

Untersuchung der elektrochemischen Oxidation von Ethanol an Platin in alkalischem Medium

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Domnik Bayer

aus

Seeheim-Jugenheim

Bonn, 2012

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

Promotionskommission

Erster Gutachter: Prof. Dr. Helmut Baltruschat

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Klaus Wandelt

Fachnaher Gutachter: Prof. Dr. Werner Mader

Fachfremder Gutachter: Prof. Dr. Karl Maier

Tag der Mündlichen Prüfung: 17.08.2012

Erscheinungsjahr: 2012

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet sowie die Zitate kenntlich gemacht habe.

Heidelberg, 24.05.2012

Domnik Bayer

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde in der Abteilung Angewandte Elektrochemie am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT angefertigt. Wissenschaftlich wurde die Arbeit durch Herrn Prof. Dr. Helmut Baltruschat vom Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn betreut. Für die Übernahme meiner Betreuung als externem Doktoranden, für seine stete Diskussionsbereitschaft und Offenheit möchte ich mich an dieser Stelle sehr herzlich bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr. Carsten Cremers, der mich bei der Ausführung meiner Arbeiten am Fraunhofer ICT fachlich anleitete und unterstützte.

Besonders möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. Wandelt, Herrn Prof. Dr. Mader und Herrn Prof. Dr. Maier für die Stellung der Gutachten und der Prüfungskommission bedanken.

Des Weiteren danke ich Herrn Dr. Siegfried Ernst vom Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn, bei dem ich in Diskussionen meiner Ergebnisse viel Wissenswertes über die Vorgänge an rotierenden Scheibenelektroden lernen konnte.

Für die Möglichkeit zur Durchführung der praktischen Arbeiten am Fraunhofer ICT möchte ich mich bei der Abteilungsleitung der Angewandten Elektrochemie, Herrn Dr. Tübke und Herrn Dr. Pinkwart, bedanken.

Nicht zuletzt möchte ich den vielen Kolleginnen und Kollegen am Fraunhofer ICT danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Stellvertretend für diese Kolleginnen und Kollegen seien an dieser Stelle Herr Martin Joos, der mich bei allen technischen Fragen zu Massenspektrometern umfassend unterstützen konnte, Frau Birgit Kintzel, mit der ich viel über Messmethoden diskutieren konnte und Herr Jan Meier, mit dem ich das Thema der Ethanoloxidation oft erörtert habe, genannt.

Mein großer persönlicher Dank gilt meiner Frau, meinen Kinder und meinen Eltern. Ohne ihre Unterstützung, ihre aufbauenden Worte und die klaglose Inkaufnahme zeitlicher Einbußen im Familienleben wäre die Erstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Heidelberg, im Mai 2012

Domnik Bayer

Inhalt

1	Einführung.....	1
1.1	Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle (DEFC)	2
1.1.1	Wirkungsgrad und Thermodynamik.....	4
1.2	Aktueller Stand der Literatur zur elektrochemischen Oxidation von Ethanol .	6
1.2.1	Oxidation von Ethanol in saurem Medium.....	7
1.2.2	Oxidation von Ethanol in alkalischem Medium	12
2	Motivation und Zielsetzung	15
3	Theoretischer Teil	17
3.1	Elektrochemische Grundlagen.....	17
3.1.1	Adsorption	18
3.1.2	Die stromdurchflossene Elektrode.....	19
3.1.3	Drei-Elektroden-Anordnung.....	20
3.2	Grundlagen elektrochemischer Messmethoden.....	20
3.2.1	Cyclische Voltammetrie (CV)	21
3.2.2	Chronoamperometrie (CA) und Potentialsprungexperimente	21
3.2.3	Adsorption-Stripping-Experimente	22
3.3	Differentielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS).....	23
3.3.1	Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche	24
3.3.1.1	Bestimmung aus der Wasserstoff-Adsorptionsladung	24
3.3.1.2	Bestimmung aus der Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid (CO-Stripping).....	25
3.4	Rotierende Scheibenelektrode (RDE)	28
4	Experimenteller Teil	32
4.1	Verwendete Chemikalien, Elektrodenmaterialien und Reinheit	32
4.2	RDE-Messungen.....	33
4.3	Aufbau der DEMS-Messeinrichtung	33
4.3.1	Experimentelle Parameter DEMS.....	35
4.4	Elektrochemische Dünnschichtzelle.....	36
4.5	Charakterisierung der elektrochemischen Dünnschichtzelle für DEMS	39
4.5.1	Bestimmung der Ansprechzeit.....	40

4.5.2	Überprüfung der Linearität der Massenskala.....	41
5	Kalibrierung des Massenspektrometers	42
5.1	Kalibrierung des Massenspektrometers für Kohlendioxid	45
5.2	Kalibrierung des Massenspektrometers für Acetaldehyd.....	48
6	Untersuchung der elektrochemischen Oxidation von Ethanol in alkalischem Medium	57
6.1	Untersuchung der Ethanol-Adsorbate	57
6.1.1	Bestimmung der Adsorptionsladungsmenge aus der Ethanoladsorption abhängig von der Adsorptionszeit und dem Adsorptionspotential.....	57
6.1.1.1	Variation der Adsorptionszeit.....	58
6.1.1.2	Variation des Adsorptionspotentials.....	60
6.1.2	Berechnung der Anzahl der übertragenen Elektronen pro gebildetem Kohlendioxidmolekül	62
6.1.3	Bestimmung der relativen Kohlenmonoxidbelegung aus der Ethanol-adsorption.....	65
6.1.4	Untersuchung der Adsorptionsgeschwindigkeit von Ethanol.....	66
6.1.5	Untersuchung der gebildeten Desorptionsprodukte von Ethanol und seiner Oxidationsprodukte Acetaldehyd und Essigsäure mit DEMS.....	69
6.1.6	Adsorption-Stripping-Experimente mit unterschiedlichen Wendepotentialen	74
6.1.7	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Adsorbatuntersuchung	80
6.2	Untersuchung der Bulk-Oxidation von Ethanol	82
6.2.1	Konvektionsabhängigkeit der Ethanoloxidation an der rotierenden Scheibenelektrode (RDE)	82
6.2.1.1	Oxidation von Ethanol bei erzwungener Konvektion	83
6.2.1.2	Stromtransienten bei überlagerter Modulation der Rotationsgeschwindigkeit.....	89
6.2.2	Untersuchung der Reaktionen von Ethanol und seiner Oxidationsprodukte mit DEMS	95
6.2.2.1	Cyclische Voltammetrie von Ethanol.....	95
6.2.2.2	Cyclische Voltammetrie der Oxidationsprodukte von Ethanol.....	100
6.2.2.3	Bestimmung der Reaktionsordnung für die Ethanoloxidation	102

6.2.2.4	Bestimmung der Stromausbeuten in potentiostatischen Experimenten in Abhängigkeit von Potential, Ethanolkonzentration und Volumenstrom.....	106
6.2.2.5	Einfluss des Carbonatgehalts im Elektrolyten auf die Ethanoloxidation.....	112
6.2.3	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Bulk-Oxidation.....	115
7	Diskussion der Ergebnisse.....	117
8	Zusammenfassung.....	126
9	Literatur.....	130
	Anhang A: Diskussion und Bewertung von Fehlergrößen	135

Nomenklatur

Abkürzung	Bedeutung
ADAFC	<i>alkaline direct alcohol fuel cell</i> , alkalische Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle
CH _{ads} , CH _{x,ads}	Adsorbierte Alkylspezies
CO _{ads}	Adsorbiertes Kohlenmonoxid
CV	Cyclisches Voltammogramm, cyclische Voltammetrie
DAFC	<i>direct alcohol fuel cell</i> , Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle
DEFC	<i>direct ethanol fuel cell</i> , Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle
DEMS	<i>differential electrochemical mass spectrometry</i> , Differentielle elektrochemische Massenspektrometrie
DMFC	<i>direct methanol fuel cell</i> , Direkt-Methanol-Brennstoffzelle
EMK	Elektromotorische Kraft, reversible Potentialdifferenz
Hg/HgO	Quecksilberoxidelektrode; 0,883 V vs. RHE in 0,1 M KOH
Hg/HgSO ₄	Quecksilbersulfatelektrode; 0,682 V vs. RHE in 0,5 M H ₂ SO ₄
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
ML	Monolage
PEMFC	<i>proton exchange membrane fuel cell</i> , Protonenaustauschermembran-Brennstoffzelle
ppb	<i>parts per billion</i> , Milliardstel, milliardster Teil (10 ⁻⁹)
Pt(xxx)	Platin-Einkristall mit einer definierten Kristalloberfläche
RDE	<i>rotating disk electrode</i> , rotierende Scheibenelektrode
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode
rpm	<i>revolutions per minute</i> , Umdrehungen pro Minute
SERS	<i>surface enhanced Raman spectroscopy</i> , oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
A	Oberfläche	cm ⁻²
c	Konzentration	mol cm ⁻³
CE	<i>current efficiency</i> , Stromeffizienz, Stromausbeute	-

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
D	Diffusionskoeffizient	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
E^0	Reversible Potentialdifferenz	V
F	Faraday-Konstante	96485 C mol^{-1}
$F_{\text{Acetaldehyd/Aceton}}$	Molarer Verhältnisfaktor für die massenspektrometrischen Signale von Acetaldehyd und Aceton	-
I	Strom	A
i	Stromdichte	mA cm^{-2}
i_0	Austauschstromdichte	mA cm^{-2}
j_{lim}	Diffusionsgrenzstromdichte	mA cm^{-2}
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	s^{-1}
K^*	Kalibrierkonstante für das Massenspektrometer	-
k_{ads}	Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante	$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
K_{H}	Henry-Konstante	$\text{mol l}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
M	Molekulargewicht	g mol^{-1}
m	Steigung	Systemabhängig
n	Elektronenanzahl bzw. Reaktionsordnung bzw. Stoffmenge	- bzw. - bzw. mol
N	Übertragungsverhältnis	-
\square	Stoffstromdichte	$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
Q	Ladung	$1 \text{ C} = 1 \text{ As}$
R	Universelle Gaskonstante	$8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
T	Absolute Temperatur	K
t	Laufzeit	S
u	Volumenstrom	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
U_{Z}	Tatsächliche Zellspannung	V
v	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
v_{ads}	Adsorptionsgeschwindigkeit	$\text{ML s}^{-1} / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
α	Durchtrittsfaktor	-
ΔG	Gibbs-Energie, molar	kJ mol^{-1}
ΔH	Reaktionsenthalpie, molar	kJ mol^{-1}

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
δ_N	Dicke der Nernst'sche Diffusionsschicht	cm
δ_{Pr}	Dicke der Prandtl'sche Strömungsgrenzschicht	cm
ΔS	Entropie, molar	$J K^{-1} mol^{-1}$
η	Wirkungsgrad	-
η_D	Durchtrittsüberspannung	V
θ_{CO}	Relative Oberflächenbedeckung mit Kohlenmonoxid	-
ν	Kinematische Viskosität	$cm^2 s^{-1}$
σ	Standardabweichung	Einheit der Messgröße
$\sigma_{rel.}$	Relative Standardabweichung	%
τ	<i>dwelt time</i> , Messzeit in der Massenspektroskopie	s
v	Strömungsgeschwindigkeit	$cm s^{-1}$
ω	Winkelgeschwindigkeit	s^{-1}

1.1 Einführung

In Zeiten des Klimawandels und knapp werdender fossiler Rohstoffe können Brennstoffzellen einen wichtigen Beitrag zur zukünftigen Stromversorgung leisten. Wichtig ist hierbei, dass sich der verwendete Brennstoff für die Brennstoffzelle aus nachwachsenden Rohstoffen erzeugen lässt. Weiterhin sollte sich der logistische Aufwand für die Lagerung und die Speicherung des Brennstoffs in Grenzen halten. Für den kleinen Leistungsbereich portabler Anwendungen wie beispielsweise die Stromversorgung eines Mobiltelefons könnte die Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle (*direct alcohol fuel cell*, DAFC) diese Anforderungen potenziell erfüllen.

Alkalische Direkt-Alkohol-Brennstoffzellen (*alkaline direct alcohol fuel cells*, ADAFC) unterscheiden sich von herkömmlichen, sauren DAFC hauptsächlich durch den Transport unterschiedlicher Ionen. Während bei der sauren DAFC Kationen (Protonen) die bewegten Ladungsträger darstellen, bewegen sich bei der ADAFC Anionen (Hydroxidionen) durch den Elektrolyten. Generell haben alkalische Brennstoffzellen einige Vorteile: Im alkalischen Medium ist die Kinetik der Alkoholorxidation sowie der Sauerstoffreduktion (Kathodenreaktion in der Brennstoffzelle) deutlich besser als in saurem Medium, was im Vergleich zum sauren Medium zu höheren Strom- und Leistungsdichten führt und den Einsatz von Katalysatoren ermöglicht, die nicht auf teuren Edelmetallen basieren. Auch ist die alkalische Umgebung weniger korrosiv als das saure Medium, was weiter zur Langlebigkeit und zur Kostenreduktion beiträgt. Da im Falle der ADAFC Anionen die bewegten ionischen Ladungsträger sind, die sich von der Kathode in Richtung der Anode bewegen, verläuft auch die elektroosmotische Strömung in ebendieser Richtung. Dies vermindert den Übertritt von Brennstoff von der Anode zur Kathode (*fuel cross over*), der durch Mischpotentialbildung an der Kathode zu Leistungseinbußen führt.

Für den Einsatz von Ethanol als Brennstoff in einer DAFC im Vergleich zum bereits gebräuchlichen und in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (*direct methanol fuel cell*, DMFC) etablierten Methanol sprechen einige nicht zu unterschätzende Vorteile. Neben der höheren Energiedichte, einem niedrigeren Dampfdruck und einem höheren Siedepunkt ist Ethanol im Gegensatz zu Methanol nicht als giftig eingestuft. Weiterhin kann Ethanol durch Fermentierung leicht in großen Mengen aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden. Tabelle 1 stellt einige Kenngrößen der beiden Alkohole gegenüber.

Tabelle 1: Vergleich einiger physikalischer Daten sowie der Gefahrstoffkennzeichnung von Methanol und Ethanol.

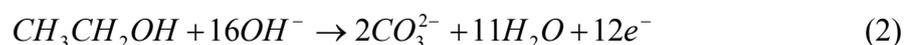
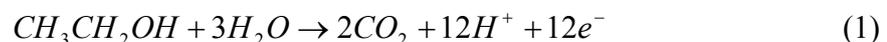
	Methanol	Ethanol
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	32,04	46,07
Dichte (20 °C) / g cm ⁻¹	0,79	0,79
Energiedichte ^[1] / kWh kg ⁻¹	6,30	8,24
Siedepunkt / °C	65	78
Dampfdruck (20 °C) / mbar	129	58
Gefahrstoffkennzeichnung	giftig, leichtentzündlich	leichtentzündlich

Trotz der genannten Vorteile hat sich Methanol bisher als Brennstoff für DAFC durchgesetzt. Die Ursache hierfür liegt in der ungleich komplexeren Reaktion von Ethanol an der Katalysatoroberfläche. Methanol stellt chemisch betrachtet den einfachsten Alkohol dar und kann als solcher verhältnismäßig einfach zu Kohlendioxid oxidiert werden. Ethanol ist hingegen ein C₂-Alkohol, der erst durch die Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zum Kohlendioxid oxidiert werden kann. Diese Bindungsspaltung stellt allerdings eine Hürde dar, so dass im Fall der Oxidation von Ethanol in einer DAFC abhängig von der Wahl des Katalysators mit einem erheblichen Anteil an unerwünschten Nebenprodukten gerechnet werden muss. Die Aufklärung der Reaktionswege von Ethanol an der Katalysatoroberfläche bildet die Grundlage für eine gezielte Entwicklung und Auswahl des Katalysators im Hinblick auf die Komplettoxidation von Ethanol zu Kohlendioxid. Sie ist somit ein Hauptziel der Katalysatorforschung für die Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle (*direct ethanol fuel cell*, DEFC).

1.2 Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle (DEFC)

Unter einer DEFC versteht man eine Brennstoffzelle, der Ethanol als Brennstoff auf der Anodenseite direkt, also ohne den Umweg über einen Reformier, zugeführt wird. Abbildung 1 zeigt stark vereinfacht die Abläufe in einer DEFC.

Für portable Anwendungen der DEFC können Niedertemperaturbrennstoffzellen eingesetzt werden, bei denen Ethanol in wässriger Lösung an der Anode oxidiert wird. Dabei entsteht idealerweise lediglich das Produkt der Komplettoxidation Kohlendioxid. Die Oxidationsreaktionen von Ethanol in saurem und alkalischen Medium sind in den Reaktionsgleichungen (1) und (2) angegeben.



Wie in Abbildung 1 und Gleichung (1) gezeigt, entstehen bei dieser Reaktion im Sauer auch Protonen und Elektronen. Die Elektronen werden über einen äußeren Leiterkreis über den elektrischen Verbraucher der Kathode zugeführt, während die gebildeten Protonen durch die protonenleitfähige Membran zur Kathode wandern. Da sich die Protonen in solvatisiertem Zustand bewegen, wird auf diese Weise auch eine nicht unerhebliche Menge an Wasser und eventuell auch Ethanol von der Anode zur Kathode „mitgeschleppt“ (*electro osmotic drag*, elektroosmotische Strömung).

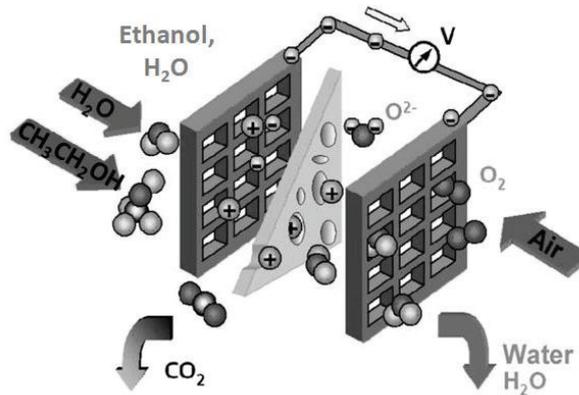


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Abläufe in einer Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle.

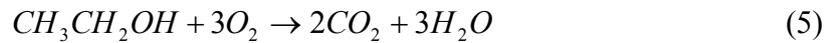
An der Kathode wird Sauerstoff aus der Umgebungsluft unter Aufnahme von Elektronen und der durch die Membran gewanderten Protonen reduziert. Als Endprodukt auf der Kathodenseite entsteht also lediglich Wasser.

Für die alkalische DEFC gilt das Schema in Abbildung 1 analog, jedoch wird hier Ethanol unter Verbrauch von Hydroxidionen gemäß Gleichung (2) oxidiert. Die dabei frei werdenden Elektronen wandern wieder über den äußeren Leiterkreis von der Anode zur Kathode, der Ladungsausgleich in der alkalischen DEFC findet allerdings über die Bewegung der Hydroxidionen von der Kathode durch die Membran in Richtung der Anode statt, wodurch sich auch die Richtung der elektroosmotischen Strömung im Vergleich zur sauren DEFC umdreht.

Auch die Reduktionsreaktionen, die an der Kathode stattfinden, unterscheiden sich im sauren und alkalischen Medium (siehe Gleichungen (3) und(4)).



In Summe ergibt sich aus den Gleichungen (1) und (3) sowie (2) und (4) unter Einhaltung der Stöchiometrie unabhängig vom jeweiligen Reaktionsmedium die gleiche Gesamtreaktionsgleichung (Gleichung (5)).



1.2.1 Wirkungsgrad und Thermodynamik

Der thermodynamische Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle errechnet sich aus dem Verhältnis von maximal erhältlicher elektrischer Energie (Gibbs-Energie) zur Reaktionsenthalpie („Verbrennungswärme“) der Zellreaktion.

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} \quad (6)$$

Die thermodynamischen Größen in Gleichung (6) beziehen sich jeweils auf die gesamte Zellreaktion.

Die molare Änderung der Standard-Gibbs-Energie kann aber auch für jede Halbzellenreaktion, also für die Anodenreaktion und die Kathodenreaktion getrennt berechnet werden. Gleichung (7) gibt diesen Zusammenhang für die Berechnung aus den Standardbildungsenthalpien der Reaktanden für eine beliebige Halbzellenreaktion wieder.

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_{Produkte}^{0,f} - \sum \Delta G_{Edukte}^{0,f} \quad (7)$$

Für exergonische Reaktionen ist $\Delta G^0 < 0$.

Aus den beiden Halbzellenreaktionen kann so die Änderung der Standard-Gibbs-Energie für die gesamte Zelle berechnet werden.

$$\begin{aligned} \Delta G_{gesamt}^0 &= \Delta G_{Kathode}^0 - \Delta G_{Anode}^0 \\ &= \left(\sum \Delta G_{Produkte,Kathode}^{0,f} - \sum \Delta G_{Edukte,Kathode}^{0,f} \right) - \left(\sum \Delta G_{Produkte,Anode}^{0,f} - \sum \Delta G_{Edukte,Anode}^{0,f} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

Die in Gleichung (8) berechnete Standard-Gibbs-Energie entspricht jener, die zur Berechnung des thermodynamischen Wirkungsgrades in Gleichung (6) einzusetzen ist.

Weiterhin gilt auch der in Gleichung (9) dargestellte Zusammenhang^{[2],[3]}.

$$\Delta G_{gesamt}^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = nFE^0 \quad (9)$$

Die Standard-Gibbs-Energie hängt also neben der Standard-Reaktionsenthalpie ΔH^0 auch von der Entropie bei Standardbedingungen ab. Mit Gleichung (9) ergibt sich für den thermodynamischen Wirkungsgrad aus Gleichung (6) folgender Zusammenhang:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = \frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{\Delta H^0} = 1 - \frac{T\Delta S^0}{\Delta H^0} \quad (10)$$

Wie Gleichung (10) zeigt, kann der thermodynamische Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle also je nach Vorzeichen der Standard-Reaktionsentropie Werte kleiner, gleich groß oder größer als eins (100%) annehmen^[2]. Somit kann die maximal erzielbare elektrische Energie in Gleichung (9) abhängig vom Vorzeichen um den Betrag $T\Delta S^0$ größer oder kleiner als die Standard-Reaktionsenthalpie sein. Da sowohl die Standard-Gibbs-Energie als in der Regel auch die Standard-Reaktionsenthalpie für exergonische Prozesse negative Werte annehmen, gilt nach Gleichung (10) für den Fall, dass $T\Delta S^0$ positiv ist, $|\Delta G^0| > |\Delta H^0|$ und somit $\eta_{th} > 1$. Der Betrag $T\Delta S^0$ wird in diesem Fall als Wärme aus der Zelle, bzw. der Umgebung entnommen. Für die Ethanoloxidation im alkalischen Medium ist dies allerdings nicht zu erwarten, der Wert für die Standard-Entropie der Gesamtreaktion beträgt etwa $-143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Wie in Gleichung (9) aber auch erkennbar ist, kann die Standard-Gibbs-Energie ebenso über das Produkt aus geflossener Ladung (nF) und reversibler Potentialdifferenz (E^0 , Elektromotorische Kraft, EMK) berechnet werden. Die reversible Potentialdifferenz beschreibt die Differenz zwischen dem Kathodenpotential und dem Anodenpotential unter reversiblen Bedingungen.

Gemäß den dargestellten Zusammenhängen sind in Tabelle 2 für die saure und alkalische DEFC einige thermodynamische Daten zusammengefasst.

Tabelle 2: Thermodynamische Daten zur Oxidation von Ethanol in sauren und alkalischen DEFC. Alle Daten zur Berechnung aus^[4].

	$\Delta G^0_{\text{Anode}}$ / kJ mol^{-1}	E^0_{Anode} / V vs. NHE	$\Delta G^0_{\text{Kathode}}$ / kJ mol^{-1}	E^0_{Kathode} / V vs. NHE	EMK / V	$\Delta H^0_{\text{Ethanol}}$ / kJ mol^{-1}	η_{th}
Sauer	97,5	0,084	-237,1	1,229	1,145	-1368	0,969
Alkalisch	-861,2	-0,744	-77,4	0,401			

Die in Tabelle 2 aufgeführten Daten gelten allerdings nur für den theoretischen, reversiblen Fall. Der tatsächliche Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle bei Stromfluss setzt sich aus dem Spannungswirkungsgrad, dem Faraday-Wirkungsgrad und dem Peripheriewirkungsgrad zusammen und ist aufgrund der irreversibel ablaufenden Prozesse in der Brennstoffzelle geringer als der thermodynamische Wirkungsgrad. Hierbei berücksichtigt der Spannungswirkungsgrad die Effizienz der elektrochemischen Energiewandlung, also die in der Brennstoffzelle ablaufenden elektrokatalytischen Prozesse (Durchtrittsüberspannung), die Verluste durch die begrenzte Diffusionsfähigkeit der Reaktanden (Diffusionsüberspannung) und die

Ohm'schen Verluste im Elektrolyten und den Stromleitungen (Überspannung durch Innenwiderstände). Der Spannungswirkungsgrad kann durch Gleichung (11) als Quotient aus der tatsächlichen Zellspannung U_Z und der reversiblen Potentialdifferenz beschrieben werden.

$$\eta_U = \frac{-nFU_Z}{\Delta G_{gesamt}^0} = \frac{U_Z}{E^0} \quad (11)$$

Der Faraday-Wirkungsgrad (Stromwirkungsgrad) beschreibt die Verluste in Folge unerwünschter Nebenreaktionen bei Stromfluss. Er wird durch das Verhältnis zwischen dem gemessenen Strom und dem aus dem Massenfluss bei bekannter Reaktion berechneten theoretischen Strom bestimmt.

$$\eta_I = \frac{I}{I_{th}} \quad (12)$$

Damit ist er ein Maß für die Selektivität des eingesetzten Elektrokatalysators bezüglich der gewünschten Reaktion („Brennstoffausnutzung“).

Neben den Energiewirkungsgraden trägt der Peripheriewirkungsgrad η_P dem Energieverbrauch und der Effizienz der Systemumgebung (Pumpen, Lüfter, Steuerungselektronik, etc.) Rechnung.

Folglich lässt sich der Gesamtwirkungsgrad eines Systems wie in Gleichung (13) gezeigt als Produkt der Einzelwirkungsgrade darstellen.

$$\eta_{gesamt} = \eta_{th} \cdot \eta_U \cdot \eta_I \cdot \eta_P \quad (13)$$

Das Ziel der Katalysatorentwicklung für die DEFC muss es also sein, einen Katalysator zu finden, der eine hohe Aktivität für die Ethanoloxidation hat (hoher Spannungswirkungsgrad, geringe Überspannung für die Oxidationsreaktion) und gleichzeitig eine hohe Selektivität für die Totaloxidation von Ethanol zu Kohlendioxid aufweist (hoher Faraday-Wirkungsgrad). Weiterhin bleibt auf dem Weg zum Brennstoffzellensystem als verfahrenstechnische Aufgabe die Optimierung des Peripheriewirkungsgrads.

1.3 Aktueller Stand der Literatur zur elektrochemischen Oxidation von Ethanol

Die elektrochemische Oxidation von Ethanol ist schon seit einigen Jahrzehnten Gegenstand der Forschung. Dieses Interesse entstand hauptsächlich aus dem Bestreben, Ethanol als Ersatz für Methanol als Treibstoff für DAFC zugänglich zu machen. Die Vorteile hierbei liegen auf der Hand und wurden eingangs bereits thematisiert.

1.3.1 Oxidation von Ethanol in saurem Medium

Zunächst wurde das elektrochemische Verhalten von Ethanol in saurer Lösung untersucht^{[5]-[30]}. Als Elektrode für diese Studien wurde meistens Platin verwendet, da es als der beste monometallische Katalysator für die Oxidation von kleinen organischen Molekülen angesehen wird. Hierbei wird davon ausgegangen, dass Ethanol in einem sogenannten „*dual pathway*“-Mechanismus oxidiert wird^{[12],[14],[26],[27]}. Bei diesem Mechanismus kann Ethanol auf zwei Wegen oxidiert werden: Beim ersten Weg, der auch als C₂-Weg bezeichnet wird, wird Ethanol zu Acetaldehyd oxidiert, welcher anschließend zur Essigsäure weiteroxidiert werden kann. Hierbei werden ohne Bindungsbruch der C-C – Bindung des Ethanols maximal vier Elektronen übertragen. Die Essigsäure kann aufgrund ihrer geringen Aktivität bei Raumtemperatur an Platin nicht weiterreagieren und wird somit als ein Endprodukt der Ethanoloxidation im sauren Medium angesehen. Der alternative Weg führt über die dissoziative Adsorption von Ethanol an der Platinoberfläche, woraus sich adsorbierte C₁-Moleküle ergeben. Diese adsorbierten C₁-Moleküle können zu Kohlendioxid oxidiert werden, was ausgehend vom Ethanol eine Übertragung von 12 Elektronen bedeutet. Ein vereinfachtes Reaktionsschema für die Oxidation von Ethanol ist in Abbildung 2 dargestellt.

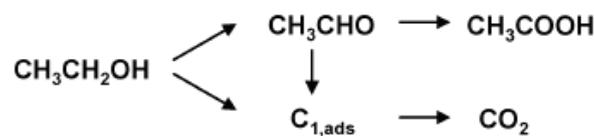


Abbildung 2: Vereinfachtes Reaktionsschema für die Elektrooxidation von Ethanol in saurem Medium^[25].

Die Art der adsorbierten C₁-Moleküle ist allerdings immer noch Gegenstand der Diskussion. Die Existenz adsorbierten Kohlenmonoxids (CO_{ads}) ist durch DEMS^[12] als auch IR-Spektroskopische Messungen^{[6],[11]} bestätigt, die genaue Struktur des Adsorbates aus dem α -Kohlenstoff des Ethanols ist jedoch noch unklar. In DEMS-Untersuchungen wurde ein Adsorbat gefunden, das an Platin in der Wasserstoffregion zu Methan reduziert und in der Sauerstoffregion zu Kohlendioxid oxidiert werden kann^{[11],[12]}. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Bildung einer adsorbierten CH_{x,ads}-Spezies postuliert. In^[25] wird aus den Resultaten von Raman-Spektroskopischen Messungen auf das Vorhandensein von CH_{ads} geschlossen. Weiterhin kann CH_{ads} (CH_{x,ads}) vermutlich auf der Platinoberfläche langsam zu CO_{ads} oxidiert werden^{[25],[30]}, welches dann selbst wiederum zu Kohlendioxid oxidiert werden kann.

Mit Blick auf die Anwendung von Ethanol in der Brennstoffzelle wäre der C₁-Weg, der die volle Energie des Brennstoffs nutzen kann, ohne unerwünschte Nebenprodukte zu

generieren, wünschenswert. Da dieser jedoch über die C_1 -Adsorbate verläuft, die für ihre Oxidation eine hohe Überspannung benötigen, was wiederum die Effizienz dieser Reaktion vermindert, verläuft die Oxidation von Ethanol an Platin überwiegend über den C_2 -Weg^{[8],[27]}. Somit ist für brennstoffzellenrelevante Ethanolkonzentrationen mit einem erheblichen Anteil an Nebenprodukten zu rechnen, während Kohlendioxid nur zu einem geringen Ausmaß entsteht^{[8],[16],[23]}.

Zwei Nebenprodukte der Ethanoloxidation sind Acetaldehyd und Essigsäure. Dementsprechend sind kurzzeitig auch schwach gebundene C_2 -Adsorbate auf der Katalysatoroberfläche vorhanden, die zur Bildung der genannten Nebenprodukte führen. Zwei Reaktionsschemata, die die Bildung der C_2 -Adsorbate sowie die daraus resultierenden Nebenprodukte zeigen, sind in Abbildung 3 und Abbildung 4 wiedergegeben.

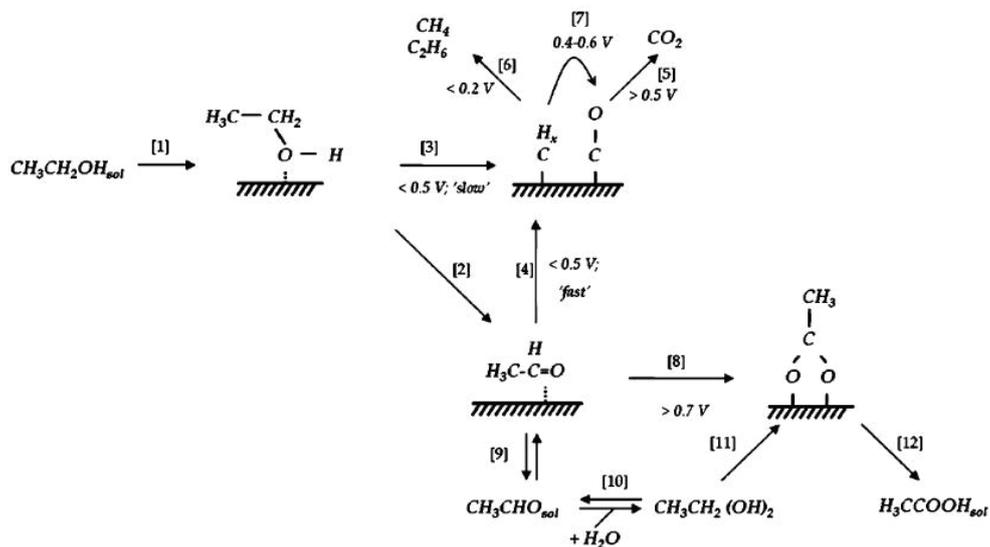


Abbildung 3: Reaktionsschema für die Oxidation von Ethanol an Platin in saurem Medium für verhältnismäßig hohe Ethanolkonzentrationen ($0,5 \text{ mol l}^{-1}$)^[27].

In Abbildung 3 und ^[28] werden adsorbierter Acetaldehyd bzw. adsorbiertes Acetyl und adsorbiertes Acetat als C_2 -Spezies der Ethanoladsorption angegeben. In Abbildung 4 wird zudem besonderes Augenmerk auf die Möglichkeit der direkten Bildung von Essigsäure aus Ethanol gelegt.

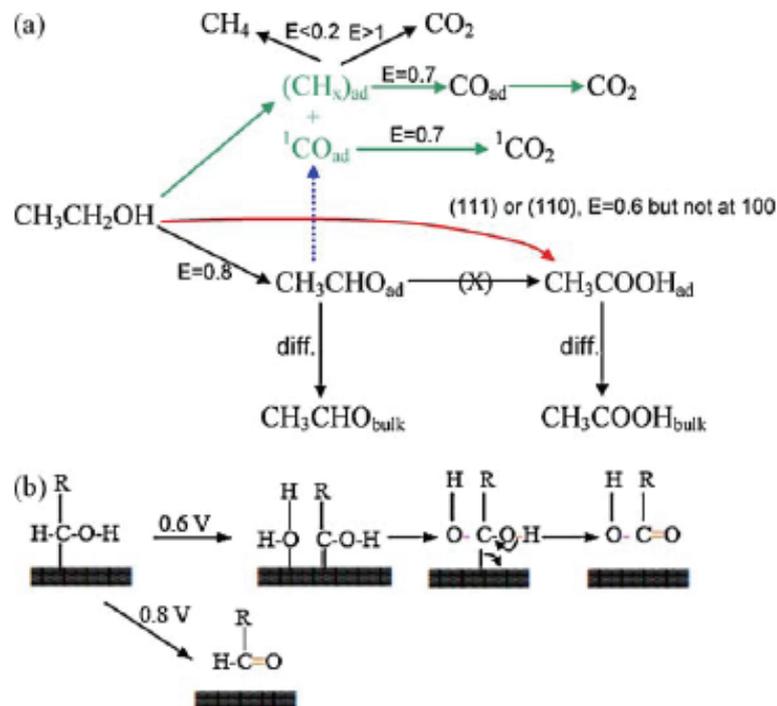


Abbildung 4: Reaktionsschema für die Oxidation von Ethanol an Platin in saurem Medium und schematische Darstellung der Bildung von Essigsäure während der Ethanoloxidation^[30].

Dieser direkte Weg vom Ethanol zur Essigsäure wurde neben ^[30] auch in ^[23] und ^[28] diskutiert. Das Vorhandensein wird unter anderem daraus abgeleitet, dass Essigsäure bereits bei niedrigeren Potentialen als Acetaldehyd nachgewiesen werden konnte^{[28],[30]}.

Neben der oben beschriebenen Potentialabhängigkeit kann das Produktverhältnis der elektrochemischen Oxidation von Ethanol durch das Einwirken vielfältiger Einflussgrößen auf das komplexe Reaktionsnetzwerk, das aus Parallel- und Konsekutivreaktionen besteht, verändert werden. So wurde beispielsweise der Einfluss der Oberflächenstruktur durch Messungen an unterschiedlichen Einkristallen untersucht^{[16],[26],[27],[30]}. Hier wurde herausgefunden, dass die Stufendichte der Kristalloberfläche einen großen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus und somit sowohl auf die Stromdichten der Reaktion als auch auf die Produktzusammensetzung hat.

Weiterhin hat auch die Konzentration des Edukts Ethanol einen Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen^{[20],[23],[29],[31]}. Übereinstimmend wurde herausgefunden, dass eine Erhöhung der Ethanolkonzentration eine Verschiebung des Produktgleichgewichts hin zum Acetaldehyd zur Folge hat. Wie in Abbildung 5 zu erkennen ist, wird sowohl die Aktivität (Stromdichte) als auch die Produktverteilung der Elektrooxidation von Ethanol an Platin beeinflusst.

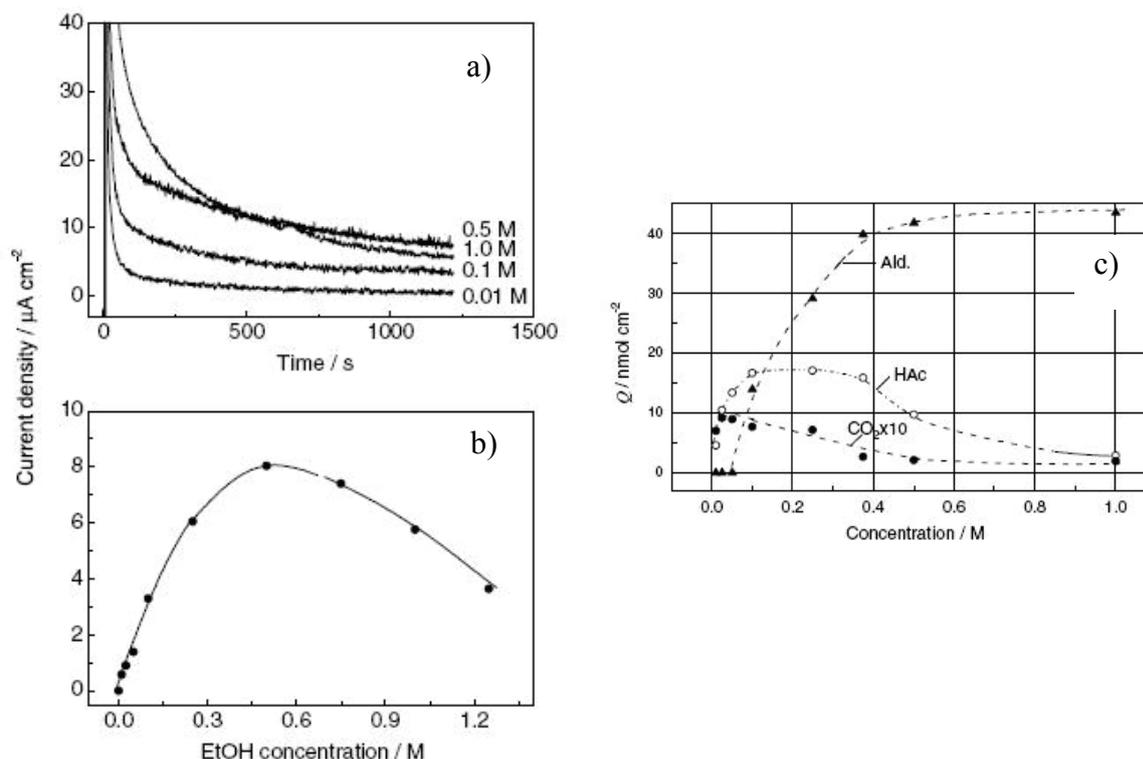


Abbildung 5: a) Potentiostatische Stromtransienten für polykristallines Platin für verschiedene Ethanolkonzentrationen bei 0,5 V vs. RHE in 0,1 M HClO₄; b) quasi-stationäre Stromdichten nach 20 Minuten Polarisation bei 0,5 V vs. RHE als Funktion der Ethanolkonzentration; c) Produktmengen an CO₂ (zehnfach vergrößert), Essigsäure und Acetaldehyd nach zehnminütiger Polarisation bei 0,5 V vs. RHE als Funktion der Ethanolkonzentration. Alle Abbildungen aus [23].

Unter den konvektiven Bedingungen einer Durchflusszelle wird in [30] in potentiodynamischen Messungen an polykristallinem Platin im Vergleich zu Abbildung 5 hingegen Acetaldehyd als alleiniges Reaktionsprodukt der Ethanoloxidation in einer Lösung von 0,01 M Ethanol + 0,1 M H₂SO₄ + 0,5 M HClO₄ gefunden.

Auch die Temperatur hat einen wesentlichen Einfluss auf die Oxidationsreaktion des Ethanols. Dies wurde unter anderem in den Studien [31],[32],[33] untersucht. Neben einer Erhöhung der Aktivität für die Oxidation von Ethanol mit zunehmender Temperatur wurde übereinstimmend festgestellt, dass sich die CO₂-Stromausbeute mit zunehmender Temperatur erhöht, der Stromanteil für die Komplettoxidation von Ethanol zu Kohlendioxid am Gesamtreaktionsstrom also größer wird. In den genannten Studien wurde dies an kohlenstoffgeträgerten Platin^[31] und Platin/Rhodium-Katalysatoren^[32] bzw. im Anodenauslass einer Brennstoffzelle^[33] massenspektrometrisch nachgewiesen.

Selbstverständlich kann das Reaktionsnetzwerk der Elektrooxidation von Ethanol auch durch Veränderungen des Katalysators selbst beeinflusst werden. Das Hinzufügen von Co-Katalysatoren (häufig Ruthenium, Zinn, Rhodium, Molybdän, etc.) zum Platin ist eine gängi-

ge Technik, um die Produktverteilung im Hinblick auf hohe Kohlendioxidausbeuten zu beeinflussen. Dieses Themengebiet ist ein weites Feld in der elektrochemischen und der Brennstoffzellenliteratur und soll hier nicht weiter erörtert werden. Als Einstieg in die Literatur sei hier nur auf Übersichtswerke^{[34],[35]} und die darin enthaltenen Referenzen verwiesen.

Eine weitere Einflussgröße, die hier noch diskutiert werden soll, ist der pH-Wert. In^[9] konnte gezeigt werden, dass die Erhöhung des pH-Werts beim Wechsel von 0,1 molarer Perchlorsäure zu 0,15 molarer Natronlauge die erreichten Aktivitäten für die Ethanoloxidation an polykristallinem Platin um einen Faktor von fünf bis sechs steigert. Diese enorme Steigerung wurde mit geringeren Vergiftungserscheinungen im alkalischen Medium erklärt. Dieser Effekt wurde auch an kohlenstoffgeträgerten Platinkatalysatoren in einer aktuellen Veröffentlichung nachgewiesen^[36]. In^[36] wurde weiterhin bestätigt, dass die Oxidationsreaktion des Ethanols in 0,1 molarer Natronlauge im Vergleich zu 0,5 molarer Schwefelsäure bereits bei niedrigeren Potentialen einsetzt. Dass die Erhöhung des pH-Wertes bzw. der Wechsel vom sauren zum alkalischen Medium durchaus auch einen Einfluss auf die Produktverteilung haben kann, konnte für die Oxidation von Ethanol in einer sauren bzw. alkalischen Membran-Elektroden-Einheit in^[33] gezeigt werden. Hier konnte bei 60 °C die CO₂-Stromausbeute von 2% für das saure Medium auf 55% für die alkalische Membran-Elektroden-Einheit gesteigert werden. In einer weiteren aktuellen Studie^[37] wird der pH-Bereich von pH 2 bis pH 12 systematisch in Phosphat-gepufferten Lösungen untersucht. Neben den Adsorptionseffekten durch stark adsorbierte Phosphationen wird hier ab pH 11 eine stark erhöhte Aktivität für die Elektrooxidation von Ethanol an Platin festgestellt. Dies wird mit einer erhöhten Bildungsrate für Acetaldehyd erklärt. Nach^[37] wird Acetaldehyd nicht direkt aus Ethanol sondern eher aus einer Ethoxy-Spezies in Lösung gebildet, die bei pH-Werten größer als pH 11 in nicht unerheblicher Menge in alkalischer Lösung existiert. Somit wird im Alkalischen durch die chemische Reaktion des Ethanols zur Ethoxy-Spezies nur noch ein Dehydrogenierungsschritt für die Elektrooxidation zum Acetaldehyd benötigt, während es in saurem Medium zwei sind. Auch wird ein starker Einfluss des pH-Wertes auf die C₁-Adsorbate festgestellt: Während in saurem Medium CH_{ads} stabil ist, scheint es in alkalischer Lösung schnell zu CO_{ads} oxidiert zu werden, sodass an polykristallinem Platin lediglich CO_{ads} und kein CH_{x,ads} gefunden wurde. Dies könnte die erhöhte CO₂-Stromausbeute z.B. in^[33] erklären.

Wie oben stehend beschrieben scheint also der Wechsel vom sauren ins alkalische Medium durchaus positive Effekte auf die Elektrooxidation von Ethanol zu haben. Daher

wurden auf diesem Gebiet mehrere Studien durchgeführt, die zum Verständnis und zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus beitragen sollen.

1.3.2 Oxidation von Ethanol in alkalischem Medium

Im Verhältnis zum sauren Medium ist die Elektrooxidation von Ethanol in alkalischem Medium bisher weit weniger untersucht. Mit Blick auf den Einsatz von Ethanol in alkalischen Direkt-Alkohol-Brennstoffzellen war das Interesse zunächst gering, was an Problemen der Langzeitstabilität von anionenleitenden Polymermembranen sowie an Schwierigkeiten mit der Ausfällung von Carbonaten und / oder Hydrogencarbonaten, die sich bei Vorhandensein von Kohlendioxid in alkalischem Medium bilden können, liegt^[38]. In den letzten zwei Jahrzehnten hat das Interesse an alkalischen Brennstoffzellen allerdings wieder zugenommen, was zum einen an der Entwicklung leistungsfähigerer anionenleitender Membranen liegt^{[38],[39],[40]}. Zum anderen ist das erhebliche Kostenreduktionspotential im Vergleich zur PEMFC eine treibende Kraft in der Entwicklung alkalischer Brennstoffzellen^[41].

Neben den bereits weiter oben geschilderten Ergebnissen der Studien, die sich mit dem Einfluss des pH-Werts auf die Ethanoloxidation beschäftigen^{[9],[36],[37]}, sind in ^[42] die Bulkoxidation von Ethanol sowie die aus alkalischer Ethanollösung gebildeten Adsorbate an verschiedenen Platin-Einkristalloberflächen untersucht worden. Hier wurden mit in situ FT-IR-Spektroskopie linear und mehrfach gebundenes Kohlenmonoxid als Hauptadsorbat der dissoziativen Ethanoladsorption gefunden. Die Bildung dieser Adsorbate ist allerdings abhängig von der Orientierung der Platinoberfläche: Es wurde ausschließlich linear gebundenes CO_{ads} auf Pt(110), lediglich brückengebundenes CO_{ads} auf Pt(100) und gar kein CO_{ads} auf Pt(111) festgestellt. Weiterhin wird als Hauptprodukt der Ethanol-Bulkoxidation Acetat angegeben.

In einer weiteren Studie^[43] wird linear und mehrfach gebundenes Kohlenmonoxid als Ethanol-Adsorbat aus alkalischer Lösung an polykristallinem Platin bestätigt. Desweiteren wird hier die Reduktion einer $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ -Spezies bei Potentialen kleiner 0,35 V vs. RHE beschrieben. Aus Ladungsberechnungen für diesen Reduktionsprozess kommen die Autoren in ^[43] auf einen Elektronenübergang von vier Elektronen, was der Reduktion von adsorbiertem Kohlenstoff (C_{ads}) zu Methan (CH_4) entspricht. Auch beschreiben die Autoren die Möglichkeit einer Oxidationsfolgereaktion von $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ zu CO_{ads} . Aus den Ergebnissen wurde das Reaktionsschema in Abbildung 6 hergeleitet.

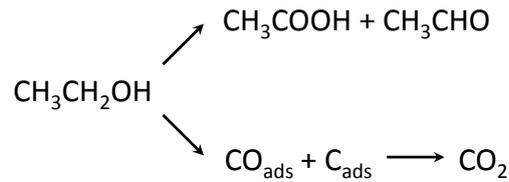


Abbildung 6: Reaktionsschema für die elektrochemische Oxidation von Ethanol in alkalischem Medium^[43].

In einer weiteren Studie^[44], die sich mit der Oxidation von C1- bis C4-Alkoholen an Platin-Einkristalloberflächen in alkalischem Medium befasst, wird der allgemeine Reaktionsmechanismus in Abbildung 7 vorgeschlagen.

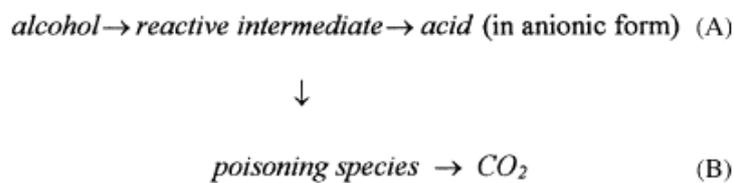


Abbildung 7: Allgemeiner Reaktionsmechanismus für die Elektrooxidation von Alkoholen in alkalischem Medium^[44].

In Abbildung 7 führt Reaktionsweg (A) zum Hauptprodukt der Alkoholorxidation, nämlich der entsprechenden Säure bzw. dem Carboxylat. Als reaktives Intermediat in Reaktionsweg (A) wird eine adsorbierte Alkoxy-Spezies angenommen, die mit einer adsorbierten OH-Gruppe zur entsprechenden Säure reagiert. Reaktionsweg (B) führt über ein vergiftendes Adsorbat, das nicht näher spezifiziert wird, zum Kohlendioxid. Weiterhin werden in^[44] unterschiedliche Aktivitäten für die Oxidation von Ethanol an den untersuchten Einkristalloberflächen festgestellt, was darauf schließen lässt, dass sich die Oxidationsreaktion von Ethanol oberflächensensitiv verhält.

Eine aktuelle Studie befasst sich ebenfalls mit der Ethanoloxidation an Platin-Einkristalloberflächen^[45]. Zur Aufklärung der Vorgänge an der Katalysatoroberfläche wurde zusätzlich eine mit galvanostatisch abgeschiedenem Platin beschichtete, elektrochemisch aufgerauten Goldoberfläche mit oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie (*surface enhanced Raman spectroscopy, SERS*) untersucht. Bezüglich des Einflusses der Struktur der Einkristalloberfläche auf die Ethanoloxidation wurde festgestellt, dass die Aktivität für die Ethanoloxidation mit zunehmender Stufendichte in potentiodynamischen und potentiostatischen Messungen zunimmt. Zwischen den Aktivitäten der beiden abgrenzenden Oberflächen Pt(111) (Terrassenplätze, keine Stufen) und Pt(110) (Stufen, keine Terrassenplätze) liegen fast zwei Größenordnungen.

Weiterhin wurden durch Adsorption-Stripping-Experimente an Einkristalloberflächen mit unterschiedlicher Stufendichte die stark adsorbierten Fragmente aus der dissoziativen Ethanoladsorption untersucht. Hierbei wurde analog zum sauren Medium von den Adsorbaten CO_{ads} und $\text{CH}_{\text{x,ads}}$ ausgegangen. Durch selektive Reduktion von $\text{CH}_{\text{x,ads}}$ an der Pt(554)-Oberfläche (Pt[9(111) x (110)]) wurde festgestellt, dass diese Adsorbatspezies lediglich auf Terrassenplätzen adsorbiert. CO_{ads} befindet sich im Umkehrschluss bevorzugt auf Stufenplätzen. Die Oxidation dieses CO_{ads} findet in einer Potentialregion statt, in der auch OH_{ads} auf Terrassenplätzen gebildet wird. Dies legt nahe, dass CO_{ads} durch OH_{ads} zu Kohlendioxid oxidiert wird^[46]. Da die Oberflächenplätze der Pt(110)-Oberfläche nach der Ethanoladsorption nicht durch reduktives Stripping, wohl aber durch oxidatives Stripping von Adsorbaten befreit werden können, schließen die Autoren von^[45] auf das Vorhandensein von ausschließlich CO_{ads} auf der Pt(110)-Oberfläche. Dieser Schluss wird durch die SERS-Untersuchungen an der galvanisch abgeschiedenen Platinoberfläche bestätigt, die ebenfalls eine hohe Dichte an niedrig koordinierten Oberflächenplätzen hat. Auch hier werden keine C-H-Banden gefunden, wohl aber Banden für linear gebundenes CO_{ads} ^[45]. Das Fehlen von $\text{CH}_{\text{x,ads}}$ auf der Pt(110)-Oberfläche erklären die Autoren von^[45] mit der schnellen Oxidation von $\text{CH}_{\text{x,ads}}$ zu CO_{ads} auf den Stufenplätzen der Platinoberfläche. Diese Oberflächenoxidation setzt an Pt(110) bereits bei 0,1 V vs. RHE ein, wohingegen das Reaktionspotential für diese Reaktion an Pt(111) erst bei ca. 0,55 V vs. RHE liegt. Dies deutet darauf hin, dass die Pt(110)-Stufenplätze die höchste Aktivität für die Oberflächenoxidation von $\text{CH}_{\text{x,ads}}$ zu CO_{ads} besitzen. Da in saurem Medium dieser Unterschied in der Aktivität für die Oberflächenoxidation von $\text{CH}_{\text{x,ads}}$ nicht festgestellt werden konnte, ist gerade die hohe Aktivität der Pt(110)-Stufenplätze für die Oberflächenoxidation von $\text{CH}_{\text{x,ads}}$ zu CO_{ads} für die Autoren von^[45] der Schlüssel zur erhöhten Reaktivität für die Ethanoloxidation an polykristallinem (stufenreichem) Platin in alkalischen Medien. Warum $\text{CH}_{\text{x,ads}}$ an Pt(110)-Stufenplätzen weniger stabil scheint als an Pt(111)-Terrassenplätzen, ist allerdings bisher noch nicht geklärt.

2 Motivation und Zielsetzung

Das Thema der elektrochemischen Oxidation von Ethanol in alkalischem Medium ist zum einen mit Blick auf das mechanistische Verständnis von hohem wissenschaftlichem, zum anderen vor dem Hintergrund des Einsatzes von Ethanol in alkalischen Direkt-Alkohol-Brennstoffzellen von erheblichem technischem und wirtschaftlichem Interesse. Dennoch ist dieses Themengebiet auch trotz des seit den 1990er Jahren wiedererwachten wissenschaftlichen Interesses noch nicht vollständig verstanden. Wie bei allen heterogen-katalytischen Prozessen ist das Verständnis der grundlegenden Fragen der Adsorbat- und Produktbildung sowie des Reaktionsmechanismus der Ausgangspunkt für eine zielgerichtete Entwicklung, die letztendlich zu einem marktreifen Produkt führen kann.

Der Blick in die aktuelle Literatur zur Ethanoloxidation hat gezeigt, dass einzelne Themenbereiche bereits tiefergehend untersucht wurden. Hierzu zählen beispielsweise die spektroskopischen Untersuchungen zum adsorbierten Kohlenmonoxid in ^[43] und ^[45]. Eine generelle Charakterisierung des Adsorptionsvorgangs von Ethanol oder eine Untersuchung zum Einfluss des Adsorptionspotentials auf die Ethanoladsorption und die bei der Desorption gebildeten Produkte sind für das alkalische Medium jedoch nicht bekannt. Da die Adsorption von Ethanol und die bei der Desorption gebildeten Produkte ein Schlüssel vor allem für die gewünschte Oxidation von Ethanol zu Kohlendioxid zu sein scheinen, sollen diese Prozesse in der vorliegenden Arbeit untersucht werden. Die hierbei erzielten Ergebnisse sollen wo möglich mit der Literatur verglichen werden.

Auch zur Produktbildung bei der Bulk-Oxidation von Ethanol in alkalischem Medium finden sich Hinweise in der Literatur ^{[42]-[44],[47]}. Eine Untersuchung, die das gesamte Spektrum der Oxidationsprodukte von Ethanol (Acetaldehyd, Acetat, Kohlendioxid) berücksichtigt, ist jedoch nicht bekannt. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, hierzu neben der Charakterisierung des Oxidationsprozesses auch abhängig vom Potential eine quantitative Aussage treffen zu können. Weiterhin soll der Einfluss von aus Kohlendioxid in alkalischer Lösung gebildetem Carbonat auf die Oxidationsreaktion von Ethanol untersucht werden.

Da in dieser Arbeit sowohl Adsorptionsprozesse als auch die Produktbildung während der Bulk-Oxidation von Ethanol untersucht werden sollen, ist es sinnvoll, eine experimentelle Technik zu wählen, die nicht nur die elektrochemische Charakterisierung der jeweiligen Reaktion sondern auch die zeitaufgelöste Messung der gebildeten Produkte ermöglicht. Da es sich mit Kohlendioxid und Acetaldehyd bei zwei von drei zu erwartenden Produkten und mit Abstrichen auch beim Edukt Ethanol um flüchtige Substanzen handelt, erscheint eine Analy-

sentechnik zur Messung solcher Substanzen geeignet. Zur Detektion von volatilen Produkten elektrochemischer Reaktionen hat sich die differentielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS) für das saure Medium bereits etabliert. Im alkalischen Medium sind allerdings bisher für die Ethanoloxidation keine DEMS-Messungen bekannt geworden. Der große Vorteil der Produktdetektion mit DEMS ist, dass die Detektion online, also ohne nennenswerten Zeitversatz, geschehen kann. Weiterhin ist es möglich, durch geeignete Kalibrierprozeduren quantitative Ergebnisse zu erhalten. Auch eine Adsorbatanalyse ist mit DEMS möglich, sofern sich aus den Adsorbaten volatile, detektierbare Produkte bilden lassen.

Die vorliegende Arbeit soll daher neben rein elektrochemischen Methoden hauptsächlich die differentielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS) zum Einsatz kommen. Da DEMS bisher noch nicht zur Untersuchung der Ethanoloxidation in alkalischem Medium eingesetzt worden ist, muss diese Analysentechnik im ersten Teil der Arbeit zunächst auf ihre Eignung zur Detektion im alkalischen Medium hin untersucht werden.

Da es sich bei der Ethanoloxidation um einer Reaktion handelt, die über adsorbierte Zwischenprodukte verläuft, ist ein Einfluss der Konvektion auf die Readsorption und Weiterreaktion der Intermediate zu erwarten. Um diesen Einfluss zu untersuchen, sollen Messungen zur Ethanoloxidation in alkalischem Medium an der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) durchgeführt werden. Auch dieser Aspekt der Ethanoloxidation ist in der Literatur weitgehend unbekannt.

Um ein grundlegendes Verständnis zu bekommen, werden die Untersuchungen lediglich an polykristallinem Platin durchgeführt. Dies ist im Hinblick auf die Anwendung sinnvoll, da derzeit noch fast alle Katalysatoren für Brennstoffzellen auf Platin als Edelmetall beruhen.

Die Kombination der Ergebnisse der oben genannten Messmethoden soll sowohl einen Einblick in die Bulk-Oxidation von Ethanol als auch in Prozesse der Adsorbatbildung an der Katalysatoroberfläche geben. Vor dem Hintergrund der erarbeiteten Ergebnisse soll die Anwendung von Ethanol als Brennstoff in alkalischen Direkt-Ethanol-Brennstoffzellen diskutiert werden.

3 Theoretischer Teil

Im theoretischen Teil werden die verwendeten Messmethoden sowie die zugrundeliegende Theorie erläutert. Es werden der Aufbau der jeweiligen Messeinrichtung sowie grundlegende Messtechniken beschrieben. Die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden lassen sich grob in rein elektrochemische Messmethoden (Drei-Elektroden-Anordnung, RDE) und elektrochemische Messmethoden kombiniert mit Massenspektrometrie (DEMS) gliedern.

3.1 Elektrochemische Grundlagen

Taucht eine Elektrode in einen Elektrolyten ein, so stellt sich an ihr ein Potential ein, das gegen eine Referenzelektrode gemessen werden kann. Dies ist auf die Ausbildung einer elektrolytischen Doppelschicht zurückzuführen, die durch die Elektronendichte des Metalls und die Beweglichkeit und Konzentration der Ionen im Elektrolyten bestimmt wird.

Im einfachsten Modell für die elektrolytische Doppelschicht, das von *Helmholtz* entwickelt wurde, betrachtet man die Anlagerung von Ionen an eine Elektrode. Definiert man als positive Ladungsschicht die Elektrodenoberfläche und als negative Ladungsschicht die Ladungsschwerpunkte der (solvatisierten) Anionen, so beträgt der Abstand zwischen diesen Ladungsschichten den halben Durchmesser der Anionen. Die Fläche, die durch die Ladungsschwerpunkte der solvatisierten Ionen parallel zur Elektrodenoberfläche gebildet wird, wird als äußere Helmholtz-Fläche bezeichnet. Dieses Modell ist mit einem Plattenkondensator mit dem Plattenabstand eines halben Durchmessers eines Anions vergleichbar. Zwischen der Elektrodenoberfläche und der äußeren Helmholtz-Fläche besteht ein linearer Potentialübergang zwischen dem Potential der Metallelektrode und dem Potential der Lösung.

Diese statische Betrachtungsweise kann die Raumladungsverteilung vor der Elektrode jedoch nur unzureichend widerspiegeln. Aufgrund der Wärmebewegung wird die statische Verteilung der Ionen in der äußeren Helmholtz-Fläche aufgehoben. Dieser Einfluss resultiert nach *Gouy* und *Chapman* in einer mit zunehmendem Abstand von der Elektrodenoberfläche schwächer werdenden ionischen Raumladung. Dieser Übergangsbereich wird als diffuse Doppelschicht bezeichnet. Die Verteilung der Ionen in der diffusen Doppelschicht entspricht einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Das Potential vor der Elektrode steigt also beginnend an der äußeren Helmholtz-Fläche exponentiell an (bzw. sinkt exponentiell ab) bis es den Wert des Potentials im Inneren des Elektrolyten erreicht.

Abbildung 8 zeigt die Kombination aus dem Helmholtz-Modell und der Theorie von *Gouy* und *Chapman*, die der Realität am nächsten kommt.

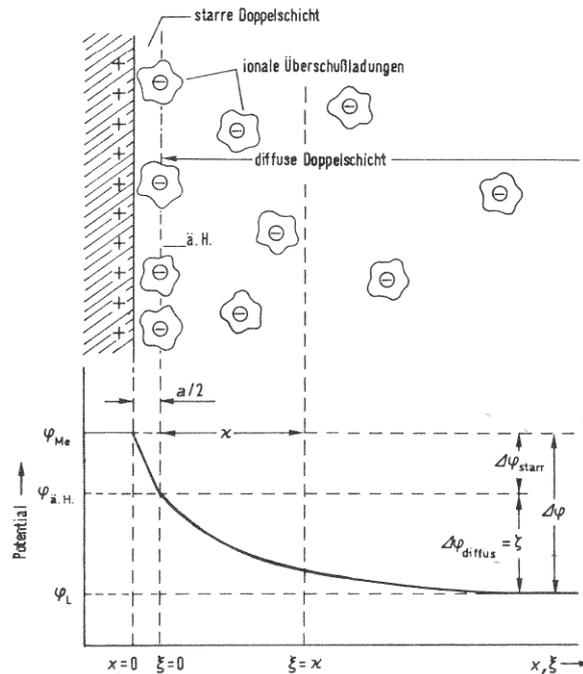


Abbildung 8: Potentialverlauf durch die elektrolytische Doppelschicht. Me: Elektrodenmetall, ä. H.: äußere Helmholtzschicht, L: Lösung, $a/2$: Radius der solvatisierten Ionen, κ : Dicke der diffusen Doppelschicht, $\Delta\varphi$: Galvanispannung, ζ : Zeta-Potential^[3].

3.1.1 Adsorption

Ionen, Lösungsmitteldipole oder neutrale Moleküle mit und ohne Dipolcharakter können mit der Elektrodenoberfläche in Wechselwirkung treten und adsorbieren. Diese Wechselwirkung mit der Elektrodenoberfläche ist die Voraussetzung für alle elektrokatalytischen Prozesse. Hierbei treten sie in van-der-Waals'sche oder Coulomb'sche Wechselwirkung mit der Elektrodenoberfläche. Grundsätzlich lassen sich die physikalische und die chemische Adsorption unterscheiden.

Bei der physikalischen Adsorption (Physisorption) werden die Moleküle nur mit vergleichsweise geringen Adsorptionseenthalpien um 20 kJ mol^{-1} über van-der-Waals-Kräfte adsorbiert, die in der Regel nicht zur Bindungsspaltung innerhalb des Moleküls ausreichen. Das Adsorbatmolekül behält also im Wesentlichen seine Geometrie bei^[48].

Bei der chemischen Adsorption (Chemisorption) werden Adsorbatmoleküle hingegen über chemische Bindungen an die Metalloberfläche gebunden. Die Adsorptionseenthalpie der chemisorbierten Adsorbate ist etwa um den Faktor zehn größer als bei der Physisorption und liegt bei etwa 200 kJ mol^{-1} . So können die freien Valenzen des Metalls die Bindungen des adsorbierten Moleküls aufbrechen und kovalente Bindungen ausbilden. Durch diese Möglichkeit der Bindungsspaltung lässt sich die katalytische Aktivität von Oberflächen erklären^[48].

Weiterhin wird zwischen spezifischer und unspezifischer Adsorption unterschieden. Bei der spezifischen Adsorption streift das adsorbierende Molekül elektrodenseitig die Solvathülle ab, um näher an der Elektrodenoberfläche in der inneren Helmholtz-Schicht eine stärkere Bindung einzugehen. Bei unspezifisch adsorbierten Molekülen bleibt die Solvathülle intakt, sie sind in der äußeren Helmholtz-Schicht adsorbiert.

Die Adsorption wird durch die Polarisation der Elektrode beeinflusst. Abhängig von der Polarisation kann die Adsorption unterstützt, geschwächt oder aufgehoben werden, so dass das Potential einen wesentlichen Einfluss auf die Struktur der Doppelschicht hat.

3.1.2 Die stromdurchflossene Elektrode

Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich auf Elektroden, an denen sich durch Eintauchen in eine Elektrolytlösung ein Gleichgewichtspotential einstellt, die jedoch nicht vom Strom durchflossen werden. Wird ein Stromfluss zwischen zwei Elektroden vorgegeben, stellt sich an jeder Elektrode abhängig von der ablaufenden Reaktion und dem Metall, aus dem sie besteht, ein neues Gleichgewichtspotential ein. Aus den Potentialen beider Elektroden setzt sich das Zellpotential zusammen. Im Umkehrschluss stellt sich bei Vorgabe eines Potentials zwischen den Elektroden ein stationärer Stromfluss ein. Der Zellstrom hängt also vom Zellpotential ab und umgekehrt. Die Vorgabe eines Potentials wird als potentiostatischer Betrieb, die eines Stroms als galvanostatischer Betrieb einer elektrochemischen Zelle bezeichnet.

Die Abhängigkeit von Strom und Potential in einem elektrochemischen System ist in der sogenannten Butler-Volmer-Gleichung wiedergegeben.

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_D\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_D\right) \right] \quad (14)$$

In Gleichung (14) steht i für die Stromdichte (mA cm^{-2}), i_0 für die Austauschstromdichte, α für den Durchtrittsfaktor, z für die Anzahl der übertragenen Elektronen, F für die Faraday-Konstante, R für die universelle Gaskonstante, T für die Temperatur und η_D für die Durchtrittsüberspannung.

Die Butler-Volmer-Gleichung gilt unter der Voraussetzung, dass der Elektronenübergang in einem Schritt erfolgt, weiterhin werden Einflüsse von Stofftransport, Adsorptions- oder Desorptionsschritten und vor- oder nachgelagerter chemischer Reaktionen nicht beachtet. Es wird also lediglich die Kinetik des Elektronendurchtritts betrachtet. Es wird deutlich, dass die Stromdichte exponentiell vom Potential, in Gleichung (14) als Durchtrittsüberspannung dargestellt, abhängt. Weiterhin zeigt sich, dass der Anstieg des

Stroms umso steiler wird, je größer die Austauschstromdichte i_0 ist. In der Tat ist i_0 deshalb ein Maß für die katalytische Aktivität eines Elektrodenmaterials. Auch der Durchtrittsfaktor α hat einen wesentlichen Einfluss auf die Strom-Spannungs-Charakteristik. Ein Wert für α nahe 1 bedeutet eine starke Potentialabhängigkeit der Stromdichte der anodischen Teilreaktion und eine schwache Potentialabhängigkeit der kathodischen Teilreaktion. Dies führt zu einer Asymmetrie der beiden Äste für die Teilreaktionen in Strom-Spannungsdiagramm, weshalb α auch als Symmetriefaktor bezeichnet wird. Für die Herleitung sowie für weitere Ausführungen zur Butler-Volmer-Gleichung wird an dieser Stelle auf ^[2] und ^[3] verwiesen.

3.1.3 Drei-Elektroden-Anordnung

Das Potential einer (Arbeits-) Elektrode in einer Elektrolytlösung lässt sich einfach mittels einer Referenzelektrode bekannten Potentials bestimmen. Für den Fall des Stromflusses zwischen diesen zwei Elektroden kann nur noch die Spannung zwischen den beiden Elektroden bestimmt werden, da sich an beiden Elektroden, also auch an der Referenzelektrode mit vormals bekanntem Potential ein neues, nun nicht mehr bekanntes Gleichgewichtspotential einstellt. Als Potentialbezugspunkt ist die Referenzelektrode im Fall des Stromflusses also unbrauchbar. Es ist daher zweckmäßig, eine dritte Elektrode zu diesem System hinzuzufügen. Der Stromfluss findet in dieser Anordnung zwischen der Arbeitselektrode, deren Potential auch bei Stromfluss bestimmt werden soll, und einer Gegenelektrode statt. Die Referenzelektrode wird mit der Arbeitselektrode so verbunden, dass sie keiner Strombelastung unterliegt. Sie behält also unabhängig von Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode ihr Referenzpotential bei. Mit dieser sogenannten Drei-Elektroden-Anordnung ist es möglich, bezogen auf das Referenzpotential ein definiertes Potential an der Arbeitselektrode vorzugeben und den Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode zu messen. Die Drei-Elektroden-Anordnung bildet somit die Grundlage aller in dieser Arbeit verwendeten elektrochemischen Messmethoden.

3.2 Grundlagen elektrochemischer Messmethoden

Die verwendeten elektrochemischen Messmethoden können grundsätzlich in zwei Arten von Experimenten unterschieden werden. Bei potentiodynamischen Messmethoden wird das Potential der Arbeitselektrode mit einer bestimmten Vorschubgeschwindigkeit verändert, während bei potentiostatischen Messmethoden das Potential zeitlich konstant gehalten wird.

3.2.1 Cyclische Voltammetrie (CV)

Die cyclische Voltammetrie ist eine potentiodynamische Messmethode, bei der das Potential der Arbeitselektrode mit einer festen Vorschubgeschwindigkeit zwischen zwei Wendepotentialen periodisch hin und her bewegt wird. Abbildung 9 zeigt den Potentialverlauf an der Arbeitselektrode während eines Potentialzyklus.

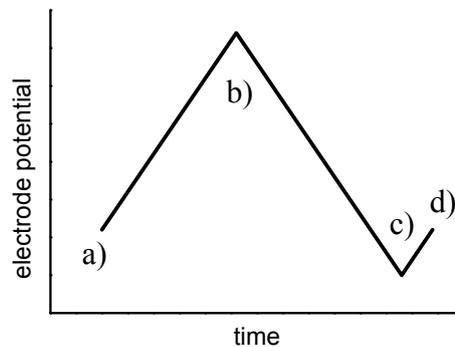


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs während einer cyclovoltammetrischen Messung. a) Startpotential, b) anodisches Wendepotential, c) kathodisches Wendepotential, d) Endpotential.

Die cyclische Voltammetrie dient der Analyse von Oxidations- und Reduktionsvorgängen an einer Elektrode im ausgewählten Potentialfenster sowie der Untersuchung des Ladungsdurchtritts. Weiterhin können verschmutzte Elektroden durch wiederholtes Zyklieren des Arbeitselektrodenpotentials gereinigt werden. Das Deckschichtdiagramm (Grundbild) eines Elektrodenmetalls in einem Grundelektrolyten (z.B. Schwefelsäure oder Kalilauge) ist charakteristisch, so dass die cyclische Voltammetrie auch zur Überprüfung der Reinheit von Elektrode und Elektrolyt verwendet werden kann.

Als Parameter bei der Durchführung von cyclovoltammetrischen Experimenten können neben den Start-, End- und Wendepotentialen die Vorschubgeschwindigkeit und die Richtung des Potentialvorschubs verändert werden. Bei der Untersuchung von Oxidations- und Reduktionsreaktionen werden häufig das Onset-Potential (beginn der Oxidations- oder Reduktionsreaktion), das Peakpotential und die Peakstromdichte ausgewertet.

3.2.2 Chronoamperometrie (CA) und Potentialsprungexperimente

Die Chronoamperometrie ist eine potentiostatische Methode, bei der der Stromverlauf bei einem gewählten Potential über der Zeit aufgezeichnet wird. Im Gegensatz zur Cyclovoltammetrie eignet sich diese Methode zur Untersuchung von Effekten mit größerem zeitlichem Fenster wie z.B. die Vergiftung oder Deaktivierung der Elektrodenoberfläche.

Normalerweise geht der chronoamperometrischen Messung ein Potentialsprung voran, in dem die Elektrode so polarisiert wird, dass sich entweder definiert Adsorbate bilden können oder keine Adsorbate gebildet werden. Häufig werden zwei Potentialsprünge vor das eigentliche chronoamperometrische Experiment gesetzt. Im ersten Sprung wird die Elektrode bei einem hohen Potential gehalten, um alle Adsorbate oxidativ von der Oberfläche zu entfernen, im zweiten Sprung wird die Elektrode auf ein niedriges polarisiert, bei dem sich noch keine unerwünschten Adsorbate bilden können, störende Oxidschichten aber reduziert werden. Ausgehend von der sauberen, reduzierten Elektrodenoberfläche erfolgt der Sprung auf das Oxidationspotential der chronoamperometrischen Messung (Abbildung 10).

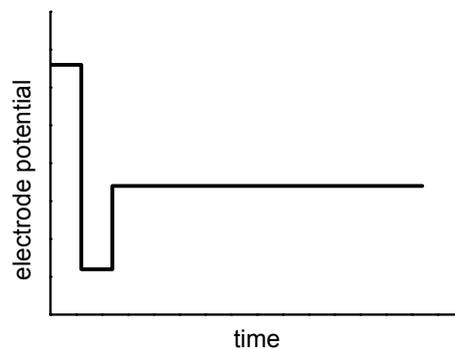


Abbildung 10: Exemplarische Darstellung des Potentialverlaufs eines chronoamperometrischen Sprungexperiments.

Wichtig ist hierbei mit Blick auf die Vergleichbarkeit von Messungen, dass die „Vorgeschichte“ der chronoamperometrischen Messung, also im Beispiel die Sprünge auf hohe und niedrige Potentiale, von Messung zu Messung unverändert beibehalten wird.

Häufig werden die quasi-stationären Ströme am Ende der chronoamperometrischen Messung ausgewertet.

3.2.3 Adsorption-Stripping-Experimente

In der vorliegenden Arbeit wird eine Kombination aus einer chronoamperometrischen und einer cyclovoltammetrischen Messung als Adsorption-Stripping-Experiment bezeichnet. Hierbei wird die Elektrode zunächst im Grundelektrolyten bei einem Adsorptionspotential gehalten, bevor ein Alkohol enthaltender Elektrolyt für eine gewisse Adsorptionszeit in die Messzelle gegeben wird. Anschließend wird dieser Elektrolyt unter Potentialkontrolle wieder durch den Grundelektrolyten ersetzt, bevor beginnend beim Adsorptionspotential ein Stripping-Voltammogramm gestartet wird. Abbildung 11 zeigt den experimentellen Ablauf.

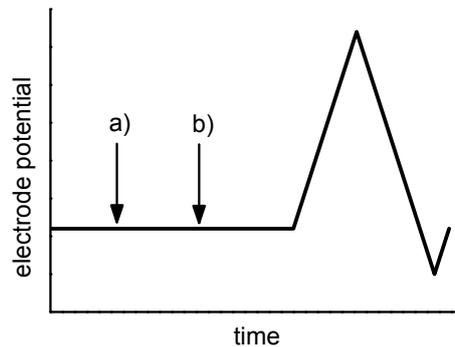


Abbildung 11: Exemplarische Darstellung des Potentialverlaufs in einem Adsorption-Stripping-Experiment. a) Zugabe ethanolhaltiger Lösung, b) Spülen der Messzelle mit Grundelektrolyt.

Adsorption-Stripping-Experimente dienen der Untersuchung von Adsorbaten. Wenn reduzierbare und oxidierbare Adsorbate auf der Elektrodenoberfläche vorhanden sind, können diese gezielt durch die Richtung des Potentialvorschubs im Strippingzyklus (reduktives oder oxidatives Stripping) untersucht werden. Die durch Integration der Fläche unter den Stripping-Peaks erhaltenen Ladungsmengen können beispielsweise zur Auswertung herangezogen werden. So kann festgestellt werden, welcher Anteil der Adsorbate oxidiert bzw. reduziert werden kann. Bei bekannter Reaktionsgleichung für die Adsorbatoxidation bzw. Reduktion können auch direkt die Produktmengen berechnet werden.

3.3 Differentielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS)

Die differentielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS) ist eine kombinierte Messmethode, die sich aus einem elektrochemischen Experiment und der gleichzeitigen massenspektrometrischen Detektion zusammensetzt. Hierbei werden neben Informationen aus dem elektrochemischen Experiment auch die an der Arbeitselektrode erzeugten flüchtigen Reaktionsprodukte ohne signifikanten Zeitversatz (online) massenspektrometrisch erfasst, was Rückschlüsse auf die an der Arbeitselektrode ablaufenden Reaktionen zulässt. Zur massenspektrometrischen Detektion stehen 64 Messkanäle zur Verfügung, die in fester Reihenfolge mit einer variablen Messzeit τ (*dwell time*) erfasst werden. Die Zeitkonstante τ kann einen Wert zwischen 10 ms und 60 Sekunden annehmen.

Voraussetzung für die massenspektrometrische Detektion von Reaktionsprodukten an der Arbeitselektrode ist deren ausreichende Flüchtigkeit bzw. deren schlechte Löslichkeit im Grundelektrolyten. Die stoffspezifische Henry-Konstante ist hierbei ein Maß für die Flüchtigkeit einer im Grundelektrolyten gelösten Substanz. Weiterhin muss eine hinreichend schnelle

Ansprechzeit des gesamten Messaufbaus im Bereich von wenigen Sekunden gewährleistet sein, um den Anforderung einer differentiellen (zeitaufgelösten) Massenspektrometrie zu genügen.

In der klassischen qualitativen Massenspektroskopie werden Molekül- und Fragmentationen interpretiert, um eine Molekülstruktur abzuleiten. Bei DEMS ist es überdies möglich, über geeignete Kalibrierprozeduren die gemessenen Intensitäten der Ionenströme zu quantifizieren. So kann neben der qualitativen Aussage über das Vorhandensein eines Molekülfragments auch eine quantitative Aussage getroffen werden.

Ein umfangreicher Überblick über DEMS ist beispielsweise in ^[49] oder ^[50] gegeben.

3.3.1 Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche

Die elektrochemisch aktive (reale) Oberfläche kann sich aufgrund von Struktur und Morphologie der Katalysatoroberfläche (Rauigkeit) signifikant von der geometrischen Oberfläche unterscheiden. Die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche kann auf mehrere Arten erfolgen. In der vorliegenden Arbeit wurde auf die Bestimmung der Wasserstoff-Adsorptionsladung in 0,5 M Schwefelsäure sowie die Bestimmung der Oxidationsladungsmenge von adsorbiertem Kohlenmonoxid gewählt. Im Folgenden werden diese Methoden beispielhaft an erläutert.

3.3.1.1 Bestimmung aus der Wasserstoff-Adsorptionsladung

Die Wasserstoff-Adsorptionsladung (Q_H) wird durch Integration über die Wasserstoff-Adsorptionspeaks im cyclischen Voltammogramm unter Berücksichtigung der Vorschubgeschwindigkeit zwischen 0,45 V und 0,08 V vs. RHE berechnet. Hierbei wird nach der Methode von Biegler et al.^[51] vor der Integration die Strom-Potential-Kurve um das Stromminimum im Doppelschichtbereich korrigiert, um der Doppelschichtkapazität Rechnung zu tragen. Abbildung 12 zeigt exemplarisch das Vorgehen bei der Integration der Wasserstoff-Adsorptionsladung.

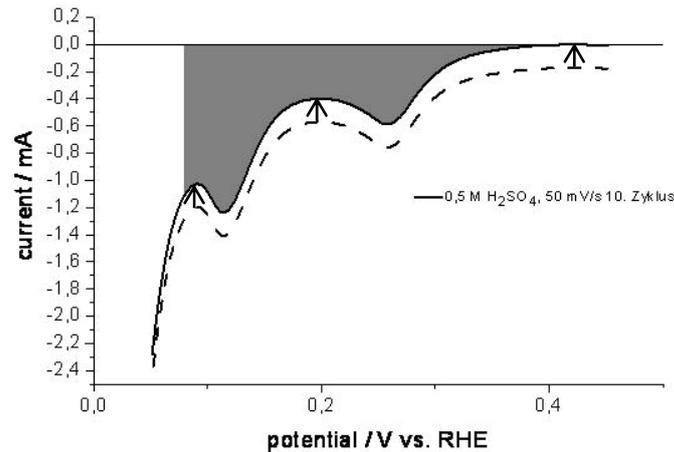


Abbildung 12: Integrationsprozedur für die Integration der Wasserstoffadsorptionspeaks. Gemessene Kurve (gestrichelt), um Doppelschichtstrom korrigierte Kurve (Linie), integrierte Fläche im Potentialbereich 0,45 V bis 0,08 V vs. RHE (grau). Vorschubgeschwindigkeit 50 mV s^{-1} .

Aus dieser berechneten Ladung kann unter Zuhilfenahme eines Referenzwertes für polykristallines Platin die elektrochemisch aktive Oberfläche berechnet werden. Hierfür wird die berechnete Wasserstoff-Ladungsmenge mit der Ladungsmenge ins Verhältnis gesetzt, die für die Bildung einer vollen Monolage an Wasserstoff an polykristallinem Platin benötigt wird. Es wird dabei vorausgesetzt, dass für die Adsorption von einer Monolage Wasserstoff an Platin ein Wasserstoffatom pro Platinatom adsorbiert, was zu einer Ladung von $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ ($Q_{\text{th,H}}$) führt^[52]. Es sei hierbei angemerkt, dass der Wert für $Q_{\text{th,H}}$ durchaus von Kristallfläche zu Kristallfläche variieren kann. In ^[51] wird für die Integration in den Grenzen 0,45 V bis 0,08 V vs. RHE zudem ein Korrekturfaktor von 0,77 angegeben, da in diesem Potentialbereich nur 77% der polykristallinen Platinoberfläche mit Wasserstoff belegt seien.

$$A_{\text{real,H}} = \frac{Q_{\text{H}}}{Q_{\text{th,H}} \cdot 0,77} \quad (15)$$

In Gleichung (15) beschreibt $A_{\text{real,H}}$ die elektrochemisch aktive Oberfläche bestimmt durch die Wasserstoffadsorption, Q_{H} die Wasserstoffadsorptionsladung und $Q_{\text{th,H}}$ die theoretische Wasserstoffadsorptionsladung ($210 \mu\text{C cm}^{-2}$).

3.3.1.2 Bestimmung aus der Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid (CO-Stripping)

Auch die Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid kann zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche herangezogen werden. Hierbei wird Kohlenmonoxid aus gesättigter Lösung an der Arbeitselektrode adsorbiert. Anschließend wird die Zelle mit CO-

freiem Grundelektrolyten gespült und ein anodisches Stripping-CV beginnend beim Adsorptionspotential aufgenommen. Die Spülzeit nach der CO-Adsorption muss so groß gewählt werden, dass der zweite Zyklus des Stripping-Voltammogramms keine Spuren von CO-Oxidation mehr aufweist, d.h. identisch zum Grundbild im jeweiligen Elektrolyten ist.

Durch Integration des CO-Strippingpeaks kann die Ladungsmenge für die Oxidation von Kohlenmonoxid bestimmt werden. Den Beiträgen von Doppelschichtkapazität und beginnender Oxidbildung am Platin wird dadurch Rechnung getragen, dass vor der Integration das Grundbild bzw. der zweite Zyklus vom ersten Zyklus des Stripping-CVs abgezogen wird^[53]. Abbildung 13 zeigt ein typisches CO-Stripping-Voltammogramm und verdeutlicht das Vorgehen bei der Integration.

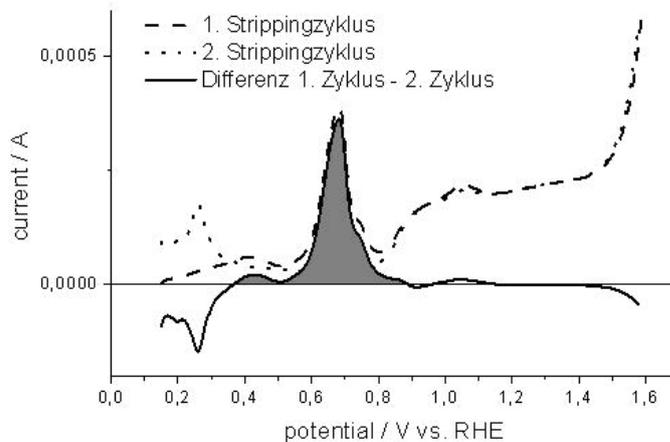


Abbildung 13: Darstellung der Peakintegration beim CO-Stripping in 0,5 M H₂SO₄. Erster Strippingzyklus (Striche), zweiter Zyklus (Punkte), Differenz zwischen erstem und zweitem Zyklus (Linie). Graue Fläche: Integral über Differenzkurve, Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s⁻¹.

Die Berechnung der realen Oberfläche erfolgt beim CO-Stripping analog zur Berechnung aus der Wasserstoffadsorptionsladung. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Sättigungsbedeckung von Kohlenmonoxid an polykristallinem Platin 68% einer kompletten Monolage (ein Kohlenmonoxidmolekül pro Platinatom) beträgt^[54]. Für die Oxidation einer kompletten CO-Monolage wird eine Ladungsmenge von 420 μC cm⁻² angegeben^[55]. Damit ergibt sich für die Berechnung der elektrochemisch aktiven Oberfläche aus der Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid vereinfacht dargestellt folgende Gleichung.

$$A_{real,CO} = \frac{Q_{CO}}{Q_{th,CO} \cdot 0,68} \quad (16)$$

In Gleichung (16) steht Q_{CO} für die aus der Stripping-Messung bestimmte Ladungsmenge und $Q_{\text{th,CO}}$ für die theoretische Ladungsmenge, die für die Oxidation einer kompletten Monolage von adsorbiertem Kohlenmonoxid an Platin benötigt wird ($420 \mu\text{C cm}^{-2}$). Der Faktor 0,68 trägt der maximalen Oberflächenbelegung von Kohlenmonoxid an polykristallinem Platin Rechnung. Ein weiterer pseudokapazitiver Ladungsbeitrag durch die Adsorption von Anionen wurde hier nicht berücksichtigt^[55].

Die aus der Differenzbildung von erstem und zweitem Strippingzyklus resultierenden Integrationsgrenzen der Differenzkurve in Abbildung 13 stimmen mit dem Potentialbereich für die Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid in saurem Medium (0,35 V – 0,9 V vs. RHE) überein^{[56],[57]}. Da die Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid im alkalischen Medium mit 0,25 V vs. RHE früher einsetzt als in saurem Medium^[58], muss hier eine neue Integrationsprozedur entwickelt werden. Würde die Ladungsberechnung wie im sauren Medium durch Differenzbildung des ersten Strippingzyklus mit dem zweiten Strippingzyklus erfolgen, würde die Integration aufgrund der Subtraktion des ausgeprägten Wasserstoffdesorptionspeaks im zweiten Strippingzyklus bei etwa 0,33 V vs. RHE beginnen (siehe Abbildung 14).

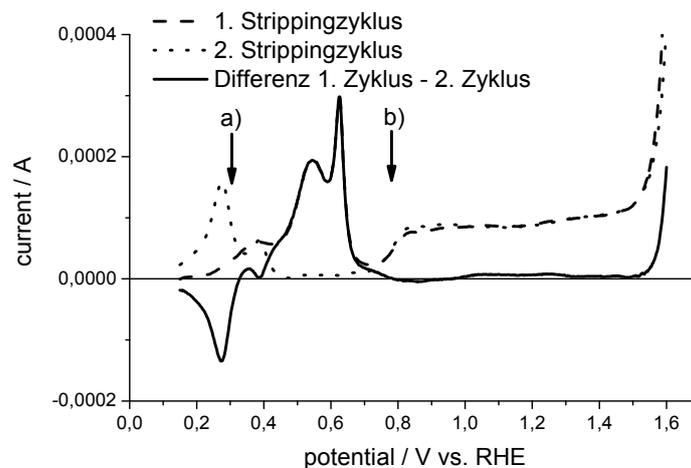


Abbildung 14: Darstellung eines typischen CO-Stripping-Voltammogramms in 0,1 M KOH. Striche: erster Strippingzyklus, Punkte: zweiter Strippingzyklus, Linie: Differenz zwischen erstem und zweitem Strippingzyklus. a), b): hypothetische Integrationsgrenzen.

Weiterhin zeigt Abbildung 15, dass der untergrundkorrigierte Ionenstrom für das Masse-zu-Ladung-Verhältnis 44 bereits ab etwa 0,25 V vs. RHE positive Werte annimmt, also die Bildung von CO_2 anzeigt. Somit würde die Integration nach den hypothetischen Integrationsgrenzen in Abbildung 14 (0,33 V bis 0,8 V vs. RHE) zu einer Vernachlässigung der Ladungsmenge im Potentialbereich von 0,25 V bis 0,33 V vs. RHE und dadurch zu einer Unterbewertung der gesamten Ladungsmenge führen.

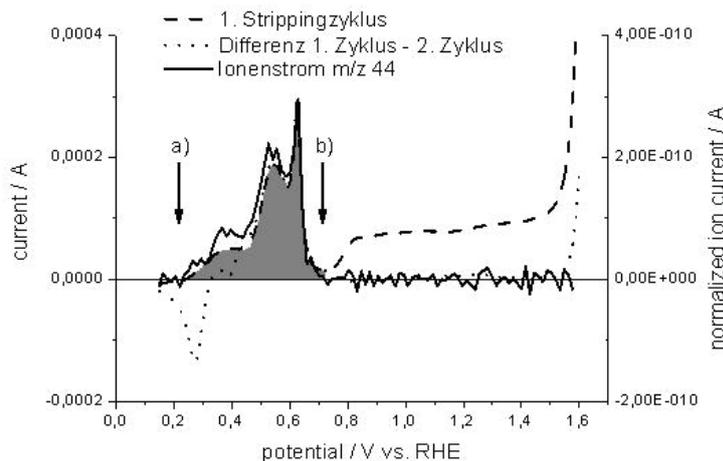


Abbildung 15: CO-Stripping in 0,1 M KOH. Striche: erster Strippingzyklus, Punkte: Differenz zwischen erstem und zweitem Strippingzyklus, Linie: untergrundkorrigierter Ionenstrom für m/z 44 (CO₂). a), b): Integrationsgrenzen. Graue Fläche: Integral des ersten Strippingzyklus, Potentialgrenzen 0,25 V bis 0,73 V vs. RHE, Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s⁻¹.

Daher werden im alkalischen Medium die Integrationsgrenzen für den Faraday-Strom gemäß der durch den Ionenstrom angezeigten Kohlendioxidbildung gewählt (Abbildung 15). Unter der Voraussetzung, dass sich die Doppelschichtkapazität der mit Kohlenmonoxid belegten Elektrode gegenüber der unbelegten Elektrode im Grundelektrolyten nicht ändert, wird der Strom in der Doppelschichtregion des Grundbilds (0,45 V bis 0,65 V vs. RHE, vergleiche gepunktete Linie in Abbildung 14) vor der Integration vom ersten Strippingzyklus abgezogen. Da anzunehmen ist, dass die maximale Oberflächenbedeckung an adsorbiertem Kohlenmonoxid in alkalischem Medium ebenso groß wie in saurem Medium ist^[58], kann für die Berechnung der realen Oberfläche ebenfalls Gleichung (16) herangezogen werden. Auch hier wird vereinfachend ein pseudokapazitiver Ladungsbeitrag aus der Adsorption von Anionen vernachlässigt.

Die durch Wasserstoff-Adsorptionsladungsmenge und CO-Stripping im sauren und alkalischen Medium bestimmten realen Oberflächen sind vergleichbar und liegen für die hier verwendeten Elektroden um $18 \text{ cm}^2_{\text{real}} \text{ cm}^{-2}$.

3.4 Rotierende Scheibenelektrode (RDE)

Bei der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) handelt es sich um eine kreisförmige Elektrode, die in einen inerten Kunststoffmantel, den Elektrodenschaft, eingebettet ist. In Abbildung 16 a) ist dieser Aufbau schematisch dargestellt.

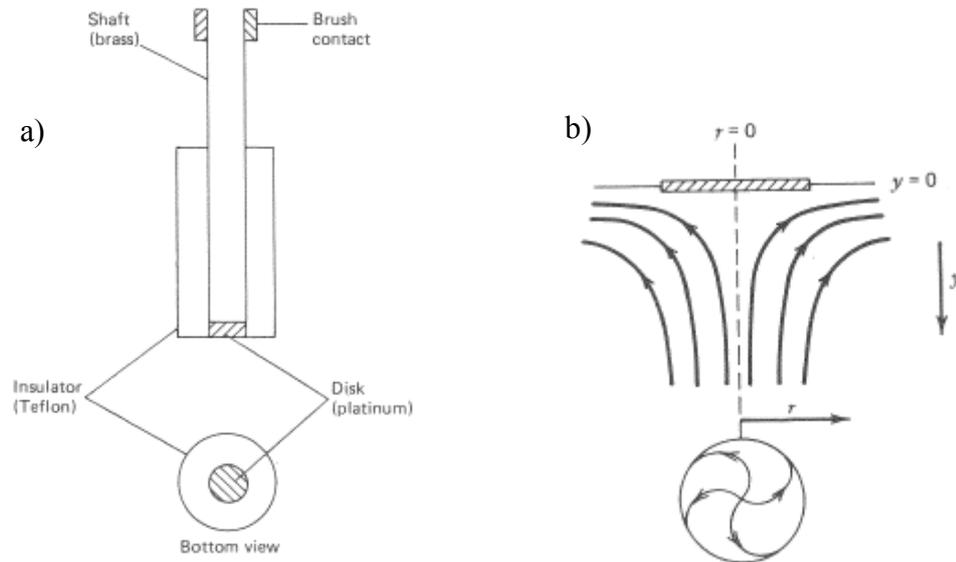


Abbildung 16: Rotierende Scheibenelektrode (RDE). a) Schematischer Aufbau einer RDE. b) Stromlinien und Flussfeld vor einer RDE.^[2]

Der Elektrodenschaft rotiert um seine eigene Achse und erzeugt so eine rotationsabhängige konvektive Strömung, die zu einem stationären Konzentrationsprofil vor der Elektrode führt (Abbildung 16 b)). Flüssigkeit wird durch die Drehbewegung der Elektrode angesaugt und durch die Zentrifugalkraft entlang der Elektrodenoberfläche in einer radialen Bewegung nach außen gespült. Dadurch entstehen ein konstanter Flüssigkeitsstrom senkrecht zur Elektrodenoberfläche und eine laminare Strömung der Geschwindigkeit v_∞ parallel zur Elektrodenoberfläche. Das Geschwindigkeitsprofil der konvektiven Strömung kann durch Lösung der hydrodynamischen Gleichungen (Kontinuitätsgleichung und Navier-Stokes-Gleichung) für inkompressible Medien unter Annahme geeigneter Randbedingungen berechnet werden. Ist das Geschwindigkeitsprofil bekannt, kann durch Lösen der Differentialgleichung der konvektiven Diffusion der Stofftransport, also das Konzentrationsprofil vor der Elektrode berechnet werden. Die Differentialgleichung der konvektiven Diffusion ist in allgemeiner Form in Gleichung (17) wiedergegeben.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} c - (\vec{v}, \operatorname{grad} c) \quad (17)$$

Zur Lösung der entsprechenden Differentialgleichungen sei an dieser Stelle auf^[2] und^[59] verwiesen. An der Elektrodenoberfläche bildet sich eine Grenzschicht aus, in der die Geschwindigkeit der Strömung durch die Wandreibung von dem Wert v_∞ im Inneren der Lösung auf den Wert $v_{x0} = 0$ an der Elektrodenoberfläche abfällt. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 17 für den vereinfachten Fall der überströmten Plattenelektrode dargestellt.

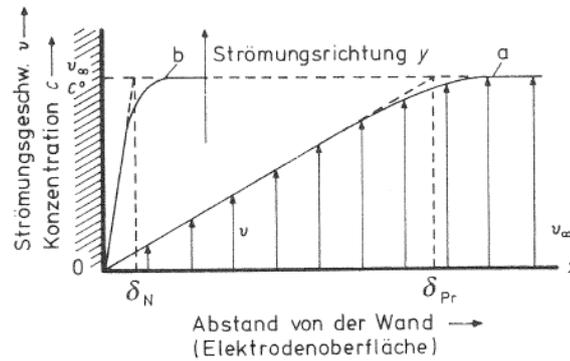


Abbildung 17: Überlagerung von a) Strömungs- und b) Konzentrationsprofil bei laminar angeströmter Plattenelektrode unter Grenzstrombedingungen. δ_N : Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht, δ_{Pr} : Dicke der Prandtl'schen Strömungsgrenzschicht.^[3]

Die durch die Tangente an das Parabolprofil der Strömung definierte Grenzschicht wird als Prandtl'sche Strömungsgrenzschicht mit der Dicke δ_{Pr} bezeichnet. In der Prandtl'schen Strömungsgrenzschicht findet der Impulsübertrag und somit die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit von v_∞ auf $v_{x0} = 0$ statt. Wie in Abbildung 17 zu erkennen ist, ist für den Fall, dass das Verhältnis von Diffusionskoeffizient zu kinematischer Viskosität kleiner als eins ist, die Dicke des Konzentrationsprofils an der Elektrodenoberfläche, die als Nernst'sche Diffusionsschicht δ_N bezeichnet wird, geringer als δ_{Pr} . Der Zusammenhang von δ_N und δ_{Pr} lässt sich mathematisch aus der Differentialgleichung der konvektiven Diffusion (Gleichung (17)) herleiten^[60]. Für den in Abbildung 17 angenommenen Fall der überströmten Plattenelektrode vereinfacht sich diese Gleichung, da nur eine Dimension, nämlich die x-Koordinate, also der Abstand von der Elektrodenoberfläche, betrachtet wird.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_y(x) \cdot \frac{\partial c}{\partial y} \quad (18)$$

Der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung (18) beschreibt die Änderung der Konzentration infolge Diffusion nach dem 2. Fick'schen Gesetz, der zweite Term beschreibt die Änderung infolge Konvektion. Für den stationären Fall ergibt sich aus Gleichung (18) nach^[61] der folgende Zusammenhang:

$$\delta_N = \delta_{Pr} \cdot \left(\frac{v}{D} \right)^{-1/3} \quad (19)$$

In Gleichung (19) steht v für die kinematische Viskosität des Elektrolyten und D für den Diffusionskoeffizienten der elektroaktiven Spezies.

Soll das Konzentrationsprofil an einer RDE bzw. der Zahlenwert für δ_N berechnet werden, muss die Differentialgleichung für konvektive Diffusion (Gleichung (17)) gemäß den für die RDE geltenden Randbedingungen und der Geschwindigkeitsverteilung integriert werden. Nach ^[3] wird hierfür näherungsweise Gleichung (20) erhalten.

$$\delta_N = 1,61 \cdot D^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{-1/2} \quad (20)$$

Die Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht an der RDE ist also neben den beiden Konstanten, dem Diffusionskoeffizienten D und der kinematischen Viskosität ν , nur von der Winkelgeschwindigkeit ω abhängig. Der Zusammenhang in Gleichung (20) wurde erstmals von Levich gefunden^[62] und gilt für den Fall, dass der Elektrodenradius sehr groß gegenüber der Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht ist.

Da der Stofftransport durch konvektive Diffusion über die ganze Oberfläche der Scheibenelektrode gleichmäßig erfolgt, ist in erster Näherung auch die Stromdichte vom Ort unabhängig. Indem Gleichung (20) in die Gleichung zur Berechnung der Diffusionsgrenzstromdichte j_{lim} eingesetzt wird, kann diese gemäß Gleichung (21) in Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit der RDE berechnet werden.

$$j_{\text{lim}} = n \cdot F \cdot D \cdot \frac{c^0}{\delta_N} = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot c^0 \quad (21)$$

In Gleichung (21) beschreiben n die Anzahl an übertragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante, D den Diffusionskoeffizienten, ν die kinematische Viskosität, ω die Winkelgeschwindigkeit und c^0 die Konzentration aktiven Spezies im Elektrolyten.

Die Grenzstromdichte nimmt nach Gleichung (21) mit der Wurzel aus der Winkelgeschwindigkeit zu. Bei vorgegebener Konzentration im Elektrolyten kann aus einer Auftragung des Grenzstromes gegen die Wurzel aus der Winkelgeschwindigkeit der Diffusionskoeffizient bestimmt bzw. bei bekanntem Diffusionskoeffizienten die Konzentration ermittelt werden.

4 Experimenteller Teil

Im experimentellen Teil sollen die Parameter der durchgeführten Untersuchungen erläutert werden. Die in diesem Teil beschriebenen Vorgehensweisen bilden die Grundlage für die in den folgenden Kapiteln erarbeiteten Ergebnisse. Weiterhin wird hier auf die verwendeten Chemikalien und ihre Reinheit eingegangen.

4.1 Verwendete Chemikalien, Elektrodenmaterialien und Reinheit

Zur Herstellung der Elektrolytlösungen wurden ausnahmslos Reinstwasser ($\sigma = 0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$, TOC maximal 5 ppb = $5 \cdot 10^{-9}$ g CO₂ pro 1 g Wasser) verwendet. Alle Glasgeräte wurden vor dem Einsatz mit Reinstwasser gespült, über Nacht im KOH-Bad (2 M KOH) entfettet und anschließend erneut gründlich mit Reinstwasser gespült. Zur Inertisierung der Elektrolytlösungen wurde Helium 5.0 (Linde, Reinheit 99,999%) verwendet. Zur Sättigung der Elektrolytlösungen für die CO-Stripping-Messungen stand Kohlenmonoxid 4.7 (Westfalen AG, Reinheit 99,997%) zur Verfügung. Die Grundelektrolyten (0,1 M KOH und 0,5 M H₂SO₄) sowie die Alkohollösungen wurden durch Einwaage hergestellt. Um die Carbonatbildung alkalischer Lösungen zu vermeiden, wurden diese erst am Versuchstag selbst aus Argon gespültem Reinstwasser im Argon gespülten Maßkolben angesetzt. Ein Überblick über die weiteren verwendeten Chemikalien und ihre Reinheit ist in Tabelle 3 gegeben. Alle Substanzen wurden ohne weitere Reinigung wie erhalten verwendet.

Tabelle 3: Überblick über die verwendeten Chemikalien und deren Reinheit.

Stoff	Reinheit	Hersteller
Argon	6.0 (99,9999%)	Linde
Helium	5.0 (99,999%)	Linde
Kohlenmonoxid	4.7 (99,997%)	Westfalen AG
Ethanol	99,9%, absolut, zur Analyse	Merck
Methanol	99,8%, zur Analyse	Prolabo
Ethylenglykol	99,7%, zur Analyse	Prolabo
Acetaldehyd	99,0%, purum	Sigma Aldrich
i-Propanol	99,8%, getrocknet, zur Analyse	Applichem
Aceton	99,5%, zur Analyse	Merck
Schwefelsäure	98%, zur Analyse	Merck
Kaliumhydroxid-Hydrat	99,995%, <i>TraceSELECT</i> [®]	Sigma Aldrich
Kaliumcarbonat, 1,5-hydrat	99,995%, <i>TraceSELECT</i> [®]	Sigma Aldrich

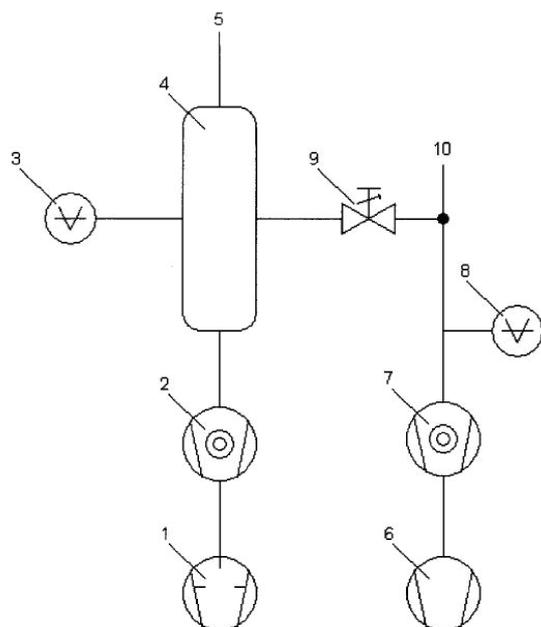
Als Referenzelektroden kamen bei den RDE-Messungen im Alkalischen eine Quecksilberoxidelektrode (Hg/HgO , +0,883 V vs. RHE in 0,1 M KOH) und im sauren Medium eine Quecksilbersulfatelektrode (Hg/HgSO_4 , +0,682 V vs. RHE in 0,5 M H_2SO_4) zum Einsatz. Bei den DEMS-Messungen wurden jeweils für den entsprechenden Grundelektrolyten reversible Wasserstoffelektroden (RHE) verwendet. Diese wurden durch Wasserstoffherzeugung am Platinnetz (99,9%, Chempur) innerhalb des Glaskörpers der RHE frisch hergestellt. Die Arbeitselektrode für die DEMS-Messungen wurde durch Aufspütern von Platin (Platin-Sputter-Target, 99,99%, Plano) auf eine Teflon[®]-Membran (PTFE, 0,02 μm Porengröße, Porosität 50%, Dicke 80 μm , Gore Entwicklungsmuster) hergestellt. Als Gegenelektrode diente ein Platinnetz (99,9% Chempur). Für die RDE-Messungen wurde eine Platin-Scheibenelektrode (Durchmesser 5 mm, Reinheit 99,99%, Pine Instruments) verwendet, die vor Benutzung mit 0,05 μm Diamantsuspension (MetaDi Supreme, Bühler) spiegelblank poliert wurde. Anschließend wurde die Elektrode im Ultraschallbad 10 Minuten in Reinstwasser gereinigt und mit Reinstwasser abgespült. Bei den RDE-Messungen wurde ein Platinblech (geometrische Oberfläche ca. 1 cm^2 , 99,99% Chempur) als Gegenelektrode verwendet.

4.2 RDE-Messungen

Die RDE-Messungen wurden in einer Doppelmantel-Glaszelle in Dreielektrodenanordnung durchgeführt. Der Analogausgang des verwendeten Potentiostaten Reference 600 der Firma Gamry wurde dazu benutzt, die Kontrolleinheit des RDE-Messtandes der Firma Pine Instruments anzusteuern und so die Rotationsgeschwindigkeit zu regeln. Über das Software-Tool „Sequencer“ der Potentiostaten-Software „Framework“ konnten so Programme erstellt werden, in denen die Rotationsgeschwindigkeit der RDE parallel zu elektrochemischen Messungen programmgesteuert verändert werden konnte.

4.3 Aufbau der DEMS-Messeinrichtung

In der vorliegenden Arbeit kommt als DEMS-Aufbau ein differentiell gepumptes System mit zwei Turbomolekularpumpen zum Einsatz. Das Verfahrensfließbild ist in Abbildung 18 wiedergegeben.



- 1: Drehschieber-Vorpumpe (DUO 2,5 A, Fa. Pfeiffer)
- 2: Turbomolekularpumpe (TSU 180 H, Fa. Pfeiffer)
- 3: Hochvakuum-Penning-Messröhre mit Anschluss an das Massenspektrometer (PKR 250, Fa. Pfeiffer)
- 4: Hochvakuum-Rezipient (Fa. Pfeiffer)
- 5: Quadrupol-Massenspektrometer (Prisma QMS 200, Fa. Pfeiffer)
- 6: Membran-Vorpumpe (MD4T, Fa. Pfeiffer)
- 7: Turbomolekularpumpe (TPD 020 H, Fa. Pfeiffer)
- 8: Feinvakuum-Pirani-Messröhre (TPR 017 mit Steuergerät TPG 300, Fa. Pfeiffer)
- 9: Hochvakuum-Gaseinlass-Dosierventil (GEV 010, Fa. Pfeiffer)
- 10: Anschluss für DEMS-Zelle (DN 16 KF).

Abbildung 18: Verfahrensfließbild der verwendeten DEMS-Anlage.

Die Kombination aus zwei Turbopumpen ermöglicht einen konstanten Strom vom Feinvakuum ins Hochvakuum, wo die Detektion stattfindet. Bei geöffnetem Gaseinlassventil und flüssigkeitsdurchströmter DEMS-Zelle herrscht im Feinvakuum ein Druck von etwa $8 \cdot 10^{-2}$ mbar, im Hochvakuum beträgt der Druck etwa $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Weiterhin wurde das Gaseinlasssystem auf etwa 60°C beheizt, um Adsorptionseffekten vorzubeugen.

Zur Ionenerzeugung wurde die Elektronenstoßionisation (EI) verwendet. Hierbei erfolgt die Ionisation durch einen Elektronenstrahl, der senkrecht zum eintretenden Gasstrom von der Glühkathode zur Anode hin beschleunigt wird. Zwischen Kathode und Anode wird eine Potentialdifferenz von 70 V angelegt, so dass die Energie der Elektronen 70 eV beträgt. Als elektronenemittierende Kathode wurde ein Wolfram-Filament eingesetzt. Die verwendete PrismaPlus™-Ionenquelle ähnelt in ihrem konstruktiven Aufbau einer Gitterionenquelle. Sie verfügt über zwei Ringkathoden und ist in der Bauform kompakter als eine herkömmliche Gitterionenquelle. Die Ionenquelle wurde mit einem Elektronen-Emissionsstrom von 2 mA betrieben. Über die den Quadrupol-Stäben vorgelagerte Extraktionsblende werden nur positive Gasionen eingelassen. Die Auftrennung der Gaskomponenten erfolgt an den Quadrupol-Stäben des QMS 200 Massenspektrometers. Abhängig von den an den Quadrupol-Stäben angelegten Spannungen können nur Fragmentionen eines bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnisses (m/z) das Quadrupol-Feld passieren, um dann mit einem Channeltron-Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) gemessen zu werden. Der Channeltron-SEV besteht

aus einem metallisch innenbeschichteten, gebogenen Glasrohr^[63], an das eine Spannung von im vorliegenden Fall 1000 V angelegt wird. Wenn ein positives Gasion auf die metallische Beschichtung des SEV auftrifft, wird eine Elektronenkaskade erzeugt, die eine Nachverstärkung des positiven Ionenstroms auf Werte bis maximal $1 \cdot 10^{-5}$ A bewirkt.

Prinzipiell gibt es zwei Methoden zur Darstellung der Ionenströme. Bei einem Massenscan wird ein selbst gewählter Massenbereich kontinuierlich durchlaufen. Der Massenscan dient zur Identifikation von Substanzen. Im sogenannten *multiple ion detection*-Modus (MID) werden nur einzelne ausgewählte Massen gemessen und gegen die Zeit aufgetragen. Hiermit können dynamische Prozesse wie zum Beispiel elektrochemische Reaktionen in cyclischen Voltammogrammen zeitaufgelöst abgebildet werden.

Das QMS 200 Massenspektrometer wurde mit der dazugehörigen Software Quadstar[®] der Firma Pfeiffer betrieben.

4.3.1 Experimentelle Parameter DEMS

Im Folgenden soll auf die Herstellung der Membranelektroden und die Parameter bei elektrochemischen Experimenten eingegangen werden, die mit dem Messaufbau durchgeführt wurden.

Die Membranelektroden wurden durch Kathodenzerstäubung (sputtern) von Platin in der Hochvakuum-Kleinbeschichtungsanlage EM MED 020 von Leica hergestellt. Als Substrat für das Platin diente dabei eine PTFE-Membran von Gore (siehe Kapitel 4.1). Die Vakuumkammer mit dem Substrat wurde zunächst auf einen Druck von weniger als $1 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert, der eigentliche Sputter-Prozess fand bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar statt. Der Abstand zwischen Target und Substrat betrug 50 mm, und die Abscheidung von Platin dauerte 840 s. Dies ergab eine Platinschichtdicke von $70 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$.

Nach dem Sputtern wurde die Membranelektrode in die Dünnschichtzelle eingebaut und im Durchfluss durch fortwährendes Zyklieren des Arbeitselektrodenpotentials zwischen 0 V und 1,6 V vs. RHE (100 Zyklen) elektrochemisch gereinigt. Nach dem Reinigen hatte sich ein reproduzierbares Grundbild eingestellt. Abbildung 19 zeigt beispielhaft die Grundbilder einer gereinigten Membranelektrode in saurem und alkalischem Grundelektrolyten.

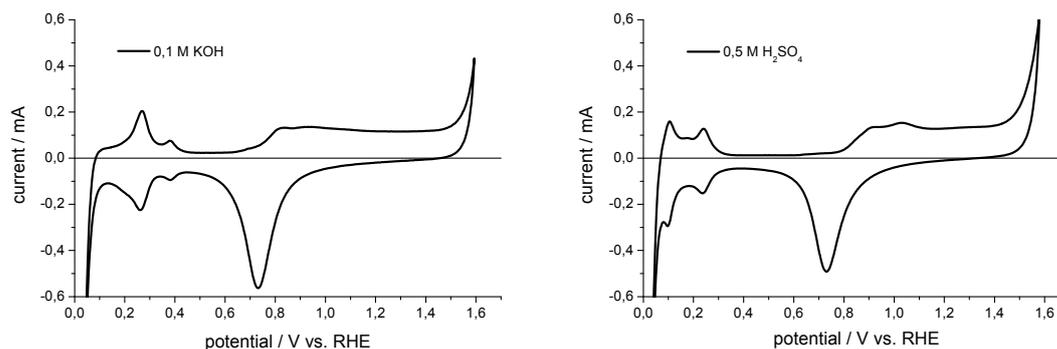


Abbildung 19: Grundbilder einer elektrochemisch gereinigten Membranelektrode in 0,1 M KOH (links) und 0,5 M H₂SO₄ (rechts). Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s⁻¹.

Abbildung 19 zeigt die typischen, für sauberes Platin in Schwefelsäure und Kalilauge zu erwartenden Grundbilder. Bei genauer Betrachtung zeigen sich neben der Sauberkeit der Elektrode auch Restspuren an Sauerstoff im Elektrolyten. Dies ist an der Verringerung der Ströme im Potentialbereich kleiner 0,8 V vs. RHE durch die dem Grundbild überlagerte Sauerstoffreduktion zu erkennen. Die Sauerstoffeindiffusion in die Rohrleitungen, Hähne und die Dünnschichtzelle kann trotz permanentem Inertisieren der Elektrolytvorratsgefäße nicht ganz vermieden werden. Die daraus resultierenden Reduktionsströme sind jedoch vernachlässigbar gegenüber den zu erwartenden Reaktionsströmen.

Die Vorschubgeschwindigkeit in der cyclischen Voltammetrie beträgt 10 mV s⁻¹. Um bei den massenspektrometrischen Signalen für jeden Masskanal eine Potentialauflösung von weniger als 10 mV zu erreichen, ist in Abhängigkeit von der Anzahl der Messkanäle die Zeitkonstante τ entsprechend klein zu wählen.

4.4 Elektrochemische Dünnschichtzelle

Die in dieser Arbeit im Hinblick auf die Detektion von Kohlendioxid als Reaktionsprodukt aus alkalischer Lösung entwickelte elektrochemische Dünnschichtzelle wird auf den DN 16 KF Anschluss der DEMS Apparatur geflanscht (vgl. Abbildung 18). Auf dem Zellflansch befindet sich eine Teflon[®]-Membran, die die Trennung von Elektrolytraum und Feinvakuum des Massenspektrometers darstellt. Diese Membran ist flüssigkeitsdicht, jedoch wird der Gasdurchtritt in das Vakuum ermöglicht. Auf diese Membran ist Platin als Metall für die Arbeitselektrode durch Sputtern aufgetragen.

Die elektrochemische Dünnschichtzelle ist in Abbildung 20 dargestellt. Die Zelle sowie der Flansch, der die Verbindung zum Massenspektrometer herstellt, sind aus inertem Polychlortrifluorethylen (PCTFE, Kel-F[®]) gefertigt.

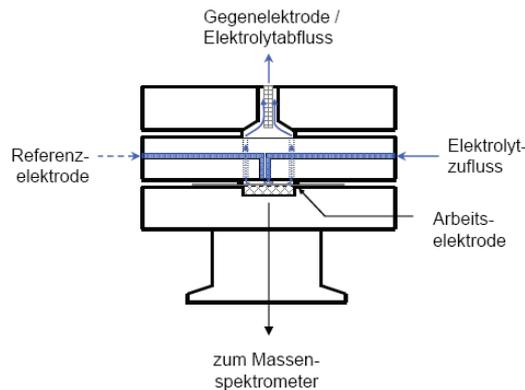


Abbildung 20: Schematische Darstellung der verwendeten elektrochemischen Dünnschichtzelle.

Wie in Abbildung 20 gezeigt, ist in den Zellflansch eine Glasfritte (Pore 4) eingepasst, die die Teflon[®]-Membran stützt, auf der die Arbeitselektrode aufgebracht ist.

Eine schematische Darstellung der Drei-Phasen-Grenzfläche an der katalysatorbelegten PTFE-Membran ist in ^[50] gezeigt und in Abbildung 21 wiedergegeben.

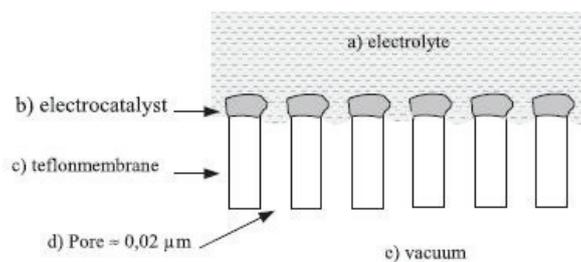


Abbildung 21: Schematisches Modell einer gesputterten Elektrode für DEMS. a) Elektrolytraum, b) aufgesputterter Katalysator (Schichtdicke ca. 70 nm), PTFE-Membran (Fa. Gore, Membrandicke 80 µm, Porosität 50%, 0,02 µm Porengröße), d) Pore (mittlerer Durchmesser 0,02 µm), e) Vakuum. Darstellung nach ^[50].

Wie in Abbildung 20 zu sehen ist, ähnelt die verwendete elektrochemische Dünnschichtzelle der dualen Dünnschichtzelle, die in ^[64] und ^[65] vorgestellt und näher beschrieben wird. Im Unterschied zur dualen Dünnschichtzelle hat die hier verwendete Zelle jedoch nicht ein elektrochemisches Kompartiment und ein massenspektrometrisches Kompartiment, sondern einen kombinierten Arbeitselektroden- und Detektionsraum sowie einen Gegenelektrodenraum. Der Vorteil dieser Anordnung ist die im Gegensatz zur dualen Dünnschichtzelle etwa um einen Faktor zehn verringerte Ansprechzeit, da der Stofftransport vom elektrochemischen Kompartiment zum massenspektrometrischen Kompartiment und der damit verbundene Zeitbedarf entfällt. Im hier verwendeten Versuchsaufbau hängt die Ansprechzeit im Wesentlichen vom Stofftransport durch die besputterte Membran ab, da der Stofftransport im Vakuumsystem vergleichsweise schnell erfolgt ^{[50],[66]}.

Weiterhin ist der Arbeits- und der Gegenelektrodenraum durch sechs Kapillarbohrungen verbunden, was eine Diffusionsbarriere und somit eine Trennung von Arbeits- und Gegenelektrodenraum darstellt. Ein weiterer deutlicher Unterschied der hier verwendeten Dünnschichtzelle zur dualen Dünnschichtzelle ist allerdings, dass, wie oben erwähnt, nur gesputterte Elektroden verwendet werden können.

Der Elektrolytfluss durch die Dünnschichtzelle wird durch hydrostatischen Druck erzeugt. Die Höhe der hydrostatischen Säule beträgt etwa zwei Meter, was einem Vordruck von ungefähr 200 mbar entspricht. Der Vorteil dieser Elektrolytzuführung, die vollständig ohne Pumpe auskommt, ist der pulsationsfreie Stofftransport des Elektrolyten. Insbesondere bei sehr empfindlichen Messmethoden wie der massenspektrometrischen Detektion führt die Pulsation durch eine Pumpe zu einer Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Vier Elektrolytvorratsgefäße, die über 3-Wege-Hähne mit der Elektrolytzuführung der Zelle verbunden sind, stehen als Elektrolytvorlagen zur Verfügung. Der Elektrolyteintritt in den Arbeitselektrodenraum findet gegenüber der Arbeitselektrode statt (*wall-jet* Geometrie^[50]), so dass eine homogene Elektrolytverteilung über der Arbeitselektrode gewährleistet ist^[68]. Als Referenzelektrode wird eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) im Grundelektrolyten verwendet, die über eine Haber-Luggin-Kapillare mit der Zelle verbunden ist. Die Haber-Luggin-Kapillare endet wie der Elektrolyteintritt unmittelbar gegenüber der Arbeitselektrode. Durch hydrostatischen Druck wird eine geringe Menge an Grundelektrolyt ($< 0,1 \text{ ml min}^{-1}$) über die Haber-Luggin-Kapillare in den Arbeitselektrodenraum gefördert. Bei üblichen Volumenströmen von $> 2 \text{ ml min}^{-1}$ über den Elektrolyteintritt hat dies keinen messbaren Einfluss auf die Vorgänge an der Arbeitselektrode. Der Vorteil dieser Anordnung ist allerdings, dass bei elektrochemischen Experimenten in Arbeitselektrodenraum entstehende Gasblasen im Regelfall nicht zu einer Unterbrechung der Elektrolytbrücke über die Haber-Luggin-Kapillare und somit zum Potentialverlust an der Arbeitselektrode führen, was einen Abbruch des elektrochemischen Experiments zur Folge hätte. Vom Arbeitselektrodenraum gelangt der Elektrolyt über die sechs am Rand des Arbeitselektrodenraumes kreisförmig angeordneten Kapillarbohrungen in den Gegenelektrodenraum und von dort aus der Zelle hinaus. Als Gegenelektrode fungiert ein platinisiertes Platinnetz.

Der Radius des Arbeitselektrodenraumes beträgt 0,5 cm, was bei einer Höhe von 0,2 mm ein Zellvolumen von etwa $16 \mu\text{l}$ ergibt (Kapillarbohrungen und Gegenelektrodenraum nicht berücksichtigt). Bei einem üblichen Volumenstrom von $2,4 \text{ ml min}^{-1}$ ($40 \mu\text{l s}^{-1}$) beträgt das Verhältnis von Zellvolumen zu Volumenstrom 150 min^{-1} ($2,5 \text{ s}^{-1}$), was unter Vorausset-

zung einer gleichmäßigen Durchströmung einer mittleren hydrodynamischen Verweilzeit von 0,4 Sekunden entspricht. Dies ermöglicht einen hinreichend schnellen Elektrolytaustausch.

Die Ansteuerung der elektrochemischen Dünnschichtzelle geschah mit dem Potentiostat Reference 600 der Firma Gamry.

4.5 Charakterisierung der elektrochemischen Dünnschichtzelle für DEMS

Bei der häufig verwendeten dualen Dünnschichtzelle werden die elektrochemisch gebildeten Produkte durch die Strömung des Elektrolyten vom elektrochemischen Kompartiment in das massenspektrometrische Kompartiment überführt, wo der Übertritt der Produkte in das Vakuumsystem des Massenspektrometers stattfindet. Während dieses Transports, der maßgeblich zur Ansprechzeit der dualen Dünnschichtzelle von ein bis zwei Sekunden^{[30],[64]} beiträgt, würde gebildetes Kohlendioxid mit dem alkalischen Elektrolyten zu Carbonat reagieren, das eine geringe Flüchtigkeit aufweist und nicht mit DEMS detektiert werden kann. Die in dieser Arbeit verwendete Dünnschichtzelle wurde für die Detektion von Kohlendioxid als Reaktionsprodukt aus alkalischem Medium konstruiert. Hier finden die elektrochemische Reaktion und der Übertritt der gebildeten Produkte ins Vakuum nicht nur im selben Kompartiment, sondern sogar am selben Ort, nämlich der Membranelektrode, statt. Da die Bildung von Kohlendioxid aus adsorbiertem Kohlenmonoxid nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus an der Katalysatoroberfläche abläuft^{[57],[58]}, wird bei einem Übertragungsverhältnis von eins alles gebildete Kohlendioxid in das Vakuumsystem übertragen. Um die Verweilzeit von gebildetem Kohlendioxid an der Grenzfläche von Membranelektrode, Vakuum und Elektrolyten und damit die Wahrscheinlichkeit der Reaktion zum Carbonat gering zu halten, ist eine möglichst kleine Ansprechzeit des Versuchsaufbaus vorteilhaft.

Die Reaktion von Kohlendioxid in alkalischem Medium läuft in zwei Schritten ab. Der erste Schritt, die Bildung von Hydrogencarbonat, ist hierbei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, da die Weiterreaktion von Hydrogencarbonat zu Carbonat in Anwesenheit von Hydroxidionen instantan abläuft. Nach^[66] wird für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von Kohlendioxid mit Hydroxidionen zu Hydrogencarbonat der Ausdruck

$$\log\left(\frac{k}{[\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}]}\right) = 13,835 - \frac{2895}{\left(\frac{T}{[\text{K}]}\right)} \quad (22)$$

gegeben. Diese Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung vereinfacht sich unter Annahme einer sehr viel größeren konstanten Hydroxidionenkonzentration von im vor-

liegenden Fall $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ zu einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung. Bei einer Temperatur von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ergibt sich aus Gleichung (22) eine Geschwindigkeitskonstante von etwa $k_{\text{CO}_2} = 900 \text{ s}^{-1}$. Die Zeitkonstante dieser Reaktion beträgt unter den gegebenen Bedingungen also $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}$.

4.5.1 Bestimmung der Ansprechzeit

Die Ansprechzeit des benutzten Messaufbaus wurde in einem galvanostatischen Puls- experiment bestimmt^[66]. Hierzu wurde zunächst bei einem konstanten Strom von -10 mA Wasserstoff aus dem alkalischen Grundelektrolyten entwickelt. Anschließend wurde auf einen konstanten Strom von 15 mA gesprungen. Dieser Gegenpuls sollte den vor der Elektrode gebildeten Wasserstoff schnell oxidieren, so dass die Ansprechzeit nicht durch die Nachdiffusion von Wasserstoff aus der porösen Katalysatorschicht verfälscht würde. Das Signal für Wasserstoff wurde massenspektrometrisch verfolgt. Um die maximale zeitliche Auflösung des Massenspektrometers zu erreichen, wurde lediglich eine Masse ($m/z \ 2$) gemessen, die Messzeit (*dwel time*) wurde auf das Minimum (10 ms) reduziert und die Analogeingänge für die Aufzeichnung von Strom und Spannung ausgeschaltet. Zudem wurde die Signalberuhigungszeit (*PauseCal*) von einer Messwertaufnahme zur nächsten abgeschaltet. So konnte eine tatsächliche Messwertauflösung von etwa 9 ms erreicht werden. Abbildung 22 zeigt den zeitlichen Verlauf der Signalintensität von $m/z \ 2$ während des galvanostatischen Pulsexperiments.

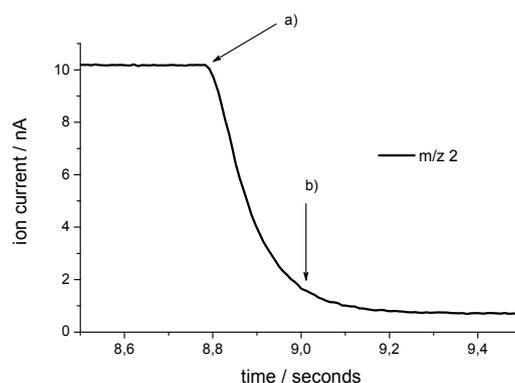


Abbildung 22: Verlauf des Ionenstroms für $m/z \ 2$ im galvanostatischen Pulsexperiment (-10 mA mit Gegenpuls 15 mA) zur Ermittlung der Ansprechzeit in $0,1 \text{ M KOH}$. a) Zeitpunkt des Strompulses, b) Zeitpunkt des Signalabfalls auf 10% des Niveaus bei einem Strom von -10 mA .

Die aus Abbildung 22 ermittelte Ansprechzeit bezieht sich auf einen Signalabfall auf 10% des Ausgangsniveaus bei der Wasserstoffentwicklung und beträgt $t_{10} = 207 \text{ ms}$. Dieser Wert liegt deutlich über der theoretischen Zeitkonstante des Massenspektrometers an sich, die

sich aus dem Saugvermögen der Turbomolekularpumpe im Feinvakuum ($18 \text{ l s}^{-1} \text{ N}_2$) und dem Volumen des Gaseinlasssystems (ca. 500 ml) zu etwa 30 ms abschätzen lässt.

Da sowohl die Ansprechzeit des Systems als auch die theoretische Zeitkonstante des Massenspektrometers deutlich über der Zeitkonstante der Reaktion von Kohlendioxid im alkalischen Medium liegen, scheint hier die Detektierbarkeit von Kohlendioxid von der Geschwindigkeit seines Übertritts ins Vakuum abzuhängen.

4.5.2 Überprüfung der Linearität der Massenskala

Um Konzentrationsänderungen von detektierbaren Substanzen mit dem Massenspektrometer quantitativ verfolgen zu können, ist es erforderlich, dass sich der Ionenstrom im gewünschten Konzentrationsbereich linear mit der Konzentration verändert. In der vorliegenden Arbeit wurde die Linearität der Massenskala für Ethanolkonzentrationen zwischen 1 mM und 1 M im alkalischen Grundelektrolyten anhand des Molekülpeaks im Fragmentierungsmuster von Ethanol (m/z 46) überprüft. Hierzu wurden verschiedene Ethanolkonzentrationen in 0,1 M KOH angesetzt und mit konstantem Volumenstrom durch die Dünnschichtzelle geleitet. Die Intensität von m/z 46 wurde ohne Stromfluss gemessen.

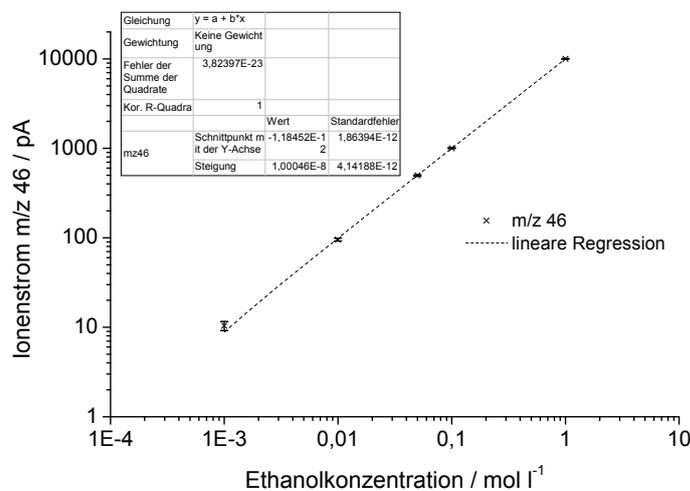


Abbildung 23: Doppelt-logarithmische Darstellung des Ionenstroms für Ethanol (m/z 46) in Abhängigkeit der Ethanolkonzentration in der Dünnschichtzelle ohne Stromfluss. Gestrichelt: Lineare Regression der gezeigten Datenpunkte. Volumenstrom: $2,4 \text{ ml min}^{-1}$.

Wie in Abbildung 23 gezeigt, ist die Massenskala für Ionenströme zwischen $1 \cdot 10^{-11} \text{ A}$ und $1 \cdot 10^{-8} \text{ A}$ in guter Näherung linear. Die Abhängigkeit des Ionenstroms von der Ethanolkonzentration, die durch die Steigung der Regressionsgeraden dargestellt wird, beträgt

$$m = \frac{\Delta I_{m/z 46}}{\Delta c_{\text{Ethanol}}} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ A} / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot$$

5 Kalibrierung des Massenspektrometers

Um ein elektrochemisches Reaktionsprodukt massenspektrometrisch quantifizieren zu können, ist eine Kalibrierung nötig. Wie sich in der Literaturrecherche bereits gezeigt hat, ist für den Fall der elektrochemischen Oxidation von Ethanol mit mindestens drei Produkten zu rechnen: Acetaldehyd, Essigsäure und Kohlendioxid. Neben Kohlendioxid ist also mindestens noch ein weiteres Produkt der Ethanoloxidation experimentell zu quantifizieren, um rechnerisch auch auf das dritte Reaktionsprodukt schließen zu können. Da Essigsäure aufgrund seiner geringen Flüchtigkeit nicht mit DEMS detektiert werden kann, bleibt nur Acetaldehyd für eine weitere experimentelle Quantifizierung. In Tabelle 4 sind einige physikalische Eigenschaften der drei Oxidationsprodukte des Ethanols aufgeführt.

Tabelle 4: Physikalische Eigenschaften von Acetaldehyd, Essigsäure und Kohlendioxid.

	Acetaldehyd	Essigsäure	Kohlendioxid
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	44,05	60,05	44,01
Molekülformel	CH ₃ CHO	CH ₃ COOH	CO ₂
Dichte	0,78 g cm ⁻³	1,05 g cm ⁻³	1,52*
Siedepunkt / °C	20,4	118	
Dampfdruck (20 °C) / mbar	1006	15,4	gasförmig

* relative Dichte im gasförmigen Zustand (Luft = 1)

Zur Quantifizierung des Reaktionsprodukts Kohlendioxid ist das CO-Stripping eine bekannte Methode. Da bei der Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid unter den vorliegenden Bedingungen lediglich Kohlendioxid entstehen kann, ist diese Reaktion im Hinblick auf das Reaktionsprodukt eindeutig und kann so zur Kalibrierung verwendet werden.

Um den bei der Oxidation des adsorbierten Kohlenmonoxids fließenden Strom zum massenspektrometrischen Ionenstrom eines für Kohlendioxid spezifischen Fragments in Beziehung zu setzen, wird die Kalibrierkonstante K^* gebildet (Gleichung (23))^{[50],[66]}.

$$K_{CO_2}^* = 2 \cdot \frac{I_{MS, m/z 44}}{I_F} \text{ bzw. } K_{CO_2}^* = 2 \cdot \frac{Q_{MS, m/z 44}}{Q_F} \quad (23)$$

In Gleichung (23) steht $I_{MS, m/z 44}$ bzw. $Q_{MS, m/z 44}$ für den Ionenstrom bzw. den integrierten Ionenstrom der Masse 44, I_F bzw. Q_F für den Faraday-Strom bzw. die Faraday-Ladung und der Faktor zwei berücksichtigt den Übergang von zwei Elektronen bei der Bildung eines Kohlendioxidmoleküls. Sofern keine kapazitiven Prozesse betrachtet werden müssen, gilt Gleichung (23) sowohl für Ströme als auch für Ladungsmengen.

Die Kalibrierung für Kohlendioxid wurde in Gleichung (23) für den Ionenstrom der Masse 44 (CO_2^+ -Spezies) durchgeführt. Sie stellt den Molekül- und zugleich den Hauptpeak im Fragmentierungsmuster von Kohlendioxid dar. Dies ist allerdings nur sinnvoll, solange die Masse 44 nicht von den Fragmenten anderer Moleküle überlagert ist. Für diesen Fall ist es möglich, Kohlendioxid auch über den Ionenstrom der Masse 22 (CO_2^{2+} -Spezies) zu kalibrieren. Das Masse-zu-Ladung-Verhältnis 22 ist spezifisch für Kohlendioxid, wird also nicht von den Fragmenten anderer Moleküle überlagert. Es gilt allerdings zu berücksichtigen, dass die Intensität des Ionenstroms der Masse 22 aufgrund des selteneren Auftretens nur etwa 1,9% des Ionenstroms der Masse 44 beträgt^[69].

Da es im Unterschied zu Kohlendioxid im Fall von Acetaldehyd keine eindeutige Reaktion gibt, die lediglich die zu kalibrierende Spezies als Produkt liefert, muss hier ein neuer Weg für die Kalibrierung gefunden werden. Diese Aufgabe wurde in der vorliegenden Arbeit über eine eindeutige Analogreaktion zur Acetaldehydbildung aus Ethanol gelöst. Als Analogon zu Acetaldehyd wurde Aceton ausgewählt, da es ähnlich wie Acetaldehyd eine relativ flüchtige organische Substanz darstellt. Wie das Massenspektrum zeigt, wird i-Propanol in alkalischem Medium ausschließlich zu Aceton oxidiert. Schwerflüchtige Nebenprodukte sind hier auszuschließen. Tabelle 5 vergleicht einige physikalische Eigenschaften von Acetaldehyd und Aceton.

Tabelle 5: Physikalische Eigenschaften von Acetaldehyd und Aceton.

	Acetaldehyd	Aceton
Molekülformel	CH_3CHO	CH_3COCH_3
Molekulargewicht / g mol^{-1}	44,05	58,07
Dichte / g cm^{-3}	0,78	0,79
Siedepunkt / $^\circ\text{C}$	20,4	56,2
Dampfdruck (20 $^\circ\text{C}$) / mbar	1006	233
Henrykonstante K_{H} (20 $^\circ\text{C}$) / $\text{mol l}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ^[70]	0,19	0,38

Hier zeigt sich, dass sich die Gaslöslichkeit, ausgedrückt durch die Henrykonstante K_{H} , lediglich um einen Faktor zwei unterscheidet. Die Henrykonstante für Kohlendioxid liegt beispielsweise gut einen Faktor fünf unter der von Acetaldehyd^[71].

Im ersten Teil der Kalibrierung wird mit angeflanschter Dünnschichtzelle die elektrochemische Oxidation von i-Propanol zu Aceton gemessen. Wie bei der Kalibrierung für Koh-

lendioxid kann aus dieser Messung eine Kalibrierkonstante berechnet werden (Gleichung (24)).

$$K_{Aceton}^* = 2 \cdot \frac{I_{MS,Aceton}}{I_{F,Aceton}} \text{ bzw. } K_{Aceton}^* = 2 \cdot \frac{Q_{MS,Aceton}}{Q_{F,Aceton}} \quad (24)$$

In Gleichung (24) stehen $I_{MS,Aceton}$ bzw. $Q_{MS,Aceton}$ für den Ionenstrom bzw. für den integrierten Ionenstrom eines für Aceton spezifischen Fragmentions während der Oxidation, $I_{F,Aceton}$ und $Q_{F,Aceton}$ repräsentieren den Faraday-Strom bzw. die Ladungsmenge, und der Faktor zwei gibt die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Formelumsatz wieder.

Die Kalibrierkonstante in Gleichung (24) beinhaltet weiterhin alle spezifischen Einflussgrößen der Dünnschichtzelle und des Membraneinlasssystems.

Für den zweiten Schritt der Kalibrierung müssen Acetaldehyd und Aceton in einer bekannten Konzentration zur Detektion gebracht werden. Da aufgrund der hohen Flüchtigkeit beider Substanzen und den daraus resultierenden großen Fehlern in den Konzentrationen der Lösungen eine Kalibrierung in der elektrochemischen Dünnschichtzelle schwierig ist, wurde die Dünnschichtzelle durch einen konventionellen Kapillareinlass ins Vakuum ersetzt. Werden nun Acetaldehyd und Aceton in einer bekannten Menge verdampft und ins Massenspektrometer transferiert, können sie dort entsprechend ihres Partialdrucks detektiert werden. Ein möglicher Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks auf die Massenspektren von Acetaldehyd und Aceton wird in diesem Schritt vernachlässigt.

Aus den beiden massenspektrometrischen Signalen für Acetaldehyd und Aceton wird gemäß Gleichung (25) für den gewünschten Messdruck der Quotient gebildet, der den zweiten Teil der Kalibriergleichung für Acetaldehyd darstellt.

$$F_{Acetaldehyd / Aceton} = \frac{I_{MS,Acetaldehyd} \cdot n_{Aceton}}{I_{MS,Aceton} \cdot n_{Acetaldehyd}} \quad (25)$$

In Gleichung (25) steht $F_{Acetaldehyd/Aceton}$ für den molaren Verhältnisfaktor, der das massenspektrometrische Signal von Acetaldehyd auf das von Aceton normiert. $I_{MS,Acetaldehyd}$ stellt hierbei den Ionenstrom für Acetaldehyd und $I_{MS,Aceton}$ den für Aceton dar, n steht für die jeweiligen Stoffmengen der beiden Stoffe.

Die Kalibrierkonstante für Acetaldehyd ergibt sich schließlich aus der Kombination des Verhältnisfaktors und der Kalibrierkonstante für Aceton gemäß Gleichung (26).

$$K_{Acetaldehyd}^* = F_{Acetaldehyd / Aceton} \cdot K_{Aceton}^* \quad (26)$$

Während sich der Verhältnisfaktor, der hauptsächlich die Ionisierungswahrscheinlichkeiten der beiden Stoffe und das jeweilige Fragmentierungsmuster berücksichtigt, kaum für das verwendete Massenspektrometer verändert, ändert sich die Kalibrierkonstante für Aceton häufig, da sie durch die permanente leichte Veränderungen in Druck und Temperatur beeinflusst wird. Die elektrochemische Oxidation von *i*-Propanol zur Kalibrierung für Aceton ist somit entsprechend häufig zu wiederholen.

Mit Hilfe der Kalibrierkonstanten für Kohlendioxid und Acetaldehyd können weiterhin die Stromausbeuten (*current efficiency*, CE) für die Bildung dieser Produkte ermittelt werden. Für die Berechnung gilt allgemein Gleichung (27).

$$CE = \frac{n_i \cdot Q_{MS,i}}{K_i^* \cdot Q_F} \quad (27)$$

In Gleichung (27) beschreibt n_i die Anzahl der übertragenen Elektronen zur Bildung des Produktes i , $Q_{MS,i}$ den integrierten Ionenstrom, der für das Produkt i spezifisch ist, K_i^* die Kalibrierkonstante für das Produkt i und Q_F die gesamte Faraday-Ladungsmenge. Anstatt der Ladungsmengen können bei potentiostatischen Experimenten auch die entsprechenden Ströme in Gleichung (27) eingesetzt werden. Sind die Stromausbeuten für Kohlendioxid und Acetaldehyd bekannt, kann nach Gleichung (28) die Stromausbeute für die Essigsäure berechnet werden.

$$CE_{\text{Essigsäure}} = 1 - (CE_{\text{Acetaldehyd}} + CE_{\text{Kohlendioxid}}) \quad (28)$$

5.1 Kalibrierung des Massenspektrometers für Kohlendioxid

Während das CO-Stripping im sauren Medium eine bekannte Prozedur darstellt, ist ein CO-Stripping in alkalischer Lösung mit DEMS bisher noch nicht in der Literatur beschrieben.

Zu Beginn des Experiments wurde zunächst der jeweilige Grundelektrolyt durch 15-minütiges Spülen mit Kohlenmonoxid gesättigt. In dieser Zeit wurde im CO-freien, mit Helium inertisierten Elektrolyten ein Grundbild aufgenommen, um die Sauberkeit der Messanordnung und der Arbeitselektrode zu überprüfen. Anschließend wurde das Potential der Arbeitselektrode auf das Adsorptionspotential von 0,15 V vs. RHE eingestellt und der Elektrolytzufluss zur Zelle auf die CO-gesättigte Lösung umgestellt. Das Adsorptionspotential war so gewählt worden, um ausreichend weit von der Wasserstoffentwicklung, beginnend unterhalb etwa 0,05 V vs. RHE und der Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid, beginnend bei etwa 0,3 V vs. RHE^[72], entfernt zu sein. Die CO-gesättigte Lösung wurde für 300 Sekunden durch die Zelle geleitet, bevor wieder auf den Grundelektrolyten umgeschaltet und die Zelle

für weitere 900 Sekunden gespült wurde. In der Literatur liegt der Zeitraum zur Erreichung der Sättigungsbedeckung an Kohlenmonoxid abhängig vom Messaufbau, dem Potential und den verwendeten Elektroden im Bereich von wenigen Sekunden bis wenigen Minuten^{[73]-[76]}. Im Anschluss an die Adsorption von Kohlenmonoxid wird das Strippingvoltammogramm in anodischer Richtung beginnend beim Adsorptionspotential gestartet.

Abbildung 24 zeigt die Stripping-Voltammogramme sowie die dazugehörigen Ionenströme für das gebildete Kohlendioxid (m/z 44).

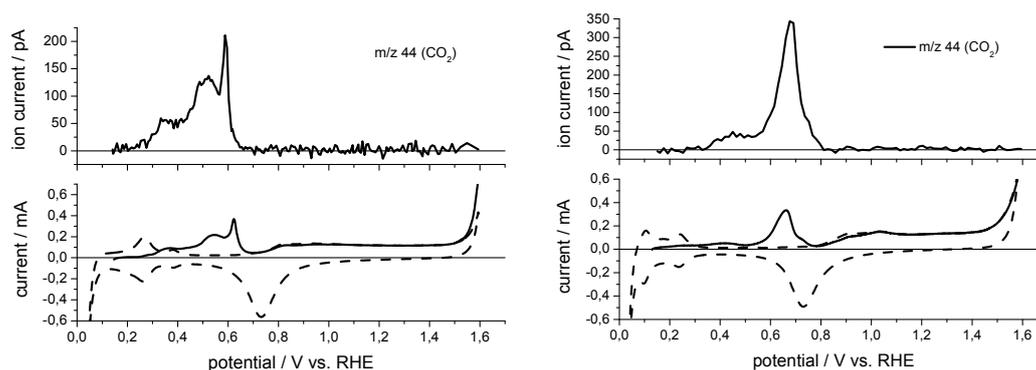


Abbildung 24: CO-Stripping in 0,1 M KOH (links) und 0,5 M H_2SO_4 (rechts). Oben: Untergrundkorrigierter Ionenstrom für m/z 44 (CO_2) während des ersten Strippingzyklus. Unten: Faraday-Strom im ersten Stripping-Zyklus (Linie) und im Hintergrundvoltammogramm (gestrichelt). Adsorption bei 0,15 V vs. RHE, Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s^{-1} , Volumenstrom $2,4 \text{ ml min}^{-1}$ ($40 \text{ } \mu\text{l s}^{-1}$).

Aus der Integration der Ionen- und Faraday-Ströme lassen sich die Kalibrierkonstanten für Kohlendioxid bestimmen. Da sich die Membranelektroden während der Messungen leicht verändern (Abnahme der aktiven Oberfläche), wurde die Kalibrierung mindestens einmal pro Messtag durchgeführt. Grob überschlagen betrug die Abnahme der aktiven Oberfläche durchschnittlich etwa 20% in 120 Betriebsstunden verteilt über einen Zeitraum von einem Monat. Die Membranen wurden jeweils nach Bedarf, spätestens aber im Abstand von vier bis sechs Wochen ausgetauscht.

Tabelle 6: Übersicht über die bei den CO-Stripping Messungen in 0,1 M KOH und 0,5 M H_2SO_4 ermittelten Ladungsmengen und Kalibrierkonstanten.

	0,1 M KOH	0,5 M H_2SO_4
Integration Faraday-Strom Stripping / mC	4,33	4,56
Integration Ionenstrom Stripping / nC	4,61	6,05
Kalibrierkonstante $K^*_{\text{CO}_2}$	$2,13 \cdot 10^{-6}$	$2,65 \cdot 10^{-6}$

In Tabelle 6 sind die aus den CO-Stripping Messungen in Schwefelsäure und Kalilauge berechneten Ladungsmengen und die nach Gleichung (23) berechneten Kalibrierkonstanten für Kohlendioxid aufgeführt. Es fällt auf, dass die mit einer geringen Abweichung von etwa 5% gleichen Ladungsmengen für das CO-Stripping im alkalischen und sauren Medium einer deutlich unterschiedlichen massenspektrometrischen Ladungsmenge gegenüberstehen. Dies drückt sich auch in unterschiedlichen Kalibrierkonstanten für das alkalische und saure Medium aus. Die Kalibrierkonstante für Kohlendioxid im Sauren ist um etwa 20% größer als die im Alkalischen. Die geringere detektierte Menge an Kohlendioxid in alkalischem Medium bei gleicher Faraday'scher Ladungsmenge könnte damit erklärt werden, dass speziell in Randbereichen und oberflächennah gebildetes Kohlendioxid in Kontakt mit dem alkalischen Grundelektrolyten zu Carbonat reagiert und so nicht mehr massenspektrometrisch detektiert werden kann. Dies würde bedeuten, dass das Übertragungsverhältnis von gebildetem und detektiertem Kohlendioxid im Alkalischen kleiner als eins ist.

Um zu überprüfen, ob die Carbonatbildung durch den konvektiven Abtransport von gebildetem Kohlendioxid beeinflusst werden kann, wurden CO-Stripping-Messungen bei verschiedenen Volumenströmen durchgeführt.

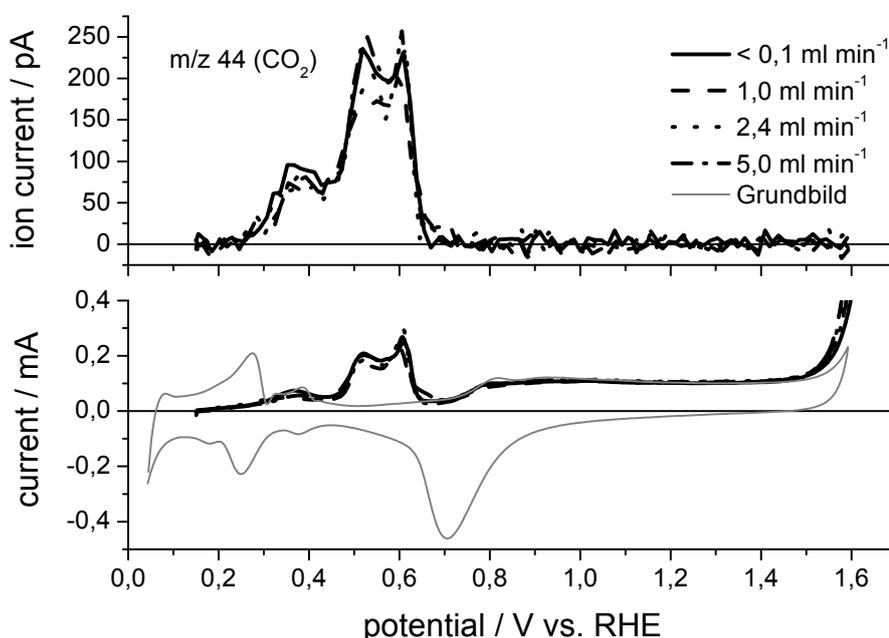


Abbildung 25: CO-Stripping in 0,1 M KOH bei verschiedenen Volumenströmen. Oben: Untergrundkorrigierter Ionenstrom für m/z 44 (CO₂) während der Stripping-Zyklen. Unten: Faraday-Strom im ersten Stripping-Zyklus und im Hintergrundvoltammogramm (grau). Adsorption bei 0,15 V vs. RHE, Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s⁻¹, Volumenströme zwischen < 0,1 ml min⁻¹ und 5,0 ml min⁻¹ wie in der Abbildung angegeben.

Abbildung 25 zeigt, dass die Variation im Volumenstrom zwischen $< 0,1 \text{ ml min}^{-1}$ (Elektrolytfluss nur über die Referenzelektrode) und $5,0 \text{ ml min}^{-1}$ sowohl die Stripping-Voltammogramme als auch die Ionenströme nicht gravierend beeinflusst.

Tabelle 7 zeigt die Auswertung der Messungen bei unterschiedlichen Volumenströmen.

Tabelle 7: Auswertung der CO-Stripping-Messungen in 0,1 M KOH bei verschiedenen Volumenströmen. Q_F : Faraday-Ladungsmenge, $Q_{MS, m/z 44}$: massenspektrometrische Ladungsmenge, $K^*_{CO_2}$: Kalibrierkonstanten, $K^*_{CO_2, Mittel}$: Mittelwert der Kalibrierkonstanten, σ_{K^*} : Standardabweichung des Mittelwerts, $\sigma_{K^*, rel}$: relative Standardabweichung des Mittelwerts.

Volumenstrom / ml min^{-1}	Q_F / mC	$Q_{MS, m/z 44}$ / nC	$K^*_{CO_2}$	$K^*_{CO_2, Mittel}$	σ_{K^*}	$\sigma_{K^*, rel}$ / %
< 0,1	4,33	4,61	$2,13 \cdot 10^{-6}$			
1,0	3,90	4,02	$2,06 \cdot 10^{-6}$	$2,12 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-7}$	5,65
2,4	4,31	4,31	$2,00 \cdot 10^{-6}$			
5,0	4,02	4,57	$2,28 \cdot 10^{-6}$			

Anhand der Auswertung der Messungen in Tabelle 7 wird deutlich, dass die im alkalischen Medium ermittelte Kalibrierkonstante unabhängig vom Volumenstrom ist. Die relative Standardabweichung von unter 6% für den Mittelwert der Kalibrierkonstanten für Kohlendioxid spricht trotz stark veränderter Volumenströme für eine hohe Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Da die Kalibrierkonstante für Kohlendioxid im betrachteten Volumenstrombereich als konvektionsunabhängig angesehen werden kann, gilt das gleiche auch für das Übertragungsverhältnis von gebildetem und detektiertem Kohlendioxid. Um das konstante, aber gegenüber dem sauren Medium reduzierte Übertragungsverhältnis von Kohlendioxid zu überprüfen, wurden nach jedem Wechsel der Membranelektrode CO-Stripping-Messungen in alkalischem und saurem Medium durchgeführt. Für die Kalibrierkonstante für Kohlendioxid gilt folglich der Zusammenhang in Gleichung (29).

$$K^*_{CO_2} = K^*_{CO_2, H_2SO_4} = \frac{K^*_{CO_2, KOH}}{N} \text{ mit } N = 0,8 \quad (29)$$

In Gleichung (29) steht N für das im alkalischen Medium im Gegensatz zum sauren Medium reduzierte Übertragungsverhältnis von gebildetem und detektiertem Kohlendioxid.

5.2 Kalibrierung des Massenspektrometers für Acetaldehyd

Wie bereits beschrieben wurde in dieser Arbeit der Ansatz verfolgt, die Kalibrierung für Acetaldehyd anhand der Analogreaktion von i-Propanol zu Aceton durchzuführen. Dies

setzt voraus, dass Unterschiede in den Übertragungsverhältnissen von Aceton und Acetaldehyd aufgrund ihrer Ähnlichkeit und den geringen Abweichungen der Diffusionskoeffizienten und der Henrykonstanten vernachlässigbar sind. Um die elektrochemische Oxidation von i-Propanol zu Aceton für die Acetaldehyd-Kalibrierung nutzen zu können, müssen die massenspektrometrischen Signale für Aceton und Acetaldehyd korreliert werden. Hierzu wurden unter Argonatmosphäre definierte Konzentrationen an Aceton und Acetaldehyd in dünnwandige Schraubdeckelgläser (HPLC-Vials) eingewogen. Pro Versuch wurde ein Glasbehälter in einen im Trockenschrank auf 60 °C erwärmten vakuumdichten Edelstahlzylinder mit einem Volumen von 2372 cm³ eingebracht und dort zwei Stunden temperiert. Während dieser Zeit wurde der Edelstahlzylinder ausgiebig mit Argon gespült. Anschließend wurde das Glasgefäß durch Schütteln des Edelstahlzylinders zerbrochen und so die Gesamtmenge des jeweiligen Stoffes im Behältervolumen gasförmig freigesetzt. Über einen Absperrhahn war der Edelstahlzylinder mit einer beheizten mit Quarzglas innenbeschichteten Kapillare (deactivated fused silica-lined stainless steel tubing, Sigma Aldrich) verbunden, die statt der Dünnschichtzelle am DN 16 KF-Anschluss des Massenspektrometers angeschlossen war. Über diese Kapillare konnte der Edelstahlbehälter evakuiert und so die zu detektierende Substanz in das Massenspektrometer transferiert werden. In diesem Teil der Kalibrierung wurde lediglich das Verhältnis der Ionenströme der beiden Substanzen ermittelt, der Wasserdampfpartialdruck bei der späteren Messung mit angeflanschter Messzelle blieb unberücksichtigt. Um eine möglichst exakte Kalibrierung für Acetaldehyd vornehmen zu können, muss hier ein Fragment gewählt werden, das bei der Acetaldehydfragmentierung eine hohe Intensität aufweist und möglichst wenig von den Fragmenten der potenziell bei der späteren Messung ebenso vorhandenen Stoffe Ethanol und Kohlendioxid überlagert wird.

Tabelle 8: Relative Intensitäten bezüglich der jeweiligen Hauptfragmente von Acetaldehyd (Hauptfragment m/z 29), Ethanol (Hauptfragment m/z 31) und Kohlendioxid (Hauptfragment m/z 44). Alle Werte aus ^[69].

	m/z 44 / %	m/z 43 / %	m/z 29 / %	m/z 15 / %
Acetaldehyd	82,5	47,4	100	36,4
Ethanol	0,7	11,4	29,8	6,6
Kohlendioxid	100	-	-	-

Wie Tabelle 8 zeigt, erscheint m/z 15 im Massenspektrum von Acetaldehyd geeignet, da hier bei noch annehmbarer relativer Intensität die Überlagerung mit Ethanol und CO₂ am

geringsten ausfällt. Daher wurde entschieden, die Kalibrierung für Acetaldehyd mit m/z 15 durchzuführen.

Um den Einfluss der Ethanolfragmentierung auf die Acetaldehydkalibrierung abzuschätzen, wurde eine potentiostatische Messung zur Oxidation von Ethanol in 0,01 molarer Lösung bei 0,55 V vs. RHE in der Durchflusszelle durchgeführt, bei der der größte Oxidationsstrom und somit der größte Ethanolumsatz gemessen wurde.

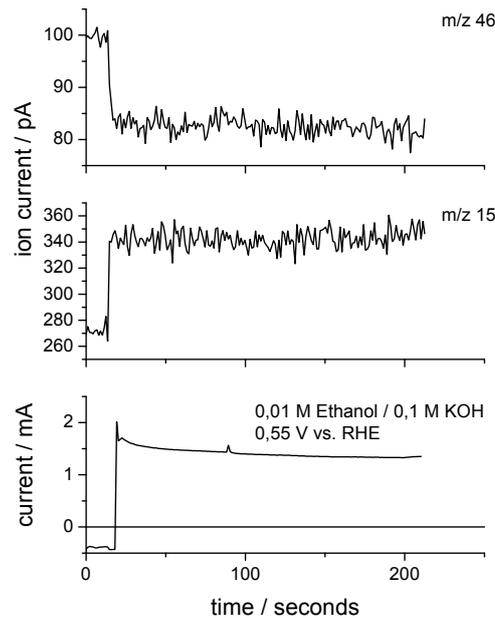


Abbildung 26: Absolute Ionenströme für m/z 46 und m/z 15 sowie Faraday-Strom für die potentiostatische Oxidation von 0,01 M Ethanol / 0,1 M KOH bei 0,55 V vs. RHE.

Wie Abbildung 26 zeigt, sinkt der Ionenstrom für m/z 46, dem Molekülpeak im Massenspektrum von Ethanol, mit Einsetzen der Oxidation von $1,0 \cdot 10^{-10}$ A auf $8,3 \cdot 10^{-11}$ A ab, was den Ethanolumsatz andeutet. Da m/z 46 nicht von den Fragmentierungsmustern von Acetaldehyd und Kohlendioxid überlagert wird, ist hier keine Beeinflussung zu berücksichtigen. Weiterhin ist gemäß der Fragmentierung in Tabelle 8 bekannt, dass Ethanol nur zu 6,6% zum Gesamtionenstrom auf m/z 15 beiträgt. Die Veränderung des Ionenstroms von Ethanol auf m/z 46 um $\Delta I_{m/z46} = 1,7 \cdot 10^{-11}$ A bewirkt daher eine Veränderung von $\Delta I_{m/z15, \text{Ethanol}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$ A auf m/z 15. Setzt man diese Veränderung ins Verhältnis zur Gesamtänderung des Ionenstroms m/z 15 von $\Delta I_{m/z15} = |2,71 \cdot 10^{-10} \text{ A} - 3,48 \cdot 10^{-10} \text{ A}| = 7,7 \cdot 10^{-11}$ A, so wird deutlich, dass der relative Beitrag der Änderung von m/z 46 zur Änderung von m/z 15 lediglich etwa 1,5% beträgt.

Der Einfluss der Änderung der Ethanolkonzentration bei Stromfluss auf die Kalibrierung für Acetaldehyd auf m/z 15 wird im Folgenden daher als vernachlässigbar betrachtet.

Die Druckabhängigkeit der Kalibrierung resultiert daraus, dass bei abnehmendem Druck im Edelstahlzylinder der effektive Stoffstrom ins Massenspektrometer abnimmt. Da das massenspektrometrische Signal proportional zum Stoffstrom in das Massenspektrometer ist, und weil die Kalibrierung für den Totaldruck im Rezipienten gelten soll, der sich bei angeflanschter Dünnschichtzelle einstellt ($2 \cdot 10^{-6}$ mbar), muss parallel zur Absaugung des Edelstahlzylinders eine Druckmessung mit der Penning-Messröhre erfolgen. So kann das jeweilige massenspektrometrische Signal anhand dieser Druckkennlinie für den gewünschten Messdruck bei angeflanschter Dünnschichtzelle ermittelt werden. Abbildung 27 zeigt die Ermittlung des Ionenstroms für Aceton und Acetaldehyd für einen Messdruck von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar.

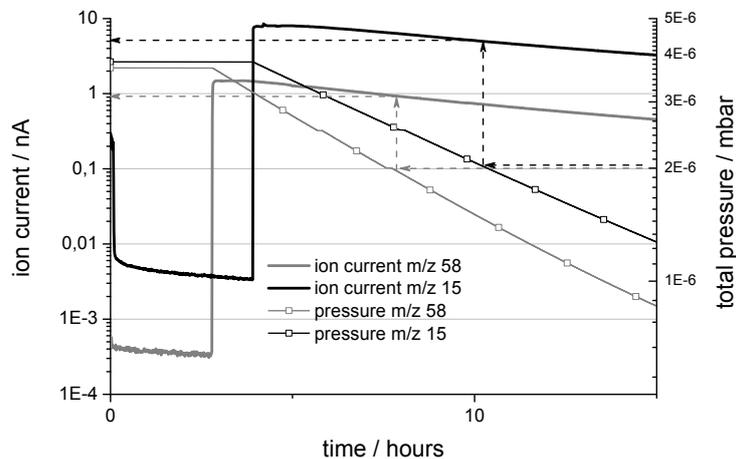


Abbildung 27: Verlauf des Drucks und der Massensignale für Aceton (m/z 58) und Acetaldehyd (m/z 15). Einwaage Aceton: 23,2 mg, Einwaage Acetaldehyd: 28,9 mg. Gestrichelt: Vorgehen zur Ermittlung der Ionenströme bei einem Messdruck von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Wie in Abbildung 27 dargestellt, wird bei $2 \cdot 10^{-6}$ mbar für Aceton (m/z 58) ein Ionenstrom von etwa 1 nA und für Acetaldehyd (m/z 15) ein Ionenstrom von etwa 5 nA ermittelt. Werden diese beiden Werte auf die jeweilige eingewogene Stoffmenge bezogen, kann nach Gleichung (30) der Verhältnisfaktor von Acetaldehyd zu Aceton berechnet werden.

$$\begin{aligned}
 F_{\text{Acetaldehyd} / \text{Aceton}} &= \frac{I_{m/z15} \cdot M_{\text{Acetaldehyd}} \cdot m_{\text{Aceton}}}{I_{m/z58} \cdot M_{\text{Aceton}} \cdot m_{\text{Acetaldehyd}}} \\
 &= \frac{5,24 \cdot 10^{-9} \text{ A} \cdot 44,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 23,2 \text{ mg}}{9,96 \cdot 10^{-10} \text{ A} \cdot 58,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 28,9 \text{ mg}} = \underline{\underline{3,21}}
 \end{aligned}
 \tag{30}$$

Der durch die Division der stoffmengenbezogenen Ionenströme berechnete Verhältnisfaktor $F_{\text{Acetaldehyd/Aceton}}$ dient zur Umrechnung des Ionenstroms von Aceton in den von Acetaldehyd. Da bei der Messung über den Kapillareinlass die Stofftransporteinflüsse durch die Dünnschichtmesszelle nicht berücksichtigt werden, beinhaltet der Verhältnisfaktor lediglich die Einflüsse des Vakuumsystems selbst. Solange keine Veränderungen am Vakuumsystem des Massenspektrometers vorgenommen werden, behält der Verhältnisfaktor seine Gültigkeit. Die Reproduzierbarkeit des Verhältnisfaktors wurde in je drei Messungen für Acetaldehyd und Aceton überprüft.

Tabelle 9: Reproduzierbarkeit der Bildung des Verhältnisfaktors der Ionenströme für Acetaldehyd (m/z 15) und Aceton (m/z 58). Mittelwert der Verhältnisfaktoren aus drei Messungen, Standardabweichung des Mittelwerts σ_F und relative Standardabweichung $\sigma_{F,\text{rel}}$.

Stoff	Einwaage / mg	I_{MS} / nA	\dot{i}_{MS} / nA mol ⁻¹	$F_{\text{Acetaldehyd/Aceton}}$	Mittelwert	σ_F	$\sigma_{F,\text{rel}}$ / %
Acetaldehyd	28,9	5,24	7,99	3,21	3,25	0,046	1,43
Aceton	23,2	1,00	2,49				
Acetaldehyd	30,7	5,53	7,94	3,30			
Aceton	29,0	1,20	2,41				
Acetaldehyd	26,4	4,87	8,14	3,24			
Aceton	22,3	0,97	2,51				

Wie Tabelle 9 zeigt, ist die Reproduzierbarkeit der Berechnung des Verhältnisfaktors der stoffmengenbezogenen Ionenströme von Acetaldehyd und Aceton mit einer relativen Standardabweichung von unter 2% sehr gut.

Um die Einflüsse der Dünnschichtzelle bei der Kalibrierung für Acetaldehyd zu berücksichtigen, muss auch eine Kalibrierung mit angeflanschter Dünnschichtzelle erfolgen. Hierzu wird in der Dünnschichtzelle i-Propanol elektrochemisch zu Aceton oxidiert. Aus dieser Messung wird analog zur Kalibrierung für Kohlendioxid eine Kalibrierkonstante errechnet. In Abbildung 28 ist der Potentialhinlauf eines Cyclovoltammogramms in alkalischer i-Propanollösung sowie das massenspektrometrische Signal für Aceton gezeigt.

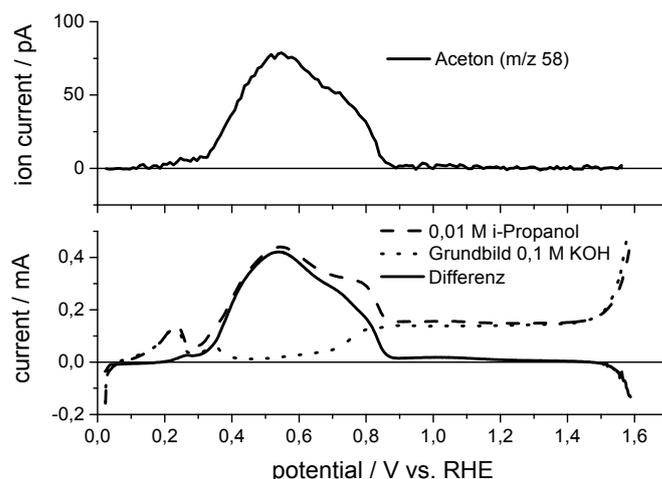


Abbildung 28: Elektrochemische Bulk-Oxidation von 0,01 M i-Propanol in 0,1 M KOH im CV. Oben: Untergrundkorrigierter Ionenstrom für Aceton (m/z 58). Unten: Ströme für die Oxidation von 0,01 M i-Propanol / 0,1 M KOH (gestrichelt), das Grundbild (gepunktet) und deren Differenz (Linie). Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s^{-1} , Volumenstrom $2,4 \text{ ml min}^{-1}$.

Wie Abbildung 28 zeigt, korreliert der Ionenstrom für Aceton (m/z 58) exakt mit der Differenz aus dem Oxidationsstrom für i-Propanol und dem Grundbild in alkoholfreier Kalilauge. Weiterhin wurde im Alkalischen keine Aktivität auf Masse 22 (CO_2^{++} -Spezies) wahrgenommen, sodass eine Kohlendioxidbildung bei der Bulk-Oxidation von i-Propanol ausgeschlossen werden kann. Auch wurden während der Messung keine Ionenströme beobachtet, die auf eine andere Produktbildung als Aceton schließen lassen.

Aus den Ladungsmengen für den Ionenstrom und den Faraday-Strom wurde unter Berücksichtigung der Elektronenwertigkeit der Oxidationsreaktion von i-Propanol zu Aceton gemäß Gleichung (24), Kapitel 5, der entsprechende Kalibrierfaktor berechnet.

Bei der Kalibrierung für Acetaldehyd wurde ebenfalls eine potentiostatische Oxidation von i-Propanol zu Aceton durchgeführt. Hierzu wurde die Arbeitselektrode in i-Propanolhaltigem Elektrolyt für je 20 Sekunden auf 1,5 V und anschließend auf 0,05 V vs. RHE polarisiert, bevor auf das eigentliche Oxidationspotential gesprungen wurde. Es wurden zwei Oxidationspotentiale untersucht, eines im Anstieg des Oxidationspeaks im cyclischen Voltammogramm (0,5 V vs. RHE) und das Peakpotential selbst (0,6 V vs. RHE). Abbildung 29 zeigt die Ionenströme und die Faraday-Ströme bei der potentiostatischen Oxidation von 0,01 M i-Propanol in 0,1 M KOH.

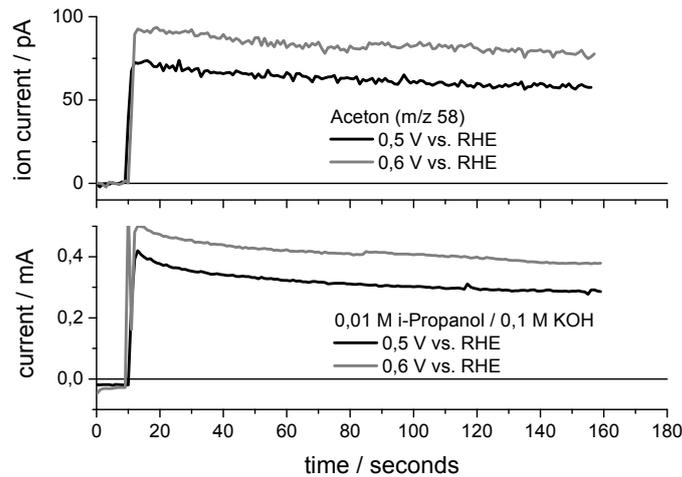


Abbildung 29: Potentiostatische Bulk-Oxidation von 0,01 M i-Propanol in 0,1 M KOH. Oben: Ionenströme für Aceton (m/z 58) bei 0,5 V vs. RHE (schwarz) und 0,6 V vs. RHE (grau). Unten: Faraday-Ströme für die Oxidation von i-Propanol bei 0,5 V vs. RHE (schwarz) und 0,6 V vs. RHE (grau). Volumenstrom $2,4 \text{ ml min}^{-1}$.

Nach Gleichung (24) wird die Kalibrierkonstante für Aceton unter Berücksichtigung des Elektronenübergangs von zwei Elektronen pro Formelumsatz direkt aus der Division der Ionenströme durch die Faraday-Ströme erhalten. Abbildung 30 stellt diesen Zusammenhang grafisch dar.

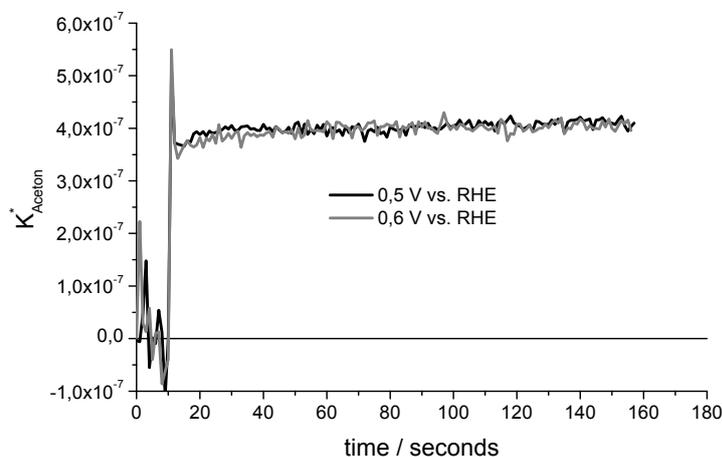


Abbildung 30: Grafische Darstellung K_{Aceton}^* für die potentiostatische Oxidation von i-Propanol bei 0,5 V vs. RHE (schwarz) und 0,6 V vs. RHE (grau) gemäß Abbildung 29.

Wie Abbildung 30 zeigt, stimmen die berechneten Kalibrierkonstanten für Aceton bei 0,5 V und bei 0,6 V vs. RHE mit guter Näherung überein. Die statistische Schwankung der beiden Kalibrierkonstanten (Mittelwertbildung jeweils ab 30 Sekunden) beträgt je etwa 5%. Tabelle 10 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der Kalibrierung für Acetaldehyd. Hier-

bei wurden der Verhältnissfaktor der Ionenströme von Acetaldehyd zu Aceton nach Gleichung (25), die Kalibrierkonstante für Aceton nach Gleichung (24) und der Kalibrierfaktor für Acetaldehyd nach Gleichung (26) berechnet.

Tabelle 10: Übersicht über die Ergebnisse der Kalibrierung für Acetaldehyd aus potentiostatischer (CA) und potentiodynamischer Messung (CV) für einen Messdruck von $2,0 \cdot 10^{-6}$ mbar.

	$F_{\text{Acetaldehyd/Aceton}}$	$Q_{\text{MS, m/z 58}}$ / nC	Q_{F} / mC	$I_{\text{MS, m/z 58}}$ / pA	I_{F} / μA	K^*_{Aceton}	$K^*_{\text{Acetaldehyd}}$
CV	3,21	3,40	17,7	--	--	$3,84 \cdot 10^{-7}$	$1,23 \cdot 10^{-6}$
CA, 0,5 V	3,21	--	--	62,9	317	$3,99 \cdot 10^{-7}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$
CA, 0,6 V	3,21	--	--	82,5	414	$3,98 \cdot 10^{-7}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 10 zeigt, dass die potentiodynamische sowie die potentiostatischen Kalibrierungen für Acetaldehyd innerhalb der statistischen Schwankung die gleichen Kalibrierkonstanten ergeben.

Um die Reproduzierbarkeit der Kalibrierkonstanten zu überprüfen, wurde an drei verschiedenen Messtagen jeweils die Kalibrierprozedur durchgeführt. In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der potentiodynamischen und potentiostatischen Messungen zusammengefasst.

Tabelle 11: Reproduzierbarkeit der Kalibrierung für Acetaldehyd. Messungen an drei verschiedenen Tagen, Mittelwerte der Kalibrierkonstanten für Acetaldehyd, Standardabweichungen σ_{K^*} und relative Standardabweichungen $\sigma_{K^*, \text{rel}}$. Für die Berechnung von $K^*_{\text{Acetaldehyd}}$ wurde ein Verhältnissfaktor von $F_{\text{Acetaldehyd/Aceton}} = 3,21$ verwendet.

	Messdatum	K^*_{Aceton}	$K^*_{\text{Acetaldehyd}}$	Mittelwert	σ_{K^*}	$\sigma_{K^*, \text{rel}}$ / %
CV	7.7.10	$3,94 \cdot 10^{-7}$	$1,27 \cdot 10^{-6}$	$1,23 \cdot 10^{-6}$	$4,98 \cdot 10^{-8}$	4,1
	19.7.10	$3,63 \cdot 10^{-7}$	$1,18 \cdot 10^{-6}$			
	20.7.10	$3,84 \cdot 10^{-7}$	$1,23 \cdot 10^{-6}$			
CA, 0,5 V	7.7.10	$3,92 \cdot 10^{-7}$	$1,26 \cdot 10^{-6}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$	$2,09 \cdot 10^{-8}$	1,6
	19.7.10	$4,05 \cdot 10^{-7}$	$1,30 \cdot 10^{-6}$			
	20.7.10	$3,99 \cdot 10^{-7}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$			
CA, 0,6 V	7.7.10	$3,81 \cdot 10^{-7}$	$1,22 \cdot 10^{-6}$	$1,27 \cdot 10^{-6}$	$2,29 \cdot 10^{-8}$	2,3
	19.7.10	$3,95 \cdot 10^{-7}$	$1,27 \cdot 10^{-6}$			
	20.7.10	$3,98 \cdot 10^{-7}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$			

Auch hier zeigt sich, dass die Kalibrierung eine hohe Reproduzierbarkeit aufweist und die Kalibrierkonstanten aus potentiodynamischen und potentiostatischen Messungen im Rahmen der statistischen Schwankung übereinstimmen. Weiterhin gilt es bei den in Tabelle 11 aufgeführten Werten zu berücksichtigen, dass die Messungen an den drei verschiedenen Ta-

gen bei unterschiedlichen Volumenströmen stattfanden. Die Kalibrierung am 7.7.10 fand bei $1,8 \text{ ml min}^{-1}$, die am 19.7.10 bei $3,5 \text{ ml min}^{-1}$ und die am 20.7.10 bei einem Volumenstrom von $2,4 \text{ ml min}^{-1}$ statt. Zwar decken diese Volumenströme nicht den maximal möglichen Volumenstrombereich der Dünnschichtmesszelle ab, es kann jedoch zumindest für die Erhöhung des Volumenstroms um etwa den Faktor zwei (von $1,8 \text{ ml min}^{-1}$ auf $3,5 \text{ ml min}^{-1}$) kein signifikanter Einfluss auf die Kalibrierkonstante für Acetaldehyd festgestellt werden. Dies belegt, dass das Übertragungsverhältnis für Acetaldehyd im betrachteten Volumenstrombereich zu eins angenommen werden kann.

6 Untersuchung der elektrochemischen Oxidation von Ethanol in alkalischem Medium

Die Oxidation von Ethanol verläuft über adsorbierte Zwischenprodukte, sodass neben den Oxidationsprodukten der Bulk-Oxidation für das Gesamtverständnis auch die Adsorbatbildung von Interesse ist. Daher gliedert sich die Untersuchung der elektrochemischen Oxidation von Ethanol in alkalischem Medium in zwei Unterkapitel: Die Untersuchung der Ethanol-Adsorbate und die Untersuchung der Bulk-Oxidation von Ethanol.

6.1 Untersuchung der Ethanol-Adsorbate

Da es sich bei der Oxidation von Ethanol um eine heterogenkatalytische Reaktion handelt, die über verschiedene adsorbierte Moleküle verläuft, ist es wichtig, Informationen über diese Moleküle zu sammeln. Dies gilt vor allem für den erwünschten Fall der Komplettoxidation von Ethanol zu Kohlendioxid, da für diese die Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung des Ethanols gespalten werden muss, was in adsorbiertem Zustand erfolgt. Weiterhin verläuft die unerwünschte Blockade der Katalysatoroberfläche, die sogenannte Katalysatorvergiftung, auch über stark adsorbierte Moleküle, deren Kenntnis bei der Entwicklung vergiftungsresistenter Katalysatoren helfen kann.

Bevor auf die Art der Adsorbate eingegangen wird, soll zunächst der Prozess der Ethanoladsorption an sich untersucht werden. Hierzu gilt es, den Belegungsgrad aus der Ethanoladsorption abhängig von der Adsorptionszeit und dem Adsorptionspotential zu bestimmen. Darüber hinaus sollen durch Berechnung der Anzahl der übertragenen Elektronen pro gebildetem Kohlendioxidmolekül bei der Desorption von Ethanol-Adsorbaten weitere Rückschlüsse auf die gebildeten Adsorbate gezogen werden. Weiterhin soll die Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante unter Annahme der Langmuir-Adsorption berechnet werden. Abschließend werden die gebildeten Desorptionsprodukte aus der Adsorption von Ethanol und seiner Oxidationsprodukte Acetaldehyd und Essigsäure miteinander verglichen.

6.1.1 Bestimmung der Adsorptionsladungsmenge aus der Ethanoladsorption abhängig von der Adsorptionszeit und dem Adsorptionspotential

Die Bestimmung der Ladungsmenge aus der Ethanoladsorption erfolgte durch Adsorption aus ethanolhaltiger Lösung und Stripping im Grundelektrolyten sowie anschließender Integration des Strippingzyklus. Da die Menge an adsorbierten Molekülen sowohl von der

Adsorptionszeit als auch von der Durchflussgeschwindigkeit abhängt, wurde der Volumenstrom während der Experimente konstant bei $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ gehalten.

6.1.1.1 Variation der Adsorptionszeit

Die Variation der Adsorptionszeit wurde durch Hin- und Herschalten der Elektrolytversorgung zwischen ethanolhaltiger Lösung und dem Grundelektrolyten erreicht. Da dieses Umschalten manuell erfolgte, sind speziell kleine Adsorptionszeiten von wenigen Sekunden mit einem größeren Fehler behaftet. In diesem Kapitel ist eher die Erreichung der Sättigungsbedeckung von Interesse, und somit sind auch eher lange Adsorptionszeiten relevant.

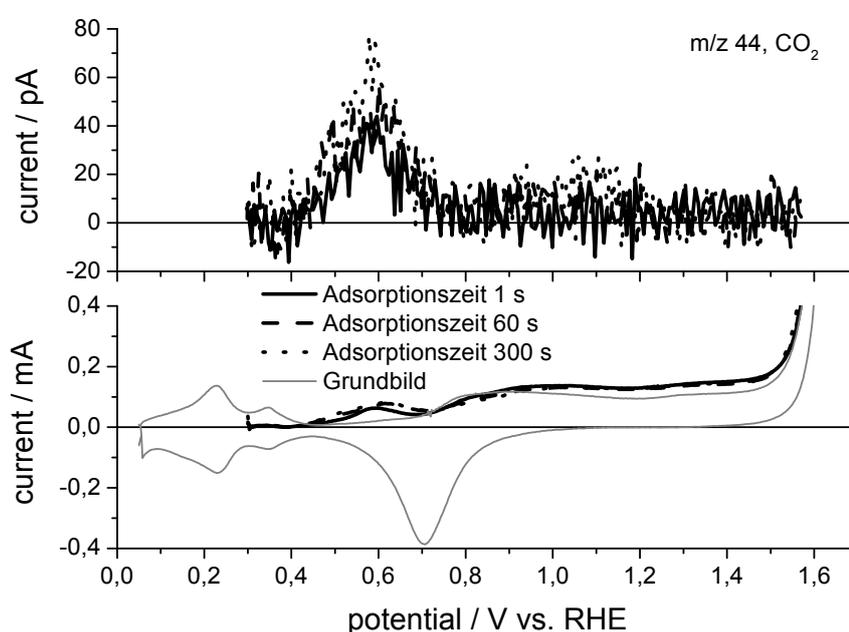


Abbildung 31: Oxidatives Stripping von Ethanol-Adsorbaten für verschiedene Adsorptionszeiten in $0,1 \text{ M KOH}$. Oben Ionenströme $m/z 44$, unten Faraday-Ströme. Linie: Adsorptionszeit 1 s , gestrichelt: Adsorptionszeit 60 s , gepunktet: Adsorptionszeit 300 s . Graue Linie: Grundbild. Adsorptionspotential $0,3 \text{ V vs. RHE}$ in $0,01 \text{ M Ethanol} / 0,1 \text{ M KOH}$, Volumenstrom $2,5 \text{ ml min}^{-1}$, Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s^{-1} .

Wie Abbildung 31 beispielhaft für drei Adsorptionszeiten zeigt, findet die Desorption von Ethanol-Adsorbaten in zwei unterschiedlichen Potentialbereichen statt. Der eine Potentialbereich befindet sich unterhalb $0,9 \text{ V vs. RHE}$, der andere oberhalb $0,9 \text{ V vs. RHE}$. Die Integration des Strippingzyklus erfolgte im Potentialbereich unter $0,9 \text{ V vs. RHE}$ wie in Kapitel 3.3.1 und 5 beschrieben analog zum CO -Stripping unter Berücksichtigung der Vorschubgeschwindigkeit mit entsprechender Korrektur der Doppelschichtkapazität aus dem Grundbild. Im Potentialbereich oberhalb $0,9 \text{ V vs. RHE}$ erfolgte die Integration durch Differenzbildung mit dem Grundbild. Letztere ist mit einem größeren systematischen Fehler belastet, da das

Auffinden der Integrationsgrenzen aufgrund der schleifenden Schnitte schwierig ist. Abbildung 32 zeigt die Ergebnisse der berechneten Ladungsmengen für verschiedene Adsorptionszeiten.

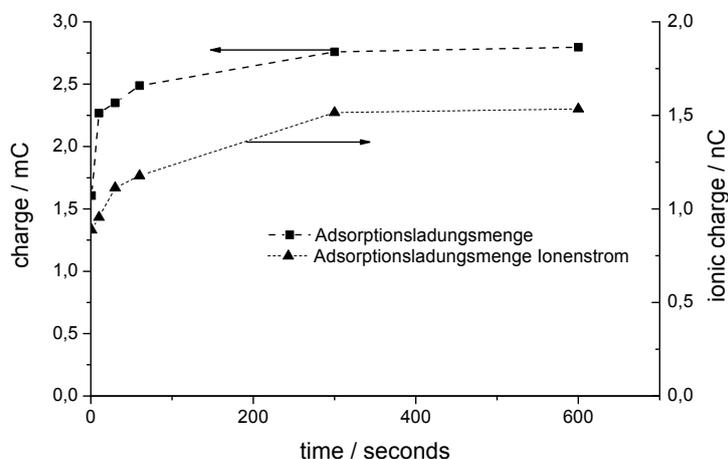


Abbildung 32: Gesamte Ladungsmengen für das oxidative Stripping von Ethanol-Adsorbaten für verschiedene Adsorptionszeiten in 0,01 M Ethanol / 0,1 M KOH bei 0,3 V vs. RHE.

Es ist zu erkennen, dass bei einem Volumenstrom von $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ nach einer Adsorptionszeit von etwa 300 Sekunden die Sättigungsbedeckung an Ethanol-Adsorbaten erreicht wird. Wenn eine mit Ethanol-Adsorbaten vollbelegte Elektrode gewünscht wird, wird daher für die folgenden Versuche eine Adsorptionszeit von 300 Sekunden angenommen.

Weiterhin zeigt Abbildung 32 ohne tiefere Untersuchung bereits qualitativ, dass die Adsorption von Ethanol ziemlich schnell vonstattengeht: Beim ersten Messpunkt nach einer Sekunde Adsorptionszeit in 0,01 molarer Ethanollösung ist bereits mehr als die Hälfte der Sättigungsbedeckung an Ethanol-Adsorbaten erreicht. Da die Adsorptionszeit durch manuelles Umstellen des Drei-Wege-Hahns zwischen ethanolhaltiger und ethanolfreier Lösung erfolgte, muss hier ein Fehler in der Größenordnung von einer halben Sekunde berücksichtigt werden.

Interessant ist auch, dass es neben der Adsorbatoxidation, die mit kleiner 0,9 V vs. RHE in einem Potentialbereich stattfindet, in dem auch Kohlenmonoxid oxidiert wird, einen weiteren Potentialbereich oberhalb 0,9 V vs. RHE gibt, in dem ebenfalls Ethanol-Adsorbate oxidiert werden. Dies deutet darauf hin, dass Ethanol zumindest zwei verschiedene Adsorbatspezies auf der Platinoberfläche bildet.

6.1.1.2 Variation des Adsorptionspotentials

Neben der Adsorptionszeit hat auch das Adsorptionspotential einen Einfluss auf die Adsorbatbelegung der Elektrodenoberfläche. Bei niedrigen Potentialen wird die Belegung der Elektrode mit Wasserstoff aus dem Grundelektrolyten tendenziell hoch sein, bei höheren Potentialen wird die Wahrscheinlichkeit für die Adsorption von Hydroxyl-Molekülen größer, ab etwa 0,4 V vs. RHE werden schließlich deutlich erhöhte Reaktionsraten für die Ethanoloxidation bemerkbar. Die genannten Prozesse spielen sich parallel zur Ethanoladsorption bei verschiedenen Potentialen ab und beeinflussen diese.

Zur Untersuchung der Potentialabhängigkeit der Adsorption von Ethanol wurde ein Potentialbereich von 0,2 V bis 0,4 V vs. RHE gewählt. Es ist anzunehmen, dass unterhalb 0,2 V vs. RHE ein Teil der Adsorbate bereits während des Adsorptionsprozesses zu Methan umgesetzt wird^{[11],[12]}, während oberhalb 0,4 V vs. RHE Ethanol bereits merklich oxidiert wird. Abbildung 33 zeigt die anodischen Stripping-Zyklen beispielhaft für die drei Adsorptionspotentiale 0,2 V, 0,3 V und 0,4 V vs. RHE. Weiterhin werden die Ionenströme für m/z 44 dargestellt. Die Masse 44 kann in diesem Fall eindeutig Kohlendioxid zugeordnet werden, da außer dem für CO₂ spezifischen Ionenstrom m/z 22 kein weiterer potentialabhängiger Ionenstrom detektiert wurde.

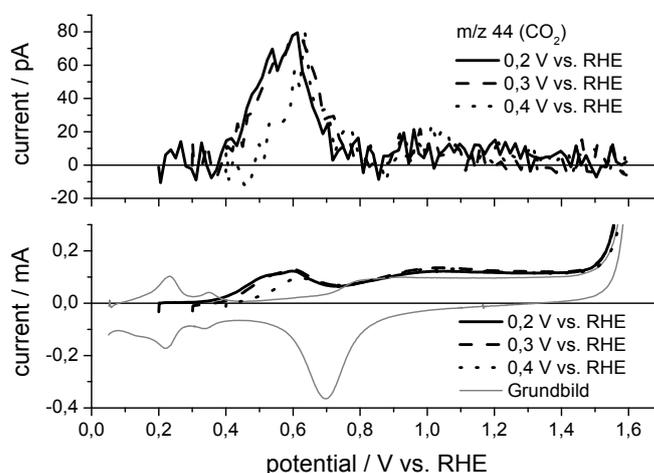


Abbildung 33: Ethanol-Stripping-Experimente für verschiedene Adsorptionspotentiale aus 0,1 M Ethanol / 0,1 M KOH. Oben: Massenspektrometrische Signale für m/z 44 (CO₂). Unten: Stripping-Voltammogramme (anodische Zyklen), Grundbild (grau). Adsorptionspotentiale wie in der Grafik angegeben, Adsorptionszeit 300 s, Volumenstrom 2,5 ml min⁻¹, Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s⁻¹.

Auch das massenspektrometrische Signal in Abbildung 33 oben bestätigt die beiden Potentialbereiche, in denen Kohlendioxid aus den Ethanol-Adsorbaten gebildet wird. In Ab-

Abbildung 34 ist die Auswertung der Ethanol-Stripping-Messungen grafisch dargestellt. Es wurden sowohl die Oxidationsladungsmengen aus den Faraday-Strömen als auch die Ladungsmengen aus den Ionenströmen für Kohlendioxid untersucht.

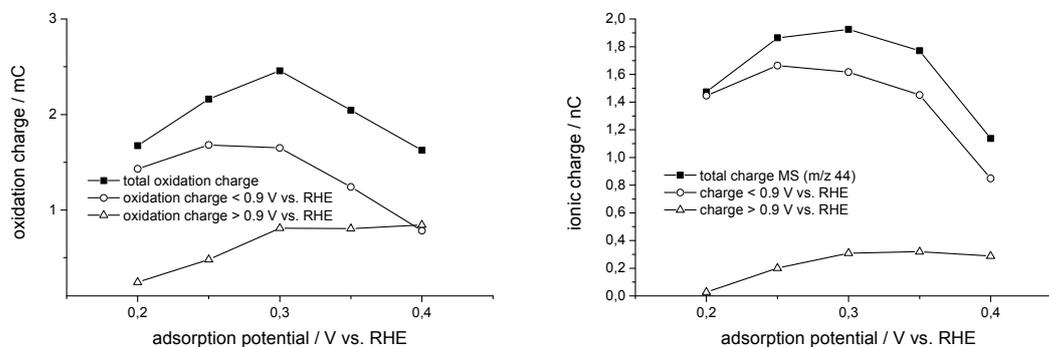


Abbildung 34: Auswertung der Ethanol-Stripping-Experimente bei verschiedenen Adsorptionspotentialen. Links: Gesamtoxidationsladungsmenge und Teilladungsmengen unterhalb und oberhalb 0,9 V vs. RHE. Rechts: Integrierte Ionenströme für m/z 44 (CO_2), Gesamtionenladungsmenge und der Teilladungsmengen unterhalb und oberhalb 0,9 V vs. RHE.

Wie in Abbildung 34 links zu erkennen ist, nimmt die gesamte Oxidationsladungsmenge mit zunehmendem Adsorptionspotential bis 0,3 V vs. RHE zu, anschließend nimmt sie wieder ab. Die Teilladungsmenge, die dabei bei einem Potential unterhalb von 0,9 V vs. RHE umgesetzt wird, zeigt einen ähnlichen Verlauf, jedoch liegt hier das Maximum bei 0,25 V vs. RHE. Der Verlauf der umgesetzten Teilladungsmengen oberhalb 0,9 V vs. RHE nimmt bis 0,3 V vs. RHE zu und bleibt zwischen einem Adsorptionspotential von 0,3 V und 0,4 V vs. RHE konstant.

Die Auswertung der massenspektrometrischen Ladungsmengen in Abbildung 34 rechts kommt bezüglich der Kurvenverläufe qualitativ zu dem gleichen Ergebnis. Die relative Verteilung der Teilladungsmengen unterhalb und oberhalb 0,9 V vs. RHE ist jedoch gegenüber den Faraday-Ladungsmengen deutlich zum Potentialbereich unterhalb 0,9 V hin verschoben. Mit anderen Worten bedeutet dies, dass der Anteil der Kohlendioxidbildung unterhalb 0,9 V vs. RHE deutlich höher ausfällt, als das aus der Auswertung der Faraday-Ladungsmengen zu erwarten gewesen wäre. Da kein anderes Reaktionsprodukt außer Kohlendioxid detektiert wurde, kann dies nur bedeuten, dass pro gebildetem Kohlendioxidmolekül im Potentialbereich oberhalb 0,9 V vs. RHE mehr Elektronen umgesetzt werden, als im Bereich unter 0,9 V vs. RHE. Dies wird in Kapitel 6.1.2 noch näher erörtert.

Vorerst bleibt festzuhalten, dass für Ethanol bei einem Adsorptionspotential von 0,3 V vs. RHE die größte Bedeckung der Elektrode mit Adsorbaten zu erreichen ist.

6.1.2 Berechnung der Anzahl der übertragenen Elektronen pro gebildetem Kohlendioxidmolekül

Zur Berechnung der Anzahl der übertragenen Elektronen pro gebildetem Kohlendioxidmolekül aus den obigen Messungen muss Gleichung (23) aus Kapitel 5 nach der Anzahl an Elektronen (n) umgestellt werden. Hieraus ergibt sich Gleichung (31).

$$n = K_{CO_2}^* \cdot \frac{Q_F}{Q_{MS,m/z44}} \quad (31)$$

Die Kalibrierkonstante für Kohlendioxid war an derselben Elektrode unmittelbar vor Beginn der Ethanol-Stripping-Experimente zu $1,99 \cdot 10^{-6}$ ermittelt worden. In Abbildung 35 wurde die Anzahl der übertragenen Elektronen pro gebildetem Kohlendioxidmolekül für die Potentialregion unterhalb 0,9 V und oberhalb 0,9 V vs. RHE berechnet.

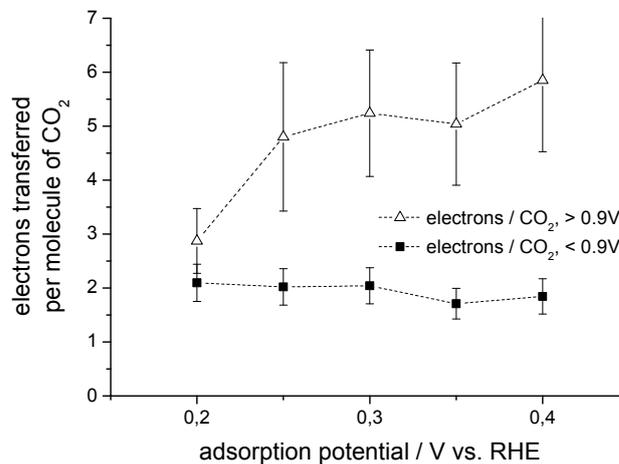


Abbildung 35: Berechnete Anzahl der übertragenen Elektronen pro gebildetem Kohlendioxidmolekül abhängig vom Adsorptionspotential. Potentialbereich beim Stripping unterhalb 0,9 V vs. RHE (Quadrate) und Potentialbereich beim Stripping oberhalb 0,9 V vs. RHE (Dreiecke).

Um die Aussagefähigkeit der Ergebnisse in Abbildung 35 einordnen zu können, wurde eine Fehlerbetrachtung der zugrundeliegenden Berechnung nach Gleichung (31) durchgeführt. Hierbei wurde für die Berechnung der Kalibrierkonstante ein statistischer Fehler von 5,65% angenommen (vergleiche Tabelle 7, Kapitel 5). Für die Ladungsberechnung aus dem Faraday-Strom wurde ein systematischer Fehler von 10% angenommen. Die Integration der Ionenströme wurde genauer betrachtet, da sich hier aufgrund der kleinen Ladungsmengen die Signalschwankung besonders oberhalb 0,9 V vs. RHE stark bemerkbar macht. Da bei der Integration des Ionenstroms über der Zeit numerisch die Summe der Ströme einer endlichen Zahl von Zeitschritten gebildet wird, gilt Gleichung (32).

$$Q_{MS} = \int_{t_0}^t I_{MS} dt = \sum_{i=1}^i I_{MS} \cdot dt \quad (32)$$

Das Integral bzw. die Summe in Gleichung (32) wächst proportional zu der Anzahl der Zeitschritte i . Da für jeden Zeitschritt der Fehler für den gemessenen Strom gleich groß ist, gilt für den Fehler auf die Ladungsmenge Gleichung (33).

$$\Delta Q_{MS} = \sqrt{(\Delta I_1 \cdot dt)^2 + (\Delta I_2 \cdot dt)^2 + \dots + (\Delta I_i \cdot dt)^2} = \sqrt{i} \cdot \Delta I_{MS} \cdot dt \quad (33)$$

Der Fehler für den Strom ΔI_{MS} wurde aus dem Signalrauschen von m/z 44 als Standardabweichung des Mittelwerts berechnet. Die Schrittweite dt und die Anzahl der Schritte i ergaben sich jeweils aus der massenspektrometrischen Messung.

Der Fehler auf die Anzahl der Elektronen aus Gleichung (31) wurde wie in Gleichung (34) beschrieben berechnet.

$$\Delta n = \sqrt{\left(\frac{\Delta Q_{MS}}{Q_{MS}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta K_{CO_2}^*}{K_{CO_2}^*}\right)^2} \cdot n + \frac{\Delta Q_F}{Q_F} \cdot n \quad (34)$$

Die beiden statistischen Fehler auf die massenspektrometrische Ladung und die Kalibrierkonstante wurden quadratisch addiert, während der systematische Fehler auf die Faraday-Ladungsmenge linear in die Gleichung eingeht.

Wie Abbildung 35 zeigt, wird für die Oxidation der Adsorbate im Potentialbereich unterhalb 0,9 V vs. RHE konstant eine Anzahl von zwei übertragenen Elektronen festgestellt. Es ist daher anzunehmen, dass in diesem Potentialbereich lediglich adsorbiertes Kohlenmonoxid oxidiert wird, das aus der Ethanoladsorption gebildet wird.

Der Wert für die Anzahl an übertragenen Elektronen im Potentialbereich oberhalb 0,9 V vs. RHE wächst mit ansteigendem Adsorptionspotential. Ab einem Adsorptionspotential von 0,25 V vs. RHE liegt er innerhalb der Fehlergrenzen zwischen vier und sechs übertragenen Elektronen pro gebildetem CO_2 -Molekül. Dies macht eine eindeutige Zuordnung eines Adsorbats schwierig. Da es sich bei dem fraglichen Adsorbat wahrscheinlich um ein C_1 -Molekül handelt, kommen eigentlich nur die Kohlenwasserstoffspezies CH_x oder CH_xO_y in Frage. Tabelle 12 gibt eine Übersicht über mögliche Adsorbatspezies und die bei ihrer Oxidation übertragene Anzahl an Elektronen. Die angegebene Literatur bezieht sich größtenteils auf das saure Medium, da nur sehr wenige Untersuchungen im alkalischen Medium vorliegen.

Tabelle 12: Überblick über mögliche C₁-Adsorbate aus der Ethanoladsorption sowie die Anzahl der bei ihrer Oxidation zu CO₂ übertragenen Elektronen und beispielhafte Literaturhinweise zu den Adsorbaten.

Adsorbat	Übertragene Elektronen	Literatur
CH ₃	7	[6]
CH ₂	6	[77]
CH	5	[25],[77]
C	4	[43]
CO	2	[6],[12],[45]
COH bzw. CHO	3	[6]
CHOH	4	
CH ₂ OH	5	[6]
COOH	1	[76]

An Tabelle 12 ist zu erkennen, dass die Möglichkeiten für Adsorbate mit einem Elektronenübergang bei der Oxidation von vier bis sechs Elektronen vielfältig sind. Dies gilt insbesondere, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich zwei oder mehr unterschiedliche Adsorbate auf der Oberfläche befinden, deren Oxidation im gleichen Potentialbereich stattfindet.

Ausgehend von der Annahme, dass im Potentialbereich unterhalb 0,9 V vs. RHE lediglich adsorbiertes Kohlenmonoxid oxidiert wird, erscheinen auch die Kurvenverläufe in Abbildung 34 in neuem Licht. Betrachtet man die Kurve der Oxidationsladungsmengen unterhalb 0,9 V so ist festzustellen, dass das Ladungsmaximum bei einem Adsorptionspotential von 0,25 V vs. RHE liegt. Vergleicht man dies mit dem erhaltenen Cyclovoltammogramm und den Ionenströmen aus dem CO-Stripping-Experiment (siehe Kapitel 5, Abbildung 24), so ist zu erkennen, dass zwischen 0,25 V und 0,3 V vs. RHE im Cyclovoltammogramm die Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid beginnt. Die Abnahme der Oxidationsladungsmenge unterhalb 0,9 V vs. RHE bei Adsorptionspotentialen größer 0,25 V vs. RHE ist also so zu verstehen, dass parallel zur Ethanoladsorption bereits eine CO-Oxidation stattfindet. Dies führt mit steigendem Potential zu abnehmenden Belegungsgraden für Kohlenmonoxid. Die Abnahme der Oxidationsladungsmenge unterhalb 0,9 V vs. RHE bei geringeren Adsorptionspotentialen (0,2 V vs. RHE) könnte durch den Einfluss des Adsorptionspotentials auf die Menge an adsorbiertem Ethanol erklärt werden.

Der Verlauf der Kurve für die Oxidationsladungsmengen oberhalb 0,9 V vs. RHE steigt von geringen zu höheren Adsorptionspotentialen hin an und ist ab einem Adsorptions-

potential von 0,3 V vs. RHE beinahe konstant. Für ein Adsorptionspotential von 0,2 vs. RHE wird nur eine sehr geringe Oxidationsladungsmenge im Stripping-Experiment festgestellt. Dies könnte durch die Reduktion des gebildeten Adsorbats zu Methan erklärt werden. Dass ab einem Adsorptionspotential von 0,3 V vs. RHE keine Steigerung der Oxidationsladungsmenge oberhalb 0,9 V vs. RHE mehr zu verzeichnen ist, könnte darauf hindeuten, dass ab einem Adsorptionspotential von 0,3 V vs. RHE für die vorliegenden Bedingungen die Sättigungsbedeckung für die Adsorption von Ethanol erreicht ist.

Für die gesamte Oxidationsladungsmenge in Abbildung 34 ist ein eindeutiges Maximum bei einem Adsorptionspotential von 0,3 V vs. RHE zu erkennen. Die Reduktion von Teilen der Adsorbate einerseits und die beginnende Oxidation des adsorbierten Kohlenmonoxids andererseits können diesen Kurvenverlauf erklären. Aus den Experimenten können als Parameter zur Erreichung einer maximalen Oberflächenbedeckung mit Ethanol-Adsorbaten eine Adsorptionszeit von 300 Sekunden bei einem Adsorptionspotential von 0,3 V vs. RHE abgeleitet werden.

6.1.3 Bestimmung der relativen Kohlenmonoxidbelegung aus der Ethanoladsorption

Da es sich bei den Adsorbaten, die im Potentialbereich unterhalb von 0,9 V vs. RHE oxidiert werden, anscheinend um adsorbiertes Kohlenmonoxid handelt, kann diese Ladungsmenge mit der im CO-Stripping-Experiment ermittelten Ladungsmenge (3,71 mC) ins Verhältnis gesetzt werden, um den relativen Belegungsgrad an adsorbiertem Kohlenmonoxid aus der Ethanoladsorption zu berechnen.

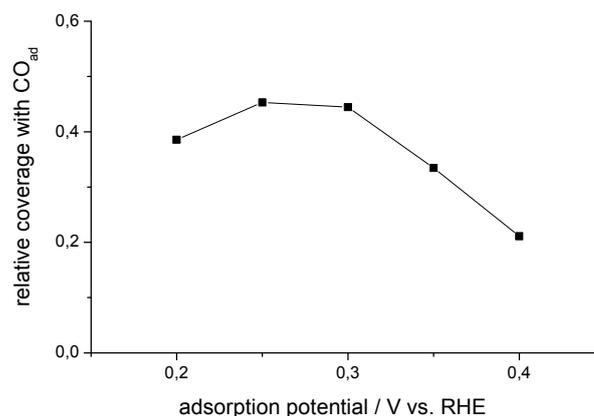


Abbildung 36: Darstellung der relativen Kohlenmonoxidbelegung der Platinoberfläche abhängig vom Adsorptionspotential.

Der Kurvenverlauf in Abbildung 36 ist derselbe wie der Kurvenverlauf für die Oxidationsladungsmenge im Potentialbereich unterhalb 0,9 V vs. RHE in Abbildung 34 links. Die maximale relative Oberflächenbelegung von $\theta_{\text{CO}} = 0,45$ wird bei einem Adsorptionspotential von 0,25 V vs. RHE erreicht. Zum Vergleich wird in der Literatur für die Kohlendioxidbelegung aus saurer methanolischer Lösung ein relativer Belegungsgrad von $\theta_{\text{CO}} = 0,56$ angegeben^[78].

Geht man von der dissoziativen Adsorption von Ethanol aus, bei der pro Ethanolmolekül ein Molekül adsorbiertes Kohlenmonoxid und ein weiteres Adsorbatmolekül entstehen, so müsste eine gleich große Molekülanzahl an adsorbiertem Kohlenmonoxid und dem weiteren Adsorbat auf der Elektrode präsent sein. Wie in Abbildung 34 rechts zu sehen, wird dieses Verhältnis allerdings nicht beobachtet. Vielmehr wird deutlich mehr Kohlendioxid im Potentialbereich unterhalb 0,9 V vs. RHE als oberhalb 0,9 V vs. RHE gebildet. Eine Erklärung hierfür könnte eine Oxidationsreaktion des Adsorbats im adsorbierten Zustand an den Stufen- und Kantenplätzen zu Kohlenmonoxid sein, wie sie in ^[45] für das alkalische Medium erwähnt ist. Da polykristallines Platin eine hohe Anzahl an niedrig koordinierten Oberflächenplätzen aufweist, könnte eine nicht unerhebliche Menge des unbekanntes Adsorbats zu adsorbiertem Kohlenmonoxid reagieren, welches dann unterhalb 0,9 V vs. RHE oxidiert würde. Das auf den Terrassenplätzen verbleibende Adsorbat würde bei Potentialen oberhalb 0,9 V vs. RHE mit einer Übertragung von mehr als zwei Elektronen pro gebildetem Kohlendioxidmolekül oxidiert.

6.1.4 Untersuchung der Adsorptionsgeschwindigkeit von Ethanol

Für die Untersuchung der Adsorptionsgeschwindigkeit wird das Modell der Langmuir-Adsorption zugrunde gelegt. Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich maximal eine Monolage an Adsorbat bildet. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass alle Oberflächenplätze gleichwertig sind, unabhängig davon, ob ein Nachbarplatz besetzt ist oder nicht. Unter diesen Annahmen ist die freie Adsorptionenthalpie somit unabhängig vom Bedeckungsgrad^{[2],[3]}.

Gemäß Gleichung (35) kann die Adsorptionsgeschwindigkeit allgemein als Änderung des Bedeckungsgrades mit der Zeit beschrieben werden.

$$v_{ads} = \frac{d\theta}{dt} = k_{ads} \cdot c_0 \cdot (1 - \theta) \quad (35)$$

Sie hängt somit von der Konzentration des adsorbierenden Stoffes c_0 und dem freien Oberflächenanteil $(1-\theta)$ ab. Weiterhin enthält Gleichung (35) als charakteristische Größe die Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante k_{ads} , die ausgehend von dem Modell der Langmuir-

Adsorption für kleine Belegungsgrade einen konstanten Wert annimmt. Um die Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante zu bestimmen, wird der Belegungsgrad in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit gemessen. Nach Umstellen und Integrieren von Gleichung (35) erhält man Gleichung (36).

$$\ln(1-\theta) = -k_{ads} \cdot c_0 \cdot t \quad \text{bzw.} \quad k_{ads} = -\frac{\ln(1-\theta)}{c_0 \cdot t} \quad (36)$$

Aus einer Auftragung von $\ln(1-\theta)$ über der Zeit kann also bei bekannter Konzentration des adsorbierenden Stoffes in der Lösung die Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante als Steigung erhalten werden.

Da die Variation für die Adsorptionszeit wie bereits in Kapitel 6.1.1.1 durch ein Umschalten der Elektrolytversorgung geschah, konnten keine Adsorptionszeiten unter einer Sekunde realisiert werden. Um aber trotzdem zu geringen Belegungen der Elektrode zu kommen, wurde die Ethanolkonzentration auf 0,01 mM stark reduziert. Da gerade bei solch kleinen Konzentrationen die Gefahr der Verfälschung der Messergebnisse durch Verunreinigungen aus dem Grundelektrolyten besteht, wurde ein Kontrollexperiment (100 s Adsorption bei 0,3 V vs. RHE in Kalilauge ohne Ethanol) durchgeführt. Abbildung 37 zeigt jeweils die anodischen Scans des ersten und zweiten Potentialzyklus nach erfolgter Adsorption aus dem Grundelektrolyten.

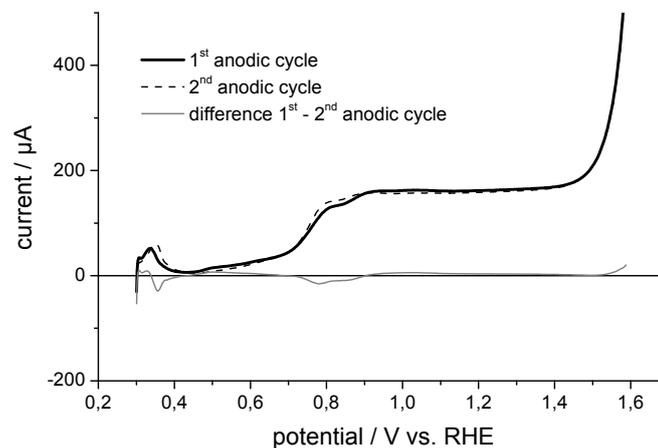


Abbildung 37: Kontrollexperiment zur Adsorption von Verunreinigungen aus dem Grundelektrolyten. Erster anodischer Potentialzyklus (Linie), zweiter anodischer Potentialzyklus (gestrichelt) und Differenz aus beiden Potentialzyklen (graue Linie). Adsorption bei 0,3 V vs. RHE für 100 s in 0,1 M KOH, Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s^{-1} , Volumenstrom $2,5 \text{ ml min}^{-1}$.

Die aus der Differenz der beiden Zyklen im Potentialbereich unterhalb von 0,9 V vs. RHE errechnete Ladungsmenge liegt bei 100 µC . Legt man eine Ladungsmenge von $5,45 \text{ mC}$

aus dem vorher durchgeführten CO-Stripping-Experiment zugrunde, entspricht dies einer relativen CO-Belegung von $\theta_{\text{CO}} = 0,018$. Da diese relative CO-Belegung nur bei der maximalen Adsorptionszeit von 100 Sekunden anfällt, muss mit keiner signifikanten Beeinflussung der Ergebnisse durch Adsorption aus dem Grundelektrolyten gerechnet werden.

Abbildung 38 zeigt die Stripping-Voltammogramme und die Auftragung $\ln(1-\theta)$ aus der Ethanoladsorption über der Adsorptionszeit.

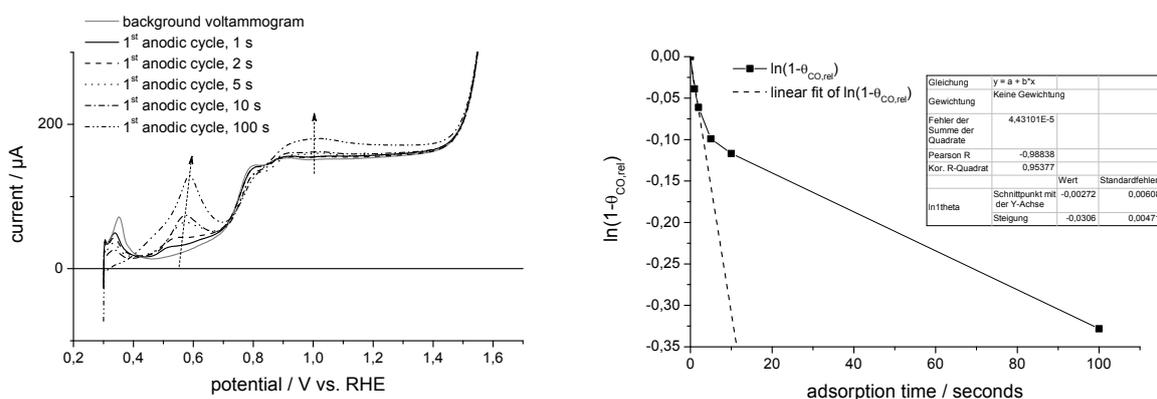


Abbildung 38: Ethanol-Stripping-Voltammogramme (links) und Auftragung von $\ln(1-\theta)$ aus der Ethanoladsorption über der Adsorptionszeit (rechts). Gestrichelt: Extrapolierte Steigung von $\ln(1-\theta)$ gegen t im Zeitraum bis 2 s.

Abbildung 38 rechts zeigt, dass selbst bei der relativ geringen Ethanolkonzentration von 0,01 mM in der Elektrolytlösung bereits nach etwa fünf Sekunden Adsorptionszeit 10% der relativen Kohlenmonoxidbedeckung erreicht sind. Bei der Auswertung des Kurvenverlaufs ist zu erkennen, dass bereits nach zwei Sekunden eine Abweichung vom geraden Verlauf auftritt. Dies bedeutet, dass offensichtlich die Ethanoladsorption insgesamt nicht den Langmuirbedingungen gehorcht, da sich die Adsorptionsgeschwindigkeit stark mit der Adsorptionszeit verändert. Eine Auswertung für den anfänglichen linearen Bereich ist dennoch sinnvoll, da sie die anfängliche Adsorptionsgeschwindigkeit beschreibt, die der irreversiblen Adsorption entspricht. Die im linearen Abschnitt bestimmte Steigung ergibt einen Wert von $-0,0306$. Dieser Wert entspricht gemäß Gleichung (36) dem Produkt $-k_{\text{ads}} \cdot c_0$, woraus sich eine Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante von $k_{\text{ads}} = 3060 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ergibt.

Um die gemessene Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante für Ethanol besser mit den Adsorptionsgeschwindigkeiten aus der Literatur vergleichen zu können, wurde die Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante in Tabelle 13 in die entsprechenden Adsorptionsgeschwindigkeiten umgerechnet. Hierfür wurde für die Angabe in Monolagen pro Sekunde (ML s^{-1}) auf die Ladungsmenge im CO-Stripping zurückgegriffen (5,45 mC, maximale Bedeckung 0,68 ML). Für die Umrechnung in die Adsorptionsgeschwindigkeit in Mol pro Quadratzentimeter

und Sekunden wurde von einer Zahl von zwei Elektronen pro oxidiertem Kohlenmonoxidmolekül ausgegangen.

Tabelle 13: Gegenüberstellung der gemessenen Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten k_{ads} und Adsorptionsgeschwindigkeiten v_{ads} mit Werten aus der Literatur.

Lösung	E_{ads} / V vs. RHE	k_{ads} / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	v_{ads} / ML s^{-1}	v_{ads} / $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
0,01 mM Ethanol / 0,1 M KOH	0,3	3060	0,020	$4,46 \cdot 10^{-11}$
0,1 M Methanol / 0,5 M H_2SO_4 ^[78]	0,3	0,2	0,017	--
0,02 M Ethylenglykol / 0,5 M H_2SO_4 ^[79]	0,2	0,8	--	$2,42 \cdot 10^{-11}$
0,01 mM Phenol / 0,05 M H_2SO_4 ^{[3],[80]}	0,3	3000	--	--
0,5 mM Ameisensäure / 0,1 M HClO_4 ^{[81],[82]}	0,21	171	--	$1,24 \cdot 10^{-10}$
0,5 mM Ameisensäure / 0,1 M HClO_4 ^{[81],[82]}	0,14	21	--	$1,52 \cdot 10^{-11}$

Kursiv: Berechnete Werte, Annahme Sättigungsbedeckung an CO_{ads} entspricht $1,45 \text{ nmol cm}^{-2}$ ^[78].

Wie Tabelle 13 zeigt, bewegt sich die Adsorptionsgeschwindigkeit für Ethanol in alkalischem Medium durchaus im selben Bereich wie die für die Adsorption organischer Moleküle aus dem sauren Medium. Zieht man jedoch die geringe Ethanolkonzentration in Betracht und vergleicht die Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten, so fällt auf, dass die Ethanoladsorption aus alkalischer Lösung deutlich schneller als die der meisten anderen in Tabelle 13 aufgeführten Substanzen erfolgt.

6.1.5 Untersuchung der gebildeten Desorptionsprodukte von Ethanol und seiner Oxidationsprodukte Acetaldehyd und Essigsäure mit DEMS

Die bisherige Untersuchung der Adsorbate aus der Ethanoladsorption konzentrierte sich hauptsächlich auf das adsorbierte Kohlenmonoxid bzw. das durch Oxidation aus ihm gebildete Kohlendioxid. Weiterhin wurde durch Berechnung der Anzahl der übertragenen Elektronen pro gebildetem Kohlendioxidmolekül bei der Oxidation von Ethanol-Adsorbaten gezeigt, dass adsorbiertes Kohlenmonoxid nicht das einzige Adsorbat auf der Katalysatoroberfläche zu sein scheint. Vielmehr scheint mindestens ein weiteres Adsorbat zu existieren, das bei hohen Potentialen oberhalb 0,9 V vs. RHE oxidiert werden kann. Abbildung 39 zeigt beispielhaft zwei Ethanol-Stripping-Experimente im Vergleich. Im ersten Experiment wurde das Stripping-Voltammogramm ausgehend vom Adsorptionspotential in anodischer Richtung gestartet, im zweiten Experiment in kathodischer Richtung.

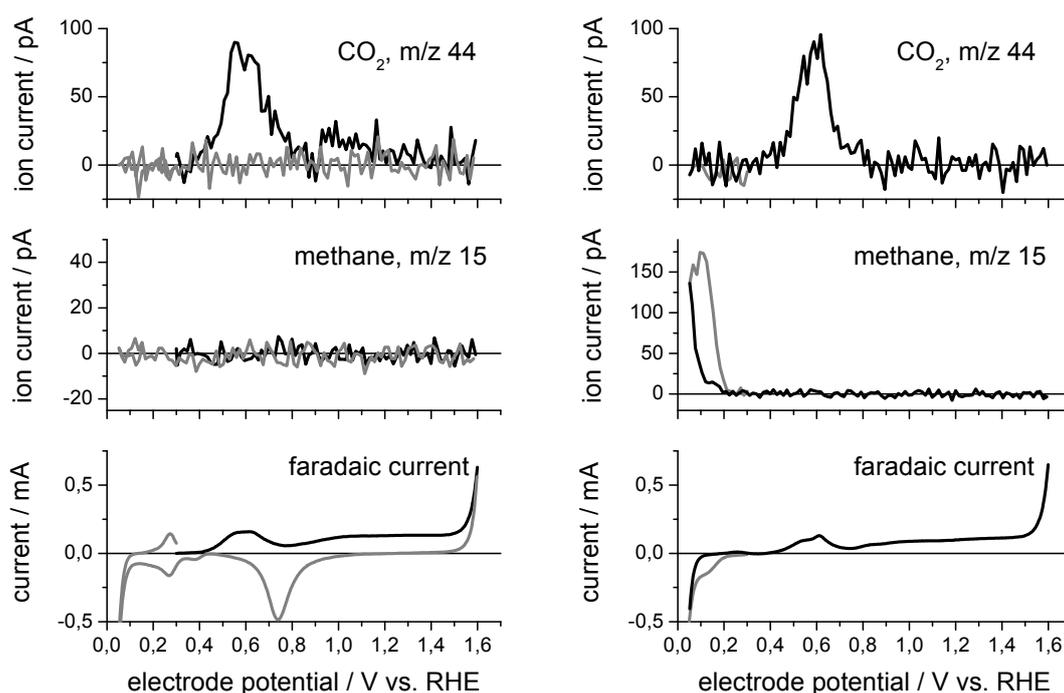


Abbildung 39: Stripping-Voltammogramme und untergrundkorrigierte Massenströme für die Adsorption bei 0,3 V vs. RHE (5 Minuten) aus 0,1 M Ethanol / 0,1 M KOH. Links: Stripping-Voltammogramm in anodischer Richtung gestartet. Rechts: Stripping-Voltammogramm in kathodischer Richtung gestartet. Schwarze Linie: Scan in anodischer Richtung. Graue Linie: Scan in kathodischer Richtung. Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s^{-1} , Volumenstrom $1,8 \text{ ml min}^{-1}$.

Im Fall des in oxidativer Richtung gestarteten Stripping-Voltammogramms wird Kohlendioxid lediglich in den beiden Potentialregionen unterhalb und oberhalb $0,9 \text{ V vs. RHE}$ gebildet. Da $m/z 22$ dem Verlauf von Masse 44 folgt und keine Aktivität auf anderen Massen festgestellt werden konnte, die nicht der Kohlendioxidbildung zugeschrieben werden konnte, ist die Zuordnung von Kohlendioxid zu $m/z 44$ eindeutig.

In Abbildung 39 rechts wird das Stripping-Voltammogramm beginnend beim Adsorptionspotential in reduktiver Richtung gestartet. Ab etwa $0,2 \text{ V vs. RHE}$ ist eine deutliche Signaländerung auf $m/z 15$ zu beobachten. Diese geht mit einem reduktiven Stromfluss einher. Da $m/z 15$ als einzige Masse eine potentialabhängige Aktivität aufweist, ist das einzig sinnvoll dazu passende C_1 -Desorptionsprodukt Methan. Für das saure Medium ist die Methanbildung bei der Reduktion von Ethanol-Adsorbaten bekannt. Speziell die reduktive Bildung von Ethan, die in ^[11] und ^[27] für das saure Medium beschrieben ist, kann hier nicht bestätigt werden, da auf $m/z 30$ keinerlei Aktivität beobachtet wurde.

Im oxidativen Scan des kathodisch gestarteten Stripping-Voltammogramms ist weiterhin eindeutig Kohlendioxidbildung im Potentialbereich unterhalb 0,9 V vs. RHE zu beobachten, im Potentialbereich oberhalb 0,9 V vs. RHE ist die Kohlendioxidbildung allenfalls sehr gering.

Es bleibt also festzuhalten, dass sich aus den Ethanol-Adsorbaten im alkalischen Medium nur C₁-Produkte desorbieren lassen. Alle Adsorbate können abhängig vom Potential zu Kohlendioxid oxidiert werden, während ein Teil der Adsorbate reduktiv zu Methan umgesetzt werden kann. Da für das in reduktiver Richtung gestartete Stripping-Voltammogramm keine nennenswerten Mengen an Kohlendioxid oberhalb 0,9 V vs. RHE gebildet wurden, liegt der Schluss nahe, dass die Adsorbate, aus denen unterhalb 0,2 V vs. RHE Methan gebildet wird, dieselben sind, aus denen oberhalb 0,9 V vs. RHE Kohlendioxid entsteht.

In Tabelle 14 sind die Ladungsmengen aus den Stripping-Experimenten für die Adsorptionspotentiale von 0,2 V bis 0,4 V vs. RHE ausgewertet.

Tabelle 14: Vergleich der massenspektrometrischen Ladungsmengen bei anodischen und kathodischen Ethanol-Stripping für die Adsorptionspotentiale 0,2 V, 0,3 V und 0,4 V vs. RHE.

	0,2 V vs. RHE		0,3 V vs. RHE		0,4 V vs. RHE	
	anodisch / nC	kathodisch / nC	anodisch / nC	kathodisch / nC	anodisch / nC	kathodisch / nC
m/z 44, < 0,9 V	1,19	1,19	1,87	1,56	1,21	0,80
m/z 44, > 0,9 V	0,18	0,20	0,60	0,05	0,56	0,43
m/z 44 gesamt	1,37	1,39	2,47	1,61	1,77	1,23
m/z 15		0,29		2,29		1,52

Für ein Adsorptionspotential von 0,2 V vs. RHE besteht praktisch kein Unterschied zwischen den massenspektrometrischen Ladungsmengen im oxidativ und reduktiv gestarteten Stripping-Voltammogramm. Die Ladungsmenge für m/z 15 im kathodisch gestarteten Stripping-Experiment ist nur sehr gering. Dies scheint dem geringen Adsorptionspotential von 0,2 V vs. RHE geschuldet, bei dem die Reduktion der Ethanol-Adsorbate zu Methan bereits beginnt. Die geringe Ladungsmenge für m/z 44, die oberhalb 0,9 V vs. RHE im kathodisch gestarteten Stripping-Experiment umgesetzt wird, deutet darauf hin, dass alle Adsorbate, die oberhalb 0,9 V vs. RHE oxidiert werden können, schon unterhalb 0,2 V vs. RHE reduziert wurden. Da im anodisch gestarteten Stripping-Voltammogramm keine Reduktion unterhalb von 0,2 V vs. RHE stattfindet, ist es erstaunlich, dass hier oberhalb 0,9 V vs. RHE eine ebenso geringe Ladungsmenge wie im kathodisch gestarteten Stripping-Voltammogramm gefunden wird.

Für das Adsorptionspotential von 0,3 V vs. RHE wird im kathodischen Stripping-Experiment praktisch die komplette Ladungsmenge unterhalb 0,9 V vs. RHE für die Kohlendioxidbildung und für die Methanbildung umgesetzt. Weiterhin sinkt vom anodischen zum kathodischen Stripping-Experiment auch die Ladungsmenge für m/z 44 unterhalb 0,9 V vs. RHE geringfügig.

Beim Adsorptionspotential von 0,4 V vs. RHE nimmt vom anodischen zum kathodisch gestarteten Stripping-Experiment die Ladungsmenge für m/z 44 unterhalb 0,9 V vs. RHE deutlicher ab als bei 0,3 V vs. RHE. Demgegenüber ist die Abnahme der Ladungsmenge für Kohlendioxid oberhalb 0,9 V vs. RHE wesentlich weniger ausgeprägt.

Neben Ethanol selbst wurde auch seine Oxidationsprodukte Acetaldehyd und Essigsäure bezüglich ihrer Adsorbatbildung im alkalischen Medium untersucht.

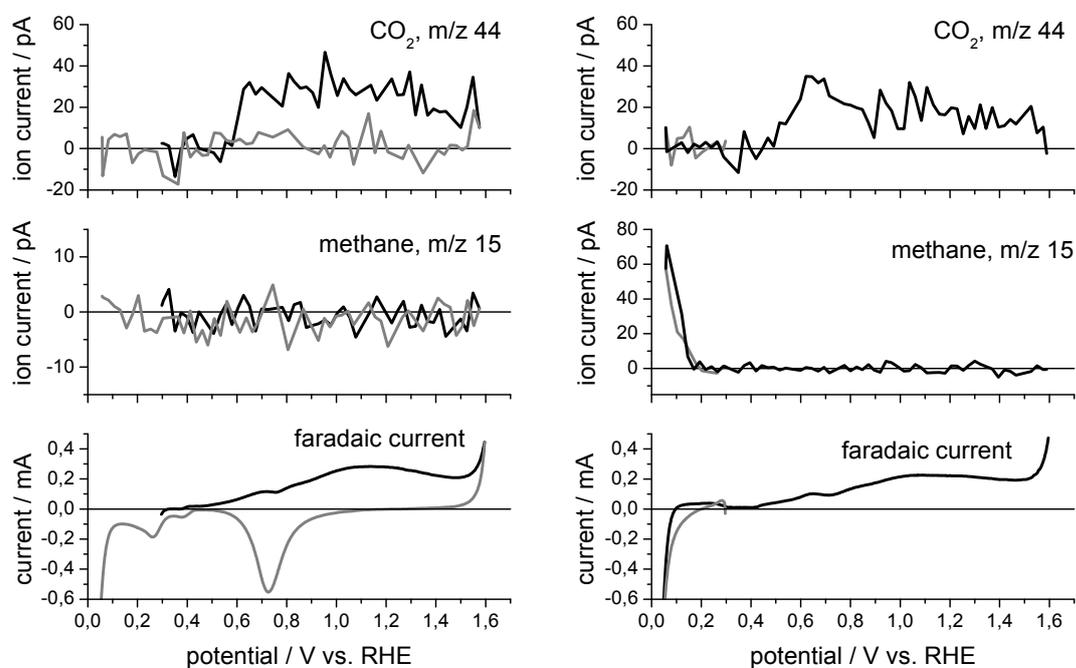


Abbildung 40: Stripping-Voltammogramme und untergrundkorrigierte Ionenströme für die Adsorption bei 0,3 V vs. RHE (5 Minuten) aus 0,01 M Acetaldehyd / 0,1 M KOH. Links: Stripping-Voltammogramm in anodischer Richtung gestartet. Rechts: Stripping-Voltammogramm in kathodischer Richtung gestartet. Schwarze Linie: anodischer Scan. Graue Linie: kathodischer Scan. Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s⁻¹, Volumenstrom 2,2 ml min⁻¹.

Abbildung 40 zeigt die Faraday- sowie ausgewählte Massenströme für Stripping-Experimente der Adsorbate aus 0,01 M Acetaldehyd in alkalischer Lösung. Wie im Fall von Ethanol können aus den Acetaldehyd-Adsorbaten lediglich Kohlendioxid und Methan gebildet werden. Anders als bei Ethanol erfolgt die Oxidation der Adsorbate zu Kohlendioxid je-

doch nicht in zwei getrennten Potentialregionen, sondern beginnend bei etwa 0,5 V bzw. 0,6 V vs. RHE durchgängig bis zum anodischen Wendepotential von 1,6 V vs. RHE. Über den gesamten anodischen Stripping-Zyklus werden im Fall des kathodischen Starts etwa 5,8 Elektronen pro gebildetem Kohlendioxidmolekül übertragen, im Fall des anodischen Starts liegt die übertragene Elektronenanzahl mit etwa 6,0 geringfügig darüber. Eine Anzahl von mehr als fünf übertragenen Elektronen bei der Oxidation eines Adsorbats deutet auf eine adsorbierte CH_x -Spezies hin, wobei gerade bei dem großen Potentialbereich der Oxidation (etwa 0,5 V bis 1,6 V vs. RHE) auch eine Oxidation von zwei unterschiedlichen Adsorbaten nicht ausgeschlossen werden kann.

Dass die Adsorbate von Acetaldehyd im alkalischen Medium durchgängig in einer Potentialregion oxidiert werden, steht im Gegensatz zu Resultaten aus dem sauren Medium^[83], bei denen zwei Potentialregionen für die Oxidation der Adsorbate des Acetaldehyds beschrieben werden. Weiterhin werden in^[83] abhängig vom Adsorptionspotential 2,7 bis 3,7 übertragene Elektronen pro gebildetem Kohlendioxidmolekül berechnet.

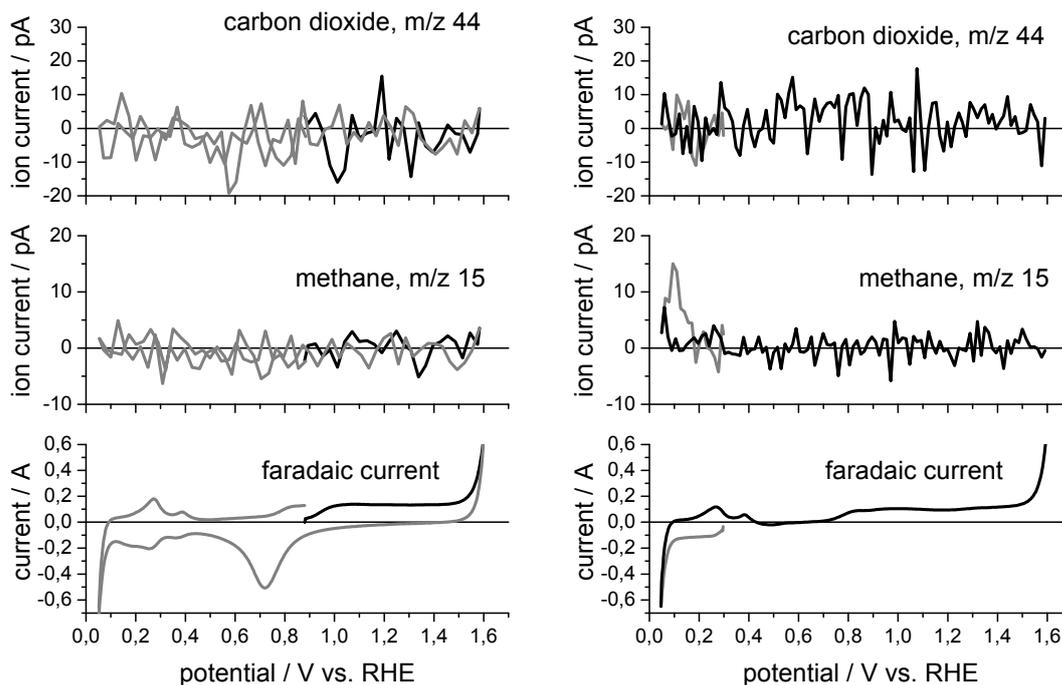


Abbildung 41: Stripping-Voltammogramme und untergrundkorrigierte Massenströme für die Adsorption aus 0,01 M Essigsäure / 0,1 M KOH. Links: Stripping-Voltammogramm in anodischer Richtung gestartet. Rechts: Stripping-Voltammogramm in kathodischer Richtung gestartet. Schwarze Linie: anodischer Scan. Graue Linie: kathodischer Scan. Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s^{-1} , Volumenstrom $2,2 \text{ ml min}^{-1}$.

Als zweites Hauptprodukt der Ethanoloxidation entsteht Essigsäure. Aus dem sauren Medium ist bekannt, dass Essigsäure bei Potentialen oberhalb 0,15 V vs. RHE ohne Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung an polykristallinem Platin adsorbiert^{[84]-[87]}. Es herrscht allerdings Uneinigkeit, ob Essigsäure^[84] oder das Acetation^{[85],[86]} adsorbieren.

Wie Abbildung 41 zeigt, ist für die Desorption der Essigsäureadsorbate fast keine Bildung der C₁-Produkte Kohlendioxid und Methan zu beobachten. Lediglich im kathodisch gestarteten Stripping-Experiment in Abbildung 41 rechts ist eine geringe Methanbildung zu bemerken. Ältere Resultate aus dem sauren Medium^[88], die ganz ähnliche Stripping-Voltammogramme wie für Ethanol zeigen und daher auf eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsspaltung hindeuten, können für das alkalische Medium hier nicht bestätigt werden. Wie in Abbildung 42 gezeigt, deutet auch der Vergleich der Stripping-Voltammogramme mit den Hintergrund-Voltammogrammen nur auf eine sehr schwache Adsorption bzw. auf ein sehr schnelles Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht der Essigsäure^[86] in alkalischem Medium hin.

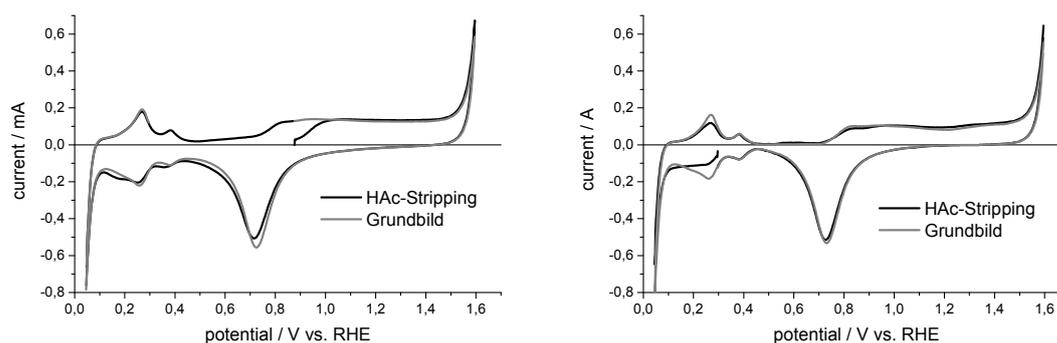


Abbildung 42: Vergleich der Stripping-Voltammogramme von Essigsäure (schwarz) mit den jeweiligen Grundbildern (grau). Anodisch gestartetes Stripping-Voltammogramm (links) und kathodisch gestartetes Stripping-Voltammogramm (rechts). Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s^{-1} , Volumenstrom $2,2 \text{ ml min}^{-1}$.

Es ist somit anzunehmen, dass die Adsorbate der Essigsäure den Elektrolytwechsel von essigsäurehaltigem Elektrolyten zum Grundelektrolyten nicht überstehen und daher im Stripping-Voltammogramm nicht mehr in nennenswertem Ausmaß an der Platinoberfläche vorhanden sind.

6.1.6 Adsorption-Stripping-Experimente mit unterschiedlichen Wendepotentialen

Im Folgenden soll untersucht werden, ob die Adsorbate aus der Ethanoladsorption unabhängig voneinander auf der Elektrodenoberfläche existierten. Hierzu wurden Stripping-

Experimente mit wechselnden Wendepotentialen durchgeführt und die Ladungsverteilung oberhalb und unterhalb 0,9 V vs. RHE untersucht. Die Adsorption wurde bei einem Potential von 0,3 V vs. RHE für 300 Sekunden aus 0,01 molarer Ethanollösung durchgeführt. Anschließend wurde der ethanolhaltige Elektrolyt gegen den Grundelektrolyten getauscht und das jeweilige Stripping-Voltammogramm bei 0,2 V vs. RHE begonnen. Das Adsorptionspotential von 0,3 V vs. RHE wurde gewählt, um eine möglichst große Anzahl an Adsorbaten auf der Oberfläche zu generieren (höchste Gesamtbeladung, vergleiche Kapitel 6.1.1.2). Das Startpotential für das Stripping-Voltammogramm von 0,2 V vs. RHE wurde gewählt, um das Stripping-Voltammogramm bei einem Potential beginnen zu lassen, bei dem eine Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid ausgeschlossen ist (Beginn der CO-Oxidation bei 0,25 V vs. RHE, vergleiche Kapitel 3.3.1).

Um den eventuellen Einfluss von Verunreinigungen im Elektrolyten zu berücksichtigen, wurde vorab ein Blindexperiment mit 0,1 M Kalilauge ohne Ethanol-Zusatz durchgeführt. Hierzu wurde die Arbeitselektrode für 900 Sekunden (300 Sekunden Adsorptionsschritt + 600 Sekunden Spülzeit) bei einem Potential von 0,3 V vs. RHE polarisiert. Anschließend wurden die Faraday-Ladungsmengen ausgewertet. Hierbei wurde eine oxidative Gesamtladungsmenge von 0,36 mC (entspricht etwa 7,6% der Oxidationsladungsmenge beim CO-Stripping) festgestellt. Diese Ladungsmenge verteilte sich im Verhältnis 0,19 mC und 0,17 mC auf die Oxidation in den Potentialbereichen unterhalb und oberhalb 0,9 V vs. RHE. Der Faraday'schen Gesamtladungsmenge von 0,36 mC steht eine massenspektrometrische Ladungsmenge für Kohlendioxid von 0,18 nC gegenüber, die bezogen auf die Kohlendioxid-Ladungsmenge im CO-Stripping-Experiment (4,94 nC) etwa 3,6% ausmacht. Diese ermittelten Ladungsmengen wurden bei der folgenden Betrachtung jeweils von den Messwerten abgezogen. Weiterhin wurde auf die Integration der einzelnen Ladungsmengen jeweils ein pauschaler Fehler von 10% angenommen, der der gesamten Messunsicherheit Rechnung tragen soll.

In den ersten drei Experimenten wurde nach Adsorption die Anzahl der Potentialzyklen zwischen 0,2 V und 0,9 V vs. RHE von null auf ein bzw. drei Zyklen erhöht, bevor jeweils komplette Potentialzyklen (0,2 V – 1,6 V – 0,02 V – 0,2 V) durchgeführt wurden.

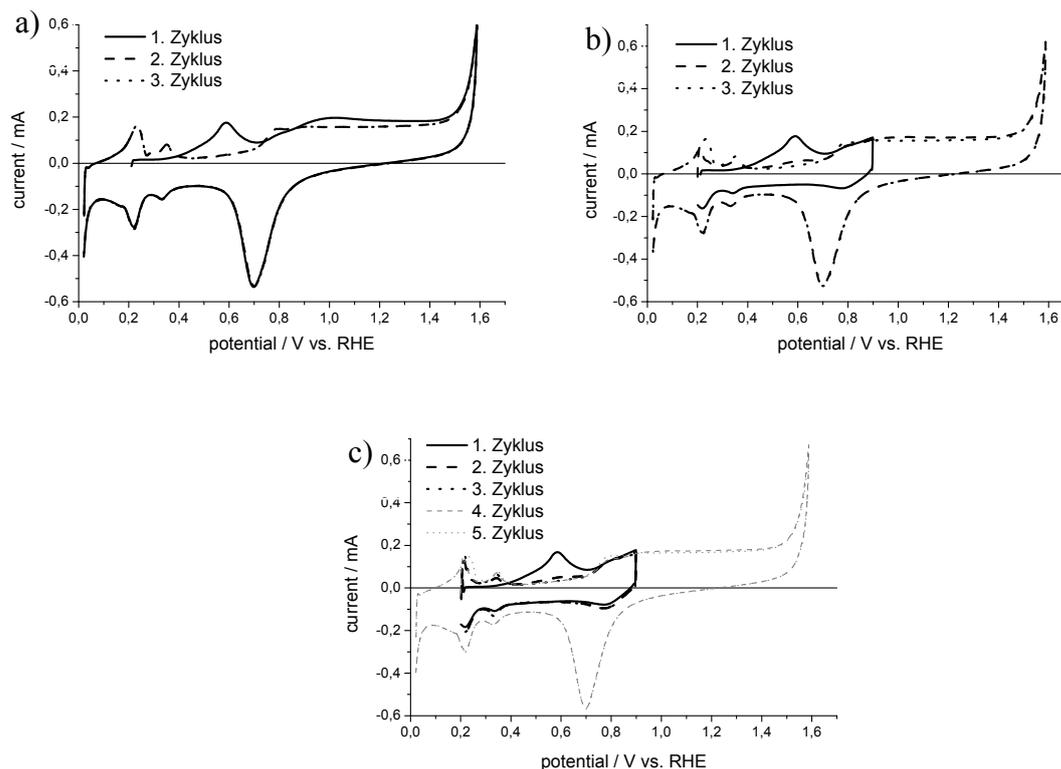


Abbildung 43: Anodisch gestartete Stripping-Voltammogramme (Linie) und darauffolgende Potentialzyklen (gestrichelt und gepunktet). Drei volle Potentialzyklen (a), ein Zyklus 0,2 V - 0,9 V + 2 volle Potentialzyklen (b), drei Zyklen 0,2 V - 0,9 V + 2 volle Potentialzyklen (c). Adsorptionspotential 0,3 V vs. RHE, Adsorptionszeit 300 s aus 0,01 M Ethanol / 0,1 M KOH, Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s^{-1} , Volumenstrom $2,5 \text{ ml min}^{-1}$.

Wie in Abbildung 43 a) gezeigt, können sämtliche Ethanol-Adsorbate in einem kompletten Stripping-Zyklus bis 1,6 V vs. RHE von der Elektrodenoberfläche entfernt werden. Die Auswertung der gesamten Oxidationsladungsmengen ergibt in den drei Experimenten jeweils ein Wert um $3,0 \text{ mC}$, jedoch verändert sich das Verhältnis der Ladungsmengen in den Potentialbereichen unterhalb und oberhalb 0,9 V vs. RHE. Die Ladungsmenge unterhalb 0,9 V vs. RHE steigt mit zunehmender Zyklenzahl zwischen 0,2 V und 0,9 V vs. RHE von 63% auf 92% an, während im Gegenzug die Ladungsmenge oberhalb 0,9 V vs. RHE entsprechend abnimmt.

Die drei ersten Experimente zeigen, dass es möglich ist, die Adsorbatspezies, die oberhalb 0,9 V vs. RHE oxidiert bzw. unterhalb 0,2 V vs. RHE reduziert wird, auch durch vermehrtes Zyklieren des Potentials im Bereich zwischen 0,2 V vs. RHE und 0,9 V vs. RHE oxidativ zu entfernen.

Im vierten und im fünften Experiment wurden analog zum zweiten und dritten Experiment ein bzw. drei Potentialzyklen bis 0,9 V vs. RHE vor den Zyklen im gesamten Potenti-

albereich durchgeführt. Die Zyklen im gesamten Potentialbereich wurden diesmal allerdings von 0,2 V vs. RHE aus in kathodischer Richtung gestartet und hatten ein Wendepotential von 0,02 V vs. RHE.

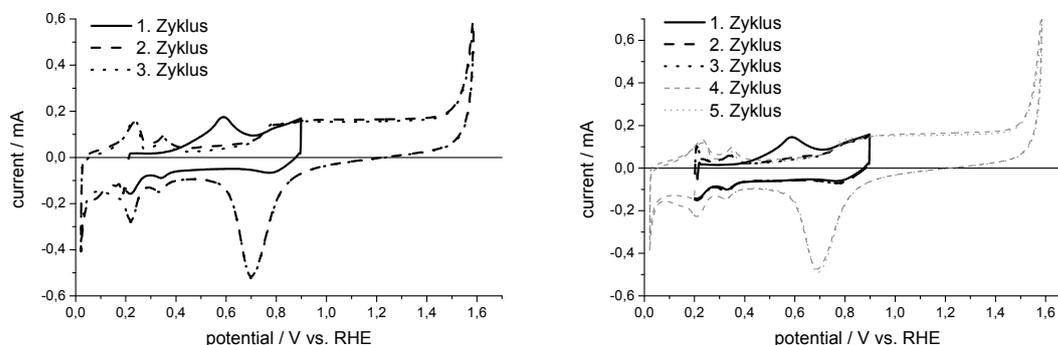


Abbildung 44: Anodisch gestartete Stripping-Experimente im Potentialbereich 0,2 V – 0,9 V (Linie, 1 Zyklus links, 3 Zyklen rechts) sowie die beiden darauffolgenden Potentialzyklen im gesamten Potentialbereich zwischen 0,02 V und 1,6 V vs. RHE (gestrichelt und gepunktet). Adsorptionspotential 0,3 V vs. RHE, Adsorptionszeit 300 s aus 0,01 M Ethanol / 0,1 M KOH, Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s^{-1} , Volumenstrom $2,5 \text{ ml min}^{-1}$.

Während im vierten Experiment die oxidative Gesamtladungsmenge aufgrund der Reduktion von Teilen der Adsorbate zu Methan auf 2,27 mC abnimmt, ergibt die oxidative Gesamtladungsmenge im fünften Experiment durch die drei Zyklen zwischen 0,2 V und 0,9 V vs. RHE wieder einen mit den Experimenten eins bis drei vergleichbaren Wert von 3,00 mC. Wie Abbildung 44 zeigt, fließt in beiden Experimenten oberhalb 0,9 V vs. RHE nur eine sehr geringe Ladungsmenge, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Elektrode nach einem bzw. drei Zyklen zwischen 0,2 V und 0,9 V vs. RHE und der Reduktion im Potentialbereich zwischen 0,2 V und 0,02 V vs. RHE beim reduktiven Start der Zyklen im gesamten Potentialbereich annähernd frei von Adsorbaten ist.

Im sechsten Experiment wird analog zum ersten Experiment abschließend geprüft, welchen Einfluss der Start des Stripping-Voltammogramms in kathodischer Richtung hat. Dieses Experiment kann noch einmal Aufschluss über die Ladungsmenge oberhalb 0,9 V vs. RHE geben, da nach der Reduktion von Adsorbaten unterhalb 0,2 V vs. RHE und der anschließenden Oxidation von Adsorbaten im Potentialbereich unterhalb 0,9 V vs. RHE keine Adsorbate auf der Elektrode mehr präsent sein dürften. Abbildung 45 zeigt den Verlauf der kathodisch gestarteten Stripping-Voltammogramme.

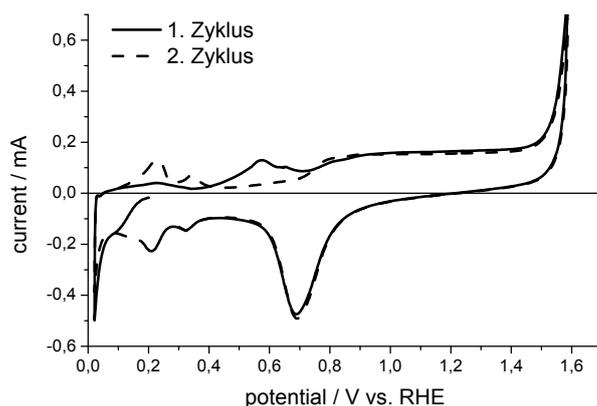


Abbildung 45: Kathodisch gestartetes Stripping-Experiment beginnend bei 0,2 V vs. RHE (Linie) sowie der darauffolgende Potentialzyklus im gesamten Potentialbereich zwischen 0,02 V und 1,6 V vs. RHE (gestrichelt). Adsorptionspotential 0,3 V vs. RHE, Adsorptionszeit 300 s aus 0,01 M Ethanol / 0,1 M KOH, Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s^{-1} , Volumenstrom $2,5 \text{ ml min}^{-1}$.

Es zeigt sich, dass das Ergebnis für die Ladungsmenge oberhalb 0,9 V vs. RHE beinahe identisch zu den beiden vorhergehenden Experimenten ist. Daher wird hier davon ausgegangen, dass diese Ladungsmenge in der Tat nicht auf die Oxidation der Ethanol-Adsorbate zurückzuführen ist, da dieser Wert anscheinend unabhängig von der Vorgeschichte der Messung erreicht wird. Ob diese Ladungsmenge von einer Readsorption aus dem Elektrolyten oder einem systematischen Fehler bei der Integration herrührt, kann hier nicht abschließend geklärt werden. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass die Platinoberfläche nach Durchlaufen eines reduktiven Stripping-Voltammogramms wie in Experiment sechs frei von Adsorbaten ist. Weiterhin entspricht die oxidative Ladungsmenge unterhalb 0,9 V vs. RHE der, die auch im ersten Experiment in diesem Potentialbereich bestimmt wurde. Dies deutet neben der im sechsten Experiment vernachlässigbaren Ladungsmenge oberhalb 0,9 V vs. RHE darauf hin, dass die Adsorbatspezies, die im ersten Experiment oberhalb 0,9 V vs. RHE oxidiert wird, die gleiche ist, die im sechsten Experiment unterhalb 0,2 V vs. RHE zu Methan reduziert wird.

Abbildung 46 gibt einen Überblick über die relative Ladungsverteilung auf die Potentialbereiche unterhalb und oberhalb von 0,9 V vs. RHE in allen durchgeführten Experimenten. Abbildung 47 zeigt die Verteilung der absoluten Ladungsmengen auf diese Potentialbereiche.

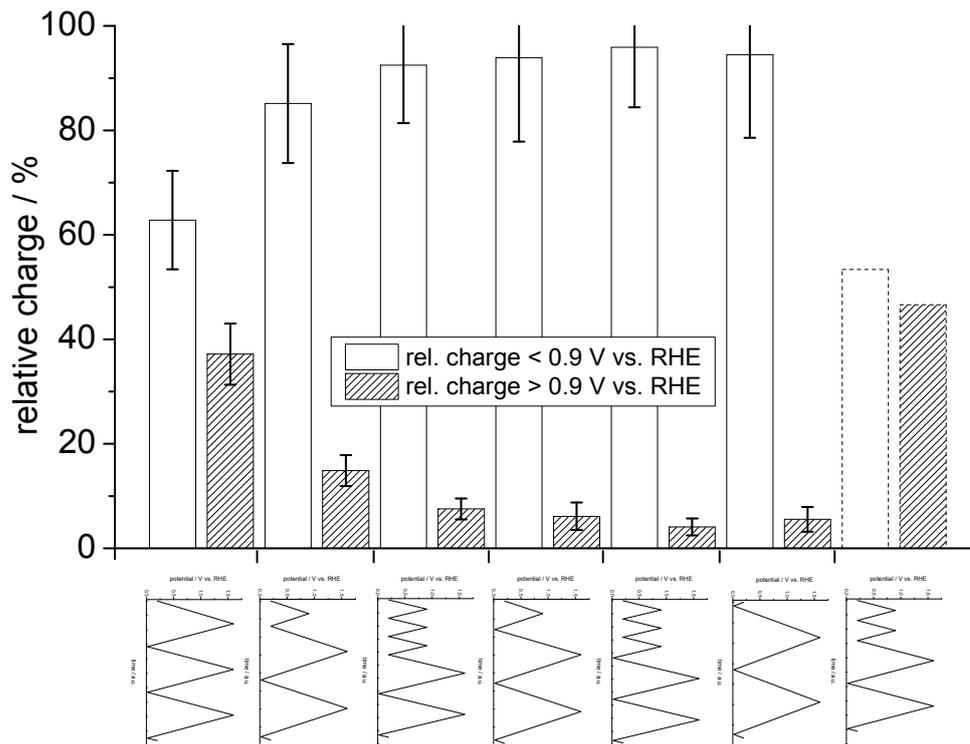


Abbildung 46: Auswertung der Stripping-Experimente mit unterschiedlichen Wendepotentialen nach der relativen Ladungsverteilung oberhalb und unterhalb 0,9 V vs. RHE. Gestrichelt: Kontrollexperiment in 0,1 M KOH.

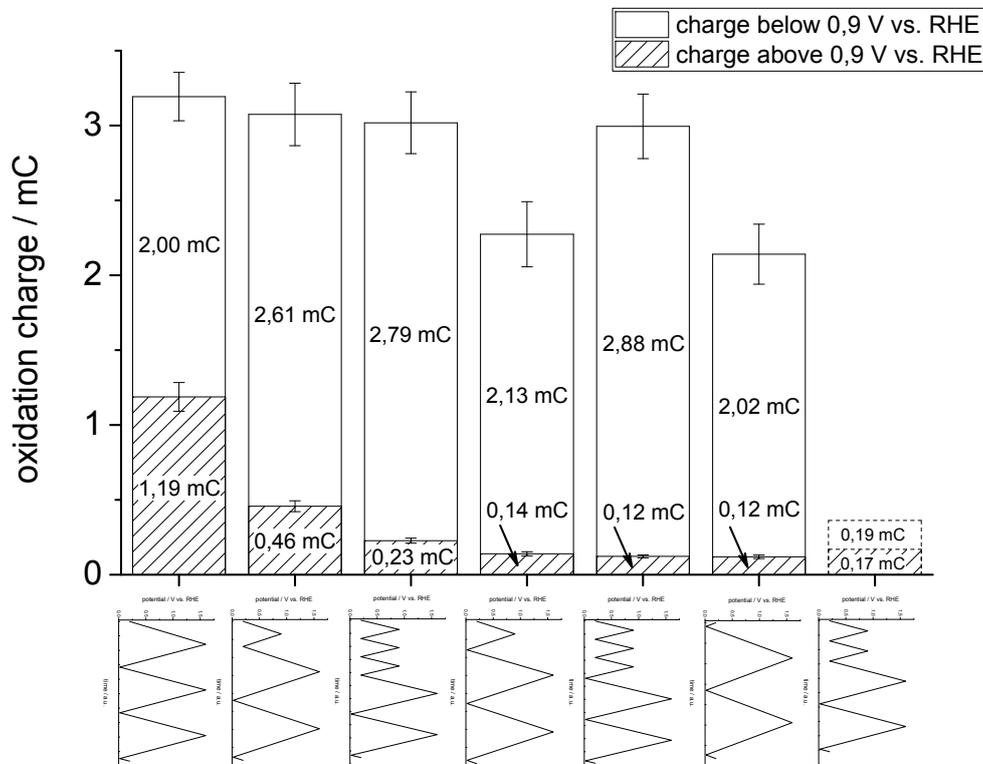


Abbildung 47: Auswertung der Stripping-Experimente mit unterschiedlichen Wendepotentialen nach der Verteilung der Ladungsmengen oberhalb und unterhalb 0,9 V vs. RHE. Gestrichelt: Kontrollexperiment in 0,1 M KOH.

6.1.7 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Adsorbatuntersuchung

- Die Adsorption aus ethanolhaltiger Lösung beim einem Adsorptionspotential von 0,3 V vs. RHE und einer Adsorptionszeit von 300 Sekunden führt unter den gegebenen Umständen zur maximalen Bedeckung an Ethanoladsorbaten.
- Die maximale relative Kohlenmonoxidbedeckung aus der Ethanoloxidation wird mit $\theta_{\text{CO}} = 0,45$ bei 0,25 V vs. RHE erreicht.
- Die Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante von Ethanol für die Adsorption aus alkalischer Lösung ist im Vergleich zur Adsorption von beispielsweise Methanol oder Ethylenglykol aus dem sauren Medium erheblich größer.
- Für die Desorption der Ethanol-Adsorbate wurden lediglich die C_1 -Produkte Kohlendioxid und Methan festgestellt. Bei anodischem Start des Stripping-Voltammogramms wird Kohlendioxid in den zwei Potentialregionen unterhalb und oberhalb 0,9 V vs. RHE gebildet. Methan konnte in kathodisch gestarteten Stripping-Voltammogrammen bei Potentialen unter 0,2 V vs. RHE detektiert werden. Für diese wurde die Kohlendioxidbildung hauptsächlich im Potentialbereich unterhalb 0,9 V vs. RHE beobachtet.
- Die Analyse des Elektronenübergangs pro gebildetem Kohlendioxidmolekül sowie der Ladungsmengen in kathodisch und anodisch gestarteten Stripping-Voltammogrammen ergab für den Potentialbereich unterhalb 0,9 V vs. RHE unabhängig vom Adsorptionspotential eine Anzahl von zwei Elektronen. Dies deutet eindeutig auf die Kohlendioxidbildung aus adsorbiertem Kohlenmonoxid hin.
- Im Potentialbereich oberhalb 0,9 V vs. RHE ist die Anzahl der übertragenen Elektronen pro gebildetem Kohlendioxidmolekül deutlich größer (vier bis sechs Elektronen). Vor dem Hintergrund, dass die Adsorbate aus methanolischer und kohlenmonoxidgesättigter Lösung jeweils komplett unterhalb 0,9 V vs. RHE oxidiert werden und nicht reduziert werden können, deutet vieles im Fall von Ethanol auf das Vorhandensein eines nicht-sauerstoffhaltigen Adsorbats ($\text{CH}_{x,\text{ads}}$) hin.
- Die Kohlendioxidbildung unterhalb 0,9 V vs. RHE, die auf das adsorbierte Kohlenmonoxid zurückzuführen ist, durchläuft bei 0,25 V vs. RHE ein Maximum ($\theta_{\text{CO}} = 0,45$), danach geht sie aufgrund der ab 0,25 V vs. RHE bereits parallel zur Adsorption einsetzenden Kohlenmonoxidoxidation zurück.

- Die Kohlendioxidbildung oberhalb 0,9 V vs. RHE, die dem zweiten Adsorbat aus der Ethanoladsorption zugeschrieben wird, erreicht oberhalb eines Adsorptionspotentials von 0,3 V vs. RHE konstante Werte. Unterhalb 0,3 V vs. RHE geht sie vermutlich aufgrund bereits parallel zur Adsorption einsetzender Reduktion zu Methan zurück.
- In den Adsorption-Stripping-Experimenten mit unterschiedlichen Wendepotentialen wurde festgestellt, dass die Adsorbat-Spezies, die oberhalb 0,9 V vs. RHE oxidiert wird, auch durch mehrere Potentialzyklen im Potentialbereich zwischen 0,2 V und 0,9 V vs. RHE sukzessive von der Elektrodenoberfläche entfernt werden kann.
- Im kompletten Stripping-Voltammogramm bis 1,6 V vs. RHE wird im Potentialbereich unterhalb 0,9 V vs. RHE erheblich mehr Kohlendioxid aus den Ethanol-Adsorbaten gebildet als oberhalb 0,9 V vs. RHE.

6.2 Untersuchung der Bulk-Oxidation von Ethanol

Nach den Produkten der Ethanoladsorption soll in diesem Kapitel nun die Bulk-Oxidation von Ethanol in alkalischem Medium untersucht werden. Hierbei soll auch das konvektionsabhängige Verhalten der Oxidation von Ethanol an einer RDE untersucht werden, da sich daraus Einsichten in die Zwischenproduktbildung bzw. den Reaktionsmechanismus ergeben. Neben der Konzentrationsabhängigkeit der Produktbildung sowie der Bestimmung der Reaktionsordnung sollen weiterhin die Produkte der Oxidation von Ethanol mit DEMS untersucht werden, um eine Aussage über den jeweiligen Anteil am Gesamtreaktionsstrom treffen zu können. Abschließend wird der Frage nachgegangen, welchen Einfluss der Carbonatgehalt des Elektrolyten auf die Oxidation von Ethanol hat. Der negative Einfluss von zunehmender Carbonatisierung ist eine zentrale Fragestellung für den Einsatz von alkalischen Elektrolyten in Brennstoffzellen. Somit ist die Untersuchung dieses Sachverhalts von hoher Relevanz für alkalische Direkt-Ethanol-Brennstoffzellen.

6.2.1 Konvektionsabhängigkeit der Ethanoloxidation an der rotierenden Scheibenelektrode (RDE)

Die in Kapitel 3.4 beschriebenen hydrodynamischen Zusammenhänge an der RDE beziehen sich auf ideale Reaktionen, bei denen der Elektronendurchtritt in einem Schritt erfolgt, deren Elektrodenbruttoreaktion diffusionsgehemmt und ohne vorgelagerte geschwindigkeitsbestimmende chemische Teilschritte erfolgt. Dies trifft allerdings in der Regel auf die Oxidation organischer Moleküle wie zum Beispiel Alkohole nicht zu. Neben parallelen Readsorptions-Oxidations-Reaktionen können hier auch Adsorptionseffekte („Vergiftung“ der Elektrodenoberfläche) deutlich werden, die die konvektionsabhängige Strom-Spannungs-Charakteristik beeinflussen.

Für das saure Medium^{[89]-[93]} als auch für das alkalische Medium^{[94],[95]} wurde übereinstimmend gezeigt, dass bei der elektrochemischen Oxidation von Methanol die Stromdichten mit zunehmender Konvektion entgegen dem nach Gleichung (21) dargestellten Zusammenhang abnehmen. Dies wurde damit erklärt, dass durch die zunehmende Konvektion einerseits der Stoffantransport an die Elektrode beschleunigt würde, andererseits aber auch der Abtransport eines desorbierten, reaktiven Intermediats, dessen Oxidation ebenfalls zum Gesamtstrom beiträgt, beschleunigt würde. Insgesamt würden so die Gesamtstromdichte und der Produktanteil an Kohlendioxid mit zunehmender Konvektion abnehmen. Für die Oxidation von Ethanol sind in der Literatur keine vergleichbaren Messungen bekannt.

Da auch die Oxidation von Ethanol sowohl über adsorbiertes Kohlenmonoxid als auch über die Bildung von Zwischenprodukten verläuft, ist zu prüfen, ob sich die oben beschriebene Vorstellung des konvektiven Abtransports eines reaktiven Intermediats auch auf Ethanol übertragen lässt.

6.2.1.1 Oxidation von Ethanol bei erzwungener Konvektion

Vor Beginn der Experimente mit ethanolhaltigen Lösungen wurde zunächst das Grundbild der Elektrode im Grundelektrolyten bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten untersucht.

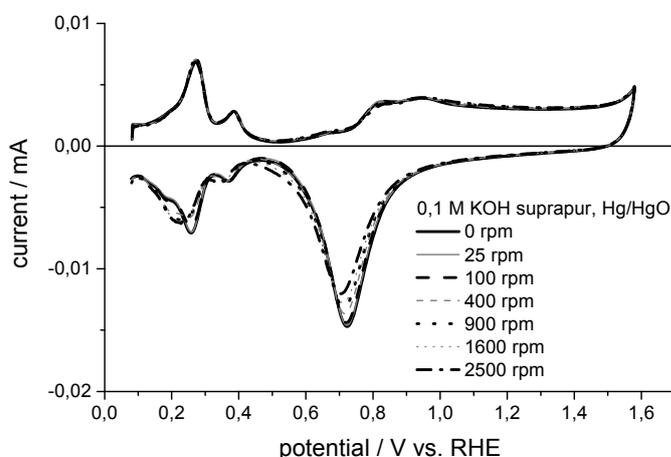


Abbildung 48: Grundbilder in 0,1 M KOH an der Platin-RDE bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten: 0 rpm (schwarze Linie), 25 rpm (graue Linie), 100 rpm (schwarz gestrichelt), 400 rpm (grau gestrichelt), 900 rpm (schwarz gepunktet), 1600 rpm (grau gepunktet), 2500 rpm (schwarz Strich-Punkt). Vorschubgeschwindigkeit 20 mV s^{-1} , Referenzelektrode Hg/HgO.

Wie Abbildung 48 zeigt, sind auch bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten keine Verschmutzungen im anodischen Lauf des Grundbildes erkennbar. Speziell in den Potentialbereichen zwischen 0,5 V und 0,8 V und ab etwa 1,0 V vs. RHE, in denen organische Adsorbate oxidiert werden, liegen die Cyclovoltammogramme übereinander. In den kathodischen Scans sind allerdings leichte Veränderungen mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit zu bemerken. Der Platinoxid-Reduktionspeak wird kleiner, und der Bereich der Wasserstoffadsorption verschiebt sich zu etwas geringeren Potentialen. Da in Abbildung 48 jeweils die dritten Zyklen der Voltammogramme zu sehen sind, scheinen die Veränderungen der kathodischen Scans allerdings keinen Einfluss auf die anodischen Läufe der Voltammogramme zu haben. Der Einfluss von Verunreinigungen aus dem Grundelektrolyten auf das Cyclovoltammogramm wird hier somit als nicht signifikant erachtet.

Bei der Messung ethanolhaltiger Lösungen wurde so vorgegangen, dass zunächst die saubere Elektrode durch 20 Potentialzyklen mit 100 mV s^{-1} in heliumgespülter, alkoholhaltiger Lösung konditioniert wurde, so dass sich ein reproduzierbares Cyclovoltammogramm einstellte. Während der gesamten Messzeit wurde Inertgas über den Elektrolyten geleitet, um ein Eindringen von Sauerstoffspuren aus der Umgebungsluft zu unterbinden.

In direktem Anschluss an die Konditionierung der Elektrode wurden drei Zyklen ohne Rotation bei 20 mV s^{-1} aufgenommen. Nach den drei CVs wurde das Potential am kathodischen Wendepotential bei $0,05 \text{ V vs. RHE}$ für fünf Sekunden angehalten. In dieser Zeit wurde über die Software des Potentiostaten automatisiert die neue Rotationsgeschwindigkeit der RDE eingestellt, bevor die nächsten drei Messzyklen bei der neuen Rotationsgeschwindigkeit begannen. Um einen Einfluss sich kontinuierlich erhöhender Rotationsgeschwindigkeiten auszuschließen, wurden die verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten in der ungeordneten Reihenfolge 0 U min^{-1} , 1600 U min^{-1} , 100 U min^{-1} , 25 U min^{-1} , 900 U min^{-1} , 2500 U min^{-1} und 400 U min^{-1} angefahren. Zur Auswertung wurde jeweils der dritte Messzyklus herangezogen.

In Abbildung 49 sind die cyclischen Voltammogramme an der Platin-RDE in $0,01 \text{ M Ethanol} / 0,1 \text{ M KOH}$ dargestellt.

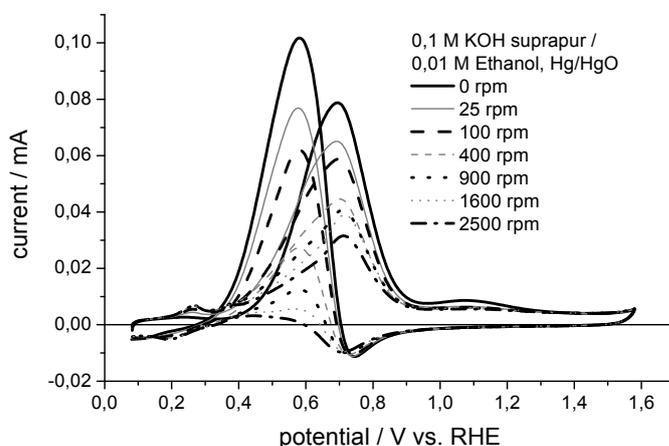


Abbildung 49: Cyclische Voltammogramme in $0,01 \text{ M Ethanol} / 0,1 \text{ M KOH}$ an der Platin-RDE bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten: 0 rpm (schwarze Linie), 25 rpm (graue Linie), 100 rpm (schwarz gestrichelt), 400 rpm (grau gestrichelt), 900 rpm (schwarz gepunktet), 1600 rpm (grau gepunktet), 2500 rpm (schwarz Strich-Punkt). Vorschubgeschwindigkeit 20 mV s^{-1} , Referenzelektrode Hg/HgO .

Es ist deutlich zu erkennen, dass der bei der Oxidation von Ethanol gemessene Strom an der RDE mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit stark abnimmt. Überdies ist zu er-

kennen, dass die Peakpotentiale im anodischen und kathodischen Lauf gleich bleiben, was darauf hindeutet, dass sich am Reaktionsmechanismus nichts ändert. An den niedrigen Strömen ist zu bemerken, dass die Oxidationsreaktion im Wesentlichen reaktionskontrolliert stattfindet, so dass der Diffusionsgrenzstrombereich nicht einmal ansatzweise erreicht wird.

Um die Abnahme der Oxidationsströme bei der Reaktion von Ethanol mit zunehmender Konvektion erklären zu können, wurde in der vorliegenden Arbeit die Idee des konvektiven Abtransports des reaktiven Intermediats aufgegriffen und auf die elektrochemische Oxidation von Ethanol übertragen. Dabei wurde von den Zusammenhängen in Abbildung 50 ausgegangen.

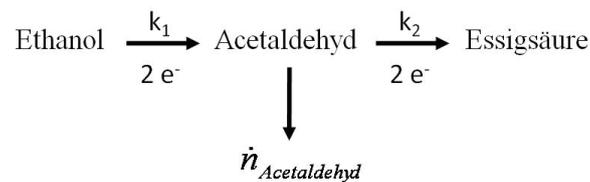


Abbildung 50: Modellvorstellung der elektrochemischen Oxidation von Ethanol mit konvektivem Abtransport eines reaktiven Intermediats.

Nach Abbildung 50 verläuft der Hauptpfad der elektrochemischen Oxidation von Ethanol in alkalischem Medium über Acetaldehyd zur Essigsäure. In diesem Modell wird die Möglichkeit von direkten Wegen zur Essigsäure und zum Kohlendioxid außer Acht gelassen. In der Modellvorstellung wäre der Abtransport von Acetaldehyd durch den Einfluss der Konvektion auf das Konzentrationsprofil vor der Elektrodenoberfläche konvektionsabhängig. Zur Vereinfachung wird weiterhin angenommen, dass die Ethanolkonzentration an der Elektrodenoberfläche der vorgelegten Konzentration an Ethanol in der Lösung entspricht und der erste Reaktionsschritt also nicht diffusionsgehemmt ist.

Für die Oxidationsreaktion von Ethanol zu Acetaldehyd sowie von Acetaldehyd zur Essigsäure lassen sich unter Annahme einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung folgende Geschwindigkeitsgesetze aufstellen:

$$v_{\text{Ethanol}} = k_1 \cdot c_{\text{Ethanol}} \quad \text{bzw.} \quad v_{\text{Acetaldehyd}} = k_2 \cdot c_{\text{Acetaldehyd}} \quad (37)$$

In Gleichung (37) beschreibt v die Reaktionsgeschwindigkeit der jeweiligen Reaktion, k_1 und k_2 stehen für die Geschwindigkeitskonstanten der Oxidationsreaktionen und c_{Ethanol} und $c_{\text{Acetaldehyd}}$ für die Konzentrationen von Ethanol und Acetaldehyd an der Elektrodenoberfläche ($x = 0$). Gemäß den Reaktionsgeschwindigkeiten in Gleichung (37) lassen sich auch die durch die jeweilige Reaktion erzeugten Stromdichten berechnen. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung (38) wiedergegeben.

$$i_{Ethanol} = n \cdot F \cdot k_1 \cdot c_{Ethanol} \quad \text{bzw.} \quad i_{Acetaldehyd} = n \cdot F \cdot k_2 \cdot c_{Acetaldehyd} \quad (38)$$

In Gleichung (38) gibt der Faktor nF die bei der jeweiligen Reaktion geflossene Ladungsmenge an. Die Anzahl der übertragenen Elektronen ist für beide Reaktionen gleich zwei.

Um das Modell in Abbildung 50 vollständig zu beschreiben, fehlt noch ein Ausdruck für den Abtransport des reaktiven Intermediats Acetaldehyd. Dies geschieht in Gleichung (39) über die Stoffstromdichte, die über den Einfluss der Konvektion auf die Nernst'sche Diffusionsschicht δ_N konvektionsabhängig ist.

$$\dot{n}_{Acetaldehyd} = \frac{c_{Acetaldehyd}}{\delta_N} \cdot D_{Acetaldehyd} \quad (39)$$

In Gleichung (39) steht $D_{Acetaldehyd}$ für den Diffusionskoeffizienten von Acetaldehyd. Für die Gesamtstromdichte der Oxidation von Ethanol inklusive der Weiterreaktion von Acetaldehyd kann mit Gleichung (38) der Ausdruck in Gleichung (40) geschrieben werden.

$$i_{Gesamt} = i_{Ethanol} + i_{Acetaldehyd} = n \cdot F \cdot k_1 \cdot c_{Ethanol} + n \cdot F \cdot k_2 \cdot c_{Acetaldehyd} \quad (40)$$

Weiterhin kann angenommen werden, dass sich die zeitliche Änderung der Ethanolkonzentration aus der zeitlichen Änderung der Acetaldehydkonzentration durch Reaktion zur Essigsäure sowie der Abdiffusion von Acetaldehyd zusammensetzt.

$$k_1 \cdot c_{Ethanol} = k_2 \cdot c_{Acetaldehyd} + \frac{c_{Acetaldehyd}}{\delta_N} \cdot D_{Acetaldehyd} = c_{Acetaldehyd} \cdot \left(k_2 + \frac{D_{Acetaldehyd}}{\delta_N} \right) \quad (41)$$

Durch Umstellen von Gleichung (41) nach der Konzentration von Acetaldehyd erhält man Gleichung (42).

$$c_{Acetaldehyd} = \frac{k_1 \cdot c_{Ethanol}}{k_2 + \frac{D_{Acetaldehyd}}{\delta_N}} \quad (42)$$

Um die unbekannte Konzentration von Acetaldehyd aus Gleichung (40) zu eliminieren, kann nun Gleichung (42) in Gleichung (40) eingesetzt werden.

$$i_{Gesamt} = n \cdot F \cdot k_1 \cdot c_{Ethanol} + n \cdot F \cdot k_2 \cdot \frac{k_1 \cdot c_{Ethanol}}{k_2 + \frac{D_{Acetaldehyd}}{\delta_N}} \quad (43)$$

Da die Anzahl der übertragenen Elektronen für beide Reaktionen gleich zwei ist, kann Gleichung (43) noch weiter zusammengefasst werden.

$$i_{Gesamt} = n \cdot F \cdot k_1 \cdot c_{Ethanol} \cdot \left(1 + \frac{k_2}{k_2 + \frac{D_{Acetaldehyd}}{\delta_N}} \right) \quad (44)$$

Durch Erweiterung mit dem Nenner des Bruches in Gleichung (44) kann Gleichung (45) erhalten werden.

$$i_{Gesamt} = n \cdot F \cdot k_1 \cdot c_{Ethanol} \cdot \left(\frac{k_2 + \frac{D_{Acetaldehyd}}{\delta_N} + k_2}{k_2 + \frac{D_{Acetaldehyd}}{\delta_N}} \right) \quad (45)$$

Setzt man Gleichung (20) nun in Gleichung (45) ein, erhält man eine Beziehung, die neben den beiden Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 lediglich die Winkelgeschwindigkeit der RDE als Variable enthält.

$$i_{Gesamt} = n \cdot F \cdot k_1 \cdot c_{Ethanol} \cdot \left(\frac{k_2 + 0,62 \cdot D_{Acetaldehyd}^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} + k_2}{k_2 + 0,62 \cdot D_{Acetaldehyd}^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2}} \right) \quad (46)$$

Bei Vorgabe der gemessenen Gesamtstromdichten bei verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten, kann Gleichung (46) an diese Messergebnisse angefitet werden. Der zweidimensionale Fit erlaubt die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 unter der Annahme, dass diese für ein Potential konstant sind. Kann Gleichung (46) mit guter Übereinstimmung den Verlauf der Gesamtstromdichten mit der Winkelgeschwindigkeit wiedergeben, ist dies ein Hinweis darauf, dass die Modellvorstellung in Abbildung 50 zutrifft.

Um die gemessenen Daten als Vorgabe für den Fit nach Gleichung (46) nutzen zu können, wurden aus den cyclischen Voltammogrammen in Abbildung 49 im Potentialbereich zwischen 0,4 V und 0,9 V vs. RHE im anodischen Scan mit einem Abstand von 50 mV jeweils die Daten der Stromdichten für die dazugehörigen Rotationsgeschwindigkeiten extrahiert. Als Parameter für die Anpassung von Gleichung (46) an die gemessenen Stromdichten standen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 zur Verfügung. Die gemessenen Stromdichten bei einem Potential stellten die abhängigen, die in die Kreisfrequenz umgerechnete Rotationsgeschwindigkeit die unabhängigen Variablen dar. Als Konstanten wurden die Anzahl der ausgetauschten Elektronen ($n = 2$), die Faraday-Konstante ($F = 96485 \text{ As mol}^{-1}$), die Konzentration von Ethanol im Elektrolyten ($c_{Ethanol} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$), die kinematische Viskosität ($\nu = 0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, genähert) und der Diffusionskoeffizient für Acetaldehyd ($D_{Acetaldehyd} = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1[96]}$) angenommen.

Abbildung 51 stellt die gemessenen Stromdichten den nach der über die beiden Geschwindigkeitskonstanten angefitzten Gleichung (46) berechneten Stromdichten gegenüber.

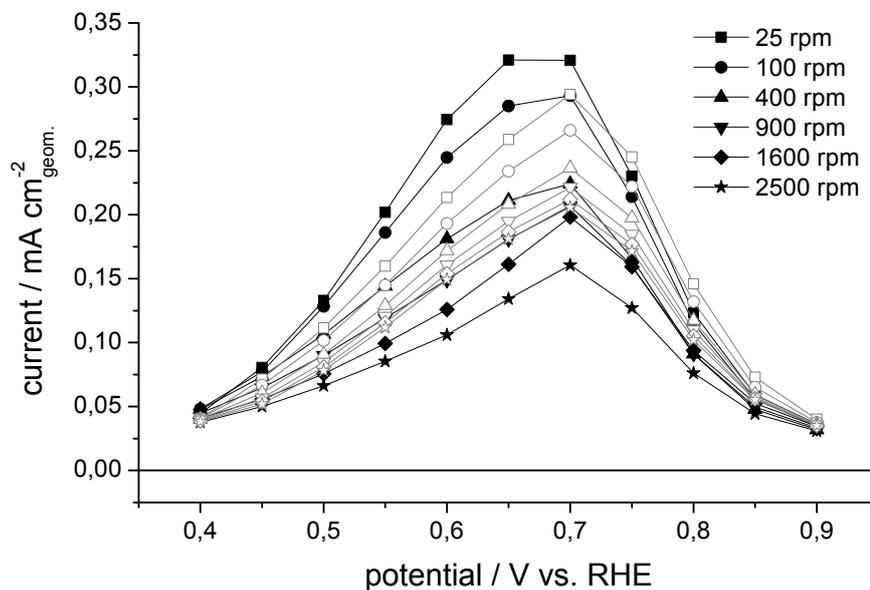


Abbildung 51: Gemessene Stromdichten (gefüllte Symbole, schwarz) und gemäß der angefitzten Gleichung (46) berechnete Stromdichten (offene Symbole, grau) für die Rotationsgeschwindigkeiten zwischen 25 rpm und 2500 rpm. Messung in 0,01 M Ethanol / 0,1 M KOH. Zuordnung der Symbole wie in der Grafik angegeben.

Wie in Abbildung 51 zu erkennen ist, kann die gemessene Abnahme der Stromdichten mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit nur qualitativ wiedergegeben werden. Nach dem zugrundeliegenden Modell wird im Extremfall bei $\omega \rightarrow \infty$ lediglich Acetaldehyd gebildet. Für $\omega \rightarrow 0$ wird hingegen nur Essigsäure gebildet, was einer Änderung der Stromdichte um einen Faktor zwei entspricht. Um im Modell aber nur annähernd einen Faktor zwei in der Änderung des Stroms zu erhalten, ist der experimentell bedingte Rotationsgeschwindigkeitsbereich bei weitem zu klein. Um gegenüber $\omega = 0$ eine Reduzierung der Stromdichte auf 55% des Ausgangswerts zu erreichen, wäre nach dem zugrundegelegten Modell eine Rotationsgeschwindigkeit von etwa 11000 Umdrehungen pro Minute nötig. Die Bandbreite der Stromabnahme mit der Rotationsgeschwindigkeit bei einem konstanten Potential kann somit durch Gleichung (46) unter Voraussetzung von konstanten Werten für k_1 und k_2 nicht wiedergegeben werden.

Die durch den Fit erhaltenen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 sind in Abbildung 52 als Funktion des Potentials wiedergegeben.

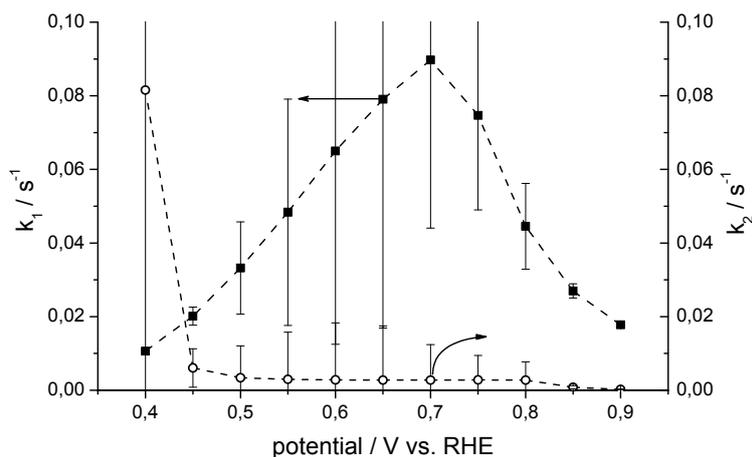


Abbildung 52: Aus dem Fit von Gleichung (46) an die Messwerte in Abbildung 51 erhaltene Daten für die Geschwindigkeitskonstanten k_1 (Quadrate) und k_2 (Kreise).

Die Tatsache, dass der Umfang der Abnahme der Strömdichten mit zunehmender Konvektion von Gleichung (46) nicht wiedergegeben werden kann, bedeutet, dass ein über den konvektiven Abtransport des reaktiven Intermediats hinausgehender Effekt die Ethanoloxidation überlagert. Solch ein Effekt könnte durch eine stark adsorbierende Spezies hervorgerufen werden (Vergiftung der Katalysatoroberfläche).

6.2.1.2 Stromtransienten bei überlagerter Modulation der Rotationsgeschwindigkeit

Die Messungen mit Modulation der Rotationsgeschwindigkeit sollen direkt Aufschluss über die Reversibilität des Stromabfalls bei erhöhter Konvektion geben. Für den Fall, dass für die Verminderung der Reaktionsstromdichten mit zunehmender Konvektion lediglich der reversible Abtransport des reaktiven Intermediats Acetaldehyd verantwortlich wäre, müsste bei der Modulation der Rotationsgeschwindigkeit immer wieder der Ausgangswert der Stromdichten erreicht werden. Für den anderen Grenzfall der irreversiblen Vergiftung der Elektrodenoberfläche sollte kein Ansteigen der Stromdichten beim Sprung auf die geringere Rotationsgeschwindigkeit zu verzeichnen sein.

Potentialverlauf und Rotationsgeschwindigkeit für ein solches Experiment sind in Abbildung 53 schematisch wiedergegeben.

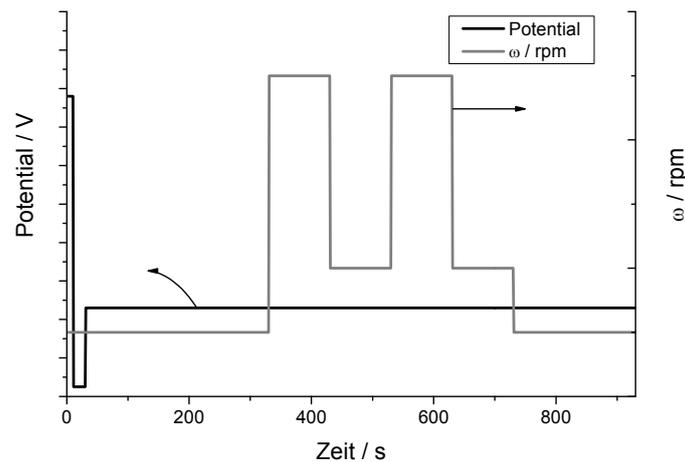


Abbildung 53: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs und der Rotationsgeschwindigkeit bei einer potentiostatischen Transientenmessung mit überlagerter Modulation der Rotationsgeschwindigkeit an einer RDE.

Bei der Messung wurde ein potentiostatisches Experiment mit sich verändernden Rotationsgeschwindigkeiten kombiniert. Nach den Polarisierungsschritten bei 1,55 V und 0,05 V folgte der Sprung auf das gewünschte Oxidationspotential. Dieses wurde für 900 Sekunden gehalten. Während den beiden Polarisierungsschritten und den ersten 300 Sekunden beim Oxidationspotential wurde eine Grundrotationsgeschwindigkeit angelegt (0 U min^{-1} , 25 U min^{-1} , 100 U min^{-1} , 600 U min^{-1} oder 2400 U min^{-1}). Von dieser Grundrotationsgeschwindigkeit aus wurde beginnend bei 300 Sekunden für jeweils 100 Sekunden die Rotationsgeschwindigkeit zweimal zwischen 2400 U min^{-1} und 600 U min^{-1} moduliert. Nach 700 Sekunden wurde für die verbleibenden 200 Sekunden der Messzeit wieder die Grundrotationsgeschwindigkeit eingestellt. Als abgrenzender Fall wurde die Messung bei einer Rotationsgeschwindigkeit von durchgehend 2400 U min^{-1} ohne Modulation betrachtet.

Abbildung 54 zeigt den Verlauf der Stromtransienten mit überlagerter Modulation der Rotationsgeschwindigkeit der RDE.

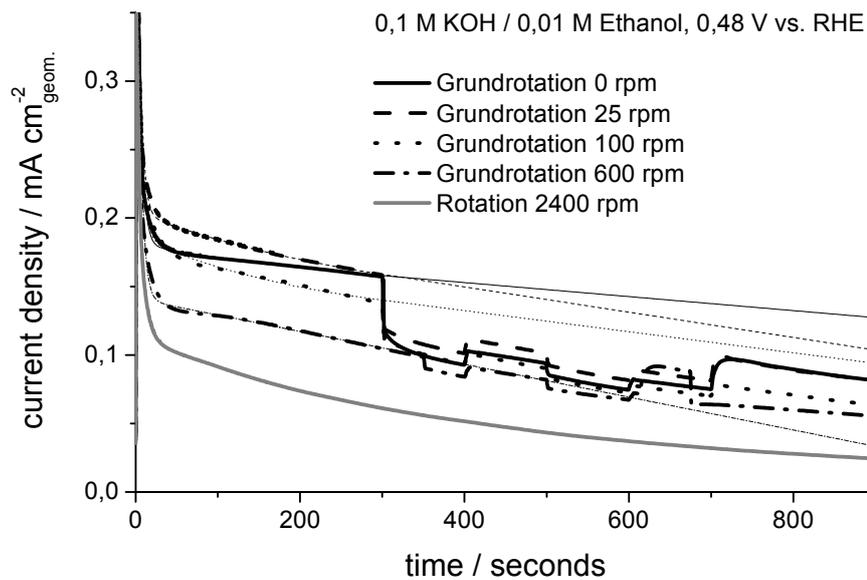


Abbildung 54: Stromtransienten mit überlagerter Modulation der Rotationsgeschwindigkeit zwischen der 2400 und 600 Umdrehungen pro Minute beim Potentialsprung auf 0,48 V vs. RHE. Grundrotation 0 rpm (schwarze Linie), 25 rpm (gestrichelt), 100 rpm (gepunktet), 600 rpm (strich-punkt) und durchgehend 2400 rpm (graue Linie) sowie exponentiell and die jeweils ersten 300 s angepasste und auf 900 s extrapolierte Kurven (dünne Linien).

Nach dem Potentialsprung von 0,05 V vs. RHE auf das Oxidationspotential nehmen zunächst alle Stromtransienten stark ab. Auffällig ist, dass bis 300 Sekunden nach dem Potentialsprung die größten Stromdichten für eine Grundrotationsgeschwindigkeit von 25 Umdrehungen pro Minute gemessen werden. Ansonsten sinken in diesem Bereich die gemessenen Stromdichten in der Reihenfolge der zunehmenden Rotationsgeschwindigkeiten. Nach 300 Sekunden ist bei allen Stromtransienten außer dem für die permanente Rotationsgeschwindigkeit von 2400 Umdrehungen pro Minute ein Absinken der gemessenen Stromdichten mit der Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit auf 2400 Umdrehungen pro Minute zu beobachten. Anschließend steigen die Stromdichten bei Verringerung der Rotationsgeschwindigkeit an und fallen bei Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit wieder ab. Beim Sprung auf die Grundrotationsgeschwindigkeit bei 700 Sekunden ist für die Grundrotationsgeschwindigkeiten 0, 25 und 100 Umdrehungen pro Minute ein weiteres Ansteigen der Stromdichte zu erkennen.

Das Beibehalten der Grundrotation in der Messung mit 600 Umdrehungen pro Minute Grundrotation bis etwa 350 Sekunden sowie das Abschalten der Rotation zwischen 620 und 680 Sekunden ist auf einen Fehler in der Ansteuerung des Motors der RDE zurückzuführen.

In Tabelle 15 wird die Ab- und Zunahme der Stromdichten mit der Modulation der Rotationsgeschwindigkeit genauer analysiert.

Tabelle 15: Relative Veränderung der Stromdichten bei Modulation der Rotationsgeschwindigkeit ausgehend von den Grundrotationsgeschwindigkeiten 0, 25, 100 und 600 rpm.

Grundrotation	Relative Veränderung der Stromdichte in % bei				
	Grundrotation → 2400 rpm	2400 rpm → 600 rpm	600 rpm → 2400 rpm	2400 rpm → 600 rpm	600 rpm → Grundrotation
0 rpm	-27,2	10,7	-9,6	10,1	29,0
25 rpm	-25,5	9,3	-9,2	9,2	23,6
100 rpm	-19,0	8,4	-8,3	6,5	12,6
600 rpm	-8,6	7,9	-8,1	7,1	-11,5

Hier wird deutlich, dass je geringer die Grundrotationsgeschwindigkeit ist, desto größer ist die anfängliche Stromabnahme beim Sprung auf 2400 Umdrehungen pro Minute. Während der Modulation der Rotationsgeschwindigkeit zwischen 2400 und 600 Umdrehungen pro Minute können jeweils Zu- und Abnahmen der Stromdichten beobachtet werden. Interessanterweise ist während der Modulation der Einfluss der Grundrotationsgeschwindigkeit nur noch gering, so dass die relativen Zu- und Abnahmen der gemessenen Stromdichten ähnlich ausfallen. Beim letzten Sprung auf die Grundrotationsgeschwindigkeit ist der Anstieg der Stromdichten dann wieder deutlich von der Grundrotationsgeschwindigkeit abhängig. Bei ausgeschalteter Rotation steigt im Vergleich zu den vorher angelegten 600 Umdrehungen pro Minute die Stromdichte am meisten an.

Für die erste Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit von der Grundrotationsgeschwindigkeit auf 2400 Umdrehungen pro Minute können ebenfalls nach Gleichung (47) die Geschwindigkeitskonstanten abgeschätzt werden.

$$\Delta i_{ges} = i(\omega_{Grundrotation}) - i(\omega_{2400rpm}) \quad (47)$$

In Gleichung (47) entsprechen $i(\omega_{Grundrotation})$ und $i(\omega_{2400rpm})$ den jeweiligen Ausdrücken nach Gleichung (46) für die entsprechende Grundrotation und für eine Rotationsgeschwindigkeit von 2400 Umdrehungen pro Minute. Durch Anpassen von Gleichung (47) an die gemessenen Differenzen der Stromdichten, können die beiden Geschwindigkeitskonstanten abgeschätzt werden. In Tabelle 16 werden die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten mit denen aus der cyclovoltammetrischen Messung bei einem Potential von 0,5 V vs. RHE in Abbildung 52 verglichen.

Tabelle 16: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 aus der Cyclovoltammetrie (Abbildung 52, 0,5 V vs. RHE) und dem chronoamperometrischen Experiment (Abbildung 54, 0,48 V vs. RHE).

	k_1 / s^{-1}	Standardfehler / s^{-1}	k_2 / s^{-1}	Standardfehler / s^{-1}
0,5 V vs. RHE, CV	0,0332	0,0125	0,0033	0,0086
0,48 V vs. RHE, CA	0,0377	0,0076	0,0071	0,0048

Wie sich zeigt, sind die Geschwindigkeitskonstanten unabhängig vom Experiment vergleichbar. Dementsprechend scheint in beiden Fällen der gleiche Mechanismus zu wirken.

Wie sich in Abbildung 54 für die Grundrotationsgeschwindigkeiten 0, 25 und 100 Umdrehungen pro Minute weiterhin zeigt, werden nach dem Sprung auf die Grundrotationsgeschwindigkeit bei 700 Sekunden die zu erwartenden theoretischen Stromdichten nicht mehr erreicht. Dies deutet auf eine irreversible Verminderung der Aktivität der Elektrodenoberfläche hin.

Auch hier fällt die Messung bei der Grundrotationsgeschwindigkeit von 600 Umdrehungen pro Minute wieder aus dem Rahmen. Hier liegt der gemessene Stromtransient bei 700 Sekunden deutlich über der aus den ersten 300 Sekunden des Stromverlaufs errechneten Kurve. Dies könnte dem fehlerhaften Rotationsprogramm geschuldet sein.

Die vorstehend beschriebenen Experimente zeigen, dass dem reversiblen Effekt der Konvektion zusätzlich ein irreversibler Effekt überlagert ist. Ob dieser irreversible Effekt durch die blockierende Adsorption der $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ -Spezies aus der Ethanoladsorption hervorgerufen wird, soll durch Experimente mit den Alkoholen Methanol und Ethylenglykol untersucht werden. Die Oxidation beider Alkohole verläuft im alkalischen Medium über reaktive Intermediate^{[94],[97],[98]}, wobei für Methanol eine Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff – Bindung entfällt. Für die Komplettoxidation von Ethylenglykol ist diese Bindungsspaltung erforderlich, jedoch werden durch seine bereits OH-Gruppen tragenden Kohlenstoffatome ebenfalls keine Adsorbate vom Typ $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ gebildet. Wenn der irreversible Vergiftungseffekt für Ethanol auf diesen Adsorbattyp zurückzuführen wäre, dürfte dieser Effekt für Methanol und Ethylenglykol nicht zum Tragen kommen.

Da die Oxidation dieser beiden Alkohole im Vergleich zu Ethanol später einsetzt, wurde ein um 100 mV höheres Oxidationspotential gewählt. Um den größtmöglichen Effekt zu erzielen, wurde das Experiment ohne Grundrotation wiederholt.

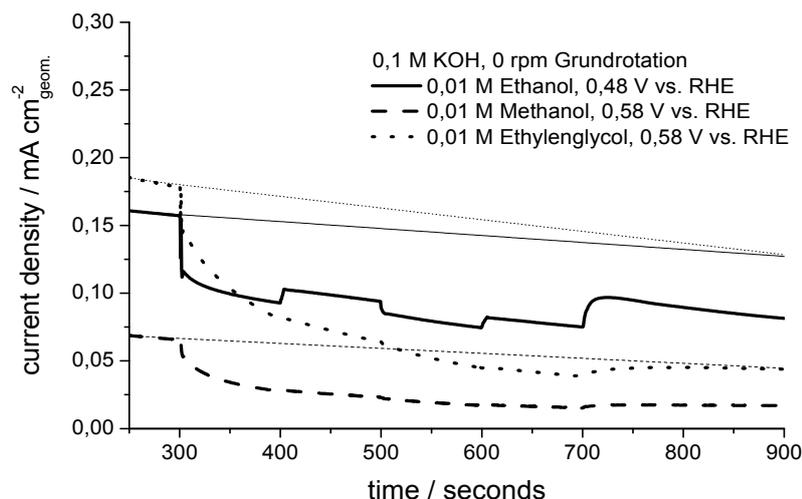


Abbildung 55: Gemessene Stromtransienten bei Modulation der Rotationsgeschwindigkeit ohne Grundrotation (schwarz) für Ethanol (Linie), Methanol (gestrichelt) und Ethylenglykol (gepunktet) sowie exponentiell an die jeweils ersten 300 Sekunden angepasste und auf 900 Sekunden extrapolierte Kurven (grau). Potentiostatische Oxidation bei 0,48 V vs. RHE (Ethanol) bzw. 0,58 V vs. RHE (Methanol und Ethylenglykol).

Wie Abbildung 55 zeigt, ist der Effekt der Verringerung der Stromdichten für Methanol und Ethylenglykol bei Einsetzen der Rotation bei 300 Sekunden ebenfalls vorhanden. In Tabelle 17 sind die relativen Veränderungen der jeweiligen Stromdichten ausgewertet.

Tabelle 17: Relative Veränderung der Stromdichten bei Modulation der Rotationsgeschwindigkeit ausgehend von der Grundrotationsgeschwindigkeit 0 rpm für die Alkohole Ethanol, Methanol und Ethylenglykol.

	Relative Veränderung der Stromdichte in % bei				
	0 rpm → 2400 rpm	2400 rpm → 600 rpm	600 rpm → 2400 rpm	2400 rpm → 600 rpm	600 rpm → 0 rpm
0,01 M Ethanol	-27,2	10,7	-9,6	10,1	29,0
0,01 M Methanol	-19,6	3,3	-4,7	5,7	13,9
0,01 M Ethylenglykol	-18,3	0,4	-2,6	1,0	17,6

Die Stromtransienten für Methanol und Ethylenglykol bilden die Modulation der Rotationsgeschwindigkeit ebenfalls nach, jedoch sind die relativen Veränderungen der Stromdichten wesentlich geringer als bei Ethanol. Dies gilt auch für die Zunahme des Stroms beim Abschalten der Rotation bei 700 Sekunden. Es scheint also, dass der überlagernde irreversible Effekt bei allen drei untersuchten Alkoholen vorhanden ist, während der reversible Effekt hauptsächlich bei Ethanol deutlich wird.

6.2.2 Untersuchung der Reaktionen von Ethanol und seiner Oxidationsprodukte mit DEMS

In diesem Kapitel werden die Reaktionen bei der Bulk-Oxidation von Ethanol und seiner Oxidationsprodukte mit DEMS näher betrachtet. Hierbei wurde zunächst die Abhängigkeit der Ethanoloxidation von der Ethanolkonzentration cyclovoltammetrisch untersucht. Weiterhin wird auch die cyclische Voltammetrie der Oxidationsprodukte von Ethanol, also Acetaldehyd und Essigsäure, studiert. Aus potentiostatischen Experimenten werden anschließend die formale Reaktionsordnung und die Stromausbeuten für die Oxidationsprodukte der Ethanoloxidation bestimmt, bevor abschließend der Einfluss von unterschiedlichen Carbonatgehalten der Elektrolyten auf die Ethanoloxidation untersucht wird.

6.2.2.1 Cyclische Voltammetrie von Ethanol

Zunächst wurden Cyclovoltammogramme zur Ethanoloxidation in der Dünnschichtzelle mit denen an einer Platin-Blechelektrode und einer Platin-RDE verglichen. Hierzu wurden die Ströme auf die elektrochemisch aktiven Oberflächen normiert (Abbildung 56).

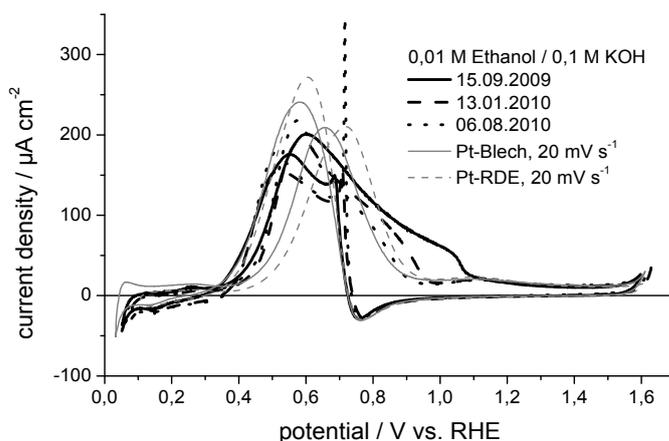


Abbildung 56: Vergleich der Cyclovoltammogramme in 0,01 M Ethanol / 0,1 M KOH an Platin. DEMS-Membranelektrode (drei verschiedene Messtage, schwarze Linie, schwarz gestrichelt, schwarz gepunktet), Pt-Blechelektrode (graue Linie, 20 mV s^{-1}), Pt-RDE (grau gestrichelt, 20 mV s^{-1}). Gezeigt sind jeweils die dritten Zyklen.

Die Tatsache, dass die Cyclovoltammogramme an den Membranelektroden in der Dünnschichtzelle eine andere Form als die an der Blech-Elektrode oder der RDE gemessenen Voltammogramme haben, ist eine Folge der unterschiedlichen Oberflächenstruktur und der erheblich größeren realen Oberfläche der Membranelektroden (etwa Faktor 10 bis 15). Ähnliche Effekte wurden auch für die Form des Cyclovoltammogramms bei der Oxidation von Methanol in Vergleichsmessungen an einer Platin-RDE und einer nanoporösen Platinelektrode in

alkalischer Lösung gefunden^[94]. Tabelle 18 fasst die Einsatzpotentiale der Oxidation, die Peakpotentiale und Peakströme im Potentialhin- und Rücklauf zusammen.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Einsatzpotentiale ($E_{\text{Onset, hin}}$), Peakpotentiale ($E_{\text{P, hin}}$, $E_{\text{P, rück}}$) und Peakstromdichten ($j_{\text{P, hin}}$, $j_{\text{P, rück}}$) für die Oxidation von 0,01 M Ethanol in 0,1 M KOH an verschiedenen Elektroden.

	$E_{\text{Onset, hin}}$ / V vs. RHE	$E_{\text{P, hin}}$ / V vs. RHE	$j_{\text{P, hin}}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{P, rück}}$ / V vs. RHE	$j_{\text{P, rück}}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$
Pt-Membranelektrode, 15.09.09	0,28	0,62	201	0,56	176
Pt-Membranelektrode, 13.01.10	0,29	0,60	194	0,53	156
Pt-Membranelektrode, 06.08.10	0,29	0,57	218	0,52	179
Pt-Blech	0,32	0,66	209	0,57	240
Pt-RDE	0,33	0,72	210	0,61	271

Da die drei zu unterschiedlichen Zeitpunkten an unterschiedlichen Membranelektroden gemessenen Cyclovoltammogramme die gleichen Charakteristika aufweisen, scheint die spezifische Form der Cyclovoltammogramme in der Tat auf den Messaufbau bzw. die Elektrode an sich zurückzuführen zu sein. Zudem sind die Grundbilder, wie zum Beispiel in Abbildung 19 gezeigt, durchaus mit den an einer Blechelektrode, der RDE oder in der Literatur^[3] gemessenen Grundbildern vergleichbar. Erst bei der Oxidation von Ethanol treten größere Abweichungen in der Form der Cyclovoltammogramme auf. Dies ist, wie Abbildung 57 zeigt, auch in saurem Medium zu beobachten.

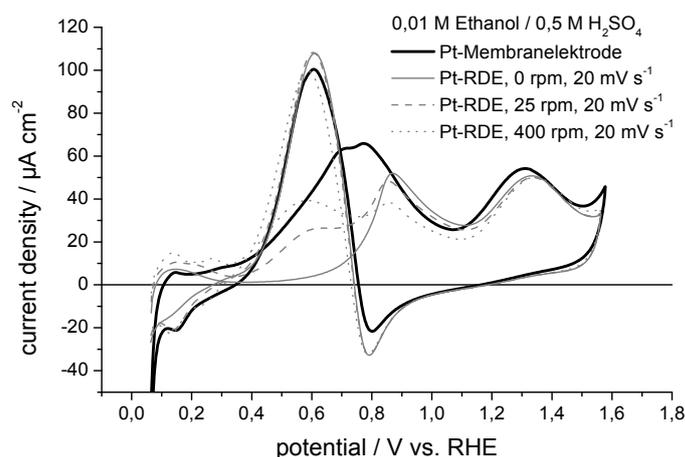


Abbildung 57: Vergleich der Cyclovoltammogramme in 0,01 M Ethanol / 0,5 M H₂SO₄ an Platin. DEMS-Membranelektrode (schwarz), Pt-RDE (grau: 0 (Linie), 25 (gestrichelt) und 400 Umdrehungen (gepunktet), alle 20 mV s⁻¹). Gezeigt sind jeweils die dritten Zyklen.

Die Veränderungen im Cyclovoltammogramm bei der Ethanoloxidation in saurem Medium beschränken sich hauptsächlich auf den ersten Oxidationspeak im Potentialhinlauf. Im Vergleich zur RDE ohne Rotation setzt an der Membranelektrode der Oxidationsstrom früher ein und liefert auch deutlich größere Stromdichten. Dies relativiert sich mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit der RDE, was ein Aufspalten des ersten Oxidationspeaks bewirkt. Solch eine Peakaufspaltung ist auch ansatzweise bei einem Volumenstrom von $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ an der Membranelektrode zu bemerken.

Abbildung 58 zeigt den Verlauf ausgewählter Ionenströme während des cyclischen Voltammogramms in alkalischer Ethanollösung.

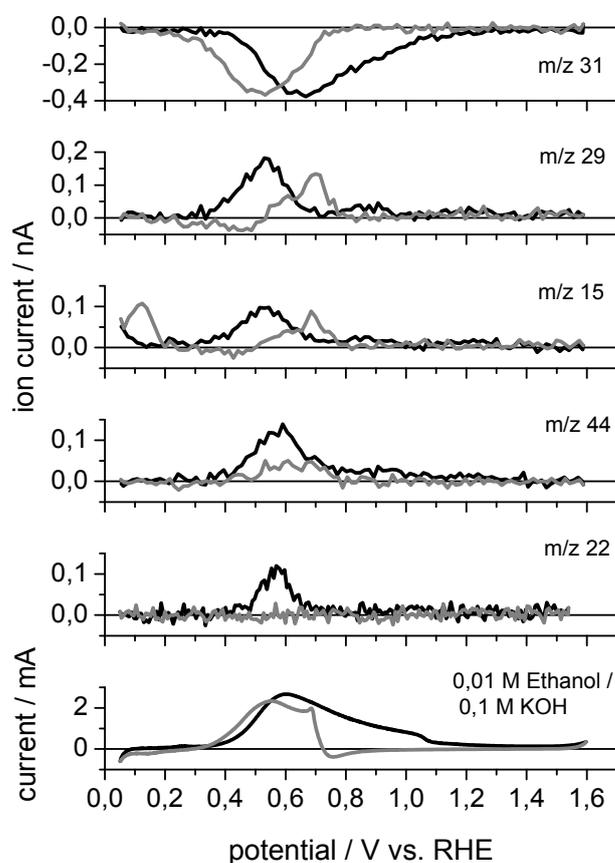


Abbildung 58: Untergrundkorrigierte Ionenströme und Faraday-Ströme (ganz unten) für die Umsetzung von $0,01 \text{ M Ethanol} / 0,1 \text{ M KOH}$ an Platin im cyclischen Voltammogramm. Schwarze Linie: Potentialhinlauf; graue Linie: Potentialrücklauf. Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s^{-1} , Volumenstrom $2,5 \text{ ml min}^{-1}$.

Aus dem negativen Verlauf des untergrundkorrigierten Ionenstroms für das Masse-zu-Ladung-Verhältnis 31 (Hauptfragment von Ethanol) ist erkennbar, dass sowohl im anodischen Potentiallauf als auch im kathodischen Potentiallauf Ethanol umgesetzt wird. Masse 29 stellt

das Hauptfragment von Acetaldehyd dar, wobei Acetaldehyd auch eine hohe Intensität auf den Masse-zu-Ladung-Verhältnissen 44 und 15 besitzt. Der Ionenstrom auf Masse 22 kommt ausschließlich durch das doppelt ionisierte Molekülion CO_2^{++} zustande. Wie hier zu erkennen ist, wird Kohlendioxid lediglich zwischen etwa 0,3 V und 0,7 V vs. RHE im Potentialhinlauf gebildet. Dieser Potentialbereich stimmt mit dem der Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid überein.

Die Bildung von Acetaldehyd wird über den gesamten Potentialbereich des Oxidationspeaks von etwa 0,3 V bis 1,2 V vs. RHE beobachtet. Die Massen 15, 29 und 44 verlaufen nahezu synchron zum Faraday-Strom, Abweichungen sind auf die Überlagerung durch die Fragmentierung von Ethanol auf die Massen 15 und 29, sowie Kohlendioxid auf die Masse 44 zurückzuführen.

Im kathodischen Potentiallauf setzt mit der Reduktion der Platinoxid-Schicht bei etwa 0,8 V vs. RHE erneut eine Oxidationsreaktion ein. Der Maximalstrom dieser Reaktion wird bei etwa 0,55 V vs. RHE erreicht. Da im kathodischen Potentiallauf kein Kohlendioxid gebildet wird (vergleiche m/z 22), kann die Acetaldehydbildung am besten auf Masse 44 verfolgt werden, da hier im Vergleich zu m/z 29 und m/z 15 die Fragmentierung von Ethanol am wenigsten überlagert. Am Verlauf von m/z 44 ist zu erkennen, dass die Acetaldehydbildung bei Potentialen unterhalb von 0,5 V vs. RHE deutlich zurückgeht. Da bei diesem Potential noch ein hoher Oxidationsstrom anliegt und ein starker Ethanolumsatz stattfindet (vergleiche Faraday-Strom und m/z 31), deutet dies auf eine weitere, zur Acetaldehydbildung parallel verlaufende Oxidationsreaktion hin. Es handelt sich hierbei vermutlich um die Bildung von Essigsäure bzw. Acetat.

Bei Potentialen unterhalb von 0,2 V vs. RHE wird analog zu den Adsorbatuntersuchungen in Kapitel 6.1.5 ebenfalls Methan gebildet (m/z 15). Da diese Methanbildung nicht mit einem Ethanolumsatz verbunden ist (vergleiche m/z 31), ist davon auszugehen, dass es sich hier wiederum um die Reduktion von Adsorbaten und nicht um eine Umsetzung von Ethanol aus dem Elektrolyten handelt. Bei der bereits weiter oben diskutierten Kohlendioxidbildung im Potentialhinlauf könnte es sich somit ebenfalls lediglich um die Oxidation von Ethanoladsorbaten handeln.

Weiterhin ist die Stromausbeute für die Kohlendioxidbildung recht niedrig. Zur Berechnung wurden eine für m/z 22 ermittelte Kalibrierkonstante von $1,56 \cdot 10^{-6}$ (dwell time 0,5 s, SEV-Spannung 1500 V) und eine Anzahl von sechs Elektronen pro gebildetem Kohlendioxidmolekül für die Bulk-Umsetzung von Ethanol zugrunde gelegt. Bezogen auf die gesamte

Ladungsmenge des Potentialhinlaufs beträgt die Stromeffizienz für die Kohlendioxidbildung etwa 7,5%, im Bereich zwischen 0,35 V und 0,8 V vs. RHE etwa 10,4%.

Wird die Ethanolkonzentration nun erhöht oder erniedrigt, hat dies einen Einfluss auf die Stromausbeute für die Kohlendioxidbildung.

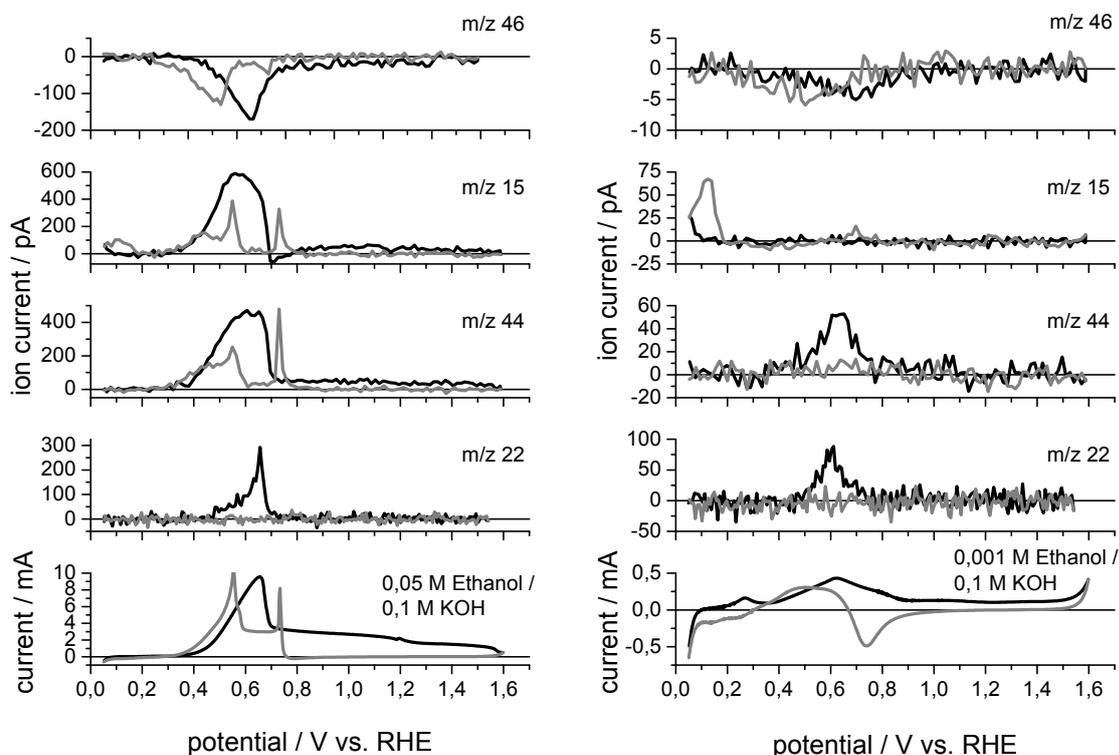


Abbildung 59: Cyclische Voltammogramme und Ionenströme für m/z 46, m/z 15, m/z 44 und m/z 22 für die Bulk-Oxidation von Ethanol in den Konzentrationen 0,05 M (links) und 0,001 M (rechts). Schwarze Linie: Potentialhinlauf; graue Linie: Potentialrücklauf. Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s^{-1} , Volumenstrom $2,5 \text{ ml min}^{-1}$.

Wie in Abbildung 59 links zu sehen ist, ist der Oxidationspeak bei der Oxidation von 0,05 M Ethanol deutlich verbreitert. Bezüglich der Stromausbeute für Kohlendioxid kann hier im Potentialhinlauf ein Wert von 2,6% für den gesamten Potentialbereich und 4,9% zwischen 0,35 V und 0,8 V vs. RHE berechnet werden.

Erniedrigt man die Ethanolkonzentration auf 1 mM, so führt dies zu Cyclovoltammogrammen wie sie in Abbildung 59 rechts gezeigt sind. Hier ist der Oxidationspeak im Potentialhinlauf symmetrischer und eine Stromwelle, die aus der Wasserstoffdesorption resultiert, wird bei etwa 0,25 V vs. RHE sichtbar. Dies bedeutet, dass bei dieser Konzentration neben Ethanol auch noch Wasserstoff adsorbieren kann. Die Stromausbeute für die Kohlendioxidbildung liegt im Fall der 1 mM Ethanollösung bei 50,9% im gesamten Potentialfenster und bei

53,3% im Potentialbereich zwischen 0,35 V und 0,8 V vs. RHE. Tabelle 19 fasst die Auswertung der Cyclovoltammogramme und die ermittelten Stromeffizienzen noch einmal zusammen.

Tabelle 19: Übersicht über die Auswertung der cyclischen Voltammogramme und der Ionenströme für Kohlendioxid bei unterschiedlichen Ethanolkonzentrationen. $Q_{m/z22}$: Integrierter Ionenstrom m/z 22, Q_F : Integrierter Faraday-Strom der Ethanoloxidation abzüglich des Grundbildes, CE: Stromausbeute für die Kohlendioxidbildung, Bereich 1: 0,05 V – 1,55 V vs. RHE, Bereich 2: 0,35 V – 0,8 V vs. RHE.

c_{Ethanol} / mol l ⁻¹	$Q_{m/z 22}$ / nC	Q_F Bereich 1 / mC	Q_F Bereich 2 / mC	CE Bereich 1 / %	CE Bereich 2 / %
0,001	1,44	10,8	10,3	50,9	53,3
0,01	1,94	99,4	71,4	7,5	10,4
0,05	2,18	326,7	171,5	2,6	4,9

Wie die Ladungsmenge für das Masse-zu-Ladung-Verhältnis 22 in Tabelle 19 zeigt, ist die Kohlendioxidbildung nur in relativ geringem Maß von der Ethanolkonzentration abhängig. Während sich die Faraday-Ladungsmenge im gesamten Potentialbereich beispielsweise bei einer Veränderung der Ethanolkonzentration von 1 mM auf 0,01 M Ethanol gut vereinfacht, wächst die Kohlendioxidbildung lediglich um rund 35%.

Nimmt man an, dass die gebildete Kohlendioxidmenge lediglich aus der Desorption von adsorbiertem Kohlenmonoxid aus der Ethanoladsorption stammt, so müsste diese Menge geringer sein als die Menge, die aus dem Sättigungsbedeckungsgrad an Ethanoladsorbaten resultiert. In Kapitel 6.1.3 wurde für die Adsorption aus 0,01 molarer Ethanolösung ein maximaler Belegungsgrad für Kohlenmonoxid von $\theta_{\text{CO}} = 0,45$ berechnet. Legt man diesen Wert zugrunde, so ergibt sich analog aus der massenspektrometrischen Ladungsmenge im CO-Stripping-Experiment (m/z 22: 3,81 nC) eine maximale Ladungsmenge für die Kohlendioxidbildung aus Ethanoladsorbaten von $Q_{m/z22} = 1,71$ nC. Wie Tabelle 19 zeigt, wird dieser Wert bei einer 0,01 molaren Ethanolösung bereits überschritten. Dies ist ein klarer Hinweis darauf, dass die Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid aus der Ethanoladsorption nicht allein für die Kohlendioxidbildung verantwortlich sein kann.

6.2.2.2 Cyclische Voltammetrie der Oxidationsprodukte von Ethanol

Auch die beiden angenommenen Hauptoxidationsprodukte der Ethanoloxidation Acetaldehyd und Essigsäure wurden mit cyclischer Voltammetrie untersucht. Abbildung 60 zeigt die Ionenströme und die Faraday-Ströme bei der Umsetzung der beiden Substanzen in alkalischer Lösung.

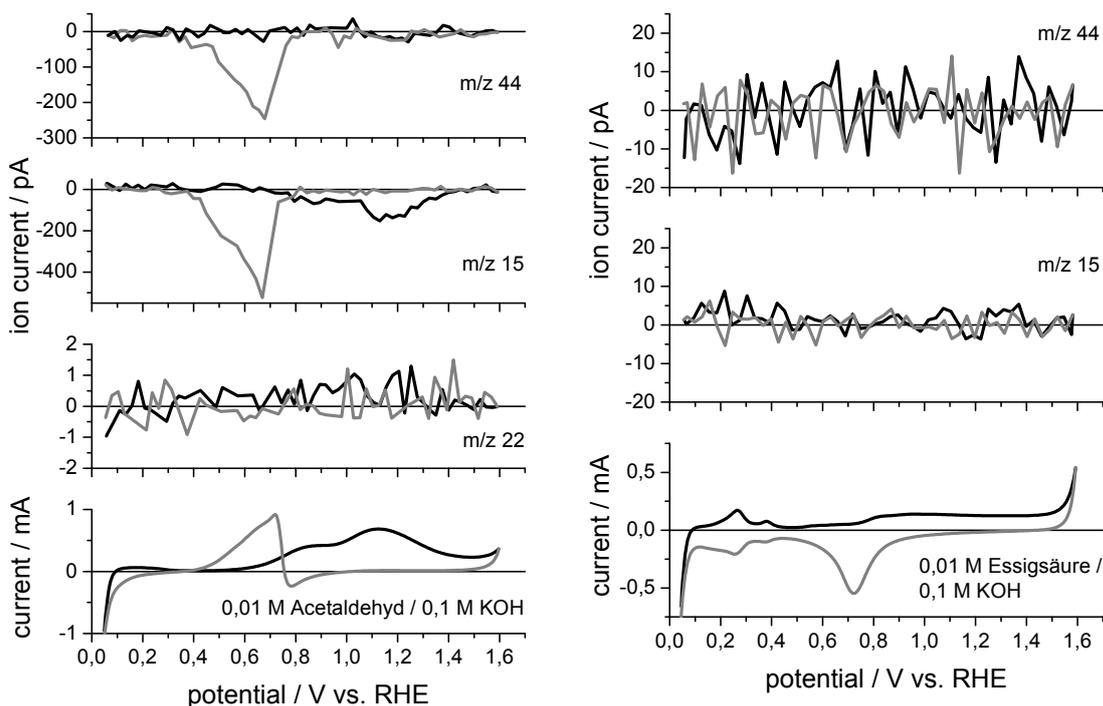


Abbildung 60: Untergrundkorrigierte Ionenströme und Faraday-Ströme (ganz unten) für die Umsetzung von 0,01 M Acetaldehyd (links) bzw. 0,01 M Essigsäure (rechts) in 0,1 M KOH an Platin. Schwarze Linie: Potentialhinlauf; graue Linie: Potentialrücklauf. Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s^{-1} , Volumenstrom $1,9 \text{ ml min}^{-1}$ (Acetaldehyd) bzw. $1,8 \text{ ml min}^{-1}$ (Essigsäure).

Die Oxidation von Acetaldehyd in cyclischen Voltammogramm beginnt im Potentialhinlauf bei etwa $0,45 \text{ V vs. RHE}$. Es schließt sich ein Doppelpeak mit den Peakpotentialen $0,85 \text{ V}$ und $1,15 \text{ V vs. RHE}$ an. Im Potentialrücklauf befindet sich ein spitzer Oxidationspeak mit einem Peakpotential von etwa $0,7 \text{ V vs. RHE}$.

Die Massen 15 und 44 verlaufen synchron zum Faraday-Strom und deuten den Umsatz von Acetaldehyd aus dem Elektrolyten an. Ein nennenswerter Umsatz zu Kohlendioxid ist anhand des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses 22 weder im Potentialhin- noch im Potentialrücklauf zu erkennen. Es ist also davon auszugehen, dass Acetaldehyd praktisch vollständig zur Essigsäure bzw. zum Acetat umgesetzt wird.

Wie sowohl das cyclische Voltammogramm als auch die aufgenommenen Ionenströme in Abbildung 60 zeigen, werden im Fall der Essigsäure in alkalischer Lösung keine Produkte gebildet. Da die Essigsäure wie bereits gezeigt ebenfalls nicht nennenswert an Platin adsorbiert, handelt es sich hierbei eindeutig um ein Endprodukt der Ethanoloxidation an Platin im alkalischen Medium.

6.2.2.3 Bestimmung der Reaktionsordnung für die Ethanoloxidation

Zur Ermittlung der Reaktionsordnung wurden potentiostatische Experimente mit unterschiedlichen Ethanolkonzentrationen durchgeführt. Hierzu wurden Messungen bei einem Potential im Peakanstieg durchgeführt und die Ströme nach 200 Sekunden ausgewertet. Um bei den potentiostatischen Experimenten vergleichbare Anfangsbedingungen zu schaffen, wurde die Elektrode vor dem Sprung auf das eigentliche Oxidationspotential für 20 Sekunden bei 1,55 V vs. RHE und für 10 Sekunden bei 0,05 V vs. RHE polarisiert. Im ersten Polarisations-schritt sollen auf der Oberfläche verbliebene Adsorbate oxidiert werden, im zweiten Polarisations-schritt wird die Platinoxidschicht komplett reduziert.

Die Stromspitze nach dem Sprung auf das eigentliche Oxidationspotential wird unter anderem durch die Umladung der Doppelschicht verursacht. Dieser Prozess ist hauptsächlich kapazitiver Natur und somit nur von verhältnismäßig kurzer Dauer. Weiterhin findet in den ersten Sekunden auch die Adsorption und Oxidation von Ethanol an der unbelegten Katalysatoroberfläche statt, was ebenfalls zur Bildung der Stromspitze beiträgt, da die Elektrodenoberfläche mit der Zeit durch Adsorbate des Ethanols blockiert wird und der Strom so absinkt. Im weiteren Verlauf der Messung fällt der Strom langsam weiter ab, was durch die fortschreitende Blockade der Elektrodenoberfläche zu erklären ist. Dieses Absinken des Stroms führt theoretisch nach sehr langen Zeiten zu einem stationären Strom. In der vorliegenden Arbeit wird daher die Auswertung vergleichend nach 200 Sekunden durchgeführt. Es handelt sich bei den ausgewerteten Strömen also um quasi-stationäre Ströme. Um Auswertungsfehler durch Stromschwankungen gering zu halten, wird der quasi-stationäre Strom über die letzten 20 Sekunden der Messung gemittelt.

Die Oxidationsreaktion von Ethanol kann allgemein durch folgendes Geschwindigkeitsgesetz beschrieben werden:

$$v = k \cdot c_{Ethanol}^n \quad (48)$$

Hierin steht v für die Reaktionsgeschwindigkeit, k für die Geschwindigkeitskonstante, $c_{Ethanol}$ für die Ethanolkonzentration in der Lösung und n für die Gesamtreaktionsordnung. Somit gilt für den Strom der Ethanoloxidation der folgende Zusammenhang.

$$I_{Ethanol} = n \cdot F \cdot k \cdot c_{Ethanol}^n \quad (49)$$

Durch Logarithmieren erhält man Gleichung (50).

$$\log(I_{Ethanol}) = \log(n \cdot F \cdot k) + n \cdot \log(c_{Ethanol}) \quad (50)$$

Hieraus ist ersichtlich, dass die Gesamtreaktionsordnung als Steigung aus einer doppelt-logarithmischen Auftragung des Stroms gegen die Ethanolkonzentration erhalten werden kann.

Abbildung 61 zeigt die Stromtransienten sowie die doppelt-logarithmische Auswertung für die Ethanoloxidation nach einem Potentialsprung von 0,05 V vs. RHE auf 0,5 V vs. RHE.

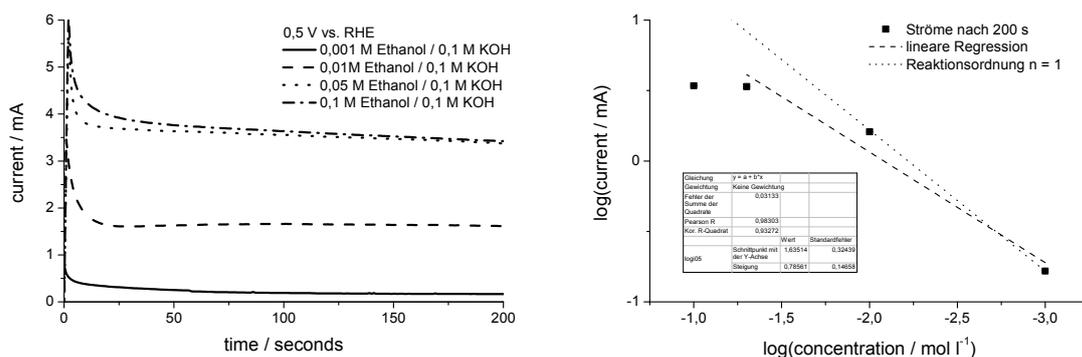


Abbildung 61: Potentiostatische Stromtransienten (links) und doppelt-logarithmische Auswertung der Ströme nach 200 Sekunden (rechts) für die Oxidation unterschiedlicher Ethanolkonzentrationen in 0,1 M KOH bei 0,5 V vs. RHE. Gepunktet: Reaktionsordnung $n = 1$.

Bei den Messungen ergibt sich in der doppelt-logarithmischen Auftragung der Ströme nach 200 Sekunden nur in grober Näherung ein linearer Zusammenhang. Am ehesten trifft dieser auf die Konzentrationen zwischen $0,001 \text{ mol l}^{-1}$ und $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ zu. Als Gesamtreaktionsordnung für die Ethanoloxidation lässt sich aus der Steigung ein Wert von $n = 0,79 \pm 0,15$ errechnen. Die Tatsache, dass die lineare Näherung in der doppelt-logarithmischen Auftragung bei höheren Konzentrationen abzuknicken scheint, könnte auf einen Sättigungseffekt der Elektrode zurückzuführen sein. Ein ähnliches Phänomen wurde auch bei der Bestimmung der Reaktionsordnung für die Ethanoloxidation in saurem Medium beobachtet^[99].

Wie Abbildung 61 rechts ebenfalls zeigt, liegen die Messwerte für geringe Ethanolkonzentrationen auf der Gerade für eine Reaktionsordnung von $n = 1$. Dies würde bedeuten, dass hier die Reaktionsgeschwindigkeit lediglich von der Ethanolkonzentration abhängt.

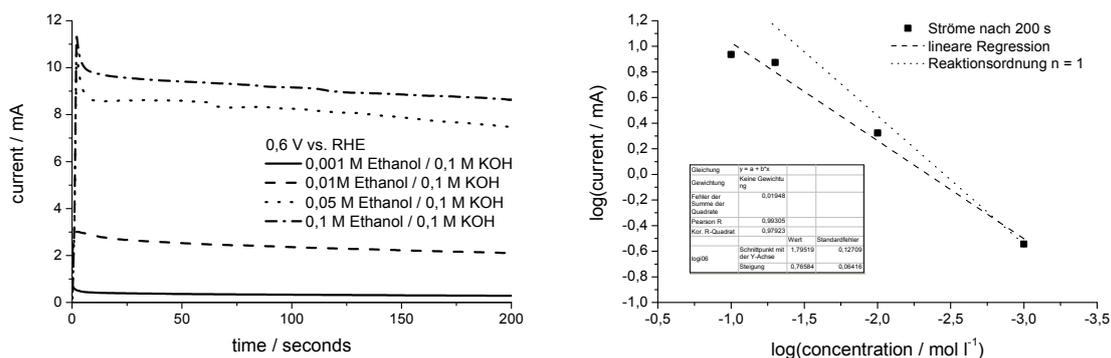


Abbildung 62: Potentiostatische Stromtransienten (links) und doppel-logarithmische Auswertung der Ströme nach 200 Sekunden (rechts) für die Oxidation unterschiedlicher Ethanolkonzentrationen in 0,1 M KOH bei 0,6 V vs. RHE. Gepunktet: Reaktionsordnung $n = 1$.

Die Messungen in Abbildung 62, die bei 0,6 V vs. RHE nahe des Peakpotentials der Ethanoloxidation durchgeführt wurden, ergeben eine Gesamtreaktionsordnung von $n = 0,77 \pm 0,06$. Die Reaktionsordnungen bei 0,5 V und 0,6 V vs. RHE sind also vergleichbar. Auch bei der Messung bei 0,6 V vs. RHE ist eine leichte Abweichung vom linearen Zusammenhang in der doppel-logarithmischen Auftragung bei der größten gemessenen Ethanolkonzentration festzustellen, jedoch ist sie nicht so ausgeprägt wie bei 0,5 V vs. RHE. Erklärt man das Abweichen vom linearen Zusammenhang bei 0,5 V vs. RHE mit der Sättigung der Elektrodenoberflächen durch Ethanoladsorbate, so ließe sich das spätere oder nicht so starke Auftreten dieses Sättigungsphänomens bei 0,6 V vs. RHE mit einer Erhöhung der Reaktionsrate dieser Adsorbate gegenüber 0,5 V vs. RHE erklären.

Insgesamt sind die im Alkalischen bestimmten Reaktionsordnungen geringfügig höher, als die Reaktionsordnungen, die für die Ethanoloxidation in saurem Medium zu $n = 0,6^{[21]}$ bzw. $n = 0,7^{[99]}$ bestimmt wurden.

Zum Vergleich wird für Methanol in 0,5 M Schwefelsäure im Potentialbereich zwischen 0,5 V und 0,8 V vs. RHE ein Wert von $n = 0,5$ angegeben^[52], in^[100] wird in gleichem Medium bei 0,65 V eine Reaktionsordnung von 0,4 festgestellt.

Im Vergleich zu den Reaktionsordnungen unter stationären Bedingungen nach 200 s wurden in Abbildung 63 die Strommaxima der Stromtransienten bei 0,5 V und 0,6 V vs. RHE nach ein bis zwei Sekunden ausgewertet. Auch hier wurden die Reaktionsordnungen aus einer linearen Regression der doppel-logarithmischen Auftragung der Strommaxima im Konzentrationsbereich zwischen $0,001 \text{ mol l}^{-1}$ und $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ ermittelt.

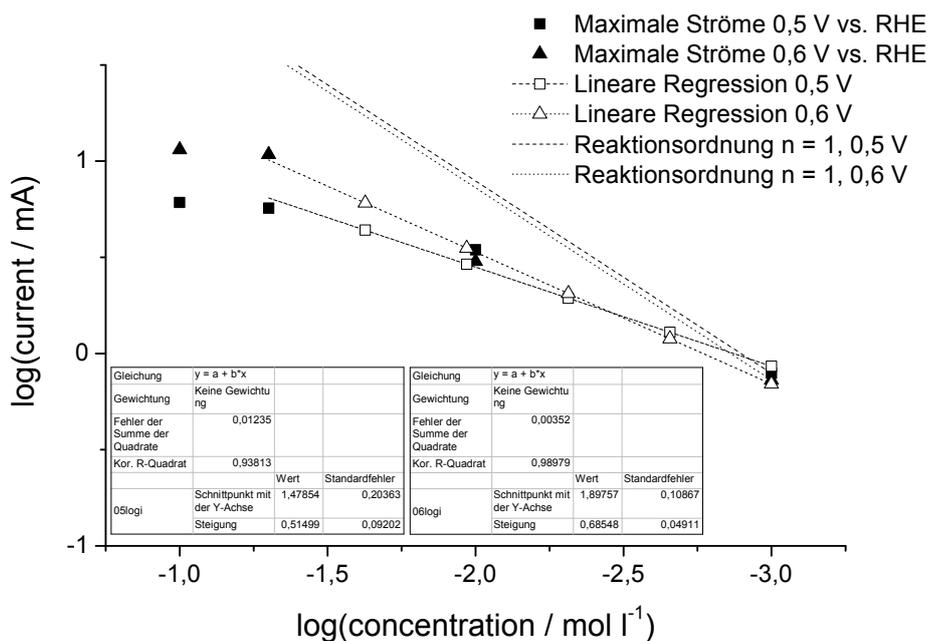


Abbildung 63: Doppelt-logarithmische Auswertung der maximalen Ströme aus den potentiostatischen Stromtransienten der Oxidation von verschiedenen Ethanolkonzentrationen in 0,1 M KOH für 0,5 V und 0,6 V vs. RHE (nach 1 – 2 s). Lineare Regression der Datenpunkte (gestrichelt bzw. gepunktet mit Symbol) sowie Geraden für Reaktionsordnung $n = 1$ (gestrichelt bzw. gepunktet).

Für die Ethanoloxidation bei 0,5 V vs. RHE wurde eine auf die maximalen Ströme bezogene Reaktionsordnung von $n = 0,51 \pm 0,09$ ermittelt, bei 0,6 V vs. RHE lag sie bei $n = 0,69 \pm 0,04$. Während die Reaktionsordnung aus den maximalen Strömen bei 0,5 V vs. RHE geringer als die aus den stationären Strömen erscheint, stimmen die Reaktionsordnungen aus den maximalen und stationären Strömen bei 0,6 V vs. RHE im Rahmen der Abweichungen überein. Dies deutet an, dass bei 0,6 V vs. RHE zu Beginn der Oxidationsreaktion sowie im stationären Zustand der gleiche Reaktionsmechanismus vorliegt.

Auch bei den maximalen Strömen ist bei hohen Konzentrationen ein abweichen vom anfänglich linearen Verhalten in der doppelt logarithmischen Auftragung zu beobachten. Ebenfalls ist hier diese Abweichung bei 0,5 V vs. RHE ausgeprägter als bei 0,6 V vs. RHE. Die verhältnismäßig kleine Reaktionsordnung bei 0,5 V vs. RHE könnte daher bereits durch diese Abweichung beeinflusst sein. Eine Regression im Konzentrationsbereich zwischen $0,001 \text{ mol l}^{-1}$ und $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ ergibt für 0,5 V vs. RHE eine Reaktionsordnung von $n = 0,65$.

6.2.2.4 Bestimmung der Stromausbeuten in potentiostatischen Experimenten in Abhängigkeit von Potential, Ethanolkonzentration und Volumenstrom

Neben den potentiodynamischen Messungen ist die Auswertung potentiostatischer Messungen zur Charakterisierung der Oxidationsreaktion von Ethanol wichtig. Durch die Ermittlung der Stromausbeuten für die unterschiedlichen Oxidationsprodukte in der potentiostatischen Messung können Rückschlüsse auf die Bulk-Oxidation von Ethanol gezogen werden.

Die Stromausbeuten für die Reaktionsprodukte Kohlendioxid und Acetaldehyd wurden wie beschrieben durch separate Kalibrierexperimente unter Zuhilfenahme von Gleichung (27) bestimmt. Die Stromausbeute für Essigsäure / Acetat wurde rechnerisch aus den beiden gemessenen Stromausbeuten für Kohlendioxid und Acetaldehyd unter der Voraussetzung, dass nur diese drei Produkte auftreten, nach Gleichung (28) ermittelt.

Abbildung 64 zeigt exemplarisch die Auswertung der untergrundkorrigierten Ionenströme und Faraday-Stromtransienten im potentiostatischen Sprungexperiment bei 0,6 V vs. RHE. Mit allen anderen untersuchten Potentialen wurde in gleicher Weise verfahren.

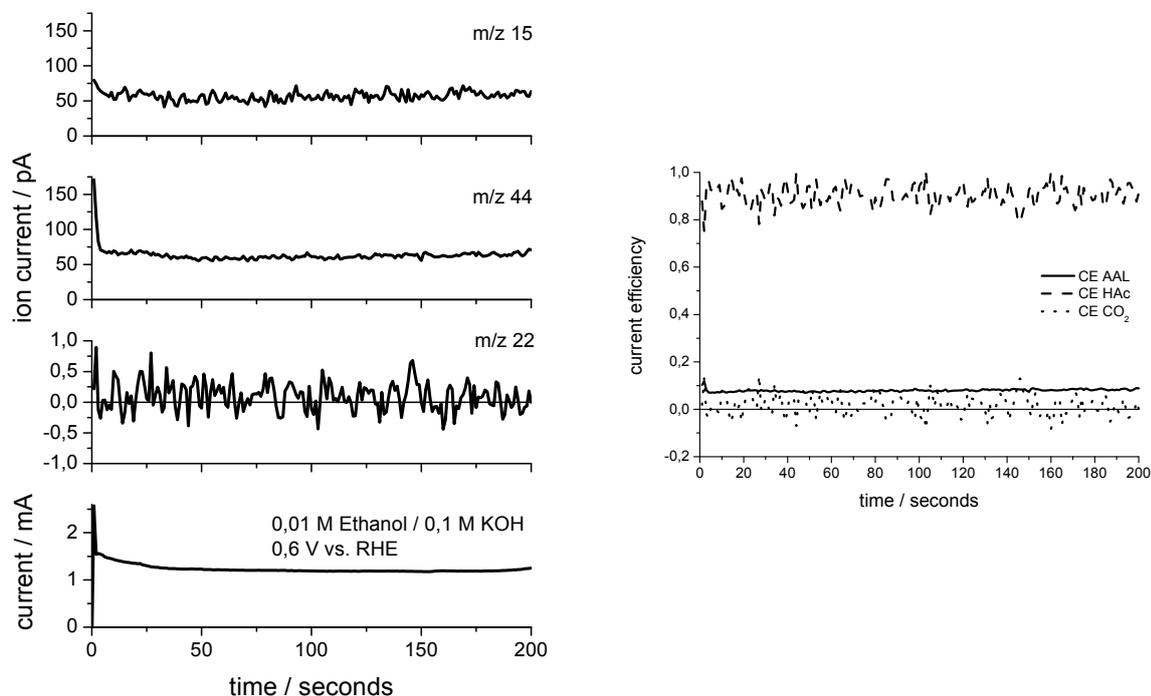


Abbildung 64: Untergrundkorrigierte Ionenströme (links oben) und Stromtransient (links unten) sowie Stromausbeuten für die Bildung von Acetaldehyd, Essigsäure / Acetat und Kohlendioxid (rechts) beim Potentialsprung auf 0,6 V vs. RHE.

Tabelle 20 stellt die berechneten Mittelwerte sowie die absoluten und relativen Standardabweichungen für die Stromausbeuten und die Faraday-Ströme des Potentialsprungexperiments auf 0,6 V vs. RHE dar.

Tabelle 20: Stromausbeuten (CE) und Oxidationsstrom für die Bildung der Produkte Acetaldehyd, Essigsäure / Acetat und Kohlendioxid bei einem Potentialsprung auf 0,6 V vs. RHE. Die Mittelwerte wurden aus den letzten 50 Sekunden der Messung berechnet. σ : Standardabweichung des Mittelwerts; $\sigma_{\text{rel.}}$: relative Standardabweichung des Mittelwerts.

	Mittelwert	σ	$\sigma_{\text{rel.}} / \%$
0,6 V vs. RHE			
CE Acetaldehyd	0,08	0,006	8,3
CE Essigsäure / Acetat	0,91	0,040	4,4
CE Kohlendioxid	0,01	0,037	368,8
Strom / μA	1203	17,3	1,4

Wie Tabelle 20 zeigt, können die Stromausbeuten für Acetaldehyd und Essigsäure / Acetat mit einiger Genauigkeit errechnet werden. Bei der Stromausbeute für Kohlendioxid hingegen ist die Schwankung aufgrund des verrauschten Signals von m/z 22 deutlich größer, sodass die durch den Mittelwert angezeigte Kohlendioxidbildung nicht signifikant ist.

Abbildung 65 zeigt die ermittelten Stromausbeuten und die potentiostatischen Ströme im Potentialbereich zwischen 0,4 V und 0,85 V vs. RHE.

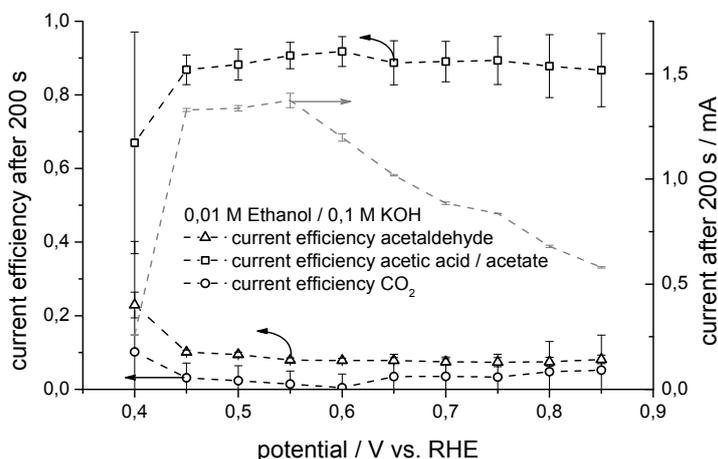


Abbildung 65: Darstellung der berechneten Stromausbeuten für Acetaldehyd (Dreieck), Essigsäure / Acetat (Quadrat) und Kohlendioxid (Kreis) sowie der gemessenen Faraday-Ströme bei potentiostatischen Sprungexperimenten im Potentialbereich zwischen 0,4 V und 0,85 V vs. RHE in 0,01 M Ethanol / 0,1 M KOH bei einem konstanten Volumenstrom von 2,4 ml min⁻¹.

Bis auf die Messung bei 0,4 V vs. RHE bietet sich ein recht einheitliches Bild. Unabhängig vom Potential ist die Stromausbeute für die Essigsäure / Acetatbildung mit einem Wert

zwischen 0,85 und 0,9 deutlich am größten. Mit Stromausbeuten um 0,1 folgt die Bildung von Acetaldehyd, während die Kohlendioxidbildung nicht signifikant zum Gesamtoxidationsstrom beiträgt.

Die ermittelten Ergebnisse bestätigen qualitativ die in ^[47] veröffentlichte Produktverteilung, obwohl dort mit unterschiedlichen Alkohol- und Laugenkonzentrationen an Platin-Scheibenelektroden in ruhendem Elektrolyt gearbeitet wurde. In ^[47] wurde Acetat als Hauptprodukt festgestellt und das Verhältnis von Acetaldehyd und Acetat etwa mit 8 : 100 durch HPLC-Analyse bestimmt. Kohlendioxid konnte dort aufgrund der Analysenmethode nicht quantifiziert werden.

Im Folgenden soll der Einfluss des Volumenstroms und der Ethanolkonzentration auf Stromausbeuten im potentiostatischen Experiment in alkalischem Medium untersucht werden. Für den Fall einer massentransportlimitierten Reaktion müsste der Reaktionsstrom gemäß Gleichung (51) vom Volumenstrom abhängen^[68].

$$I_{\text{lim}} = g \cdot n \cdot F \cdot c \cdot D^{2/3} \cdot u^x \quad (51)$$

Gleichung (51) stellt die Abhängigkeit des massentransportlimitierten Grenzstromes von der Anzahl der übertragenen Elektronen (n) und der Faraday-Konstante (F), sowie der Ausgangskonzentration der aktiven Spezies im Elektrolyten (c), des Diffusionskoeffizienten dieser Spezies (D) und des Volumenstroms (u) dar. Der Faktor g enthält alle Abhängigkeiten von der Geometrie der überströmten Elektrode und der Zellgeometrie. Die Abhängigkeit des massentransportlimitierten Grenzstroms vom Volumenstrom ist weiterhin von der Art der vorliegenden Strömung in der Zelle beeinflusst, was sich im Exponenten x ausdrückt. Für die Grenzfälle „Wall-Jet“-Strömung (orthogonal angeströmte Elektrode) und Kanalströmung beträgt der Exponent des Volumenstroms $x = 3/4$ bzw. $x = 1/3$. Da in der verwendeten Zelle vermutlich eine Mischung aus beiden Strömungsarten vorliegt, nahe des Elektrolytzufusses „Wall-Jet“- Bedingungen, mit zunehmender Entfernung vom angeströmten Mittelpunkt der Elektrode Kanalströmungsbedingungen, sollte sich der Exponent im vorliegenden Fall dazwischen bewegen^[68]. In jedem Fall ist aber gemäß Gleichung (51) mit einer Zunahme des massentransportlimitierten Stroms mit steigendem Volumenstrom zu rechnen.

Da der Reaktionsstrom nach Gleichung (51) linear von der Reaktandkonzentration abhängt, sollte sich im Falle der Massentransportlimitierung der Reaktion der Oxidationsstrom entsprechend linear mit Steigerung der Ethanolkonzentration erhöhen.

Um den Einfluss von Konzentration und Volumenstrom auf die Ethanoloxidation zu überprüfen, wurden für die Ethanolkonzentrationen $0,001 \text{ mol l}^{-1}$, $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ und $0,05 \text{ mol l}^{-1}$

mit variablen Volumenströmen potentiostatische Messungen bei 0,5 V vs. RHE durchgeführt. Abbildung 66 fasst die Ergebnisse der potentiostatischen Messungen bei unterschiedlichen Flussraten zusammen.

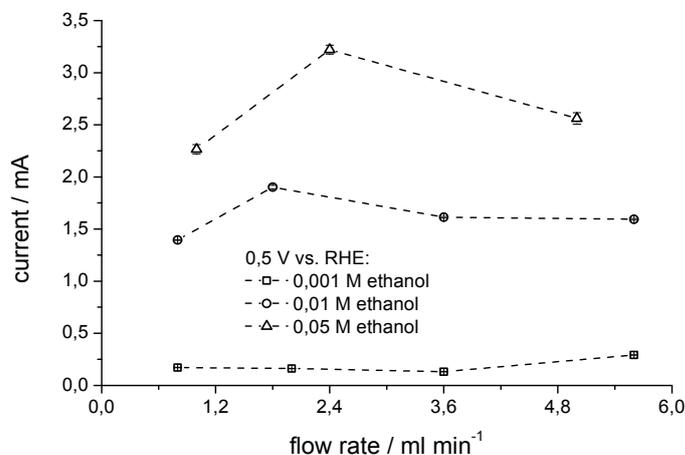


Abbildung 66: Darstellung der Mittelwerte der letzten 20 Sekunden der Stromtransienten bei der potentiostatischen Oxidation von Ethanol für die drei untersuchten Konzentrationen als Funktion des Volumenstroms.

Eine wie in Gleichung (51) dargestellte Abhängigkeit kann bei keiner der untersuchten Konzentrationen im untersuchten Volumenstrombereich festgestellt werden. Dies ist an sich nicht verwunderlich, da sich schon bei den RDE-Untersuchungen gezeigt hatte, dass die Oxidationsreaktion des Ethanols an Platin nicht im idealen Sinn massentransportlimitiert und somit nicht in der zu erwartenden Art und Weise konvektionsabhängig ist.

Die Tatsache, dass die Abhängigkeit der gemessenen Ströme vom Volumenstrom teilweise durch ein Maximum verläuft, könnte durch zwei gegensätzliche, stofftransportabhängige Mechanismen erklärt werden. Bei geringen Volumenströmen zeigt sich die Reaktion noch zu einem gewissen Anteil massentransportlimitiert, während bei größeren Volumenströmen die Blockierung der Elektrodenoberfläche durch Adsorptionsprodukte des Ethanols überwiegt, so dass in Summe der Strom bei höheren Volumenströmen geringer ausfällt. Dieser Effekt wäre analog zu dem, der an der RDE beobachtet wurde. Dass an der RDE kein Strommaximum bei geringer Rotationsgeschwindigkeit festgestellt werden konnte, könnte daran liegen, dass die kleinste gewählte Rotationsgeschwindigkeit bereits 25 Umdrehungen pro Minute betrug. Bei dieser Umdrehungsgeschwindigkeit stellt sich bei einer angenommenen Vier-Elektronen-Reaktion ein Diffusionsgrenzstrom von etwa $4,6 \text{ A cm}^{-2}$ ein. Bei der maximalen Durchflussgeschwindigkeit in der Dünnschichtzelle von $5,6 \text{ ml min}^{-1}$ und komplettem Umsatz des Molenstroms an Ethanol in ebenfalls einer Vier-Elektronen-Reaktion

würde sich hingegen nur eine Stromdichte von $0,46 \text{ A cm}^{-2}$ einstellen. Diese Abschätzung zeigt, dass sich die Strömungsverhältnisse an der RDE und in der Dünnschichtzelle stark unterscheiden.

Wie Abbildung 66 weiterhin zeigt, steigt der gemessene Strom unabhängig vom Volumenstrom mit zunehmender Ethanolkonzentration an. Berechnet man aus den Daten für jede Konzentration den Mittelwert, kann daraus die scheinbare Reaktionsordnung ermittelt werden. Sie beträgt $0,70 \pm 0,17$. Dieser Wert liegt zwar unter der in Kapitel 6.2.2.3 ermittelten Reaktionsordnung von $0,79$, stimmt mit ihr aber innerhalb seiner Fehlergrenzen überein.

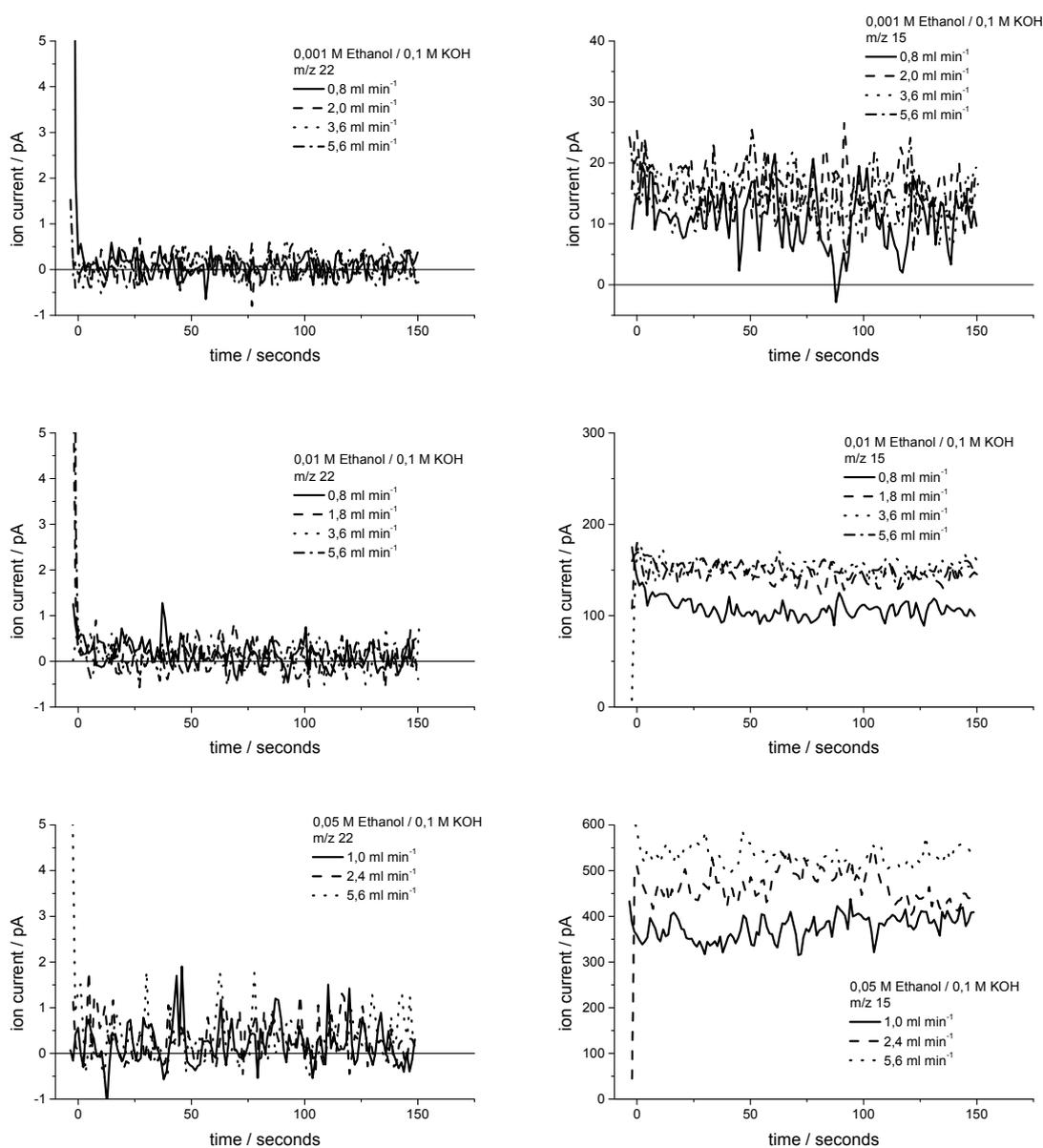


Abbildung 67: Untergrundkorrigierte Ionenströme m/z 22 (links) und m/z 15 (rechts) für die potentiostatische Oxidation bei $0,5 \text{ V vs. RHE}$ in $0,001 \text{ M}$ (oben), $0,01 \text{ M}$ (Mitte) und $0,05 \text{ M}$ Ethanol (unten).

Aus den Stromtransienten für die potentiostatische Oxidation von Ethanol und den dazugehörigen Ionenströmen für m/z 22 und m/z 44 aus Abbildung 67 lassen sich für die untersuchten Konzentrationen im betrachteten Volumenstrombereich gemäß den Gleichungen (27) und (28) die Stromausbeuten berechnen. Die Stromausbeuten für die unterschiedlichen Konzentrationen sind in Abbildung 68 dargestellt.

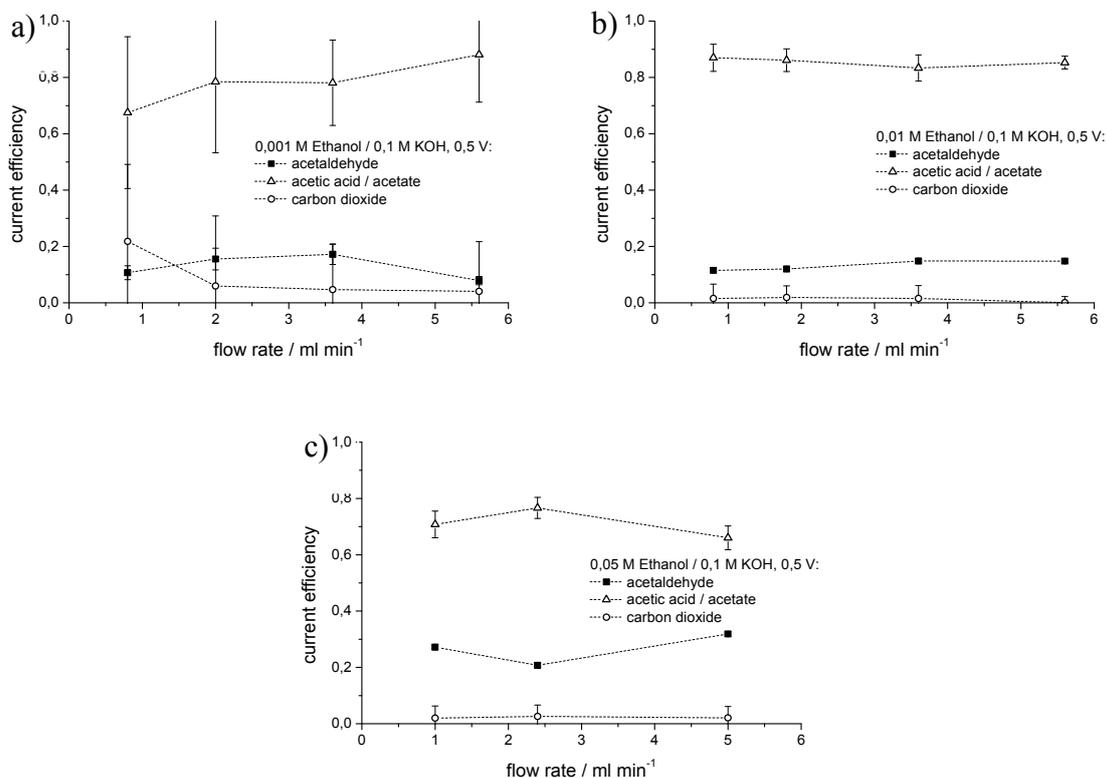


Abbildung 68: Stromausbeuten der potentiostatischen Messungen bei 0,5 V vs. RHE für die Ethanolkonzentrationen 0,001 M (a), 0,01 M (b) und 0,05 M (c). Berechnungsgrundlage waren die Mittelwerte der jeweils letzten 20 Sekunden der Stromtransienten bzw. der Ionenströme für m/z 22 und m/z 44.

Wie in Abbildung 68 für die Konzentration von $0,001 \text{ mol l}^{-1}$ Ethanol zu erkennen ist, sind hier die Standardabweichungen der aufgetragenen Mittelwerte recht groß. Dies ist auf den insgesamt sehr geringen Faraday-Strom sowie das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis des Ionenstroms m/z 22 zurückzuführen. Eine signifikante Abhängigkeit der Stromausbeuten vom Volumenstrom ist nicht zu erkennen.

Für die beiden höheren Konzentrationen von $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ und $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ sind die Ströme größer und damit die Daten verlässlicher. Allerdings ist auch hier ein Einfluss des in der Durchflusszelle realisierbaren Volumenstroms kaum zu erkennen. Die Oxidationsreaktion, die zur Essigsäure bzw. zum Acetat führt, trägt mit Stromausbeuten zwischen 0,7 und 0,85

jeweils den größten Anteil zum Gesamtstrom bei. Die zweitgrößte Stromausbeute entfällt auf die Bildung von Acetaldehyd, die jeweils knapp unter ($0,01 \text{ mol l}^{-1}$ Ethanol) oder knapp über $0,2$ liegt ($0,05 \text{ mol l}^{-1}$ Ethanol). Die Stromausbeute für Kohlendioxid liegt in beiden Fällen unterhalb von $0,05$ und ist nicht signifikant.

Weiterhin kann festgestellt werden, dass mit steigender Konzentration die Oxidation von Ethanol unvollständiger zu verlaufen scheint, da vor allem die Stromausbeute für Acetaldehyd mit zunehmender Ethanolkonzentration ansteigt, wohingegen die Stromausbeute für Essigsäure abnimmt. Die Kohlendioxidbildung spielt jedoch in keinem Fall eine nennenswerte Rolle.

6.2.2.5 Einfluss des Carbonatgehalts im Elektrolyten auf die Ethanoloxidation

Die Carbonatbildung in alkalischem Elektrolyten durch reaktionsbedingte Kohlendioxidbildung oder Luftzutritt ist ein viel diskutierter Nachteil alkalischer Brennstoffzellen^{[38],[101]-[103]}. Durch die Bildung von Carbonaten und Hydrogencarbonaten in alkalischem Medium wird die Leitfähigkeit des Elektrolyten verringert. Weiterhin besteht prinzipiell die Gefahr der Ausfällung von Carbonaten bzw. Hydrogencarbonaten. Auch wenn die Löslichkeit von Kaliumcarbonat mit 1120 g l^{-1} bzw. $8,1 \text{ mol l}^{-1}$ recht hoch ist^[104], besteht vor allem in alkalischen Festelektrolyten die Gefahr der lokalen Überschreitung der Löslichkeit. Das gleiche gilt prinzipiell auch für Kaliumhydrogencarbonat, wobei hier die Löslichkeit bei 224 g l^{-1} bzw. $2,2 \text{ mol l}^{-1}$ liegt^[104].

Dass der Einfluss der Carbonatisierung jedoch keinesfalls so eindeutig ist, belegt beispielsweise die Untersuchung von Schulze *et al.*, in der sich zeigte, dass ein Kohlendioxidgehalt von fünf Prozent im Brenngas die Leistung einer alkalischen Halbzelle mit einer Elektrolytkonzentration von 30% KOH über einen Zeitraum von mehr als 3000 Stunden im potentiostatischen Betrieb nicht beeinträchtigte^[105].

Da der Einfluss der Carbonatisierung bisher nicht eindeutig geklärt ist, soll in diesem Kapitel der Einfluss eines steigenden Carbonatgehalts im Elektrolyten systematisch untersucht werden. Hierfür wurden Elektrolytlösungen unterschiedlicher Carbonatgehalte mit der Ethanolkonzentration von $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ angesetzt. Um den „Verbrauch“ des Kaliumhydroxids durch die Carbonatisierung zu simulieren, wurde der Kaliumgehalt konstant gehalten. Die unterschiedlichen untersuchten Elektrolytlösungen sind in Tabelle 21 aufgeführt.

Tabelle 21: Übersicht über die Elektrolytlösungen mit unterschiedlichen Carbonatgehalten. Titrierter Carbonatgehalt, gemessener pH-Wert und daraus errechnete relative Potentialverschiebung bezogen auf die Elektrolytlösung ohne zugesetztes Carbonat.

Lösung	Carbonatgehalt / %	pH	Potentialverschiebung / mV
0,1 M KOH	0,1	12,99	0
0,09 M KOH / 0,005 M K ₂ CO ₃	9,8	13,03	-2
0,075 M KOH / 0,0125 M K ₂ CO ₃	24,0	12,88	6
0,05M KOH / 0,025 M K ₂ CO ₃	48,5	12,70	17
0,025 M KOH / 0,0375 M K ₂ CO ₃	74,2	12,41	34
0,05 M K ₂ CO ₃	100,0	11,22	104

Der tatsächliche Carbonatgehalt der Elektrolytlösungen wurde durch Titration von Carbonat neben Hydroxid nach der Methode von *Winkler*^{[106],[107]} aus jeweils drei Proben bestimmt. Weiterhin wurde der pH-Wert der Lösungen mit dem pH-Meter Consort 10932 gemessen.

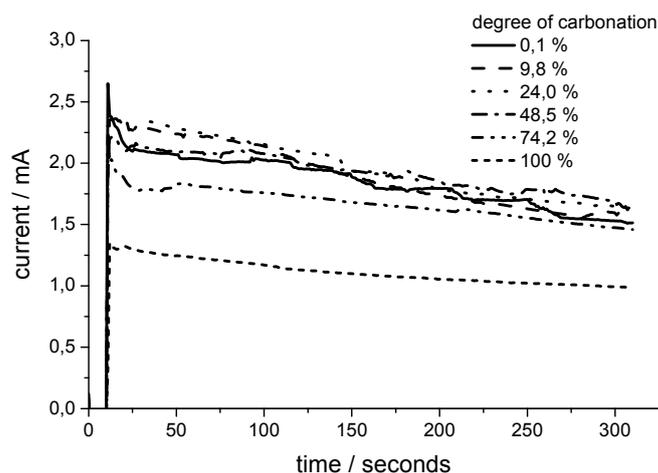


Abbildung 69: Stromtransienten bei der potentiostatischen Oxidation von 0,01 M Ethanol in unterschiedlich stark carbonatisierten Elektrolytlösungen bei 0,5 V vs. RHE. Volumenstrom 2,4 ml min⁻¹.

Wie Abbildung 69 zeigt, sind die gemessenen Oxidationsströme bis zu einem Carbonatgehalt von 48,5% durchaus vergleichbar. Bei höheren Carbonatgehalten nehmen die Ströme allerdings deutlich ab. Interessanterweise wird in ^[103] ein vergleichbarer Schwellenwert von 50% Carbonatisierung für die merkliche Reduzierung der Ströme für die Wasserstoffoxidation im alkalischen Medium (3 M KOH) genannt.

In Abbildung 70 sind die Ionenströme für m/z 22 und m/z 15 zu den Stromtransienten in Abbildung 69 gezeigt.

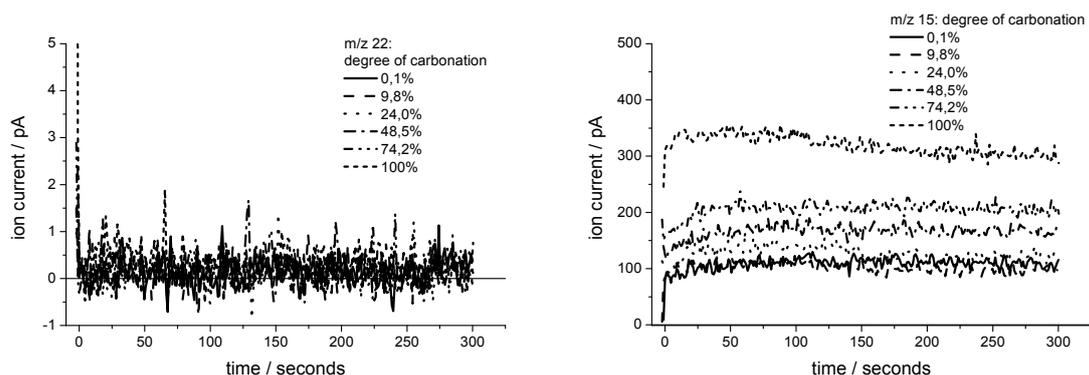


Abbildung 70: Untergrundkorrigierte Ionenströme für m/z 22 (links) und m/z 15 (rechts) bei der potentiostatischen Oxidation von 0,01 M Ethanol in Elektrolyten mit unterschiedlichem Carbonatgehalt.

Es zeigt sich, dass der zunehmende Carbonatgehalt keinen nennenswerten Einfluss auf die Kohlendioxidbildung (m/z 22) hat. Der Ionenstrom für m/z 15 zeigt hingegen eine deutliche Abhängigkeit vom Carbonatgehalt des Elektrolyten. Während die Ionenströme bis zu einem Carbonatgehalt von 24% vergleichbar sind, steigen sie mit zunehmender Carbonatisierung deutlich an. Dies spiegelt sich auch in den Stromausbeuten wider, die in Abbildung 71 gezeigt sind.

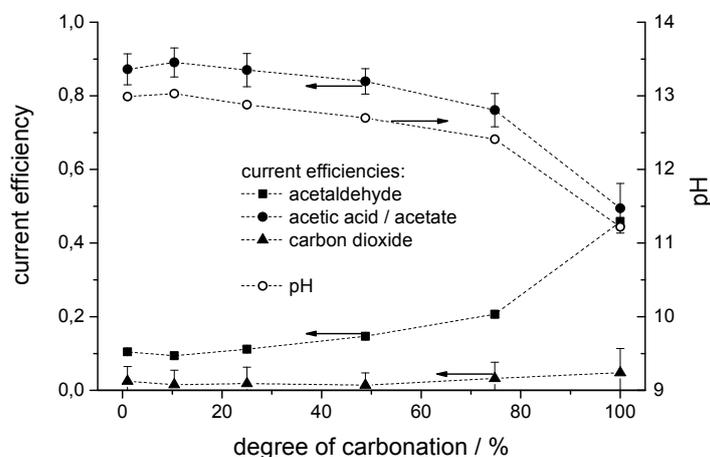


Abbildung 71: Übersicht über die berechneten Stromausbeuten und den pH-Wert für die potentiostatische Oxidation von 0,01 M Ethanol in Elektrolyten mit unterschiedlichen Carbonatgehalten.

Hier wird deutlich, dass der steigende Carbonatgehalt des Elektrolyten die Stromausbeuten für Essigsäure / Acetat verringert, während sich die Stromausbeute für Acetaldehyd in gleichem Masse erhöht. Die Stromausbeute für die Kohlendioxidbildung ist gleichbleibend sehr gering. Der Verlauf der Stromausbeuten für Essigsäure / Acetat und Acetaldehyd zeigt

auch, dass sich die Stromausbeuten nicht proportional zum Carbonatgehalt verändern, sondern mit der pH-Kurve korrelieren.

Mit Blick auf die Carbonatproblematik in alkalischen Direkt-Alkohol-Brennstoffzellen hat die vorstehende Untersuchung gezeigt, dass zumindest unter den gegebenen Umständen bis zu einer Carbonatkonzentration von mindestens etwa 25% mit keiner Beeinträchtigung der Oxidation von Ethanol zu rechnen ist. Weiterhin wurde deutlich, dass die Abnahme des pH-Wertes für die Veränderung der Verteilung der Stromausbeuten verantwortlich ist.

6.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Bulk-Oxidation

- Die Bulk-Oxidation von Ethanol verläuft unter den gegebenen Umständen nicht massentransportlimitiert. Für diesen Fall wäre ein wie auch immer gearteter Anstieg der Oxidationsströme mit zunehmender Konvektion zu erwarten. Dies trifft für die Oxidation von Ethanol streng genommen weder in der Durchflusszelle noch an der RDE zu. An der RDE nehmen die Oxidationsströme bei potentiodynamischen Experimenten mit zunehmender Konvektion monoton ab. Bei potentiostatischen Experimenten wird bis etwa 300 Sekunden nach dem Potentialsprung für die Umdrehungsgeschwindigkeit von 25 Umdrehungen pro Minute der höchste Oxidationsstrom verzeichnet.
- Die konvektionsabhängige Abnahme der Ströme bei der Ethanoloxidation im cyclischen Voltammogramm kann qualitativ durch das Modell des Abtransports des reaktiven Intermediats Acetaldehyd wiedergegeben werden, jedoch ist das Ausmaß der Abnahme der Ströme im Experiment größer als rechnerisch nach dem Modell darstellbar.
- Potentiostatische Experimente mit überlagerter Modulation der Rotation haben gezeigt, dass für die Oxidation von Ethanol auch eine irreversible Abnahme der Ströme besteht. Die im potentiostatischen Experiment abgeschätzten Geschwindigkeitskonstanten stimmen mit den aus den cyclischen Voltammogrammen bei ähnlichem Potential bestimmten Geschwindigkeitskonstanten im Rahmen der statistischen Abweichungen überein.
- Als Produkte der Bulk-Oxidation von Ethanol konnten mit DEMS Acetaldehyd und Kohlendioxid im Cyclovoltammogramm nachgewiesen werden. Weiterhin liefert der Vergleich der Verläufe der Ionenströme der detektierten Produkte mit dem Faraday-Strom im Potentialrücklauf einen Hinweis auf die Bildung

von Essigsäure bzw. Acetat. Ebenfalls konnte Methan detektiert werden, das bei niedrigen Potentialen reaktiv aus den Adsorbaten gebildet wird.

- Bei der Analyse der integrierten Ionenströme für Kohlendioxid zeigte sich, dass die Ladungsmenge für Kohlendioxid während der Ethanoloxidation geringfügig größer ist als die durch Oxidation einer mit Ethanoladsorbaten gesättigten Elektrodenoberfläche hervorgerufene Ladungsmenge.
- Die Analyse der potentiostatischen Experimente zur Ethanoloxidation zeigt, dass im alkalischen Medium die Bildung von Essigsäure / Acetat unabhängig vom Potential mit Stromausbeuten zwischen 0,85 und 0,9 überwiegt. Die Stromausbeute für Essigsäure / Acetat liegt deutlich über denen für die Acetaldehyd- (um 0,1) und die Kohlendioxidbildung (unter 0,05, nicht signifikant).
- Die bei 0,5 V und 0,6 V vs. RHE bestimmten Gesamtreaktionsordnungen für die Ethanoloxidation stimmen mit 0,79 bzw. 0,77 überein.
- Bei der Untersuchung des Reaktionsverhaltens der Oxidationsprodukte des Ethanols wurde für Acetaldehyd ein Beginn der Oxidation zu Essigsäure / Acetat bei einem Potential um 0,45 V vs. RHE festgestellt. Das Oxidationsprodukt Essigsäure / Acetat ist unter den gegebenen Bedingungen nicht reaktiv.
- Der Einfluss der Konvektion auf die Ethanoloxidation ist im darstellbaren Volumenstrombereich in der Dünnschichtdurchflusszelle nicht eindeutig.
- Bei steigenden Ethanolkonzentrationen erhöhen sich die Stromausbeuten für Acetaldehyd zulasten der für Essigsäure / Acetat. Die Stromausbeute für Kohlendioxid blieb hingegen weitgehend unbeeinflusst.
- Die Ethanoloxidation wird durch den Carbonatgehalt des Elektrolyten beeinflusst. Allerdings korreliert die Veränderung in der Verteilung der Stromausbeuten weitgehend mit der aus der Erhöhung des Carbonatgehalts resultierenden pH-Verringerung, nicht mit dem Carbonatgehalt selbst.

7 Diskussion der Ergebnisse

Um Ethanol vollständig zu Kohlendioxid zu oxidieren, ist es nötig, seine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zu spalten. Die Spaltung dieser Bindung wird bei der Adsorption von Ethanol an einer sauberen Platinoberfläche auch beobachtet. Hierbei entstehen auf der Elektrode adsorbiertes Kohlenmonoxid und ein weiteres vermutlich nicht-sauerstoffhaltiges Adsorbat. Dieses Adsorbat wird im Potentialbereich oberhalb 0,9 V vs. RHE mit einer Anzahl von vier bis sechs übertragenen Elektronen zu Kohlendioxid oxidiert bzw. im kathodischen Stripping-Experiment unterhalb 0,2 V vs. RHE zu Methan reduziert. Da die Adsorbate aus methanolischer oder kohlendioxidgesättigter Lösung nicht reduzierbar sind, liegt der Schluss nahe, dass das vermutete Alkyladsorbat aus der CH_3 -Gruppe des Ethanols gebildet wird. Die Oxidation einer sauerstoffhaltigen Spezies oberhalb 0,9 V vs. RHE kann allerdings nicht komplett ausgeschlossen werden. Dies gilt insbesondere für geringe Adsorptionspotentiale um 0,2 V vs. RHE, bei denen eine Anzahl von um vier übertragenen Elektronen pro gebildetem Kohlendioxidmolekül bestimmt wurde. Speziell aus der Literatur für das saure Medium bekannte C_2 -Desorptionsprodukte wie Ethan konnten für das alkalische Medium nicht bestätigt werden.

Für die dissoziative Adsorption von Ethanol an Platin und die Desorption der gebildeten Adsorbate kann folgendes Schema aufgestellt werden.

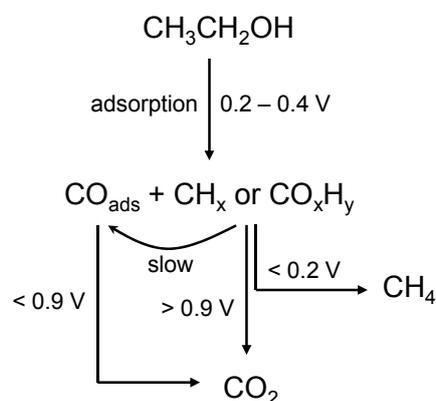
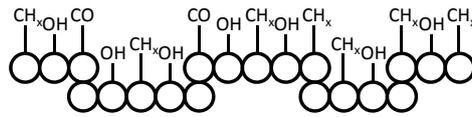


Abbildung 72: Schema der Adsorption von Ethanol aus alkalischer Lösung und Desorption der gebildeten Adsorbate.

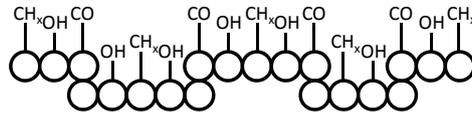
Betrachtet man die Anwesenheit der beiden Ethanol-Adsorbate auf der Elektrodenoberfläche abhängig vom Adsorptionspotential, so ist festzustellen, dass das adsorbierte Kohlenmonoxid deutlich überwiegt, was auf eine Umwandlung von $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ in CO_{ads} hindeutet. Dies ist in Abbildung 72 durch einen Pfeil angedeutet. Die Umwandlung von $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ in CO_{ads} wird für das alkalische Medium in ^[45] beschrieben. Hierbei wird davon ausgegangen, dass in

einer oberflächenkatalysierten Reaktion die adsorbierte $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ -Spezies, die sich an Stufen- und Kantenplätzen auf der Elektrodenoberflächen befindet, schnell zu CO_{ads} oxidiert wird. Dieses würde zusammen mit dem restlichen CO_{ads} aus der Ethanoladsorption im Potentialbereich unterhalb von 0,9 V vs. RHE mit einer Anzahl von zwei übertragenen Elektronen pro Kohlendioxidmolekül oxidiert. Das restliche $\text{CH}_{x,\text{ads}}$, das sich auf den Pt(111) Terrassenplätzen befindet, kann unterhalb 0,2 V vs. RHE reduziert werden. Da die Untersuchung^[45] an Einkristalloberflächen durchgeführt wurde, wurde die Möglichkeit der Oxidation dieser Adsorbate oberhalb 0,9 V vs. RHE nicht in Betracht gezogen. Darüber hinaus konnte hier gezeigt werden, dass es sich bei der Spezies aus der Ethanoladsorption, die unterhalb 0,2 V vs. RHE reduziert wird, um eine nicht-sauerstoffhaltige Spezies handelt, die weiterhin dieselbe ist, die oberhalb 0,9 V vs. RHE oxidiert werden kann.

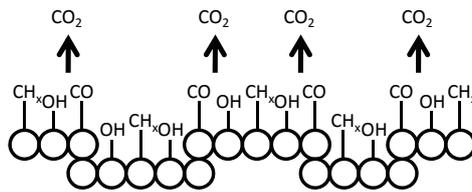
Mit der oben beschriebenen Theorie aus^[45] kann also erklärt werden, dass mehr Kohlendioxid unterhalb 0,9 V vs. RHE gebildet wird als oberhalb 0,9 V vs. RHE, obwohl das Verhältnis an CO_{ads} zu $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ aus der Ethanoladsorption ja 1:1 sein sollte. Was diese Theorie aber nur unzureichend erklären kann, ist die Tatsache, dass die Adsorbat-Spezies, die oberhalb 0,9 V vs. RHE oxidiert wird, auch durch vermehrtes Zyklieren des Potentials in Potentialbereich zwischen 0,2 V und 0,9 V vs. RHE sukzessive komplett von der Elektrodenoberfläche entfernt werden kann. In^[45] wird dies mit der langsamen Reaktionskinetik von $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ auf Terrassenplätzen erklärt, die verhindert, dass die Oxidation der Adsorbate auf den Terrassenplätzen innerhalb eines Potentialzyklus bis 0,9 V vs. RHE komplett ist. Wenn ein Teil der an Terrassenplätzen gebundenen $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ jeweils im Potentialbereich unterhalb 0,9 V vs. RHE mitoxidiert würde, müsste sich allerdings für diesen Bereich bei der Oxidation eine größere Anzahl als zwei übertragene Elektronen pro gebildetem Kohlendioxidmolekül ergeben. Dies kann in der vorliegenden Arbeit unabhängig vom Adsorptionspotential innerhalb der Fehlergrenzen nicht bestätigt werden. Die konstante Anzahl an zwei übertragenen Elektronen pro gebildetem Kohlendioxidmolekül spricht eindeutig für die Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid. Setzt man allerdings eine endlich kleine Oberflächendiffusionsgeschwindigkeit der Adsorbate an den Terrassenplätzen voraus, so könnte eine gewisse Anzahl der Adsorbate innerhalb eines Potentialzyklus wieder an niedrigkoordinierte Oberflächenplätze gelangen. Dort könnten sie gemäß^[45] zügig in einer oberflächenkatalysierten Reaktion bei niedrigen Potentialen zu adsorbiertem Kohlenmonoxid oxidiert werden, welches mit ansteigendem Potential dann wieder zum Kohlendioxid weiterreagieren könnte. Dieser vorgeschlagene Mechanismus wird in Abbildung 73 dargestellt.



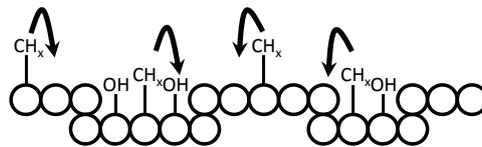
a) Platinoberfläche belegt mit Ethanol-Adsorbaten; Adsorptionspotential.



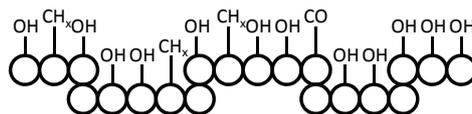
b) Schnelle, oberflächenkatalysierte Oxidationsreaktion von $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ an Stufen- und Kantenplätzen zu CO_{ads} ; Adsorptionspotential.



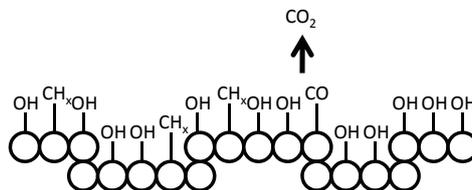
c) Potentialscan vom Adsorptionspotential nach 0,9 V vs. RHE: CO_2 -Bildung aus CO_{ads} .



d) Langsame Oberflächendiffusion von $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ zu den Stufen- und Kantenplätzen; Potentialscan von 0,9 V vs. RHE in Richtung 0,2 V vs. RHE.



e) Oberflächenkatalysierte Oxidationsreaktion von $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ an Stufen- und Kantenplätzen zu CO_{ads} , Readsorption von OH_{ads} während des Potentialscans von 0,2 V vs. RHE in Richtung 0,9 V vs. RHE.



f) Potentialscan von 0,2 V vs. RHE nach 0,9 V vs. RHE: CO_2 -Bildung aus CO_{ads} . Für weitere Potentialdurchläufe folgt wieder d).

Abbildung 73: Schema der Oxidation von Ethanoladsorbaten an Platin in aufeinanderfolgenden Potentialzyklen zwischen 0,2 V und 0,9 V vs. RHE.

Die begrenzte Oberflächendiffusionsgeschwindigkeit der Adsorbate an Terrassenplätzen in Kombination mit der schnellen Oxidation dieser Adsorbate an Stufen- und Kantenplätzen zu adsorbiertem Kohlenmonoxid könnte also sowohl die experimentell beobachtete überproportionale Kohlendioxidbildung unterhalb 0,9 V vs. RHE als auch die sukzessive Entfernung aller Adsorbate durch wiederholtes Zyklieren im Potentialbereich zwischen 0,2 V und 0,9 V vs. RHE erklären. Da der in Abbildung 73 vorgestellte Mechanismus auf den indirekten Resultaten der Stripping-Experimente beruht, kann erst eine direkte, spektroskopische Untersuchung der Spezies an der Katalysatoroberfläche Aufschluss über deren genaue Zusammensetzung geben. Das vorgestellte Modell kann allerdings die experimentellen Befunde erklären.

Bei der Bulk-Oxidation von Ethanol kann an der RDE eine Abnahme der Stromdichte mit zunehmender Konvektion beobachtet werden. Unter der Annahme, dass die beobachtete Abnahme der Stromdichte lediglich auf einem konvektiven Abtransport des reaktiven Intermediats Acetaldehyd beruht, müsste dieser Effekt reversibel sein. Der reversible Effekt – die Stromdichte sinkt mit zunehmender Konvektion und steigt bei Verminderung der Konvektion auch wieder an – wurde rechnerisch in einem Modell nachvollzogen. Dieses Modell kann qualitativ die Abnahme der Stromdichten wiedergeben, jedoch ist das Ausmaß der Abnahme in der Messung größer als rechnerisch vorhergesagt. Der Abtransport des reaktiven Intermediats Acetaldehyd kann also nicht allein für die Abnahme des Oxidationsstroms mit zunehmender Konvektion verantwortlich sein. In potentiostatischen Experimenten mit überlagerter Modulation der Rotation konnte in der Tat gezeigt werden, dass für die Oxidation von Ethanol auch ein irreversibler Effekt – Abnahme der Stromdichte mit zunehmender Konvektion, aber kein vollständiges Wiederansteigen der Stromdichte bei Reduzierung der Konvektion auf den Ausgangswert - besteht. Die Tatsache, dass der irreversible Effekt bei den drei Alkoholen Ethanol, Methanol und Ethylenglykol vorhanden ist, deutet auf einen Ursprung hin, der allen drei Alkohollösungen gemein ist. Geht man davon aus, dass dieser Vergiftungseffekt nur durch sehr geringe Mengen stark adsorbierender Substanz hervorgerufen wird, kann es nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass es sich hier trotz des höchsten kommerziell erwerbbaaren Reinheitsgrades des Kaliumhydroxids auch um eine Verunreinigung des Grundelektrolyten handelt. Diese würde erst nach sehr langer Zeit bzw. durch hohe Rotationsgeschwindigkeiten in nennenswerter Menge an der Elektrode adsorbieren und so die aktiven Zentren für die Umsetzung der Alkohole blockieren.

Eine weitere Erklärung, die in eine ähnliche Richtung zielt, ist die Glaskorrosion durch den alkalischen Grundelektrolyten, wie sie in ^[108] beschrieben wird. Durch die Glaskorrosion im alkalischen Elektrolyten können Silikate, aber auch Bor-, Aluminium- und Bleiverbindungen aus der Glaszelle gelöst werden. In ^[108] konnte gezeigt werden, dass beispielsweise der Siliziumgehalt einer 0,1 molaren Kalilauge durch Zugabe von Borosilikatglas in einer Teflonzelle nach zwei Stunden Wartezeit um etwa einen Faktor 20 erhöht wird. Daraufhin zeigten sich an Platin deutlich veränderte Ergebnisse für die Sauerstoffreduktion und die Wasserstoffoxidation im alkalischen Medium. Diese Veränderungen waren allerdings reversibel und konnten durch einen Potentialdurchlauf zwischen 0,05 V und 1,5 V vs. RHE wieder behoben werden. Trotz der Reversibilität sollten sich die Vergiftungseffekte durch herausgelöste Bestandteile des Glases aber gerade bei potentiostatischen Messungen zeigen. Ein solcher hypothetischer Vergiftungseffekt ist allerdings bei den durchgeführten cyclovoltammetrischen Messungen geringer, zumal hier die verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten in ungeordneter Reihenfolge eingestellt wurden.

Neben dem reversiblen Einfluss der Konvektion durch den Abtransport des reaktiven Intermediats Acetaldehyd, der zumindest qualitativ durch das Modell wiedergegeben und durch die potentiostatischen Messungen bestätigt werden konnte, ist also eine irreversible Kontaminierung der Elektrode aus dem Grundelektrolyten bzw. durch Glaskorrosion im alkalischen Elektrolyten nicht auszuschließen. Die Adsorption von $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ als Urheber für die irreversible Verringerung der Ströme kann hingegen ausgeschlossen werden, da diese Verringerung der Ströme auch bei Methanol und Ethylenglykol auftritt, die keine Adsorbate vom Typ $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ bilden. Weiterhin deutet die starke Abnahme der Ströme im cyclischen Voltammogramm bei Rotation neben dem Abtransport von Acetaldehyd auf einen weiteren Einfluss hin, der hier aber nicht näher eingegrenzt werden konnte.

Bei der Untersuchung der Bulk-Oxidation von Ethanol mit DEMS konnten im cyclischen Voltammogramm die flüchtigen Produkte Acetaldehyd, Kohlendioxid und Methan detektiert werden. Methan entsteht hierbei im Potentialbereich unterhalb von 0,2 V vs. RHE bei der reduktiven Desorption von Ethanoladsorbaten. Mit Blick auf die integrierten Ionenströme für Kohlendioxid zeigte sich, dass die Ladungsmenge für Kohlendioxid während der Ethanoloxidation geringfügig größer ist als die durch Oxidation einer mit Ethanoladsorbaten gesättigten Elektrodenoberfläche hervorgerufene Ladungsmenge. Dies ist ein Hinweis auf

eine – wenn auch geringe – Bulk-Oxidation von Ethanol zu Kohlendioxid im cyclischen Voltammogramm.

Durch die erfolgreiche Kalibrierung des Massenspektrometers für Kohlendioxid und Acetaldehyd war es weiterhin möglich, unter der Annahme, dass bei der Ethanoloxidation lediglich Acetaldehyd, Kohlendioxid und Essigsäure / Acetat entstehen, das gesamte Produktspektrum zu berechnen. In potentiostatischen Messungen bei verschiedenen Oxidationspotentialen konnte gezeigt werden, dass in alkalischem Medium unabhängig vom angelegten Potential im untersuchten Potentialbereich an Platin die Bildung von Essigsäure / Acetat überwiegt. Bemerkenswert ist, dass die Stromausbeuten (0,85 – 0,9 für Essigsäure / Acetat, um 0,1 für Acetaldehyd und eine nicht signifikante Stromausbeute für Kohlendioxid) kaum potentialabhängig sind, was bedeutet, dass der Reaktionsmechanismus über den gesamten untersuchten Potentialbereich gleich bleibt. Dazu passend stimmen die bei 0,5 V und 0,6 V vs. RHE bestimmten Gesamtreaktionsordnungen für die Ethanoloxidation mit 0,79 bzw. 0,77 überein.

Diese Ergebnisse aus dem alkalischen Medium stehen im Gegensatz zu Messungen der Ethanoloxidation in saurem Medium, in denen übereinstimmend Acetaldehyd als Hauptprodukt genannt wird ^{[28],[30],[109]}. Es scheint also, dass das alkalische Medium die Weiterreaktion vom Acetaldehyd zur Essigsäure oder die direkte Oxidation von Ethanol zu Essigsäure / Acetat beschleunigt.

In diesem Zusammenhang ist es interessant, dass in der vorliegenden Arbeit Hinweise für einen direkten Weg von Ethanol zur Essigsäure / zum Acetat gefunden wurden: Bereits bei einem Potential von 0,4 V vs. RHE, bei denen Acetaldehyd noch nicht oxidiert wird, wird für die Ethanoloxidation bereits eine deutliche Stromausbeute für Essigsäure / Acetat von 0,68 berechnet. Diese Tatsache deutet auf einen direkten Weg vom Ethanol zur Essigsäure / zum Acetat ohne Umweg über Acetaldehyd hin, der parallel zur Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd verläuft. Ähnliches wurde in ^[30] auch für das saure Medium beschrieben.

Fasst man die dargestellten Resultate zusammen, so lässt sich für die potentiostatische Bulk-Oxidation von Ethanol in alkalischem Medium das in Abbildung 74 dargestellte Reaktionsnetzwerk formulieren.

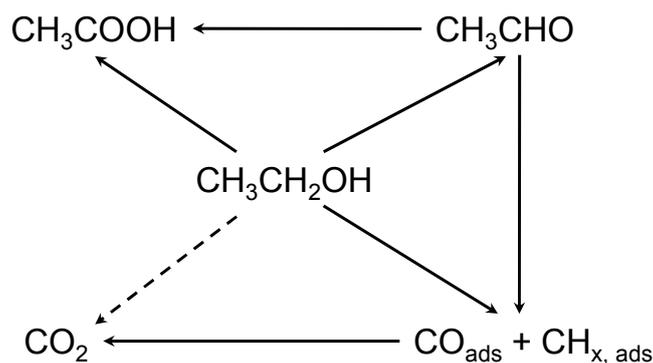


Abbildung 74: Reaktionsnetzwerk für die potentiostatische Bulk-Oxidation von Ethanol in alkalischem Medium an Platin.

Wie in den Untersuchungen an der RDE gezeigt wurde, wird dieses Reaktionsnetzwerk durch die Konvektion an der Elektrode beeinflusst. In der DEMS-Zelle war dieser Einfluss nicht eindeutig, was am zu geringen darstellbaren Volumenstrombereich liegen könnte. Jedoch deutete sich hier der Einfluss der Ethanolkonzentration an: Bei steigenden Ethanolkonzentrationen erhöhen sich die Stromausbeuten für Acetaldehyd zulasten der für Essigsäure / Acetat. Die Stromausbeute für Kohlendioxid blieb hingegen weitgehend unbeeinflusst, was darauf hindeutet, dass Kohlendioxid hauptsächlich aus den Adsorbaten an der Platinoberfläche gebildet wird.

Da für den Einsatz von alkalischen Brennstoffzellen die Carbonatbildung durch Luft-sauerstoff als Nachteil diskutiert wird, wurde in der vorliegenden Arbeit der Einfluss des Carbonatgehalts auf die Oxidation von Ethanol in alkalischem Medium untersucht. Es stellte sich heraus, dass der Ethanolumsatz bis zu einer Carbonatkonzentration von etwa 25% nicht nennenswert beeinträchtigt wird. Bei größeren Carbonatgehalten werden jedoch zunehmend geringere Oxidationsströme gemessen, und auch die Verteilung der Stromausbeuten beginnt sich zu verändern: Die Stromausbeute für das Hauptprodukt Essigsäure / Acetat geht zugunsten ansteigender Stromausbeuten für Acetaldehyd zurück. Es konnte gezeigt werden, dass die Veränderung der Stromausbeuten mit der Veränderung des pH-Wertes der Lösung korreliert. Der pH-Wert ist also für die Oxidation von Ethanol bezüglich der Produktzusammensetzung ein maßgeblicher Parameter.

Betrachtet man die erarbeiteten Ergebnisse im Hinblick auf die Anwendung in einer alkalischen Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle, so wird deutlich, dass die Kombination von Platin als Katalysator mit Ethanol als Brennstoff nicht ideal ist. Zwar kann Ethanol an Platin disso-

ziativ adsorbieren, was prinzipiell den Weg zum gewünschten Komplettoxidationsprodukt Kohlendioxid eröffnet, jedoch scheint die oxidative Desorption dieser Adsorbate oder Teile dieser Adsorbate zu langsam zu erfolgen. Infolgedessen bleiben die Stromausbeuten für Kohlendioxid vernachlässigbar, und der Hauptanteil der Reaktionsprodukte resultiert aus der unvollständigen Oxidation von Ethanol. Da das Hauptprodukt der Ethanoloxidation im alkalischen Medium unter den gegebenen Bedingungen Essigsäure bzw. Acetat ist, besteht ein weiterer praktischer Nachteil in der Akkumulation dieses elektrochemisch nicht mehr aktiven Endprodukts bei der Rezirkulierung des Brennstoffflusses an der Anode einer potenziellen alkalischen Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle.

Weiterhin wird als potenzieller Vorteil einer Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle oft die hohe Energiedichte des Brennstoffes angegeben. Vor dem Hintergrund der unter den gegebenen Bedingungen erzielten Stromausbeuten relativiert sich dieser Vorteil allerdings, da nur mit einer Brennstoffausnutzung von etwa 30 – 35% gerechnet werden kann. Der Faraday-Wirkungsgrad einer potenziellen alkalischen Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle wäre also unzureichend.

Es sollte in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, dass die hier durchgeführten Untersuchungen in einem sehr geringen Konzentrationsbereich zwischen 1 mM und maximal 0,05 M Ethanol stattfanden. Dieser Konzentrationsbereich ist aus Gründen der Energiedichte für eine Brennstoffzellenanwendung nicht relevant. Es hat sich aber schon in diesem geringen Konzentrationsbereich gezeigt, dass eine Erhöhung der Konzentration auf 0,05 M Ethanol zu einer Erhöhung der Stromausbeute für Acetaldehyd zulasten der von Essigsäure / Acetat führt. Ein Einfluss auf die Stromausbeute für das erwünschte Oxidationsprodukt Kohlendioxid konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Weiterhin sollte nicht außer Acht gelassen werden, dass Brennstoffzellenelektroden gewöhnlich eine andere Struktur haben, als die hier verwendeten Membranelektroden. In Brennstoffzellen sind die Katalysatormetalle fein verteilt auf Kohlenstoffträgermaterialien aufgebracht und erreichen so durch die hohe Porosität des Trägermaterials extrem hohe spezifische Oberflächen. Im Vergleich zu den hier erzielten realen Oberflächen von weniger als $20 \text{ cm}^2_{\text{real}} / \text{cm}^2_{\text{geometrisch}}$ liegen diese um ein Vielfaches höher. Im Fall einer Brennstoffzellenelektrode ist somit die Verweilzeit der Eduktmoleküle im Bereich der Katalysatorschicht und damit auch die Chance zur Readsorption deutlich größer. Dies führt vermutlich zu einer Veränderung der Stromausbeuten für die einzelnen Produkte. Es ist dennoch fraglich, ob die Faraday-Effizienz für die Ethanoloxidation in Niedertemperatur-Brennstoffzellen deutlich ge-

steigert werden kann. Hierfür wären über den derzeitigen Stand der Literatur hinausführende, neuartige Katalysatorkonzepte notwendig, die eine nennenswerte Bulk-Oxidation von Ethanol zu Kohlendioxid ermöglichen.

Um perspektivisch brennstoffzellenrelevante Untersuchungen durchführen zu können, ist eine in situ-Detektion an kommerziellen Katalysatormaterialien in deutlich höher konzentrierten Ethanollösungen nötig. Eine solche Detektion ist prinzipiell mit DEMS möglich, allerdings müsste die verwendete Durchflusszelle signifikant verändert werden. Zum einen müsste eine solche Zelle kohlenstoffgeträgerte Katalysatormaterialien der Detektion zugänglich machen, zum anderen werden an Elektroden mit tendenziell größeren Oberflächen in höher konzentrierten Ethanollösungen deutlich höhere Ströme fließen. Führt man sich vor Augen, dass die verwendete Durchflusszelle nur bis zu Strömen von etwa 2 mA ($\sim 100 \mu\text{A cm}^{-2}$) stabile Ergebnisse liefert, wird klar, dass bei den zu erwartenden deutlich größeren Strömen eine erhebliche Modifikation der bestehenden Zelle erforderlich wäre.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die elektrochemische Oxidation von Ethanol an polykristallinem Platin in alkalischem Medium untersucht. Hierzu wurden elektrochemische Untersuchungsmethoden wie cyclische Voltammetrie, Chronoamperometrie oder Adsorption-Stripping-Experimente mit der zeitaufgelösten, massenspektrometrischen Detektion (DEMS) in einer Durchflusszelle kombiniert. In den Adsorption-Stripping-Experimenten wurden Erkenntnisse über die Adsorbatbildung aus ethanolischer Lösung an Platin gesammelt. Weiterhin wurde der Massentransporteinfluss auf die Ethanoloxidation an Platin im Alkalischen mit der Technik der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) untersucht.

Um zusätzlich zu den gemessenen Strömen mittels DEMS neben qualitativen auch quantitative Ergebnisse zu erhalten, ist es erforderlich, das Massenspektrometer zu kalibrieren. Im Fall von Kohlendioxid geschah dies durch Kohlenmonoxid-Stripping-Experimente, wie sie aus dem sauren Medium bekannt sind. Da gebildetes Kohlendioxid im alkalischen Elektrolyten zu nicht volatilen Carbonat bzw. Hydrogencarbonat reagiert, war es eine besondere Herausforderung, Kohlendioxid aus alkalischer Lösung mit DEMS zu detektieren. Dies gelang durch die Konstruktion einer Durchflusszelle, die mit einer angeströmten Membranelektrode als Phasengrenze zwischen flüssigem Elektrolyten und dem Vakuum des Massenspektrometers eine ausreichend geringe Ansprechzeit erreicht. Diese Zelle ermöglicht den direkten Transfer der an der Elektrode gebildeten Produkte in das Vakuumsystem des Massenspektrometers ohne eine Weiterreaktion des gebildeten Kohlendioxids mit dem umgebenden Elektrolyten.

Bei drei angenommenen Oxidationsprodukten von Ethanol ist für eine vollständige Berechnung des Produktspektrums die Messung von mindestens zwei Produkten nötig. Da Essigsäure / Acetat aufgrund seiner geringen Flüchtigkeit mit DEMS nicht detektierbar ist, muss das Massenspektrometer neben Kohlendioxid also auch für Acetaldehyd kalibriert werden, um auf die gebildete Essigsäure / das gebildete Acetat rechnerisch schließen zu können.

Die Kalibrierung für Acetaldehyd gestaltet sich allerdings komplexer als die für Kohlendioxid, da es am Platin keine Oxidationsreaktion gibt, die ausschließlich Acetaldehyd erzeugt. Genau dies ist aber für die direkte Korrelation von massenspektrometrischem und Faraday-Strom erforderlich. Da eine direkte Kalibrierung nicht möglich ist, wurde hier der Umweg über eine Analogreaktion gewählt. Bei der Oxidation von i-Propanol in alkalischem Medium entsteht ausschließlich Aceton. Aceton ist ähnlich volatil wie Acetaldehyd und gut

massenspektrometrisch detektierbar, so dass die Oxidation von i-Propanol zu Aceton als analoge Kalibrierreaktion verwendet wurde. Wird nun ein Verhältnisfaktor aus den spezifischen Ionenströmen für Aceton und Acetaldehyd aus Reinsubstanzen bestimmt, kann durch die Kombination der Kalibrierung für Aceton mit diesem Verhältnisfaktor eine Kalibrierkonstante für Acetaldehyd berechnet werden.

Die vorliegende Arbeit konnte die prinzipielle Anwendbarkeit von DEMS für die Untersuchung der Ethanoloxidation in alkalischem Medium demonstrieren. Die Kalibriermethode für Kohlendioxid aus alkalischer Lösung und Kalibrierung für Acetaldehyd anhand einer Analogreaktion stellen neue Wege der Kalibrierung für DEMS dar. Die Validität der Kalibrierungen konnte teilweise im Vergleich mit Stromeffizienzen oder Produktausbeuten aus der Literatur verglichen und bestätigt werden.

Die Adsorption von Ethanol erfolgt im alkalischen Medium mit einer deutlich größeren Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante als die Adsorption von vergleichbaren Substanzen aus saurer Lösung. Die Adsorbatbildung aus ethanolischer Lösung wurde mit DEMS durch Adsorption-Stripping-Experimente untersucht. Bei der Desorption der Adsorbate konnten nur Kohlendioxid und Methan nachgewiesen werden, was bedeutet, dass die Adsorption von Ethanol an einer nicht belegten Platinoberfläche dissoziativ erfolgt. Durch die Bestimmung des Elektronenübergangs pro gebildetem Kohlendioxidmolekül konnte gezeigt werden, dass zwei Adsorbat-Spezies auf der Elektrodenoberfläche existieren, von denen eine adsorbiertes Kohlenmonoxid und die andere vermutlich eine Alkylspezies ist. Die maximale Adsorbatbedeckung an Platin wird bei 0,3 V vs. RHE beobachtet. Die Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid bei höheren Potentialen bzw. die Reduktion der adsorbierten Alkylspezies bei tieferen Potentialen können dieses Maximum erklären. Die maximale relative Bedeckung mit Kohlenmonoxid aus der Ethanoladsorption wurde mit $\theta_{\text{CO}} = 0,45$ bei einem Adsorptionspotential von 0,25 V vs. RHE bestimmt.

In weiteren, modifizierten Adsorption-Stripping-Experimenten konnte nachgewiesen werden, dass alle Ethanoladsorbate durch mehrfaches Zyklieren des Elektrodenpotentials zwischen 0,2 V und 0,9 V vs. RHE entfernt werden können. Dies setzt eine sukzessive Oxidation des vermuteten Alkyladsorbats auch in diesem niedrigen Potentialbereich voraus und kann mit einem in dieser Arbeit vorgestellten Modell erklärt werden, das auf einer endlich kleinen Oberflächendiffusionsgeschwindigkeit der Adsorbate auf den Terrassenplätzen hin zu den niedrig koordinierten aktiven Zentren beruht. Aufgrund der hohen Aktivität dieser Zentren

könnten die Adsorbatspezies dort zügig zu adsorbiertem Kohlenmonoxid oxidiert werden, das im nächsten Potentialzyklus zwischen 0,2 V und 0,9 V vs. RHE unter Übertragung von zwei Elektronen wieder zu Kohlendioxid weiteroxidiert würde. Dieses Modell könnte also sowohl die experimentell beobachtete überproportionale Kohlendioxidbildung unterhalb 0,9 V vs. RHE als auch die sukzessive Entfernung aller Adsorbate durch wiederholtes Zyklieren im Potentialbereich zwischen 0,2 V und 0,9 V vs. RHE erklären.

Um die Natur der vermuteten Alkyladsorbatspezies sowie die Modellvorstellung ihrer Oxidation aufklären zu können, wären hier weitere in situ-spektroskopische Untersuchungen nötig.

Bei der Untersuchung zum Einfluss des konvektiven Stofftransports auf die Ethanoloxidation konnte das Abnehmen des Oxidationsstroms mit zunehmender Konvektion bestätigt werden, das in der Literatur bereits für Methanol nachgewiesen wurde. Als Erklärung für dieses Phänomen wurde im Fall von Methanol der konvektive Abtransport eines reaktiven Intermediats angenommen. Diese Vorstellung wurde hier für Ethanol unter Voraussetzung der Reaktionskette Ethanol – Acetaldehyd – Essigsäure / Acetat überprüft. Es konnte gezeigt werden, dass die Abnahme der Ströme im Experiment deutlich größer war als die rechnerisch vorhergesagten Werte, was auf einen weiteren, bisher unbekanntem Einfluss hindeutet. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass dem reversiblen Effekt des konvektiven Abtransports von Acetaldehyd ein weiterer, irreversibler Effekt überlagert ist. Da dieser irreversible Effekt auch bei anderen Alkoholen wie Methanol oder Ethylenglykol nachgewiesen werden konnte, könnte es sich hierbei um eine Vergiftungserscheinung aus dem Elektrolyten handeln.

Durch die Kalibrierung des Massenspektrometers für Kohlendioxid und Acetaldehyd konnte das gesamte angenommene Produktspektrum der Ethanoloxidation berechnet werden. Die Reaktion, die zur Essigsäure / zum Acetat führt, ist unabhängig vom Potential bei weitem die, die am meisten zum Gesamtoxidationsstrom beiträgt, während im alkalischen Medium die Bildung von Acetaldehyd nur eine Nebenreaktion darstellt. Die Reaktion zu Kohlendioxid trägt nicht signifikant zum Gesamtoxidationsstrom bei. Dennoch stammt das im Cyclovoltammogramm gebildete Kohlendioxid nicht nur aus der Oxidation von Ethanoladsorbaten, da die in einem Potentialzyklus freigesetzte Kohlendioxidmenge größer ist, als diejenige die durch die Oxidation der Sättigungsbedeckung an Ethanoladsorbaten erzeugt werden kann.

Weiterhin deutet die hohe Stromausbeute für Essigsäure / Acetat aus der Ethanoloxidation bei Potentialen, bei denen noch keine merkliche Acetaldehydoxidation einsetzt darauf hin, dass es im Alkalischen einen direkten Weg vom Ethanol zur Essigsäure / zum Acetat gibt. Ähnliche Theorien werden derzeit auch für die Ethanoloxidation im sauren Medium diskutiert^[30].

Die Produktverteilung der Ethanoloxidation konnte durch eine Veränderung der Ethanolkonzentration beeinflusst werden. Eine Erhöhung der Ethanolkonzentration im Elektrolyten führte hier zu einer zugunsten der Stromausbeute von Acetaldehyd reduzierten Stromausbeute Essigsäure / Acetat. Die Stromausbeute für Kohlendioxid bleibt davon unbeeinflusst.

Auch in Elektrolyten mit steigendem Carbonatgehalt wird ein vergleichbarer Effekt auf die Stromausbeuten beobachtet. Für die Verringerung der Stromausbeute von Essigsäure / Acetat zugunsten der Acetaldehydbildung ist hier jedoch der sinkende pH-Wert und nicht die steigende Carbonatkonzentration verantwortlich.

Die Ergebnisse der Arbeit haben gezeigt, dass die Oxidation von Ethanol an Platin im alkalischen Medium hauptsächlich zur Essigsäure / zum Acetat verläuft. Die Ausbeuten für Kohlendioxid sind sehr gering, sodass auch die Brennstoffausnutzung deutlich geringer als gewünscht ausfällt. Aus diesem Blickwinkel erscheint die Nutzung von Ethanol in einer alkalischen Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle unter den gegebenen Bedingungen trotz der potentiell hohen Energiedichte des Brennstoffes wenig attraktiv.

9 Literatur

- [1] D. R. Linde, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88. Ausgabe (2007), CRC Press, Boca Raton.
- [2] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, (1980), John Wiley & Sons, New York.
- [3] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Vollständig überarbeitete Auflage (1998), Wiley-VCH, Weinheim.
- [4] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Tabellenanhang, zweite Auflage (1996), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- [5] J. Willsau, J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.*, **194** (1985) 27.
- [6] B. Bittins-Cattaneo, S. Wilhelm, E. Cattaneo, H. W. Buschmann, W. Vielstich, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **92** (1988) 1210.
- [7] M. Shibata, N. Furuya, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **267** (1989) 163.
- [8] S. C. Chang, L. W. H. Leung, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 6013.
- [9] M. C. Morin, C. Lamy, J. M. Léger, J. L. Vasquez, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, **283** (1990) 287.
- [10] B. Bittins-Cattaneo, E. Cattaneo, P. Königshoven, W. Vielstich in: *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, Vol. 17. New York, Marcel Dekker, (1991) 181.
- [11] T. Iwasita, E. Pastor, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 531.
- [12] U. Schmiemann, U. Müller, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 99.
- [13] R. Ianniello, V. M. Schmidt, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99** (1995) 83.
- [14] J. Shin, W. J. Tornquist, C. Korzeniewski, C. S. Hoaglund, *Surf. Sci.*, **364** (1996) 122.
- [15] V. M. Schmidt, R. Ianniello, E. Pastor, S. Gonzalez, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 17901
- [16] D. J. Tarnowski, C. Korzeniewski, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 253.
- [17] R. Ianniello, V. M. Schmidt, J. L. Rodriguez, E. Pastor, *J. Electroanal. Chem.*, **471** (1999) 167.
- [18] N. Fujiwara, K. A. Friedrich, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, **472** (1999) 120.
- [19] C. Lamy, E. M. Belgsir, J. M. Léger, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 799.
- [20] K. Bergamaski, J. F. Gomes, B. E. Goi, F. C. Nart, *Ecl. Quim.*, **28** (2003) 87.
- [21] H. Wang, Z. Jusys, R. J. Behm, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 19413.
- [22] F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E. M. Belgsir, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, **563** (2004) 81.
- [23] G. A. Camara, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.*, **578** (2005) 315.

-
- [24] M. H. Shao, R. R. Adzic, *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 2415.
- [25] S. C. S. Lai, S. E. F. Kleyn, V. Rosca, M. T. M. Koper, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 19080.
- [26] F. Colmati, G. Tremiliosi-Filho, E. R. Gonzalez, A. Berna, E. Herrero, J. M. Feliu, *Faraday Discuss.*, **140** (2008) 379.
- [27] S. C. S. Lay, M. T. M. Koper, *Faraday Discuss.*, **140** (2008) 399.
- [28] M. Heinen, Z. Jusys, R. J. Behm, *ECS Trans.*, **25-1** (2009) 259.
- [29] M. J. Giz, G. A. Camara, *J. Electroanal. Chem.*, **625** (2009) 117.
- [30] A. A. Abd-El-Latif, E. Mostafa, S. Huxter, G. Attard, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 7951.
- [31] S. Sun, M. C. Halseid, M. Heinen, Z. Jusys, R. J. Behm, *J. Power Sources*, **190** (2009) 2.
- [32] F. H. B. Lima, D. Profeti, W. H. Lizcano-Valbuena, E. A. Ticianelli, E. R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.*, **617** (2008) 121.
- [33] V. Rao, Hariyanto, C. Cremers, U. Stimming, *Fuel Cells*, **7** (2007) 417.
- [34] W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm (Ed.), *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 1 - 4, Wiley, Chichester (2003).
- [35] J. Zhang (Ed.), *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and Applications*, Springer, London (2008).
- [36] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35** (2010) 365.
- [37] S. C. S. Lai, S. E. F. Kleijn, F. T. Z. Öztürk, V. C. van Rees Vellinga, J. Koning, P. Rodriguez, M. T. M. Koper, *Catal. Today*, **154** (2010) 92.
- [38] E. Antolini, E. R. Gonzalez, *J. Power Sources*, **195** (2010) 3431.
- [39] J. R. Varcoe, M. Beillard, D. M. Halepoto, J. P. Kizewski, S. D. Poynton, R. C. T. Slade, *ECS Trans.*, **16-2** (2008) 1819.
- [40] J. P. Kizewski, N. H. Mudri, R. Zeng, S. D. Poynton, R. C. T. Slade, *ECS Trans.*, **33-1** (2010) 27.
- [41] G. F. McLean, T. Niet, S. Prince-Richard, N. Djilali, *Int. J. Hydrogen Energy*, **27** (2002) 507.
- [42] M. Lopez-Atalaya, E. Morallon, F. Cases, J. L. Vazquez, J. M. Perez, *J. Power Sources*, **56** (2004) 109.
- [43] J. F. E. Gootzen, A. H. Wonders, A. P. Cox, W. Visscher, J. A. R. van Veen, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **127** (1997) 113.
-

- [44] A. V. Tripkovic, K. D. Popovic, J. D. Lovic, *Electrochim. Acta*, **46** (2001) 3163.
- [45] S. C. S. Lai, M. T. M. Koper, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11** (2009) 10446.
- [46] G. Garcia, M. T. M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 5384.
- [47] A. Santasalo-Aarnio, Y. Kwon, E. Ahlberg, K. Kontturi, T. Kallio, M. T. M. Koper, *Electrochem. Comm.*, **13** (2011) 466.
- [48] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Kapitel 31.2, zweiter korrigierter Nachdruck der ersten Auflage (1990), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- [49] H. Baltruschat in: *Interfacial Electrochemistry – Theory, Experiment and Application*, Marcel Dekker, New York (1999) 577.
- [50] H. Baltruschat, *J. Am. Soc. Mass. Spec.*, **15** (2004) 1693.
- [51] T. Biegler, D. A. J. Rand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, **29** (1971) 269.
- [52] V. S. Bagotzky, Y. B. Vassilyev, *Electrochim. Acta*, **12** (1967) 1323.
- [53] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, E. J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 617.
- [54] Z. Jusys, T. J. Schmidt, L. Dubau, K. Lasch, L. Jörissen, J. Garche, R. J. Behm, *J. Power Sources*, **105** (2002) 297.
- [55] T. Vidakovic, M. Christov, K. Sundmacher, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 5606.
- [56] D. V. Tripkovic, D. Strmcnik, D. van der Vliet, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Faraday Discuss.*, **140** (2008) 25.
- [57] A. M. de Bedelievre, J. de Bedelievre, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **294** (1990) 97.
- [58] J. S. Spendelow, J. D. Goodpaster, P. J. Kenis, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 9545.
- [59] F. Opekar, P. Beran, *J. Electroanal. Chem.*, **69** (1976) 1.
- [60] W. Vielstich, F. Barz, *Chem.-Ing.-Tech.*, **49** Nr. 4 (1977) 299.
- [61] W. Vielstich, *Z. Elektrochem.*, **57** (1953) 646.
- [62] V. G. Levich, *Physico-Chemical Hydrodynamics*, Academy of Sciences of the USSR Press (1959).
- [63] *Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik*, Firmenbroschüre Pfeiffer-Balzars, BG 800169 PD (8711).
- [64] Z. Jusys, H. Massong, H. Baltruschat, *J. Electrochem. Soc.*, **46** (1999) 1093.
- [65] H. Baltruschat, Z. Jusys, T. Löffler in: *Elektrochemische Reaktionstechnik und Synthese – Von den Grundlagen bis zur Industriellen Anwendung*, GDCh-Monographie, Bd. 14, Frankfurt am Main (1999) 99.

-
- [66] S. V. Aniskin, O. I. Protod'yakonova, S. V. Marasev, *Russ. J. Appl. Chem.*, **74-5** (2001) 771.
- [67] O. Wolter, J. Heitbaum, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88** (1984) 2.
- [68] J. Fuhrmann, A. Linke, H. Langmach, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta*, **55** (2009) 430.
- [69] The NIST Mass Spectral Search Program, Software by S. Stein, Y Mirokhin, D. Tchekhovskoi and G. Mallard. Version 2.0d (2005).
- [70] H.-J. Benkelberg, S. Hamm, P. Warneck, *J. Atmos. Chem.*, **20** (1995) 17.
- [71] R. Sander, <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>, (Version 3, 1999).
- [72] J. A. Caram, C Gutierrez, *J. Electroanal. Chem.*, **305** (1991) 275.
- [73] G. J. Offer, A. R. Kucernak, *J. Electroanal. Chem.*, **613** (2008) 171.
- [74] M. Bergelin, J. M. Feliu, M. Wasberg, *Electrochim. Acta*, **44** (1998) 1069.
- [75] M. Heinen, Y. X. Chen, Z. Jusys, R. J. Behm, *Electrochim. Acta*, **53** (2007) 1279.
- [76] J. S. Spendelow, J. D. Goodpaster, P. J. A. Kenis, A. Wieckowski, *Langmuir*, **22** (2006) 10457.
- [77] U. Müller, A. Dülberg, A. Stoyanova, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta*, **42** (1997) 2499.
- [78] B. Lanova, H. Wang, H. Baltruschat, *Fuel Cells*, **6** (2006) 214.
- [79] Y.-J. Fan, Z.-Y. Zhou, C.-H. Zhen, C.-J. Fan, S.-G. Sun, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 4659.
- [80] G. Janoske, C. H. Hamann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95** (1991) 1187.
- [81] S.-G. Sun in *Electrocatalysis*, J. Lipkowski, P. N. Ross (Eds.), (1998), Wiley-VCH New York.
- [82] S.-G. Sun, Y. Lin, N.-H. Li, J.-Q. Mu, *J. Electroanal. Chem.*, **370** (1994) 273.
- [83] J. Silva-Chong, E. Mendez, J. L. Rodriguez, M. C. Arevalo, E. Pastor, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 1441
- [84] E. K. Krauskopf, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, **271** (1989) 295.
- [85] A. Rodes, E. Pastor, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.*, **376** (1994) 109.
- [86] M. Heinen, Z. Jusys, R. J. Behm, *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 9850.
- [87] M. J. Prieto, G. Tremiliosi-Filho, *Electrochem. Comm.*, accepted manuscript, doi: 10.1016/j.elecom.2011.02.002
- [88] A. Wieckowski, J. Sobkowski, P. Zelenay, K. Franaszczuk, *Electrochim. Acta*, **26** (1981) 1111.
-

- [89] S. Gilman, M. W. Breiter, *J. Electrochem. Soc.*, **109** (1962) 1099.
- [90] J. E. Oxley, G. K. Johnson, B. T. Buzalski, *Electrochim. Acta*, **9** (1964) 897.
- [91] S. L. Gojkovic, *J. Electroanal. Chem.*, **573** (2004) 271.
- [92] F. Seland, R. Tunold, D. A. Harrington, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 3384.
- [93] W. Vielstich, *Fuel Cells, Modern Processes for the Electrochemical Production of Energy*, (1970), John Wiley & Sons Ltd., New York.
- [94] J. R. Hayes, D. J. Zeller, C. Friesen, *ECS Trans.*, **13** (2008) 41.
- [95] J. A. Vega, A. Smith, W. E. Mustain, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) B349.
- [96] Y. I. Tur'yan, *Croat. Chem. Acta*, **73-3** (2000) 657.
- [97] K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Matsuoka, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta*, **51** (2005) 1085.
- [98] E. H. Yu, K. Scott, R. W. Reeve, *J. Electroanal. Chem.*, **547** (2003) 17.
- [99] H. Hitmi, E. M. Belgsir, J.-M. Leger, C. Lamy, R. O. Lenza, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 407.
- [100] H. Wang, C. Wingender, H. Baltruschat, M. Lopez, M. T. Reetz, *J. Electroanal. Chem.*, **505** (2001) 163.
- [101] M. Nitabah, D. Lucesoli, P. Degobert, *Electrochim. Acta*, **17** (1972) 327.
- [102] A. Tewari, V. Sambhy, M. Urquidi Macdonald, A. Sen, *J. Power Sources*, **153** (2006) 1.
- [103] M. S. Naughton, F. R. Brushett, P. J. A. Kenis, *J. Power Sources*, **196** (2011) 1762.
- [104] R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 54. Ausgabe (1973), Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, Ohio.
- [105] E. Gülzow, M. Schulze, *J. Power Sources*, **127** (2004) 243.
- [106] G. Jander, *Jander ; Jahr Maßanalyse*, 15. Auflage (1989), 113, de Gruyter, New York.
- [107] G. O. Müller, *Lehr- und Übungsbuch der anorganisch-analytischen Chemie. Band 3. Quantitativ-anorganisches Praktikum*, 7. Auflage (1992), 496, 502, 580, Verlag Harry Deutsch, Frankfurt am Main.
- [108] K. J. J. Mayrhofer, G. K. H. Wiberg, M. Arenz, *J. Electrochem. Soc.*, **155-1** (2008) P1.
- [109] H. Wang, H. D. Abruna in: *Structure and Bonding* (2011) Springerlink DOI: 10.1007/430_2011_40.

Anhang A: Diskussion und Bewertung von Fehlergrößen

Da elektrochemische Prozesse immer an Grenzflächen stattfinden und von vielen Parametern beeinflusst werden, ist es nicht immer einfach reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, zu einem Ergebnis auch immer eine Schwankungsbreite anzugeben. Dies ist allerdings erschwert, da es sich meist um eine Kombination aus einer über Wiederholungen quantifizierbaren statistischen Unsicherheit und einem nur schwer abschätzbaren systematischen Fehler handelt. Solche systematische Fehler sind beispielsweise Fehler bei der Integration von Strömen durch schwierig zu definierende Integrationsgrenzen. Weiterhin zählt zu dieser Kategorie die Verringerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche der Membranelektrode durch Katalysatordegradation, die sehr häufige Wiederholungen der Kalibriermessungen erfordert. Auch der Potentialgradient der Arbeitselektrode, der durch die beschränkte Querleitfähigkeit in der aufgesputterten Platinschicht hervorgerufen wird, trägt zum systematischen Fehler einer Messung bei. Ebenso werden bei der Berechnung des molaren Verhältnisfaktors $F_{\text{Acetaldehyd/Aceton}}$ bei der Quantifizierung von Acetaldehyd Literaturspektren verwendet. Ein möglicher Einfluss der Wasserdampf-atmosphäre im Massenspektrometer bei angeflanschter Zelle auf die Ionenströme ist hier nicht berücksichtigt und kann zu weiteren Ungenauigkeiten führen.

Weiterhin ist das Strömungsfeld über die Arbeitselektrode der Dünnschichtzelle nicht exakt definiert. Die Ergebnisse der Messungen zum Einfluss des Massentransports in der Dünnschichtzelle sind somit lediglich qualitativer Natur. Eine Detektionszelle, die beispielsweise den Anforderungen einer idealen Kanalströmung entspricht, müsste unter ganz anderen Gesichtspunkten als die verwendete Durchflusszelle konstruiert werden. Dies war allerdings nicht Ziel der vorliegenden Arbeit.

Veröffentlichungen in Erstautorenschaft

1. "Ethanol Stripping in Alkaline Medium: A DEMS Study", *ECS Trans.*, **25 (13)**, 85, (2010).
2. "Concentration Dependence of the Electro-Oxidation of Ethanol and Ethylene Glycol at Platinum in Alkaline Medium", *ECS Trans.*, **25 (13)**, 95, (2010).
3. "Electrochemical Oxidation of C₂ Alcohols at Platinum Electrodes in Acidic and Alkaline Environment", *Int. J. Hydrogen Energy*, **35** 12660 (2010).
4. "On the Use of Potential Denaturing Agents for Ethanol in Direct Ethanol Fuel Cells", *Int. J. Electrochem.*, (2011) doi:10.4061/2011/154039.
5. "The Electro-Oxidation of Ethanol in Alkaline Medium at Different Catalyst Metals", *ECS Trans.*, **41(1)** 1669 (2011).
6. "Investigation of the Electro-Catalytic Oxidation of Alcohols in Alkaline Environment", Proceedings of the 243rd National Meeting of the American Chemical Society (2012).

Konferenzen und Posterbeiträge

1. "Denatured ethanol for use in fuel cells", Posterbeitrag, f-cell, 29.-30. September 2008, Stuttgart.
 2. "Denaturing agents for use with ethanol in direct ethanol fuel cells", Posterbeitrag, GDCh, Electrochemistry: Crossing boundaries, 6.-8. Oktober 2008, Giessen.
 3. "Ethanol Stripping in Alkaline Medium: A DEMS Study", Posterbeitrag, 216th ECS Meeting, 4.-9. Oktober 2009, Wien, Österreich.
 4. "Concentration Dependence of the Electro-Oxidation of Ethanol and Ethylene Glycol at Platinum in Alkaline Medium", Posterbeitrag, 216th ECS Meeting, 4.-9. Oktober 2009, Wien, Österreich.
 5. "Recent Progress in the Investigation of the Oxidation of Ethanol in Alkaline Medium", Vortrag, COST Action 543 Workshop, 26. März 2010, Stockholm, Schweden.
 6. "Electrochemical behaviour of denatured ethanol for use in direct ethanol fuel cells", Vortrag, First International Conference on Materials for Energy 2010, 4.-8. Juli 2010, Karlsruhe.
-

-
7. "Electro-oxidation of Ethanol in Alkaline Medium: The Influence of Carbonate"
Vortrag, GDCh, Electrochemistry 2010: From Microscopic Understanding to Global Impact, 13.-15. September 2010, Bochum.
 8. "Electro-oxidation of Ethanol in Alkaline Medium: A Mechanistic Study at Platinum as Model Catalyst", Vortrag, 61st Annual ISE Meeting, 26. September - 1. Oktober 2010, Nizza, Frankreich.
 9. FMV Fuel Cell Seminar, 12.-13. Oktober 2010, Stockholm, Schweden.
 10. „Integration von Brennstoffzellen in batterie-elektrische Fahrzeuge“, Vortrag, Roadshow Forum E-Motion, Forum Elektromobilität e.V., 26. Oktober 2010, Pfinztal.
 11. FC Expo 2011: 7th International Hydrogen and Fuel Cell Expo, 2.-4. März 2011, Tokyo, Japan.
 12. „Differenzielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS) als Werkzeug zur Untersuchung brennstoffzellenrelevanter elektrochemischer Reaktionen“, Vortrag, AGEF-Seminar Brennstoffzellen – Materialien und Systeme, 23. März 2011, Pfinztal.
 13. "The influence of the electrocatalyst on the oxidation of ethanol in alkaline medium", Posterbeitrag, GDCh, Wissenschaftsforum 2011, 4.-7. September 2011, Bremen.
 14. F-cell, 26.-27. September 2011, Stuttgart.
 15. "The Electro-Oxidation of Ethanol in Alkaline Medium at Different Catalyst Metals", Vortrag, 220th ECS Meeting, 9.-14. Oktober 2011, Boston, USA.
 16. FC Expo 2012: 8th International Hydrogen and Fuel Cell Expo, 29. Februar - 2. März 2012, Tokyo, Japan.
 17. "Investigation of the electro-catalytic oxidation of alcohols in alkaline environment", eingeladener Vortrag, 243rd National Meeting of the American Chemical Society (ACS), 25.-29. März 2012, San Diego, USA.
 18. Grove Conference 2012: Fuel Cells Science and Technology, 11.-12. April 2012, Berlin.
-

Lebenslauf

Zur Person: Domnik Bayer

01.09.1979 geboren in 64342 Seeheim-Jugenheim

verheiratet, zwei Kinder

Adresse: Furtwänglerstraße 39

69121 Heidelberg

06221-650324

domnik.bayer@alumni.uni-heidelberg.de

Schulbildung:

1986 – 1990 Grundschule Tannenbergschule, Seeheim-Jugenheim

1990 – 1992 Förderstufe Schuldorf Bergstraße, Seeheim-Jugenheim

1992 – 1999 gymnasiale Mittel- und Oberstufe Schuldorf Bergstraße, Seeheim-Jugenheim

Abschluß: Allgemeine Hochschulreife (Abitur), Note 1,0 (sehr gut)

Zivildienst:

08/1999 – 06/2000 Zivildienst beim Studentenwerk Heidelberg

Studium und berufliche Tätigkeit:

WS00/01 – WS03/04 Chemiestudium an der Universität Heidelberg

WS03/04 – SS06 Hauptstudium der Chemischen Technik, Fachhochschule Mannheim,
Hochschule für Technik und Gestaltung

Abschluß: Diplom-Ingenieur (FH), Note 1,7 (gut)

SS06 – SS07 Studium im Master-Studiengang Chemieingenieurwesen, Hochschule Mannheim in Kooperation mit der Universität Mannheim
Abschluß: Master of Science, Note 1,2 (sehr gut, mit Auszeichnung)

Seit 10/2007 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT, Abteilung Angewandte Elektrochemie

Seit 12/2008 Externer Doktorand am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn, Abteilung Elektrochemie (Prof. Dr. Baltruschat).
