{ mA}$ BDD	0.2 $\mu\text{l/s}$ 0.025 M H_2O_2	$\sim 1 \text{ mA}$ BDD
\dot{n}_{iPrOH}	$4.23 \cdot 10^{-10}$	$3.36 \cdot 10^{-10}$	$1.11 \cdot 10^{-9}$	$2.1 \cdot 10^{-9}$	$1.3 \cdot 10^{-9}$	$9.6 \cdot 10^{-10}$
\dot{n}_{Aceton}	$8.11 \cdot 10^{-11}$	0	$2.55 \cdot 10^{-10}$	0	$2.29 \cdot 10^{-10}$	0
\dot{n}_{CO_2}	$0.95 \cdot 10^{-11}$	$5.91 \cdot 10^{-10}$	$1.16 \cdot 10^{-11}$	$8.4 \cdot 10^{-10}$	$0.99 \cdot 10^{-11}$	$7.40 \cdot 10^{-10}$

Aus den Tabellen ist ersichtlich, dass der Verbrauch an i-PrOH bei $2 \text{ }\mu\text{l/s}$ vergleichbar ist. Die Bildung von CO_2 ist generell wesentlich größer an der BDD-Elektrode.

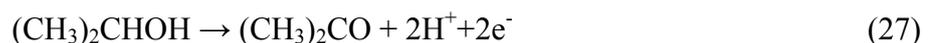
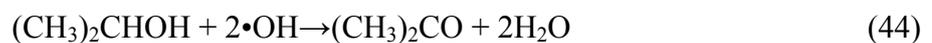
Bei den Flussraten von 5 und $10 \text{ }\mu\text{l/s}$ sind die erhaltenen Ergebnisse für die Oxidation via chemisch erzeugten OH-Radikalen sehr ähnlich, wie anhand der Messungen von i-PrOH und

⁵ Der Vergleich hier erfolgt anhand der Messergebnisse aus den Kapiteln 8.1.3 und 11.3. Die Stoffmengen für die chemische Oxidation via OH-Radikalen wurden an dieser Stelle anhand der üblichen Eichmethode aus Kap.4.5.2 berechnet, weil diese bei der Oxidation an der BDD Elektrode verwendet wurde. Zusätzliche Daten befinden sich in Tab. 16.3 im Anhang.

CO festgestellt. Bei der Fenton-Reaktion werden die OH-Radikale über die langsame Fenton-Reaktion ($k = 53 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[94]) gebildet, während an der BDD sie sehr schnell entstehen. Für die Konzentrationen von $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.01 \text{ M}$ und $\text{Fe}^{2+} = 0.1 \text{ M}$, für den Fall einer Reaktion pseudo-erster Ordnung, ergibt sich für die Halbwertszeit der Fenton-Reaktion $\tau^{1/2} \approx 0.13 \text{ s}$. Vereinfacht gesehen, wird das Gesamtvolumen der Zelle ($7 \mu\text{l}$) bei der Flussrate von $10 \mu\text{l/s}$ innerhalb 0.7 s komplett ausgetauscht. Laut dieser Rechnung sollte die Zeit ausreichen, dass das gesamte H_2O_2 zu $\bullet\text{OH}$ reagiert hat und $c(\bullet\text{OH}) \approx c(\text{H}_2\text{O}_2)$.

Ein anderer Unterschied zu der BDD-Elektrode ist sicherlich das Konzentrationsprofil der Lösungen. Die OH-Radikale werden an der Oberfläche der BDD-Elektrode gebildet und die Reaktionschichtdicke beträgt ca. $1 \mu\text{m}$ ^[73]. Bei der Fenton-Reaktion unter diesen Versuchsbedingungen diffundiert das H_2O_2 ins Lösungsinnere etwa $60 \mu\text{m}$ innerhalb 0.7 s , und $27 \mu\text{m}$ innerhalb 0.13 s ⁶.

Auffällig ist, dass die Produkte der Reaktion – CO_2 und Aceton eine ganz andere Verteilung aufweisen. Die Ratenkonstanten für die Reaktion von $\text{HO}\bullet$ mit *i*-PrOH und Aceton sind $k_{i\text{PrOH}} = 1.9 \times 10^9 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $k_{\text{Aceton}} = 1.1 \times 10^8 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$, also sollen die OH-Radikale bevorzugt mit dem *i*-PrOH reagieren^[64]. Das kann die Erklärung dafür sein, warum die chemische Oxidation von *i*-PrOH keine große Ausbeute an CO_2 liefert. Dagegen findet an der BDD offensichtlich weitere Oxidation von Aceton statt. Für die Konzentration von 1 mM *i*-PrOH ist Aceton bei den Experimenten an BDD in dem entsprechenden Potentialbereich nicht vorhanden, dafür wird wesentlich mehr CO_2 gebildet. Offenbar wird Aceton an der BDD-Elektrode weiter zu CO_2 in einem höheren Maß oxidiert, als bei der rein chemischen Oxidation über OH-Radikale. Es kann an der BDD eine Zwischenstufe gebildet werden, die sich leichter über die OH-Radikale oxidieren lässt. Die Reaktion kann man wie folgt aufschreiben:



Demnach sind zwei $\bullet\text{OH}$ Radikale pro *i*-PrOH notwendig, um Aceton zu bilden. Anders als die elektrochemische Oxidation, wo an der BDD Elektronen umgesetzt werden (Gleichung (27), genauer s. S.61).

⁶ Stark vereinfachte Betrachtungen.

Zu einem Vergleich mit der elektrochemischen Oxidation von CO an BDD und rein chemisch über OH-Radikale sind die Daten in Tabellen 26 und 27 angegeben. Keine Kalibrierung für CO liegt vor, aber eine Abschätzung der Konstante K^*_{CO} wie in Kap. 4.5.1 beschrieben ist möglich. Anhand derer lässt sich ein Vergleich der Teilchenflüsse von CO und CO₂ ziehen. Dieser Vergleich dient dann als eine Orientierung. Deshalb werden auch die Ionenströme von CO₂ bei den beiden Typen von Experimenten direkt verglichen (Tabelle 26). Da die beiden Verbindungen gasförmig sind, und die Experimente an demselben Gerät durchgeführt wurden, sollen sich ihre Konstanten stets um einen konstanten Faktor unterscheiden. Deshalb liefert das Verhältnis der Ionenströme von CO und CO₂ Information darüber, zu welchem Ausmaß CO zu CO₂ in den beiden Typen von Experimenten oxidiert wird.

Tabelle 26. Teilchenflüsse von CO₂ bei der Oxidation von 1 mM CO bei den drei Flussraten, über chemisch erzeugten •OH bei $u = 0.2 \mu\text{l/s}$, und elektrochemisch an der BDD-Elektrode bei einem Faradayschen Strom von ca. 0.6 mA an dem Umkehrpotential, wo das CO₂-Signal seinen Grenzwert erreicht hat.

$v / \mu\text{l/s}$	$\dot{n}(\text{CO}_2) / \text{mol/l}$ 0.2 $\mu\text{l/s}$ H ₂ O ₂	$\dot{n}(\text{CO}_2) / \text{mol/s}$ ~0,6 mA BDD
1.7	$6.47 \cdot 10^{-11}$	$3.22 \cdot 10^{-10}$
5	$8.69 \cdot 10^{-11}$	$3.87 \cdot 10^{-10}$
10	$8.19 \cdot 10^{-11}$	$7.48 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 27. Verhältnisse der Ionenströme und der Teilchenflüsse von CO₂ und CO bei der Oxidation von 1 mM CO bei den drei Flussraten, über chemisch erzeugten •OH bei $u = 0.2 \mu\text{l/s}$, und elektrochemisch an der BDD-Elektrode bei einem Faradayschen Strom von ca. 0.6 mA an dem Umkehrpotential, wo das CO₂-Signal seinen Grenzwert erreicht hat.

$v / \mu\text{l/s}$	$\frac{I_{ion}(\text{CO}_2)}{I_{ion}(\text{CO})} / \%$ via •OH	$\frac{I_{ion}(\text{CO}_2)}{I_{ion}(\text{CO})} / \%$ ~0.6 mA BDD	$\frac{\dot{n}(\text{CO}_2)}{\dot{n}(\text{CO})} / \%$ via •OH	$\frac{\dot{n}(\text{CO}_2)}{\dot{n}(\text{CO})} / \%$ ~ 0.6 mA BDD
1.7	60	182	36	110
5	95	164	57	99
10	63	137	38	83

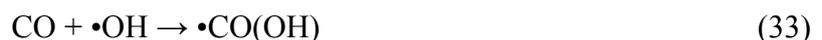
Aus Tabelle 26 ist ersichtlich, dass an der BDD-Elektrode CO zu einem erheblich höheren Anteil zu CO₂ oxidiert wird, als über die chemische Reaktion mit OH-Radikalen.

Das Verhältnis der Teilchenflüsse von CO₂ zu CO (berechnet über die abgeschätzte K^*_{CO}) an der BDD beträgt bei allen Flussraten ca. 100 %. Das bedeutet, dass das gesamte vorhandene CO nur zu CO₂ oxidiert wird. Dieses Verhältnis liegt bei der chemischen Oxidation über Hydroxyl-Radikale nur zwischen 36-57 %. Außerdem zeigen die Verhältnisse der Ionenströme von CO und CO₂ aus Tabelle 27, dass, verglichen zu der chemischen Oxidation, an der BDD mehr CO₂ verhältnismäßig zu dem Verbrauch an CO entsteht. Das könnte auf die Bildung von Oxalsäure nach Reaktion (36) deuten, die von den OH-Radikalen nicht weiter zu CO₂ oxidiert wird, weil das •CO(OH)-Radikal ohne die Elektrode nicht über Reaktion (34) abreagieren kann.

Das alles bedeutet, dass bei der Oxidation von CO an der BDD die Elektrode eine große Rolle spielt, und nicht nur die indirekte Reaktion mit den OH-Radikalen. Aus dem Experiment mit CO an BDD in Kap. 9 wurde geschlossen, dass die Oxidation zuerst über •OH einsetzt, und dann von einem elektrochemischen Schritt gefolgt ist:



In dem Fall von der chemischen Oxidation sollte die Reaktion wie folgt ablaufen:



oder



Für die rein chemische Oxidation über •OH Radikale werden im Vergleich zu BDD doppelt so viel •OH-Radikale für CO notwendig, da hier der zweite Schritt anstatt an der Elektrode über •OH-Radikale stattfindet.

Die Oxidation von i-PrOH und CO an der BDD läuft demzufolge nicht nur über OH-Radikale, sondern in Begleitung von Elektronentransfer an der Elektrode. Bei der Oxidation über die rein chemisch erzeugte Hydroxyl-Radikale entstehen mehr Zwischenprodukte (hier Aceton bzw. Oxalsäure) als bei der Oxidation an der BDD.

12 Zusammenfassung

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst. Sie beziehen sich auf die Reaktionsmechanismen der Oxidation von Verbindungen an bordotierten Diamantelektroden.

Experimente in nicht-wässrigem Elektrolyten

Die Experimente im nicht-wässrigen Medium wurden an der Rotierenden-Ring-Scheibe-Elektrode mit Hexafluoroisopropanol als Lösungsmittel durchgeführt. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Elektrooxidation von Wasser und den hier untersuchten Alkoholen an BDD über die Abspaltung eines Protons von der schwächsten Bindung, falls vorhanden der α -C-H-Bindung, oxidiert werden. Das ist ähnlich wie deren Oxidation im wässrigen Medium. Entscheidend dafür ist nicht die Basizität der Moleküle, sondern die Dissoziationsenergie der Bindungen (angegeben in Tabelle 6, S. 41), in der Reihenfolge HFiP > H₂O > MeOH > i-PrOH. Bei t-Butanol, welches keine α -C-H-Bindung besitzt, findet eine Umlagerung statt. Wahrscheinlich verfügt das Produkt über eine α -C-H-Bindung und kann demzufolge leichter als t-Butanol selbst oxidiert werden.

Da HFiP wasserfrei ist, können sich keine \bullet OH ausbilden. Der Effekt von Methanol auf die Oxidation von Phenol zeigte eine Verschiebung um 0.1 V zu tieferen Potentialen, da Methanol wahrscheinlich als Protonenakzeptor dient.

Experimente in wässrigem Elektrolyten

Bei den Messungen im wässrigen Elektrolyten wurde die Produktbildung in Abhängigkeit von dem Potential mittels DEMS untersucht. Die Oxidation von Molekülen an der BDD-Elektrode läuft offensichtlich über zwei Mechanismen ab: Elektronentransfer direkt an der Elektrode, oder „indirekte“ Oxidation über schwach gebundenen OH-Radikale, die während der Wasseroxidation entstehen. In dem Potentialbereich unterhalb 2.4 V vs. RHE, wo noch keine OH-Radikale vorhanden sind, tritt nur die direkte Oxidation auf. Ab Potentialen von ca. 2.4 V bilden sich die OH-Radikale, die weiter an der Oxidation vom Analyten teilnehmen. Deshalb wird die Sauerstoffentwicklung aus dem Wasser in der Anwesenheit vom Analyten stets unterdrückt. In den meisten Fällen läuft die Reaktion parallel nach beiden Mechanismen ab.

Zusätzlicher Faradaystrom in den CVs deutet auf direkte Oxidation auf. Wenn Hydroxyl-Radikale an der Reaktion teilnehmen, werden sie verbraucht und können nicht weiter unter Abgabe von Elektronen zu O₂ reagieren. Eine Reaktion nur über OH-Radikale würde somit zu einer Verminderung des Faradaystromes führen.

Die Übersichtstabelle unten zeigt eine Zusammenfassung der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen im wässrigem Medium und die Mechanismen deren Oxidation.

Tabelle 28. Ergebnisse von den Messungen im wässrigen Elektrolyten: Oxidationspotentiale, Zusatzstrom verglichen zu der OER im Grundelektrolyten und Zuordnung des direkten und indirekten Mechanismus. *Aceton und Trifluoroethanol können nicht eindeutig zugeordnet werden.

Oxidationspotential	E < 2.4 V	E > 2.4 V	Hinweis auf
Zusätzlicher Faraday Strom	H ₂ O ₂ , Isopropanol, Cyclohexan, Benzol, Chinon, Propylencarbonat	Isopropanol, Benzol, Chinon, Propylencarbonat, Aceton*	Direkter Elektronentransfer an die Elektrode
Kein Zusätzlicher Faradaystrom	-	Cyclohexan, H ₂ O ₂ , CO, HFiP, Trifluoroethanol*	Indirekte Oxidation über •OH
Unterdrückung der OER	-	Alle hier untersuchten Verbindungen	Indirekte Oxidation über •OH

Interessant sind die Fälle, in denen mindestens der erste Schritt sicher nur über OH-Radikale abläuft. Wir haben dieses Verhalten nur für HFiP und CO beobachtet (Kap.7 und Kap.9). Dabei wurde der Faradaysche Strom unverändert in der Anwesenheit von Analyten in der Lösung nicht beeinflusst. Das bedeutet, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt gleich ist wie der von der OER – nämlich die Bildung von den OH-Radikalen.

Bei dem Trifluoroethanol wird zu Beginn des CVs ein ähnliches Verhalten beobachtet, da setzt die Oxidation gleichzeitig mit der OER im puren Elektrolyten ein, aber danach ändert sich das CV. Da die Verbindung eine höhere Stabilität als Wasser besitzt, wird es

wahrscheinlich zuerst über OH-Radikale oxidiert. Das CV im folgenden Zyklus weist weniger Strom als die OER auf, das könnte entweder an einer Passivierung der Elektrode liegen, oder an der weiteren chemischen Oxidation über die Hydroxyl-Radikale. Die genaue Ursache konnte nicht festgestellt werden.

Bei Aceton ist auch nicht klar geworden, ob die beiden Mechanismen nebeneinander stattfinden. Für diese beiden Verbindungen wäre eine Möglichkeit, mittels chemischer Oxidation über OH-Radikale zu prüfen, in welchem Ausmaß die •OH involviert sind, und ob ein elektrochemischer Schritt an die Elektrode stattfindet.

Alle anderen Verbindungen wurden sehr wahrscheinlich über beiden Mechanismen oxidiert. Zusätzlicher Faradayscher Strom tritt stets auf. Für die Beteiligung der •OH and der Oxidation im höheren Potentialbereich ab ca. 2.4 V spricht immer die Unterdrückung der OER in der Anwesenheit vom Analyten, unter der Voraussetzung, dass die Bildung der OH-Radikalen vom Analyten unbeeinflusst bleibt. Ein direkter Beweis für die Rolle der OH-Radikale bei der Oxidation von H₂O₂ liefern die Ergebnisse von den isotoopenmarkierten H₂¹⁸O₂. Eine direkte Oxidation vom Analyten findet im tieferen Potentialbereich statt, da wurde nur ¹⁸O₂ nachgewiesen. Erst ab dem Potential von ca. 2.4 V wurden ¹⁶O₂, ¹⁸O¹⁶O und ¹⁸O₂ nebeneinander detektiert.

Chemische Oxidation über Hydroxyl-Radikale

Die chemische Oxidation von CO und i-Propanol erfolgte über OH-Radikale, erzeugt durch die Fenton-Reaktion. Die Oxidation von i-PrOH endet im Allgemeinen bei Aceton, weil i-Propanol bevorzugt von den OH-Radikalen angegriffen wird. In dem Fall von CO findet möglicherweise eine Rekombination zu Oxalsäure statt. Der Vergleich der Oxidationen von CO und i-PrOH an der BDD-Elektrode oder rein chemisch über OH-Radikale zeigt, dass ähnliche Produkte bei den beiden Oxidationsmethoden entstehen, aber in unterschiedlicher Verteilung. Die Oxidation zu CO₂ findet im größeren Ausmaß an der Elektrode statt. Das zeigt, dass an der BDD bei diesen Reaktionen ein elektrochemischer Schritt stattfindet, und die Oxidation nicht nur über OH-Radikale abläuft.

13 Literaturverzeichnis

- [1] W. G. Everzole and N. Y. Kennmore, *US Patents 3030187, 303188* **1962**.
- [2] B.V. Deryagin, D.V. Fedoseev, V.M. Lukyanovich, B.V. Spitsyn, A.V. Ryanov and A. V. Lavrentyev, *J. Chryst. Growth* **1968**, 2.
- [3] J.C. Angus, H. A. Will and W. S. Stanko, *J. Appl. Phys.* **1968**, 39.
- [4] Y. S. S Matsumoto, M Tsutsumi, N Setaka *J. Mater. Sci.* **1982**, 17.
- [5] S. M. Y. Matsui, N. Setaka, *J. Mater. Sci. Lett.* **1983**, 2.
- [6] Y. R. Zhang, S. Yoshihara, T. Shirakashi and T. Kyomen, *Diamond and Related Materials* **2005**, 14, 213-219.
- [7] S. Vaddiraju, S. Eaton-Magana, J.A. Chaney and M. K. Sunkara, *Solid State Lett.* **2004**, 7, G331.
- [8] S.C. Eaton, Y.E. Evstefeeva, J.C. Angus, A.B. Anderson and Y. Pleskov, *Russ. J. Electrochem.* **2003**, 39.
- [9] Q. Chen, D. M. Gruen, A. R. Krauss, T. D. Corrigan, M. Witek and G. M. Swain, *J. Electrochem. Soc.* **2001** 148.
- [10] S. Ferro, A. De Battisti, I. Duo, C. Comninellis, W. Haenni and A. Perret, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147.
- [11] E.Brillas and C. A. Martinez-Huitle, *Synthetic Diamond Films*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2011**.
- [12] A.Fujishima, Y.Einaga, T.N. Rao and D. A. Tryk, *Elsevier B.V. Amsterdam* **2005**.
- [13] J. H. T. Luong, K. B. Male and J. D. Glennon, *Analyst* **2009**, 134, 1965-1979.
- [14] H. B. Martin, A. Argoitia, U. Landau, A. B. Anderson and J. C. Angus, *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, 143, L133-L136.
- [15] B. Marselli, PhD Thesis **2004**, Geneve.
- [16] B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P. A. Michaud, M. A. Rodrigo and C. Comninellis, *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, 150, D79-D83.
- [17] N. L. Michels, A. Kapalka, A. A. Abd-El-Latif, H. Baltruschat and C. Comninellis, *Electrochemistry Communications* **2010**, 12, 1199-1202.
- [18] A. Kapalka, B. Lanova, H. Baltruschat, G. Foti and C. Comninellis, *Journal of the Electrochemical Society* **2008**, 155, E96-E100.
- [19] M. Panizza and G. Cerisola, *Electrochimica Acta* **2005**, 51, 191-199.

- [20] A. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, S. Palmas and J. Rodriguez Ruiz, *Journal of Applied Electrochemistry* **2009**, *39*, 2083-2092.
- [21] P. Canizares, J. Lobato, R. Paz, M. A. Rodrigo and C. Sáez, *Water Research* **2005**, *39*, 2687-2703.
- [22] D. Gandini, E. Mahe, P. A. Michaud, W. Haenni, A. Perret and C. Comninellis, *Journal of Applied Electrochemistry* **2000**, *30*, 1345-1350.
- [23] M. A. Rodrigo, P. A. Michaud, I. Duo, M. Panizza, G. Cerisola and C. Comninellis, *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, *148*, D60-D64.
- [24] M. Panizza, P. A. Michaud, G. Cerisola and C. Comninellis, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *507*, 206-214.
- [25] L. Ouattara, I. Duo, T. Diaco, A. Ivandini, K. Honda, T. Rao, A. Fujishima and C. Comninellis, *New Diamond and Frontier Carbon Technology* **2003**, *13*, 97-108.
- [26] J. Iniesta, P. A. Michaud, M. Panizza and C. Comninellis, *Electrochemistry Communications* **2001**, *3*, 346-351.
- [27] B. Boye, P. A. Michaud, B. Marselli, M. M. Dieng, E. Brillas and C. Comninellis, *New Diamond and Frontier Carbon Technology* **2002**, *12*, 63-72.
- [28] J. Iniesta, P. A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz and C. Comninellis, *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 3573-3578.
- [29] M. Mascia, A. Vacca, S. Palmas and A. Polcaro, *Journal of Applied Electrochemistry* **2007**, *37*, 71-76.
- [30] A. El-Ghenymy, J. A. Garrido, F. Centellas, C. Arias, P. L. Cabot, R. M. Rodríguez and E. Brillas, *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116*, 3404-3412.
- [31] N. Borràs, R. Oliver, C. Arias and E. Brillas, *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 6613-6621.
- [32] E. Brillas, B. Boye, I. Sires, J. A. Garrido, R. M. Rodriguez, C. Arias, P. L. Cabot and C. Comninellis, *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 4487-4496.
- [33] Enric Brillas, Ignasi Sire's, Mehmet A. Oturan, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 6570.
- [34] A. Fujishima, T. N. Rao, E. Popa, B.V. Sarada, I. Yagi and D. A. Tryk, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *473*, 179-185.
- [35] M. Murugananthan, S. Yoshihara, T. Rakuma, N. Uehara and T. Shirakashi, *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 3242-3249.
- [36] N. Spătaru, B. V. Sarada, D. A. Tryk and A. Fujishima, *Electroanalysis* **2002**, *14*, 721-728.

- [37] C. D. Souza, O. C. Braga, I. C. Vieira and A. Spinelli, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, *135*, 66-73.
- [38] L. Codognoto, S. A. S. Machado and L. A. Avaca, *Diamond and Related Materials* **2002**, *11*, 1670-1675.
- [39] N. Spataru, T. Spataru and A. Fujishima, *Electroanalysis* **2005**, *17*, 800-805.
- [40] M. Panizza, I. Duo, P. A. Michaud, G. Cerisola and C. Comninellis, *Electrochemical and Solid State Letters* **2000**, *3*, 429-430.
- [41] A. Kirste, G. Schnakenburg, F. Stecker, A. Fischer and Siegfried R. Waldvogel, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 983-987.
- [42] A. Kirste, M. Nieger, I. M. Malkowsky, F. Stecker, A. Fischer and S. R. Waldvogel, *Chemistry-a European Journal* **2009**, *15*, 2273-2277.
- [43] P. Actis, A. Denoyelle, R. Boukherroub and S. Szunerits, *Electrochemistry Communications* **2008**, *10*, 402-406.
- [44] D. A. Tryk, K. Tsunozaki, T. N. Rao and A. Fujishima, *Diamond and Related Materials* **2001**, *10*, 1804-1809.
- [45] F. B. Liu, J. D. Wang, B. Liu, X. M. Li and D. R. Chen, *Diamond and Related Materials* **2007**, *16*, 454-460.
- [46] H. Girard, N. Simon, D. Ballutaud, M. Herlem and A. Etcheberry, **2007**, *16*, 316.
- [47] H. B. Suffredini, V. A. Pedrosa, L. Codognoto, S. A.S. Machadoa, R. C. Rocha-Filho and L. A. Avaca, *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 4021.
- [48] S. Ferro and A. D. Battisti, *Electrochimica Acta* **2002**, *47* 1641–1649.
- [49] G. R. Salazar-Banda, L. S. Andrade, P. A.P. Nascente, P. S. Pizani, R. C. Rocha-Filho and L. A. Avaca, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **2000**, *492* 31–37.
- [50] G. R. Salazar-Banda, A. E. de Carvalho, L. S. Andrade, R. C. Rocha and L. A. Avaca, *Journal of Applied Electrochemistry* **2010**, *40*, 1817-1827.
- [51] D.A. Tryk, H. Tachibana, H. Inoue and A. Fujishima, *Diamond & Related Materials* **2007** *16*, 881–887.
- [52] H. Notsu, I. Yagi, T. Tatsuma, D. A. Tryk and A. Fujishima, *J. Electroanalytical Chem.* **2000** *492*, 31–37.
- [53] D. Gandini, P.-A. Michaud, I. Duo, E. Mahe, W. Haenni, A. Perret and C. Comninellis, *New Diamond and Frontier Carbon Technology* **1999**, *9*, 303-316.
- [54] S. Ferro, M. D. Colle and A. D. Battisti, *Carbon* **2005**, *43*, 1191.

- [55] H. Notsu, I. Yagi, T. Tatsuma, D. A. Tryk and A. Fujishima, *Electrochemical and Solid-State Letters* **1999**, 2, 522-524.
- [56] F. Marken, R.G. Compton, Ch.H. Goeting, J. S. Foord, S.D. Bull and S. G. Davies, *J. Solid State Electrochem.* **2001**, 5.
- [57] A. Manzo-Robledo, C. Levy-Clement and N. Alonso-Vante, *Langmuir* **2007**, 23, 11413.
- [58] M. Narmadha, M. Noel and V. Suryanarayanan, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, 655, 103-110.
- [59] J. F. Zhi, H. B. Wang, T. Nakashima, T. N. Rao and A. Fujishima, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 13389-13395.
- [60] A. Kapalka, G. Foti and C. Comninellis, *Journal of the Electrochemical Society* **2008**, 155, E27-E32.
- [61] P. Wardman, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1989**, 18, 1637-1755.
- [62] C. Terashima, T. N. Rao, B. V. Sarada, Y. Kubota and A. Fujishima, *Analytical Chemistry* **2003**, 75, 1564-1572.
- [63] A. Kapalka, H. Baltruschat and C. Comninellis in *Electrochemical oxidation of organic compounds induced by electro-generated free hydroxyl radicals on BDD electrode Vol. Eds.: C. A. Martinez-Huitle and E. Brillas*), Wiley **2010**, p.237.
- [64] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman and A. B. Ross, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1988**, 17, 513-886.
- [65] B. Hickel, *The Journal of Physical Chemistry* **1975**, 79, 1054-1059.
- [66] D. Bejan, E. Guinea and N. J. Bunce, *Electrochimica Acta* **2012**, 69, 257.
- [67] A. Kapalka, G. Foti and C. Comninellis, *Electrochemistry Communications* **2008**, 10, 607-610.
- [68] A. Kapalka, G. Foti and C. Comninellis, *Electrochimica Acta* **2007**, 53, 1954-1961.
- [69] I. Kisacik, A. Stefanova, S. Ernst and H. Baltruschat, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 4616-4624.
- [70] A. Kapalka, B. Lanova, H. Baltruschat, G. Foti and C. Comninellis, *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, 156, E149-E153.
- [71] D. Sopchak, B. Miller, Y. Avyigal and R. Kalish, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 538, 39-45.
- [72] A. Kapalka, B. Lanova, H. Baltruschat, G. Fóti and C. Comninellis, *Electrochemistry Communications* **2008**, 10, 1215 - 1218.
- [73] A. Kapalka, G. Fóti and C. Comninellis, *Electrochimica Acta* **2009**, 54, 2018-2023.
- [74] I. A. Shuklov, N. V. Dubrovina and A. Börner, *Synthesis* **2007**, 2007, 2925 - 2943.

- [75] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson and F. Radner, *Chemical Communications* **1996**, 2105-2112.
- [76] A. Stefanova, S. Ayata, A. Erem, S. Ernst and H. Baltruschat, *Electrochimica Acta* **2013**, *110*, 560.
- [77] C.H. Hamann, A. Hamnett; and W. Vielstich in *Electrochemistry, Vol. Methods for the Study of the Electrode/Electrolyte Interface* Willey-VCH Verlag, GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2007**, p. 251.
- [78] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L. M. Peter and J. Robinson in *Instrumental Methods in Electrochemistry, Vol. Convective diffusion systems - the rotating disc and ring-disc electrodes* Woodhead Publishing Limited, Philadelphia, USA, **2011**, p. 113.
- [79] H. Baltruschat, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2004**, *15*, 1693-1706.
- [80] H. J. Fenton, *J. Chem. Soc., Trans.* **1894**, *65*, 899-910.
- [81] J. Weiss and F. Haber, *Proc. R. Soc. Lond., A 1934* **1934**, *147*, 332.
- [82] R. Andreatti, V. Caprio, A. Insola and R. Marotta, *Catalysis Today* **1999** *53*, 51–59.
- [83] R. R. Bruckenstein and J. Gadde, *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 793.
- [84] O. Wolter and J. Heitbaum, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2-6.
- [85] T. Hartung and H. Baltruschat, *Langmuir* **1990**, *6*, 953-957.
- [86] T. Hartung, U. Schmiemann, I. Kamphausen and H. Baltruschat, *Analytical Chemistry* **1991**, *63*, 44-48.
- [87] H. Baltruschat and U. Schmiemann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 452.
- [88] Z. Jusys, H. Massong and H. Baltruschat, *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, *146*, 1093.
- [89] S. P. E. Smith, E. Casado-Rivera and H. D. Abruna, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2003**, *7*, 582-587.
- [90] M. Pera-Titus, V. Garc'ia-Molina, M. A. Baños, J. Giménez and S. Esplugas, *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, *47*, 219–256.
- [91] Clemens von Sonntag and H.-P. Schuchmann, *Angew. Chem.* **1991**, *103*.
- [92] C. von Sonntag and H.-P. Schuchmann, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1991**, *30*, 1229-1253.
- [93] C. Walling, *Accounts of Chemical Research* **1975**, *8*, 125.
- [94] W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George and K. R. Hargrave, *Transactions of the Faraday Society* **1951**, *47*, 462-500.

- [95] Y. Sun and J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 304-310 **1993**, *27*, 304-310.
- [96] M. L. Kremer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3595-3605.
- [97] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, J. J. McCullough, O. Persson and F. Radner, *Acta Chemica Scandinavica* **1998**, *52*, 1024-1028.
- [98] S. Ayata, A. Stefanova, S. Ernst and H. Baltruschat, *J. Electroanalytical Chemistry* **2013**, *701*, 1-6.
- [99] J. Gonzalez, C. Real, L. Hoyos, R. Miranda and F. Cervantes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *651*, 150-159.
- [100] H. Baltruschat in *Differential Electrochemical Mass Spectrometry as a Tool for Interfacial Studies*, Vol. (Ed. A. Wieckowski), Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, **1999**, pp. 577 - 597.
- [101] J. Fuhrmann, A. Linke, H. Langmach and H. Baltruschat, *Electrochimica Acta* **2009**, *55*, 430-438.
- [102] J. Fuhrmann, H. Zhao, E. Holzbecher, H. Langmach, M. Chojak, R. Halseid, Z. Jusys and J. Behm, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 3784-3795.
- [103] NIST in *NIST Chemistry Webbook*, Vol. 2003 National Institute of Standardization, **2003**.
- [104] O. Wolter and J. Heitbaum, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 6-10.
- [105] A. A. Abd-El-Latif, E. Mostafa, S. Huxter, G. Attard and H. Baltruschat, *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 7951-7960.
- [106] E. Mostafa, A. A. Abd-El-Latif, R. Ilsley, G. Attard and H. Baltruschat, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 16115.
- [107] A. Berkessel and J. A. Adrio, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2004**, *346*, 275-280.
- [108] A. Berkessel and J. A. Adrio, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 13412-13420.
- [109] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley New York, **1980**, p.
- [110] S. Rondinini, P. Longhi, P. R. Mussini and T. Mussini, *Pure & App. Chem.* **1987**, *59*, 1693—1702.
- [111] B. Ruscic, A. F. Wagner, L. B. Harding, R. L. Asher, D. Feller, D. A. Dixon, K. A. Peterson, Y. Song, X. Qian, C.-Y. Ng, J. Liu, W. Chen and D. W. Schwenke, *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 2727-2747.
- [112] I. Morozov, S. Gligorovski, P. Barzaghi, D. Hoffmann, Y. G. Lazarou, E. Vasiliev and H. Herrmann, *International Journal of Chemical Kinetics* **2008**, *40*, 174-188.

- [113] Dirk Hoffmann, Barbara Weigert, P. Barzaghi and H. Herrmann, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*.
- [114] K. D. Asmus, H. Moeckel and A. Henglein, *The Journal of Physical Chemistry* **1973**, *77*, 1218-1221.
- [115] G. Kornienko, N. Chaenko, N. Maksimov, V. Kornienko and V. Varnin, *Russian Journal of Electrochemistry* *47*, 225-229.
- [116] K.-D. Asmus, P. S. Williams, B. C. Gilbert and J. N. Winter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 208-210.
- [117] T. Sumi, T. Saitoh, K. Natsui, T. Yamamoto, M. Atobe, Y. Einaga and S. Nishiyama, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 5443-5446.
- [118] J. Murto, A. Kivinen and G. Lundström, *Acta Chem. Scand* **1971**, *25*, 6.
- [119] V. Suryanarayanan and M. Noel, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, *642*, 69-74.
- [120] L. S. Nakao, D. Ouchi and O. Augusto, *Chemical Research in Toxicology* **1999**, *12*, 1010-1018.
- [121] E. Mostafa, A.-E.-A. A. Abd-El-Latif, R. Ilsley, G. Attard and H. Baltruschat, *Physical Chemistry Chemical Physics* *14*, 16115-16129.
- [122] B. Bänsch, T. Hartung, H. Baltruschat and J. Heitbaum, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1989**, *259*, 207.
- [123] D. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, **1999**.
- [124] R. A. Alberty, *Archives of Biochemistry and Biophysics* **1998**, *353*, 116-130.
- [125] H. Matsuda, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1967**, *15*, 325-336.
- [126] P. Neta, R. E. Huie and A. B. Ross, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1990**, *19*, 413-513.
- [127] M. N. Schuchmann and C. Von Sonntag, *The Journal of Physical Chemistry* **1979**, *83*, 780-784.
- [128] I. Kisacik, Master Thesis, University of Cukurova, Cukurova, **2010**.
- [129] C. H. Hamann, A. Hamnett and W. Vielstich in *Electrochemistry, Vol. Electrode Potentials and Double-Layer Structure at Phase Boundaries* Willey-VCH Verlag, GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2007**, p. 148.
- [130] D. F. McMillen and D. M. Golden, *Annual Review of Physical Chemistry* **1982**, *33*, 493-532.
- [131] S. J. Blanksby and G. B. Ellison, *Accounts of Chemical Research* **2003**, *36*, 255-263.
- [132] H. Baltruschat and S. Ernst, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 56-69.

- [133] J. Sanabria-Chinchilla, Y.-G. Kim, X. Chen, D. Li, H. Baltruschat and M. P. Soriaga in *Electrocatalytic Reactions of Chemisorbed Aromatic Compounds: Studies by ES, DEMS, STM and EC*, Vol. 50 Eds.: P. B. Balbuena and V. R. Subramanian), Springer New York Dordrecht Heidelberg London, **2010**, pp. 275 - 312.
- [134] N. M. Markovic and P. N. Ross Jr, *Surface Science Reports* **2002**, *45*, 117-229.
- [135] David R. Lide in *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, Vol. CRC press, **2005**.
- [136] R. Flyunt, M. N. Schuchmann and C. von Sonntag, *Chemistry – A European Journal* **2001**, *7*, 796-799.
- [137] M. Khodayari, PhD Thesis **2015**, *University Bonn*.
- [138] P. Wardman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1637-1755.
- [139] W. H. Koppenol, D. M. Stanbury and P. L. Bounds, *Free Radical Biology and Medicine* *49*, 317-322.
- [140] I. Katsounaros, W. B. Schneider, J. C. Meier, U. Benedikt, P. U. Biedermann, A. A. Auer and K. J. J. Mayrhofer, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 7384-7391.
- [141] J. Yamada and H. Matsuda, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1973**, *44*, 189-198.

14 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1. Links: Potentialfenster von BDD Elektrode im Vergleich zu Platin, Glaskohlenstoff und Gold-Elektrode ^[11] . Rechts: SEM-Bild von polykristallinem BDD, synthetisiert über HF-CVD ^[15]	4
Abb. 2. RRDE. Rechts: schematische Darstellung. Ring- und Scheiben-Elektrode befinden sich in einem Gehäuse, die mit der Geschwindigkeit ϕ gedreht wird. Die Lösung fließt aus in Richtung der Scheibe, und an der Ring-Elektrode vorbei.....	10
Abb. 3. Schematische Darstellung des apparativen Aufbaues (DEMS II): (1) Faraday Cup;.	15
Abb. 4. Die Duale Durchfluss–Dünnschichtzelle: (1) Elektrodenhalter; (2) Dichtung (Kalrez); (3) Massive Elektrode; (4),(5) Teflon Abstandshalter; (6) Teflonmembran; (7) Stahlfritte; (8) Übergang zum MS (Edelstahl); (9) Gaszufuhr-Kanal; (10) Einlass- und Auslasskapillare; (11) Verbindungskapillaren; links: Querschnittansicht der Zelle; rechts: Ansicht von oben.....	16
Abb. 5. Experimentelle Anordnung für die Oxidation mit chemisch erzeugten OH-Radikalen und die Kalibrierung mit inhomogener Lösung.....	17
Abb. 6. Simulation des Konzentrationsprofils in einer Dünnschichtzelle für diffusionsbegrenzte Prozesse an der Elektrode ^[79] . Links: Flussrate von 2 $\mu\text{l/s}$, und rechts: Flussrate für 2 $\mu\text{l/s}$. Dargestellt ist die linke Hälfte der Zelle, beginnend von dem Zentrum der Zelle zu einer der Verbindungskapillare. Rot: hohe Konzentration des Edukts, Konzentration des Produkts ist null; blau: hohe Konzentration des Produkts, Eduktkonzentration null. Re ist die Reynoldsche Zahl für die jeweilige Flussrate.	22
Abb. 7. Ionenstrom von i-PrOH (m/z 45) gegen die Zeit, bei einer Flussrate von 0.4 $\mu\text{l/s}$, 10 mM i-PrOH, und Hauptfluss von 1.9 $\mu\text{l/s}$, 5 $\mu\text{l/s}$ und 10 $\mu\text{l/s}$ 1 M HClO ₄	33
Abb. 8. Cyclovoltamogramm an dem Pt-Ring im Grundelektrolyten, vor und nach der Zugabe von 10 mM H ₂ SO ₄ ; 50 mV/s, 960 rpm. Die Scheibe ist nicht angeschlossen.....	37
Abb. 9. Oxidation von i-PrOH in HFIP: (1) 0 mM zu Beginn (durchgezogen) und Ende (gepunktet) der Messreihe gezeigt, (2) 10 mM, (3) 100 mM, (4) 500 mM und 2000 mM i-PrOH; 960 rpm, 50 mV/s. Zwischen den Messungen im Grundelektrolyten vor und nach der Messreihe ergaben sich 30 mV Verschiebung in dem CV.....	38
Abb. 10. Ringströme für 0.5 M i-PrOH in HFIP (durchgezogen), Scheibe getrennt (orange), $E_{\text{Scheibe}}=3.3$ V (rot); nur HFIP (gepunktet), Scheibe getrennt (schwarz), $E_{\text{Scheibe}}=3.3$ V (blau); 960 rpm, 50 mV/s.....	39

Abb. 11. Cyclovoltamogramme für die Elektrooxidation an BDD von dem Grundelektrolyten (blau), 2 M H ₂ O (grün), 2 M MeOH (schwarz) und 2 M i-PrOH (magenta). 960 rpm; 50mV/s.	41
Abb. 12. Cyclovoltamogramm von der Oxidation von HFiP (blau), 0.3 mM PhOH (rot) in HFiP, und nach der Zugabe von: 8 mmol MeOH (grün), 19 mmol MeOH (magenta). 1500 rpm, 50 mV/s.	42
Abb.13. Cyclovoltamogramm (links) von Phenol : 0 mM (1), 1 mM PhOH (2), und 1 mM PhOH nach der Zugabe von 8 mM MeOH (3), und 19 mM MeOH (4), in HFiP. 1500 rpm, 50 mV/s. Rechts – Vergrößerung von dem Bereich zw. 0-1.5 V.	43
Abb. 14. Scheibenströme für die Oxidation von 500 mM t-Butanol in HFiP: bei 960 rpm frische Lösung (rot); 960 rpm, nachdem an der Scheibe ein Potential von 3.3 V angelegt wurde (orange); bei 0 rpm, frische Lösung (schwarz); 0 rpm, nachdem an der Scheibe ein Potential von 3.3 V angelegt wurde (grün); CV von dem Grundelektrolyten bei 960 rpm (blau);	45
Abb. 15. Gleichzeitig aufgenommene CV und MSCV von 5 mM HFiP in 1 M HClO ₄ (durchgezogene Linien) bei 1.7 µl/s, verglichen mit der Messung von dem Elektrolyten (gepunktet). Der Übersicht halber wurde das m/z 51 - Signal verschoben.	48
Abb. 16. Oxidation von 5 mM Trifluoroethanol in 1 M HClO ₄ bei 10 µl/s, verglichen mit dem Ergebnis im Grundelektrolyten nach der Messung mit Trifluoroethanol. Oben: MSCV der m/z 32 - O ₂ (rot), 44 CO ₂ (schwarz), 31 CF ₃ CH ₂ OH (grün); unten: CV (schwarz). Die entsprechenden Messungen in dem Grundelektrolyten sind mit blau gekennzeichnet.	52
Abb. 17. Messung von 5 mM Trifluoroethanol in 1 M HClO ₄ , in der Anwesenheit von O ₂ . Oben: MSCV von CO ₂ (m/z 44, schwarz), O ₂ (m/z 32, rot) und Trifluoroethanol (m/z 31, grün), und die entsprechende Messung im Grundelektrolyten (blau); unten: CV von der Messung von 5 mM Trifluoroethanol (schwarz), und des Grundelektrolyten (blau); 5 µl/s, 10 mV/s.	53
Abb. 18. Gleichzeitig aufgenommene MSCV und CV von 0.1 a), 1 b) und 5 c) mM i-PrOH in 1 M HClO ₄ (durchgezogene Linien), und die dazugehörigen Messungen von 0 mM i-PrOH in 1 M HClO ₄ (gepunktete Linien), für die Flussrate von 5 µl/s.	57
Abb.19. Auftragung der Ionensignale und des Faradaystroms gegen die Zeit, für die Messung von 1 mM i-PrOH (wie in Abb. 18 b), Flussrate 5 µl/s. Die Zeitskala wurde um den Betrag der Zeitkonstante für den Ionennachweis korrigiert.	58

Abb. 20. Vergleich der CVs für die Messung an 5 mM i-PrOH bei den Flussraten von 2, 5 und 10 $\mu\text{l/s}$ (links); Auftragung von dem Faradaystrom der Schulter gegen die Konzentration von i-PrOH (Mitte), und gegen die dritte Wurzel der Flussrate (rechts).	60
Abb. 21. Gleichzeitig aufgenommene MSCV (oben), für m/z 32 (O_2), m/z 44 (CO_2), m/z 45 (i-Propanol) und m/z 58 (Aceton), und CV (unten), für 1 mM i-Propanol in 1 mM HClO_4 , durchgezogene Linien, gepunktet: 1 M HClO_4 . Vorschubgeschwindigkeit 10 mV/s, Flussrate 5 $\mu\text{l/s}$, sauerstoffhaltige Lösungen.	64
Abb. 22. Oxidation von 1 mM i-PrOH in O_2 -gesättigter 1 M HClO_4 , 10 $\mu\text{l/s}$. Gleichzeitig aufgenommene MSCV (oben) und CV (unten), mit Probesubstanz (durchgezogen) und im Grundelektrolyten (gepunktete Linien).	66
Abb. 23. Oxidation von 5 mM Aceton, MSCV (oben) der Ionensignale für O_2 (m/z 32), CO_2 (m/z 44) und Aceton (m/z 58); und CV (unten), 5 mM Aceton (durchgezogene Linien) und Grundelektrolyt (gepunktet), bei 2 $\mu\text{l/s}$	67
Abb. 24. a) MSCV und CV von ~ 0.7 mM Cyclohexan in 1 M HClO_4 (durchgezogen), zusammen mit den entsprechenden CV und MSCV von 1 M HClO_4 (gepunktet) bei 2.3 $\mu\text{l/s}$; b) Auftragung der Ionenströme gegen die Zeit, Zeitkonstante des Ionennachweises berücksichtigt. Die Ionenströme wurden der Übersicht halber verschoben.	69
Abb. 25. Auftragung von dem Faradayschen Strom im Plateau gegen die dritte Wurzel der Flussrate für die Messung von 0.7 mM Cyclohexan.	70
Abb. 26. Oxidation von Benzol in 1 M HClO_4 , oben: MSCV für O_2 (rot), CO_2 (schwarz), und Benzol (cyan); unten : CV für 0.87 mM Benzol (schwarz), und 0 mM Benzol (blau); 2 $\mu\text{l/s}$, 10 mV/s; Inset : Vergrößerung von dem Peak bei 1V.	71
Abb. 27. Zusammenhang der Faradayschen Ströme des Plateaus in dem CV von Benzol von den unterschiedlichen Flussraten.	72
Abb. 28. Oxidation von 1 mM Hydrochinon bei 5 $\mu\text{l/s}$. Oben: MSCV, für m/z=32 (O_2) und m/z=44 (CO_2), unten: CV. Mit blau ist die Messung im Grundelektrolyten gekennzeichnet. 73	
Abb. 29. Messung von Hydrochinon: graphische Auftragung des Stromes vom Plateau als Funktion der dritten Wurzel der Flussrate.	74
Abb. 30. Messung von 1 mM Propylencarbonat in 1 M HClO_4 bei 1.8 $\mu\text{l/s}$. Oben: MSCV für m/z 44 (CO_2) schwarz, 32 (O_2) rot, 2 (H_2) dunkel gelb, verglichen mit der Messung im Grundelektrolyten (blau). Man beachte die Achsenunterbrechung; unten: CV (schwarz) zusammen mit dem CV von HClO_4 (blau, gepunktet). Übersichtshalber sind die Signale für m/z 32 verschoben.	75

Abb. 31. Oxidation von 1 mM CO in 1 M HClO ₄ , bei einem Fluss von 5 µl/s. Gleichzeitig aufgenommene MSCV (oben) und CV (unten). Die blauen Linien zeigen die Messung im Grundelektrolyten, die weiteren Farben stehen für die Messung der CO-gesättigten Lösung. Vorschubgeschwindigkeit war 10 mV/s. Das Signal für m/z 28 wurde um 10 % von m/z 44 korrigiert.....	80
Abb. 32. MSCV (oben) und CV (unten), für die Messungen von 0 mM H ₂ O ₂ (blau), 0.5 mM H ₂ O ₂ (rot), und 1 mM H ₂ O ₂ (schwarz) in 1 M HClO ₄ , für die Flussrate von 10 µl/s.	84
Abb. 33. Ionenströme (oben) und Faradaysche Ströme (unten) gegen die Zeit, für die Messungen von 1 mM (rot) und 0 mM H ₂ O ₂ (blau) bei 0.2 µl/s und die daraus gebildete Differenz (schwarz).....	85
Abb. 34. Messung von 1 mM H ₂ O ₂ bei unterschiedlichen Flussraten. Links: Vergleich der Faradayschen Ströme des Plateaus von der Flussrate; rechts: Auftragung der Plateaströme gegen die Flussrate v und gegen die dritte Wurzel der Flussrate. Bei der geringsten Flussrate wurde die Verdampfung des Elektrolyten berücksichtigt ($u_{\text{Verdampfung}} = 0.026 \mu\text{l/s}^{[137]}$).....	86
Abb. 35. Messung von 0 mM (blau) und ca. 1.5 mM H ₂ ¹⁸ O ₂ (schwarz) in 1 M HClO ₄ ; 2 µl/s. Oben: MSCV, 1.5 mM H ₂ ¹⁸ O ₂ : ¹⁶ O ₂ (m/z 32, rot), ¹⁸ O ₂ (m/z 36, schwarz), ¹⁶ O ¹⁸ O (m/z 34 grün, vergrößert und verschoben). Unten: CV, 1.5 mM H ₂ ¹⁸ O ₂ (schwarz), und 0 mM H ₂ O ₂ (blau).	88
Abb. 36. Oxidation von ca. 1.5 mM H ₂ ⁽¹⁸⁾ O ₂ bei 2 µl/s, Bedingungen wie in Abb. 35. Die Zeitskala wurde um den Betrag der Zeitkonstante für den Ionennachweis korrigiert.	88
Abb. 37. Messung von 1.5 mM H ₂ ¹⁸ O ₂ . Auftragung von dem Grenzstrom für ¹⁸ O ₂ (m/z 36) gegen die dritte Wurzel der Flussrate.....	89
Abb. 38. Teilchenflüsse für die Messung von 1.5 mM H ₂ ¹⁸ O ₂ in Abhängigkeit von der Flussrate; Links: am Potentialmaximum (E = 2.8 V), rechts: in dem Plateau (E ≈ 2.6 V).....	89
Abb. 39. Graphische Auftragung nach Gleichung (43) zur Ermittlung des Geometriefaktors g der Dünnschichtzelle.	94
Abb. 40. Hauptfluss an Grundelektrolyten und Fe ²⁺ stets 2.55 µl/s. Nebenfluss, 0.025 M H ₂ O ₂ 0.2 µl/s und 0.4 µl/s. Massensignale von m/z 32 (O ₂), m/z 58 (Aceton), m/z 44 (CO ₂), m/z 45 (Isopropanol) angegeben.	96
Abb. 41. Oxidation von 1 mM i-PrOH über OH-Radikale. Hauptfluss i-PrOH, Nebenfluss 0.01 mM H ₂ O ₂ . Die Massensignale wie folgt: i-PrOH (m/z 45, lila), Aceton (m/z 58, cyan), CO ₂ (m/z 44, schwarz). Bis min. 5: 5 µl/s i-PrOH, ab min. 5: 5 µl/s i-PrOH, 0.5 µl/s H ₂ O ₂ ; ab min. 13: 5 µl/s i-PrOH, 1 µl/s H ₂ O ₂ , ab min 27 10 µl/s i-PrOH, 0.5 µl/s H ₂ O ₂ , ab min. 37: 5	

$\mu\text{l/s}$ i-PrOH, $0 \mu\text{l/s}$ H_2O_2 . Die scharfen Spitzen in den Massensignalen sind die Ladezyklen der Spritzenpumpe.....	97
Abb. 42. Ionensignale von i-PrOH (m/z 45, lila), Aceton (m/z 58, cyan) und CO_2 (m/z 44, schwarz), für die Messung von 1 mM i-PrOH bei $10 \mu\text{l/s}$, mit den Nebenflussraten von H_2O_2 von $0 \mu\text{l/s}$, $0.2 \mu\text{l/s}$ und $0.4 \mu\text{l/s}$. Die Signale von m/z 58 und m/z 44 wurden geglättet.	
$c_{\text{H}_2\text{O}_2}=0.025 \text{ M}$, $c_{\text{Fe}^{2+}}=0.25 \text{ M}$	98
Abb. 43. Graphische Darstellung der Teilchenflüsse für Aceton und i-PrOH in Abhängigkeit von der Flussrate von H_2O_2 für die Oxidation von 1 mM i-PrOH, bei unterschiedlichen Flussraten von i-PrOH.....	98
Abb. 44. Ionensignale von CO (grau), und CO_2 (schwarz), bei der Oxidation von 1 mM CO in 1 M HClO_4 bei Hauptflussrate $5 \mu\text{l/s}$, und Flussrate von H_2O_2 : $0 \mu\text{l/s}$, $0.4 \mu\text{l/s}$, $0.2 \mu\text{l/s}$, $0 \mu\text{l/s}$.	
.....	100
Abb. 45. Links: Auftragung der Teilchenflüsse für CO_2 in Abhängigkeit von der Flussrate des H_2O_2 bei den verschiedenen Flussraten von der 1 mM CO – Lösung. Mitte: Auftragung der Teilchenströme für CO_2 gegen die verschiedenen Flussraten der 1 mM CO-Lösung. Rechts : Auftragung der Teilchenflüsse für CO_2 gegen die dritte Wurzel der Flussrate der CO-Lösung.	
.....	101
Abb. 16.1. HFiP bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten, 0, 960, 1500 rpm. 127	
Abb. 16.2. RRDE : H^+ -Detektion an der Pt-Ring-Elektrode und HFiP vor und nach der Zugabe von H_2SO_4 . 960 rpm.....	128
Abb. 16.3. Konzentrationsreihe von i-PrOH: Cyclovoltamogrammen von 0, 10, 100, 500, 2000 mM i-PrOH in HFiP; 50 mV/s , 0 rpm.....	128
Abb. 16.4. Cyclovotamogramme von 1 mM Phenol in HFiP bei 1500 rpm. Die Elektrode wird deaktiviert, der Strom nimmt in den nachfolgenden Zyklen ab.....	129
Abb.16.5. Cyclovoltamogramme von HFiP (schwarz), nach der Zugabe von 0.8 mM (grün) und 0.19 mM MeOH (magenta). 1500 rpm, 50 mV/s	129
Abb. 16.6. Konzentrationsmessreihe von Phenol in HFiP, mit TBAPC als Leitsalz für die Konzentrationen von 0, 0.3 und 1 mM Phenol, und mit TBATFB bei der Messung von 100 mM Phenol. 1500 rpm.....	130
Abb. 16.7. Messung von 100 mM PhOH bevor und nach der Zugabe von MeOH, 1500 rpm. Diese Messung wurde von Dr. S. Ayata durchgeführt.....	130
Abb. 16.8. Ringströme, erhalten bei der Messung von 500 mM t-Butanol in HFiP bei 960 rpm, bei nicht verbundener Scheibe (schwarz) und $E_{\text{Scheibe}}=3.3 \text{ V}$ (rot), zusammen mit den Ringströmen im Grundelektrolyten (blau).	131

Abb. 16.9. Massenspektrum von HFiP (schwarz) und 1 M HClO ₄ (blau) bei 0.0 V. Der bei 2.7 V erhaltene Massenspektrum von 0.1 mM HFiP ist identisch. Flussrate 2 µl/s.	131
Abb. 16.10. Massenspektrum für 1 mM Trifluoroethanol bei 0 V (schwarz) und 2.8. V (blau) vs. die RHE.	132
Abb. 16.11. Messung von 5 mM HFiP in 1 M HClO ₄ bei 1,7 µl/s (schwarz) und CV des Grundelektrolyten (blau) auf polykristallinem Platin. Oben: MCSV, unten CV. Der m/z 32 Signal ist der Übersicht halber verschoben.	132
Abb. 16.12. MSCV (oben) und CV (unten) für die Messung von 5 mM Trifluoroethanol, nicht entlüftet. Blau: CV vom Grundelektrolyten, vor und nach dem Experiment mit Trifluoroethanol.	133
Abb. 16.13. Cyclovoltamogramm (unten) und MSCV (oben) für ca. 1 mM CO in 1 M HClO ₄ , zusammen mit der Messung im Grundelektrolyten (blau), bei 5 µl/s. Die Differenz der Ionenströme für m/z 32 (O ₂) für die Analytenhaltige Lösung und die pure HClO ₄ ist in der MSCV in blau, gepunktet, abgebildet.	133
Abb. 16.14 a) Massenspektrum von der 0.7 mM Cyclohexanlösung bei 0 V und bei 2.8 V, verglichen mit dem Massenspektrum von dem Grundelektrolyten bei 2,8 V; b) MSCV und CV von der Oxidation von 0.7 mM Cyclohexan und die Massensignale m/z 57 und m/z 55, entsprechend Cyclohexanol und Cyclohexanon.	134
Abb. 16.15. Messung von 0.5 mM H ₂ ¹⁶ O ₂ in 1 M HClO ₄ bei 2 µl/s. Oben : MSCV, unten : CV.	135
Abb. 16.16. Messung von 1 mM H ₂ ¹⁶ O ₂ , 2 µl/s. Die m/z 48 und 50 weisen keine Änderung auf.....	135
Abb. 16.17. Cyclovoltamogramm der Messung von 1.5 mM H ₂ ⁽¹⁸⁾ O ₂ in 1 M HClO ₄ bei den Flussraten von 1, 2, 5 und 10 µl/s. Gezeigt ist der Bereich ab 2.2 V, das Potential wurde zwischen 1-2.8 V variiert.	136
Abb. 16.18. Oxidation von 1 mM Propylencarbonat in 1 M HClO ₄ , Ionensignale von CO ₂ (m/z 44), O ₂ (m/z 32), Propen (m/z 41), i-Propanol (m/z 45), Propylencarbonat (m/z 57) und Aceton, bzw. Propanal (m/z 58), gegen die Zeit.	136
Abb. 16.19. Massenspektren von 1 mM Propylencarbonat in 1 M HClO ₄ , zusammen mit dem Massenspektrum vom Elektrolyten bei den Potentialen von 0 V (oben), 2.7 V (Mitte) und -1.35 V (unten).	137
Abb. 16.20. Messung von 1.5 mM H ₂ ¹⁸ O ₂ in 1 M HClO ₄ . Auftragung der Teilchenflüsse gegen die Flussrate. (Teilchenflüsse erhalten über die Daten aus Tab. 16.1).	138

15 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Ausgewählte Ratenkonstanten für die Reaktionen von OH-Radikalen im wässrigen Medium ^[64]	6
Tabelle 2. Liste der verwendeten Chemikalien.	28
Tabelle 3. Vergleich der Kalibrierungskonstanten für O ₂ an der DEMS II – System, K* ermittelt über die OER, und K'*(K°), berechnet aus K°, erhalten aus der Kalibrierung mittels homogener Lösungen, und deren Verhältnis.....	32
Tabelle 4. Werte für den Term (uNK°), bzw. (uf ₂ K°), von i-PrOH und Aceton, bei allen Flussraten, erhalten über die Methode der inhomogenen und homogenen Kalibrierung.	34
Tabelle 5. Stromausbeuten für jede Flussrate, in dem Plateau, ca. 2.3 V, für i-PrOH und Aceton, berechnet über (u·N·K°) und (u·f ₂ ·K°), für die Messung von 5 mM i-PrOH (s. Kap.8.1.3).....	34
Tabelle 6. Dissoziationsenergien für die jeweils schwächsten C-H-Bindungen. *Als geeignete Näherung für HFiP ist Trifluoroethanol angegeben, für HFiP wurden keine Daten gefunden.	41
Tabelle 7. Stromausbeuten und Elektronenanzahl für 1 mM HFiP in 1 M HClO ₄ , erhalten über die Ladung.....	49
Tabelle 8. Stromausbeuten für O ₂ und HFiP für 5 mM HFiP in 1 M HClO ₄ bei den drei Flussraten, erhalten über die Ladung.	49
Tabelle 9. Ergebnisse der Messung an 5 mM Trifluoroethanol in 1 M HClO ₄ in der entlüfteten Lösung bei allen hier gemessenen Flussraten. Stromausbeuten und Elektronenanzahl für den Verbrauch an Trifluoroethanol in dem Potentialmaximum.	54
Tabelle 10. Stromausbeuten, Elektronenanzahl und Verhältnis der Bildungs- bzw. Verbrauchsrate für Aceton und Isopropanol für das Potential < 2.5 V, bei 2 µl/s für die drei gemessenen Konzentrationen i-PrOH.	61
Tabelle 11. Stromausbeuten, Elektronenanzahl und Verhältnis der Bildungsraten für Aceton und Isopropanol für das Potential oberhalb 2.5 V, bei 2 µl/s für die drei gemessenen Konzentrationen i-PrOH.	62
Tabelle 12. Übersichtstabelle für die Messreihe an Isopropanol, Stromausbeuten für die Potentiale von ca. 2.3 V und ca. 2.8 V	63
Tabelle 13. Stromausbeuten für den Aceton-Verbrauch, und O ₂ , bzw. CO ₂ – Bildung, mittlere Elektronenzahl z pro Aceton-Molekül, und Verhältnis von der Verbrauchsrate an Aceton zu der O-Atomen, beteiligt in der OER im Grundelektrolyten.....	68

Tabelle 14. Stromausbeuten, Elektronenanzahl und Verhältnis der Bildungsrate von CO ₂ zu der Verbrauchsrate von Cyclohexan, für ca. 0.7 mM Cyclohexan in 1 M HClO ₄ bei 2.3 µl/s, gemittelt über den Bereich ab 2 V und für den Potentialmaximum bei 2.8 V.	70
Tabelle 15. Stromausbeuten für CO ₂ und Teilchenflüsse für die Bildung von CO ₂ und Verbrauch an Benzol für die Messung von 0.87 mM Benzol in 1 M HClO ₄ , erhalten am Potentialmaximum (E = 2.65 V).	72
Tabelle 16. Teilchenflüsse für den Hydrochinonzufuhr und die Bildung CO ₂ am Potentialmaximum, bei 2 µl/s.	74
Tabelle 17. Dissoziationsenergien (ΔH _B) für die jeweils schwächste H-Bindung für die untersuchten Verbindungen, (α-C-H für die primären und sekundären Alkohole) und die entsprechenden Ratenkonstanten für die Reaktion mit •OH in wässrigem Medium. *Für HFiP wurden keine Daten gefunden, aber Trifluoroethanol stellt eine sinnvolle Näherung dar.	77
Tabelle 18. Stromausbeuten für CO ₂ und O ₂ für die gesättigte CO-Lösung (1 mM) für die drei Flussraten, ausgerechnet aus den Ladungen der Ionenströme, in dem Potentialbereich ab 2.4 V analog zu Gleichung (15).	80
Tabelle 19. Vergleich der Stoffmengenflüsse für O ₂ und CO ₂ bei 1mM CO-Lösung und dem Grundelektrolyten, sowie die Differenz der Stoffmengen an O ₂ von der CO-haltiger und CO-freier Lösung, berechnet für den Bereich ab 2.4 V.	81
Tabelle 20. Ermittelte Elektronenanzahl z für jede Flussrate für das Potentialmaximum und das Plateau für 0.5 mM H ₂ O ₂	86
Tabelle 21. Ermittelte Elektronenanzahl z für jede Flussrate für das Potentialmaximum und das Plateau für 1 mM H ₂ O ₂	87
Tabelle 22. Stromausbeuten für die Oxidation von 1.5 mM H ₂ ⁽¹⁸⁾ O ₂ in 1 M HClO ₄ berechnet im Potentialmaximum (a) und in dem Plateau (b), wenn das Signal m/z 36 seinen Grenzstrom erreicht.	90
Tabelle 23. Teilchenflüsse für i-PrOH, Aceton und CO ₂ und Ausbeute an den Produkten, für die Oxidation von 1 mM i-PrOH via chemisch produzierte OH-Radikale bei den Hauptflussraten von 2, 5 und 10 µl/s und Nebenfluss von 0.2 µl/s und 0.4 µl/s für die 0.025 M H ₂ O ₂ -Lösung.	99
Tabelle 24. Teilchenflüsse für CO ₂ bei den 3 gemessenen Hauptflussraten für die Nebenflussraten von H ₂ O ₂ von 0.2 µl/s und 0.4 µl/s. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus zwei Messreihen, um den Messfehler zu reduzieren. Es muss beachtet werden, dass die geringste Flussrate einmal 1.7 µl/s und bei der zweiten Messreihe 1.9 µl/s betrug.	101

Tabelle 25. Teilchenflüsse bei drei Flussraten für die Oxidation von 1 mM i-PrOH über chemisch erzeugten OH• und an der BDD Elektrode.	102
Tabelle 26. Teilchenflüsse von CO ₂ bei der Oxidation von 1 mM CO bei den drei Flussraten, über chemisch erzeugten •OH bei u = 0.2 µl/s, und elektrochemisch an der BDD-Elektrode bei einem Faradayschen Strom von ca. 0.6 mA an dem Umkehrpotential, wo das CO ₂ -Signal seinen Grenzwert erreicht hat.....	104
Tabelle 27. Verhältnisse der Ionenströme und der Teilchenflüsse von CO ₂ und CO bei der Oxidation von 1 mM CO bei den drei Flussraten, über chemisch erzeugten •OH bei u = 0.2 µl/s, und elektrochemisch an der BDD-Elektrode bei einem Faradayschen Strom von ca. 0.6 mA an dem Umkehrpotential, wo das CO ₂ -Signal seinen Grenzwert erreicht hat.	104
Tabelle 28. Ergebnisse von den Messungen im wässrigen Elektrolyten: Oxidationspotentiale, Zusatzstrom verglichen zu der OER im Grundelektrolyten und Zuordnung des direkten und indirekten Mechanismus. *Aceton und Trifluoroethanol können nicht eindeutig zugeordnet werden.	107
.....	
Tab. 16.1. Stromausbeuten für die Messung von 1.5 mM H ₂ ¹⁸ O ₂ , berechnet über die Ladung für die m/z 32, 34 und 36 mit jeweils 4, 2 und 2 Elektronen sowie deren Summe.....	138
Tab. 16.2. Teilchenflüsse von der Messung, gezeigt in Abb. 41 : Oxidation von 1 mM i-PrOH via OH-Radikale, mit 0.5 µl/s und 1 µl/s 0.01mM H ₂ O ₂ Nebenfluss. Man beachte, dass hier die homogene Kalibrierung benutzt wurde.	138
Tab. 16.3. Teilchenflüsse für die Oxidation von 1 mM i-PrOH via über Fenton Reaktion gebildeten OH-Radikale. Dieselbe Messung wie in Tabelle 23, S. 100, aber die Berechnung der Teilchenflüsse erfolgte mit der über der üblichen Eichmethode ermittelte Kalibrierungskonstante (Kap.4.5.2).	139

16 Anhang

16.1 Fehlerdiskussion

Schwankungen der K^* und K° während des Tages sind auf eine Änderung der Empfindlichkeit des Massenspektrometers zurückzuführen. Um den Fehler geringer zu halten wurde das Gerät zweimal täglich für O_2 kalibriert, zu Beginn und nach der Messung. In der Regel wurde der Mittelwert für K^* verwendet. Im Gegensatz zu DEMS II war bei DEMS V die Schwankung der Kalibrierungskonstanten vernachlässigbar klein (jeweils 10 und 4 %). Im Laufe des Tages hat sich manchmal die Steigung der CV für die OER an der BDD verändert, welches nicht geklärt werden konnte. Vermutlich hängt das mit der Position der BDD in der Zelle zusammen. Dieser Effekt trat bei den Messungen an $H_2^{18}O_2$ an dem Gerät DEMS V nicht auf. Bei den Messungen von $H_2^{18}O_2$ an DEMS V wurde eine neue Dünnschichtzelle verwendet.

16.2 Zusätzliche Messdaten und Ergebnisse

16.2.1 Experimente in nicht wässrigem Elektrolyten

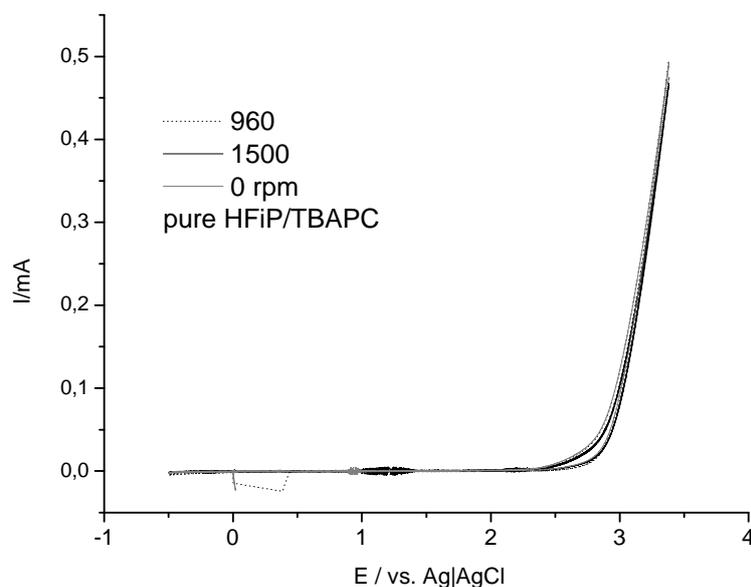


Abb. 16.1. HFIP bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten, 0, 960, 1500 rpm.

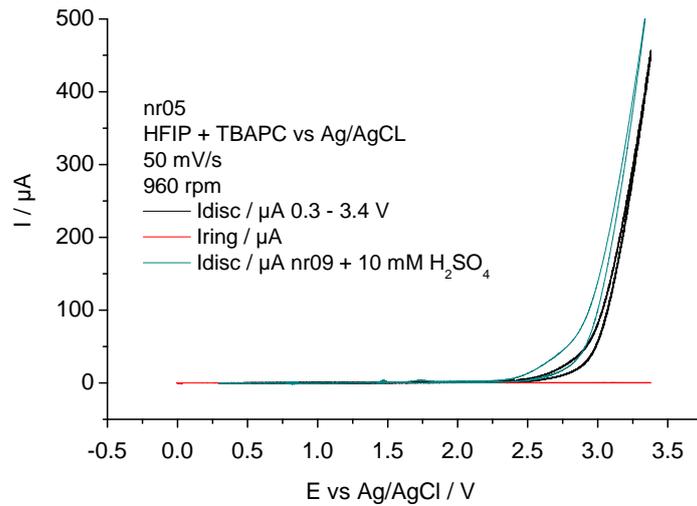


Abb. 16.2. RRDE : H⁺-Detektion an der Pt-Ring-Elektrode und HFiP vor und nach der Zugabe von H₂SO₄. 960 rpm.

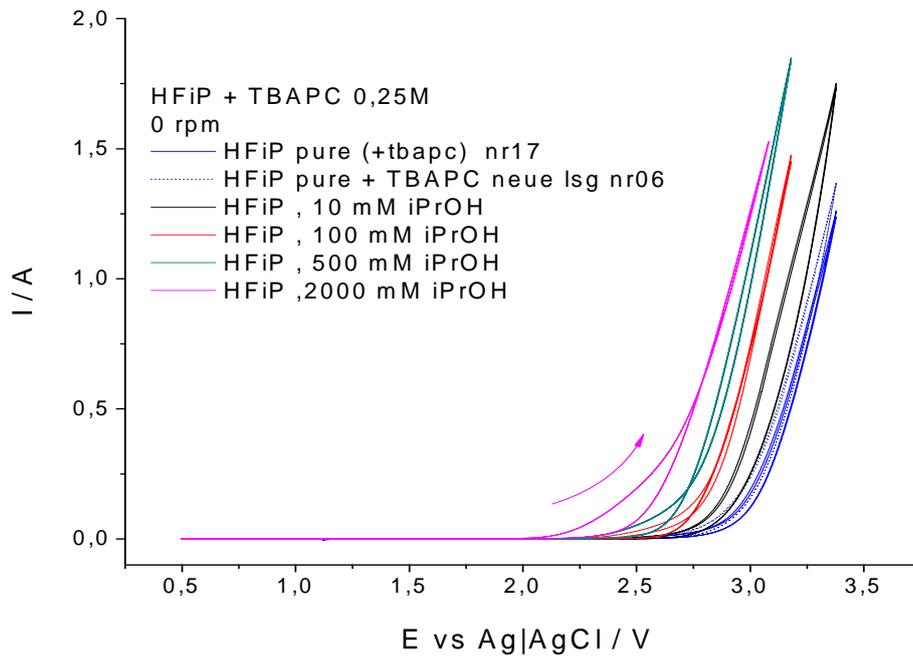


Abb. 16.3. Konzentrationsreihe von i-PrOH: Cyclovoltamogrammen von 0, 10, 100, 500, 2000 mM i-PrOH in HFiP; 50 mV/s, 0 rpm.

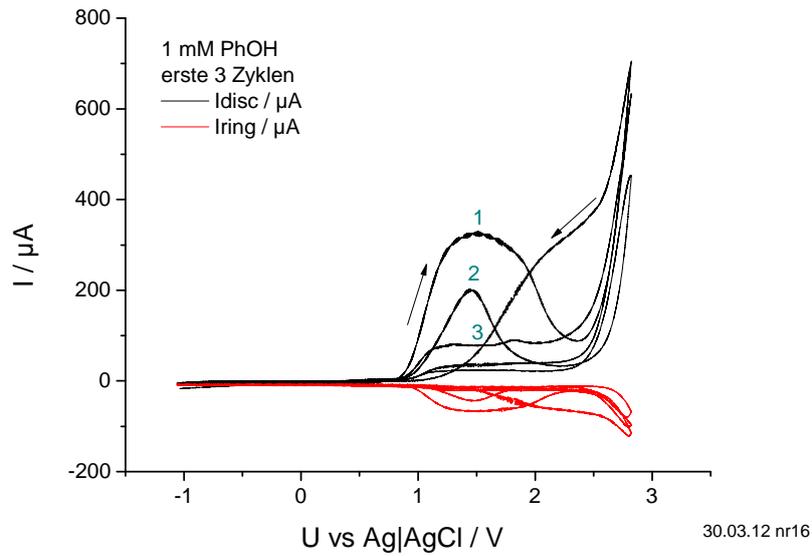


Abb. 16.4. Cyclovotamogramme von 1 mM Phenol in HFIP bei 1500 rpm. Die Elektrode wird deaktiviert, der Strom nimmt in den nachfolgenden Zyklen ab.

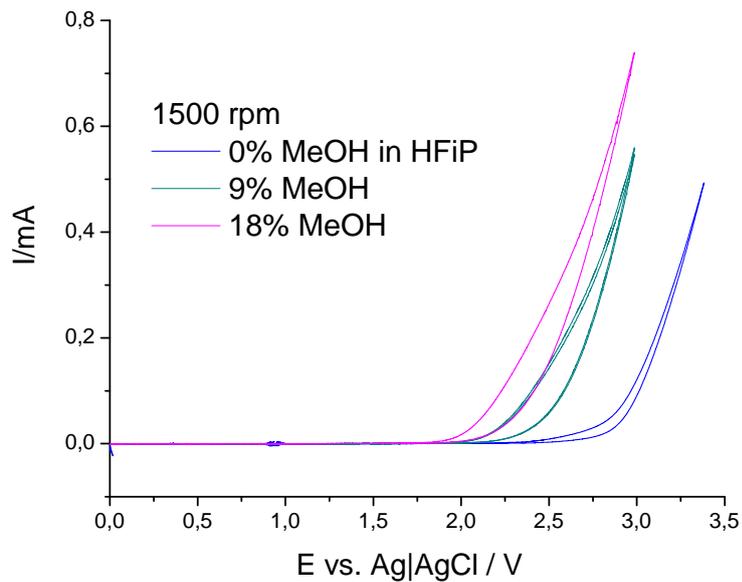


Abb.16.5. Cyclovoltamogramme von HFIP (schwarz), nach der Zugabe von 0.8 mM (grün) und 0.19 mM MeOH (magenta). 1500 rpm, 50 mV/s.

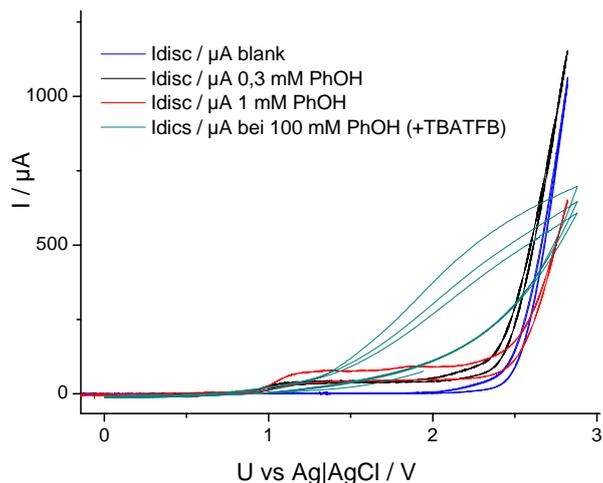


Abb. 16.6. Konzentrationsmessreihe von Phenol in HFiP, mit TBAPC als Leitsalz für die Konzentrationen von 0, 0,3 und 1 mM Phenol, und mit TBATFB bei der Messung von 100 mM Phenol. 1500 rpm.

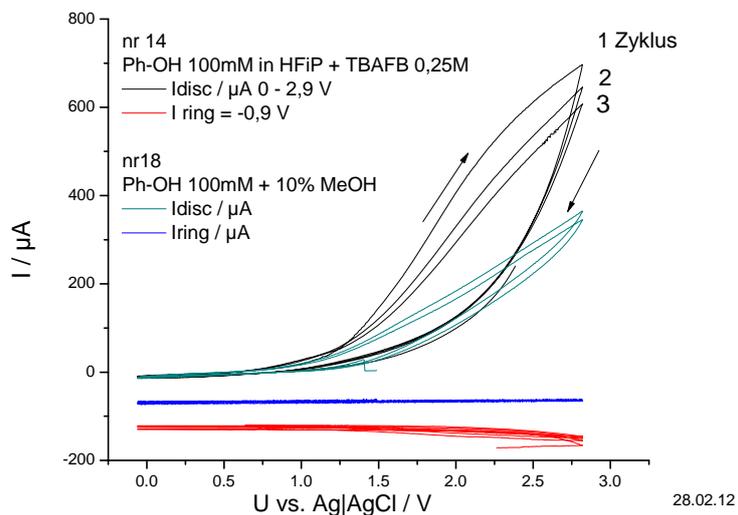


Abb. 16.7. Messung von 100 mM PhOH bevor und nach der Zugabe von MeOH, 1500 rpm. Diese Messung wurde von Dr. S. Ayata durchgeführt.

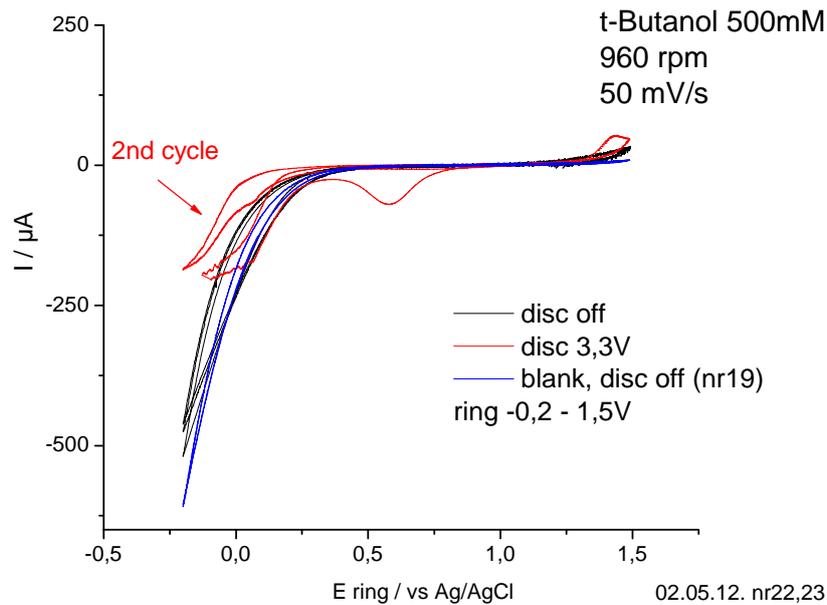


Abb. 16.8. Ringströme, erhalten bei der Messung von 500 mM t-Butanol in HFIP bei 960 rpm, bei nicht verbundener Scheibe (schwarz) und $E_{\text{Scheibe}}=3.3$ V (rot), zusammen mit den Ringströmen im Grundelektrolyten (blau).

16.3 Experimente in wässrigem Elektrolyten

16.3.1 Messungen

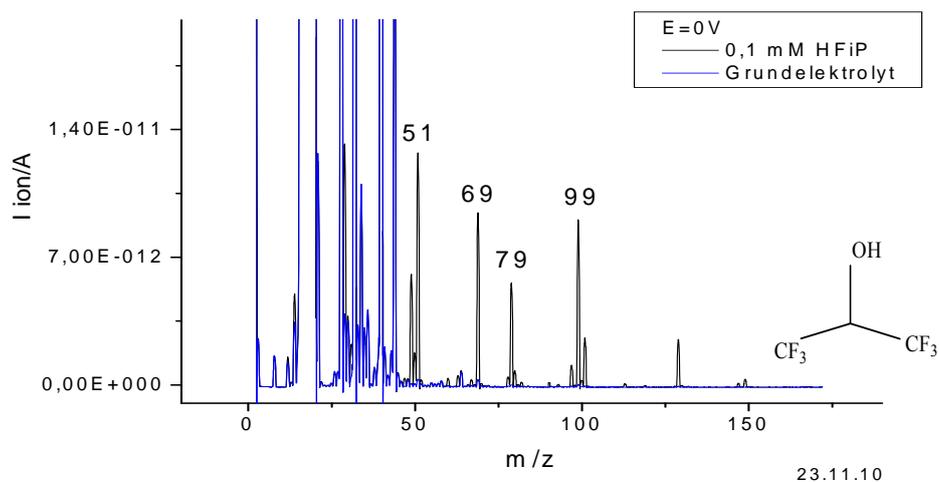


Abb. 16.9. Massenspektrum von HFIP (schwarz) und 1 M HClO_4 (blau) bei 0.0 V. Der bei 2.7 V erhaltene Massenspektrum von 0.1 mM HFIP ist identisch. Flussrate 2 $\mu\text{l/s}$.

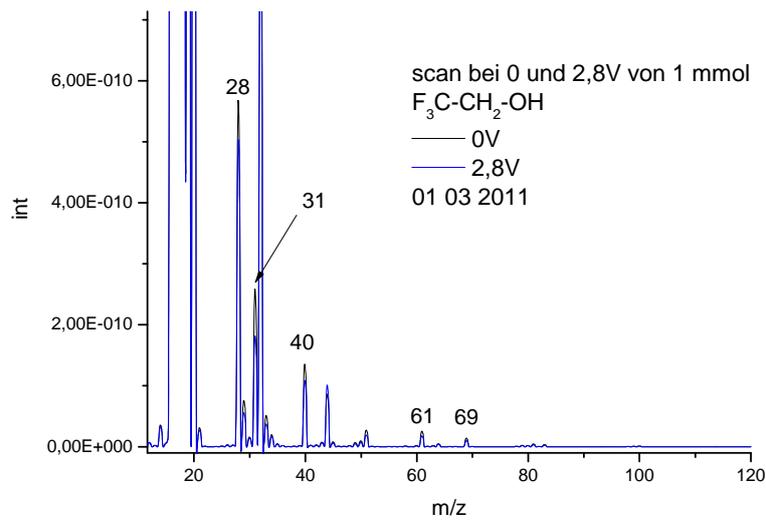


Abb. 16.10. Massenspektrum für 1 mM Trifluoroethanol bei 0 V (schwarz) und 2.8. V (blau) vs. die RHE.

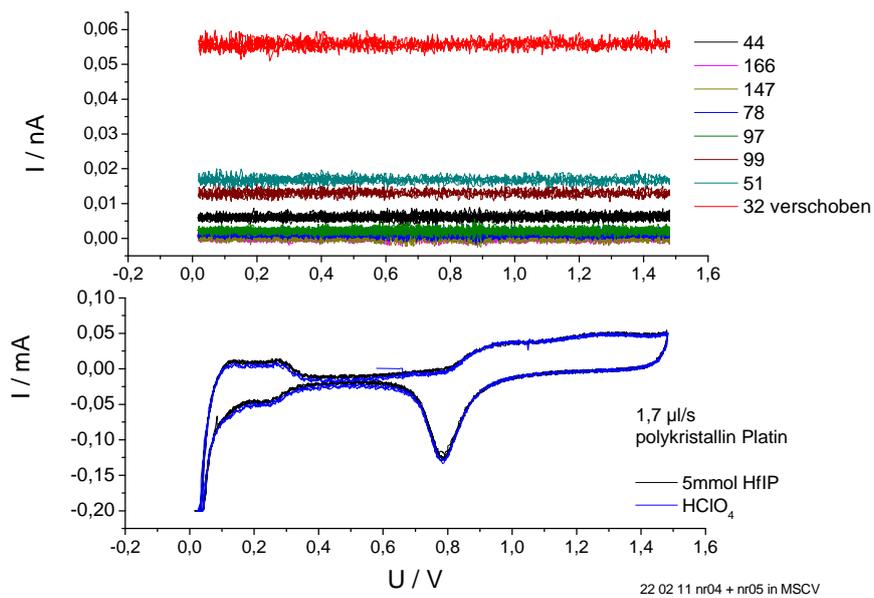


Abb. 16.11. Messung von 5 mM HFiP in 1 M HClO₄ bei 1,7 µl/s (schwarz) und CV des Grundelektrolyten (blau) auf polykristallinem Platin. Oben: MCSV, unten CV. Der m/z 32 Signal ist der Übersicht halber verschoben.

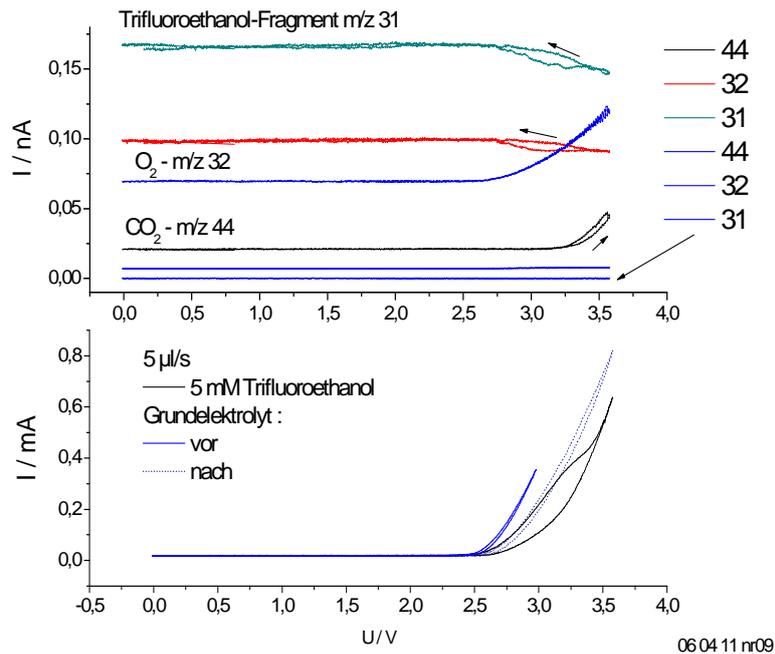


Abb. 16.12. MSCV (oben) und CV (unten) für die Messung von 5 mM Trifluoroethanol, nicht entlüftet. Blau: CV vom Grundelektrolyten, vor und nach dem Experiment mit Trifluoroethanol.

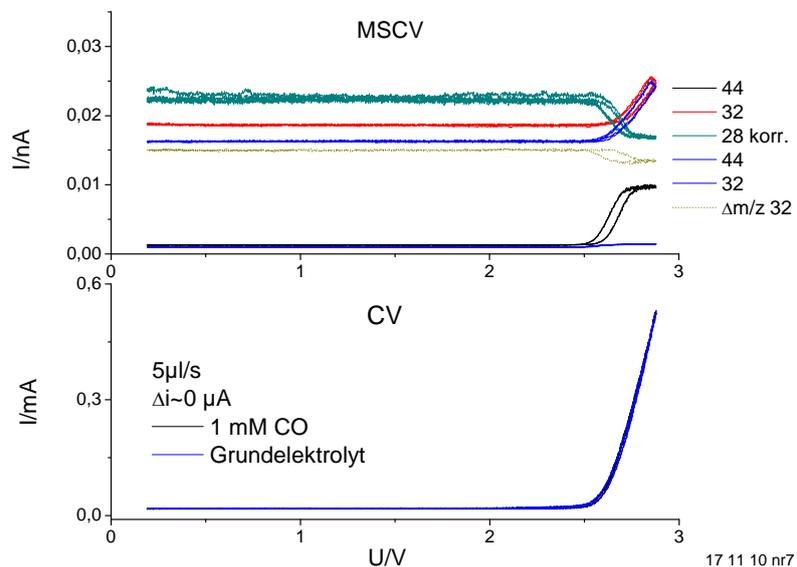


Abb. 16.13. Cyclovoltamogramm (unten) und MSCV (oben) für ca. 1 mM CO in 1 M HClO₄, zusammen mit der Messung im Grundelektrolyten (blau), bei 5 µl/s. Die Differenz der Ionenströme für m/z 32 (O₂) für die Analytenhaltige Lösung und die pure HClO₄ ist in der MSCV in blau, gepunktet, abgebildet.

Zu Abb. 16.14: Zu Beginn der Messung wurde ein Massenspektrum von der Cyclohexan-Lösung aufgenommen, bei 0 V und 2.8 V, und mit dem Massenspektrum in dem Grundelektrolyten verglichen. Die Fragmente von Cyclohexan waren erkennbar, so wie ihre Abnahme bei 2.8 V. Keine weiteren Massen sind aufgetreten. Mögliche Produkte der Oxidation von dem Analyten sind Cyclohexanol und Cyclohexanon, und bei der Messung wurden auch die m/z von 57 und m/z 55 verfolgt. Im Signal von Cyclohexanon ist einen Anstieg zu sehen, allerdings sehr schwach und verrauscht.

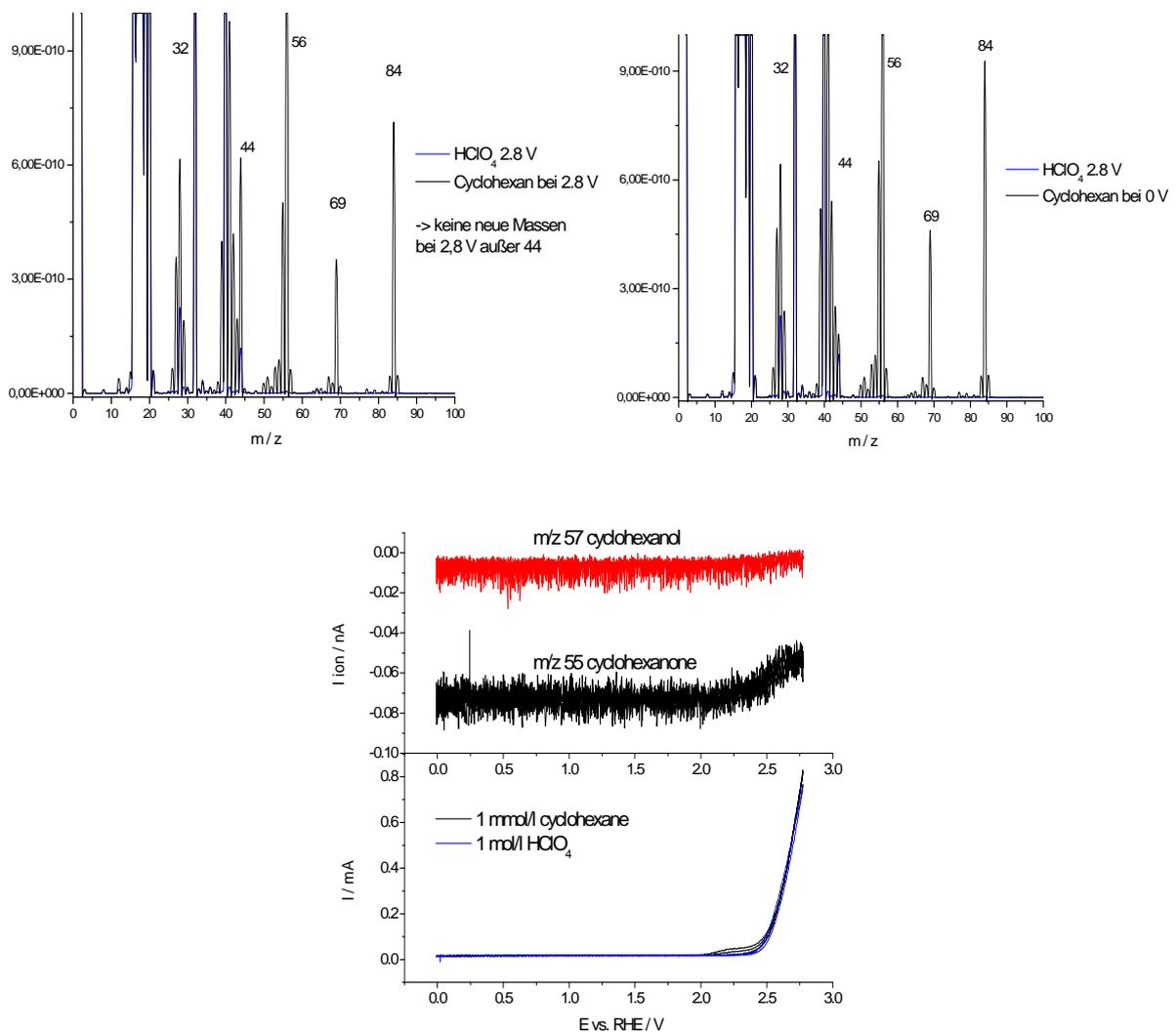


Abb. 16.14 Oben: Massenspektrum von der 0.7 mM Cyclohexanlösung bei 0 V und bei 2.8 V, verglichen mit dem Massenspektrum von dem Grundelektrolyten bei 2,8 V; unten: MSCV und CV von der Oxidation von 0.7 mM Cyclohexan und die Massensignale m/z 57 und m/z 55, entsprechend Cyclohexanol und Cyclohexanon.

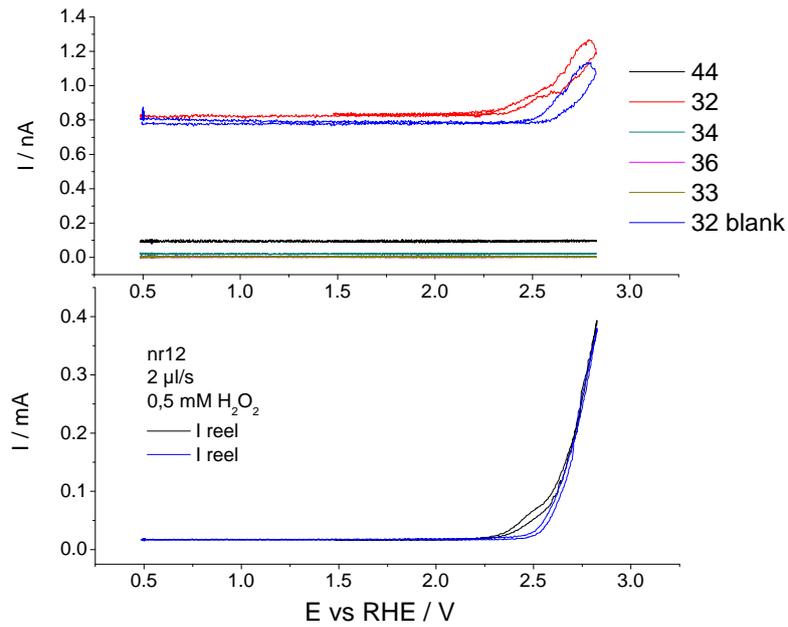


Abb. 16.15. Messung von 0.5 mM $\text{H}_2^{16}\text{O}_2$ in 1 M HClO_4 bei 2 $\mu\text{l/s}$. Oben : MSCV, unten : CV.

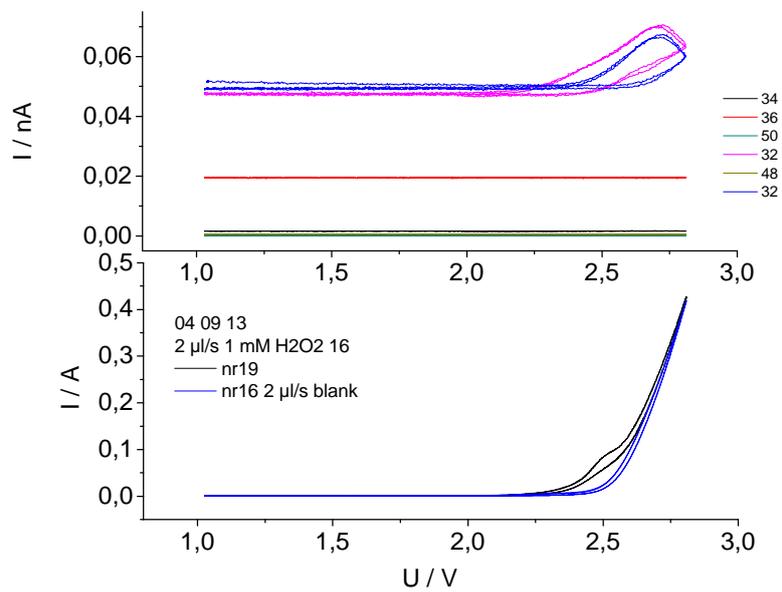


Abb. 16.16. Messung von 1 mM $\text{H}_2^{16}\text{O}_2$, 2 $\mu\text{l/s}$. Die m/z 48 und 50 weisen keine Änderung auf.

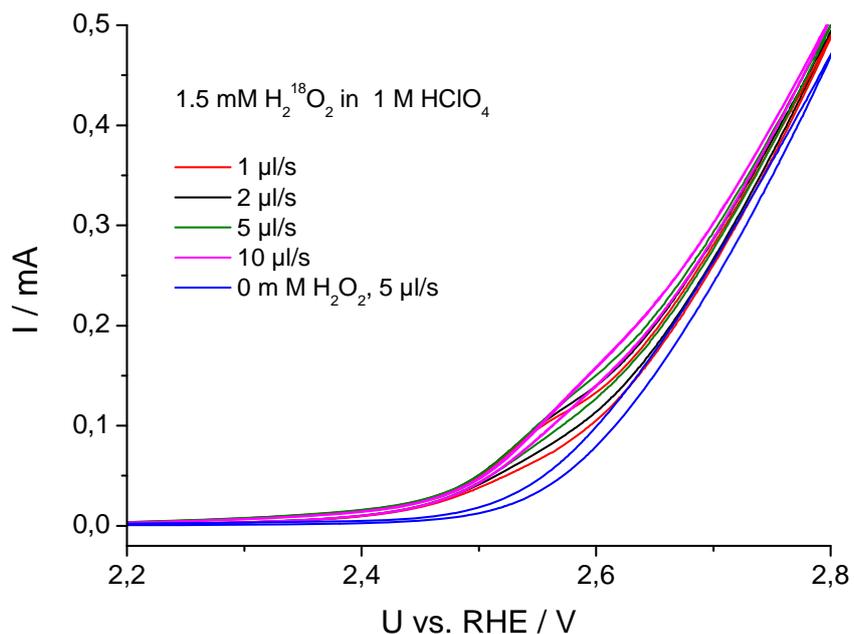


Abb. 16.17. Cyclovoltammogramm der Messung von 1.5 mM $\text{H}_2^{(18)}\text{O}_2$ in 1 M HClO_4 bei den Flussraten von 1, 2, 5 und 10 $\mu\text{l/s}$. Gezeigt ist der Bereich ab 2.2 V, das Potential wurde zwischen 1-2.8 V variiert.

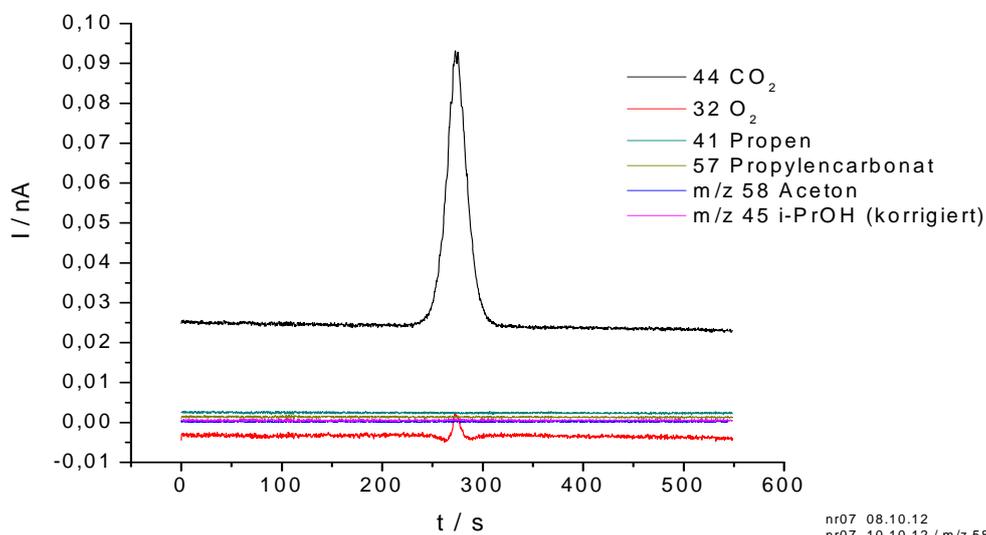
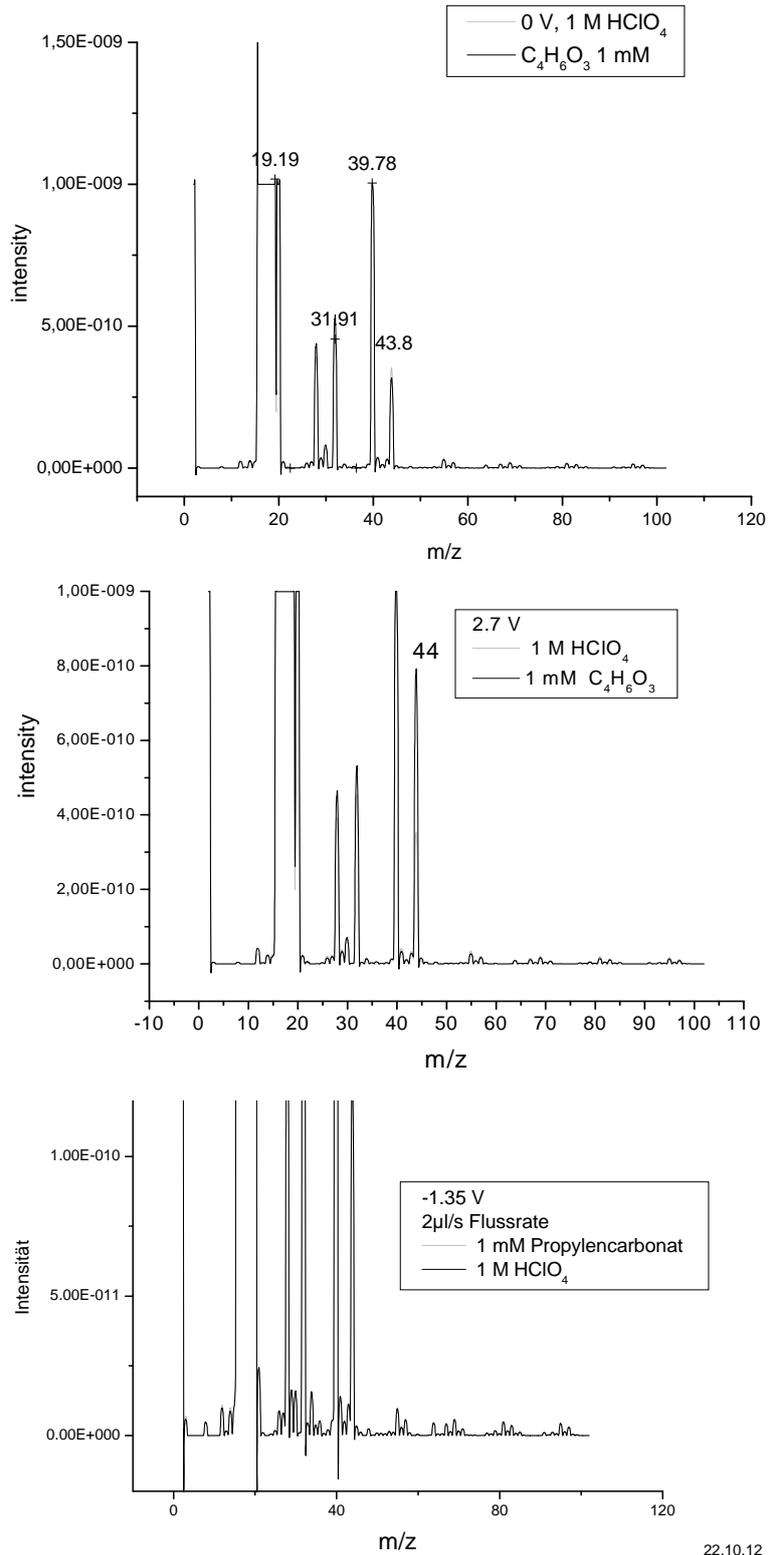


Abb. 16.18. Oxidation von 1 mM Propylencarbonat in 1 M HClO_4 , Ionensignale von CO_2 (m/z 44), O_2 (m/z 32), Propen (m/z 41), i-Propanol (m/z 45), Propylencarbonat (m/z 57) und Aceton, bzw. Propanal (m/z 58), gegen die Zeit.



22.10.12

Abb. 16.19. Massenspektren von 1 mM Propylencarbonat in 1 M HClO₄, zusammen mit dem Massenspektrum vom Elektrolyten bei den Potentialen von 0 V (oben), 2.7 V (Mitte) und -1.35 V (unten).

16.3.2 Tabellen und Auftragungen

Tab. 16.1. Stromausbeuten für die Messung von 1.5 mM H₂¹⁸O₂, berechnet über die Ladung für die m/z 32, 34 und 36 mit jeweils 4, 2 und 2 Elektronen sowie deren Summe.

v	m/z 32 (4e ⁻)	m/z 34 (2e ⁻)	m/z 36 (2e ⁻)	Σ _A
1	0.59	0.06	0.25	90
2	0.52	0.07	0.29	87
5	0.52	0.08	0.35	95
10	0.45	0.10	0.43	98

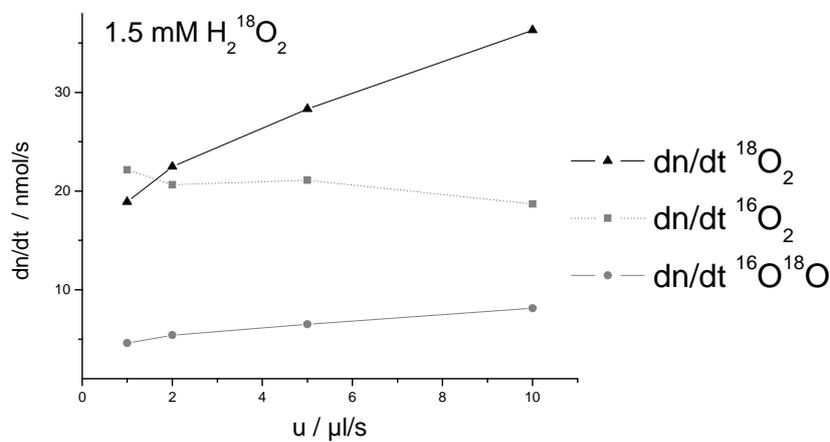


Abb. 16.20. Messung von 1.5 mM H₂¹⁸O₂ in 1 M HClO₄. Auftragung der Teilchenflüsse gegen die Flussrate. (Teilchenflüsse erhalten über die Daten aus Tab. 16.1).

Tab. 16.2. Teilchenflüsse von der Messung, gezeigt in Abb. 41 : Oxidation von 1 mM i-PrOH via OH-Radikale, mit 0.5 µl/s und 1 µl/s 0.01mM H₂O₂ Nebenfluss. Man beachte, dass hier die homogene Kalibrierung benutzt wurde.

	0.5 µl/s H ₂ O ₂ 5 µl/s i-PrOH	1 µl/s H ₂ O ₂ 5 µl/s i-PrOH	0.5 µl/s H ₂ O ₂ 10 µl/s i-PrOH
Δñ Isopropanol l/ mol/s	1.95 · 10 ⁻⁹	3.5 · 10 ⁻⁹	1.28 · 10 ⁻⁹
Δñ Aceton mol/s	0.25 · 10 ⁻⁹	0.33 · 10 ⁻⁹	0.38 · 10 ⁻⁹
Δñ CO ₂ /mol/s	1.5 · 10 ⁻¹¹	1.8 · 10 ⁻¹¹	1.3 · 10 ⁻¹¹

Tab. 16.3. Teilchenflüsse für die Oxidation von 1 mM i-PrOH via über Fenton Reaktion gebildeten OH-Radikale. Dieselbe Messung wie in Tabelle 23, S. 99, aber die Berechnung der Teilchenflüsse erfolgte mit der über der üblichen Eichmethode ermittelte Kalibrierungskonstante (Kap.4.5.2).

\dot{n}_x mol/s \ ν	1.7 μ l/s i-PrOH		5 μ l/s i-PrOH		10 μ l/s i-PrOH	
	0.2 μ l/s H_2O_2	0.4 μ l/s	0.2 μ l/s	0.4 μ l/s	0.2 μ l/s	0.4 μ l/s
\dot{n}_{iPrOH}	$4.23 \cdot 10^{-10}$	$1.04 \cdot 10^{-9}$	$1.3 \cdot 10^{-9}$	$2.14 \cdot 10^{-09}$	$1.11 \cdot 10^{-9}$	$1.48 \cdot 10^{-09}$
\dot{n}_{Aceton}	$8.11 \cdot 10^{-11}$	$1.89 \cdot 10^{-10}$	$2.29 \cdot 10^{-10}$	$4.47 \cdot 10^{-10}$	$2.55 \cdot 10^{-10}$	$2.93 \cdot 10^{-10}$
\dot{n}_{CO2}	$0.95 \cdot 10^{-11}$	$1.79 \cdot 10^{-11}$	$0.99 \cdot 10^{-11}$	$1.99 \cdot 10^{-11}$	$1.16 \cdot 10^{-11}$	$1.45 \cdot 10^{-11}$

Abkürzungsverzeichnis

AOP	Erweiterte Oxidation (Advanced Oxidation Process)
BDD	Bor-Dotiertes-Diamant (Boron-Doped-Diamond)
CV	Cyclovoltammogramm
DEMS	Differentielle Elektrochemische Massenspektrometrie
ESR	Elektronenspinresonanz
HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion (Hydrogen Evolution Reaktion)
HF-CVD	Heißdraht-Aktiviert Gasphasenabscheidung (Hot Filament Chemical Vapor Deposition)
HFIP	Hexafluoroisopropanol
MS	Massenspektrometer
MSCV	Massenspektrometrisches Cyclovoltammogramm
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion (Oxygen Evolution Reaktion)
Pt(pc)	Polykristallines Platin
RRDE	Rotierende Ring-Scheiben-Elektrode
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
TBAPC	Tetrabutylammoniumperchlorat
UV	Ultraviolett

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Baltruschat möchte ich für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis herzlich danken, die mir die Möglichkeit zur Promotion eröffnet hat. Außerdem bedanke ich mich für die interessante Themenstellung, so wie für seine stete Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

Danken möchte ich allen Korreferenten, die bereit waren, die Prüfungskommission einzutreten.

Ich möchte mich auch bei der DFG für die Aufnahme in das Projekt, sowie für ihre finanzielle Unterstützung bedanken.

Allen Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts möchte ich für ihre Hilfe bei der Lösung der vielen kleinen und großen Probleme danken, insbesondere Herrn Langen, Herrn Böhmer, Herrn Pauling, Herrn Schwarz, sowie Herrn Königshoven für die Anfertigung der aufwendigen DEMS-Zellen. Vielen Dank auch an Knut Hintzen für die stete Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei den Rechnerproblemen.

Meinen Mitarbeitern möchte ich allen danken, für ihre Hilfsbereitschaft und Freundschaft. Hiermit bedanke ich mich herzlich bei Kolya, Sevda (kizim), Abd-El-Aziz, Jan, Shahid, Izzet, Chrissie, Chris und Christoph, Carole, Elke, Adelheid, Jie Xu, Mehdi, Sabine, Han-Chun, Johannes, Claudia, Markus, Ehab, Zan und Hatem.

Bei Siegfried bedanke ich mich in erster Linie für die Äpfel im Herbst, ohne den Vitaminnachshub hätte ich meine Dissertation nicht geschafft (und ohne viel mehr wie z.B. die gute Ideen, Diskussionen, großartige Hilfe, Geduld und Artikel-Schreiberei).

Meinen Freundinnen Andrea und Friederike danke ich für die Korrektur von den ausgewählten Kapiteln dieser Arbeit, und Yavor für den ULB-Zugang.

Publikationen

A. Stefanova, S. Ayata, A. Erem, S. Ernst and H. Baltruschat; Mechanistic studies on boron-doped diamond: Oxidation of small organic molecules. *Electrochimica Acta* **2013**, *110*, 560.

I. Kisacik, A. Stefanova, S. Ernst and H. Baltruschat; Oxidation of carbon monoxide, hydrogen peroxide and water at a boron doped diamond electrode: The competition for hydroxyl radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*.

S. Ayata, A. Stefanova, S. Ernst, H. Baltruschat; The electro-oxidation of water and alcohols at BDD in hexafluoroisopropanol. *J. Electroanalytical Chem.* **2013**, *701*, 1-6.

A. A. Abd-El-Latif, C. J. Bondue, S. Ernst, M. Hegemann, M. Khodayari, E. Mostafa, A. Stefanova, H. Baltruschat; Insights into Electrochemical Reactions by DEMS: New Developments. *Accepted 11.2014 in Trends in Analytical Chemistry*.

A. Stefanova, S. Ernst, S. Ayata, H. Baltruschat; Oxidation of H₂O₂ at BDD Electrodes; *In preparation*. **2015**