

Technische Universität München

Fakultät für Physik

Interfaces and Energy Conversion, Technische Physik, E19

Entwicklung und Anwendung
hydrodynamischer Methoden zur
Untersuchung von Massentransporteffekten
in der Elektrooxidation von Ethanol

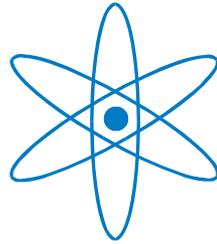
Jan Meier

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. J. L. van Hemmen
Prüfer der Dissertation:
1. Univ.-Prof. Dr. U. Stimming
2. apl. Prof. Dr. P. Müller-Buschbaum

Die Dissertation wurde am 15.11.2013 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 05.12.2014 angenommen.

PHYSIK-DEPARTMENT



Entwicklung und Anwendung hydro-
dynamischer Methoden zur Untersuchung
von Massentransporteffekten in der
Elektrooxidation von Ethanol

Dissertation

von

Jan Meier



TECHNISCHE UNIVERSITÄT

MÜNCHEN

ENGLISH TITLE:

“Development and Application of hydrodynamic Methods for the Investigation of Mass Transport Effects in the Electrooxidation of Ethanol”

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT (in Pfinztal bei Karlsruhe) in der Abteilung „Angewandte Elektrochemie“ angefertigt. Das Thema der Arbeit ist im Brennstoffzellenbereich angesiedelt und die Arbeit wurde durch Dr. Carsten Cremers, Leiter der Brennstoffzellengruppe, vor Ort fachlich betreut. Zudem hat Prof. Dr. Ulrich Stimming weitere fachliche Anleitung und die akademische Betreuung dieser Arbeit übernommen.

Ich möchte mich ganz herzlich bei Prof. Dr. Ulrich Stimming dafür bedanken, dass er mich als externen Doktoranden aufgenommen hat und mir dadurch die Möglichkeit gegeben hat diese Dissertation anzufertigen. Auch möchte ich mich für seine fachliche Betreuung sehr bedanken.

Weiter gilt mein besonderer Dank Dr. Carsten Cremers, für seine fachliche Anleitung, seine vielen hilfreichen Hinweise und dafür dass er mir gestattete die Arbeit innerhalb seiner Arbeitsgruppe durchzuführen.

Darüber hinaus möchte ich mich bei all meinen Kollegen und Vorgesetzten für die nette Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft bedanken. Hierbei möchte ich nochmals meinen ausdrücklichen Dank an Dr. Karsten Pinkwart und Dr. Jens Tübke richten, die es mir ermöglichten diese Arbeit in der Abteilung „Angewandte Elektrochemie“ anzufertigen. Vielen Dank an Martin Joos, Birgit Kintzel, Florina Jung, Gisela Fahrer und Hubert Weyrauch für ihre Hilfsbereitschaft und Hinweise im Labor. Weiter bedanke ich mich sehr bei Dr. Dominik Bayer für interessante und aufschlussreiche fachliche Diskussionen. Mein Dank gilt auch Dr. Maria Rau für hilfreiches Korrekturlesen und Hinweise.

Schließlich möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern und meiner Frau für ihr Verständnis, ihre Geduld und ihre Unterstützung bedanken.

Inhalt

Abstract	v
Zusammenfassung	vi
1 Einleitung	1
1.1 Bio-Ethanol als regenerativer Energieträger	1
1.2 Brennstoffzellen	2
1.2.1 Thermodynamischer Wirkungsgrad	2
1.2.2 Funktionsprinzip	3
1.2.3 Theoretische Zellspannung	5
1.2.4 Reale Zellspannung - Wirkungsgrad im Betrieb	5
1.3 Die Ethanol-Elektrooxidation	7
1.3.1 Die EOR in saurem Medium an Platin als Elektrokatalysator	9
1.3.2 Die EOR in alkalischem Medium an Platin als Elektrokatalysator	13
1.3.3 Problematik der EOR an Platin	15
1.3.4 Palladium als Elektrokatalysator der EOR im Alkalischen	17
1.4 Motivation und Zielsetzung	17
2 Grundlagen	21
2.1 Elektrochemische Messverfahren	21
2.1.1 Messprinzip der Drei-Elektroden-Anordnung	21
2.1.2 Chronoamperometrie (CA)	22
2.1.3 Cyclovoltammetrie (CV)	23
2.2 Phasengrenze und Ladungsaustausch	23
2.2.1 Kapazitive Ströme	24
2.2.2 Faraday-Ströme	25
2.3 Adsorption und Bedeckungsgrad	27
2.4 Bestimmung realer Oberflächen	28
2.4.1 CO-Stripping	28
2.4.2 Pd-O-Reduktion	30
2.5 Faradaysche Gesetze und Stromausbeute	32
2.6 Materialtransport an Elektroden	33

2.7	Kanalelektroden und Kanalströmung	35
2.8	Materialtransport an der Kanalelektrode	38
3	Experimentelle Details und Aufbau	43
3.1	Chemikalien und Materialien	43
3.2	Experimenteller Aufbau	46
3.3	A – Elektrochemische Durchflusszelle	48
3.4	B – UV-Detektionseinheit	50
4	Charakterisierung und Kalibrierung des Messaufbaus	54
4.1	Charakterisierung der elektrochemischen Durchflusszelle	54
4.1.1	Experimentelle Bestimmung der Kanalhöhe	54
4.1.2	Untersuchung der Transportbedingungen	59
4.2	Kalibrierung, Charakterisierung und Anwendung der UV-Detektion	64
4.2.1	Kalibriermessungen	64
4.2.2	Responseverhalten und Apparatfunktion der UV-Detektion	68
5	Untersuchungen der EOR	84
5.1	Die EOR an Platin in saurem und alkalischem Medium	86
5.2	EOR-Experimente in saurer Lösung an Platin	89
5.2.1	Flussraten- und Konzentrationseinflüsse	90
5.2.2	Einfluss des Oxidationspotentials	95
5.2.3	Einfluss der Oxidationsdauer	96
5.2.4	Zusammenfassung – EOR an Platin in saurer Lösung	99
5.3	EOR-Experimente in alkalischer Lösung an Platin	100
5.3.1	Flussrateneinflüsse	101
5.3.2	Konzentrationseinflüsse	103
5.3.3	Einfluss von Essigsäure	105
5.3.4	Einfluss des Oxidationspotentials	106
5.3.5	Einfluss der Oxidationsdauer	107
5.3.6	Vergleich zwischen Natriumhydroxid und -Carbonat	110
5.3.7	Zusammenfassung - EOR an Platin in alkalischer Lösung	113
5.4	EOR-Experimente in alkalischer Lösung an Palladium	114
5.4.1	Die EOR an Palladium im Vergleich zu Platin	114
5.4.2	Flussraten- und Konzentrationseinflüsse auf die EOR an Palladium	117

5.4.3	Potentialabhängigkeit der EOR an Palladium	119
5.4.4	Zusammenfassung - EOR an Palladium in alkalischer Lösung.....	120
5.5	Spezielle Diskussion der EOR-Untersuchungen	120
5.5.1	Materialtransportbegrenzungen	120
5.5.2	Flussratenabhängigkeit der Faraday-Ströme im Alkalischen	121
5.5.3	Diskussion unerwünschter Einflussgrößen.....	124
6	Modelle zur Abschätzung von intrinsischen Reaktionswerten	125
6.1	Ideale Modellreaktion und Versuchsobservablen	126
6.2	Bestimmung der Reaktionsparameter	130
6.3	Mathematische Lösung für P_{Re}	130
6.4	Anwendung der Modelle auf die EOR im Alkalischen.....	136
6.4.1	Messwerte und Parameteranpassung	137
6.4.2	Diskussion der Parameteranpassung.....	139
6.5	Zusammenfassung.....	141
7	Diskussion	142
7.1	Diskussion der Flussrateneinflüsse	142
7.2	Diskussion der Konzentrationseinflüsse	146
7.3	Diskussion des Potentialeinflusses	149
7.4	Diskussion von Einflüssen der Oxidationsdauer	151
7.5	Diskussion des Elektrolyteinflusses	153
7.6	Vergleich beider Elektrokatalysatoren	155
8	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	157
9	Anhang	160
9.1	Anhang A – Restgliedabschätzung von Gl. (4.5).....	160
9.2	Anhang B – Materialtransportprobleme.....	161
9.2.1	Anhang B1 – Transportgrenzströme.....	162
9.2.2	Anhang B2 – Weiterreaktion eines Zwischenproduktes.....	166
9.2.3	Anhang B2-1 – Fehlerabschätzung.....	170
9.2.4	Anhang B2-2 – Laplace-Transformation.....	173
9.2.5	Anhang B-3 – Beweis der Gl. (9.53).....	175
9.2.6	Anhang B-4 – Beweis der Gl. (9.49).....	175
9.3	Anhang C – Fehlerabschätzung des Transportgrenzstroms	176

9.4	Anhang D – Beweis der Herleitung von Gl. (4.22).....	180
10	Abkürzungsverzeichnis	181
11	Referenzen.....	185

Abstract

Direct ethanol fuel cells (DEFCs) have the potential to be used in the generation of electricity. In an ideal DEFC a cold combustion of ethanol to CO_2 would take place. The main obstacle to the pre-commercial, technical realization of DEFCs is that the corresponding anode reaction, the ethanol electrooxidation (EOR), is comparatively slow and tends to produce undesired reaction products instead of CO_2 . In order to overcome these problems, new electrocatalysts would have to be found that would accelerate the EOR and increase CO_2 yield. However, investigations of the EOR are complicated because acetaldehyde appears as a soluble intermediate of the reaction. As a result, an interference of two electrochemical reactions takes place: the electrooxidation of ethanol molecules and the electrooxidation of acetaldehyde molecules. Using conventional electrochemical methods it is not possible to determine which reaction pathway is catalyzed i.e. accelerated by a particular electrocatalyst under investigation.

In the present thesis a hydrodynamic investigation method was developed which enables the quantification of the relative amount of electro-generated acetaldehyde and the velocity of its further reaction. The investigation method is based on the targeted adjustment of the readsorption probability of electro-generated acetalehyde molecules by the controlled forced convection of an ethanol-containing electrolyte. The corresponding experimental setup consists of a thin-layer flow-through cell (channel electrode) and an inline UV-detection unit which enables the quantification of acetaldehyde.

An important element of this work consisted in the development of a suitable investigation method and the realization of a corresponding experimental setup. After successful construction and implementation of the setup the transport conditions in the channel electrode were examined. Moreover the response behavior of the inline UV-detection unit was characterized and the unit was calibrated.

In addition, the EOR was investigated in an acid electrolyte on platinum and in an alkaline electrolyte in which platinum and palladium were used as electrocatalysts. The experimental results suggest that the main reaction path of the EOR on platinum involves acetaldehyde as an intermediate product. On platinum, the further reaction of acetaldehyde to form other reaction products seems to be significantly more pronounced in an alkaline compared to an acid environment. Moreover, the electrocatalytic behavior of palladium appears to be very different from that of platinum, since with palladium less acetaldehyde seems to be electro-generated and its further reaction appears to be accelerated compared to platinum.

Finally, a reaction model was developed in order to describe the generation and further reaction of acetaldehyde in the EOR. With this model, and with the help of function fits to experimental data of the EOR on platinum in an alkaline environment, it was possible to verify that the main reaction path of EOR involves acetaldehyde under these conditions. Furthermore, a reaction velocity constant for the further reaction of acetaldehyde could be estimated. This constant is estimated to be significantly larger than the corresponding velocity constant for the electrooxidation of ethanol.

Zusammenfassung

Direkt-Ethanol-Brennstoffzellen (DEFCs) könnten perspektivisch zur Erzeugung elektrischen Stromes genutzt werden. In einer idealen DEFC würde dabei Ethanol kalt zu CO_2 und Wasser verbrannt. Eine marktreife, technische Realisierung von DEFCs ist jedoch bisher nicht in Sicht, vor allen Dingen, weil die zugehörige Anodenreaktion, die Ethanol-Elektrooxidation (EOR), vergleichsweise langsam und in Richtung unerwünschter Nebenprodukte abläuft. Um dieses Problem zu handhaben, wäre das Auffinden neuer Elektrokatalysatoren erforderlich, die den Reaktionsablauf beschleunigen und in die gewünschte Richtung, zum Endprodukt CO_2 , lenken müssten. Ein Vergleich des Verhaltens verschiedener Elektrokatalysatoren bezüglich der EOR wird jedoch dadurch erschwert, dass ein lösliches Zwischenprodukt (Acetaldehyd) in die Reaktion involviert ist. Hierdurch findet eine Überlappung bzw. Interferenz zweier parallel ablaufender Reaktionen der Ethanol- und der Acetaldehyd-Elektrooxidation statt. Mit gewöhnlichen elektrochemischen Untersuchungsmethoden ist es nicht möglich zu unterscheiden, welche der beiden Reaktionen bzw. der verschiedenen Reaktionswege durch einen bestimmten Elektrokatalysator beschleunigt wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine hydrodynamische Untersuchungsmethode entwickelt, mit deren Hilfe Aussagen darüber getroffen werden können, wie groß der relative Anteil an Acetaldehyd ist, der bei Ablauf der EOR elektrogeneriert wird und wie rasch dieses an einem gegebenen Elektrokatalysator weiterreagiert. Die Untersuchungsmethode basiert auf der gezielten Beeinflussung der Readsorptionswahrscheinlichkeit von Acetaldehyd durch kontrollierbare erzwungene Konvektion eines ethanolhaltigen Elektrolyten im Umfeld einer Untersuchungselektrode. Der entsprechende experimentelle Aufbau besteht aus einer elektrochemischen Dünnschicht-Durchflusszelle (Kanalelektrode) und einer inline UV-Detektionseinheit mit deren Hilfe das Zwischenprodukt Acetaldehyd quantifiziert werden kann.

Ein wesentlicher Teil der Arbeit bestand zunächst aus der Entwicklung des gerade beschriebenen Untersuchungskonzeptes und der experimentellen Realisierung. Dabei war nach erfolgreichem Aufbau und Inbetriebnahme des zugehörigen Experiments zunächst eine Überprüfung der an der Kanalelektrode vorliegenden Transportbedingungen sowie die Charakterisierung und Kalibrierung der UV-Detektionseinheit notwendig.

Weiter wurde dann die EOR in saurem Elektrolyten an Platin und in alkalischen Elektrolyten an Platin und Palladium untersucht. Die experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Haupt-Reaktionspfad der EOR an Platin stets über Acetaldehyd als Neben- oder Zwischenprodukt verläuft. Die Weiterreaktion von Acetaldehyd zu anderen Reaktionsprodukten ist im alkalischen Elektrolyten deutlich größer als im sauren. Ferner unterscheidet sich das Verhalten von Palladium deutlich von dem des Platins, da an Palladium sowohl weniger Acetaldehyd zu entstehen scheint, als auch dessen Weiterreaktion erheblich schneller abzulaufen scheint, als an Platin.

Schließlich wurde ein Reaktionsmodell entwickelt, mit dem Ziel, Entstehung und Weiterreaktion von Acetaldehyd in der EOR angemessen zu beschreiben. Mit diesem Modell gelang es mit Hilfe einer Regression bzw. eines Funktionsfits an Messdaten der EOR an Platin

im Alkalischen zu bestätigen, dass die EOR dort überwiegend über das Zwischenprodukt „Acetaldehyd“ ablaufen sollte. Weiter konnte die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Weiterreaktion von Acetaldehyd abgeschätzt werden. Diese scheint deutlich größer zu sein als die entsprechende Geschwindigkeitskonstante der Elektrooxidation von Ethanol.

1 Einleitung

Eines der Grundbedürfnisse unserer Zivilisation ist eine ausreichende Versorgung mit technisch nutzbarer Energie. Die Versorgung mit Energie wurde bisher und wird weiterhin zu einem Großteil durch die Verbrennung fossiler Energieträger geleistet. Eines der Hauptprobleme hierbei ist, neben der Umweltschädigung durch den Abbau der fossilen Energieträger sowie dem vermutlich durch Verbrennungsprodukte und andere Umwelteinflüsse verursachten Treibhauseffekt, die nicht nachhaltige Nutzung der fossilen Energieträger. Es wird mehr energiehaltiges fossiles Material abgebaut und „verbraucht“ als neues entstehen kann. Daher muss es zwangsläufig einen Zeitpunkt geben ab dem die Verwendung alternativer Energiequellen unumgänglich ist. [1–4]

Ein wichtiger Schritt zu einer alternativen, nachhaltigen Energiewirtschaft ist die Nutzung regenerativer Energiequellen wie Wind und Sonne. Eine mögliche, künftige Wasserstoffwirtschaft könnte einen Beitrag zur Speicherung und Verteilung regenerativ gewonnener Energien leisten. Dabei würde Energie chemisch, in Form von Wasserstoff zwischengespeichert [5,6].

1.1 Bio-Ethanol als regenerativer Energieträger

Einen weiteren Beitrag zu einer alternativen Energieversorgung könnte die Nutzung von Ethanol als Energieträger darstellen. Hierbei wäre eine nachhaltige Nutzung durch die Verwendung von Bio-Ethanol denkbar. Bio-Ethanol ist aus zucker- und stärkehaltigem Pflanzenmaterial durch Fermentation hergestellter Ethanol. Beim Pflanzenwachstum wird mittels Photosynthese Kohlendioxid aus der Atmosphäre entnommen und Sonnenenergie chemisch gespeichert. Bei der Verarbeitung des Pflanzenmaterials zu Ethanol und anschließender vollständiger Verbrennung bzw. Oxidation zu Kohlendioxid wird dieses wieder in die Atmosphäre freigesetzt.

Es muss jedoch gesagt werden, dass Bio-Ethanol wahrscheinlich nur einen sehr kleinen Beitrag zur Gesamtenergieversorgung leisten kann. Außerdem ist ein gewisser Energiebedarf, und damit verbunden, mögliche CO₂-Emission für Anbau, Ernte, Verarbeitung und Transport von Ausgangsstoffen und Ethanol notwendig. Außerdem tritt die Herstellung von Bio-Ethanol in Konkurrenz zur Nahrungsversorgung, da derzeit essbare Pflanzen zur Herstellung verwendet werden und/oder Ackerflächen zum Anbau genutzt werden. Aus diesem Grund wird auch an alternativen Herstellungsverfahren geforscht, die keine essbaren bzw. zucker- oder stärkehaltigen Pflanzen(-Teile), sondern lediglich (Ligno-)Cellulose erfordern [1,2,7–9]. Dies würde eine Verwertung von Biomasse-„Abfällen“ wie Stroh, Sägespänen, Holz- und Papierabfällen ermöglichen.

Ethanol ist ein einfach zu handhabender Energieträger, da er, vergleichbar mit Benzin, unter Normalbedingungen als Flüssigkeit vorliegt. Seine Normalsiedetemperatur beträgt 78°C [10] und er wird nicht als toxisch eingestuft. Darüber hinaus besitzt er eine relativ große

Energiespeicherdichte, welche etwa etwa zwei Drittel des Brennwertes von Benzin entspricht (Tab. 1.1).

<i>Energieträger</i>	<i>Brennwert (MJ/kg)</i>	<i>Dichte bei 15°C (kg/L)</i>	<i>Brennwert_{volumenbezogen} (MJ/L)</i>
Benzin	46,5	0,75	34,9
Ethanol	29,7	0,8	23,8

Tabelle 1.1 Brennwerte von Benzin und Ethanol im Vergleich. Die aufgeführten Werte entstammen Referenz [10,11]. Der Brennwert, als ein Maß für die spezifische Energiespeicherdichte eines Brennstoffes, ist definiert als (molare) Verbrennungswärme pro (molare) Masse des Brennstoffes $\Delta H_{\text{Verbrennung}}/M_{\text{Energieträger}}$ [11]. Die Verbrennungswärme $\Delta H_{\text{Verbrennung}}$ entspricht dabei der Standard-Reaktionsenthalpie ΔH_{R} der zugehörigen Verbrennungsreaktion.

1.2 Brennstoffzellen

Eine Möglichkeit, die im Ethanol chemisch gespeicherte Energie in Arbeit umzuwandeln, ist die kalte Verbrennung in einer Brennstoffzelle (BZ). Unabhängig vom verwendeten Brennstoff und Brennstoffzellentyp findet in einer Brennstoffzelle eine Stoffumwandlung des Brennstoffes statt die als kalte oder katalytische Verbrennung bezeichnet wird. Hierbei wird die, im Brennstoff, chemisch gespeicherte Energie in elektrische Energie umgewandelt. Dabei findet ein Material- und Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. Praktisch immer wird im Betrieb ein Teil der chemischen Energie in Wärme umgewandelt.

1.2.1 Thermodynamischer Wirkungsgrad

Brennstoffzellen sind nicht zuletzt wegen ihres, meist großen, theoretischen Wirkungsgrades potentiell für Anwendungen interessant. In einer Brennstoffzelle wird, nicht wie in einem Verbrennungsmotor, chemische Energie (Reaktionsenthalpie ΔH_{R}) zunächst in Wärme, sondern direkt in elektrische Energie umgewandelt. Daher ist der Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle nicht durch den Carnot-Wirkungsgrad begrenzt.

Wird eine (BZ-)Gesamtreaktion unter idealisiertem Reaktionsablauf, bei konstantem Druck und konstanter Temperatur T , betrachtet so gilt für die entsprechende freie Reaktionsenthalpie ΔG_{R} [12,13]:

$$\Delta G_{\text{R}} = \Delta H_{\text{R}} - T\Delta S_{\text{R}} \quad (1.1)$$

mit Reaktionsenthalpie ΔH_{R} und Reaktionsentropie ΔS_{R} . Die mit der Reaktion verbundene, maximal nutzbare Nichtvolumenarbeit (maximal nutzbare elektrische Energie), entspricht dann der negativen der freien Reaktionsenthalpie, $-\Delta G_{\text{R}}$ [12,13]. Der maximale oder thermodynamische Energiewirkungsgrad einer Brennstoffzelle kann nun folgendermaßen definiert werden [6,14,15]:

$$\varepsilon_{\text{th}} = \frac{\Delta G_{\text{R}}}{\Delta H_{\text{R}}} = 1 - \frac{T\Delta S_{\text{R}}}{\Delta H_{\text{R}}} \quad (1.2)$$

Der Term $T\Delta S_R$ entspricht dabei der, bei reversiblen Reaktionsablauf, mit der Umgebung, ausgetauschten Wärmemenge.

Wird nun Ethanol in einer BZ kalt, vollständig verbrannt, so läuft theoretisch die folgende Gesamtreaktion ab:



Für diese Reaktion betragen die Reaktionsenthalpie $\Delta H_R = -1366,8 \text{ kJ/mol}$ [16] und die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G_R = -1325 \text{ kJ/mol}$ [17] (unter Standardbedingungen von $T = 25^\circ\text{C}$ und $p = 1,01325 \text{ bar}$ und wenn alle beteiligten Stoffe rein vorliegen). Nach Gl. (1.2) ergibt sich daraus ein maximal möglicher Wirkungsgrad von $\varepsilon_{\text{th}} \approx 0,97$ unter Standardbedingungen. Dieser ist deutlich größer als der eines, gewöhnlichen Ottomotors mit einem theoretischen Carnot-Wirkungsgrad von etwa 0,5 [14].

1.2.2 Funktionsprinzip

In einer BZ läuft nun eine Zell- oder Gesamtreaktion („Redoxreaktion“) in zwei räumlich getrennten Teilreaktionen ab, einer Oxidation und einer Reduktion. An der Anode findet stets die Oxidation eines Brennstoffes statt. Da hierbei Elektronen mit einer Elektrode ausgetauscht werden, spricht man auch von „Elektrooxidation“. Entsprechend findet an der Kathode stets die „Elektroreduktion“ eines Oxidationsmittels statt. Während des Reaktionsablaufs fließen Elektronen von der Anode zur Kathode und es fließen Ionen zwischen beiden Elektroden.

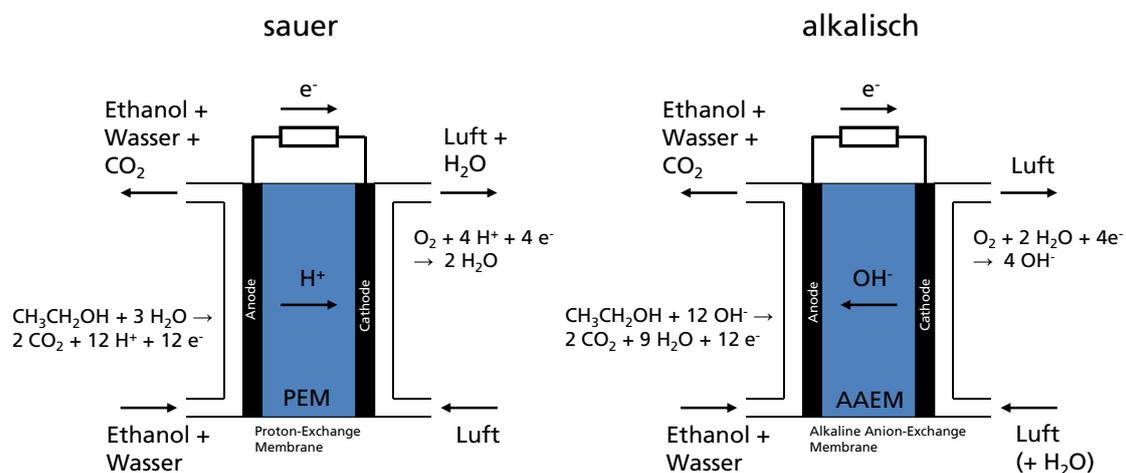


Abbildung 1.1 Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle am Beispiel der DEFC. Saure und alkalische Betriebsweise sind einander gegenübergestellt.

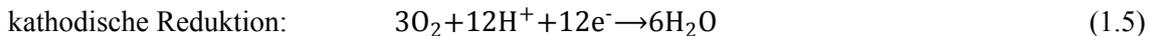
Die technische Realisierung einer BZ ist im Folgenden, exemplarisch, anhand der Direkt-Ethanol-BZ (DEFC für direct ethanol fuel cell) veranschaulicht. Hierzu ist das Funktionsprinzip einer DEFC in Abb. 1.1 schematisch dargestellt. Die BZ ist aus einer (als Stack mehreren) Membran-Elektroden-Einheit (MEA) aufgebaut. Wie der Name vermuten lässt, besteht die MEA aus einer Membran und zudem zwei porösen Elektroden. Auf der einen Seite

der Membran befindet sich die Anode, an der der zugeführte Brennstoff (hier Ethanol) oxidiert wird. Bei einer DEFC wird in einer wässrigen Lösung Ethanol auf der Anodenseite zugeführt und Kohlendioxid sowie weitere Reaktionsprodukte abgeführt. Auf der anderen Seite der Membran befindet sich die Kathode, an welcher Sauerstoff zu Wasser reduziert wird. Zwischen beiden Elektroden bildet sich eine Spannung. Über einen äußeren Stromkreis bzw. Verbraucher kann ein elektrischer Strom fließen während im Innern der BZ Elektrodenreaktionen ablaufen und ein Ionenstrom durch die Elektrolytmembran fließt. Insgesamt wird dabei chemische Energie in elektrische Energie (und Wärme) umgewandelt.

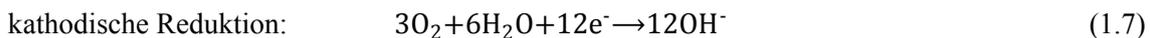
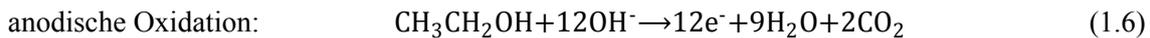
Die Membran dient als Elektrolyt, hat also die Funktion der Ionenleitung zwischen den beiden Elektroden. Zudem dient sie der räumlichen Trennung der Reaktanten (Ethanol, Sauerstoff) und damit der beiden Teilreaktionen, Elektrooxidation und Elektroreduktion. Sie sollte möglichst undurchlässig für Elektronen (Isolator), Ethanol und Sauerstoff sein, auf der anderen Seite die gewünschten Ionen besonders gut leiten. Im sauren Betrieb wären dies H^+ , im alkalischen OH^- -Ionen, jeweils auch in solvatisierter Form.

Die Elektroden bestehen aus porösem Material. Eine poröse Struktur ist nötig um eine möglichst große aktive Katalysatoroberfläche in der Elektrode bereitzustellen und dabei An- und Abtransport von Reaktanten und Produkten durch die gesamte Elektrode hindurch zu ermöglichen. Die Elektrode setzt sich aus (Elektro-)Katalysator, Trägermaterial und Bindemittel zusammen. Der jeweilige Elektrokatalysator hat die Aufgabe die gewünschte Reaktion, die Elektrooxidation des Brennstoffes an der Anode bzw. die Elektroreduktion des Oxidationsmittels an der Kathode, zu ermöglichen bzw. zu beschleunigen. Das Trägermaterial (meist Kohlenstoff) dient der Elektronenleitung und als Träger der fein verteilten Katalysatorpartikel (gewöhnlich einige nm im Durchmesser). Bindemittel werden aus verschiedenen Gründen in die poröse Elektrodenstruktur integriert. Durch Zusatz ionenleitfähiger Partikel, beispielsweise in Form von Perfluorsulfonsäure(PFSA)-Ionomer (Nafion®), wird die ionische Leitfähigkeit innerhalb einer Elektrodenstruktur verstärkt bzw. ermöglicht. Ist der Abtransport von Reaktionswasser aus einer Elektrode heraus wichtig, so werden meist Polytetrafluorethylen(PTFE)-Partikel (Teflon®) zugesetzt um dadurch die Hydrophobizität der Elektrode zu verändern und somit den Gas- und Wassertransport zu optimieren. Durch die hydrophoben bzw. wasserabstoßenden PTFE-Partikel können dabei, auch bei Anwesenheit von Wasser, Gasporen in der Elektrode aufrechterhalten werden, wodurch der Gastransport verbessert wird. Darüber hinaus ist wichtig zu erwähnen, dass eine BZ-Elektrodenreaktion grundsätzlich nur dort (besonders schnell) abläuft, wo Katalysator, Elektrolyt und Reaktant zusammentreffen. Dieser Bereich wird Drei-Phasen-Grenzzone genannt. Um nun eine möglichst große Strom- bzw. Leistungsdichte im Brennstoffzellenbetrieb zu erzielen, sind neben einer möglichst großen Drei-Phasen-Grenzzone (aktive Katalysatoroberfläche) optimale Materialtransportparameter einer Elektrode (Struktur, Porengröße- und Verteilung, etc.) anzustreben [18].

Die Gesamtreaktion einer BZ lässt sich stets in zwei Elektrodenreaktionen aufteilen. Für die Gesamtreaktion einer DEFC, nach Gl. (1.3), können bei saurer Betriebsweise folgende Teilreaktionen angenommen werden:



Bei einer alkalischen DEFC ist eine ähnliche Einteilung in Elektrodenreaktionen möglich:



In alkalischer Lösung kann Ethanol zum Teil als Ethanolat-Ion ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$) vorliegen. CO_2 liegt im Alkalischen als Carbonat vor. Beides wird hier jedoch vereinfachend außer Acht gelassen. In allen Teilreaktionen werden jeweils 12 Elektronen (pro Ethanol-Molekül) ausgetauscht. Als Summe aus beiden Teilreaktionen ergibt sich jeweils wieder die Gesamtreaktion (Gl. (1.3)).

1.2.3 Theoretische Zellspannung

Die Anzahl der Elektronen sei hier allgemein mit z_e bezeichnet. Für die folgende Betrachtung ist damit, im Speziellen, der stöchiometrische Koeffizient der Elektronen in der betreffenden Reaktionsgleichung gemeint. Bei einem einmolaren Reaktionsumsatz fließt dann eine Ladung entsprechend z_e Mol ausgetauschter Elektronen, also eine Ladungsmenge von $z_e(N_A e)$ oder $z_e F$. Hierbei ist $F = N_A e$ als Faradaykonstante bekannt, mit der Einheit C/mol. Je nach Gesamtreaktion, kann, wie oben erläutert, maximal $-\Delta G_R$ an (molarer) Arbeit geleistet werden. Entsprechend der elektrischen Arbeit, die zum Verschieben der Ladungsmenge $z_e F$ entlang einer Potentialdifferenz nötig ist, folgt für die maximal mögliche Zellspannung ΔE_0 [12]:

$$\Delta G_R = -z_e F \Delta E_0 = -z_e F (E_{K,0} - E_{A,0}) \quad (1.8)$$

Dabei wird ΔE_0 auch als elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnet. Mit $E_{K,0}$ und $E_{A,0}$ sind jeweils die (thermodynamischen) Gleichgewichtspotentiale von Kathode und Anode gegenüber einem beliebigen, konstanten Referenzpotential bezeichnet. Für die oben beschriebene DEFC gilt nun $z_e = 12$, entsprechend der Elektrodenreaktionen nach Gl. (1.4-1.7), sowie $\Delta G_R = -1325$ kJ/mol, entsprechend der Gesamtreaktion Gl. (1.3). Mit Gl. (1.8) folgt hieraus $\Delta E_0 \approx 1,145$ V.

1.2.4 Reale Zellspannung – Wirkungsgrad im Betrieb

Die Zellspannung ΔE einer BZ ist ein wichtiger Hinweisgeber auf den aktuellen Wirkungsgrad. Im idealen, verlustfreien Betrieb wäre der Wirkungsgrad gleich dem thermodynamischen Wirkungsgrad ε_{th} und die Zellspannung gleich der maximal möglichen Spannung (EMK oder ΔE_0). Bei Belastung bzw. Stromfluss wird durch innere Widerstände unterschiedlicher Formen Energie in Wärme umgewandelt. Dies macht sich durch das Abfallen

elektrischer Spannung an diesen Widerständen und somit durch eine Verkleinerung der Zellspannung ΔE bemerkbar und quantifizierbar. Der entsprechende Effizienzverlust wird durch den elektrochemischen Wirkungsgrad ε_{el} beschrieben, welcher sich aus dem Verhältnis der aktuellen Zellspannung ΔE und ΔE_0 ergibt:

$$\varepsilon_{el} = \frac{\Delta E}{\Delta E_0} \quad (1.9)$$

Der Spannungsabfall setzt sich nun aus verschiedenen Beiträgen zusammen. Eine Art Innenwiderstand verursacht jeweils für anodische und kathodische Elektrodenreaktion eine sogenannte Aktivierungsüberspannung. Diese hat ihre Ursache in der endlichen Geschwindigkeit des Ladungsaustausches durch die Elektrode-Elektrolyt-Phasengrenze und wird umso größer, je langsamer dieser abläuft. Allgemeiner formuliert ist die begrenzte Geschwindigkeit einer Elektrodenreaktion verantwortlich für die entsprechende Aktivierungsüberspannung. Die (Aktivierungs-)Überspannung η_i ist dabei abhängig von der Stromdichte $j = I/A$, die hier gleich der Stromstärke I pro (MEA-)Fläche A entspricht. Es gilt $\eta_i(j) = E_i(j) - E_{i,0}$, mit Gleichgewichtspotential $E_{i,0}$ und $i = A$ oder $i = K$, für Anode und Kathode jeweils. In Abb. 1.2 sind die, bei Stromfluss, in einer Brennstoffzelle entstehenden Aktivierungsüberspannungen anschaulich dargestellt.

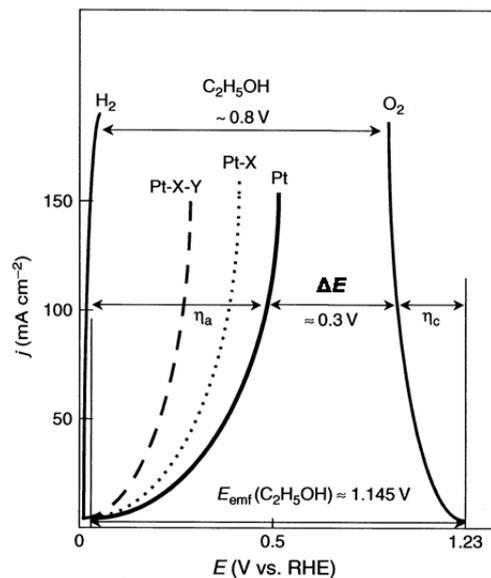


Abbildung 1.2 Auftragung der Stromdichte j und der zugehörigen Anoden- und Kathodenpotentiale $E_A(j)$ und $E_K(j)$. Die Aktivierungsüberspannungen η_A (η_a) und η_K (η_c), jeweils an Anode und Kathode, sind ebenfalls dargestellt. Zum Vergleich sind die Zusammenhänge für eine H_2/O_2 -BZ sowie für eine DEFC mit Anodenkatalysatoren Pt, binärem Pt-X oder tertiärem Pt-X-Y aufgetragen. Die Abbildung wurde Referenz [17] entnommen und modifiziert.

Bei Stromfluss fällt eine weitere Verlustspannung ($R_{el,in}j$) am Innenwiderstand $R_{el,in}$ ab. Dieser ohmsche Widerstand setzt sich aus den Widerständen von Membran, der Anbindung der Elektroden sowie den ohmschen Verlusten innerhalb der porösen Elektroden zusammen, als Folge endlicher ionischer und elektronischer Leitfähigkeiten. Werden nun die

Aktivierungsüberspannungen $\eta_i(j)$ und der Innenwiderstand $R_{el,in}$ in Betracht gezogen, so gilt für den elektrochemischen Wirkungsgrad ε_{el} [15]:

$$\varepsilon_{el}(j) = \frac{\Delta E(j)}{\Delta E_0} = \frac{\Delta E_0 - \sum_i |\eta_i(j)| - R_{el,in}j}{\Delta E_0} = 1 - \frac{\sum_i |\eta_i(j)| + R_{el,in}j}{\Delta E_0} \quad (1.10)$$

Wobei die Zellspannung $\Delta E(j) = E_K(j) - E_A(j)$ der (aktuellen) Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode entspricht. Bei hinreichend kleinen Stromdichten ist die über den Innenwiderstand $R_{el,in}$ abfallende Verlustspannung $R_{el,in}j$ meist vernachlässigbar gegenüber Aktivierungsüberspannungen. Weiter können bei relativ großen Stromdichten zusätzlich Konzentrationsüberspannungen vorliegen, wenn das an einer Elektrode umgesetzte Material nicht rasch genug nachtransportiert werden kann.

Neben dem elektrochemischen Wirkungsgrad ε_{el} gibt es weitere Verlustfaktoren. Der Faraday-Wirkungsgrad ε_F ist das Verhältnis aus maximaler Stromstärke I_{max} , einer Brennstoffumsatzrate entsprechend, sowie der tatsächlich gemessenen Stromstärke I_{exp} . Dadurch werden mögliche (unerwünschte) Nebenreaktionen erfasst, die Brennstoff verbrauchen und dadurch den Wirkungsgrad senken [6,15]. Zudem berücksichtigt der Wirkungsgrad ε_{Inf} den relativen Energieverbrauch der Infrastruktur (z.B. Pumpen für Material und Wärmeaustausch, Regelelektronik) für den Betrieb der gesamten Brennstoffzelle. Dieser ist individuell vom jeweiligen BZ-System abhängig. Der Gesamtwirkungsgrad einer Brennstoffzelle ε_{BZ} ergibt sich nun aus dem Produkt aller Teilwirkungsgrade:

$$\varepsilon_{BZ} = \varepsilon_{th} \cdot \varepsilon_{el} \cdot \varepsilon_F \cdot \varepsilon_{Inf} \quad (1.11)$$

Typische Werte für den Gesamtwirkungsgrad verschiedener H_2/O_2 -BZ-Systeme liegen im Bereich von 0,5 bis 0,6 [6]. Zum Vergleich ist der reale bzw. effektive Wirkungsgrad eines Ottomotors im Betrieb meist deutlich kleiner als 0,5 [14].

1.3 Die Ethanol–Elektrooxidation

Wirkungsgrad und Leistungsdichte einer DEFC werden zu einem wesentlichen Anteil durch zwei Faktoren begrenzt, die auf die zugehörige Anodenreaktion zurückzuführen sind. Zum einen fällt bei Belastung einer DEFC eine vergleichsweise große Aktivierungsüberspannung an der Anode ab (Abb. 1.2), welche den elektrochemischen Wirkungsgrad einer entsprechenden Zelle stark vermindert und vergleichsweise kleine Strom- bzw. Leistungsdichten zur Folge hat. Dies ist auf die schlechte bzw. langsame Kinetik der Ethanol-Elektrooxidation, kurz EOR (ethanol oxidation reaction), zurückzuführen. Des Weiteren läuft die EOR überwiegend in Richtung unvollständig oxidierten Reaktionsprodukte ab, was einen geringen, durch die Reaktion selbst bedingten, Faraday-Wirkungsgrad zur Folge hat. Um die beschriebene Problematik und deren Ursachen darzulegen wird nun ein Überblick über den aktuellen Erkenntnisstand zur EOR gegeben.

Die EOR wurde oben vereinfacht durch Gl.(1.4) im Sauren und Gl.(1.6) im Alkalischen dargestellt. Diese Netto-Reaktionen stellen die, für die Anwendung erwünschte,

vollständige Elektrooxidation von Ethanol zu CO_2 dar. Genauer betrachtet, handelt es sich bei diesen Reaktionen lediglich um einen möglichen Reaktionsweg der EOR. Tatsächlich ist die EOR eine komplexe heterogene Reaktion mit verschiedenen (vermuteten) Teilschritten, Reaktionswegen und Produkten. Der Gesamtmechanismus dieser Reaktion ist bisher noch nicht vollständig verstanden.

Die ältesten bekannten Versuche Ethanol an Platin-Elektroden elektrochemisch umzusetzen reichen mindestens bis in die 1960er Jahre zurück [19]. Seitdem fanden viele weitere Untersuchungen statt, in überwiegender Mehrheit nahe Standardbedingungen und ebenfalls an Platin als Modellelektrokatalysator. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass Platin, verglichen mit anderen prinzipiell geeigneten Monometallen (z.B. Gold), der aktivste bekannte Elektrokatalysator für die EOR nahe Standardbedingungen ist [20]. Das bedeutet, dieser Elektrokatalysator weist bei gleicher Stromdichte die kleinste Überspannung bzw. bei gleicher Überspannung die größte Stromdichte gegenüber anderen auf. Ein Elektrokatalysator ist dabei ein Katalysator der sich auf der Oberfläche einer Elektrode befindetet, oder selbst, als Vollmaterial, als Elektrode dient. Der (Elektro-)Katalysator hat die Aufgabe eine gewünschte elektrochemische Reaktion zu beschleunigen indem er die Aktivierungsenergie bzw. Aktivierungsüberspannung der betreffenden Reaktion senkt. Dies geschieht durch Wechselwirkung (Adsorption), an der Reaktion, beteiligter Moleküle mit der Oberfläche eines Katalysators, wobei alternative Reaktionswege über adsorbierte Zwischenprodukte bereitgestellt werden, die eine geringere Aktivierungsenergie aufweisen, als wenn kein, oder ein schlechterer Katalysator vorhanden wäre.

Alkalisches Medium als Elektrolyt für die EOR fand zunächst kaum Interesse und bis heute wurde eine überwältigende Mehrheit an Untersuchungen in sauren wässrigen Elektrolyten durchgeführt. Erst vor kürzerer Zeit stieg auch das Interesse am Alkalischen. Ein Grund dafür könnte sein, dass Anwendungsmöglichkeiten der EOR in Brennstoffzellen zunächst nur in Verbindung mit sauren Elektrolyten gesehen wurden, vor allen Dingen, weil protonenleitfähige Membranen (in Form von Nafion®) bereits seit den 1960er Jahren zur Verfügung standen. Erst durch die Entwicklung neuer, anionen-leitfähiger Membranen und ersten vielversprechenden Tests wurde auch eine Anwendung der EOR in alkalischen Brennstoffzellen realistischer. Zudem wurde erkannt, dass die EOR im Alkalischen schneller abläuft, Platin also deutlich aktiver ist als im Sauren. Ferner ist alkalisches Medium für viele, für BZ anwendbare Materialien, weniger korrosiv als saures Medium. Die beiden letztgenannten Sachverhalte helfen zudem, die Betriebs- und Herstellungskosten einer alkalischen BZ, im Vergleich zu einer sauren, zu reduzieren. [21–24]

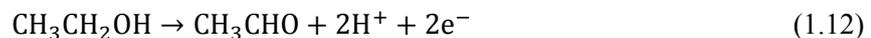
Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse, die aus bisher publizierten Untersuchungen über die EOR an Platin gewonnen werden konnten zusammenfasst. Diese beziehen sich, im Wesentlichen, auf die EOR nahe Standardbedingungen (Atmosphärischer Druck und grob 20 bis 30°C).

1.3.1 Die EOR in saurem Medium an Platin als Elektrokatalysator

1.3.1.1 Bulk-Produkte der EOR

In diversen elektrochemischen Untersuchungen konnten lösliche Reaktionsprodukte (Bulk-Produkte) der EOR an Platin in saurer Umgebung identifiziert und teilweise quantifiziert werden. Dies wurde mit Hilfe chromatographischer Methoden [19,25], differentieller elektrochemischer Massenspektrometrie (DEMS) [26–29] und Infrarotspektroskopie (IRS) [30–37] bewerkstelligt. Praktisch übereinstimmend deuten die Untersuchungen darauf hin, dass besonders Acetaldehyd und zudem auch Essigsäure die Hauptreaktionsprodukte der EOR sind, CO₂ hingegen in nur sehr geringer Menge (wenige Prozent Stromausbeute) entsteht.

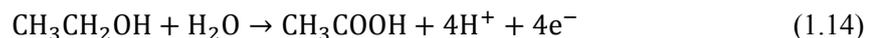
Die Reaktionsgleichung für die Netto-Elektrodenreaktion der Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd in saurem Elektrolyten kann durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



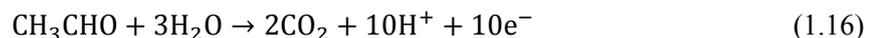
Es fließen also zwei Elektronen pro Ethanol-Molekül bzw. pro entstehendem Acetaldehyd-Molekül. Acetaldehyd ist dabei selbst reaktiv und kann prinzipiell durch Elektrooxidation an der Elektrode zu Essigsäure oder CO₂ weiteroxidiert werden [19,25,31,38,39]. Folgende Reaktionsgleichung beschreibt die zugehörige Netto-Reaktion der Entstehung von Essigsäure aus Acetaldehyd:



Zudem wird vermutet, dass Ethanol direkt über eine Oberflächenreaktion zu Essigsäure oxidiert werden kann [29]. Dies wird durch folgende Reaktionsgleichung dargestellt:



Die Essigsäure gilt als praktisch nicht weiter oxidierbar und stellt somit ein Endprodukt der EOR dar [19,40]. Schließlich können Ethanol und Acetaldehyd nach folgenden Netto-Reaktionsgleichungen zu CO₂ oxidiert werden:



Das Schema in Abb. 1.3 stellt die Bulk-Produkte, die Reaktionen nach Gl. (1.12-1.16) und die dabei ausgetauschte Elektronen zusammenfassend dar.

Zudem sei erwähnt, dass die Reaktionsprodukte Methan und Ethan mittels Gas-Chromatographie [41] und DEMS [39,42] detektiert wurden. Diese Produkte gingen jedoch aus einer Reduktion bestimmter adsorbierter Produkte der EOR bei niedrigen Elektrodenpotentialen (im H-Adsorptionsbereich) hervor. Daher sind sie nicht zu den eigentlichen Oxidationsprodukten der EOR zu zählen und entstehen auch nicht bei positiveren Potentialen bei denen eine merkliche Oxidation von Ethanol erst ablaufen kann. Außerdem kann Ethylacetat

in einer Folgereaktion (Veresterung) zwischen Ethanol und Essigsäure entstehen [43]. Daher sollte auch Ethylacetat nicht als eigentliches Reaktionsprodukt der EOR angesehen werden.

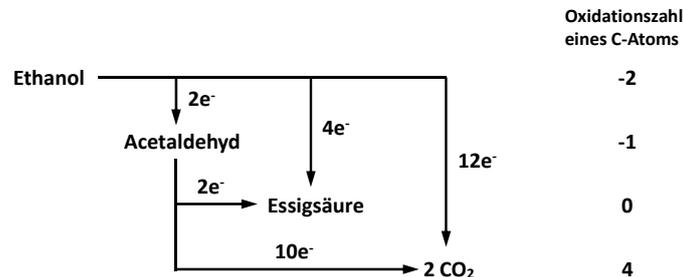


Abbildung 1.3 Bulk-Produkte der EOR und Anzahl ausgetauschter Elektronen bei der jeweiligen Elektrooxidation. Schreibt man die Ladungsabgabe der Änderung der Oxidationszahlen der beteiligten C-Atome zu, so entspricht deren Differenz der pro C-Atom ausgetauschten Elektronen.

1.3.1.2 Adsorbate

Die EOR wird zu den heterogenen Reaktionen gezählt. Dabei wird allgemein davon ausgegangen, dass als erster Reaktionsschritt zunächst eine Adsorption von Ethanol-Molekülen an die Oberfläche eines Elektrokatalysators nötig ist. Es wird vermutet, dass überwiegend das Vorhandensein der funktionellen Gruppe des Ethanols (Hydroxy- oder OH-Gruppe) das Molekül befähigt an Pt zu adsorbieren [42,44]. Hierzu wurden verschiedene Möglichkeiten in Betracht gezogen.

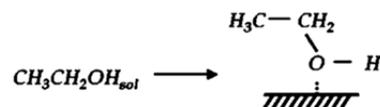
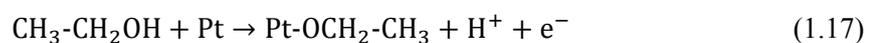


Abbildung 1.4 Vorgeschlagene schwache Adsorption (Physisorption) von Ethanol aus einer Lösung an eine Pt-Oberfläche. Die Abbildung entstammt [45].

Durch die Polarität des Ethanol-Moleküls kann recht starke Physisorption des Moleküls auftreten. Dabei verursacht die große Elektronegativität des O-Atoms einen negativen Ladungsüberschuss am O-Atom in Molekül, welcher verstärkt mit einer Katalysatoroberfläche in eine anziehende Van-der-Waals-Wechselwirkung treten kann [45]. Die beschriebene Physisorption des Ethanols, in der EOR, wird als prinzipiell möglich durch Lai und Koper [45] vorgeschlagen (Abb. 1.4).

Eine Physisorption kann allgemein ein vorgelagerter Schritt zu einer Chemisorption sein. Für die Chemisorption wurde nun durch Pastor et al. zunächst angenommen, dass Ethanol prinzipiell auch durch Abspaltung des H-Atoms der funktionellen Gruppe stark adsorbieren kann [42]:



Ethanol scheint jedoch überwiegend auf anderem Wege zu chemisorbieren, zumindest in saurem Elektrolyten. Es wird vermutet, dass die Anwesenheit der OH-Gruppe die C-H-Bindungsstärke am α -C-Atom vermindert, wohingegen die C-H-Bindungsstärke am β -C-Atom weitgehend unverändert bleibt, verglichen mit den Verhältnissen im Ethan. Dadurch könnte das α -C-Atom bevorzugt, durch Abspaltung eines H-Atoms, eine Bindung mit einer Pt-Oberfläche eingehen (Abb. 1.5) [44].

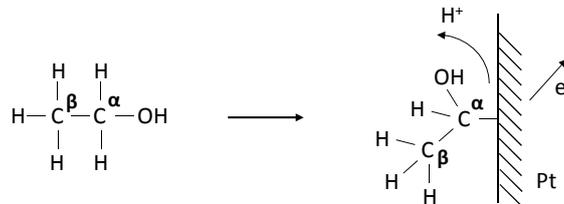
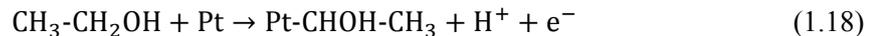


Abbildung 1.5 Vermuteter, dominanter Chemisorptionsschritt des Ethanol in der EOR, in saurem Elektrolyten.

Sokolova als auch Pastor et al. deuteten aus Ihren Untersuchungen, dass Ethanol fast ausschließlich durch Abspaltung eines H-Atoms am α -C-Atom chemisorbiert [44,46]. Die Reaktion wird durch Gl. (1.18) dargestellt [42]:



Nach der Ethanol-Adsorption, als erstem Schritt einer Reaktion, können durch nachfolgende Oberflächenreaktionen weitere adsorbierte Substanzen entstehen. Aus einigen von diesen können sich, durch einen Desorptionsschritt, die oben gefundenen Bulk-Produkte bilden.

Des Weiteren konnten in verschiedenen Untersuchungen adsorbierte (Zwischen-)Produkte bzw. Adsorbate der EOR detektiert werden. Chemisorbiertes Kohlenstoffmonoxid (CO_{ad}) wurde als ein Hauptadsorbat der EOR mit Hilfe von IRS detektiert [30–36,39,40,42,47–49]. Dabei deutete der Großteil dieser Untersuchungen auf das Vorhandensein weiterer Adsorbate welche jedoch nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Die Vermutung, dass starke Adsorbate (chemisorbierte (Zwischen-)Produkte) der EOR CO_{ad} sowie weitere adsorbierte Stoffe sind, war mit Ergebnissen aus DEMS-Messungen vereinbar [42,50–52]. Zudem wurde das Vorhandensein von $\text{CH}_{\text{x,ad}}$ Adsorbaten in einer DEMS-Untersuchung vermutet [51]. Die kombinierten Ergebnisse aus IRS- und DEMS-Experimenten können nun so interpretiert werden, dass CO_{ad} und $\text{CH}_{\text{x,ad}}$ gleichzeitig vorhandene, starke Adsorbate der EOR sowie adsorbierte Vorstufen des Bulk-Produktes CO_2 sind [51]. In einer neueren Untersuchung konnte mittels oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie (SERS) die adsorbierte Species CH_{ad} und daneben auch CO_{ad} detektiert werden [53]. Die Ergebnisse der Studie legen außerdem nahe, dass, je nach Elektrodenpotential eine (langsame) Umwandlung von CH_{ad} zu CO_{ad} stattfinden kann. Ähnliches wurde zuvor auch schon in DEMS-Untersuchungen vermutet [51].

1.3.1.3 Reaktionsschema

Eine Zusammenfassung der, in den vorherigen Abschnitten über die EOR, gefundenen Erkenntnisse, ist in Abb. 1.6 vereinfachend dargestellt. Das darin enthaltene Schema basiert im Wesentlichen auf einigen, in der Fachliteratur bereits vorgeschlagenen, Reaktionsschemata [29,45,54].

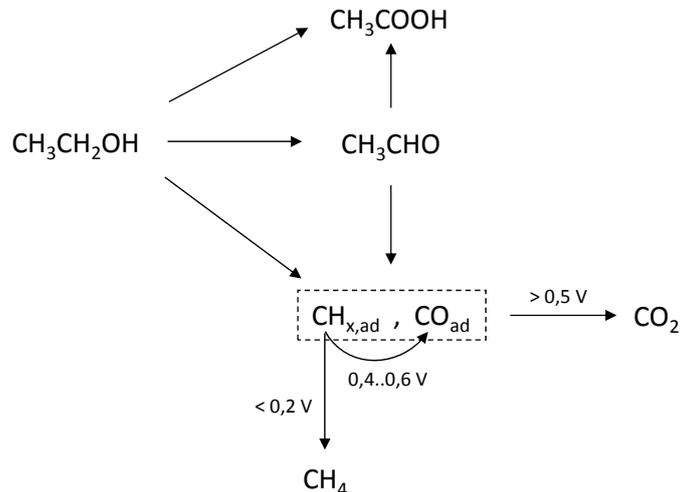


Abbildung 1.6 Schema für die EOR basierend auf den vorgeschlagenen Schemata aus den Referenzen [29,45,54].

In diesem Schema sind die zuvor beschriebenen, parallelen Reaktionswege dargestellt. Wie oben bereits erläutert stellt die Essigsäure ein elektrochemisch, praktisch nicht weiter, oxidierbares Endprodukt der EOR dar. Es sei jedoch angemerkt, dass Essigsäure durchaus reversibel adsorbieren, und die EOR beeinflussen bzw. blockieren kann [40,55,56].

Im Reaktionsschema taucht nun zum einen ein indirekter Weg zur Essigsäure über elektrogeneriertes, lösliches Acetaldehyd auf. Zum anderen ist ein direkter Weg vom Ethanol zur Essigsäure über reine Oberflächenreaktionen dargestellt. Keiner der beiden Reaktionswege konnte bisher ausgeschlossen werden, sodass beide als grundsätzlich möglich angenommen wurden [25,57]. Eine recht aktuelle DEMS-Studie deutet sogar (durch eine indirekte Messung) auf das Vorhandensein beider Wege hin [29]. Dieser Studie nach scheint die Kristallstruktur des Pt-Katalysators erheblichen Einfluss darauf zu haben, über welchen der beiden Reaktionswege die Essigsäure vornehmlich entsteht.

Ganz analog können die C_1 -Adsorbate ($\text{C}_{1,\text{ad}}$), also CO_{ad} und $\text{CH}_{x,\text{ad}}$, im dargestellten Schema (Abb. 1.6), direkt aus Ethanol oder indirekt via Acetaldehyd gebildet werden. Experimentelle Untersuchungen mit Acetaldehyd weisen darauf hin, dass die C_1 -Adsorbate CO_{ad} und $\text{CH}_{x,\text{ad}}$ ebenfalls aus Acetaldehyd alleine gebildet werden, tendenziell sogar in größerem Ausmaß als dies bei Ethanol geschieht [53,55]. Der indirekte Weg über Acetaldehyd zu den C_1 -Adsorbanten kann daher als sehr wahrscheinlich, je nach Reaktionsbedingungen, sogar als dominant angenommen werden [53]. Weiterhin gibt es bisher keine Untersuchung, die den direkten Reaktionsweg ausschließen konnte [53]. Aus den C_1 -Adsorbanten kann schließlich Bulk-Produkt CO_2 gebildet werden [51].

1.3.2 Die EOR in alkalischem Medium an Platin als Elektrokatalysator

1.3.2.1 Bulk-Produkte

Die EOR in alkalischen Elektrolyten ist weit weniger untersucht als in sauren. Dennoch gibt es bereits IRS- [58,59] und DEMS-Untersuchungen [23,60–62] sowie Untersuchungen mit chromatographischen Analyse-Methoden (HPLC) [63] die darauf hindeuten, dass im Grunde die gleichen Bulk-Produkte bei einer Elektrooxidation entstehen, wie im Säuren. In alkalischer Lösung liegen dabei jedoch CO_2 als Carbonat-Ion (CO_3^{2-}) und Essigsäure als Acetat-Ion (CH_3COO^-) vor. Nahe Standardbedingungen und in wässrigen alkalischen Elektrolyten (0,1 bis 0,5 M NaOH oder KOH, 0,01 bis 1 M Ethanol) scheint Acetat, mit etwa 85% Stromausbeute [62], das Hauptreaktionsprodukt [63] der EOR bei praktisch allen relevanten Potentialen von 0,4 bis 0,85 V vs. RHE zu sein. Dagegen scheinen Acetaldehyd mit etwa 10% und CO_2 mit etwa 5% Stromausbeute in vergleichsweise geringer Menge zu entstehen [62]. Des Weiteren wurde in DEMS-Untersuchungen, auch im Alkalischen, Methan als Produkt einer Reduktion von starken Adsorbaten der EOR gefunden [60,61]. Dieses ist wiederum nicht als eigentliches (Oxidation-)Produkt der EOR zu zählen. Ähnliche Reaktionsgleichungen wie die Netto-Elektrodenreaktionen Gl. (1.12-1.16) die für saures Medium aufgestellt wurden, können auch im Alkalischen formuliert werden (Als Vergleich sei auf Gl. (1.4-1.7) verwiesen). Diesbezüglich sei darauf hingewiesen, dass die Anzahl der übertragenen Elektronen für die jeweiligen Reaktionsprodukte im Alkalischen gleich der im Säuren ist, also 2 Elektronen für Acetaldehyd, 4 Elektronen für Essigsäure/Acetat und 12 Elektronen für Kohlendioxid/Carbonat. Das Schema in Abb. 1.3 kann daher direkt auf die EOR im Alkalischen übertragen werden.

1.3.2.2 Adsorbate

Im Gegensatz zur Situation in sauren Elektrolyten wird vermutet, dass in alkalischer Umgebung die Chemisorption von Ethanol an eine Platin-Oberfläche dominant, oder zumindest in deutlich größerem Ausmaß, durch Abspaltung des H-Atoms der OH-Gruppe abläuft [64–66].

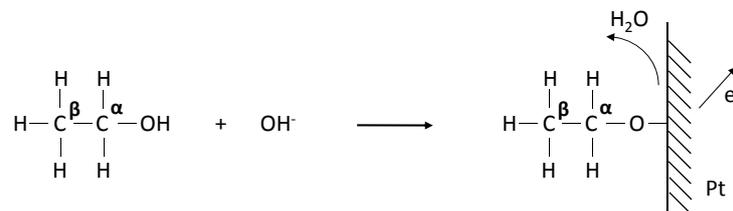
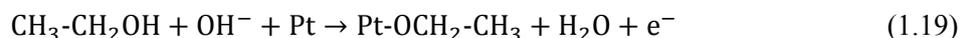


Abbildung 1.7 Vermuteter, dominanter Chemisorptionsschritt des Ethanol in der EOR in alkalischem Elektrolyten.

Die entsprechende Netto-Reaktionsgleichung kann wie folgt dargestellt werden (Abb. 1.7) [64]:



Dabei wird angenommen, dass Gl. (1.19) vor allen Dingen dann abläuft, wenn das H-Atom der OH-Gruppe von gelöstem Ethanol vor der Chemisorption bereits abgespalten war [65]. Der Anteil solch deprotonierter Ethanol-Moleküle (Ethanolat-Ionen $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$) ist im Alkalischen deutlich größer als im Sauren [65]. An dieser Stelle sollte jedoch erwähnt werden, dass weitere Adsorptionsmechanismen, wie die für saures Medium besprochenen, aufgrund bisheriger Untersuchungen nicht auszuschließen sind und parallel stattfinden könnten.

Analog zum sauren Medium, wurde auch im Alkalischen in IRS-Untersuchungen CO_{ad} als starkes Adsorbat der EOR detektiert [58,59,67]. Ferner wurde CO_{ad} in Untersuchungen mit Hilfe von SERS [68] und SFG (sum frequency generation spectroscopy) [69] detektiert. In einer etwas älteren DEMS-Untersuchung wurde bereits $\text{CH}_{\text{x,ad}}$, genauer C_{ad} , als weiteres starkes Adsorbat der EOR in alkalischem Medium und als adsorbierte Vorstufe von reduktiv erzeugtem Methan vermutet [58]. Ebenso wurde $\text{CH}_{\text{x,ad}}$ auch in einer DEMS- [60], einer SERS- [68] und einer SFG-Untersuchung [69] als mögliches, wahrscheinliches Adsorbat in Erwägung gezogen. Zudem wird in der SERS-Studie [68] sogar vermutet, dass $\text{CH}_{\text{x,ad}}$ im Alkalischen zum einen sehr stabil auf Terrassen-Plätzen einer Pt-Oberfläche als Adsorbat bestehen kann. Zum anderen sollte es auf Stufen-Plätzen sehr instabil sein und relativ schnell zu CO_{ad} (und danach zu CO_2) oxidiert werden. Im Gegensatz dazu wird weiter vermutet, dass CO_{ad} an Stufen-Plätzen besonders stabil ist, auf Terrassen-Plätzen jedoch kaum vorliegt.

1.3.2.3 Reaktionsschema

Auch für die EOR in alkalischen Elektrolyten wurden bereits Reaktionsschemata in der Literatur vorgeschlagen [58,60,64]. Durch Abb. (1.8) sollen diese Schemata und der aktuelle Erkenntnisstand vereinfachend dargestellt werden. Die Darstellung erfolgte bewusst in Analogie zu Abb. (1.6) um die Parallelen des EOR-Mechanismus in saurem und alkalischem Medium hervorzuheben.

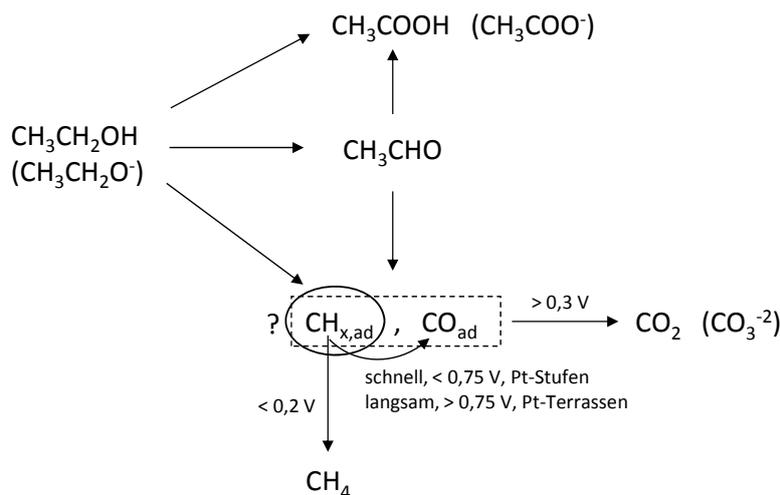
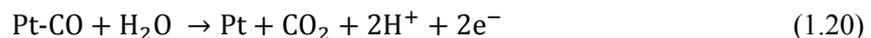


Abbildung 1.8 Schema für die EOR in alkalischen Elektrolyten, basierend auf den vorgeschlagenen Schemata aus den Referenzen [58,60,64] und den oben beschriebenen Vermutungen aus bisherigen Veröffentlichungen.

Im Schema, in Abb. (1.8), wird CO_{ad} als ein starkes Adsorbat der EOR aufgeführt. Dass es neben CO_{ad} weitere starke Adsorbate geben muss, konnte in bereits genannten Untersuchungen [58,60,68,69] gezeigt werden. Hingegen sind die als weitere Adsorbate vermuteten $\text{CH}_{x,\text{ad}}$ -Spezies mit einem Fragezeichen versehen, da bisher kein weiteres starkes Adsorbat eindeutig identifiziert bzw. detektiert werden konnte [58,60,68,69].

1.3.3 Problematik der EOR an Platin

Wie gezeigt wurde ist die CO_2 -Ausbeute der EOR an Platin gering. Für eine mögliche Anwendung der EOR in einer BZ wäre es sehr wichtig die CO_2 -Ausbeute zu vergrößern um den Energiegehalt des Ethanol voll auszuschöpfen und unerwünschte Reaktionsprodukte zu vermeiden. Eine vollständige Oxidation zu CO_2 erfordert eine Spaltung der C-C-Bindung eines Ethanol-Moleküls. Die detektierten C_1 -Adsorbate CO_{ad} und $\text{CH}_{x,\text{ad}}$ (im Alkalischen als sehr wahrscheinlich angenommen) stellen nun Fragmente dar, die sich als Folge einer C-C-Bindungsspaltung gebildet haben müssen. Diese fungieren als Vorstufen des Bulk-Produktes CO_2 . Beispielsweise kann CO_{ad} über eine Oxidation nach Gl. (1.20) desorbieren und so CO_2 bilden [14]:



Dabei wird schon länger vermutet, dass die C_1 -Adsorbate im Sauren aus adsorbiertem Acetyl (Abb. 1.9) hervorgehen [25,42,47,50]. Dies konnte in Untersuchungen mittels ATR(attenuated total reflection)-IRS bestätigt werden [55,70]. Dabei wurde das adsorbierte Acetyl gleichermaßen, sowohl als Folge einer Ethanol- als auch einer Acetaldehyd-Adsorption detektiert.

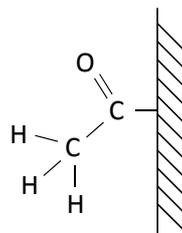
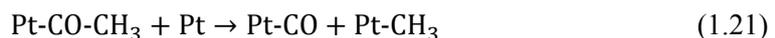


Abbildung 1.9 Adsorbiertes Acetyl.

Die C-C-Bindungsspaltung findet also vermutlich am adsorbierten Acetyl statt und könnte durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden [71]:



Leider ist der Reaktionsweg zum CO_2 an Platin sehr stark kinetisch gehemmt und erfordert eine große Überspannung. Nun hat die Wahl des Katalysator(-materials) hat im Allgemeinen einen starken Einfluss auf eine Reaktion. Um die CO_2 -Ausbeute zur vergrößern, müsste ein Elektrokatalysator gefunden werden der gleichzeitig einen C-C-Bindungsbruch (entsprechend Gl. (1.21)) und die Oxidation aller C_1 -Adsorbate (entsprechend Gl. (1.20)) gegenüber Platin beschleunigt. Zudem müsste der Elektrokatalysator Reaktionswege zu

unerwünschten Produkten verlangsamen. Ein Katalysator der all dies bewerkstelligen könnte ist jedoch schwer zu finden.

Hier kann an einen weiteren wichtigen Punkt angeknüpft werden, nämlich die Katalysatorvergiftung durch die EOR, die mit ein Grund für Spannungsverluste und geringe Leistungsdichten ist. Die EOR wird auch als eine sich selbst blockierende Reaktion bezeichnet („self inhibition“ oder „auto-inhibition“) [42]. Ursache für die Katalysatorvergiftung sind starke Adsorbate (Katalysatorgifte) die durch die EOR entstehen und sich nur schwer von der Oberfläche entfernen lassen. Es sind vor allen Dingen die gerade diskutierten C_1 -Adsorbate CO_{ad} und $CH_{x,ad}$ die als Hauptkatalysatorgifte der EOR im Sauern vermutet werden [53,55,72]. Auch im Alkalischen könnte $CH_{x,ad}$ [60,68,69] die Rolle eines Katalysatorgiftes übernehmen. Hingegen beginnt die CO_{ad} -Elektrooxidation schon bei kleineren Elektrodenpotentialen als im Sauern, was bedeutet, dass CO_{ad} im Alkalischen weniger stark als Katalysatorgift wirksam ist [60,69,73]. Die beschriebene Problematik der Katalysatorvergiftung wäre damit ein weiterer Grund dafür, Elektrokatalysatoren zu suchen, die die Oxidation der C_1 -Adsorbate gegenüber Platin beschleunigen. Ferner kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch weitere (unbekannte) (C_2 -)Adsorbate [42] als Katalysatorgifte wirken. Unter diese Kategorie könnte langsam reagierendes, adsorbiertes Acetyl fallen. Noch weitere Substanzen könnten die EOR stark hemmen, wie (spezifisch) adsorbierte Essigsäure (bzw. Acetat) [29,40] oder auch (Bi-)Carbonat (HCO_3^- , CO_3^{2-}) [22].

Es gibt einige Ansätze die geschilderten Probleme zu verbessern und die EOR in Richtung BZ-Anwendung zu begünstigen. Zum einen wurde versucht, die EOR im Sauern an verschiedenen Platin-Co-Katalysatoren ablaufen zu lassen [74–77]. Dazu wurden insbesondere Ruthenium und Zinn, also PtRu- [27,52] und PtSn-Bikatalysatoren [78,79] untersucht. Es konnte jedoch nur für PtSn-Katalysatoren eine Aktivitätssteigerung im Vergleich zu Pt festgestellt werden, leider jedoch keine Steigerung der CO_2 -Stromausbeute. Im Alkalischen wurde bisher Palladium als möglicher alternativer Katalysator zu Platin in Betracht gezogen. In Abschnitt 1.3.4 wird hierauf näher eingegangen.

Neben der Wahl des Elektrokatalysators kann auch die Wahl der Versuchs- bzw. Reaktionsbedingungen sehr begünstigend wirken. Zu den Reaktionsbedingungen welche die EOR beeinflussen, sind die Ethanolkonzentration (im Sauern [25,28,34,37,57] und Alkalischen [58,62,80]), die Temperatur (sauer [43,77,81,82], alkalisch [83]), die Art des Elektrolyten und pH-Wert ([40,45,59,84,85]) sowie die Transportbedingungen (sauer [40,43]) zu zählen. Auswirkungen durch variierende Reaktionsbedingungen konnten besonders deutlich in Inline-DEMS-Untersuchungen [23,43] gezeigt werden. Eine dieser Untersuchungen [23] wurde im Alkalischen, im Gegensatz zu den oben besprochenen Messungen, bei erhöhter Temperatur und unter BZ-ähnlichen Bedingungen (60°C, poröse Katalysatorschicht aus Pt-Nanopartikeln, anionen-leitende Membran) durchgeführt. In der Studie wurde ferner mit wässriger Ethanolösung ohne Stützelektrolyt (ohne Elektrolyte wie KOH oder NaOH) gearbeitet. Die Experimentatoren fanden deutlich größere CO_2 -Stromausbeuten (ca. 55%) als unter den Bedingungen oben (Abschnitt 1.3.2.1, also nahe Standardbedingungen, 0,1 bis 2 M KOH oder NaOH, polykristalline Pt-Elektroden). Zudem war die gemessene CO_2 -

Stromausbeute erheblich größer als bei einer Vergleichsmessung in saurer Umgebung (nur ca. 2% CO₂-Stromausbeute). Die Studie legt nahe, dass die Wahl geeigneter Bedingungen ein Schlüssel zur Realisierung der DEFC sein könnte.

Auch in weiteren Untersuchungen der EOR im Säuren wurde aus Messung des Temperatur-Einflusses auf die EOR geschlussfolgert, dass eine erhöhte Temperatur (grob > 150°C) ein Ansatz für die Realisierung einer DEFC sein könnte [81,82]. Für solch hohe Temperaturen wird eine deutliche Vergrößerung der Aktivität der EOR und der CO₂-Ausbeute erwartet.

1.3.4 Palladium als Elektrokatalysator der EOR im Alkalischen

Es wird geschätzt, dass Palladium in größerer verfügbarer Menge auf der Erde vorhanden ist als Platin [21]. Zudem ist Palladium derzeit, vermutlich auch aus zuvor genanntem Grund, preisgrünster als Platin. In einer anwendungsnahen Studie wurde Pd/C (auf Kohlenstoffpartikel geträgerte Pd-Nanopartikel) mit Pt/C als Anoden-Katalysator für die EOR in einer alkalischen DEFC verglichen [21]. Die Untersucher beobachteten eine deutlich größere Aktivität für den Palladium-Katalysator. In einer späteren Untersuchung wurde ebenfalls, auf Kohlenstoff, geträgertes Palladium als Anoden-Katalysator einer DEFC verwendet [86]. Hier fanden die Experimentatoren, u.a. mittels Chromatographie, Acetat als Hauptreaktionsprodukt der EOR am DEFC-Anodenausgang (Versuchsbedingungen: 10 wt.% Ethanol, 2 M KOH Stützelektrolyt). Auch an polykristallinem Palladium wurde in 1 M Ethanol + 0,5 M KOH fast ausschließlich Acetat als Reaktionsprodukt mittels HPLC (high performance liquid chromatographie) gefunden. In weiteren IRS- [87,88] und DEMS-Untersuchungen [62] wurde übereinstimmend, ebenfalls Acetat als Hauptreaktionsprodukt der EOR an polykristallinem Pd im Alkalischen gefunden. Die DEMS-Studie deutete zudem darauf hin, dass die Acetat-Stromausbeute größer für Pd war als für Pt, während Acetaldehyd- und CO₂-Stromausbeute geringer waren (für 0,01 M Ethanol und 0,1 M KOH) [62]. Dies liegt in Übereinstimmung mit genannter HPLC-Untersuchung [63] in welcher für polykristallines Pt eine deutlich größere Menge Acetaldehyd detektiert wurde als für Pd. Ferner zeigten beide Katalysatoren vergleichbar große Stromdichten, wobei für die Pd-Elektrode jedoch etwa 0,1 V größere Überspannungen notwendig waren.

1.4 Motivation und Zielsetzung

Auf das angenommene Reaktionsmodell der EOR und die zugehörigen Untersuchungen wurde im vorherigen Abschnitt 1.3 detailliert eingegangen. Nun lässt sich das, in der einschlägigen Literatur, vermutete Reaktionsmodell vereinfacht, durch das in Abb. 1.10 gezeigte Schema darstellen. Acetaldehyd nimmt dabei die Rolle eines löslichen Zwischenproduktes ein, welches nach einer Readsorption weiter elektrooxidiert werden kann.

Ein grundsätzliches Problem in jeder Untersuchung der EOR stellt nun, nach dem in Abb. 1.10 dargestellten Reaktionsschema, der Sachverhalt dar, dass eine Überlagerung parallel ablaufender Reaktionen stattfindet, die Elektrooxidation von Ethanol-Molekülen auf der einen, sowie die Elektrooxidation von Molekülen des Zwischenproduktes „Acetaldehyd“ auf der anderen Seite. Dabei sollte die Readsorptionswahrscheinlichkeit der Zwischenprodukt-

Moleküle von den Transportbedingungen im Umfeld der Untersuchungselektrode abhängig sein. Wesentlichen Einfluss auf die Transportbedingungen haben unter anderem die Elektrodenstruktur und das Strömungsfeld bzw. die Konvektionsbedingungen im Elektrolyten im Umfeld der Elektrode. Es ist daher davon auszugehen, dass die, in EOR-Untersuchungen interessierenden Messgrößen, wie Stromdichte oder Produktverteilung der EOR, von den jeweiligen Transportbedingungen abhängig sind. Dies erschwert experimentelle Untersuchungen der EOR sowie die Interpretation von Versuchsergebnissen, den Vergleich experimenteller Ergebnisse aus unterschiedlichen Experimenten und das Verständnis der Wirkungsweise verschiedener Elektrokatalysatoren auf die EOR.

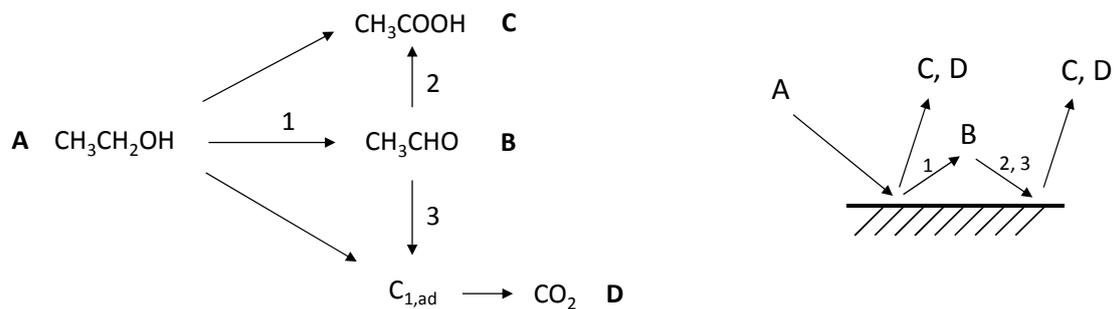


Abbildung 1.10 Vermutetes Reaktionsschema der anodischen Oxidation von Ethanol mit einer möglichen Weiterreaktion des Zwischenproduktes (B: Acetaldehyd) nach einer Readsorption an die Oberfläche der Elektrode bzw. des Elektrokatalysators. Links: Reaktionsschema. Rechts: Darstellung des Materialtransportes an einer Elektrodenoberfläche.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, eine methodische Lösung für die geschilderte Problematik zu finden. Hierbei ergab sich die Kernfrage, ob es möglich ist, getrennte Informationen über die Eigenschaften der beiden überlagernden, nach dem Reaktionsmodell stets parallel ablaufenden Reaktionen (Ethanol- und Acetaldehyd-Elektrooxidation) zu finden. Der Ansatzpunkt war dabei das, nach dem Modell zu erwartende, unterschiedliche Abhängigkeitsverhalten der beiden parallel ablaufenden Reaktionen von den Transportbedingungen. Um diesem Ansatz gerecht zu werden, waren Methoden zu entwickeln, die es erlaubten den Einfluss von Transportbedingungen auf die EOR gezielt und unter definierten Bedingungen zu untersuchen. Daraus erhoffte Untersuchungsmöglichkeiten und Erkenntnisgewinn können durch die folgenden Aspekte umrissen werden:

- Durch die Untersuchungen der EOR unter variablen Transportbedingungen sollte es möglich sein, das angenommene Reaktionsmodell (Abb. 1.10) zu verifizieren, da nach dem Modell eine Veränderung der Produktverteilung mit sich ändernden Transportbedingungen zu erwarten wäre.
- Durch sehr starke Konvektion könnte es möglich sein die Weiterreaktion des Zwischenproduktes „Acetaldehyd“ (fast) vollständig zu unterdrücken. Die, unter solchen Bedingungen, gemessene Produktverteilung sollte versuchsunabhängig sein und eine charakteristische Eigenschaften der Reaktion sowie des verwendeten Elektrokatalysators darstellen.

- Durch das Auffinden eines geeigneten Modells sollte es möglich sein, eine Veränderung der Produktverteilung unter variierenden Konvektionsbedingungen aufgrund der Weiterreaktion des Zwischenproduktes quantitativ zu beschreiben bzw. zu verstehen. Dieser und der zuvor genannte Aspekt sollten helfen Versuchsergebnisse aus Experimenten, die bei unterschiedlichen Transportbedingungen durchgeführt wurden, richtig zu interpretieren.

Um das gerade beschriebene Lösungskonzept zu realisieren war die Entwicklung geeigneter experimenteller Methoden erforderlich. Hierzu war es nötig, ein Experiment zu entwerfen und aufzubauen, in welchem eine definierte und variabel einstellbare, erzwungene Konvektion (Strömung) an einer Untersuchungselektrode vorliegen sollte. Bei der Realisierung eines geeigneten Experimentes sollte mit Elektroden möglichst glatter Oberfläche gearbeitet werden um verstärkte Readsorption, welche an rauen, porösen Strukturen auftritt, zu verhindern. Zudem sollte ein definiertes und ausreichend starkes Strömungsfeld vorliegen um Readsorption, möglichst völlig, zu unterdrücken. Auf der anderen Seite sollte die Strömung aber auch reduzierbar bzw. kontrollierbar sein, um Readsorption gezielt zuzulassen und Aussagen über die Wahrscheinlichkeit zur Weiterreaktion des Zwischenproduktes in der EOR machen zu können.

Es gibt elektrochemische bzw. spektro-elektrochemische Untersuchungsmethoden die entsprechende Untersuchungen prinzipiell ermöglichen könnten. Unbedingt zu nennen ist in diesem Zusammenhang die RRDE-Methode (rotating ring-disk electrode), eine in der Elektrochemie bzw. Elektrokatalyse etablierte Messmethode (Abb. 1.11). An der (glatten) Arbeitselektrode (disk electrode) kann, durch eine variabel vorzugebende Rotation der Elektrode, Konvektion gezielt erzwungen und kontrolliert werden. Zudem sind Strömungsfeld und Transportbedingungen, zumindest theoretisch, definiert und mathematisch beschreibbar. An der Ring-Elektrode können Reaktionsprodukte, welche an der Arbeitselektrode generiert werden, prinzipiell elektrochemisch nachgewiesen werden. Eine selektive Detektion der Reaktionsprodukte der EOR funktioniert jedoch leider nicht, weshalb diese Methode nicht geeignet ist, experimentelle Hinweise auf die Produktverteilung der EOR zu erhalten.

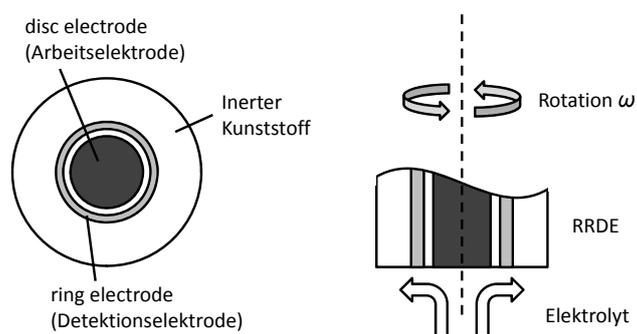


Abbildung 1.11 Schematische Darstellung einer RRDE (rotating ring-disk electrode).

Messmethoden an porösen Elektroden sind aus gerade genannten Gründen ungeeignet. Im Grunde bleibt nur die Realisierung einer Flusszelle, in deren Wand eine glatte Elektrode untergebracht ist. Die Flusszelle würde kontinuierlich mit Elektrolyt durchströmt. Transport

bzw. Strömung könnte dann mit Hilfe einer, von außen, vorgegebenen Flussrate variiert werden. Reaktionsprodukte der EOR müssten dabei „inline“, also stromabwärts zur Arbeitselektrode, detektiert werden. Hierfür wären zudem noch geeignete Detektionsmethoden zu finden und zu realisieren. Der dargelegte Ansatz ist schematisch in Abb. 1.12 veranschaulicht.

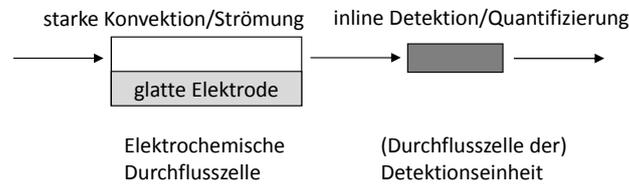


Abbildung 1.12 Ansatz zum Aufbau einer Messanordnung.

Die Aufgaben und Ziele der vorliegenden Arbeit, die sich weiter aus dem Ansatz bzw. nach der Konzeptfindungsphase ergaben, können nun anhand der folgenden Punkte zusammengefasst werden:

- Nach der gerade geschilderten Konzeptfindung mussten Konstruktion und Aufbau eines neuen Experimentes, basierend auf dem entwickelten Ansatz (Abb. 1.12), bewerkstelligt werden.
- Nach Aufbau und Inbetriebnahme des Experimentes war eine Überprüfung der vorliegenden Transportbedingungen und (damit) der korrekten Funktionsweise durchzuführen. Ferner war eine Kalibrierung des Messaufbaus durchzuführen um die Quantifizierung von Reaktionsprodukten der EOR zu ermöglichen.
- Transport- bzw. Strömungseffekte auf die EOR sollten untersucht werden. Dabei bildeten die drei oben beschriebenen Aspekte die wesentlichen Untersuchungsziele. Schwerpunktmäßig waren dabei Untersuchungen der EOR im alkalischen Medium an Platin und alternativen Katalysatormaterialien (Palladium) vorgesehen, da die EOR im Alkalischen vergleichsweise wenig untersucht wurde. Zudem bestand Interesse an einer möglichen Anwendung der EOR in einer alkalischen Niedertemperatur-BZ.

Zur Umsetzung der geschilderten Aufgaben wurde basierend auf dem, in Abb. 1.12, beschriebenen Ansatz, eine Messapparatur, bestehend aus einer selbst entwickelten Kanalelektrode und einer Inline-UV-Detektionseinheit entworfen und aufgebaut. Der Aufbau ermöglichte die Messung des Faraday-Stromes und die Quantifizierung des Zwischenproduktes (Acetaldehyd) während die EOR unter variabel einstellbaren Strömungsbedingungen stattfand. Der theoretische Hintergrund, der Versuchsaufbau und die durchgeführten Untersuchungen werden in den folgenden Kapiteln ausführlich beschrieben.

2 Grundlagen

Zum Verständnis der vorliegenden Arbeit ist es hilfreich zunächst grundlegende, fachliche Hintergrundinformationen zu vermitteln. Hierzu werden in diesem Kapitel fundamentale, experimentelle und theoretische Grundlagen beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit Anwendung fanden.

2.1 Elektrochemische Messverfahren

2.1.1 Messprinzip der Drei-Elektroden-Anordnung

In der vorliegenden Arbeit wurden elektrochemische Experimente stets in Halbzellenanordnung durchgeführt. Die Halbzellenanordnung (Drei-Elektroden-Anordnung) erlaubt es das Strom-Spannungs-Verhalten einer Untersuchungselektrode (Arbeitselektrode) entkoppelt vom Verhalten weiterer, in einer elektrochemischen Messung, grundsätzlich erforderlicher Elektroden zu untersuchen (Abb. 2.1). Das Potential der Arbeitselektrode (AE) wird dabei gegen das „ungestörte“ Potential einer Referenzelektrode (RE) gemessen, durch welche lediglich ein sehr kleiner, für die Spannungsmessung erforderlicher, Messstrom fließt. Der elektrische Strom, der während einer Messung durch die Arbeitselektrode in die elektrochemische Messzelle hineinfließt (hinausfließt), kann durch eine Gegenelektrode wieder, aus dieser, hinausfließen (hineinfließen).

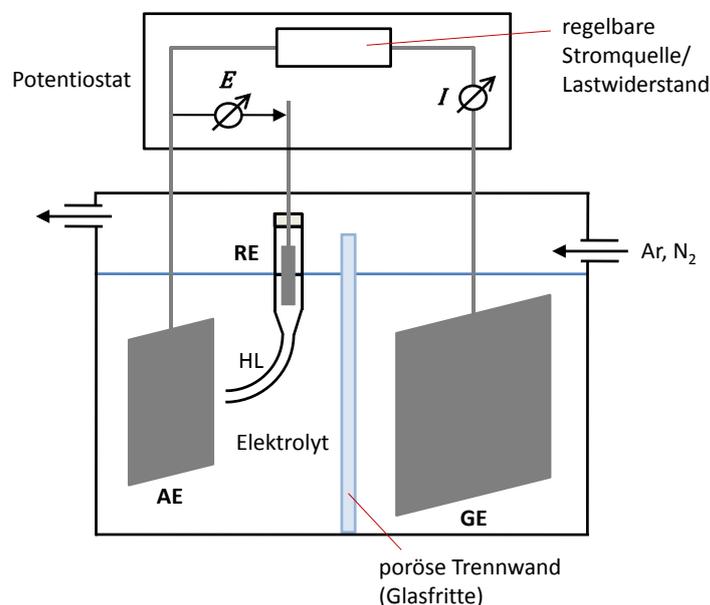


Abbildung 2.1 Prinzip der Drei-Elektroden-Anordnung.

Die Untersuchung des Strom-Spannungs-Verhaltens der Arbeitselektrode kann wahlweise durch Vorgabe eines Stromes I und einer gleichzeitigen Messung der Spannung (Elektrodenpotential E) zwischen Arbeits- und Referenzelektrode (galvanostatische Messung), oder durch Vorgabe einer (Soll-)Spannung für E erfolgen, wobei die Stromstärke so

nachgeregelt wird, das Soll- und Ist-Spannung übereinstimmen (potentiostatische Messung). Für die Regelung, Messung und Datenerfassung von Strom- und Spannung wird sehr häufig ein elektronisches Messgerät (Potentiostat) verwendet.

Der Elektrolyt ist ein Medium, welches frei bewegliche Ladungsträger (Ionen) enthält, also ionisch-leitfähig ist. In dieser Arbeit werden stets wässrige Elektrolytlösungen verwendet. Zudem werden dem Elektrolyten elektrochemisch aktive Substanzen (z.B. Ethanol) beigemischt, deren elektrochemische Reaktion an der Arbeitselektrode untersucht werden kann.

Es sei angemerkt, dass die Gegenelektrode (häufig) von der Arbeitselektrode durch ein inertes poröses Medium oder eine Membran getrennt wird. Hierdurch wird weiterhin eine Ionenleitung gewährleistet, jedoch wird starker bzw. rascher Transport von Störsubstanzen an die Arbeitselektrode verhindert, welche potentiell an der Gegenelektrode elektrogeneriert werden können. Ferner ist sehr häufig eine Inertgas-Spülung (beispielsweise mit N_2 oder Ar) des Elektrolyten erforderlich, um diesen von störendem elektroaktiven Sauerstoff, welcher aus der Umgebungsluft stammt, zu befreien. Auch sei erwähnt, dass das Referenzpotential möglichst nahe an der AE gemessen werden sollte, um ohmsche Spannungsabfälle („IR-Drop“) über den Elektrolyten bei der Potentialmessung zu minimieren. Hierzu kann eine Haber-Luggin-Kapillare (HL) verwendet werden, ein Röhrchen welches mit Elektrolyt durchtränkt ist und selbst aus einem isolierenden Material besteht.

2.1.2 Chronoamperometrie (CA)

Die Chronoamperometrie (CA) ist eine potentiostatische Messmethode in welcher die Stromstärke als Funktion der Zeit bei konstantem Elektrodenpotential gemessen wird. Das Potential wird dabei durch den Experimentator vorgegeben. Häufig gehen einer CA-Messung, ein oder mehrere, Potentialsprünge voraus. Oft ist es sinnvoll, eine Elektrodenoberfläche zunächst von möglichen Adsorbaten zu befreien. Hierzu wird meist ein Potentialsprung auf ein großes (anodisches) Potential vorgenommen (Abb. 2.2). Danach kann es nötig sein, auf ein kleines (kathodisches) Potential zu springen um die Elektrodenoberfläche zu reduzieren, also von einer (Metall-)Oxid-Schicht zu befreien, welche sich, in der Regel, in wässrigen Elektrolyten, bei großen anodischen Potentialen, ausbildet [14]. In Abb.2.2 ist eine entsprechende Potentialsprungfolge dargestellt.

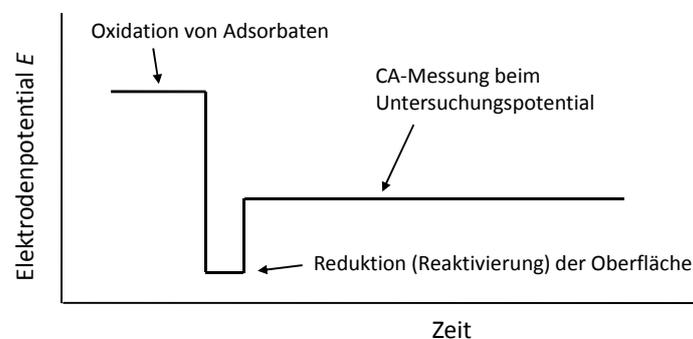


Abbildung 2.2 Beispiel einer CA-Messung mit vorhergehender Sprungfolge.

2.1.3 Cyclovoltammetrie (CV)

Die Cyclovoltammetrie (CV) ist eine potentiostatische Untersuchungsmethode in der die Stromstärke gemessen wird, während das Elektrodenpotential kontinuierlich verändert wird. Das Potential folgt dabei einer (periodischen) Dreiecksspannung, wird also zwischen zwei Umkehrpotentialen linear mit der Zeit und daher mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit $v_E = dE/dt$, variiert (Abb. 2.3). Neben der Vorschubgeschwindigkeit sind weitere vorzugebende Parameter einer CV-Messung das obere (E_{oben}) und untere (E_{unten}) Umkehrpotential, sowie die Anzahl der Zyklen. Ferner können beliebige Anfangs- und Endpotentiale vorgegeben werden, die zwischen den Umkehrpotentialen liegen ($E_{\text{unten}} \leq E \leq E_{\text{oben}}$) und bei welchen die CV-Messung begonnen bzw. beendet wird. Ein Potentiallauf in positive (anodische) Richtung wird dabei als Hinlauf oder anodischer Potentiallauf, ein solcher in negative (kathodische) Richtung als Rücklauf oder kathodischer Lauf bezeichnet (Abb. 2.3).

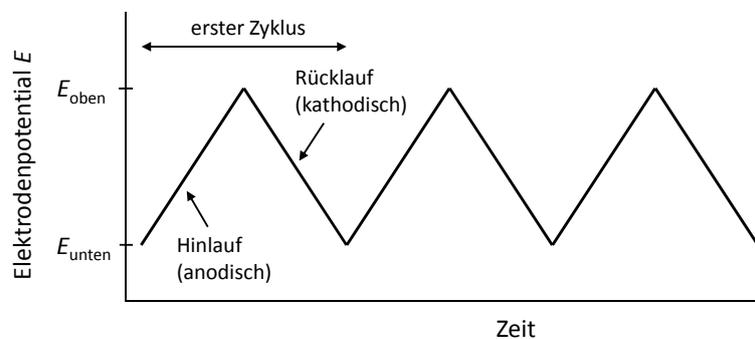


Abbildung 2.3 Vorgegebene Dreiecksspannung bei einer CV-Messung.

2.2 Phasengrenze und Ladungsaustausch

Unter Phasengrenze ist allgemein, eine Grenzfläche (Grenzschicht bzw. -volumen) zu verstehen, die zwei Phasen, also zwei homogene Stoffe bzw. Materialien, mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften, voneinander trennt. Während diese Eigenschaften innerhalb einer Phase definitionsgemäß konstant sind, verändern sie sich, innerhalb der Phasengrenze, kontinuierlich mit dem Ort [12]. Die Phasengrenze zwischen einem elektrisch leitfähigen Material (Elektrode) und einem Ionenleiter (Elektrolyten) wird als (elektrochemische oder elektrolytische) Doppelschicht bezeichnet. Jeder Fluss an elektrischer Ladung, welcher von (oder zu) der Arbeitselektrode eines elektrochemischen Experimentes (Abb. 2.1) fließt, ist mit Vorgängen verbunden die in oder an deren Doppelschicht stattfinden. Diesen Vorgängen entsprechend, kann jeder Ladungs- bzw. Stromfluss einer der beiden folgenden Kategorien zugeordnet werden, wobei oft beide Fälle gleichzeitig, die Ladungsarten also additiv auftreten.

- **Kapazitive Ladungen bzw. Ströme:** Der Ladungsfluss von/zur Elektrode ist, wie bei einem Kondensator, ausschließlich mit elektrostatischen Wechselwirkungen in bzw. an deren Doppelschicht verbunden (rein physikalischer Effekt). Hierbei findet

kein Ladungsdurchtritt (von Elektronen oder Ionen) zwischen Elektrode und Elektrolyt statt.

- **Faraday-Ladungen bzw. -ströme:** Der Ladungsfluss von/zur Elektrode ist ausschließlich mit einer elektrochemischen Stoffumwandlung in oder an deren Doppelschicht verbunden (rein (elektro-)chemischer Effekt). Es findet ein Ladungsdurchtritt (von Elektronen oder Ionen) zwischen Elektrode und Elektrolyt statt.

2.2.1 Kapazitive Ströme

Kapazitive Ströme sind auf den Auf- bzw. Abbau eines elektrostatischen Feldes zwischen dem Elektroden- und dem Elektrolytinneren zurückzuführen, welches über die Doppelschicht ausgedehnt ist. Grundsätzlich wird dabei eine Überschussladung auf der Elektrode durch eine entsprechende, entgegengesetzte Überschussladung im Elektrolyten nahe der Elektrode kompensiert. Bildlich gesprochen wirken Elektrode und Elektrolyt dadurch ähnlich wie die beiden Elektroden eines Plattenkondensators.

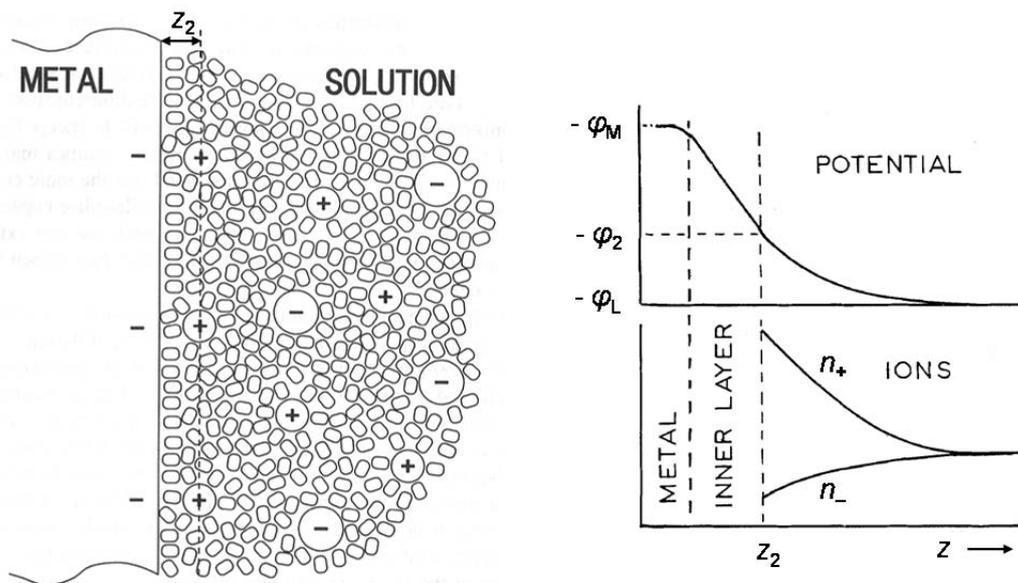


Abbildung 2.4 Links: Schema des Aufbaus der Doppelschicht [89]. Rechts: Potential und Ladungsdichte entlang der Ausdehnung der Doppelschicht [90]. Die Lage der äußeren Helmholtzfläche wird durch z_2 angedeutet; φ_M und φ_L sind jeweils die Potentiale in Metall (Elektrode) und Lösung (Elektrolyt). Beide Abbildungen wurden modifiziert.

Klassisch wird zur Beschreibung des Aufbaus der Doppelschicht einer Elektrode-Elektrolyt-Phasengrenze eine Einteilung vorgenommen in starre und diffuse Doppelschicht [14,89–91]. Die innere oder starre Doppelschicht besteht aus solvatisierten Ionen welche sich direkt an die Elektrodenoberfläche anlagern und erstreckt sich von der Elektrodenoberfläche bis zur äußeren Helmholtzfläche, dem Ladungsschwerpunkt der angelagerten Ionen (Abb. 2.4, links). Durch alleinige Annahme einer starren Doppelschicht wird nicht berücksichtigt, dass die thermische Bewegung der Ausbildung einer (an)geordneten Doppelschicht entgegenwirkt. Nach

dem Gouy-Chapman-Modell führt die thermische Bewegung zur Bildung einer diffusen Doppelschicht, in welcher Raumladungsdichte n_{\pm} und elektrisches Potential φ sich exponentiell, in das Elektrolytinnere hinein, den Gegebenheiten im Elektrolytinneren annähern [14,91]. Dazu wurde angenommen, dass die Dichte der Überschussladungen bzw. -ionen, mit einer sich, mit dem Abstand zur Elektrodenoberfläche, ändernden elektrischen Energie, Boltzmann verteilt ist. Die diffuse Doppelschicht ist von der äußeren Helmholtzfläche in den Elektrolyten hinein ausgedehnt (Abb. 2.4, rechts).

Die gesamte Spannung bzw. Potentialdifferenz $\Delta\varphi_{Ds}$, die über die Elektrode-Elektrolyt-Phasengrenze abfällt kann nun aus den Beiträgen $\Delta\varphi_{starr}$ und $\Delta\varphi_{diffus}$, der starren und diffusen Doppelschicht jeweils, zusammengesetzt werden (Abb. 2.4, rechts) [14,89]:

$$\Delta\varphi_{Ds} = \varphi_M - \varphi_L = (\varphi_M - \varphi_2) + (\varphi_2 - \varphi_L) = \Delta\varphi_{starr} + \Delta\varphi_{diffus} \quad (2.1)$$

Entsprechend gilt für die gesamte Doppelschicht (Kapazität C_{Ds}) als Serienschaltung aus starrer und diffuser Doppelschicht, mit den jeweiligen Kapazitäten C_{starr} und C_{diffus} [89]:

$$\frac{1}{C_{Ds}} = \frac{1}{C_{starr}} + \frac{1}{C_{diffus}} \quad (2.2)$$

Es sei angemerkt, dass sich innerhalb der starren Doppelschicht auch spezifisch adsorbierte Ionen (Abschnitt 2.3) befinden können, deren Ladungsschwerpunkt die sogenannte innere Helmholtzfläche definiert, welche noch näher an der Elektrodenoberfläche liegt als die äußere Helmholtzfläche. Die Anwesenheit spezifisch adsorbierter Ionen hat Auswirkungen auf Ladungsdichte und Potentialverlauf, besonders innerhalb der starren Doppelschicht [14,91].

2.2.2 Faraday-Ströme

Im Gegensatz zu kapazitiven Strömen ist der Fluss eines Faraday-Stromes immer mit einem Ladungstransfer (Ladungsdurchtritt) durch die Elektrodenoberfläche verbunden. Dabei findet eine chemische Veränderung statt, durch welche Elektronen aufgenommen (Elektroreduktion) oder abgegeben (Elektrooxidation) werden. Eine solche Reaktion kann allgemein als elektrochemische Reaktion bezeichnet und durch die folgende Reaktionsgleichung verallgemeinernd dargestellt werden [91]:



Hierbei stellt O einen Reaktanten dar, der bei Ablauf der Reaktion (elektro-)reduziert wird, wobei die Substanz R entsteht und z_e Elektronen vom (externen) Stromkreis in die Elektrode fließen. Eine entsprechende Elektrode wird definitionsgemäß als Kathode bezeichnet. Die Umkehrreaktion wäre die Elektrooxidation von R, wobei O entsteht und z_e Elektronen von der Elektrode in den (externen) elektrischen Stromkreis fließen. In diesem Fall wird eine zugehörige Elektrode als Anode bezeichnet.

Die (theoretische) Gleichgewichtsspannung einer Elektrode bzw. Zellreaktion, welche aus rein thermodynamischen Prinzipien folgt, wurde bereits in Abschnitt 1.2.3 in Form der

EMK eingeführt. Das bei Abweichung vom Gleichgewichtspotential zu beobachtende Strom-Spannungs-Verhalten einer Untersuchungselektrode hängt nun von vielen Einflussfaktoren ab. Dabei setzt sich ein Faraday-Prozess im Allgemeinen aus verschiedenen Teilschritten zusammen (Abb. 2.5). Neben Adsorptionsvorgängen und Materialtransport, können auch vor- oder nachgelagerte Reaktionen involviert sein. Grundsätzlich wird der gemessene Faraday-Strom durch den langsamsten aller beteiligten Schritte limitiert. Der eigentliche Ladungsdurchtritt wird beschrieben, als ein Elektronentransfer (Tunnelprozess), zwischen dem Leitungsband der Metallelektrode und Substanzen in der Doppelschicht [14]. Falls adsorbierte Substanzen betroffen sind, findet der Elektronentransfer direkt an der Oberfläche, an der inneren Helmholtzfläche statt. Letztere elektrochemische Reaktionen werden zu den elektrokatalytischen Reaktionen gezählt [14].

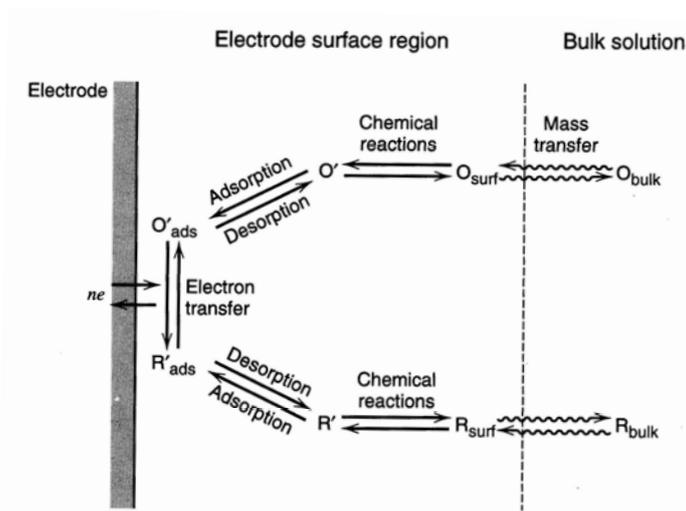


Abbildung 2.5 Allgemeiner Fall eines Faraday-Prozesses an einer festen Metall-Elektrode. Übernommen aus Referenz [91].

Die Kinetik bzw. Strom(dichte)-Spannungs-Charakteristik des reinen Ladungsaustausches wird durch die Butler-Volmer-Beziehung beschrieben [14,91,92]. Diese ist als Spezialfall für das Stromdichte-Spannungs-Verhalten einer Elektrode näherungsweise gültig, wenn ein Ladungsdurchtritt einer chemisch reversiblen, elektrochemischen Reaktion den langsamsten aller beteiligten Reaktionsschritte darstellt und beide involvierten Species (O und R) im Elektrolyten vorliegen. Die Butler-Volmer-Beziehung kann folgendermaßen formuliert werden [92]:

$$j(\eta) = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a z_{e,D} F}{RT} \eta \right] - \exp \left[- \frac{\alpha_k z_{e,D} F}{RT} \eta \right] \right\} \quad (2.4)$$

Dabei ist j_0 die Austauschstromdichte, α_a und α_k jeweils anodischer und kathodischer Durchtrittsfaktor (Transferkoeffizient), $z_{e,D}$ die Anzahl der beim Ladungsdurchtritt, in einem einzigen Schritt, ausgetauschten Elektronen und $\eta = E - E_0$ die (Durchtritts-)Überspannung der Elektrode, also die Spannungsabweichung vom Gleichgewichtspotential E_0 .

Die Austauschstromdichte kann als ein charakteristischer Wert betrachtet werden, für das aus Reaktion und Elektrokatalysator bestehende System. Sie ist ein Maß für die kinetisch bedingte Reaktionsgeschwindigkeit und die katalytische Aktivität des Elektrodenmaterials. Je größer j_0 ist, desto kleiner ist die, mit dem Ladungsdurchtritt verbundene Überspannung (Spannungsverlust) wenn ein bestimmter Strom durch die Elektrode fließt. Beim Gleichgewichtspotential $E = E_0$ liegt ein dynamisches Gleichgewicht vor, da Hin- und Rückreaktion gleich schnell sind, reduktive sowie oxidative Stromdichten also jeweils den gleichen Betrag (j_0) haben und sich gegenseitig kompensieren. Es fließt dann kein Netto-Strom aus(in) der(die) Elektrode.

2.3 Adsorption und Bedeckungsgrad

Adsorptionsvorgänge spielen in vielen elektrochemischen Reaktionen eine wichtige Rolle (allgemein dargestellt in Abb. 2.5). In sogenannten elektrokatalytischen Reaktionen [14] ist ein Adsorbat am Elektronentransfer beteiligt, welcher daher direkt an der Oberfläche stattfindet.

Adsorption wird meist, nach Art der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens (Oberfläche), in Physisorption und Chemisorption eingeteilt [93,94]. Bei einer Physisorption wird ein Adsorbat über physikalische Wechselwirkungen, die sich als Van-der-Waals-Anziehung auffassen lassen, an eine Oberfläche gebunden. Diese Art der Wechselwirkung ist vergleichsweise langreichweitig aber schwach. Im Falle einer Chemisorption hingegen, ist ein Adsorbat über chemische Wechselwirkung an eine Oberfläche gebunden, analog zu den chemischen Bindungen zwischen den Atomen eines Moleküls. Dabei besteht die Möglichkeit des Bindungsbruchs am adsorbierenden Molekül und der Bildung neuer Bindungen. Chemisorption ist meist deutlich stärker als Physisorption und kurzreichweitig.

Weiter spielt bei elektrochemischen Vorgängen zusätzlich die Adsorption von Ionen eine wichtige Rolle. Hier werden meist die Adsorption von Ionen durch rein elektrostatische Anziehungskräfte (z.B. Ionen mit Ladungsschwerpunkt auf der äußeren Helmholtzfläche, Abb. 2.4) und spezifisch adsorbierte Ionen unterschieden [94]. Spezifisch adsorbierte Ionen sind unter teilweisem Verlust ihrer Solvathülle sehr nahe an einer Elektrodenoberfläche adsorbiert. Die Anziehung wird starken Van-der-Waals-Kräften zugeschrieben, die sogar in schwache chemische Bindungskräfte übergehen können [94]. Spezifisch adsorbierte Ionen sind in der Regel Anionen, die aufgrund einer großen Ausdehnung („Radius“) ihrer Elektronenhülle, zum einen schwach solvatisiert sind und zum anderen starke Van-der-Waals-Wechselwirkungen eingehen können. Spezifische Adsorption kann selbst dann auftreten, wenn die Elektrode eine abstoßende Überschussladung des gleichen Vorzeichens der betreffenden Ionen trägt.

Der Bedeckungsgrad θ_X eines Adsorbates X sei hier definiert als das Verhältnis der Zahl adsorbierter Fremdteilchen zur Zahl der Unterlagensatome (Oberflächenatome) [95–97]:

$$\theta_X = \frac{\text{Anzahl der Adsorbateilchen der Spezies X}}{\text{Anzahl der Oberflächenatome}} \quad (2.5)$$

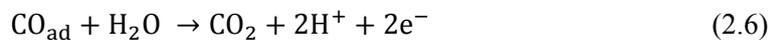
2.4 Bestimmung realer Oberflächen

Unter sonst gleichen Bedingungen ist der Faraday-Strom für eine untersuchte, elektrochemische Reaktion proportional zur Größe der Elektrodenoberfläche. Daher stellt die auf eine Elektrodenoberfläche bezogene Stromdichte, im Gegensatz zur Stromstärke, eine charakteristischere Größe einer Reaktion (und/oder eines Elektrokatalysators) dar und ermöglicht einen besseren Vergleich von Untersuchungsergebnissen aus verschiedenen Experimenten. Grundsätzlich kann eine Stromdichte dabei sowohl auf die geometrische, als auch auf die aktive (reale) Oberfläche einer Elektrode bezogen sein.

Die aktive Elektrodenoberfläche oder reale Oberfläche A_{real} einer Elektrode kann als ein Maß für die Anzahl an, auf der Elektrodenoberfläche verfügbaren, aktiven Oberflächenplätzen ansehen werden, an welchen eine Oberflächenreaktion ablaufen kann. Genauer gesagt ist die reale Oberfläche dabei, die elektrochemisch aktive Oberfläche einer Elektrode bezüglich einer bestimmten elektrochemischen (Vergleichs-)Reaktion. Zur Bestimmung von A_{real} ist deshalb die Anwendung einer geeigneten Referenzreaktion notwendig. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden beschrieben.

2.4.1 CO-Stripping

Zur Ermittlung der realen Oberfläche einer Platin-Elektrode in saurer Lösung wird die Ladungsmenge Q_{ox} (Faraday-Ladung) herangezogen, die ausschließlich auf die oxidative Desorption von adsorbierten CO-Molekülen zurückzuführen ist. Dabei werden zwei Elektronen pro CO_{ad} bzw. CO_2 -Molekül ausgetauscht [14]:



Zur Durchführung einer entsprechenden Messung wird eine saubere Pt-Elektrode auf ausreichend kleinen Potentialen, meist 0,1 oder 0,15 V vs. RHE gehalten, während der Elektrolyt zunächst mit CO-Gas gesättigt wird. Hierbei adsorbieren CO-Moleküle auf der Elektrodenoberfläche, können jedoch aufgrund des zu niedrigen Potentials nicht nach Gl. (2.6) reagieren. Nachdem sich eine Gleichgewichtsbelegung eingestellt hat, in der Regel nach wenigen Minuten, wird der Elektrolyt vollständig von CO-Gas befreit. In der CO-freien Lösung liegt dann ein spezifischer, maximaler Bedeckungsgrad $\theta_{\text{CO}} \leq 1$ auf der Pt-Oberfläche mit CO_{ad} vor. Nun wird das Potential vergrößert, sodass die Oxidation von CO_{ad} nach Gl. (2.6) ablaufen kann und der Stromfluss durch die Elektrode gemessen. In Abb. (2.6) ist eine entsprechende CV-Stripping-Messung dargestellt.

Die Faraday-Ladungsmenge Q_{ox} für die CO_{ad} -Elektrooxidation wird nun näherungsweise aus den im Stripping-CV gemessenen Strömen bestimmt. Im ersten Zyklus, während der Desorption von CO_{ad} , fließt der Strom I_1 . Der der Strom I_1 enthält jedoch neben, den Gl. (2.6) zuzuschreibenden Faraday-Strömen, weitere Hintergrundströme. Ein Teil dieser Hintergrundströme entspricht Prozessen, wie der Doppelschicht-Aufladung oder der Pt-O-Bildung. Zur deren Abschätzung und Eliminierung werden die im zweiten Zyklus gemessenen Ströme I_2 von denen des ersten Zyklus abgezogen [98]. Durch Integration über den relevanten Potentialbereich wird die Peak-Ladung Q_{Peak} des CO-Stripping-Peaks bestimmt:

$$Q_{\text{Peak}} = \int_{\Delta t_{\text{Peak}}} I_1 - I_2 dt = \frac{1}{v_E} \int_{\Delta E_{\text{Peak}}} I_1 - I_2 dE \quad (2.7)$$

Wobei die Substitution $dt = dE/v_E$ verwendet wurde. Die der Integration entsprechende Fläche ist schraffiert in Abb. (2.6) dargestellt. Diese Peak-Ladung enthält jedoch immer noch kapazitive Ladungs-Anteile, aufgrund einer Veränderung der Verhältnisse in der Doppelschicht durch die CO-Ad- bzw. Desorption [50,99]. Zur groben Abschätzung der entsprechenden Ladung werden 10% der Peak-Ladung für eine polykristalline, glatte Pt-Elektrode angenommen, sodass $Q_{\text{ox}} \approx 0,9 \cdot Q_{\text{Peak}}$ [100]. Ferner wird für den maximalen Bedeckungsgrad ein Wert von $\theta_{\text{CO}} = 0,68$ angenommen [100]. Die reale Oberfläche wird dann folgendermaßen berechnet:

$$A_{\text{real, CO}}(\text{cm}^2) = \frac{0,9 \cdot Q_{\text{Peak}}(\mu\text{C})}{0,68 \cdot 420 \mu\text{C}/\text{cm}^2} \quad (2.8)$$

Die spezifische Ladungsmenge von $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ($2 \cdot 210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [101]) entspricht dabei der zu erwartenden Ladungsmenge für den vollständigen Ab- bzw. Aufbau einer Pt-CO-Monolage auf einer polykristallinen Pt-Oberfläche, wenn also genau zwei Elektronen pro Pt-Oberflächenatom ausgetauscht werden (entsprechend Gl. (2.6)).

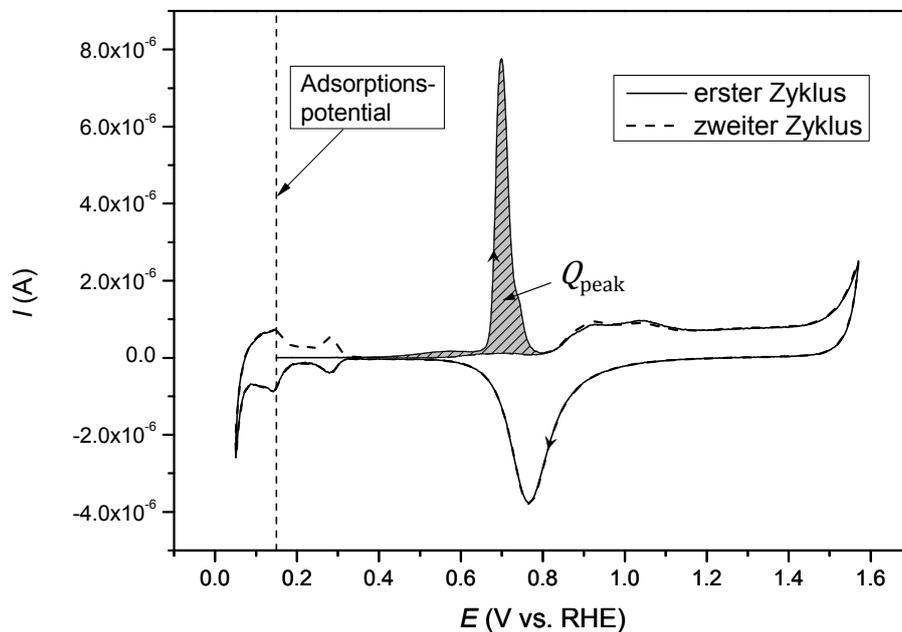


Abbildung 2.6 Zyklisches Voltammogramm einer CO-Stripping-Messung an einer glatten, polykristallinen Pt-Elektrode in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Die Integration zur Bestimmung der Peak-Ladungsmenge Q_{Peak} ist schematisch dargestellt. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s . Adsorptionspotential: $0,15 \text{ V vs. RHE}$.

Es sei nochmals unterstrichen, dass die Genauigkeit der Oberflächenbestimmung im Wesentlichen beschränkt wird durch die recht ungenaue Kenntnis des maximalen

Bedeckungsgrades θ_{CO} und des Korrekturfaktors für Hintergrundladungen, für dessen Wert hier, nach Referenz [100] 0,9 angenommen wurde.

Nun ist die CO-Stripping-Methode in ähnlicher Form auch in alkalischen Medien anwendbar [60]. Weil die CO_{ad} -Oxidation im Alkalischen jedoch schon bei kleineren Potentialen einsetzt als im Säuren, überlagert der CO-Stripping-Peak bei Potentialen $< 0,5 \text{ V vs. RHE}$ mit dem Wasserstoff-Desorptionspeak. In diesem Bereich kann daher nicht der zweite Zyklus zur Korrektur von Hintergrundströmen herangezogen werden. Stattdessen wird der Doppelschicht-Strom bei etwa $0,5 \text{ V vs. RHE}$ zur Korrektur verwendet [60]. Die Bestimmung der realen Oberfläche erfolgt also analog zur Methode im Säuren, mit der Ausnahme, dass in Gl. (2.7) bei Potentialen $< 0,5 \text{ V vs. RHE}$ der Doppelschicht-Strom anstelle des Stromes I_2 des zweiten Zyklus verwendet wird. Abbildung (2.7) soll die Vorgehensweise verdeutlichen.

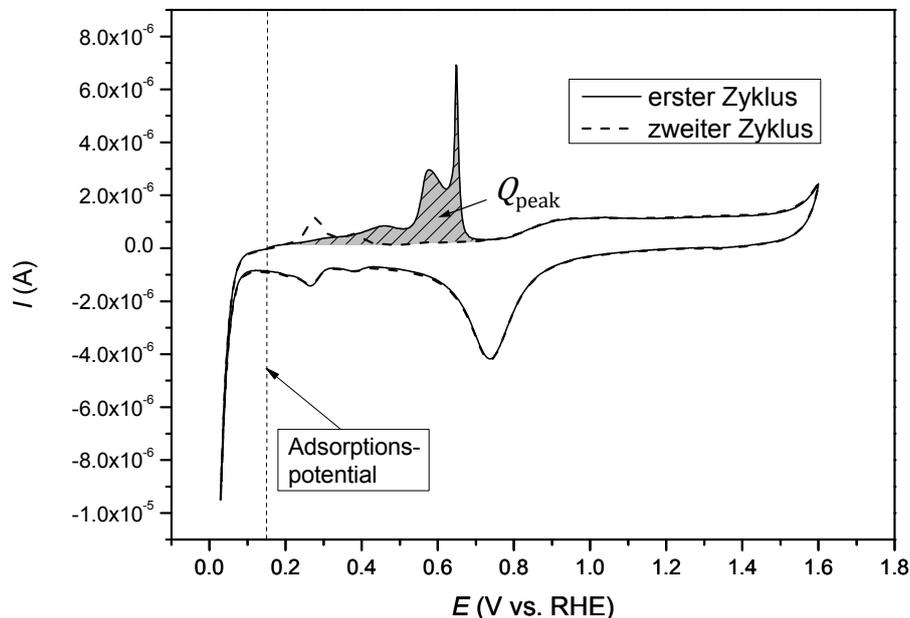


Abbildung 2.7 Zyklisches Voltammogramm einer CO-Stripping-Messung an einer glatten, polykristallinen Pt-Elektrode in 0,1 M NaOH. Die Integration zur Bestimmung der Peak-Ladungsmenge Q_{Peak} ist schematisch dargestellt. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s. Adsorptionspotential: 0,15 V vs. RHE.

2.4.2 Pd-O-Reduktion

Als weiteres Katalysatormaterial wurde Palladium in alkalischen Elektrolyten untersucht. Die einzig bekannte Methode zur Ermittlung der realen Oberfläche einer Pd-Elektrode in alkalischen Medien ist, der einschlägigen Literatur nach, die Pd-O-Reduktion. Bei der hier angewandten Methode wird eine CV-Messung an einer sauberen Pd-Elektrode in alkalischer Lösung durchgeführt (Abb. 2.8). Dabei wird das obere Umkehrpotential auf $1,3 \text{ V vs. RHE}$ gesetzt. Für dieses Potential wird angenommen, dass sich näherungsweise eine Monolage an Pd-O gebildet hat [102,103]. In der CV-Messung werden beim Potentialrücklauf die zur Reduktion der Pd-O-Schicht erforderlichen Ströme gemessen. Diese sollten der folgenden Netto-Reaktion entsprechen:



Es werden also zwei Elektronen pro Pd-Oberflächenatom ausgetauscht. Die für die Pd-O-Reduktion erforderliche Ladungsmenge $Q_{\text{O-Peak}}$ wird durch Integration über den Reduktionspeak im Potentialrücklauf bestimmt, entsprechend Gl. (2.7) im geeigneten Potentialbereich. Eine Messung und zugehörige Integrationsflächen sind in Abb. 2.8 dargestellt.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur groben Abschätzung von kapazitiven Hintergrundladungen der gemessene Pd-O-Reduktionsstrom einmal direkt integriert ($Q_{\text{red}} + Q_{\text{DS}}$) und ein weiteres Mal nach Subtraktion des Doppelschichtstromes bei ca. 0,45 V vs. RHE im Potentialrücklauf (Q_{red}). Als Wert für die, Gl. (2.9) entsprechende, Ladungsmenge $Q_{\text{O-Peak}}$ wurde $Q_{\text{O-Peak}} = Q_{\text{red}} + Q_{\text{DS}}/2$ und als Ungenauigkeit $\pm Q_{\text{DS}}/2$ angenommen.

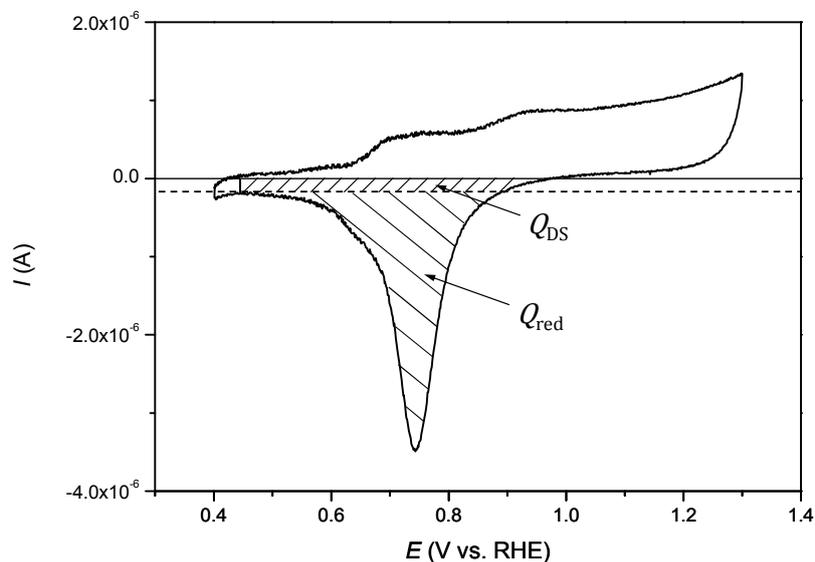


Abbildung 2.8 Zyklisches Voltammogramm an einer Pd-Elektrode in 0,1 M NaOH. Die Integration zur Bestimmung der Reduktionspeak-Ladungsmenge Q_{Peak} ist schematisch dargestellt. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s. Die Elektrode bestand aus einer glatten, polykrist. Gold-Elektrode auf die eine etwa 100 nm dicke Pd-Schicht gesputtert war (Pd(Au)).

Ferner wurde für die spezifische Ladung pro cm^2 von polykristallinem Palladium, entsprechend der geschätzten Dichte an Pd-Oberflächenatomen sowie zwei Elektronen pro Pd-Oberflächenatom, ein Literatur-Wert von $424 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ angenommen [103–105]. Die reale Oberfläche der Elektrode wurde dann folgendermaßen berechnet:

$$A_{\text{real, Pd-O}} (\text{cm}^2) = \frac{Q_{\text{O-Peak}} (\mu\text{C})}{424 \mu\text{C}/\text{cm}^2} \quad (2.10)$$

2.5 Faradaysche Gesetze und Stromausbeute

Nicht alle elektrochemischen Reaktionen verlaufen über einen einzigen Reaktionsweg. Mitunter gibt es komplexe Reaktionen die parallele Reaktionspfade aufweisen und bei denen verschiedene Produkte gleichzeitig entstehen. Oft werden in Untersuchungen solcher Reaktionen Stromausbeuten einzelner Reaktionsprodukte bestimmt. Diese sind ein Maß dafür, zu welchem Anteil die einzelnen Reaktionsprodukte entstehen. Hierzu sei der allgemeine Fall betrachtet, dass ein Reaktant, an einer Elektrode, elektrochemisch umgesetzt wird, wobei aus diesem, parallel bzw. gleichzeitig mehrere, verschiedene Reaktionsprodukte gebildet werden. Das jeweilige Produkt P_i entstehe dabei in der Stoffmenge n_i und/oder mit der Stoffentstehungsrate \dot{n}_i . Stoffmenge und -entstehungsrate sind dabei über die Faradayschen Gesetze [91] jeweils mit zugehörigen Ladungsmengen und Strömen verbunden:

$$I_i = z_{e,i} \cdot F \cdot \dot{n}_i \quad (2.11)$$

$$Q_i = z_{e,i} \cdot F \cdot n_i \quad (2.12)$$

Hierbei sind I_i und Q_i Faraday-Teilstrom und -ladungsmenge die der Bildung des Produktes P_i entsprechen, $z_{e,i}$ die Anzahl der ausgetauschten Elektronen pro Produkt-Molekül P_i und F die Faraday-Konstante. Der messbare Faraday-Gesamtstrom I_{total} setzt sich dann aus den Faraday-Teilströmen I_i zusammen:

$$I_{\text{total}} = \sum_i I_i \quad (2.13)$$

Entsprechendes gilt, in integraler Form, für die Faraday-Gesamtladungsmenge Q_{total} . Die augenblickliche Stromausbeute CE (current efficiency) eines Produktes P_i ist definiert als der Anteil des Teilstromes I_i am Gesamtstrom I_{total} [91]:

$$CE_i := I_i / I_{\text{total}} \quad (2.14)$$

Dementsprechend ist die integrale Stromausbeute \overline{CE}_i über die zugehörigen Ladungsmengen definiert [91]:

$$\overline{CE}_i := Q_i / Q_{\text{total}} \quad (2.15)$$

Die Faraday-Gesamtladungsmenge Q_{total} bzw. -stromstärke I_{total} ist in einem elektrochemischen Experiment eine direkte Messgröße. Zur Bestimmung der Teilladungsmengen Q_i bzw. Teilströme I_i sind hingegen zusätzliche, chemisch-analytische Detektionsmethoden erforderlich, mit denen die Stoffmengen n_i bzw. -entstehungsraten \dot{n}_i quantifiziert werden können. Hieraus können mit Gl. (2.11-2.15) die zugehörigen Stromausbeuten bestimmt werden.

2.6 Materialtransport an Elektroden

Materialtransport kann starken Einfluss auf eine elektrochemische Reaktion und den entsprechenden Faraday-Strom haben. Durch Materialtransport werden, bei Ablauf einer Elektrodenreaktion, Reaktanten an die Elektrodenoberfläche nachtransportiert und Reaktionsprodukte entsprechend abtransportiert (Abb. 2.9). Zur allgemeinen Beschreibung des Materialtransports in elektrochemischen Reaktionen sei nun eine beliebige Elektrode betrachtet, an welcher Material umgesetzt wird. Hierbei sei S_i eine Substanz, die an der Elektrodenoberfläche bzw. in deren Doppelschicht als Produkt erzeugt und/oder als Reaktant vernichtet wird. Nach Gl. (2.11) ist der entsprechende Faraday-(Teil)Strom I_i , über die Faradayschen Gesetze, mit der Entstehungs- bzw. Vernichtungsrate \dot{n}_i der Substanz S_i verbunden:

$$I_i = z_{e,i} \cdot F \cdot \dot{n}_i \quad (2.16)$$

Mit Faraday-Konstante F und der Anzahl pro umgesetztem Substanz-Molekül S_i ausgetauschter Elektronen $z_{e,i}$. Stellt S_i einen Reaktanten dar, welcher in der Reaktion verbraucht wird, so ist der Faraday-Strom bzw. die Stoffumsatzrate im Allgemeinen, sowohl vom Materialtransport als auch von der Kinetik der Elektrodenreaktion abhängig. Der Gesamtvorgang (und damit der Faraday-Strom) wird stets durch den langsamsten Prozess dominiert.

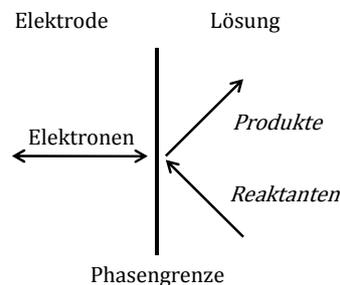


Abbildung 2.9 Schematische Darstellung des Materialumsatzes eines Faraday-Prozesses.

Der Materialtransport einer Substanz S_i (im Elektrolyten) kann nun, durch die zugehörige, sogenannte Teilchen- oder Materialflussdichte J_i beschrieben werden. Die Materialflussdichte ist im Allgemeinen ein Vektor und gibt an, wie viele Substanzteilchen (in Mol) pro Fläche und pro Zeit eine differentielle Fläche, an einem bestimmten Ort, netto durchwandern [94]. Für den Betrag der Materialflussdichte gilt $J_i = d\dot{n}_i/dA$, mit einem differentiellen Flächenelement dA . In vektorieller Beschreibung gilt $\vec{J}_i = J_i \vec{e}_n$, mit dem Einheitsvektor \vec{e}_n welcher senkrecht zur differentiellen Oberfläche dA steht. Der Vektor \vec{J}_i zeigt dann in Richtung des Netto-Teilchenflusses.

Auch der Materialumsatz einer Substanz S_i auf der Elektrodenoberfläche bzw. nahe an dieser, in der Doppelschicht, kann durch die Materialflussdichte J_i beschrieben werden. Die Elektrodenoberfläche ist dabei als eine Fläche zu betrachten, die als Teilchenquelle oder -senke

wirkt. An einem Punkt auf der Oberfläche folgt für die, mit einer elektrochemischen Reaktion verbundene und zur Oberfläche senkrechte, Materialflussdichte mit Gl. (2.16) und der Definition der Stromdichte $j_i = dI_i/dA$, für ein differentielles Flächenelement dA :

$$J_i = \frac{dn_i}{dA} = \frac{dI_i}{z_{e,i}F dA} = \frac{j_i}{z_{e,i}F} \quad (2.17)$$

Die Teilchenflussdichte wird dabei oft zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Kinetik heterogener Reaktionen verwendet. Für eine heterogene Reaktion eines einzigen Reaktanten wird sehr oft ein Geschwindigkeitsgesetz der folgenden Form angenommen [106]:

$$J_i = k_R \cdot c_i^{\alpha_R} \quad (2.18)$$

Mit einer Ratenkonstante k_R und einem Exponenten α_R welcher als Reaktionsordnung bezeichnet wird. Für komplexe Reaktionen an denen mehrere Substanzen beteiligt sind können kompliziertere Ausdrücke für J_i gelten. Eine Ratenkonstante k_R ist neben Katalysatormaterial und –oberflächenstruktur, im Allgemeinen von der Temperatur und bei elektrochemischen Reaktionen zudem vom Elektrodenpotential abhängig.

Die Nernst-Planck-Gleichung beschreibt hingegen den Materialtransport eines Stoffes S_i in einer Elektrolytlösung ($\vec{J}_R(\vec{x})$) [91,94,107]:

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i - \frac{\tilde{z}_{e,i} F}{RT} D_i c_i \vec{\nabla} \varphi + c_i \vec{v} \quad (2.19)$$

Mit Diffusionskoeffizient D_i , Konzentration $c_i(\vec{x})$ und Ladungszahl $\tilde{z}_{e,i}$ eines Substanzteilchens S_i , elektrischem Potential $\varphi(\vec{x})$ und Strömungsgeschwindigkeitsvektor $\vec{v}(\vec{x})$ in der Lösung. Hierbei gibt es drei Transportmechanismen, die durch die drei Terme in Gl. (2.19) zum Ausdruck gebracht werden.

Der erste Term, durch Gl. (2.20) dargestellt, beschreibt die Teilchenflussdichte $\vec{J}_{i, \text{Diff}}$ welche aufgrund von Diffusion zustande kommt. Die Ursache für diesen Materialfluss ist ein Konzentrationsgradient:

$$\vec{J}_{i, \text{Diff}} = -D_i \vec{\nabla} c_i \quad (2.20)$$

Der Zweite Term, der nochmals in Gl. (2.21) wiedergegeben ist, beschreibt die Teilchenflussdichte $\vec{J}_{i, \text{Mig}}$ aufgrund von Migration. Die treibende Kraft ist ein elektrisches Feld welches eine Kraft auf geladene Teilchen ausübt. Im dynamischen Gleichgewicht wird diese Kraft durch Reibungskräfte kompensiert und die geladenen Teilchen bewegen sich im Mittel mit einer konstanten Geschwindigkeit fort.

$$\vec{J}_{i, \text{Mig}} = -\frac{\tilde{z}_{e,i} F}{RT} D_i c_i \vec{\nabla} \varphi \quad (2.21)$$

Der dritte Term (Gl. (2.22)) beschreibt den Materialtransport durch Konvektion. Die Ursache für den Transport ist Strömung welche Teilchen von einem zum anderen Ort transportiert. Für die entsprechende Teilchenflussdichte $\vec{J}_{i, \text{Kon}}$ gilt:

$$\vec{J}_{i, \text{Kon}} = c_i \vec{v} \quad (2.22)$$

Die Zeitabhängigkeit des Materialtransports bzw. der Konzentration ergibt sich nun aus der entsprechenden Kontinuitätsrelation, wenn also Teilchenzahlerhaltung vorliegt (keine Reaktionen im Elektrolyten) [91]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i \quad (2.23)$$

In der vorliegenden Arbeit wird Migration vernachlässigt. Diese Vernachlässigung ist zum einen dann gerechtfertigt, wenn die betrachteten Teilchen ungeladen sind. Zum anderen kann ein Überschuss an Leitonen, durch Ladungsverschiebung, elektrische Felder im Elektrolyten so weit abschwächen, dass Migrationseffekte gegenüber Diffusion oder Konvektion vernachlässigt werden können. Die Bedingungen unter denen die Experimente in dieser Arbeit durchgeführt wurden, waren immer so gewählt, dass mindestens einer der beiden Fälle zutrifft. Wird Migration nicht weiter berücksichtigt, dann ergibt sich aus Gl. (2.19,2.23) die Differentialgleichung für konvektive Diffusion:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \Delta c_i - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} c_i \quad (2.24)$$

Zur allgemeinen Lösung eines Materialtransportproblems, bei dem Migration vernachlässigt werden kann, ist Gl. (2.24) unter entsprechenden Randbedingungen mathematisch zu lösen. Hierzu ist jedoch auch ein mathematischer Ausdruck für das zugehörige Strömungsfeld $\vec{v}(\vec{x})$ erforderlich, im Allgemeinen in Form weiterer Differenzialgleichungen. Daher werden zur Lösung eines Transportproblems im Allgemeinen auch Methoden aus der Fluidodynamik gebraucht.

2.7 Kanalelektroden und Kanalströmung

Kanalelektroden sind elektrochemische Untersuchungs- bzw.- Arbeitselektroden, die sich in der Wand eines mit Elektrolyt durchströmten Kanals befinden [108]. In Abb. 2.10 sind eine rechteckige (oben) und eine kreisförmige (unten) Kanalelektrode dargestellt.

Im Experiment wird eine (Elektrolyt-)Flussrate $\dot{V} = dV/dt$ von außen vorgegeben. Diese dient auch als Parameter zur Variation der Strömungsstärke. Zwischen Flussrate und mittlerer Strömungsgeschwindigkeit \bar{v} im Kanal gilt folgende Beziehung:

$$\bar{v} = \frac{\dot{V}}{A_{\text{quer}}} = \frac{\dot{V}}{w_c b} \quad (2.25)$$

Mit der Querschnittsfläche $A_{\text{quer}} := w_c b$ des Kanals sowie der Kanalbreite w_c und der Kanalhöhe b . Der Kanal ist dabei absichtlich flach bzw. schmal, die Höhe also sehr viel kleiner als die Breite ($b \ll w_c$). Für einen schmalen, laminar durchströmten Kanal, bleibt das Strömungsfeld in der x - y -Ebene näherungsweise unverändert entlang der Kanalbreite (z -Achse). Randeffekte liegen nur sehr nahe der äußeren Kanal-Seitenwände vor (Abb. 2.11, oben). Bei genügendem Abstand ($\approx b$) von den äußeren Kanalwänden kann das Strömungsfeld im Kanal daher in guter Näherung durch ein zweidimensionales Strömungsfeld in der x - y -Ebene beschrieben werden (Abb. 2.11, unten) [108,109]. Zur Beschreibung dieses zweidimensionalen Strömungsfelds wird in guter Näherung die sogenannte (ideale) Kanalströmung verwendet.

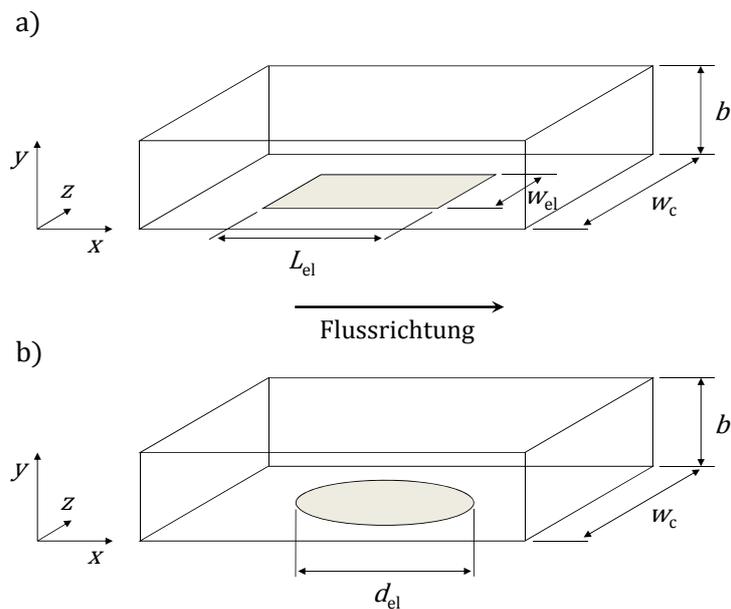


Abbildung 2.10 Zwei mögliche Kanalelektroden. a) rechteckige Kanalelektrode. b) kreisförmige Kanalelektrode.

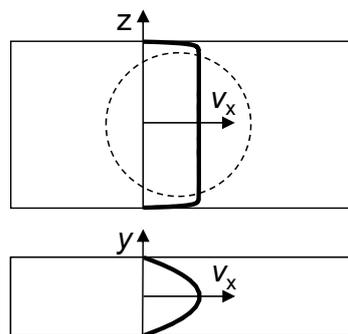


Abbildung 2.11 Anschauliche Darstellung des laminaren Strömungsprofils in der Kanalmitte aus einer CFD(Computational Fluid Dynamics)-Simulation. Durch den gestrichelten Kreis ist eine kreisrunde Kanalelektrode in einer der Kanalwände angedeutet. Die Randeffekte werden durch die steilen Gradienten an den Kanalrändern im oberen Teil der Abbildung dargestellt.

Die ideale Kanalströmung beschreibt das laminare Strömungsfeld eines idealen (unendlich lang und mit parallelen Kanalwänden) zweidimensionalen Kanals. Der ideale Kanal

sei hier in x -Richtung unendlich ausgedehnt und durchströmt, y bzw. y' stellt eine dazu senkrechte Raumkoordinate dar (Abb. 2.10 und 2.12).

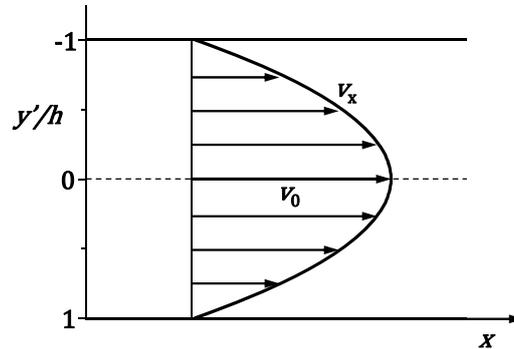


Abbildung 2.12 Parabolische Poiseuille-Strömung eines zweidimensionalen Kanals der Höhe $b = 2h$.

Für die ideale Kanalströmung ergibt sich als Lösung des laminaren Strömungsproblems für ein inkompressibles, newtonsches Fluid ein parabolisches Strömungsprofil, das auch als Poiseuille- oder Kanalströmung bekannt ist [108,110,111]:

$$v_x(y') = v_0 \left(1 - \frac{y'^2}{h^2} \right) \quad (2.26)$$

Dabei ist $v_0 = 3\dot{V}/(2w_c b)$ die maximale Strömungsgeschwindigkeit in der Kanalmitte. Zudem wurde ein Bezugssystem verwendet, in welchem, mit $y' := h - y$ und mit der halben Kanalhöhe $h := b/2$, der Ursprung der y -Achse in der Kanalmitte liegt. Die Kanalströmung ist in Abb. 2.12 dargestellt.

Für Experimente ist es wichtig nochmals wesentliche Gültigkeitskriterien für die Anwendung der Kanalströmung nach Gl. (2.26) anzugeben. Zunächst ist die charakteristische Reynoldszahl für das vorliegende Problem [111]:

$$Re = \frac{\rho \bar{v} 2b}{\eta_{\text{Fluid}}} = \frac{2\rho \dot{V}}{\eta_{\text{Fluid}} w_c} \quad (2.27)$$

Um laminare Strömung zu gewährleisten sollte ihr Wert deutlich kleiner als 3000 sein. Dies ist in der vorliegenden Arbeit stets erfüllt, denn für alle, im hier verwendeten experimentellen Aufbau vorliegenden Reynoldszahlen, nach Gl. (2.27), gilt $Re < 20$.

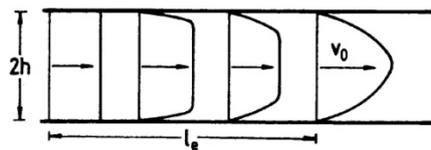


Abbildung 2.13 Veranschaulichung des Relaxationseffektes über die Einlauflänge. Die Kanalströmung bildet sich dabei aus. Übernommen aus Referenz [108].

Da reale Kanäle eine begrenzte Länge haben, müssen zudem Relaxationseffekte ausgeschlossen werden. Dazu ist eine Einlauflänge l_{ein} erforderlich (Abb. 2.13). Vor der Einlauflänge geht ein (beliebiges) Strömungsprofil allmählich in die parabolische Kanalströmung über. Die Kanalströmung hat sich hinter der Einlauflänge so weit ausgebildet, dass Abweichungen von der idealen Kanalströmung vernachlässigt werden können. Die Einlauflänge kann folgendermaßen abgeschätzt werden [108]:

$$l_{\text{ein}} = 0,1hRe \quad (2.28)$$

In der vorliegenden Arbeit ist die untersuchte Elektrode stets mit einem ausreichenden Abstand hinter dieser Einlauflänge im Kanal platziert, sodass dort Kanalströmung gewährleistet ist.

Randeffekte haben wesentlichen Einfluss nur in einem Bereich in der Größenordnung der halben Kanalhöhe von der jeweiligen Seitenwand [109]. Die untersuchte Elektrode ist daher in ausreichendem Abstand von den Seitenwänden platziert (Abb. 2.11, oben). Im Einflussbereich der Randeffekte weicht die Strömung stark von der Kanalströmung in der Mitte des Kanals ab. Hier weist die Strömungsgeschwindigkeit einen steilen Gradienten auf und ist deutlich kleiner als im restlichen Kanal. Die effektive Kanaldicke ist daher etwas kleiner als die geometrische Kanaldicke. Die maximale Strömungsgeschwindigkeit v_0 (Gl. (2.26)) sollte daher etwas größer werden. Hierzu kann eine Worst-Case-Abschätzung des dadurch gemachten relativen Näherungsfehlers vorgenommen werden, indem die Kanaldicke einfach um den kompletten Einflussbereich $b = 2h$ der Randeffekte reduziert wird. Aus Gl. (2.26), also $v_0 = 3\dot{V}/(2w_c b)$, folgt $v_0 \propto w_c^{-1}$ und damit weiter:

$$\frac{v_{0,\text{max}} - v_0}{v_0} = \frac{(w_c - b)^{-1} - w_c^{-1}}{w_c^{-1}} = \frac{b}{w_c - b} \approx \frac{b}{w_c} \quad (2.29)$$

Die Approximation gilt für $w_c \gg b$. In der vorgestellten Arbeit ergibt sich aus Gl. (2.29) ein relativer Fehler für v_0 von höchstens 3%.

2.8 Materialtransport an der Kanalelektrode

Um Materialtransportprobleme an der Kanalelektrode zu lösen muss die Differentialgleichung für konvektive Diffusion (Gl. (2.24)) unter entsprechenden Randbedingungen gelöst werden. Wie erläutert wurde müssen im Allgemeinen weitere fluiddynamische Betrachtungsweisen herangezogen werden um das Strömungsfeld zu beschreiben, allgemein in Form weiterer Differenzialgleichungen. Für Transportprobleme an der Kanalelektrode kann die Lösung deutlich vereinfacht werden, wenn der verwendete Elektrolyt in guter Näherung ein inkompressibles, newtonsches Fluid ist (Dichte und Viskosität konstant sind) und Diffusionskoeffizienten konstant sind. Unter diesen Prämissen, die in der vorliegenden Arbeit als gültig angenommen wurden, sind das Transportproblem (Gl. (2.24)) und die Lösung des Strömungsfeldes voneinander entkoppelt. Der mathematische Ausdruck für das Strömungsfeld (Kanalströmung nach Gl. (2.26)) kann dann direkt in die Differentialgleichung für konvektive Diffusion (Gl. (2.24)) eingesetzt werden, welche dann

separat gelöst werden kann. Entsprechend ergibt sich nach Einsetzen von Gl. (2.26) in Gl. (2.24) für die zu lösende Differenzialgleichung:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \Delta c_i - \vec{v}_0 \left(1 - \frac{y'^2}{h^2} \right) \cdot \vec{\nabla} c_i \quad (2.30)$$

Mit dem Ortsvektor $\vec{x}' = (x, y' = h - y, z)$. Das Finden analytischer Lösungen für den Materialtransport mit Hilfe von Gl. (2.30) erweist sich jedoch, für die hier vorliegenden Probleme, immernoch als schwierig. Die Problematik wird weiter deutlich vereinfacht durch zwei Annahmen. Zu deren Erläuterung wird die Umgebung sehr nahe der Elektrodenoberfläche betrachtet.

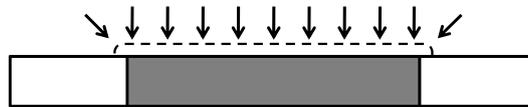


Abbildung 2.14 Veranschaulichung der planaren Diffusion an einer makroskopischen, glatten Elektrode (grau). Die gestrichelte Linie stellt den äußeren Rand der Diffusionsschicht und die schrägen Pfeile am Rand, Randeffekte dar.

Durch die erste Annahme werden Transportbeiträge, allein durch Diffusion in Richtungen entlang der Elektrodenoberfläche (x - und z -Richtung), gegenüber den Beiträgen senkrecht zur Oberfläche (y -Richtung) vernachlässigt:

$$\vec{j}_i(\vec{x}) = -D_i \vec{\nabla} c_i(\vec{x}) \approx -D_i \frac{\partial c_i(\vec{x})}{\partial y} \quad (2.31)$$

Diese Art der Diffusion wird auch als planare Diffusion bezeichnet und findet in der Elektrochemie häufig Anwendung um unterschiedlichste Diffusions- bzw. Materialtransportprobleme an makroskopischen Elektroden zu lösen. Die Annahme ist dann gültig, wenn die Ausdehnung der Elektrode (Länge und Breite bzw. Durchmesser) sehr viel größer als die Diffusionsschichtdicke ist (Abb. 2.14). Die Diffusionsschicht ist der Bereich in dem ein wesentlicher Konzentrationsgradient vorliegt. Dies führt direkt zur zweiten Annahme.

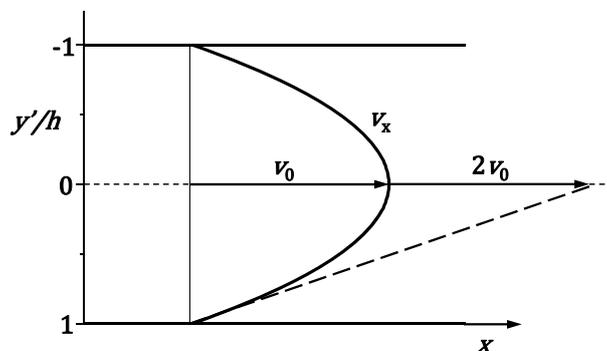


Abbildung 2.15 Veranschaulichung der Lévêque-Näherung.

Die zweite Annahme, durch die eine Lösung von Gl. (2.30) erleichtert werden soll, erfordert, dass sich alle Änderungen der relevanten physikalischen Größen (hier die Konzentration) ausschließlich in einer dünnen Schicht abspielen, deren Dicke sehr viel kleiner als die Kanalhöhe ist. Dies kann dann angenommen werden, wenn die Bedingung $b^2/D \gg L_{el}/\bar{v}$ erfüllt ist [112]. In Worten ausgedrückt sagt diese Bedingung aus, dass die mittlere Dauer, für die Durchwanderung des Kanals in y -Richtung (von $y = 0$ bis $y = b$), mittels Diffusion, sehr viel größer ist, als die mittlere Dauer für die Durchwanderung des Kanals in x -Richtung (von $x = 0$ bis $x = L_{el}$), mittels Konvektion. Es sei ergänzt, dass mit $\bar{v} = \dot{V}/(b \cdot w_c)$ für die angegebene Bedingung folgt $b/D \gg L_{el} \cdot w_c/\dot{V}$. Ist diese Bedingung erfüllt, so kann das quadratische bzw. parabolische Strömungsprofil durch ein lineares Strömungsprofil angenähert werden (Abb. 2.15). Diese Idee stammt ursprünglich von Lévêque, welche er im Zusammenhang mit Wärmetransfer in Rohren verwendete [113]. Sie wird, ihm zu Ehren, als Lévêque-Näherung bezeichnet [109]:

$$v_x = v_0 \left(1 - \frac{y'^2}{h^2}\right) = v_0 \left(1 - \frac{(h-y)^2}{h^2}\right) = v_0 \frac{y}{h} \left(2 - \frac{y}{h}\right) \approx 2v_0 \frac{y}{h}, \quad \text{für } y \ll h \quad (2.32)$$

Mit der Variablentransformation $y = h - y'$. Die Lévêque-Näherung ist gültig in der Nähe von Kanalboden bzw. -decke, also für $y' \approx \pm h$. Mit Hilfe der angenommenen Näherungen Gl. (2.31-2.32), kann das Problem auf zwei Dimensionen reduziert und Differentialgleichung (2.30) entsprechend vereinfacht werden, zu:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} - \frac{2v_0}{h} y \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (2.33)$$

Beim Aufstellen von Gl. (2.33) wurde Referenz [108] als Vorlage und Hilfe verwendet. Differentialgleichung (2.33) dient als Grundlage für die Lösung unterschiedlicher Materialtransportprobleme an der hier verwendeten Kanalelektrode. Die Voraussetzungen unter denen Gl. (2.33) anwendbar ist, seinen hier nochmals zusammengefasst:

- Die Diffusionsschichtdicke ist sehr viel kleiner als die Kanalhöhe.
- Materialtransport durch reine Diffusion, parallel zur Elektrodenoberfläche ist gegenüber den übrigen Transportbeiträgen vernachlässigbar.

Randbedingungen

Zur Lösung eines Transportproblems, anhand von Gl. (2.30) oder Gl. (2.33), sind passende Randbedingungen anzunehmen. Die Randbedingungen auf der Elektrodenoberfläche können dabei als Konzentration oder Teilchenflussdichte $\vec{J}_i = J_i \vec{e}_n$ in Form von Gl. (2.17-2.18) vorgegeben werden. An undurchlässigen Wänden gilt $\vec{J}_i = J_i \vec{e}_n = \vec{0}$. Ferner werden Konzentrationen an verschiedenen Stellen vorgegeben. Hierbei kann auch eine konstante Anfangskonzentration im Elektrolyten $c_i = c_{i,0}$ für $|\vec{x}| \rightarrow \infty$ (in unendlicher Entfernung zur Elektrode) als Randbedingung dienen.

Unter konvektiver Diffusion werden hier ausschließlich zweidimensionale stationäre Probleme behandelt, also $\partial c_i / \partial t = 0$. Für diverse, entsprechende Transportprobleme können konkret folgende Randbedingungen angenommen werden (Abb. 2.16). Dabei wird von einer konstanten Anfangskonzentration $c_i(x \rightarrow -\infty, y) = c_{i,0}$ ausgegangen. Ferner findet, an den Wänden, kein Materialaustausch statt, was durch die Randbedingungen $(\partial c_i / \partial y)_{y=b}(x) = 0$, $(\partial c_i / \partial y)_{y=0}(x \leq 0) = 0$ und $(\partial c_i / \partial y)_{y=0}(x \geq L_{el}) = 0$ zum Ausdruck gebracht wird. Schließlich muss noch eine, dem jeweiligen Problem entsprechende, Randbedingung auf der Elektrodenoberfläche vorgegeben werden (Abb. 2.16).

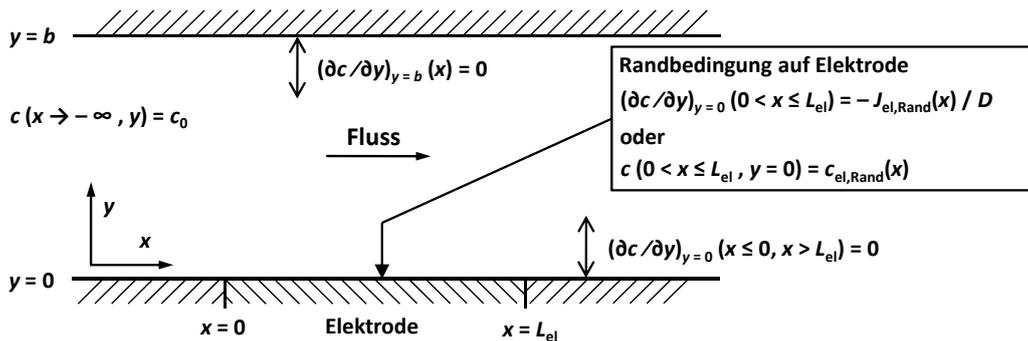


Abbildung 2.16 Schematische Darstellung anzunehmender Randbedingungen bei der Lösung der allgemeineren Differentialgleichung (2.30) im zweidimensionalen, stationären Fall.

Unter den besprochenen Voraussetzungen, unter denen Gl. (2.33) anwendbar ist, können die Randbedingungen vereinfacht werden. Der zweidimensionale Raum, in welchem eine mathematische Lösung der Konzentration $c_i(x, y)$ gesucht wird und in welchem Gl. (2.33) überhaupt eine sinnvolle Lösung liefern kann, ist dann auf den Bereich $(0 < x \leq L_{el})$ über der Elektrode beschränkt (Abb. 2.17).

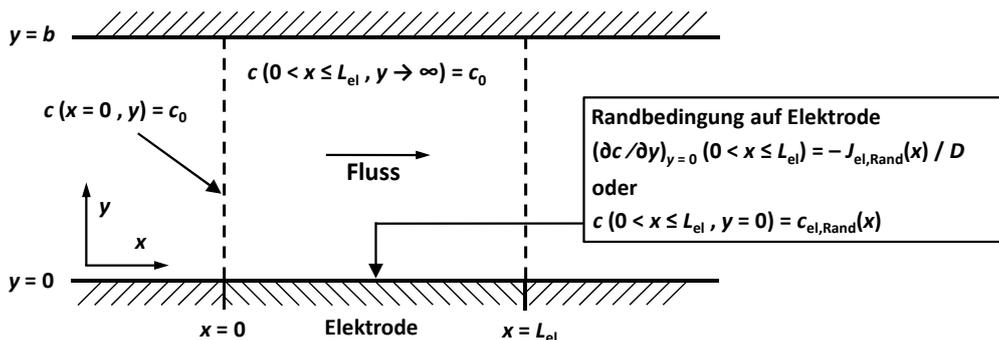


Abbildung 2.17 Schematische Darstellung der angenommenen Randbedingungen im verwendeten Näherungsmodell. Diese dienen der Lösung von Differentialgleichung (2.33) im stationären Fall für unterschiedliche Transportprobleme, d.h. unterschiedliche Randbedingungen auf der Elektrodenoberfläche.

Weil Diffusion in x -Richtung vernachlässigt wurde und Materialtransport, durch Konvektion, nur in positive x -Richtung verläuft, ist die Angabe einer Anfangskonzentration im Bereich $x < 0$ nicht mehr relevant. Stattdessen wird die Anfangskonzentration am Rand $c_i(x = 0, y) = c_{i,0}$ vorgegeben. Da sich, wie angenommen, Konzentrationsgradienten auf einen

kleinen Bereich über der Elektrode beschränken, gilt für die Konzentration in der Nähe der verhältnismäßig weit entfernten Wand (bei $y = b$) näherungsweise $c_i(0 < x \leq L_{\text{el}}, y = b) = c_{i,0}$. Anstatt dies als Randbedingung anzugeben kann auch die lösungserleichternde Randbedingung $c_i(0 < x \leq L_{\text{el}}, y \rightarrow \infty) = c_{i,0}$ angenommen werden. Alle vereinfachten Randbedingungen sind in Abb. 2.17 dargestellt. Dabei muss immer eine, dem jeweiligen Problem entsprechende, Randbedingung auf der Elektrodenoberfläche vorgegeben werden (Abb. 2.17).

3 Experimentelle Details und Aufbau

3.1 Chemikalien und Materialien

Zur Herstellung aller wässrigen Lösungen wurde stets Reinstwasser mit einer elektrischen bzw. ionischen Leitfähigkeit von $0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$ und einem Maximalgehalt gesamten organischen Kohlenstoffes von entsprechend 5 ppb CO_2 verwendet. Zudem wurden Lösungen, in der Regel, zu Beginn eines Experimentiertages frisch hergestellt, jedoch immer wenn dies für das betreffende Experiment relevant war. Niemals wurden in den vorgestellten Experimenten Lösungen verwendet die älter als 48 Stunden waren.

Bei der Herstellung und Zwischenlagerung von sauren oder neutralen Lösungen wurden Glas-Gefäße aus Borosilikatglas verwendet. Alkalische Lösungen hingegen wurden hierbei niemals mit Glas kontaktiert, sondern es wurden ausschließlich Kunststoffgefäße aus Polypropylen (PP) genutzt.

Alle verwendeten Glasgefäße wurden vor ihrer ersten Anwendung mit Isopropanol entfettet, reichlich mit Reinstwasser abgespült, über Nacht in 2M KOH wässriger Lösung gereinigt und schließlich nochmals gründlich mit Reinstwasser abgespült. Kunststoffgefäße wurden vor ihrem ersten Gebrauch mit Isopropanol entfettet, darauf mit Spülmittel und Reinstwasser gespült und danach sehr gründlich mit Reinstwasser abgespült.

<i>Chemikalien</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Bezeichnung/ Einstufung</i>	<i>Reinheit/ Massenanteil</i>
Natriumsulfat Na_2SO_4	Merck KGaA	Suprapur®	$\geq 99,99\%$
Schwefelsäure H_2SO_4	Merck KGaA	Suprapur®	96%
Natriumhydroxid-Monohydrat $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck KGaA	Suprapur®	$\geq 99,99\%$
Natriumcarbonat Na_2CO_3	ChemPur F. u. F. GmbH	-	$\geq 99,995\%$
Kaliumhexacyanoferrat(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	ACROS ORGANICS	Zur Analyse	$\geq 99\%$
Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Merck KGaA	Zur Analyse	99 bis 102%
Ethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Th. Geyer GmbH & Co. KG	Zur Analyse	$\geq 99,9\%$
Acetaldehyd CH_3CHO	Carl Roth GmbH + Co. KG	Zur Analyse	$\geq 99,5\%$
Essigsäure CH_3COOH	Carl Roth GmbH + Co. KG	ROTIPURAN® 100%, Zur Analyse	$\geq 99,8\%$
Ethylacetat $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Sigma Aldrich Chemie GmbH	CHROMASOLV®, for HPLC	$\geq 99,7\%$
Natriumacetat CH_3COONa	Merck KGaA	Zur Analyse	$\geq 99\%$
Gase			
Kohlenstoffmonoxid CO	Westphalen AG	4.7	$\geq 99,997\%$
Stickstoff N_2	Linde AG	5.0	$\geq 99,999\%$
Helium He	Linde AG	6.0	$\geq 99,9999\%$

Tabelle 3.1 Zusammenstellung hier verwendeter Chemikalien.

Im experimentellen Aufbau wurden die, die Arbeitselektrode bzw. den zugehörigen Strömungskanal passierenden, Lösungen in Reservoiren gelagert. Diese bestanden aus Glas,

3 Experimentelle Details und Aufbau

falls saure oder neutrale Lösungen verwendet wurden, hingegen aus PP, falls alkalische Lösungen Anwendung fanden. Alle Lösungen wurden zudem, zwecks Sauerstoffbefreiung, mit Inertgas (Stickstoff 5.0 und/oder Helium 6.0) gespült. Zur Durchführung von CO-Stripping-Messungen wurde eine entsprechende Grundlösung (0,1 M NaOH oder H₂SO₄) mit CO-Gas 4.7 gesättigt. Alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und Gase sind in Tab. 3.1 zusammengefasst.

Wie in den folgenden Abschnitten erläutert werden wird, besteht der im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute und für alle elektrochemischen Messungen verwendete Versuchsaufbau aus verschiedenen Komponenten. Dabei werden, im Aufbau, Lösungen von Vorratsgefäßen durch ein Schlauch- bzw. Kapillarsystem in die elektrochemische Zelle geleitet und durchströmen diese. Alle hier verwendeten Materialien, die bei diesem Vorgang in Kontakt mit den Lösungen geraten, sowie weitere genutzte Materialien, sind in Tab. 3.2 aufgelistet. Diese gelten in den verwendeten Lösungen als inert. Zudem konnte, bei den hier durchgeführten Untersuchungen, kein Einfluss der Materialien auf elektrochemische Experimente beobachtet werden.

In Tab. 3.2 ist auch das Membranmaterial enthalten. Hierzu ist zu erwähnen, dass eine kommerziell erworbene Membran (fumapem® A, FuMa-Tech GmbH) verwendet wurde. Die etwa 20 µm dicke Membran wurde, zwecks Reinigung und Bereitstellung ionischer Leitfähigkeit, nach den Empfehlungen des Herstellers vorbehandelt. Im Rahmen dieser Präparation wurde eine Membran für mindestens zwei Stunden in eine wässrige Lösung von 2 M NaOH getaucht, bei ca. 80°C. Vor dem Einbau in die elektrochemische Zelle wurde die präparierte Membran dann gründlich mit Reinstwasser abgespült. Die Membran wurde sowohl in sauren als auch in alkalischen Elektrolyten verwendet und wies eine hohe Stabilität sowie eine, zur Durchführung der Experimente, ausreichend große Leitfähigkeit auf.

Komponenten	Materialien
Schlauchleitungen/Kapillaren	Polyetheretherketon (PEEK)
Elektrochemische Zelle	Polytetrafluorethylen (PTFE), Polychlortrifluorethylen (PCTFE)
Hähne	PTFE, Perfluorethylenpropylen-Copolymer (FEP)
Fittings/Schlauchverbindungen	Ethylen-Tetrafluorethylen (ETFE)
Membran	AB-PBI : Polybenzimidazol (PBI) verwandt (fumapem® A, FuMa-Tech GmbH)
mikroporöse Keramik-Fritte	α-Al ₂ O ₃ , ca. 38% offenen Porosität, ca. 2,8 µm mittlerer Porendurchmesser

Tabelle 3.2 Liste im Experiment verwendeter Materialien.

Verwendete Elektroden

Als Gegenelektrode diente im Experiment ein Platin-Blech (Reinheit $\geq 99,9\%$) mit einer geometrischen, im Elektrolyten wirksamen Oberfläche von etwa 1 cm² ($\pm 0,2$ cm²). In sauren oder alkalischen Lösungen wurde immer eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) als Referenzelektrode verwendet. Diese wurde, in der jeweiligen Grundlösung (0,1 M H₂SO₄, 0,1 M NaOH oder 0,05 M Na₂CO₃) vor dem eigentlichen Experiment hergestellt. Dies geschah mit Hilfe einer Wasserelektrolyse, die durch eine äußere Spannungsquelle angetrieben wurde. Dabei wurde H₂-Gas am Platin-Netz (Reinheit $\geq 99,9\%$) der RHE entwickelt und so, im

umgebenden Glas-Reservoir, am Pt-Netz angereichert (Abb. 3.1, rechts). In neutralen Lösungen wurde stattdessen eine kommerziell (Schott Instruments) erworbene, K_2SO_4 -gesättigte Quecksilbersulfat-Elektrode (ges. Hg/Hg_2SO_4) als Referenz genutzt.

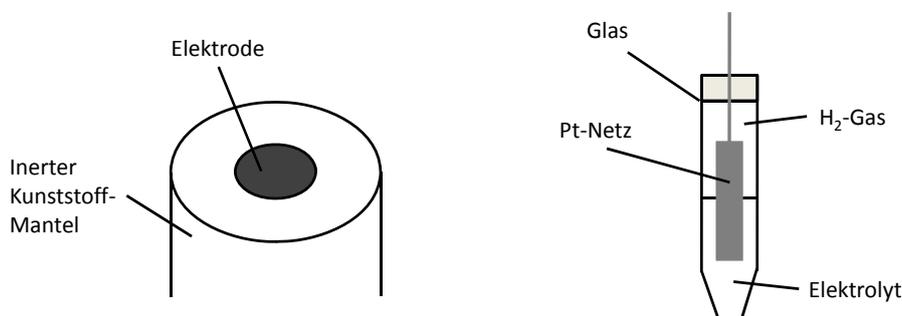


Abbildung 3.1 Schemata. Links: Arbeitselektrode. Rechts: Reversible Wasserstoff-Elektrode.

Es kamen verschiedene, kommerziell erworbene Arbeitselektroden zum Einsatz. Dabei befand sich die Elektrode jeweils in einem festen, dicht abschließenden und inerten Kunststoffmantel (Abb. 3.1, links). Alle Elektroden, waren eben bzw. glatt und hatten einen Durchmesser von 3,00(5) mm (nach Herstellerangaben gilt für die Fertigungsungenauigkeiten aller Durchmesser $|\Delta d_{el}| \leq 50 \mu m$). Zum einen wurden polykristallines Gold, sowie Platin, als Elektroden-Bulk bzw. -Vollmaterial verwendet. Zum anderen wurde eine polykristalline Au-Elektrode mit Platin oder Palladium besputtert, sodass sich jeweils eine etwa 100 nm dicke Edelmetall-Schicht über dem Gold bildete. Diese diente dann als wirksames Elektrodenmaterial. Die, durch Besputtern hergestellten, Elektroden sind in der vorliegenden Arbeit mit Pt(Au) und Pd(Au) bezeichnet. Zudem sind alle Arbeitselektroden in Tab. 3.3 zusammengestellt.

Arbeitselektroden	Hersteller	Mantelmaterial	Reinheit	geom. Oberfläche	reale Oberfläche	Rauigkeit
polykr. Platin Pt	Als	PEEK	$\geq 99,95\%$	0,0707(24) cm ²	0,109(11) cm ²	1,54(16)
polykr. Platin Pt	Pine	PCTFE	$\geq 99,99\%$	0,0707(24) cm ²	0,134(14) cm ²	1,9(2)
polykr. Gold Au	Metrohm	PEEK	$\geq 99,99\%$	0,0707(24) cm ²		
*polykr. Gold Au	Pine	PCTFE	$\geq 99,99\%$	0,0707(24) cm ²		
Aufgesputtert auf *Au						
polykr. Platin Pt(Au)			$\geq 99,99\%$	0,0707(24) cm ²	0,089(10) cm ²	1,27(15)
polykr. Palladium Pd(Au)			$\geq 99,66\%$	0,0707(24) cm ²	0,089(9) cm ²	1,27(14)

Tabelle 3.3 Zusammenstellung hier verwendeter Arbeitselektroden. Dabei wurde die reale Oberfläche für Pt durch CO-Stripping und für Pd mittels Pd-O-Reduktion bestimmt (Abschnitt 2.4, Seite 28 fortfolgend).

Das Besputtern der Gold-Elektrode wurde mit einer Hochvakuum-Kleinbeschichtungsanlage (MED 020, Leica, ehemals Bal-Tec) durchgeführt. Dabei wurde durch eine Hochspannung zwischen Target (Kathode) und Substrat bzw. Probenstück (Anode) eine Gas-Entladung vorangetrieben. Als Folge des damit verbundenen Ionenbeschusses wurde

das gewünschte Elektroden-Material (Target) in die Gas-Phase gebracht (Kathodenerstäubung) und konnte dadurch auf der Substratelektrode sublimieren. Die Substratelektrode befand sich dabei in einem Abstand von ca. 50 mm vom Target entfernt und diesem gegenüberstehend. Vor dem Sputter-Prozess wurde die Vakuumkammer, in welcher der Prozess ablaufen sollte, auf 2 bis $3 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert. Danach wurde, nach Zugabe von Argon, der Druck auf ca. $9 \cdot 10^{-3}$ mbar eingestellt und der Sputterprozess gestartet. Die Gas-Entladungs-Stromstärke, um ca. 100 mA, und die Sputter-Dauer, um etwa 90 s, wurden so gewählt, dass 100(10) nm große Schichtdicken auf der Substratelektrode entstanden. Die Reinheit des Platin-Targets betrug $\geq 99,99\%$, die des Palladium-Targets $\geq 99,66\%$.

Die frisch besputterten Elektroden wurden sofort in die elektrochemische Durchflusszelle eingesetzt. Nach Abschluss aller elektrochemischen Untersuchungen wurde die aufgesputterte Schicht durch Politur von der Substratelektrode entfernt (Diamant-Pasten und -Suspensionen 1 bis 6 μm mittlerer Korngröße, Buehler GmbH). Alle Poliervorgänge wurden per Hand durchgeführt und als Polierunterlage wurde immer ein hierzu geeignetes Poliertuch verwendet (feinfloriges Synthetiktuch, Buehler GmbH). Zur abschließenden Feinpolitur wurde Aluminiumoxid-Pulver (0,3 μm mittlerer Korngröße, Deutsche METROHM GmbH & Co. KG) und Reinstwasser verwendet. Nach gründlicher Reinigung mit einem Reinstwasser-Strahl und Trocknen mit einem Stickstoff 5.0 Gas-Strahl, konnte in einem erneuten Sputter-Prozess ein anderes Katalysatormaterial aufgebracht werden.

Die anderen (Vollmaterial-)Elektroden wurden, vor dem Einbau in die elektrochemische Zelle, mit Aluminiumoxid-Pulver (0,3 μm mittlerer Korngröße, Deutsche METROHM GmbH & Co. KG) und Reinstwasser auf den oben erwähnten Poliertüchern poliert. Danach wurden diese mit einem Reinstwasser-Strahl gründlich gereinigt und im Anschluss rasch in die elektrochemische Zelle eingesetzt. Vor elektrochemischen Untersuchungen wurde immer zunächst im Grund-Elektrolyten zyklisiert, bis sich reproduzierbare Zyklovoltammogramme ergaben.

3.2 Experimenteller Aufbau

In Abb. 3.2 ist der Gesamtaufbau schematisch dargestellt. Im diesem Aufbau befinden sich zwei, voneinander getrennte Flusssysteme. Beide werden hydrostatisch betrieben und befinden sich fortwährend im Fluss. Das Zuleitungs- bzw. Flusssystem besteht überwiegend aus 1/16 Zoll-Kapillaren (Außendurchmesser ca. 1,6 mm, Material: PEEK) mit einem Innendurchmesser von ca. 0,8 mm.

Zunächst sei Augenmerk auf „Fluss I“ gerichtet. Hier fließt Lösung vom oberen Reservoir durch die elektrochemische Durchflusszelle „A“ an der Arbeitselektrode vorbei, weiter durch die UV-Absorptionszelle und schließlich in ein Auffanggefäß. An der Arbeitselektrode umgesetzte, UV-aktive Stoffe können, flussabwärts (inline), in der Detektionseinheit quantifiziert werden. Der Volumenstrom bzw. die Flussrate wird, bei näherungsweise konstanter Höhe der hydrostatischen Säule durch den Strömungswiderstand des Flusssystems bestimmt. Um nun die Flussrate zu verändern, wird durch einen variablen Strömungswiderstand der Gesamtwiderstand des Systems verändert. Dieser variable Strömungswiderstand besteht aus einer Auswahl von Schläuchen, welche wahlweise in das

Flusssystem eingebracht werden können. Die Schläuche besitzen dabei unterschiedlich große Innendurchmesser und Längen. Im Betrieb wird die Flussrate überprüft, durch Messung der Volumenänderung in einem Auffanggefäß sowie der Messung der dafür notwendigen Zeit mit Hilfe einer Stoppuhr.

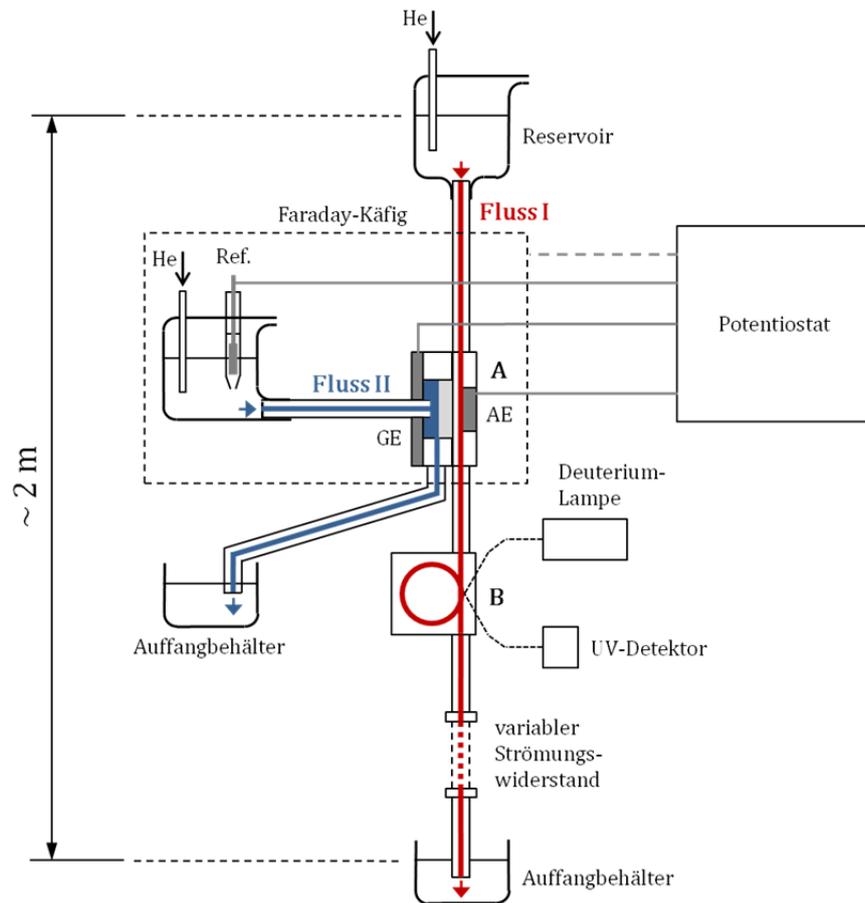


Abbildung 3.2 Schematische Darstellung des Gesamtaufbaus. Potentiostat und UV-Detektor sind mit einem PC verbunden. A: Elektrochemische Messzelle, B: UV-Absorptionszelle, AE: Arbeitselektrode, GE: Gegenelektrode, Ref.: Referenzelektrode.

Im tatsächlichen Aufbau gibt es mehrere Reservoirs mit unterschiedlichen Lösungen. Mit Hilfe eines Mehr-Wege-Hahnes kann eine gewünschte Lösung ausgewählt werden. Dies wurde vereinfachend in Abb. 3.2 weggelassen. Zudem sind die, die Lösungen von den Reservoirs zur elektrochemischen Durchflusszelle leitenden, Kapillaren zusätzlich mit Edelstahlrohren ummantelt, die mit Inertgas (Stickstoff 5.0) durchströmt werden. Dadurch wurde Sauerstoffpermeation durch die Kapillaren in die Lösungen unterdrückt. Die zugehörigen Rohre und sonstige Komponenten wurden ebenfalls, vereinfachend, nicht in Abb. 3.2 integriert.

Im zweiten Flusssystem „Fluss II“ fließt ebenfalls Lösung von einem weiteren Reservoir in ein separates Auffanggefäß. Im Reservoir befindet sich eine Referenzelektrode nach Wahl. Der Teil des Flusssystems, vom Reservoir bis in die elektrochemische Zelle fungiert dabei als Haber-Luggin-Kapillare. Das gemessene Referenzpotential entspricht daher einem

Potential in der elektrochemischen Messzelle, an dem Punkt, an dem die Kapillare in die Zelle mündet.

Wie in Abb. 3.2 zu sehen, sind die elektrochemische Durchflusszelle und das Reservoir der Referenzelektrode von einem Faraday-Käfig umgeben, um die Vorrichtung gegen störende elektrostatische Felder von außen abzuschirmen. Alle Elektroden sowie der Faraday-Käfig sind dabei mit einem Potentiostaten verbunden. Dieser ist ein kommerziell erworbener Potentiostat des Herstellers Metrohm Autolab B.V. (Autolab PGSTAT128N). Der Potentiostat und das für die UV-Detektion verwendete Spektrometer sind mit demselben PC verbunden, sodass elektrochemische Messungen und UV-Absorptionsmessungen synchron durchgeführt und zugehörige Messdaten elektronisch gespeichert werden können.

Alle verwendeten Lösungen wurden mit Helium 6.0 und/oder Stickstoff 5.0 inertgasgespült um den elektrochemisch aktiven (Rest-)Sauerstoff aus den Lösungen zu entfernen. Argon wurde nicht als Inertgas verwendet, da dies zu erheblicher Blasenbildung in den, mit Lösung durchflossenen, Komponenten führte.

3.3 A – Elektrochemische Durchflusszelle

In Abb. 3.3 ist der Zellaufbau der elektrochemischen Durchflusszelle als gleichzeitige Schnitt- und Explosionsansicht dargestellt. Die Zelle ist nach einem „Sandwichprinzip“ aufgebaut, nach welchem einzelne Schichten aufeinander gestapelt und zusammengepresst sind. Der Kanal ist durch einen Abstandshalter (PTFE-Folie wählbarer Dicke) definiert in den das Kanalprofil eingefräst wurde. Der Boden des Kanals besteht aus einer ionenleitfähigen Membran und der obere Zellkörper (PTFE) zusammen mit Arbeitselektrode und Mantel bildet die Kanaldecke. Von der, im Elektrolyten wirksamen, Oberfläche der Arbeitselektrode ist in Abb. 3.3 nur eine Schnittkante zu sehen. Die Beschriftung „AE“ verweist auf diese.

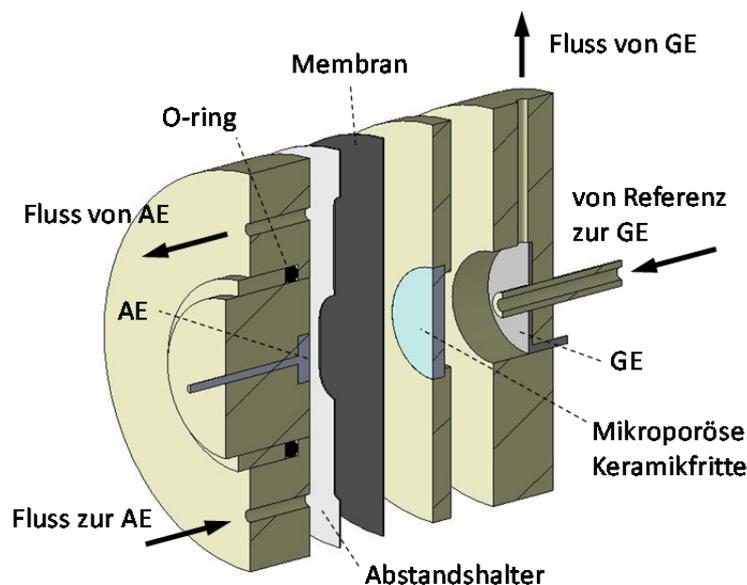


Abbildung 3.3 Schnitt- und Explosionsansicht der elektrochemischen Durchflusszelle. AE: Arbeitselektrode, GE: Gegenelektrode.

Eine weitere schematische Schnittansicht ist in Abb. 3.4 zu sehen, jedoch aus einer anderen Perspektive als in Abb. 3.3. Wie dort angezeigt, ergeben sich, aus den Dimensionen der Komponenten und deren Zusammenbau, die Sollwerte von 3,5 mm für die Kanalbreite und wahlweise meist 100 μm (auch 75 μm) für die Kanalhöhe. In dieser Darstellung (Abb. 3.4) befindet sich die Arbeitselektrode in der unteren Kanalwand. Die Oberfläche der Elektrode ist planar zu dieser Wand (Elektrodenmantel). In Abb. 3.4 stellt die ionisch leitfähige Membran die Kanaldecke dar. In der vorliegenden Arbeit wurde als Membran, wie oben bereits erwähnt (Tab. 3.2), eine Fumapem® A-Membran verwendet. Über der Membran befindet sich eine mikroporöse Keramik. Die Keramik ist notwendig um elastische Verformung der Membran nach außen zu verhindern. Im Arbeitselektrodenraum herrscht stets ein Überdruck ($\sim 0,1$ bar), der die Membran gegen die Keramik presst und so eine elastische Verformung nach innen verhindert. Durch Kapillarwirkung ist die Keramik stets mit Elektrolyt durchtränkt, sodass eine ionische Leitfähigkeit besteht.

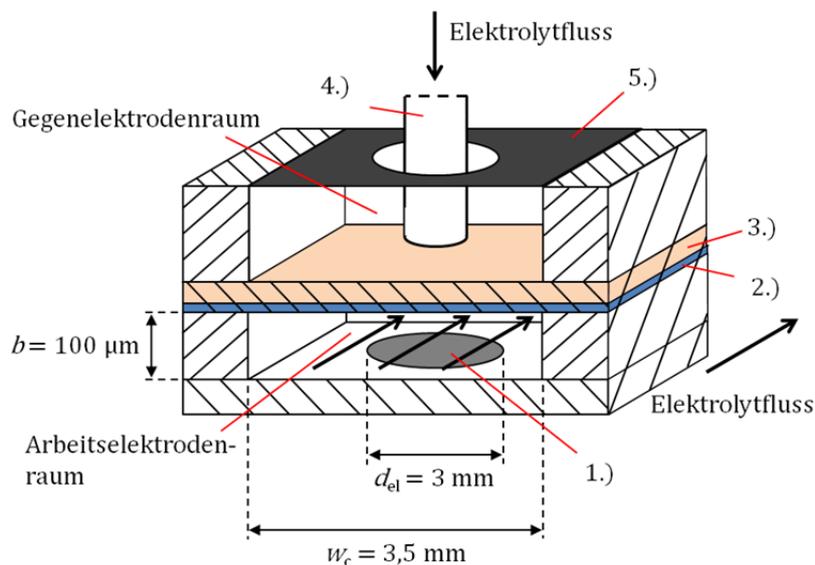


Abbildung 3.4 Schematische Darstellung der elektrochemischen Durchflusszelle. Die Darstellung ist nicht maßstäblich. 1.) Arbeitselektrode, 2.) Ionisch leitfähige Membran, 3.) mikroporöse Keramik, 4.) Haber-Luggin-Kapillare zur Referenzelektrode, 5.) Gegenelektrode.

Über der Keramik befindet sich der Gegenelektrodenraum, in welchem die Gegenelektrode untergebracht ist. Zudem wurde ein Loch durch die Gegenelektrode gebohrt und eine Haber-Luggin-Kapillare hindurchgeführt, welche eine ionisch leitende Anbindung zur Referenzelektrode sicherstellt. Durch die Kapillare fließt dabei eine kontinuierliche Elektrolytströmung von einem Reservoir, in dem die Referenzelektrode untergebracht ist, durch den Gegenelektrodenraum und schließlich, durch einen Auslasskanal, in ein Auffanggefäß (Abb. 3.2, Abb. 3.3). Dadurch wird in elektrochemischen Experimenten das Potential der Arbeitselektrode gegen die Referenzelektrode näherungsweise so gemessen, als würde sich die Referenzelektrode an der Kapillarmündung im Gegenelektrodenraum befinden.

3.4 B – UV-Detektionseinheit

Die UV-Detektionseinheit besteht aus einer UV-Lichtquelle, einer Absorptionmesszelle und einem Spektrometer als Detektor, sowie Lichtwellenleitern (LWL) zum optischen Verbinden der Komponenten. In Abb. 3.5 ist die Messanordnung schematisch dargestellt. Dabei fließt kontinuierlich Lösung von der elektrochemischen Durchflusszelle, genauer gesagt, vom Strömungskanal und der darin befindlichen Arbeitselektrode, durch eine kurze Kapillare (< 100 mm Länge, 0,5 mm Innendurchmesser), weiter durch die UV-Absorptionmesszelle.

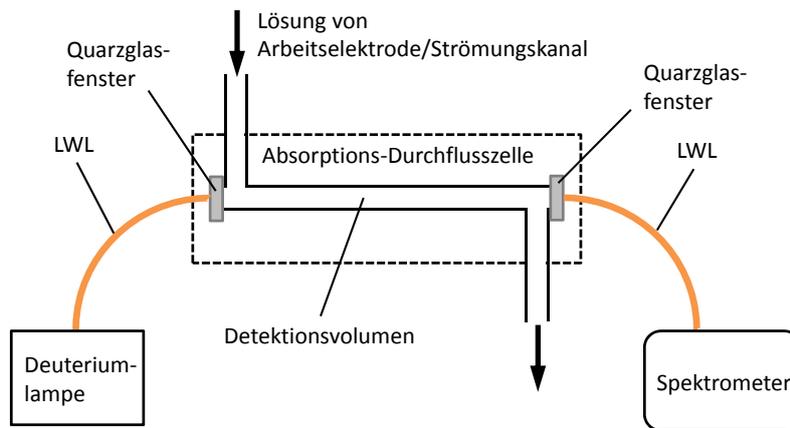


Abbildung 3.5 Schematische Darstellung der UV-Detektionseinheit. Als Lichtwellenleiter (LWL) dienten Quarzglasfasern.

Alle Komponenten des Detektionssystems wurden kommerziell erworben und sind in Tab. 3.4 aufgelistet. Darunter auch zwei Absorptionmesszellen und zwei Lichtquellen, die wahlweise, je nach Versuchsbedingungen eingesetzt werden können. Beide Lichtquellen strahlen ein kontinuierliches (UV-)Lichtspektrum aus.

Komponente	Hersteller	weitere Angaben
Deuteriumlampe	Ocean Optics	wesentliche Lichtintensität grob im Wellenlängenbereich 200 bis 450 nm
Halogenlampe	Ocean Optics	mit Transmissionsfilter wurde das Intensitätsspektrum begrenzt auf grob etwa 250 bis 500 nm
Spektrometer	Ocean Optics	Detektierbarer Wellenlängenbereich etwa 200 bis 430 nm,
Lichtwellenleiter	Ocean Optics	Quarzglasfaser, Faserdurchmesser 600 µm, Länge 1 m
kurze Absorptionmesszelle	FIALab Instruments	Absorptionsvolumen ist Bohrung in PEEK-Zelle, optische Weglänge ca. 22 mm
lange Absorptionmesszelle	World Precision Instruments	LWCC (Liquid Waveguide Capillary Cell), optische Weglänge ca. 600 mm

Tabelle 3.4 Zusammenstellung im Rahmen dieser Arbeit verwendeter Komponenten im UV-Detektionssystem.

In der kurzen Absorptionmesszelle, die aus PEEK besteht, befindet sich eine Bohrung von 1 mm Durchmesser und etwa 22 mm Länge, die als Detektionsvolumen dient. Die Bauweise dieser Zelle wird grob durch die in Abb. 3.5 dargestellte Absorptionzelle wiedergegeben. Der Aufbau der langen Absorptionmesszelle (LWCC Liquid Waveguide

Capillary Cell) ist ähnlich. Jedoch befindet sich, anstelle der Bohrung, eine etwa 600 mm lange Quarzglaskapillare mit einem Innendurchmesser von 0,55 mm, durch die die zu untersuchende Lösung fließt (Abb. 3.6). Bei einer Messung durchstrahlt das UV-Licht die Quarzglaskapillare sowie die Lösung im Innern der Kapillare. Das UV-Licht bleibt dabei durch interne Totalreflexion in der Kapillare, in radiale Richtung eingesperrt und breitet sich praktisch nur in Richtung der zentralen Achse der Kapillare aus.

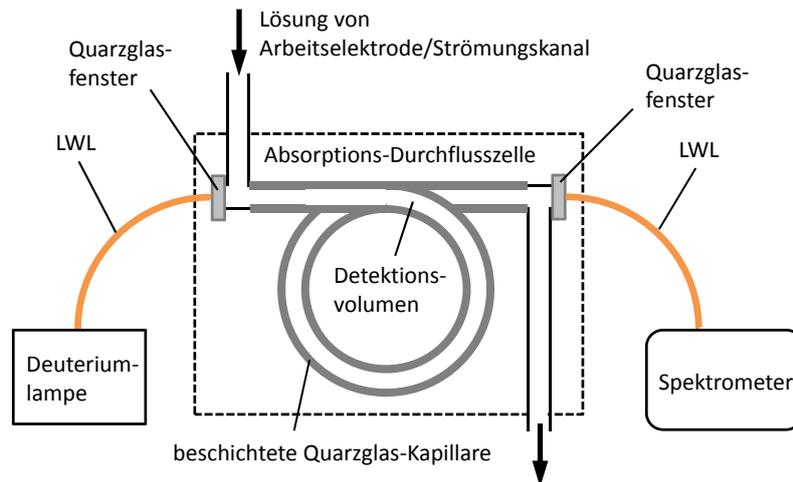


Abbildung 3.6 Schematische Darstellung der UV-Detektionseinheit mit langer UV-Zelle.

Hierzu besitzt die Quarzglaskapillare eine Außenbeschichtung aus Kunststoff dessen Brechungsindex (n_2) kleiner ist als jener, der, in der Kapillare befindlichen, Lösung (n_1). Ein Querschnitt der Kapillaren ist schematisch in Abb. 3.7 dargestellt. Durch Anwendung des Snelliusschen Brechungsgesetztes (siehe Lehrbücher der Physik) auf die Phasengrenzen Lösung/Quarzglas und Quarzglas/Kunststoff, folgt, für den Fall einer Totalreflexion an der Phasengrenze Quarzglas/Kunststoff, für den kritischen Winkel ω_c [114,115]:

$$\omega_c = \sin^{-1}\left(\frac{n_{\text{Br},2}}{n_{\text{Br},1}}\right) \quad (3.1)$$

Dabei findet für alle Lichtstrahlen mit einem Einfallswinkel $\omega \geq \omega_c$ interne Totalreflexion statt (Abb. 3.7). Mit den typischen Brechungsindizes für wässrige Lösungen bzw. Wasser $n_{\text{Br},1} \approx 1,33$ und der Kunststoffbeschichtung (Teflon® AF [114]) $n_{\text{Br},2} \approx 1,30$ gilt $\omega_c \approx 78^\circ$. Es sollte erwähnt werden, dass hier das Quarzglas mit einem Brechungsindex von etwa 1,45 [114] das optisch dichteste Medium der drei vorliegenden Materialien darstellt. Zudem sind die angenommenen Brechungsindizes natürlich nur ungefähre Richtwerte für sichtbares bzw. nahes UV-Licht.

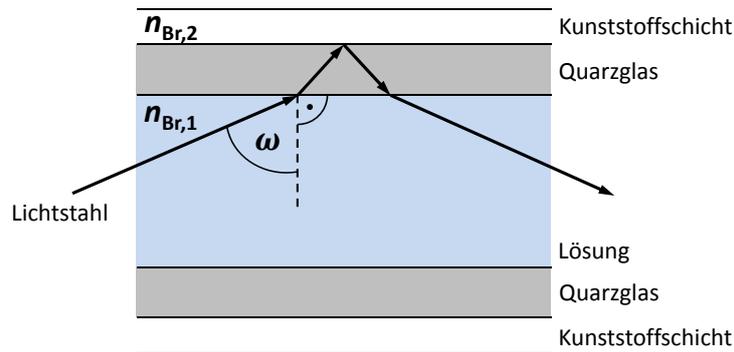


Abbildung 3.7 Zustandekommen der internen Totalreflexion. Die Abbildung wurde aus Ref. [114] adaptiert und modifiziert.

Abschließend seien einige wesentliche Details zum Aufbau des verwendeten Spektrometers aufgeführt. Hierzu ist der Aufbau des Spektrometers bildlich in Abb. 3.8 dargestellt. Das von der Absorptionmesszelle kommende UV-Licht gelangt, als Mischung bzw. Überlagerung eines kontinuierlichen Spektrums, durch eine Quarzglasfaser zum Eingang des Spektrometers (1). Nach Passieren eines Schlitzes (2) und eines Filters (3) trifft ein Teil des UV-Lichtes auf einen Kollimatorspiegel (4), von dem aus wieder ein Anteil auf ein Dispersionsgitter (5) reflektiert wird. Dabei wirken Schlitz und Kollimatorspiegel, in Kombination, als „Richtungsfilter“ für das eintreffende Licht. Das Gitter trennt Licht unterschiedlicher Wellenlängen räumlich auf. Nach erneuter Reflexion auf einem weiteren Spiegel (6) trifft das, nach Wellenlängen räumlich aufgetrennte, UV-Licht auf einen linearen, eindimensionalen CCD-Detektor. Nach einer vorzugebenden Belichtungs- bzw. Integrationszeit (3 ms bis 65 s) wird der CCD-Detektor ausgelesen, die zugehörigen Werte der einzelnen Zellen durch einen Spektrometer-internen Analog/Digital-Wandler digitalisiert und an einen PC übertragen. Weitere Daten des Spektrometers und der einzelnen Komponenten sind in Tab. 3.5 zusammengefasst.

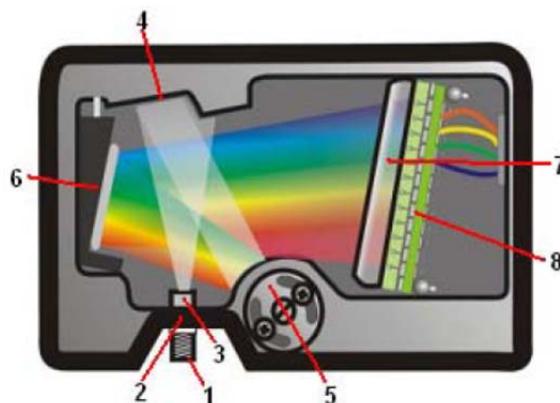


Abbildung 3.8 Spektrometeraufbau nach dem zugehörigen Handbuch [116]. 1: Verbindung zum Lichtwellenleiter, 2: Schlitz, 3: Filter, 4: Kollimatorspiegel, 5: Dispersionsgitter, 6: fokussierender Spiegel, 7: Sammellinse (optional), 8: CCD-Detektor.

	<i>Hersteller/Modell</i>	<i>weitere Angaben</i>
Spektrometer Komponente	Ocean Optics, USB2000+	Detektierbarer Wellenlängenbereich 200 bis 430 nm, Integrationszeit 3 ms bis 65 s, Überkreuzte Czerny-Turner-Anordnung, Auflösung zwischen 0,3 bis 10,0 nm FWHM, f/4 also Blendenzahl 4, Brennweiten: 42 mm (Eingangsseite/Schlitz) und 68 mm (Ausgangsseite/Detektor)
Schlitz Gitter CCD-Detektor	Sony, ILX511B	Breite 50 μm , Höhe 1 mm holographisches Gitter, 1800 Linien/mm linearer Silizium CCD-Sensor, 2048 Pixel bzw. Elemente, Pixelgröße 14 μm x 200 μm Empfindlichkeitsbereich 200 bis 1100 nm, Empfindlichkeit bei 400 nm etwa 90 Photonen/Count

Tabelle 3.5 Daten des Spektrometers (Aus Handbuch [116] und Datenblatt des Herstellers).

4 Charakterisierung und Kalibrierung des Messaufbaus

Bevor die Untersuchungen von Strömungseinflüssen auf die Ethanol-Elektrooxidation durchgeführt wurden, war es wichtig zuerst die Konvektions- bzw. Strömungsbedingungen an der neu gebauten, noch nie benutzten Kanalelektrode zu charakterisieren und damit die korrekte Funktionsweise des Messaufbaus sicherzustellen. Zudem war eine Kalibrierung und Charakterisierung des UV-Detektionssystems nötig um eine Quantifizierung, an der Kanalelektrode elektrochemisch, umgesetzter Substanzen zu ermöglichen.

Alle, in diesem Kapitel beschriebenen, elektrochemischen Messungen erfordern eine eindeutige (nur ein Reaktionspfad) und vergleichsweise schnelle elektrochemische Reaktion. Bei einer ausreichend großen Überspannung wird die Reaktionsrate bzw. der Faraday-Strom dann praktisch nur durch den Transport begrenzt. Die Randbedingung $c_R(y=0) = 0$ (Konzentration des Reaktanten R) auf der Elektrodenoberfläche, für eine theoretische, rein transportlimitierte Reaktion, ist dann im Experiment näherungsweise erfüllt [106]. Als geeignete Reaktion wurde, in allen entsprechenden, elektrochemischen Messungen die folgende Elektrooxidation verwendet [91]:



Von dieser Reaktion wird allgemein angenommen, dass sie in einem einzigen Schritt abläuft, welcher aus einem direkten Elektronentransfer von Fe(CN)_6^{4-} -Ionen in Lösung, nahe der Elektrodenoberfläche, auf die Elektrode besteht.

Bei der Durchführung der zugehörigen Experimente wurde gelbes Blutlaugensalz, relativ geringer Konzentrationen (ca. 1 bis 10 mM $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$), in einer wässrigen Lösung von 0,1 M Na_2SO_4 verwendet. Die Elektrooxidation, nach Gl. (4.1), fand dann an einer polykristallinen Goldelektrode statt. Als Referenzelektrode wurde hierbei stets eine, mit K_2SO_4 gesättigte, Quecksilbersulfat-Elektrode (ges. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) verwendet.

4.1 Charakterisierung der elektrochemischen Durchflusszelle

4.1.1 Experimentelle Bestimmung der Kanalhöhe

Die Bedingungen für Materialtransport an der Kanalelektrode sind, neben weiteren Einflussgrößen, von der Kanalgeometrie, und hierbei, besonders empfindlich von der Kanalhöhe abhängig. Hierauf wird in Abschnitt 4.1.2 näher eingegangen. Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, wird die Geometrie des Strömungskanales durch die elektrochemische Durchflusszelle vorgegeben. Da diese nun aus verschiedenen, zum Teil relativ weichen Komponenten (PTFE-Folie, ionisch leitfähige Membran) besteht und da ein Anpressdruck notwendig ist um die Zelle zusammenzuhalten, war unklar, wie groß die Kanalhöhe tatsächlich sein würde.

Eine direkte Vermessung der Kanengeometrie, im zusammengebauten Zustand, war nicht möglich. Es war deshalb wichtig, geeignete Messmethoden zu finden, die eine indirekte Messung der Kanalhöhe im Betrieb erlauben. Um dies zu bewerkstelligen, wurde ein elektrochemisches Messverfahren gefunden bzw. entwickelt. Im Rahmen dieses Messverfahrens wird bei ruhendem Elektrolyten gearbeitet. Dabei wird zunächst ein Diffusionskoeffizient ermittelt und anschließend, mit diesem und weiteren Messdaten, die Zellhöhe experimentell bestimmt. Das Messvorgehen wird nun im Folgenden beschrieben.

4.1.1.1 Theorie zum Messverfahren

Das im Folgenden beschriebene Messverfahren wird an der Kanalelektrode bei ruhendem Elektrolyten durchgeführt. Zudem wird mit einem Überschuss an Leitsalz (0,1 M Na_2SO_4) gegenüber der elektrochemisch aktiven Substanz ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) gearbeitet. Daher können Beiträge zum Materialtransport durch Konvektion oder Migration vernachlässigt werden und Materialtransport findet, in guter Näherung, nur durch Diffusion statt. Die elektrochemische Reaktion, nach Gl. (4.1), werde nun zum Zeitpunkt $t = 0$, schlagartig, an der Oberfläche der Elektrode, in Gang gesetzt. Zur Lösung des entsprechenden Materialtransportproblems ist Differentialgleichung (2.33) heranzuziehen und darin $v_0 = 0$ zu setzen. Der Konvektionsterm verschwindet daher und es ergibt sich die folgende Differentialgleichung (auch bekannt als zweites Ficksches Gesetz):

$$\frac{\partial c_R(y)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R(y)}{\partial y^2} \quad (4.2)$$

Diese Gleichung muss unter den Randbedingungen $(\partial c_R(y)/\partial y)_{y=b} = 0$, $c_R(0 \leq y \leq b) = c_{R,0}$ für $t < 0$ sowie $c_R(0) = 0$ für $t \geq 0$ gelöst werden (Abb. 4.1). Wie in Abschnitt 2.8 erläutert, liegt näherungsweise planare Diffusion vor und in Differentialgleichung (4.2) wird auch nur planare Diffusion berücksichtigt. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 4.1 die Kanalelektrode und der, hier angenommene, Materialtransport durch rein planare Diffusion bildlich dargestellt.

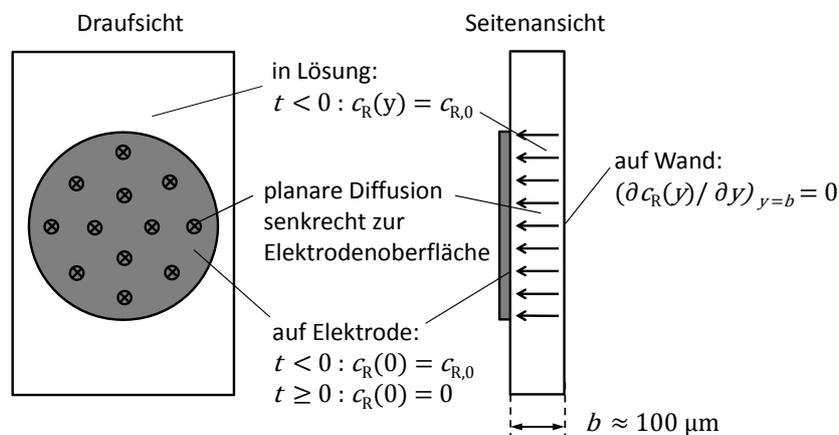


Abbildung 4.1 Planare Diffusion senkrecht zur Elektrodenoberfläche. Der Faraday-Strom wird durch rein diffusiven Materialtransport begrenzt.

Als exakte Lösung für den, nach dem Potentialsprung, zu erwartenden Faraday-Strom I konnte durch Weber und Purdy [117] der folgende Zusammenhang hergeleitet werden:

$$I = \frac{2z_e F A D_R c_{R,0}}{b} \sum_{m=1}^{\infty} \exp \left\{ -(2m-1)^2 \left(\frac{\pi}{2b} \right)^2 D_R t \right\} \quad (4.3)$$

Hierbei ist z_e die Anzahl der übertragenen Elektronen pro umgesetztem Reaktant-Molekül, F die Faradaykonstante, A die geometrische Oberfläche der planaren Elektrode, D_R der Diffusionskoeffizient und $c_{R,0}$ die Bulkkonzentration des elektrochemisch aktiven Reaktanten R, b die Höhe der Dünnschichtzelle, senkrecht zur Elektrode, und t die Zeit nach dem Potentialsprung.

Gleichung 4.3 kann, nach Weber und Purdy [117], für hinreichend kleine Zeiten nach dem Potentialsprung durch das, für gewöhnliche elektrochemische Messzellen (entsprechend einer sehr großen Kanalhöhe ≥ 1 cm) bekannte, Cottrell-Verhalten approximiert werden:

$$I = \frac{z_e F A D_R^{1/2} c_{R,0}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad \text{für } 0 < t < \pi b^2 / 16 D_R \quad (4.4)$$

Für größere Zeiten ist Gl. (4.4) keine gültige Näherung mehr. Jedoch konnte für Gl. (4.3) eine weitere Näherung gefunden werden. Denn, für genügend große Zeiten können alle Terme in Gl. (4.3), mit $m > 1$, vernachlässigt werden. Es gilt dann, in guter Näherung, ein exponentielles Verhalten:

$$I = \frac{2z_e F A D_R c_{R,0}}{b} \exp \left\{ - \left(\frac{\pi}{2b} \right)^2 D_R t \right\} \quad \text{für } t > b^2 / 4,3 D_R \quad (4.5)$$

Ein Beweis bzw. eine Herleitung für den Gültigkeitsbereich und den Näherungsfehler von Gl. (4.5) ist in Anhang (9.1) (Seite 160 fortfolgend) zu finden.

4.1.1.2 Messung des Diffusionskoeffizienten

Der erste Teil des hier beschriebenen Verfahrens zur Messung der Kanalhöhe besteht aus der experimentellen Ermittlung des Diffusionskoeffizienten. Ein möglichst genauer Wert desselben ist für die spätere Bestimmung der Kanalhöhe, aber auch für die weiteren, später beschriebenen Charakterisierungsmessungen notwendig. Dazu wird Gl. (4.4) umgeformt zu:

$$I^{-2} = \frac{\pi}{(z_e F A c_{R,0})^2 D_R} \cdot t \quad (4.6)$$

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wird der Faraday-Strom I als Funktion der Zeit t gemessen. Die Messdaten werden anschließend als I^{-2} gegen t aufgetragen und für genügend kleine Zeiten eine lineare Regression durchgeführt. Aus der Steigung der Regressionsgeraden kann dann mit Hilfe von Gl. (4.6) der Diffusionskoeffizient ermittelt werden.

Entsprechende Messdaten sind in Abb. 4.2 aufgetragen. In den zugehörigen Messungen wurde gelbes Blutlaugensalz ($K_4[Fe(CN)_6]$) geringer Konzentrationen in 0,1 M Na_2SO_4 wässriger Lösung verwendet, sodass die Elektrooxidation nach Gl. (4.1) an der verwendeten, polykristallinen Goldelektrode stattfinden konnte. Insgesamt ergab sich, aus Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen von $K_4[Fe(CN)_6]$ und nach mehrmaliger Wiederholung der Messungen ein Mittelwert für den Diffusionskoeffizienten von $D(Fe(CN)_6^{4-}) = 5,71(23) \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$. In Tab. 4.1 (Seite 59) sind die verschiedenen Versuchsparameter und die, in den jeweiligen Einzelmessungen, ermittelten Diffusionskoeffizienten zusammengefasst.

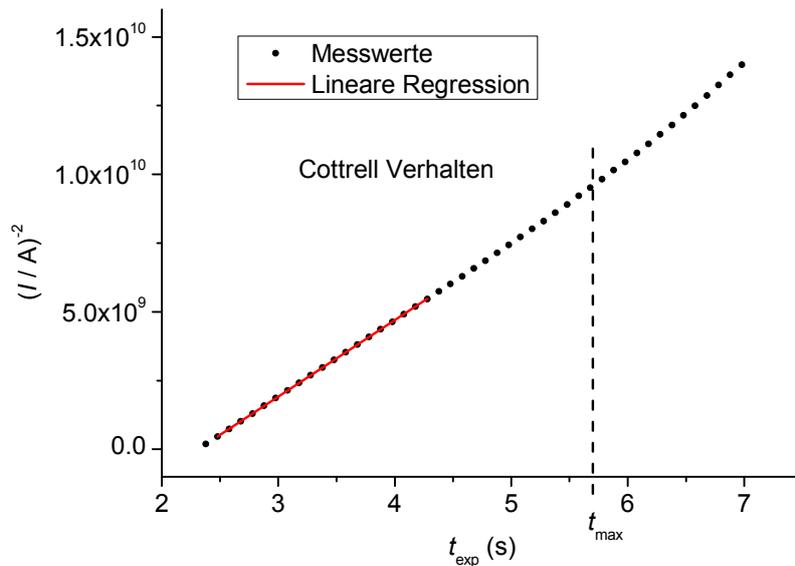


Abbildung 4.2 Chronoamperometrische Messung. Bei $t_0 \approx 2,3 \text{ s}$ fand ein Potentialsprung von OCP auf 0,05 V vs. Ref. statt. Schwarze Punkte: Messwerte. Rote Linie: Regressionsgerade. Die Zeit $t_{\max} = t_0 + \pi b^2/16D_R \approx 5,7 \text{ s}$ entspricht nach Weber und Purdy [117] der maximalen Zeit, bis zu der Gl. (4.4) eine gültige Näherung ist. Elektrolyt: 2,02(3) mM $K_4[Fe(CN)_6]$ + 0,1 M Na_2SO_4 . Referenzelektrode: ges. Hg/Hg₂SO₄. Soll-Kanalhöhe: 100 μm .

4.1.1.3 Messung der Kanalhöhe

Im zweiten Teil des hier beschriebenen Verfahrens wird nun die Zellhöhe gemessen. Durch Umformen von Gl. (4.5) kann folgende Beziehung erhalten werden:

$$\ln(I) = -at + B \quad (4.7)$$

Mit Steigung $a := D_R(\pi/2b)^2$ sowie Achsenschnittwert $B := \ln(2z_e F A D_R c_{R,0}/b)$. Die experimentelle Ermittlung der Zellhöhe b erfolgt nun durch logarithmische Auftragung der gemessenen Faraday-Ströme $\ln(I)$ gegen die Zeit t . Aus einer linearen Regression können dann Steigung und Achsenschnittwert der entsprechenden Regressionsgeraden bestimmt werden. Die Zellhöhe kann nun aus beiden Größen separat ermittelt werden. Zum einen aus der Steigung a :

$$b = \pi/2 \sqrt{D_R/a} \quad (4.8)$$

Zum anderen aus dem Achsenschnittwert B :

$$b = 2z_e F A D_R c_{R,0} \exp(-B) \quad (4.9)$$

In Abb. 4.3 sind entsprechende Messdaten bei einer Soll-Kanalhöhe von $100 \mu\text{m}$ zu sehen. Anhand dieser ist zu erkennen, dass die Messwerte, in dieser Auftragung, für ausreichend große Zeiten, tatsächlich ein lineares Verhalten aufweisen. Für sehr große Zeiten ($\geq 8 \text{ s}$), treten jedoch Abweichungen vom linearen Verhalten auf. Der gemessene Faraday-Strom ist dort etwas größer als durch Extrapolation der Regressionsgeraden (rote Linie) zu erwarten wäre. Die wahrscheinlichste Ursache sind Transportbeiträge durch natürliche Konvektion in der Lösung. Zudem sind Einflüsse durch Diffusion am Elektrodenrand, parallel zu Elektrodenoberfläche nicht auszuschließen. Es würde in beiden Fällen keine rein planare Diffusion mehr vorliegen. Aufgrund des Verlaufes der Messwerte als Funktion der Zeit (Abb. 4.3) wurde angenommen, dass diese Effekte für ausreichend kleine Zeiten ($\lesssim 8 \text{ s}$) vernachlässigbar sind.

Auch bei der Bestimmung der Kanalhöhe wurden mehrere Messungen durchgeführt und Mittelwerte gebildet. Versuchsparemeter und Ergebnisse sind, im Einzelnen, gemeinsam mit den oben ermittelten Diffusionskoeffizienten, in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Abschließend sei bemerkt, dass das vorgestellte Verfahren offenbar eine angemessene experimentelle Methode darstellt, um sowohl Diffusionskoeffizienten als auch die Kanalhöhe zu messen. Beide, auf unterschiedlichen Wegen ermittelte, Zellhöhen stimmen innerhalb ihrer Messgenauigkeiten überein ($b = 100(2) \mu\text{m}$ bzw. $98,5(19) \mu\text{m}$ für eine Soll-Kanalhöhe von $100 \mu\text{m}$). Ferner sei darauf hingewiesen, dass hier gemessene Kanalhöhe und Diffusionskoeffizient, in den, im nächsten Abschnitt folgenden, Untersuchungen der Transportbedingungen verwendet werden.

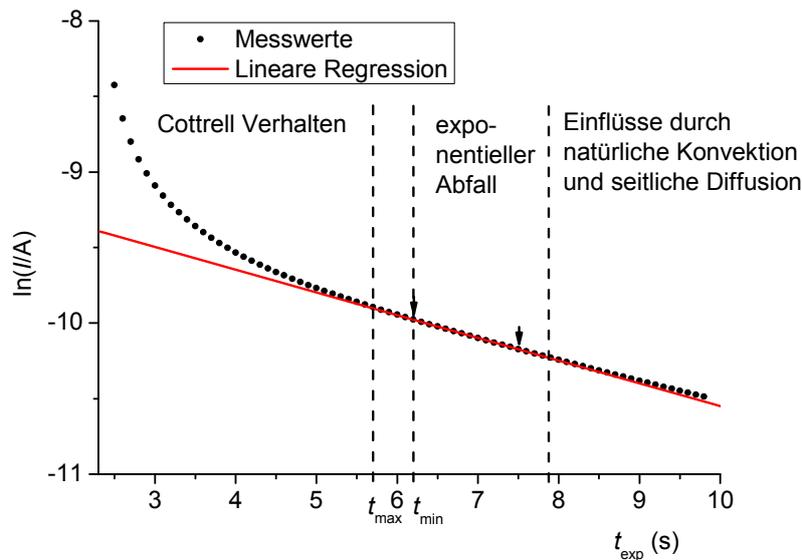


Abbildung 4.3 Chronoamperometrische Messung (Versuchsparemeter entsprechend Abb. 4.2). Schwarze Punkte: Messwerte. Rote Linie: Regressionsgerade einer linearen Regression im Bereich $t_{\text{exp}} = 6,2 \text{ bis } 7,5 \text{ s}$ (angedeutet durch zwei Pfeile). Die Zeit $t_{\text{min}} = t_0 + b^2/4,3D_R \approx 6,2 \text{ s}$ entspricht dem Zeitpunkt, ab welchem der Näherungsfehler von Gl. (4.5) kleiner als 1% ist.

$c_0(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ (mM)	E_{ox} (V vs. Ref.)	$D(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ (10^{-4} mm ² /s)	Steigung a ($\text{s}^{-1} \cdot 10^{-3}$)	Achsenschnitt B	b (μm)*	b (μm **)
1,020(15)	0,05	4,76	134,3(3)	-11,85(1)	93,6	92,1
1,020(15)	0,15	4,92	134,1(3)	-11,84(1)	95,1	94,1
1,020(15)	0,05	5,22	134,0(3)	-11,79(1)	98,0	95,5
1,020(15)	0,15	5,24	135,1(3)	-11,80(1)	97,9	97,0
1,020(15)	0,05	6,03	132,5(3)	-11,73(1)	106,0	103,9
1,020(15)	0,05	5,94	135,0(3)	-11,74(1)	104,2	102,7
10,10(15)	0,05	5,81	150,5(2)	-9,39(1)	97,6	95,6
10,10(15)	0,05	5,80	151,0(2)	-9,40(1)	97,3	95,6
10,10(15)	0,05	5,82	151,0(2)	-9,40(1)	97,7	96,5
10,10(15)	0,05	5,79	151,4(2)	-9,40(1)	97,2	95,8
2,02(3)	0,05	6,31	139,7(2)	-11,01(1)	105,6	104,4
2,02(3)	0,05	6,24	143,4(2)	-11,00(1)	103,7	102,4
2,02(3)	0,05	6,04	139,5(2)	-11,03(1)	103,4	102,0
2,02(3)	0,05	6,02	140,7(2)	-11,02(1)	102,7	101,0
Mittelwert:		5,71(14)			100(1)	98,5(12)

Tabelle 4.1 Die Diffusionskoeffizienten wurden nach Gl. (4.6) aus den Messdaten bestimmt. Die Kanalhöhe b^* wurde aus der, aus den Messdaten bestimmten Steigung a (Gl. (4.8)), und b^{**} aus dem Achsenschnittwert bei $t = t_0$ (Gl. (4.9)) bestimmt. Es resultieren die Endwerte $D(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 5,71(23) \cdot 10^{-4}$ mm²/s, $b^* = 100(2)$ μm und $b^{**} = 98,5(19)$ μm .

4.1.2 Untersuchung der Transportbedingungen

Im vorherigen Abschnitt wurde ein Verfahren zur Bestimmung der Kanalhöhe gezeigt, welches bei ruhendem Elektrolyten durchzuführen ist. Weiter wird nun eine elektrochemische Methode dargelegt, welche der Überprüfung der Materialtransportverhältnisse unter Elektrolytfluss dient. Das Verfahren gestattet dabei eine indirekte, experimentelle Überprüfung des theoretisch zu erwartenden Strömungsfeldes (Abschnitt 2.7).

Im Rahmen des Verfahrens wird, genau wie im vorherigen Abschnitt, ein theoretisch besonders einfach zu behandelnder Spezialfall herangezogen. Konkret wurde dort und wird weiterhin eine extrem schnelle, ausschließlich durch Materialtransport begrenzte, Reaktion angenommen, die zudem nur einen einzigen Reaktionspfad besitzt. Der gemessene Faraday-Strom sollte dann dem theoretisch zu erwartenden Transportgrenzstrom entsprechen. Ein Transportgrenzstrom liegt per Definition gerade dann vor, wenn eine Reaktion ausschließlich durch Materialtransport limitiert wird. Bei der Durchführung des Verfahrens werden die Transportverhältnisse durch Messung des Faraday-Stromes (Transportgrenzstromes) und dessen Vergleich mit dem theoretischen Transportgrenzstrom überprüft.

4.1.2.1 Theoretischer Transportgrenzstrom

Die, an einer Kanalelektrode vorliegenden, Transportverhältnisse können einem coulometrischen und einem amperometrischen Bereich zugeordnet werden [107]. Im coulometrischen Bereich herrscht relativ schwache Konvektion (kleine Flussraten). Das Material wird so langsam an der Elektrode vorbeigeführt, dass praktisch das gesamte Material, im Kanal, über der Arbeitselektrode elektrochemisch umgesetzt wird. In diesem Bereich ist der Faraday-Strom näherungsweise proportional zur Flussrate \dot{V} und es gilt [107,108]:

$$I_{\text{lim}} \approx z_e F c_{R,0} \frac{d_{\text{el}}}{w_c} \dot{V} \quad (4.10)$$

Dabei ist d_{el} der Elektrodendurchmesser und w_c die Kanalbreite. Im amperometrischen Bereich hingegen, ist die Flussrate, und damit die Konvektion, so groß, dass nur ein sehr kleiner Bruchteil des insgesamt an der Kanalelektrode vorbeiströmenden Materials umgesetzt wird. Dabei verarmt das Material ausschließlich in einer dünnen Schicht über der Arbeitselektrode, die sehr viel kleiner als die Kanalhöhe ist. Um eine Lösung für den zugehörigen, theoretischen Transportgrenzstrom zu erhalten, muss die Differentialgleichung für konvektive Diffusion (Gl. (2.33)) unter stationären Bedingungen und den entsprechenden Randbedingungen gelöst werden. Als Randbedingung ist hierbei insbesondere $c_R = 0$ auf der Elektrodenoberfläche zu setzen. Hiermit kann, für den Grenzfall unendlich großer Flussraten, die folgende analytische Lösung gefunden werden (Anhang 9.2.1, auf Seite 162 fortfolgend, Gl. (9.36)):

$$I_{\text{lim}} = 1,23455 z_e F c_{R,0} d_{\text{el}} \left(\frac{D_R d_{\text{el}}}{b} \right)^{2/3} \left(\frac{\dot{V}}{w_c} \right)^{1/3} \quad (4.11)$$

Da Gl. (4.11) nur für den rein theoretischen Grenzfall unendlich großer Flussraten gültig ist, stellt diese Gleichung, für jede reale Flussrate, lediglich eine Näherung des erwartenden Transportgrenzstromes dar. Um nun den zugehörigen Näherungsfehler abzuschätzen, wurde eine, von Weber und Pury [118] gefundene, Näherungslösung herangezogen, deren Gültigkeit, durch dieselben Autoren, auch experimentell verifiziert wurde (Anhang. 9.3, Seite 176 fortfolgend). In Anhang 9.3 wird zudem gezeigt, dass der zu erwartende Transportgrenzstrom den Minimalwert $I_{\text{lim, min}}$ nicht unterschreiten sollte (Gl. 9.105-9.106):

$$I_{\text{lim, min}} = \frac{\phi(r_d)}{1,4674 r_d^{2/3}} \cdot I_{\text{lim}} \quad (4.12)$$

Hierbei ist $r_d := d_{\text{el}} D_R w_c / (\dot{V} b)$ eine dimensionslose Größe. Zudem wird die ebenfalls dimensionslose Größe $\phi(r_d)$ in Anhang. 9.3, anhand von Gl. (9.100-9.101), berechnet.

Zusammenfassend sei festgehalten, dass der nach Gl. (4.11) berechnete Transportgrenzstrom einen theoretischen Maximalwert darstellt, der nach Gl. (4.12) berechnete hingegen einen Minimalwert. Experimentell bestimmte Werte des Transportgrenzstromes sollten daher zwischen diesen beiden Theoriewerten liegen.

4.1.2.2 Messung des Transportgrenzstromes

Zur experimentellen Bestimmung des Transportgrenzstromes wurden wässrige Lösungen von 0,1 M Na_2SO_4 mit geringen Konzentrationen an gelbem Blutlaugensalz ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) verwendet. Bei einer ausreichend großen Überspannung fand dann die, eingangs beschriebene, Reaktion (4.1) mit transportlimitierter Geschwindigkeit an der verwendeten polykristallinen Gold-Elektrode statt, während diese im Kanal mit Elektrolytlösung angeströmt wurde. Der zugehörige Faraday-Strom wurde dabei für unterschiedliche Flussraten gemessen, zum einen in chronoamperometrischen (CA), zum anderen in zykvoltammetrischen (CV)

Messungen. Hierzu sind in Abb. 4.4 exemplarisch, einige der durchgeführten CA-, sowie, in Abb. 4.5 einige der CV-Messungen dargestellt.

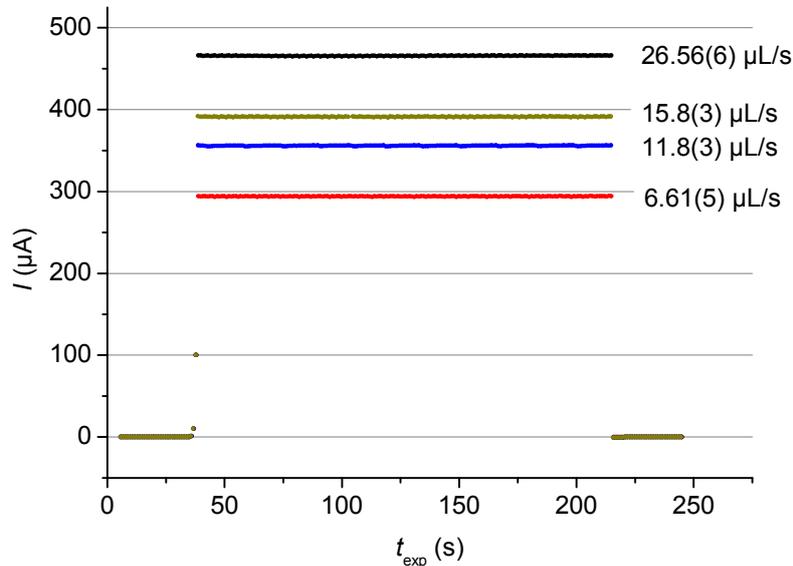


Abbildung 4.4 Chronoamperometrische Messungen (Tab. 4.2). Bei $t_{\text{exp}} \approx 38$ s fand ein Potentialsprung von OCP ($\approx -0,37$ V vs. Ref.) auf 0,15 V vs. Ref. statt, bei $t_{\text{exp}} \approx 215$ s zurück auf OCP. Elektrolyt: 10,1(2) mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0,1 M Na_2SO_4 , Referenzelektrode: ges. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$.

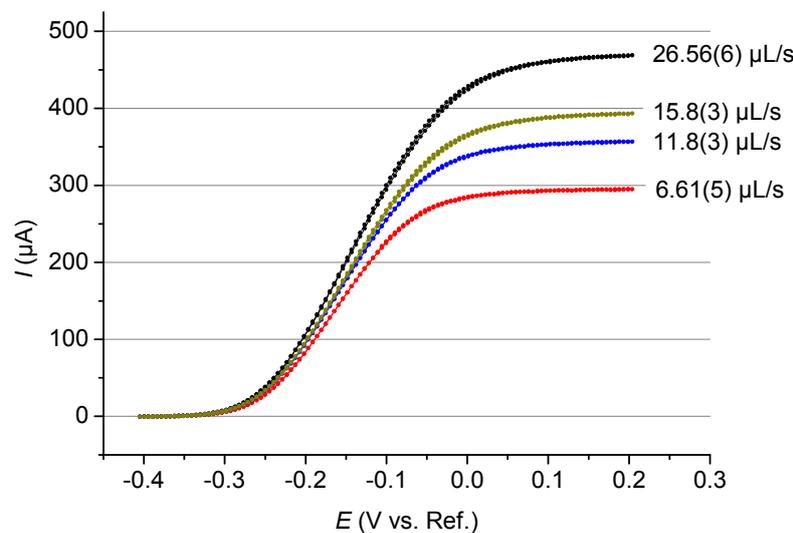


Abbildung 4.5 Zyklovoltammetrische Messungen (Tab. 4.2). Es ist jeweils der 3. Zyklus zu sehen, die Vorschubgeschwindigkeit betrug 30 mV/s. Elektrolyt: 10,1(2) mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0,1 M Na_2SO_4 , Referenzelektrode: ges. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$.

Nun sind in Tab. 4.2 alle gemessenen Transportgrenzströme zusammengefasst. Ferner sind, in Abb. 4.6, die gemessenen Transportgrenzströme aus Tab. 4.2 als Funktion der Flussrate, in einer versuchsparameterunabhängigen Form, aufgetragen (siehe Achsenbeschriftungen). Für die Kanalhöhe und den Diffusionskoeffizienten wurden hierbei die oben, experimentell bestimmten Werte $b = 100(2)$ μm und $D(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 5,71(23) \cdot 10^{-4}$ mm^2/s eingesetzt.

4 Charakterisierung und Kalibrierung des Messaufbaus

Flussrate ($\mu\text{L/s}$)	$c_0(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ (mM)	I_{lim} (μA) *CA	I_{lim} (μA) **CV
26,4(5)	1,020(15)	42,69(5)	43,3(8)
6,6(1)	1,020(15)	28,8(4)	29,1(3)
0,80(2)	1,020(15)	14,26(1)	14,39(3)
0,4241(2)	1,020(15)	11,06(7)	11,19(3)
0,174(2)	1,020(15)	7,739(2)	7,78(2)
0,086(13)	1,020(15)	5,155(5)	5,38(5)
6,62(8)	1,020(15)	29,37(2)	29,53(4)
6,61(5)	10,10(15)	294,02(8)	294,44(5)
26,56(6)	10,10(15)	465,6(5)	467,1(4)
11,8(3)	10,10(15)	355,8(3)	356,2(3)
15,8(3)	10,10(15)	391,5(3)	392,4(3)
3,98(3)	2,02(3)	49,2(2)	49,6(2)
0,78(3)	2,02(3)	28,34(1)	28,54(2)
1,9(1)	2,02(3)	38,36(4)	38,55(5)
6,67(7)	2,02(3)	58,6(1)	58,7(2)
15,9(2)	2,02(3)	78,40(8)	78,63(6)
26,8(3)	2,02(3)	93,58(4)	93,90(2)

Tabelle 4.2 Gemessene Transportgrenzströme für unterschiedliche Flussraten und Konzentrationen von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 0,1 M Na_2SO_4 . Messungen wurden zweimal durchgeführt und aus den Messwerten ein Mittelwert bestimmt. *CA: Messwert aus CA-Messung, Strom-Mittelwert über letzte 100 s bei 0,15 V vs. Ref. (siehe Abb. 4.4), **CV: Messwert aus CV-Messung, Strom-Mittelwert über 0,15 bis 0,2 V vs. Ref. (siehe Abb 4.5).

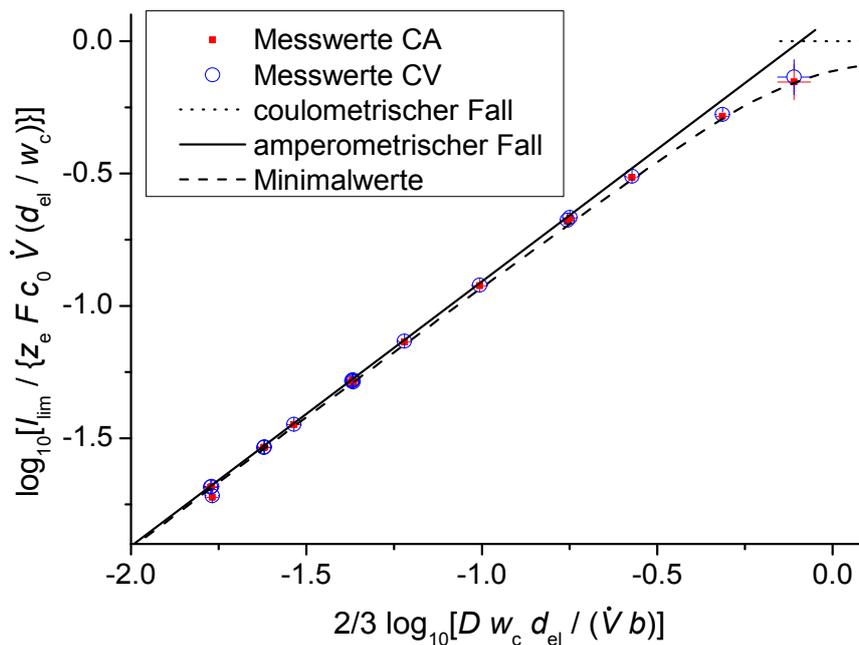


Abbildung 4.6 Theoretische und experimentelle (Tab. 4.2) Transportgrenzströme. Die Auftragungsform ist versuchsparameterunabhängig und erlaubt dadurch den Vergleich von Transportgrenzströmen für unterschiedliche Kanalelektroden, Reaktionen und Konzentrationen. Rote Quadrate: Messwerte aus CA-Messungen. Blaue, leere Kreise: Messwerte aus CV-Messungen. Fehlerbalken sind teilweise aufgrund ihrer geringen Größe durch Messpunkte überdeckt. Gepunktete Linie: Coulometrisches Verhalten nach Gl. (4.10). Durchgezogene Linie: Amperometrisches Verhalten (theoretischer Maximalwert) nach Gl. (4.11). Gestrichelte Linie: Minimalwertabschätzung nach Gl. (4.12).

Zudem sind die theoretisch erwarteten Transportgrenzströme in Abb. 4.6 eingezeichnet, für den coulometrischen Grenzfall nach Gl. (4.10) (gepunktete Linie), für den amperometrischen Grenzfall (Maximalwert) nach Gl. (4.11) (durchgezogene Linie), und die Minimalwertabschätzung nach Gl. (4.12) (gestrichelte Linie).

Anhand von Abb. 4.6 ist ersichtlich, dass die Messwerte nicht signifikant außerhalb des theoretisch vorhergesagten Bereichs liegen, also zwischen den theoretischen Minimal- und Maximalwerten. Die Konvektions- bzw. Strömungsverhältnisse scheinen daher so vorzuliegen, wie im Modell der Kanalelektrode angenommen und vorhergesagt.

Zudem sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass bei diesem Überprüfungsverfahren zuvor eine signifikante Abweichung zwischen gemessenen und theoretisch zu erwartenden Transportgrenzströmen auftrat. Dadurch konnte eine Fehlfunktion aufgedeckt werden, welche letztlich auf ein verformtes Bauteil und damit auf eine gestörte Kanalgeometrie zurückgeführt werden konnte. Der Fehler wurde daraufhin beseitigt und die Messungen wiederholt. Die wiederholten Messungen sind die hier gezeigten.

Abschließend sei festgehalten, dass hier gezeigt werden konnte, dass der theoretische Transportgrenzstrom für den amperometrischen Grenzfall, nach Gl. (4.11), eine einfach anwendbare und angemessene Näherung des im Experiments zu erwartenden Transportgrenzstromes darstellt. Dabei wird der tatsächliche Transportgrenzstrom durch den theoretischen stets überschätzt. Durch Vergleich mit der Minimalwertabschätzung nach Gl. (4.12) (und Messdaten) kann ein maximaler Näherungsfehler bestimmt werden (Anhang 9.3, Seite 176 fortfolgend). Der entsprechende maximale, relative Näherungsfehler ist in Abb. 4.7 aufgetragen, links allgemein, entsprechend Abb. 4.6, und rechts, im Speziellen, für die vorliegende Kanalelektrode, als Funktion der Flussrate. Hierbei wird deutlich, dass der Näherungsfehler im vorliegenden Experiment, im Extremfall, also für die kleinste verwendete Flussrate ($\sim 0,1 \mu\text{L/s}$), etwa 25% beträgt (rechte Seite der Abbildung). Mit zunehmender Flussrate wird der maximale Näherungsfehler deutlich kleiner, wie anhand von Abb. 4.7 zu erkennen ist.

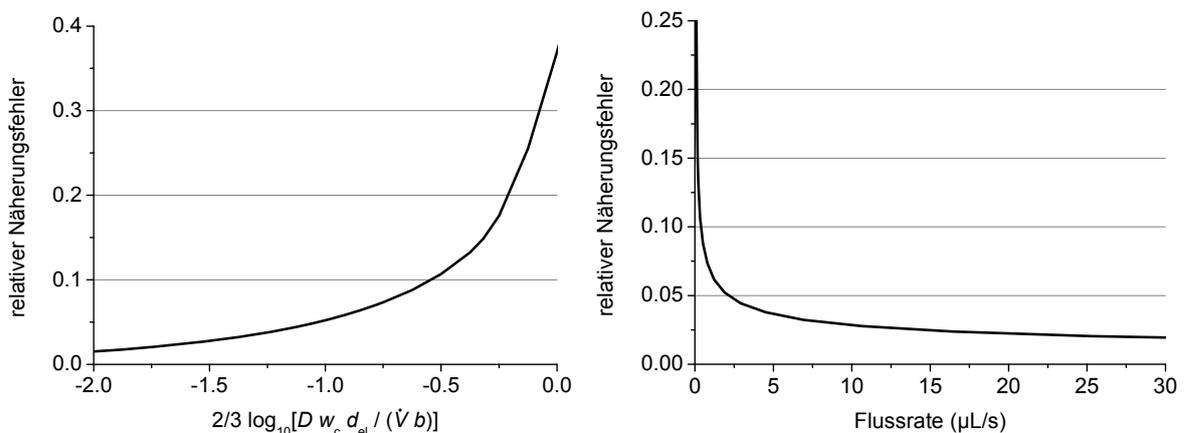


Abbildung 4.7 Maximaler, relativer Näherungsfehler, welcher durch Anwendung von Gl. (4.11) (amperometrischer Grenzfall) gemacht wird. Links: Allgemeine Auftragung (wie Abb. 4.6). Rechts: Auf die hier vorliegende Kanalelektrode bezogen, als Funktion der Flussrate.

4.2 Kalibrierung, Charakterisierung und Anwendung der UV-Detektion

Zunächst war eine Kalibrierung des UV-Detektionssystems nötig um die Quantifizierung detektierbarer Substanzen zu ermöglichen. Ferner war wichtig, in weiteren Untersuchungen, das Response- oder Antwortverhalten des Detektionssystems zu charakterisieren. Denn, aufgrund des Messprinzips mussten elektrochemisch umgesetzte Stoffmengen grundsätzlich inline detektiert werden, also mit einer transportbedingten Verzögerung und Auftrennung.

Am Ende des Kapitels wird aufgezeigt, wie relative Stoffmengenanteile in elektrochemischen Untersuchungen ermittelt wurden, insbesondere in den Untersuchungen zur Ethanol-Elektrooxidation. Hierzu wird eine entsprechende Stromausbeute aus den Versuchsobservablen „Faraday-Strom“ und „Absorbanz“ bestimmt.

4.2.1 Kalibriermessungen

Die in einer UV-Absorptionsmessung verwendete Messgröße ist die Absorbanz A_ε . Diese ist folgendermaßen definiert:

$$A_\varepsilon(\lambda) := \log_{10} \left(\frac{I_{UV,0}(\lambda)}{I_{UV}(\lambda)} \right) \quad (4.13)$$

Mit den Lichtintensitäten $I_{UV,0}(\lambda)$ und $I_{UV}(\lambda)$ bei Lichtwellenlänge λ , jeweils ohne und mit absorbierender Substanz. In Abb 4.8 sind die Zusammenhänge nochmals verdeutlicht.

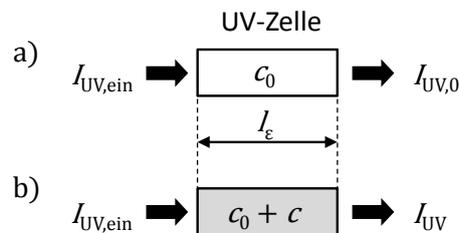


Abbildung 4.8 Messprinzip einer UV-Absorptionsmessung. Die Absorbanz wird bestimmt aus Messung der Lichtintensitäten an derselben Messzelle und bei konstanter Einfallintensität $I_{UV,ein}$. a) $I_{UV,0}$ wird bei einer anfänglichen Konzentration c_0 (meist $c_0 = 0$) gemessen. b) I_{UV} wird bei einer beliebigen, zusätzlichen Konzentration c gemessen.

Für dünne Lösungen (kleine c) gilt, in guter Näherung, häufig das Lambert-Beersche Gesetz [119]:

$$A_\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_{UV}(\lambda) l_\varepsilon c \quad (4.14)$$

Hierbei ist $\varepsilon_{UV}(\lambda)$ der Absorptionskoeffizient der betreffenden Substanz bei gegebener Wellenlänge, l_ε die Schichtdicke (optische Weglänge) des durchstrahlten Mediums und c die

Konzentration der absorbierenden Substanz (Abb. 4.8). Dabei ist es wichtig die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes in der jeweiligen Anwendung experimentell zu überprüfen.

Da in der vorliegenden Arbeit stets mit denselben Absorptionmesszellen gearbeitet wird und diese konstante Schichtdicken besitzen, folgt aus Gl. (4.14), für eine Messzelle:

$$A_{\varepsilon}(\lambda) = k_{\varepsilon}(\lambda) c \quad (4.15)$$

Mit substanz- und wellenlängenspezifischer Kalibrierkonstante $k_{\varepsilon}(\lambda) := \varepsilon_{UV}(\lambda) l_{\varepsilon}$ für eine bestimmte Messzelle. Mit Hilfe von Gl. (4.15) wird die Quantifizierung elektrochemisch umgesetzter Stoffmengen aus UV-Absorptionmessungen ermöglicht. Dazu ist es notwendig sinnvolle Wellenlängenbereiche zu ermitteln und die zugehörigen Kalibrierkonstanten für die betreffenden Substanzen experimentell zu bestimmen.

Dies soll nun, zum Zwecke der geplanten Untersuchungen der Ethanol-Elektrooxidation, bewerkstelligt werden. Hierzu sind in Abb. 4.9-4.10 die gemessenen Absorptionsspektren der interessierenden Substanzen zu sehen. Am einfachsten sind solche Substanzen detektier- und quantifizierbar, die Absorptionsbereiche besitzen, welche mit keiner weiteren, vorliegenden Substanz interferieren. Dies ist beim Acetaldehyd der Fall, welches in beiden Lösungen einen Absorptionspeak aufweist, mit Maximum bei ca. 280 nm (Abb. 4.9-4.10), in dessen Bereich die Absorption der anderen Substanzen vernachlässigbar ist. Zur Detektion von Acetaldehyd wurde daher der Wellenlängenbereich 275 bis 285 nm gewählt, also die mittlere Absorbanz im Wellenlängenbereich 275 bis 285 nm gemessen.

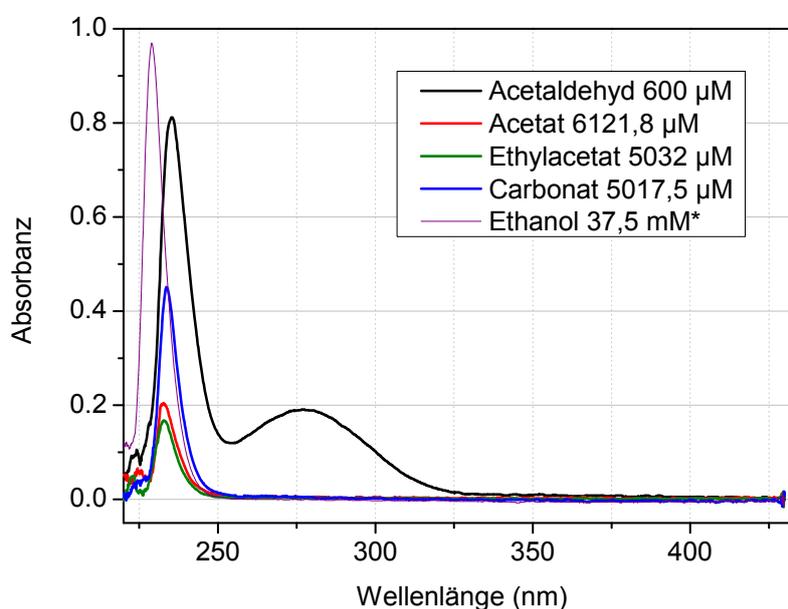


Abbildung 4.9 Spektren in 0,1 M NaOH + 0,5 M Ethanol (* nur 0,1 M NaOH).

In alkalischer Lösung überlagern die übrigen Reaktionsprodukte so stark miteinander, dass eine eindeutige Detektion weiterer Produkte, neben Acetaldehyd, nicht möglich ist (Abb. 4.9). In saurer Lösung hingegen ist die gleichzeitige Detektion von Essigsäure und Acetaldehyd durchaus realisierbar. Hierzu sei nochmals Augenmerk auf Abb. 4.10 gerichtet. Anhand des Spektrums ist zu erkennen, dass die Reaktionsprodukte Acetaldehyd und

Essigsäure (Ethylacetat, falls Essigsäure mit Ethanol zu diesem weiterreagiert), beide, bei Wellenlängen um etwa 210 nm absorbieren. Essigsäure (bzw. Ethylacetat) weist dabei einen recht starken Absorptionsspek auf, wohingegen Acetaldehyd deutlich schwächer absorbiert. Zur Detektion der Essigsäure wurde nun die mittlere Absorbanz im Wellenlängenbereich von 208 bis 213 nm verwendet. In den Untersuchungen der Ethanol-Elektrooxidation wurden Beiträge zur Absorbanz in diesem Wellenlängenbereich, durch Acetaldehyd, korrigiert bzw. abgezogen. Die Korrektur erfolgte mit Hilfe der oben besprochenen, separaten Acetaldehyd-Detektion bei 275 bis 285 nm. Zudem wurde bei der Korrektur ausgenutzt, dass, für Acetaldehyd alleine, ein konstantes Verhältnis zwischen den mittleren Absorbanzen der Bereiche 208 bis 213 nm und 275 bis 285 nm besteht (Verhältnis der beiden entsprechenden Kalibrierkonstanten aus Tab. 4.3).

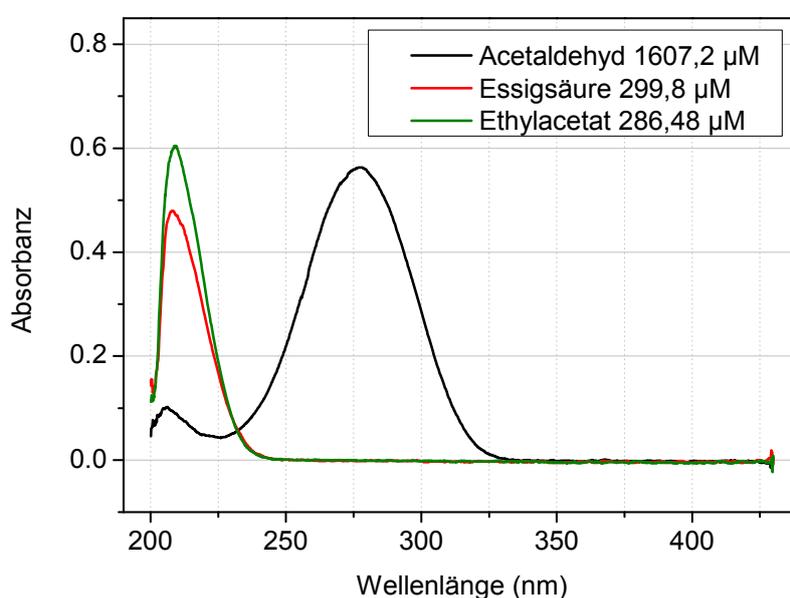


Abbildung 4.10 Spektren in 0,1 M H₂SO₄ + 0,5 M Ethanol. Ethanol sowie Kohlendioxid absorbieren im untersuchten Wellenlängenbereich (~200 bis 430 nm) nicht.

Nun wurde jeweils das Lambert-Beersche Gesetz und dementsprechend Gl. (4.15) auf Gültigkeit bzw. Anwendbarkeit überprüft und die, zur späteren Stoffmengenquantifizierung, notwendigen Kalibrierkonstanten experimentell bestimmt. Dazu wurde die Konzentration der betreffenden Substanz in den verwendeten Lösungsmitteln variiert und die zugehörige Absorbanz gemessen. Exemplarisch sind entsprechende Kalibriergeraden von Acetaldehyd in alkalischer Lösung in Abb. 4.11 aufgetragen. Ebenso wurden Kalibrierungsmessungen für weitere relevante Stoffe durchgeführt. In Tab. 4.3 sind hierzu die gemessenen Kalibrierkonstanten aller untersuchten Stoffe zusammengefasst. Dabei sind dort auch Substanzen und Wellenlängenbereiche aufgeführt, die sich erst später, im Fortgang der Untersuchungen, als untauglich oder überflüssig erwiesen haben. Die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes war hierbei nicht bei allen Substanzen über den gesamten, untersuchten Konzentrationsbereich erfüllt. Dies ist ebenfalls in Tab. 4.3, für den jeweiligen Stoff, kenntlich gemacht.

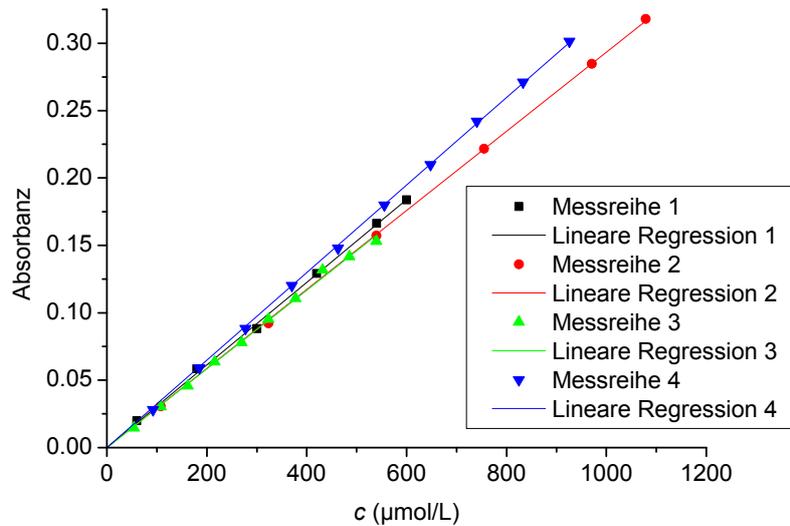


Abbildung 4.11 Gemessene Kalibriergeraden für Acetaldehyd in 0,5 M Ethanol und 0,1 M NaOH. Die aufgetragene Absorbanz ist die mittlere Absorbanz im Wellenlängenbereich 275 bis 285 nm. Mit Hilfe einer linearen Regression wurde jeweils die Kalibrierkonstante bestimmt.

Lösungsmittel	Substanz	Wellenlängenbereich	linearer Konzentrationsbereich	k_{ϵ} (L/µmol)*
0,5 M EtOH + 0,1 M NaOH	Acetaldehyd	275 bis 285 nm	0 bis 1100 µM	$3,04(9) \cdot 10^{-4}$
	Acetaldehyd	232 bis 233 nm	0 bis 100 µM	$3,1(8) \cdot 10^{-3}$
	Acetaldehyd	232 bis 233 nm	nicht-linear, Sättigung $c > 300 \mu\text{M}$, $A = 0,9(3)$	—
	Acetat	232 bis 233 nm	0 bis 5000 µM	$3,9(6) \cdot 10^{-5}$
	Ethylacetat	232 bis 233 nm	0 bis 5000 µM	$3,4(5) \cdot 10^{-5}$
	Carbonat	232 bis 233 nm	0 bis 1000 µM	$1,24(19) \cdot 10^{-4}$
	Ethanol	232 bis 233 nm	nicht-linear	$1,5(2) \cdot 10^{-6}$ **
0,1 M NaOH	Acetaldehyd	275 bis 285 nm	0 bis 1000 µM	$3,25(49) \cdot 10^{-4}$
	Acetaldehyd	232 bis 233 nm	0 bis 100 µM	$5(1) \cdot 10^{-3}$
	Carbonat	226 bis 229 nm	0 bis 700 µM	$5,2(2) \cdot 10^{-4}$
	Carbonat	232 bis 233 nm	0 bis 2000 µM	$2,4(3) \cdot 10^{-4}$
0,5 M EtOH + 0,1 M H ₂ SO ₄	Acetaldehyd	275 bis 285 nm	0 bis 2000 µM	$3,39(11) \cdot 10^{-4}$
	Acetaldehyd	208 bis 213 nm	0 bis 2000 µM	$4(3) \cdot 10^{-5}$
	Acetaldehyd	217 bis 220 nm	0 bis 2000 µM	$3(2) \cdot 10^{-5}$
	Essigsäure	208 bis 213 nm	0 bis 400 µM	$1,58(17) \cdot 10^{-3}$
	Essigsäure	217 bis 220 nm	0 bis 600 µM	$1,03(11) \cdot 10^{-3}$
	Ethylacetat	208 bis 213 nm	0 bis 300 µM	$2,00(27) \cdot 10^{-3}$
	Ethylacetat	217 bis 220 nm	0 bis 700 µM	$1,20(18) \cdot 10^{-3}$
0,1 M H ₂ SO ₄	Essigsäure	208 bis 213 nm	0 bis 450 µM	$1,48(22) \cdot 10^{-3}$
	Essigsäure	217 bis 220 nm	0 bis 750 µM	$1,00(15) \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4.3 Aus den gemessenen Absorbanzen, mittels linearer Regression, ermittelte Kalibrierkonstanten k_{ϵ} für die lange Absorptionmesszelle (LWCC, ca. 600 mm optische Weglänge). Viele Messungen wurden mehrmals durchgeführt und Mittelwerte gebildet. Kohlendioxid und Ethanol sind im sauren Medium nicht detektierbar. *) Es wurde die, über den angegebenen Wellenlängenlängenbereich, gemittelte Absorbanz verwendet. **) Das Absorptionsverhalten von Ethanol ist im gemessenen Bereich nicht-linear. Für kleine Konzentrationsänderungen (~mM) kann man jedoch näherungsweise ein lineares Verhalten annehmen. Der angegebene Wert entspricht der mittleren gemessenen Steigung bei 0,5 M EtOH.

Typische Integrations- bzw. Belichtungszeiten des Detektors bei den Kalibriermessungen, aber auch, in allen später gezeigten Untersuchungen liegen im Bereich 1 bis 2 s. Alle bisher gezeigten Absorptions- und Kalibriermessungen (Tab. 4.3) wurden mit der langen Absorptionsmesszelle (LWCC, ca. 600 mm optische Weglänge, Abschnitt 3.4, Seite 50 fortfolgend) und einer Deuteriumlampe als UV-Lichtquelle durchgeführt.

Darüber hinaus wurde in weiteren Messungen eine Kalibrierkonstante, sowohl für die lange, als auch für die kurze Absorptionszelle, für dieselbe Substanz bestimmt. Es zeigte sich, dass zwischen den Kalibrierkonstanten beider Zellen der konstante Umrechnungsfaktor von 22,96(23) besteht, sofern Bedingungen vorherrschen unter denen das Lambert-Beersche Gesetz gültig ist. Falls erforderlich, so wurden die zugehörigen Kalibrierkonstanten für die kleine Absorptionszelle daher mit Hilfe einer Division der Kalibrierkonstanten aus Tab. 4.3, durch diesen Faktor, ermittelt.

4.2.2 Responseverhalten und Apparatefunktion der UV-Detektion

Um eine zeitaufgelöste Quantifizierung elektrochemisch umgesetzter Stoffe zu ermöglichen, ist die oben beschriebene Kalibrierung allein nicht ausreichend. Denn, das Inline-Messprinzip verursacht eine transportbedingte Verzögerung und Auftrennung der, dem Stoffumsatz entsprechenden, Absorbanz. Um das zugehörige, sogenannte Responseverhalten zwischen Faraday-Strom und Absorbanz zu charakterisieren, werden, im Folgenden, weitere Überlegungen und Untersuchungen unternommen. Hierzu wird zunächst, aus rein theoretischen Überlegungen, auf die Form einer, dem Problem entsprechenden, Response- bzw. Apparatefunktion geschlossen. Darauf folgend wird das, zur Beschreibung des Responseverhaltens und der Apparatefunktion, angenommene Modell, so weit wie möglich, experimentell verifiziert und die, der Responsefunktion zugehörigen, Parameter experimentell bestimmt. Ferner wird aufgezeigt, wie die Apparatefunktion verwendet wurde um aus gemessenen Faraday-Strömen zugehörige Absorbanzen zu berechnen. Schließlich wird beschrieben wie Stromausbeuten, mit Hilfe der Absorbanz, bestimmt werden.

4.2.2.1 Theoretische Überlegungen zum Responseverhalten

Wird, entsprechend dem Faraday-Strom I , ein Produkt P an der Kanalelektrode mit der Stoffentstehungsrate \dot{n} elektrogeneriert und dieses mit dem, mit der Flussrate \dot{V} , durch den Kanal strömenden Elektrolyten vollständig vermischt, dann folgt, mit Hilfe der Faradayschen Gesetze (Gl. (2.11)), für die theoretisch zu erwartende Konzentration c_{theo} von P:

$$c_{\text{theo}} := \frac{\dot{n}}{\dot{V}} = \frac{I}{z_e F \dot{V}} \quad (4.16)$$

Im Folgenden wird stets vom Lambert-Beerschen Gesetz ausgegangen. Für die Absorbanz gilt somit, wie bereits in Gl. (4.15) formuliert, $A_\varepsilon = k_\varepsilon c$, mit einer substanzspezifischen Kalibrierkonstanten k_ε . Hiermit folgt aus Gl. (4.16) für die, der Konzentration c_{theo} entsprechende, theoretisch zu erwartende Absorbanz $A_{\varepsilon, \text{theo}}$:

$$A_{\varepsilon, \text{theo}} := k_{\varepsilon} c_{\text{theo}} = \frac{k_{\varepsilon}}{z_e F \dot{V}} I \quad (4.17)$$

Die „naive“ Gleichung (4.17) gilt nur für Gleichgewichtszustände, d.h. zeitlich konstanten Faraday- und Volumenstrom. Bei einer Änderung des Faraday-Stromes jedoch, ergibt sich für die inline gemessene, zugehörige Absorbanz eine zeitliche Verzögerung sowie, bildlich gesprochen, eine „Verschmierung“ oder „Auftrennung“. Ursachen hierfür liegen im (unterschiedlich schnellen) Transport der elektrogenerierten Substanz-Moleküle durch das Schlauchsystem und das räumlich ausgedehnte UV-Detektionsvolumen (Abb. 4.12). Es besteht daher ein sogenanntes Antwort- oder Responseverhalten der Absorbanz $A_{\varepsilon}(t)$ auf eine Änderung des Faraday-Stromes $I(t)$.

Ganz allgemein, kann nun das Responseverhalten der Ausgangsgröße (Output) auf die Eingangsgröße (Input) eines bestimmten Apparates, wie beispielsweise einer Messapparatur, durch eine zugehörige, sogenannte Apparate- oder Responsefunktion $r(t)$ mathematisch beschrieben werden. Die Ausgangsgröße kann dann durch ein Faltungsintegral der Eingangsgröße und der Responsefunktion berechnet bzw. vorhergesagt werden [120]. Dies wird nun konkret angewendet auf das, hier vorliegende, Responseverhalten der Absorbanz. Dazu wird Gl. (4.17) modifiziert und für die theoretisch zu erwartende „Antwort“ (Response) der Absorbanz $A_{\varepsilon}(t)$ auf den Faraday-Strom $I(t)$ das folgende Konvolutions- bzw. Faltungsintegrals angenommen:

$$A_{\varepsilon, \dot{V}}(t) = \frac{k_{\varepsilon}}{z_e F \dot{V}} \int_{-\infty}^{\infty} I(\tau) r_{\dot{V}}(t - \tau) d\tau \quad (4.18)$$

Hier ist $A_{\varepsilon, \dot{V}}(t)$ die inline zu erwartende Absorbanz und $r_{\dot{V}}(t)$ eine, vom Versuchsaufbau abhängige, Apparatefunktion. Der Index \dot{V} deutet die Flussratenabhängigkeit im vorliegenden Experiment an. Ferner folgt mit Gl. (4.18), wenn jedes, an der Kanalelektrode elektrogenerierte Molekül das UV-Detektionsvolumen irgendwann passiert, folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} A_{\varepsilon, \dot{V}}(t) dt &= \frac{k_{\varepsilon}}{z_e F \dot{V}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(\tau) r_{\dot{V}}(t - \tau) d\tau dt \\ &= \frac{k_{\varepsilon}}{z_e F \dot{V}} \int_{-\infty}^{\infty} I(\tau) d\tau \cdot \int_{-\infty}^{\infty} r_{\dot{V}}(t) dt \\ &= \frac{k_{\varepsilon}}{z_e F \dot{V}} \int_{-\infty}^{\infty} I(t) dt \end{aligned} \quad (4.19)$$

Dabei wurde die Eigenschaft $\int_{\mathbb{R}^{2n}} f(x)g(y-x)dxdy = \int_{\mathbb{R}^n} f(x)dx \cdot \int_{\mathbb{R}^n} g(y)dy$ nach Referenz [121] verwendet. Die hier verwendete bzw. zu erwartende Apparatfunktion besitzt daher die Eigenschaft einer Normiertheit, also $\int_{-\infty}^{\infty} r_{\dot{V}}(t)dt = 1$.

4.2.2.1.1 Nützliche Eigenschaften für die Bestimmung einer Responsefunktion

Im Folgenden wird zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs des Faraday-Stromes eine Sprungfunktion $\Theta_{H,0}(t)$ verwendet. Konkret wird nun $I_0\Theta_{H,0}(t)$ für den Faraday-Strom angenommen, dass also für $t < 0$ s kein Strom fließt, für $t \geq 0$ s hingegen ein konstanter Faraday-Strom I_0 . Dann sollte die inline gemessene Absorbanz, nach Gl. (4.18), folgendermaßen „antworten“:

$$A_{\varepsilon}(t) = \frac{k_{\varepsilon}}{z_e F \dot{V}} \int_{-\infty}^{\infty} I_0 \Theta_{H,0}(\tau) r(t - \tau) d\tau \quad (4.20)$$

In Gl. (4.20) wurde der Index \dot{V} , welcher die Flussratenabhängigkeit andeutete, vereinfachend weggelassen. Entsprechend Gl. (4.17) wird definiert $A_{\varepsilon,0} := k_{\varepsilon} I_0 / (z_e F \dot{V})$, wobei $A_{\varepsilon,0}$ einer Gleichgewichtsabsorbanz für (unendlich) große Zeit t entspricht. Nach Umformung von Gl. (4.20) ergibt sich hiermit:

$$\frac{A_{\varepsilon}(t)}{A_{\varepsilon,0}} = \int_0^{\infty} r(t - \tau) d\tau \quad (4.21)$$

Hieraus folgt (Anhang 9.4, Seite 180):

$$\frac{\dot{A}_{\varepsilon}(t)}{A_{\varepsilon,0}} = \frac{d}{dt} \left(\frac{A_{\varepsilon}(t)}{A_{\varepsilon,0}} \right) = r(t) \quad (4.22)$$

Die zeitliche Ableitung der Absorbanz $\dot{A}_{\varepsilon}(t)$ ist in diesem Fall also proportional zur Apparatfunktion $r(t)$. Dieser, als Gl. (4.22), gefundene Zusammenhang wird sich zum einen bei der Herleitung einer theoretisch zu erwartenden Apparatfunktion als nützlich erweisen, zum anderen wird er hilfreich sein um $r(t)$ anhand der gemessenen Absorbanz $A_{\varepsilon}(t)$ bzw. $\dot{A}_{\varepsilon}(t)$ experimentell zu bestimmen.

4.2.2.1.2 Herleitung einer Responsefunktion

Um eine theoretisch zu erwartende Apparatfunktion zu finden, wird weiterhin von dem Spezialfall eines idealen Sprungs $I_0\Theta_{H,0}(t)$ des Faraday-Stromes ausgegangen. Entsprechend Gl. (4.22), wird nun versucht eine Funktion herzuleiten, welche die zugehörige zeitliche Ableitung der Absorbanz $\dot{A}_{\varepsilon}(t)$ zu beschreiben vermag. Die zu erwartende Responsefunktion sollte sich dann einfach aus Division von $\dot{A}_{\varepsilon}(t)$ durch $A_{\varepsilon,0}$ ergeben.

Zur Herleitung eines mathematischen Ausdrucks für die zeitliche Ableitung der Absorbanz $\dot{A}_\varepsilon(t)$ dienen nun folgende Annahmen. Der Faraday-Strom I_0 entspreche der Erzeugung einer Substanz, nach Gl. (4.16), mit einer zugehörigen Konzentration von $c_0 := I_0/(z_e F \dot{V})$, am Eingang eines Rohres der Länge X_1 . Dieses Rohr sei der Zuleitung von der Kanalelektrode zum UV-Detektionsvolumen zugeordnet. Ein längeres, weiteres Rohr der Länge X_2 entspreche dem Zuleitungs- zuzüglich des Detektionsvolumens, an dessen Eingang derselbe Vorgang ablaufe. In Abb. 4.12 werden diese Annahmen verdeutlicht.

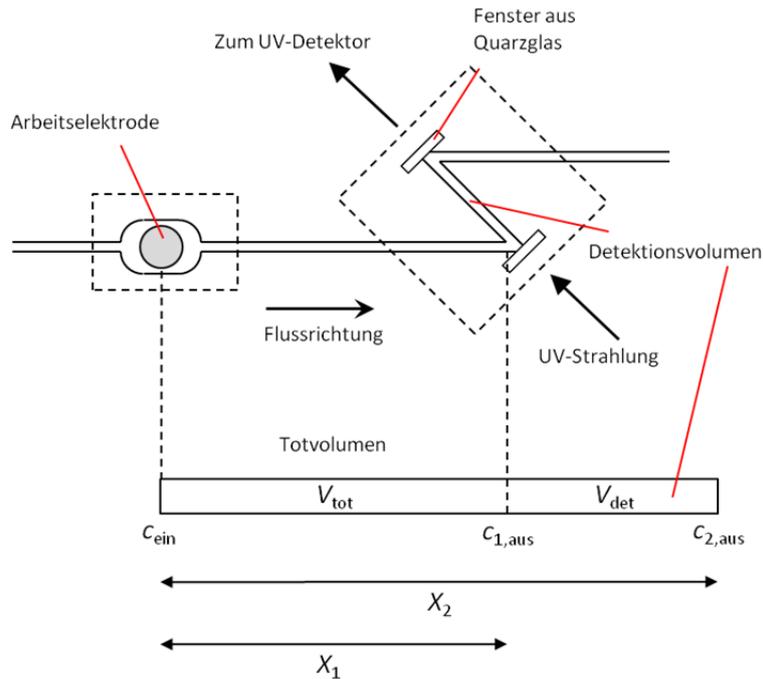


Abbildung 4.12 Schematische Darstellung des angenommenen, idealen Rohres, sowie dessen Einteilung in Tot- und Detektionsvolumen.

Nun wird ausschließlich Materialtransport durch Konvektion angenommen. Die zeitliche Ableitung der Stoffmenge des elektrogenerierten Produktes P ist im Detektionsvolumen $\dot{n}_{\text{det}}(t)$ dann gleich der Stoffzuführungsrate $\dot{n}_{\text{det,ein}}(t)$ am Eingang des Detektionsvolumens abzüglich der Stoffabführungsrate $\dot{n}_{\text{det,aus}}(t)$ am Ausgang des Detektionsvolumens:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{\text{det}}(t) &= \dot{n}_{\text{det,ein}}(t) - \dot{n}_{\text{det,aus}}(t) \\ &= \dot{V}c_{1,\text{aus}} - \dot{V}c_{2,\text{aus}} \end{aligned} \quad (4.23)$$

Mit den Konzentrationen $c_{1,\text{aus}}$ und $c_{2,\text{aus}}$ am Ein- und Ausgang des Detektionsvolumens (Abb. 4.12). Nach Referenz [122] kann nun, für ein laminar durchströmtes Rohr, das Konzentrationsverhältnis am Aus- und Eingang des Rohres, nach einem Konzentrationsprung am Rohreingang von $c_{\text{ein}} = c_0 \Theta_{\text{H},0}(t)$, also von $c_{\text{ein}} = 0$ für $t < 0$ s auf $c_{\text{ein}} = c_0$ für $t \geq 0$ s, näherungsweise folgendermaßen beschrieben werden:

$$F_{\text{Rohr}}(t) := \frac{c_{\text{aus}}}{c_{\text{ein}}} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\bar{v}X}{D_{\text{ax}}}} \frac{1-t/\tau}{\sqrt{t/\tau}} \right) \right] \quad \text{für } t \geq 0 \quad (4.24)$$

Mit (axialem) Dispersionskoeffizienten D_{ax} , mittlerer Strömungsgeschwindigkeit $\bar{v} = \dot{V}/A_{\text{R}}$ im Rohr (Rohrquerschnitt $A_{\text{R}} = \pi r_{\text{R}}^2$, mit Rohrradius r_{R}), Rohrlänge X und mittlerer Verweilzeit τ . Die Fehlerfunktion ist dabei definiert durch $\operatorname{erf}(y) := 2/\sqrt{\pi} \int_0^y \exp(-x^2) dx$. Aus Gl. (4.23-4.24) folgt nun:

$$\dot{n}_{\text{det}}(t) = \dot{V} c_0 [F_{\text{Rohr},1}(t) - F_{\text{Rohr},2}(t)] \quad (4.25)$$

Aus dieser Gleichung folgt nach Division beider Seiten durch das Detektionsvolumen $V_{\text{det}} := A_{\text{R}}(X_2 - X_1)$:

$$\frac{\dot{n}_{\text{det}}(t)}{V_{\text{det}}} = \frac{\dot{V}}{V_{\text{det}}} c_0 [F_{\text{Rohr},1}(t) - F_{\text{Rohr},2}(t)] \quad (4.26)$$

Nun sei daran erinnert, dass hierbei die Konzentration von P im Detektionsvolumen durch $c(t) := n_{\text{det}}(t)/V_{\text{det}}$ dargestellt wird. Mit Gl. (4.15), also $A_{\varepsilon} = k_{\varepsilon} c$ (und dementsprechend $A_{\varepsilon,0} := k_{\varepsilon} c_0$) folgt mit Gl. (4.26) insgesamt:

$$\dot{A}_{\varepsilon}(t) = k_{\varepsilon} \dot{c}(t) = \frac{\dot{V}}{V_{\text{det}}} A_{\varepsilon,0} [F_{\text{Rohr},1}(t) - F_{\text{Rohr},2}(t)] \quad (4.27)$$

Nimmt man nun schließlich für die mittlere Verweilzeit die hydrodynamische Verweilzeit $\tau := V/\dot{V}$ an, sowie $D_{\text{ax}} := D_{\text{ax},1} = D_{\text{ax},2}$ und $V_{\text{det}} = A_{\text{R}}(X_2 - X_1)$, dann folgt aus Einsetzen von Gl. (4.24) in Gl. (4.27):

$$\dot{A}_{\varepsilon}(t) = \frac{A_{\varepsilon,0} \dot{V}}{2A_{\text{R}}(X_2 - X_1)} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{X_2}{2\sqrt{D_{\text{ax}}t}} \left[1 - \frac{t\dot{V}}{A_{\text{R}}X_2} \right] \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{X_1}{2\sqrt{D_{\text{ax}}t}} \left[1 - \frac{t\dot{V}}{A_{\text{R}}X_1} \right] \right) \right] \quad (4.28)$$

Gleichung (4.28) stellt somit die gesuchte Funktion für die, zu erwartende, zeitliche Ableitung der Absorbanz dar. Hierbei sind \dot{V} , $A_{\varepsilon,0}$, A_{R} , X_1 , X_2 und D_{ax} , dem jeweiligen Experiment entsprechend zu setzende bzw. aus den jeweiligen Messdaten, durch Anpassung, zu bestimmende Parameter. Nach Gl. (4.22) ist nun Gl. (4.28) durch $A_{\varepsilon,0}$ zu dividieren, um die gesuchte Apparatfunktion zu erhalten:

$$r(t) = \frac{\dot{V}}{2A_{\text{R}}(X_2 - X_1)} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{X_2}{2\sqrt{D_{\text{ax}}t}} \left[1 - \frac{t\dot{V}}{A_{\text{R}}X_2} \right] \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{X_1}{2\sqrt{D_{\text{ax}}t}} \left[1 - \frac{t\dot{V}}{A_{\text{R}}X_1} \right] \right) \right] \quad (4.29)$$

Es sei darauf hingewiesen, dass bei der Herleitung der Responsefunktion, also der Gleichungen (4.28) und (4.29), einige Idealisierungen bzw. Vernachlässigungen gemacht wurden. Zum einen ist das Flusssystem kein perfektes Rohr, denn es ist an einigen Stellen

weder zylindrisch noch ist dessen Querschnittsfläche immer konstant. Zum anderen wurde vernachlässigt, dass die Substanzen nicht homogen, mit einer konstanten Konzentration, auf der Querschnittsfläche am Eingang des jeweiligen Rohres erzeugt oder vernichtet werden, sondern an der Wand, ausgedehnt über die Oberfläche der Kanalelektrode, umgesetzt werden. Auch wurde Materialtransport durch Diffusion, gegenüber Konvektion, vernachlässigt. Das Modell kann die Vorgänge daher nur näherungsweise beschreiben. Wie gut diese Näherung anwendbar ist, wird im Experiment zu überprüfen sein.

4.2.2.2 Experimentelle Bestimmung der Apparatefunktion

Mit der Gleichung (4.28) bzw. (4.29) wurde ein rein theoretisch abgeleiteter Ausdruck für die gesuchte Responsefunktion gefunden. Bei der theoretischen Behandlung des Responseverhaltens und der Apparatefunktion wurde die Annahme gemacht, dass jedes, an der Arbeitselektrode elektrogenerierte Molekül tatsächlich irgendwann das UV-Detektionsvolumen erreicht. Mögliche Abweichungen von diesem angenommenen Verhalten im Experiment könnten beispielsweise durch Elektrolyt-Leckagen sowie Permeation in/durch Wand- bzw. Schlauchmaterialien oder Weiterreaktion von elektrogenerierten Substanzen auf dem Weg zum Detektionsvolumen auftreten. Eine experimentelle Überprüfung der gemachten Annahme ist daher sinnvoll. Ferner soll, im Folgenden, experimentell überprüft werden, ob die gefundene Responsefunktion tatsächlich angemessen ist, das Antwortverhalten der inline gemessenen Absorbanz zufriedenstellend zu beschreiben. Hierbei sind zudem die, noch unbekannt, Parameter, welche die gefundene Responsefunktion charakterisieren, anhand entsprechender Messdaten zu ermitteln.

Zur Durchführung entsprechender Messungen wurde versucht eine Sprungfunktion des Faraday-Stromes, theoretisch also $I_0 \Theta_{H,0}(t)$, experimentell zu realisieren. Dadurch sollte, nach den obigen Überlegungen, die zeitliche Ableitung der inline gemessenen Absorbanz durch Gl. (4.28) beschreibbar sein. Die gesuchten Parameter der Responsefunktion können dann mit Hilfe einer Anpassung bzw. eines Funktionsfit von Gl. (4.28), an die gemessenen Werte für $\dot{A}_\varepsilon(t)$, ermittelt werden.

Bei der Durchführung der Messungen wurde erneut gelbes Blutlaugensalz ($K_4[Fe(CN)_6]$) in wässrigen Lösungen von 0,1 M Na_2SO_4 verwendet. Bei ausreichend positiven Potentialen fand dann wieder die Elektrooxidation, nach Reaktionsgleichung (4.1), an der verwendeten Goldelektrode statt. Um nun experimentell einen annähernd idealen Faraday-Strom-Sprung zu realisieren wurde eine chronoamperometrische Messung durchgeführt. Für Messzeiten $t < 0$ s befand sich das Potential der Arbeitselektrode dabei auf OCP, bei welchem kein messbar schneller Reaktionsablauf beobachtet werden konnte. Zum Zeitpunkt $t = 0$ s fand dann ein Potentialsprung von OCP auf 0.15 V vs. Ref. statt. Bei diesem Potential lief die Reaktion (4.1) dann sehr schnell ab, im transportlimitierten Bereich. Das Potential wurde nach dem Sprung für hinreichend lange Zeiten gehalten und der zugehörige Faraday-Strom war hierbei näherungsweise konstant. Abweichungen des gemessenen Faraday-Stromes vom idealen Sprungverhalten, etwa verursacht durch kapazitive Strombeiträge, wurden vernachlässigt, da diese bereits nach einer Sekunde, nach dem Potentialsprung, praktisch vollständig abgeklungen waren und die Faraday-Ströme im Sekundentakt (nach dem Potentialsprung) gemessen wurden.

4 Charakterisierung und Kalibrierung des Messaufbaus

Das elektrogenerierte Produkt $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (bzw. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) konnte inline mit dem UV-Detektionssystem quantifiziert werden. Hierzu wurden separate Kalibriermessungen mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ durchgeführt und eine Kalibrierkonstante $k_\varepsilon = k_{\varepsilon, 415 \text{ bis } 425 \text{ nm}}(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 4,73(3) \cdot 10^{-2} \text{ L}/\mu\text{mol}$ bestimmt.

Es wurde nun eine Reihe chronoamperometrischer Messungen bei verschiedenen Flussraten ($\sim 0,8$ bis $16 \mu\text{L/s}$) durchgeführt. In Abb. 4.13 (oberer Teil) sind exemplarisch zwei der durchgeführten Messungen zu sehen. Die zugehörige, inline gemessene Absorbanz für das Reaktionsprodukt ist ebenfalls in Abb. 4.13 (unterer Teil) zu sehen. Der jeweils, in den einzelnen CA-Untersuchungen, gemessene Faraday-Strom I_0 und die zugehörige Gleichgewichts-Absorbanz $A_{\varepsilon,0}$ (angedeutet in Abb. 4.13, unterer Teil) sind in Tab. 4.4 (Seite 77), in den ersten drei Spalten, zusammengetragen.

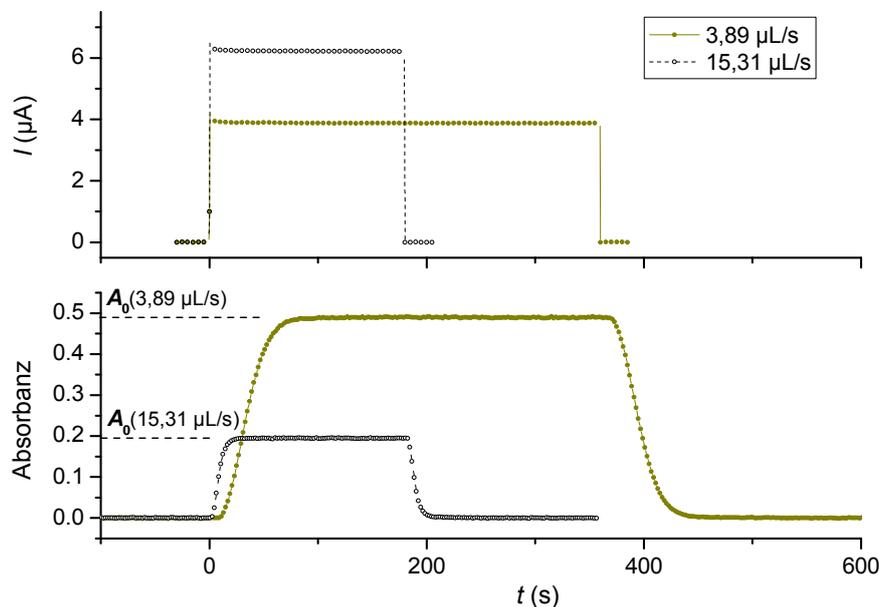


Abbildung 4.13 Oben: Gemessener Faraday-Strom. Bei $t = 0 \text{ s}$ fand ein Potentialsprung von OCP auf $0,15 \text{ V vs. Ref.}$ statt, nach der jeweiligen Oxidationsdauer zurück auf OCP. Unten: Zugehörige, gemessene, mittlere Absorbanz im Wellenlängenbereich 415 bis 425 nm . $A_{\varepsilon,0}$ wurde jeweils grafisch, anhand der gemessenen Absorbanz, ermittelt. Elektrolyt: $161,0(24) \mu\text{M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, Referenzelektrode: ges. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, Lichtquelle: Halogenlampe mit Filter (Transmissionsbereich ~ 250 bis 500 nm).

Nun wurde als Grundannahme in den Gleichungen (4.17) und (4.19) vorausgesetzt, dass jedes elektrogenerierte Molekül tatsächlich das Detektionsvolumen irgendwann passiert und die Responsefunktion dadurch die Eigenschaft einer Normiertheit aufweist. Zunächst wird nun experimentell überprüft, ob die gemachte Annahme, zumindest näherungsweise bzw. im Rahmen der Messgenauigkeit, erfüllt ist.

Nach der oben angenommenen Gleichung (4.17) sollte, entsprechend des Verhältnisses $R_{A,0}$ aus beiden Seiten von Gl. (4.17), für den Faraday-Strom I_0 und die Absorbanz $A_{\varepsilon,0}$ eines Gleichgewichtszustandes, folgende Beziehung gültig sein:

$$R_{A,0} := \frac{z_e F \dot{V} A_{\varepsilon,0}}{k_{\varepsilon} I_0} = 1 \quad (4.30)$$

In Abb. 4.14 sind hierzu die, aus den CA-Messungen (Tab. 4.4) nach Gl. (4.30) experimentell, ermittelten Werte des Verhältnisses $R_{A,0}$ als Funktion der Flussrate aufgetragen.

Ferner wurden die gemessenen Faraday-Ströme und zugehörigen Absorbanzen aus allen durchgeführten CA-Messungen über die gesamte Messdauer bzw. geeignete, darüber hinausgehende Zeitintervalle integriert. Nach Gl. (4.19) sollte nun für diese experimentellen, integralen Größen $\int_0^{t_{\text{end}}} I(t) dt$ und $\int_0^{t_{\text{max}}} A_{\varepsilon}(t) dt$ der folgende Zusammenhang gelten:

$$\int_0^{t_{\text{max}}} A_{\varepsilon}(t) dt \approx \int_{-\infty}^{\infty} A_{\varepsilon}(t) dt = \frac{k_{\varepsilon}}{z_e F \dot{V}} \int_{-\infty}^{\infty} I_0(t) dt = \frac{k_{\varepsilon}}{z_e F \dot{V}} \int_0^{t_{\text{end}}} I_0(t) dt \quad (4.31)$$

Dabei wurde der Faraday-Strom über die gesamte Oxidationsdauer (0 bis t_{end}) integriert. Die Absorbanz wurde jedoch über ein größeres Zeitintervall (0 bis t_{max}) integriert um möglichst die gesamte, dem Faraday-Strom entsprechende, Absorbanz zu erfassen. Bei t_{max} war die Absorbanz hierbei praktisch vollständig auf das Grundsignal bzw. Null abgefallen. Für das Verhältnis R_A der beiden Seiten von Gl. (4.31) sollte nun gelten:

$$R_A := \frac{\int_0^{t_{\text{max}}} A_{\varepsilon}(t) dt}{\frac{k_{\varepsilon}}{z_e F \dot{V}} \int_0^{t_{\text{end}}} I(t) dt} \approx 1 \quad (4.32)$$

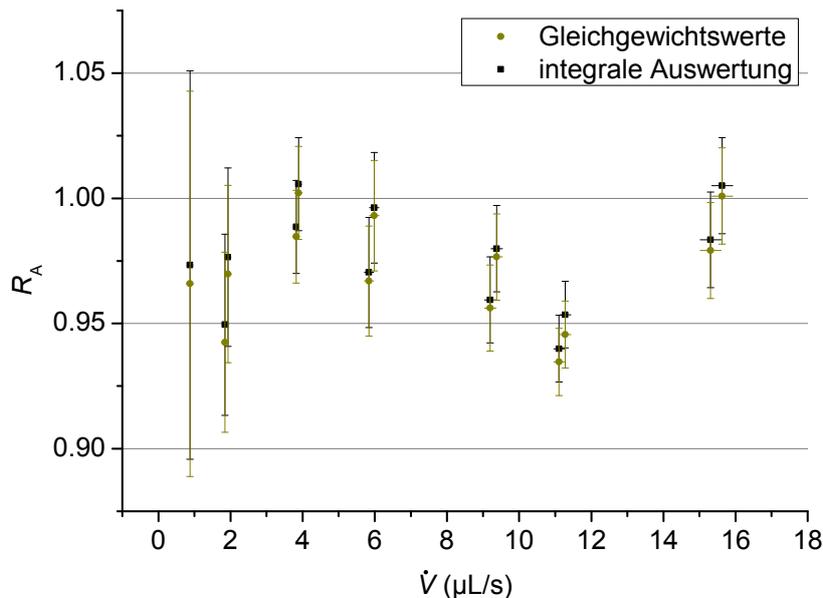


Abbildung 4.14 Verhältnis $R_{A,0}$ bzw. R_A der, nach dem Faraday-Strom, theoretisch, zu erwartenden Absorbanz und der gemessenen Absorbanz. Zur Berechnung von $R_{A,0}$ wurden die Werte für I_0 sowie $A_{\varepsilon,0}$ aus Tab. 4.4 verwendet.

Die entsprechenden, in den jeweiligen CA-Messungen experimentell, bestimmten Werte für das Verhältnis R_A sind ebenfalls in Abb. 4.14, als Funktion der Flussrate, aufgetragen. Anhand dieser Auftragungen ist nun zu erkennen, dass alle gemessenen Verhältnisse $R_{A,0}$ und R_A bis auf höchstens etwa 5% vom zu erwartenden Wert 1 abweichen. Als Mittelwerte über alle, in Abb. 4.14 aufgetragenen, Messwerte ergeben sich $R_{A,0,\text{mess}} = 0.971(6)$ für die Gleichgewichtsauswertung und $R_{A,\text{mess}} = 0.976(6)$ für die integrale Auswertung. Es ist also eine (geringfügige) Abweichung vom idealen Wert 1 von etwa 2 bis 3% zu beobachten. Diese Abweichung kann nun verschiedene Ursachen haben. Beispielsweise könnte es sein, dass tatsächlich ein geringer Anteil (2 bis 3%) der elektrogenerierten Moleküle nicht im Detektionsvolumen ankommt. Dagegen könnte auch eine systematische Messungenauigkeit, sowohl in der Kalibriermessung (Bestimmung von k_ε) als auch in der Flussratenmessung für eine Abweichung dieser Größenordnung verantwortlich sein. Die genaue Kenntnis der Ursache ist jedoch für das weitere Vorgehen nicht notwendig.

Die geringe Abweichung des gemessenen Verhältnisses R_A von eins wird für die Auswertung bzw. experimentelle Bestimmung der Responsefunktion vernachlässigt. Für das weitere Vorgehen wird also weiterhin der Theoriewert $R_A = R_{A,0} = 1$ angenommen. Die mit den Gleichungen (4.17) und (4.19) gemachte Grundannahme, dass jedes elektrogenerierte Molekül tatsächlich im Detektionsvolumen ankommt, gilt hier als näherungsweise erfüllt bzw. im Rahmen der Messgenauigkeit, als experimentell verifiziert.

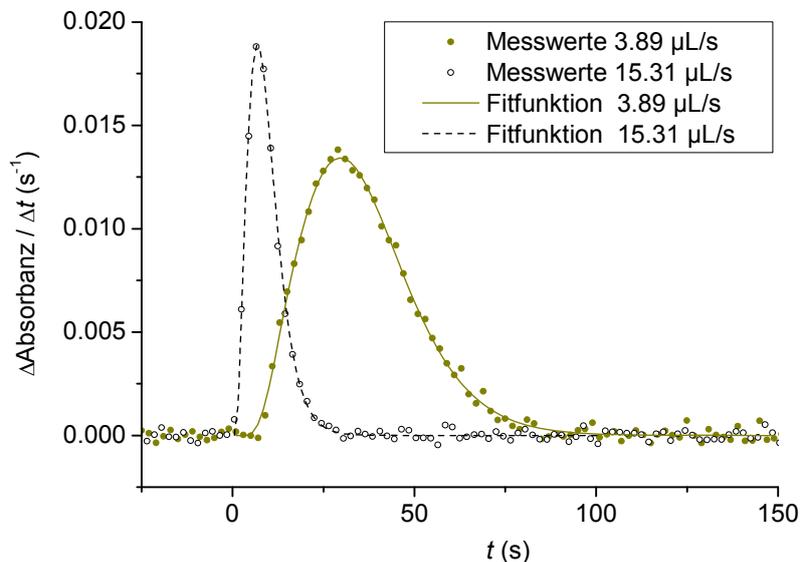


Abbildung 4.15 Zeitliche Ableitung der gemessenen Absorbanz für die, in Abb. 4.13 dargestellten, CA-Messungen. Gleichung (4.28) wurde als Fitfunktion an die Messwerte angepasst, wie im Text erläutert. Die aus den Anpassungen resultierenden Werte für X_1 , X_2 und D_{ax} sind, in Tab. 4.4, auch für weitere Messungen, aufgelistet.

Nun bleibt zu überprüfen, ob die angenommene Responsefunktion (Gl. (4.28-4.29)) den zeitlichen Verlauf der inline gemessenen Absorbanz zufriedenstellend beschreiben kann. Dazu wird versucht, die in Gl. (4.28) auftretenden Parameter X_1 , X_2 und D_{ax} , die der Beschreibung der Responsefunktion dienen, aus einem Funktionsfit von Gl. (4.28) an die jeweiligen

Messwerte für $\dot{A}_\varepsilon(t)$ zu ermitteln. Die Messdaten für $\dot{A}_\varepsilon(t)$ wurden hierzu durch eine numerische Differentiation (Bildung des Differenzenquotienten) der gemessenen Absorbanz $A_\varepsilon(t)$ bestimmt. Messdaten für $\dot{A}_\varepsilon(t)$ und Funktionsfits sind in Abb. 4.15, exemplarisch für die beiden oben gezeigten Messungen (Abb. 4.13), dargestellt. Im jeweiligen Funktionsfit wurde für $A_{\varepsilon,0}$ der oben ermittelte Wert (Tab. 4.4) als konstanter Parameter eingesetzt. Darüber hinaus wurde stets, da Tot- und Detektionsvolumen überwiegend aus Kapillare bzw. Rohr eines Innendurchmessers von 0,5 mm bestehen, die entsprechende Querschnittsfläche von $A_R = 0,196 \text{ mm}^2$ als fester Parameter, in der zu fittenden Funktion (Gl. (4.28)), angenommen.

Messwerte			Fitwerte		
\dot{V} ($\mu\text{L/s}$)	I_0 (μA) *	$A_{\varepsilon,0}$	X_1 (mm)	X_2 (mm)	D_{ax} (mm^2/s)
1,85(7)	3,182(3)	0,79457	281(6)	847(9)	229(17)
1,93(7)	3,128(3)	0,77033	286(6)	883(10)	244(19)
15,31(29)	6,211(15)	0,1947	314(13)	884(18)	4999(256)
15,63(29)	6,203(15)	0,1947	369(18)	908(22)	5284(291)
5,98(13)	4,504(6)	0,36662	364(11)	903(14)	1578(71)
5,84(13)	4,503(6)	0,36544	350(12)	887(16)	1460(77)
3,82(7)	3,883(4)	0,4906	333(7)	903(10)	789(36)
3,89(7)	3,877(4)	0,48954	336(9)	921(13)	817(45)
9,38(16)	5,226(9)	0,26668	401(13)	888(16)	2867(111)
9,20(16)	5,222(9)	0,26602	435(15)	873(18)	2812(110)
0,88(7)	2,344(2)	1,261	285(6)	933(10)	46(7)
11,11(15)	5,575(13)	0,22988	377(16)	860(20)	3488(175)
11,28(15)	5,584(13)	0,22944	325(12)	904(16)	3303(171)

Tabelle 4.4 Mess- und Fit-Ergebnisse der, bei unterschiedlichen Flussraten, durchgeführten CA-Messungen. Der angegebene Faraday-Strom I_0 ist der, über die Oxidationsdauer gemittelte, gemessene Strom. $A_{\varepsilon,0}$ wurde jeweils, entsprechend Abb. 4.13, aus der gemessenen Absorbanz bestimmt. Die weiteren Werte wurden jeweils mit Hilfe der durchgeführten Fits ermittelt.

Entsprechende Auswertungen wurden für alle, bei den verschiedenen Flussraten durchgeführte, CA-Messungen (Tab. 4.4) bewerkstelligt. Es zeigte sich, ähnlich wie bei den beiden, exemplarisch in Abb. 4.15 dargestellten Messungen, dass die verwendete Responsefunktion (Gl. (4.29)), im Flussratenbereich von etwa 1,8..16 $\mu\text{L/s}$, den Verlauf der Absorbanz in guter Näherung beschreiben konnte. Alle hierbei, aus den einzelnen Funktionsfits, ermittelten Werte für X_1 , X_2 und D_{ax} sind in Tab. 4.4 zusammengefasst. Zudem sind die, für X_1 , X_2 und D_{ax} gefundenen, Werte aus Tab. 4.4 in Abb. 4.16, als Funktion der Flussrate, aufgetragen.

Anhand von Abb. 4.16 (oberer Teil) nun ist erkennbar, dass X_1 eine Flussratenabhängigkeit bei ausreichend kleinen Flussraten aufweist, wohingegen für X_2 (Abb. 4.16, mittlerer Teil) keine signifikante Flussratenabhängigkeit vorzuliegen scheint. Zudem kann für D_{ax} (Abb. 4.16, unterer Teil), bei hinreichend großen Flussraten, ein näherungsweise lineares Verhalten beobachtet werden, bei ausreichend kleinen Flussraten weichen die Werte jedoch deutlich vom linearen Verhalten ab. Bei exakter Gültigkeit des oben angenommenen Modells eines Rohres, bestehend aus konstantem Tot- und Detektionsvolumen, sollten die beiden Parameter X_1 und X_2 unabhängig von der Flussrate sein. Zudem sollte D_{ax}

dann, nach dem oben angenommenen Dispersionsmodell [122] (Gl. (4.24)), in welchem ausschließlich konvektiver Materialtransport vorausgesetzt wurde, linear mit der Flussrate zunehmen. Die drei gemessenen Parameter X_1 , X_2 und D_{ax} (Abb. 4.16), scheinen diesem, zu erwartenden Verhalten, für ausreichend große Flussraten, zu folgen. Bei hinreichend kleinen Flussraten wurden jedoch Abweichungen vom vorhergesagten Verhalten beobachtet. Diese sind vermutlich auf die oben diskutierten Abweichungen der realen Geometrie vom idealen Rohr, der Position und räumlichen Ausdehnung der Kanalelektrode und möglicherweise Transportbeiträge durch Diffusion zurückzuführen. Der Einfluss der beiden letztgenannten, möglichen Ursachen sollte mit abnehmender Flussrate größer werden.

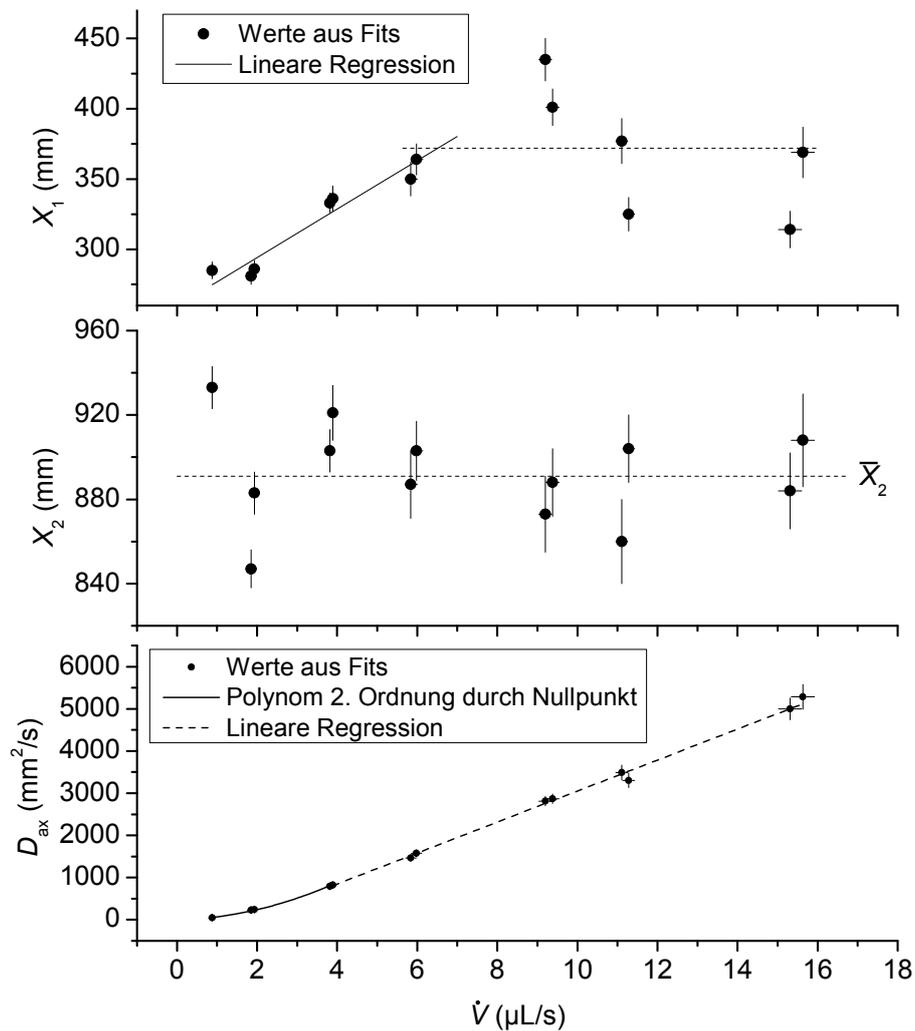


Abbildung 4.16 Oben: Aus den Fits resultierende Werte für X_1 . Im Bereich $\dot{V} < 6,5 \mu\text{L/s}$ wurde eine lineare Regression durchgeführt (schwarze Linie), im Bereich $\dot{V} > 6,5 \mu\text{L/s}$ wurde ein Mittelwert gebildet (gestrichelte Linie). Mitte: Aus den Fits resultierende Werte für X_2 . Es wurde ein Mittelwert gebildet (gestrichelte Linie). Unten: Aus den Fits resultierende Werte für D_{ax} . Im Bereich $\dot{V} < 3,8 \mu\text{L/s}$ wurde ein Polynom 2. Ordnung angefitet (schwarze Linie), im Bereich $\dot{V} > 3,8 \mu\text{L/s}$ wurde eine lineare Regression durchgeführt (gestrichelte Linie). All Werte stammen aus Tab. 4.4.

4.2.2.3 Messtechnische Anwendung der gefundenen Apparatefunktion

Der folgende Abschnitt ist weniger wissenschaftlich zu betrachten als die vorhergehenden, da hier lediglich die „technische“ Anwendung der gefundenen Apparatefunktion beschrieben werden soll. Obwohl die, im vorherigen Abschnitt gefundenen und in Abb. 4.16 aufgetragenen, Parameter X_1 , X_2 und D_{ax} bei hinreichend kleinen Flussraten vom vorhergesagten Verhalten abweichen, war die zugehörige Responsefunktion dennoch geeignet den Verlauf der Absorbanz befriedigend zu beschreiben (bei Flussraten von etwa 1,8 bis 16 $\mu\text{L/s}$).

Es werden nun zum Teil, durch kein wissenschaftliches Modell begründete, Fitfunktionen verwendet um das Verhalten der Parameter X_1 , X_2 und D_{ax} , als Funktion der Flussrate, zu interpolieren. Hierzu wurde der Parameter X_1 , für kleine Flussraten, einfach linear angenähert, wie durch die durchgezogene Linie in Abb. 4.16 (oben) angedeutet ist. Für ausreichend große Flussraten wurde hingegen ein Mittelwert gebildet, wie durch die gestrichelte Linie in Abb. 4.16 (oben) angezeigt wird. Der Parameter X_2 zeigt keine signifikante Flussratenabhängigkeit. Es wurde daher ein Mittelwert über alle Werte gebildet (gestrichelte Linie, Abb. 4.16, mitte). Für D_{ax} wurde, für kleine Werte, eine quadratische Abhängigkeit (schwarze Linie) und für größere Werte, eine lineare Abhängigkeit (gestrichelte Linie) angenommen wie in Abb. 4.16 (unten) zu sehen ist.

A_R (mm^2)	0,196	für alle \dot{V}
X_1 (mm)	$260 + 17,2 (\dot{V} \text{ s}/\mu\text{L})$	für $\dot{V} < 6,5 \mu\text{L/s}$
	372	für $\dot{V} > 6,5 \mu\text{L/s}$
X_2 (mm)	891	für alle \dot{V}
D_{ax} (mm^2/s)	$18,46 (\dot{V} \text{ s}/\mu\text{L}) + 50,43 (\dot{V} \text{ s}/\mu\text{L})^2$	für $\dot{V} < 3,8 \mu\text{L/s}$
	$367,5 (\dot{V} \text{ s}/\mu\text{L}) - 624,4$	für $\dot{V} > 3,8 \mu\text{L/s}$

Tabelle 4.5 Erforderliche Parameter, als Funktion der Flussrate, zur Berechnung der Apparatefunktion nach Gl. (4.18). Die Funktionen zur Beschreibung der Parameter $X_1(\dot{V})$, $X_2(\dot{V})$ und $D_{ax}(\dot{V})$ wurden anhand der Mess- und Fit-Werte (Tab. 4.4 und Abb. 4.16) ermittelt, wie im Text erläutert.

Generell, für beliebige, elektrochemische Untersuchungen wird nun die Responsefunktion bestimmt. Die konkrete Ermittlung der Responsefunktion für eine bestimmte Flussrate (im Bereich von etwa 1,8 bis 16 $\mu\text{L/s}$) erfolgt dabei in zwei Schritten. Im ersten Schritt werden zunächst die gerade gefundenen (Fit-)Funktionen verwendet um die drei Parameter $X_1(\dot{V})$, $X_2(\dot{V})$ und $D_{ax}(\dot{V})$ für die vorgegebene Flussrate zu berechnen (alle in Abb. 4.16 eingezeichneten Linien). Die hierbei verwendeten Funktionen sind in Tab. 4.5 zusammenfasst. Im zweiten Schritt werden dann die Werte aller Parameter (\dot{V} , $X_1(\dot{V})$, $X_2(\dot{V})$ und $D_{ax}(\dot{V})$), für diese Flussrate, in Gl. (4.29) eingesetzt, wodurch die gesuchte, konkrete Responsefunktion $r_{\dot{V}}(t)$ ermittelt wurde. Unabhängig von der Flussrate wird dabei, in Gl. (4.29), immer $A_R = 0,196 \text{ mm}^2$ gesetzt.

Für eine beliebige, elektrochemische Untersuchung, bei einer Flussrate \dot{V} , wird dann die ermittelte, konkrete Apparatefunktion $r_{\dot{V}}(t)$ in Gl. (4.18) eingesetzt und damit die, dem Faraday-Strom $I(t)$ entsprechende, zu erwartende Inline-Absorbanz $A_{e,\dot{V}}(t)$ berechnet. Alle

dazu erforderlichen, gerade beschriebenen, Rechenschritte werden mit einem PC durchgeführt und sind hierzu in einem Programm (Skript in der Origin-Skriptsprache „Labtalk“) abgespeichert, in welchem lediglich die Flussrate vorzugeben bzw. einzulesen ist. Für vorliegende Messdaten des Faraday-Stromes $I(t)$ und der Flussrate \dot{V} wird dann, durch aufrufen des Skriptes, die Responsefunktion berechnet und hinterlegt. Die Berechnung der Inline-Absorbanz $A_{\epsilon, \dot{V}}(t)$ nach Gl. (4.18) erfolgt dann durch diskrete bzw. numerische Faltung des gemessenen Faraday-Stromes und der Responsefunktion. Das Skript und die numerische Faltung wurden innerhalb des Programmes „Origin“ (Origin-Versionen 8.0 bis 8.5) aufgerufen und durchgeführt.

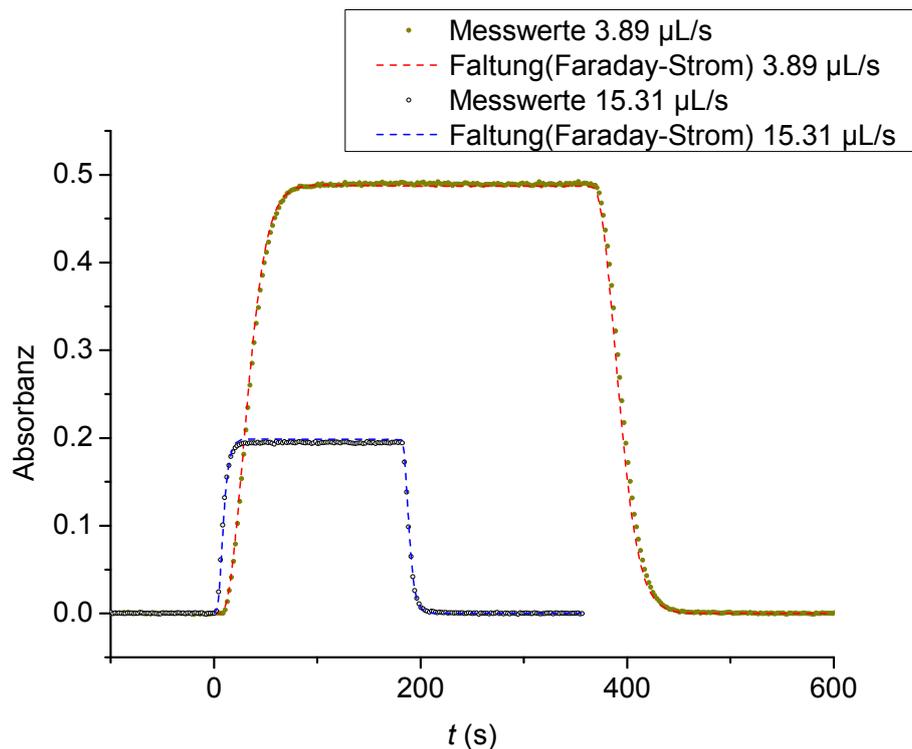


Abbildung 4.17 Aus den gemessenen Faraday-Strömen mittels Faltung (Gl. (4.18)) berechnete Absorbanz (gestrichelte Kurve) sowie die gemessene Absorbanz (Punkte) für die jeweilige Flussrate. Messung und Versuchsparameter sind in Abb. 4.13 zu finden.

Um dieses Verfahren auf eine korrekte Funktion hin zu überprüfen wurde es auf alle oben durchgeführten CA-Messungen (Tab. 4.4) angewandt. Dann wurden die, aus den gemessenen Faraday-Strömen, berechneten Absorbanzen mit den gemessenen Absorbanzen verglichen. Dies ist exemplarisch, für die oben gezeigten Messungen (Abb. 4.13), in Abb. 4.17 dargestellt. Es konnte beobachtet werden, dass gemessene und berechnete Absorbanz, je nach Messung, nur dann stark voneinander abweichen, wenn sich die Absorbanz sehr schnell mit der Zeit ändert, also im Nicht-Gleichgewicht (Abb. 4.17). Im (näherungsweisen) Gleichgewicht zeigte sich, dass die, durch das Verfahren, berechneten Werte und die gemessenen Werte innerhalb der Wiederholbarkeit (statistische Messunsicherheit ca. 2%, Abb. 4.14) der Absorptionsmessungen konsistent sind. Das Verfahren ist angemessen um die Absorbanz aus einem gegebenen Faraday-Strom innerhalb der Messunsicherheiten korrekt vorherzusagen,

wenn sich Faraday-Strom bzw. Absorbanz nicht zu rasch mit der Zeit ändern. Insbesondere werden später, in den Untersuchungen zur Ethanol-Oxidation, Quasi-Gleichgewichtszustände auftreten in denen sich der Faraday-Strom relativ langsam mit der Zeit ändert. Das Verfahren zur Absorbanzberechnung konnte dort erfolgreich angewandt werden.

4.2.2.4 Messung der Stromausbeute von Reaktionsprodukten

Es sollen nun generell mit Hilfe der UV-Absorption, im vorliegenden Versuchsaufbau, Stromausbeuten von Produkten aus elektrochemischen Reaktionen bestimmt werden. Die Stromausbeute wurde bereits in Abschnitt 2.5 allgemein eingeführt. Es sei nochmals daran erinnert, dass diese sich auf eine elektrochemische Reaktion bezieht, in der parallel zueinander mehrere Produkte gleichzeitig entstehen. Der Faraday-Gesamtstrom I_{total} ist dann die Summe aus allen Teilströmen I_i , die der Elektrogenierung der einzelnen Produkte P_i entsprechen. Gleiches gilt für die integrierten Ströme, also die Faraday-Ladungen Q_i und Q_{total} . Die (momentane oder nicht-integrale) Stromausbeute CE_i und die integrale Stromausbeute \overline{CE}_i des Reaktionsproduktes P_i wurden wie folgt definiert (Gl. (2.14-2.15)):

$$CE_i := I_i/I_{\text{total}} \quad (4.33)$$

$$\overline{CE}_i := Q_i/Q_{\text{total}} \quad (4.34)$$

Die Faraday-Gesamtladungsmenge Q_{total} bzw. -Stromstärke I_{total} ist der elektrochemischen Messung direkt zugänglich. Die Bestimmung der Teilladungsmengen Q_i bzw. Teilströme I_i hingegen, erfolgt im vorliegenden Experiment durch Stoffmengenmessungen mit Hilfe der UV-Detektion und Anwendung der Faradayschen Gesetze (Gl. (2.11-2.12)). Beispielsweise würde die Anwendung der Faradayschen Gesetze auf die inline gemessene Absorbanz $A_{\varepsilon,i}(t)$, die der Stoffmenge eines Produktes P_i entspricht, nach Gl. (4.17) folgendem Teilstrom $I_i(t)$ entsprechen:

$$I_i(t) = \frac{z_{e,i}F\dot{V}}{k_{\varepsilon,i}} A_{\varepsilon,i}(t) \quad (4.35)$$

Ein Vergleich von $I_i(t)$ und $I_{\text{total}}(t)$ ist jedoch nicht ohne Weiteres möglich, was auf das oben beschriebene Responseverhalten der Absorbanz $A_{\varepsilon,i}(t)$ zurückzuführen ist. Dies bedeutet, dass der Teilstrom $I_i(t)$, nach Gl. (4.35), gegenüber $I_{\text{total}}(t)$ zeitlich verzögert und verschmiert ist und daher nicht zur Ermittlung der Stromausbeute CE_i (Gl. (4.33)) geeignet ist.

Zur Bestimmung von CE_i bzw. einer „Ersatz“-Stromausbeute CE'_i für das vorliegende Experiment, wird zunächst eine, nach Gl. (4.18), dem Faraday-Gesamtstrom I_{total} entsprechende, maximale Absorbanz $A_{\varepsilon,\text{max},i}$ für das Produkt P_i eingeführt:

$$A_{\varepsilon,\text{max},i}(t) := \frac{k_{\varepsilon,i}}{z_{e,i}F\dot{V}} \int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{total}}(\tau) r_V(\tau - t) d\tau \quad (4.36)$$

Diese Größe ist deshalb maximal, weil sie einer Stromausbeute von 1 bzw. 100% für das Produkt P_i entspricht. Als eine praktikable und robust auswertbare Messgröße, hat sich im Experiment die „modifizierte“ momentane Stromausbeute $CE'_i(t)$ erwiesen, die hier folgendermaßen definiert ist:

$$CE'_i(t) := \frac{A_{\varepsilon,i}(t)}{A_{\varepsilon,\max,i}(t)} = \frac{z_{e,i}F\dot{V}}{k_{\varepsilon,i}} \frac{A_i(t)}{\int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{total}}(\tau) r_{\dot{V}}(\tau - t) d\tau} \quad (4.37)$$

Wobei die Absorbanz $A_{\varepsilon,i}(t)$ und der Faraday-Strom $I_{\text{total}}(t)$ direkt messbare Größen des elektrochemischen Experimentes darstellen. Mit Hilfe von Gl. (4.18) kann gezeigt werden, dass es sich dabei tatsächlich um eine Stromausbeute handelt:

$$\begin{aligned} CE'_i(t) &= \frac{A_{\varepsilon,i}(t)}{\frac{k_{\varepsilon,i}}{z_{e,i}F\dot{V}} \int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{total}}(\tau) r_{\dot{V}}(\tau - t) d\tau} \\ &= \frac{\frac{k_{\varepsilon,i}}{z_{e,i}F\dot{V}} \int_{-\infty}^{\infty} I_i(\tau) r_{\dot{V}}(\tau - t) d\tau}{\frac{k_{\varepsilon,i}}{z_{e,i}F\dot{V}} \int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{total}}(\tau) r_{\dot{V}}(\tau - t) d\tau} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} I_i(\tau) r_{\dot{V}}(\tau - t) d\tau}{\int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{total}}(\tau) r_{\dot{V}}(\tau - t) d\tau} \end{aligned} \quad (4.38)$$

Dabei sei Gl. (4.38) mit Gl. (4.33) verglichen. Mit (nicht-integraler) Stromausbeute ist fortfolgend in dieser Arbeit stets die, durch Gl. (4.37) definierte „modifizierte“ Stromausbeute CE'_i gemeint. Hierbei ist zu erwähnen, dass $CE'_i(t)$ natürlich einen, durch das Responseverhalten der Detektionsmethode bedingten, Zeitfehler (Verzögerung und Verschmierung) gegenüber $I_{\text{total}}(t)$ und der tatsächlichen Stromausbeute $CE_i(t)$ aufweist. Für (Quasi-)Gleichgewichtszustände jedoch, bei denen sich der Faraday-Strom $I_{\text{total}}(t)$ relativ langsam mit der Zeit ändert, wird in den entsprechenden Experimenten folgende Näherung angenommen:

$$CE'_i(t) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} I_i(\tau) r_{\dot{V}}(\tau - t) d\tau}{\int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{total}}(\tau) r_{\dot{V}}(\tau - t) d\tau} \approx \frac{I_i(t - \tau)}{I_{\text{total}}(t - \tau)} = CE_i(t - \tau) \quad (4.39)$$

Für die mittlere hydrodynamische Verweilzeit τ im Schlauchsystem, stromabwärts zur Arbeitselektrode, gilt dabei $\tau \approx V_2/\dot{V} = X_2 A_R/\dot{V} \approx 175 \mu\text{L}/(\dot{V}[\mu\text{L}/\text{s}])$. Daraus ergeben sich maximale Verzögerungen von $\tau \approx 97$ bis 11 s für die eingesetzten Flussraten $\dot{V} \approx 1,8$ bis $16 \mu\text{L}/\text{s}$. Diese sind gegebenenfalls bei der Interpretation von Versuchsergebnissen, für die Stromausbeute CE'_i , zu berücksichtigen.

Zur Bestimmung einer integralen Stromausbeute, im vorliegenden Experiment, kann hingegen Gl. (4.35) in integraler Form verwendet werden, da die Größen

$Q_{\text{total}} = \int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{total}}(t) dt$ und $Q_i = \int_{-\infty}^{\infty} I_i(t) dt = (z_{e,i} F \dot{V} / k_{\varepsilon,i}) \cdot \tilde{A}_{\varepsilon,i}$ mit $\tilde{A}_{\varepsilon,i} := \int_{-\infty}^{\infty} A_{\varepsilon,i}(t) dt$ zeitunabhängig sind. Mit Gl. (4.34) und Gl. (4.19) folgt dann:

$$\overline{CE}_i = \frac{Q_i}{Q_{\text{total}}} = \frac{z_{e,i} F \dot{V}}{k_{\varepsilon,i}} \frac{\tilde{A}_{\varepsilon,i}}{Q_{\text{total}}} \approx \frac{z_{e,i} F \dot{V}}{k_{\varepsilon,i}} \frac{\int_0^{t_{\text{max}}} A_{\varepsilon,i}(t) dt}{\int_0^{t_{\text{end}}} I_{\text{total}}(t) dt} \quad (4.40)$$

Dabei wurden die gemessenen Größen $A_{\varepsilon,i}(t)$ und $I_{\text{total}}(t)$ über die gesamte, relevante Messdauer integriert (siehe hierzu auch Gl. (4.31)). Fortfolgend im Text ist mit integraler Stromausbeute immer die, nach Gl. (4.40) berechnete, Stromausbeute \overline{CE}_i gemeint.

5 Untersuchungen der EOR

Der experimentelle Aufbau wurde nun dazu verwendet die EOR bei Raumtemperatur (22°C) an glatten, polykristallinen Elektroden zu untersuchen, überwiegend an Platin als Elektrokatalysator, jedoch auch an Palladium. Wie bereits in der Einleitung (Abschnitte 1.3-1.4) erläutert wurde, standen hierbei Strömungseinflüsse im Vordergrund der Untersuchungen, insbesondere um Aufschlüsse über die Rolle von Acetaldehyd als Zwischenprodukt der Reaktion zu erhalten. Sollte Acetaldehyd tatsächlich ein Zwischenprodukt der EOR darstellen, so wäre mit einer Vergrößerung der Acetaldehyd-*CE* mit zunehmender Flussrate zu rechnen, da hierbei die Wahrscheinlichkeit dessen Weiterreaktion abnehmen sollte. Weiter wäre dabei interessant herauszufinden wieviel Acetaldehyd entsteht wenn dessen Weiterreaktion vollständig unterdrückt würde. Dies sollte bei hinreichend starker Konvektion untersucht werden können. Aus diesen Gründen war die Flussrate einer der wichtigsten Parameter in den zugehörigen Experimenten, während Faraday-Strom und Acetaldehyd-Stromausbeute die beiden Versuchsobservablen darstellten. Im sauren Medium wurde zudem, sofern möglich, die Essigsäure-Stromausbeute gemessen. Darüber hinaus wurden weitere Experimente bezüglich der EOR durchgeführt unter den hier vorliegenden Bedingungen starker Konvektion. Alle vorgenommenen Untersuchungen können folgendermaßen stichpunktartig zusammengefasst werden:

- Einfluss der Flussrate
- Einfluss der Ethanolkonzentration
- Einfluss des Oxidationspotentials
- Einfluss der Oxidationsdauer
- Vergleich zwischen saurem und alkalischem Elektrolyten
- Einfluss von Acetat/Essigsäure
- Vergleich zwischen den Elektrolyten „Natriumhydroxid“ und „Natriumcarbonat“
- Im Alkalischen werden zudem die beiden Katalysatormaterialien „Platin“ und „Palladium“ miteinander verglichen

Dabei wurden Oxidationspotentiale insbesondere in einem Bereich untersucht (hier grob 0,5 bis 0,8 V vs. RHE), welcher vorwiegend für eine potentielle Anwendung der EOR in einer DEFC interessant ist. Die interessierenden Elektrodenpotentiale zeichnen sich hierbei durch eine möglichst kleine Überspannung (hier möglichst kleine Potentialwerte gegen RHE) und gleichzeitig, möglichst große Faraday-Stromdichten aus.

Selbstverständlich wurden feste Versuchsparameter innerhalb ein und derselben Messreihe stets konstant gehalten. Leider konnten jedoch ähnliche Untersuchungen nicht immer mit denselben (gewünschten) Parametern (z.B. Oxidationspotential) durchgeführt werden, da die Versuchsbedingungen auch an die Nachweisempfindlichkeit der UV-Detektionseinheit angepasst werden mussten. Beispielsweise waren, im Gegensatz zu den zuerst durchgeführten Untersuchungen an Platin in NaOH-Lösung, die Faraday-Stromdichten in Na₂CO₃-Lösung bei 0,6 V vs. RHE zu klein um flussratenabhängige Untersuchungen mit gleichzeitiger Bestimmung

der Acetaldehyd-CE zu ermöglichen. Das Oxidationspotential musste in diesem Fall auf 0,7 V vs. RHE vergrößert werden. Selbstverständlich wird dies an betreffender Stelle und bei vergleichenden Diskussionen berücksichtigt. Ferner wurden die Experimente, in der Regel, bei einer Kanalhöhe von 100(5) μm durchgeführt, einige hingegen bei 75(5) μm . Auch dies wird bei der Diskussion berücksichtigt. Zudem werden immer nur solche experimentellen Ergebnisse miteinander verglichen, bei denen dieselbe Kanalhöhe verwendet wurde. Wenn eine Kanalhöhe von 75(5) μm verwendet wurde, so wird an der betreffenden Textstelle immer explizit darauf hingewiesen, ansonsten betrug die Kanalhöhe 100(5) μm .

Um Verwirrung vorzubeugen sollte weiter erläutert werden, dass aus mehreren Gründen unterschiedliche Elektroden verwendet wurden, obwohl verschiedene Untersuchungen prinzipiell mit ein und derselben Elektrode hätten durchgeführt werden können. Beispielsweise hätten alle Untersuchungen, die ausschließlich Platin betreffen (Abschnitte 5.1-5.3), mit derselben Elektrode durchgeführt werden können. Die zuerst verwendete Platin-Elektrode wurde jedoch irreparabel beschädigt nachdem bereits eine immense Menge an Messdaten gesammelt wurde. Daraufhin wurde eine neue Platin-Elektrode nachbestellt mit der die Untersuchungen dann später fortgeführt wurden. Um den, durch den Elektrodendefekt, hervorgerufenen Zeitverlust zu minimieren wurden einige Untersuchungen mit einer aufgesputterten Platin-Elektrode durchgeführt (Abschnitt 5.1) da diese sehr rasch bereitgestellt werden konnte und ohnehin für Vergleichsmessungen gegenüber aufgesputtertem Palladium vorgesehen war (Abschnitt 5.4.1). Weitere vergleichende Messungen zeigten später, dass alle verwendeten Platin-Elektroden in ihren elektrochemischen Eigenschaften bezüglich der EOR, im Sinne der hier durchgeführten Untersuchungen (Faraday-Stromdichte, Stromausbeuten), erwartungsgemäß das gleiche Verhalten aufwiesen.

Als Referenzelektrode wurde in allen fortfolgend beschriebenen EOR-Untersuchungen eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) verwendet. Die RHE wurde dabei vor einer Untersuchung in der jeweils verwendeten Grundlösung (0,1 M H_2SO_4 , 0,1 M NaOH oder 0,05 M Na_2CO_3) hergestellt durch Elektrolyse (Kapitel 3).

Zur Detektion von Acetaldehyd und zur Bestimmung der Acetaldehyd-Stromausbeute wurde die mittlere Absorbanz des Wellenlängenbereichs 275 bis 285 nm verwendet, welche hier fortfolgend als „Absorbanz A“ bezeichnet wird. Bei der Detektion von Essigsäure im sauren Medium und der Ermittlung der entsprechenden Stromausbeute fand zudem die mittlere Absorbanz des Wellenlängenbereiches 208 bis 213 nm Anwendung, die im Fortfolgenden als „Absorbanz E“ bezeichnet wird. Die verwendeten Kalibrierkonstanten wurden im Rahmen separater Kalibriermessungen (Abschnitt 4.2.1) experimentell ermittelt und sind in Tab. 4.3 (Seite 67) aufgelistet. Konkret wurde für Acetaldehyd bzw. Absorbanz A, in saurer Lösung die Kalibrierkonstante $k_e = 3,39(11) \cdot 10^{-4} \text{ L}/\mu\text{mol}$ verwendet, welche zuvor im Lösungsmittel 0,5 M Ethanol + 0,1 M H_2SO_4 gemessen wurde. Im Alkalischen wurde entsprechend die Kalibrierkonstante $k_e = 3,04(9) \cdot 10^{-4} \text{ L}/\mu\text{mol}$ verwendet, die im Lösungsmittel 0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH experimentell bestimmt wurde. Ferner sei darauf hingewiesen, dass im Folgenden immer die, in Abschnitt 4.2.2.4 (Seite 81 fortfolgend), eingeführten Stromausbeuten verwendet werden, das heißt Gl. (4.37) für die zeitaufgelöste oder nicht-integrale Stromausbeute und Gl. (4.40) für die integrale Stromausbeute.

5.1 Die EOR an Platin in saurem und alkalischem Medium

In diesem Abschnitt soll die EOR an polykristallinem Platin in saurem und alkalischem Medium anhand von CV-Messungen miteinander verglichen sowie einige wesentliche Eigenschaften der EOR dargelegt werden. Um gezielt einen Vergleich der EOR in beiden Medien zu ermöglichen wurden alle Untersuchungen unter möglichst ähnlichen Bedingungen und mit derselben Elektrode in beiden Elektrolyten (0,5 M Ethanol + 0,1 M H₂SO₄ sowie 0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH) durchgeführt. Hierzu wurde eine mit Platin besputterte polykristalline Gold-Elektrode Pt(Au) verwendet. Dabei betrug die Platin-Schichtdicke etwa 100 nm und die Elektrode wies die elektrochemischen Eigenschaften einer polykristallinen Pt-Elektrode auf. Die reale Oberfläche der Elektrode betrug 0,089(10) cm², entsprechend eines Rauigkeitsfaktors von 1,27(15) (Kapitel 3).

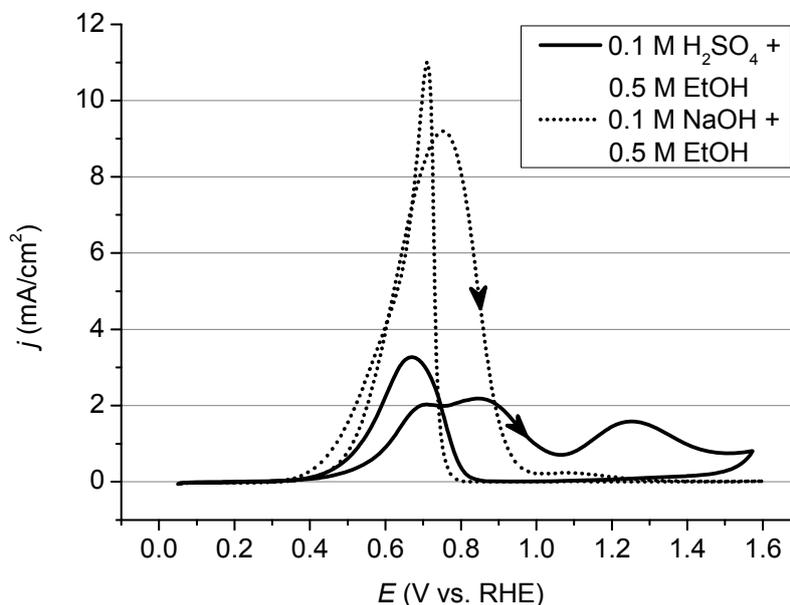


Abbildung 5.1 Zyklische Voltammogramme, jeweils 10. Zyklus. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s, Flussrate: 5,2(2) μ L/s. Schwarze Linie: 0,5 M Ethanol + 0,1 M H₂SO₄. Gepunktete Linie: 0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH. Die Pfeilspitzen deuten die Stromdichten an, die im (anodischen) Potentialhinlauf gemessen wurden. Nach dem Erreichen des Potentialmaximums wurde die Potentialaufrichtung umgekehrt (Stromdichten ohne Pfeilspitze).

In Abb. 5.1 sind nun CV-Messungen der EOR graphisch dargestellt, die in beiden untersuchten Elektrolyten bei einer festen Flussrate durchgeführt wurden. Der Verlauf der Faraday-Stromdichten ist dabei vergleichbar mit dem, aus der Literatur zu erwartenden, mit zwei bzw. drei Hinlaufpeaks (ein Doppel- und ein Einfachpeak) und einem Rücklaufpeak im Sauren [20,25,29] sowie einem Hin- und einem Rücklaufpeak im Alkalischen [59]. Das Zustandekommen der Peaks, das heißt die Abnahme der Faraday-Stromdichten im Potentialhinlauf, bei Potentialen grob größer als 0,8 V vs. RHE, kann mit dem Aufbau einer Sauerstoffchemisorptionsschicht (Pt-O) [14,123] auf dem Platin-Elektrokatalysator erklärt werden, welche die EOR blockiert [19,64]. Weiter kann das Auftreten eines zweiten Oxidationspeaks bei großen Potentialen im Sauren durch eine vergleichsweise langsame

Ausbildung der Pt-O-Schicht erklärt werden, an der Ethanol immernoch reagieren kann [19]. Wenn die Platinoxid-Schicht im Potentialrücklauf bei ausreichend kleinen Potentialen wieder abgebaut (Pt-O zu Pt reduziert) wird, so wird die Oberfläche der Elektrode erneut aktiv für die EOR, wodurch ein Rücklaufpeak entsteht.

Obwohl die genannten Vergleichsuntersuchungen [20,25,29,59] aus der Literatur, im Gegensatz zu den hier beschriebenen Experimenten, mehrheitlich bei ruhendem Elektrolyten durchgeführt wurden, sind die gemessenen Faraday-Stromdichten dennoch vergleichbar. Dies ist dadurch begründet, dass die EOR stark kinetisch gehemmt ist. Das bedeutet, dass gemessene Faraday-Stromdichten, selbst bei ruhendem Elektrolyten (bei hinreichend großen Ethanolkonzentrationen), überwiegend das träge Verhalten der Reaktion widerspiegeln. Eine Vergrößerung des Materialtransports kann daher nur einen geringen Einfluss auf die Faraday-Stromdichten haben. Dabei ist wichtig zu unterstreichen, dass dies für alle EOR-Untersuchungen gilt, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden. Dass die EOR unter den vorliegenden Bedingungen dominant kinetisch gehemmt ist kann mit Hilfe eines Vergleiches der gemessenen Faraday-Ströme und der theoretisch zu erwartenden Transportgrenzströme experimentell untermauert werden (Abschnitt 5.5.1).

Anhand von Abb. 5.1 ist nun weiter zu erkennen, dass die Stromdichten bei gleichem Potential im Alkalischen, für Hin- und Rücklaufpeak, im Potentialbereich 0,5 bis 0,8 V vs. RHE, durchschnittlich etwa 4 mal so groß sind wie im Sauren. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit älteren Untersuchungen aus der Literatur [85]. Mögliche Erklärungen für die Aktivitätsvergrößerung (größeren Stromdichten bei gleichem Potential) im Alkalischen gegenüber dem Sauren wurden bereits in den Abschnitten 1.3.2-1.3.3 beschrieben. Dabei könnte die Vergrößerung der Aktivität zum einen mit dem größeren Anteil an deprotonierten Ethanol-Molekülen ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$) in alkalischer Umgebung zusammenhängen, da diese vermutlich eine größere Reaktionsrate aufweisen als protonierte Ethanol-Moleküle ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) [65]. Ferner wurde in Abschnitt 1.3.3 erörtert, dass die Elektrooxidation von CO_{ad} , eines adsorbierten Zwischenproduktes der EOR, im Alkalischen schon bei kleineren Elektrodenpotentialen beginnt als in saurem Medium [60,69]. Daher sollte CO_{ad} im Alkalischen weniger stark als Katalysatorgift wirksam sein, wodurch die EOR im Alkalischen ebenfalls beschleunigt werden könnte.

Darüber hinaus wurden während der CV-Untersuchungen UV-Absorbanzen gemessen. Diese wurden gemeinsam mit den gemessenen Faraday-Strömen ausgewertet und die zugehörigen Acetaldehyd-Stromausbeuten bestimmt. Entsprechende Auswertungen sind in Abb. 5.2 dargestellt. Dabei sind jeweils die Faraday-Ströme (2. Graph von oben) und Absorbanzen (3. Graph von oben) des 5. Zyklus einer CV-Messung als Funktion der Zeit aufgetragen. Anhand der UV-Absorbanzen und insbesondere der daraus berechneten Acetaldehyd-Stromausbeuten (unterster Graph) kann beobachtet werden, dass die Acetaldehyd-CE im Sauren, praktisch über den gesamten Zyklus, stets nahe bei 100% liegt. Im Vergleich ist die Acetaldehyd-CE im Alkalischen nur im Potentialhinlauf bei kleinen Potentialen (grob etwa $< 0,6$ V vs. RHE) bis auf wenige Prozent nahe an 100%, ansonsten jedoch deutlich kleiner.

5 Untersuchungen der EOR

Ferner ist zu erkennen, dass die Acetaldehyd-CE im Potentialhinlauf, in beiden Medien, mit zunehmendem Potential tendentiell kleiner wird.

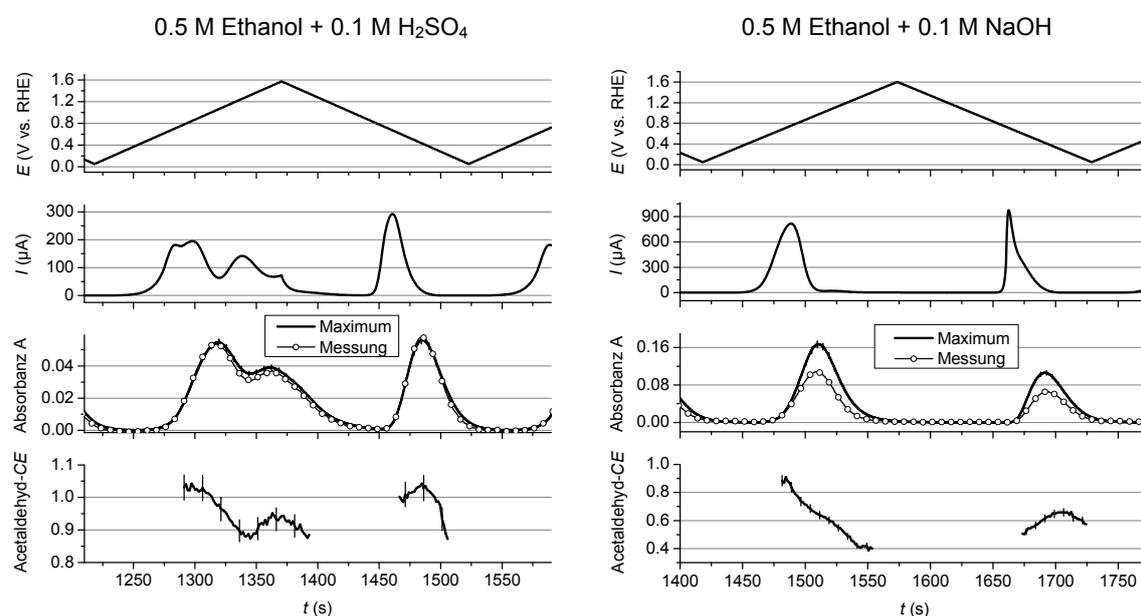


Abbildung 5.2 Jeweils 5. Zyklus einer CV-Messung als Funktion der Zeit aufgetragen. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s, Flussrate: 5,2(2) $\mu\text{L/s}$. Links: In 0,5 M Ethanol + 0,1 M H_2SO_4 . Rechts: In 0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH. Oben: Elektrodenpotential. Zweiter Graph von oben: Gemessene Stromstärke. Dritter Graph von oben: Gemessene (Linie mit Kreisen) und maximale Absorbanz A (Linie). Unten: gemessene Stromaussbeute für Acetaldehyd bestimmt aus Division von gemessener durch maximale Absorbanz A.

Ferner wurden die CV-Untersuchungen (integral) ausgewertet und die entsprechenden Werte in Tab. 5.1 zusammengefasst. Zunächst sind, wie weiter oben (Abb. 5.1) bereits festgehalten wurde, die (Peak-)Stromdichten im Alkalischen etwa viermal größer als im Sauren. Weiter sind die integralen Acetaldehyd-Stromaussbeuten im Sauren, mit etwa 95%, sehr groß, die im Alkalischen dagegen, mit etwa 63%, deutlich kleiner.

	(erster) anodischer Peak		kathodischer Peak		insgesamte
	j_{max} (mA/cm ²)	Acetaldehyd-CE*	j_{max} (mA/cm ²)	Acetaldehyd-CE*	mittlere Acetaldehyd-CE**
sauer	2.19(25)	94(4)%	3.28(37)	98(4)%	95(4)%
alkalisch	9.2(10)	63(3)%	11.0(12)	62(3)%	62.7(3)%

Tabelle 5.1 Peak-Stromdichten (Maximalwerte) und integrale Acetaldehyd-Stromaussbeuten aus den CV-Messungen in Abb. 5.2. *) Diese Werte sind Mittelwerte aus 5 Zyklen (6. bis 10. Zyklus), wobei jeder Peak separat integral ausgewertet wurde. **) Diese Werte sind integrale Werte über 10 Zyklen.

Auf das Vorliegen großer Acetaldehyd-Stromaussbeuten (nahe 100%) an einer glatten Elektrode in saurer Umgebung und unter erzwungener Konvektion wurde bereits in einer anderen Untersuchung hingewiesen (Messung der Acetaldehyd-CE durch Inline-MS) [29]. Ein neues Ergebniss ist jedoch die Messung der Acetaldehyd-CE in alkalischer Umgebung an einer glatten Elektrode unter starker erzwungener Konvektion sowie die damit verbundene große

Acetaldehyd-CE. Eine solch große Acetaldehyd-CE (ca. 63%) konnte, nach dem aktuellen Stand der Literatur, zuvor in keiner anderen Untersuchung im Alkalischen festgestellt werden. Bisherige Experimente wurden dabei an porösen Elektroden und/oder ruhendem Elektrolyten durchgeführt [62,63]. Ferner ist bisher kein direkter Vergleich der Acetaldehyd-CE in beiden Medien unter diesen Bedingungen bekannt. Die neuen Ergebnisse bezüglich der EOR werden später, gemeinsam mit den experimentellen Resultaten aus den nun folgenden Abschnitten, in einem größeren Zusammenhang diskutiert werden.

Zusammenfassung – EOR an Platin im Sauren und Alkalischen

- Für die EOR an Platin konnten bei einem Vergleich zwischen alkalischer und saurer Umgebung die folgenden, wesentlichen Beobachtungen gemacht werden:
 - In alkalischem Elektrolyten wurden etwa viermal größere Faraday-Stromdichten beobachtet wie in saurem.
 - Die Acetaldehyd-CE ist im Alkalischen kleiner als im Sauren.

5.2 EOR-Experimente in saurer Lösung an Platin

Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen zur EOR in saurer Umgebung wurden alle an einer glatten, polykristallinen Pt-Elektrode durchgeführt. Die reale Oberfläche der Elektrode betrug $0,109(11) \text{ cm}^2$ entsprechend eines Rauigkeitsfaktors von $1,54(16)$ (Kapitel 3). Ferner wurden wässrige, saure Ethanollösungen (Ethanol + $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) unterschiedlicher Ethanolkonzentrationen, meist $0,5 \text{ M}$ Ethanol, verwendet.

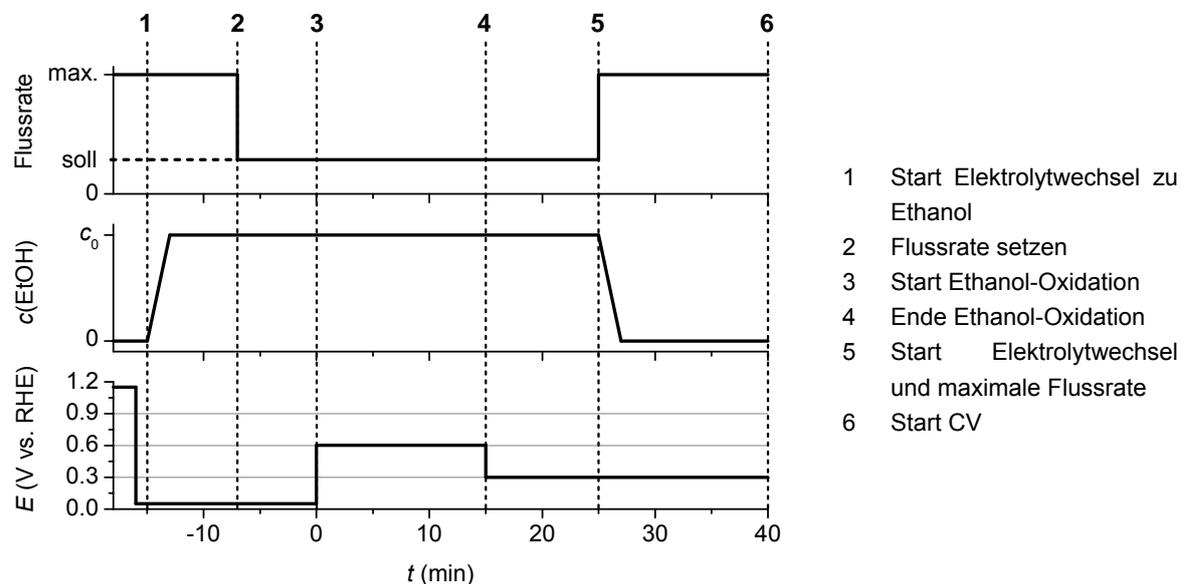


Abbildung 5.3 Schema der verwendeten Messabfolge bei Durchführung der CA-Messungen.

Die EOR wurde mithilfe chronoamperometrischer Messungen bei konstantem Oxidationspotential untersucht. Abbildung 5.3 zeigt hierzu schematisch den Potentialverlauf während einer jeweiligen CA-Messung. Die Elektrode wurde vor jeder Ethanol-Messung gereinigt, durch Zyklisierung bzw. CV-Messung im Grundelektrolyten ($0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) zwischen

den Potentialgrenzen 0,05 und 1,57 V vs. RHE. Die Zyklisierung wurde stets bei einem Potential von 1,15 V vs. RHE beendet, welches im Anschluss gehalten wurde, da die Oberfläche bei diesem Potential reversibel oxidiert wird (Pt-OH- und Pt-O-Bildung) und sich daher keine störenden Adsorbate bilden können. Innerhalb weniger Sekunden nach Beendigung der Zyklisierung fand dann ein Potentialsprung von 1,15 auf 0,05 V vs. RHE statt. Unmittelbar darauf (innerhalb weniger Sekunden) wurde ein Elektrolytwechsel auf ethanolhaltige Lösung initiiert und bei dem weiterhin konstanten Potential von 0,05 V vs. RHE durchgeführt. In saurer Umgebung wird die Ethanol-Adsorption bei diesem Potential durch das Vorhandensein von Pt-H unterdrückt [55]. Durch das beschriebene Vorgehen konnten alle elektrochemischen Messungen der Ethanoloxidation mit einer möglichst reproduzierbaren und adsorbatfreien Elektrodenoberfläche begonnen werden. Nachdem der Elektrolyt bei maximaler Flussrate ($\sim 15 \mu\text{L/s}$) vollständig ausgetauscht war, wurde die gewünschte Soll-Flussrate für die jeweilige CA-Messung eingestellt. Bis dann die eigentliche CA-Messung gestartet wurde, wurde stets ausreichend viel Zeit gelassen ($\geq 5 \text{ min}$), sodass sich ein Gleichgewichts- bzw. Grund-Signal in den gemessenen UV-Absorbanzen einstellen konnte, welches dann in den entsprechenden Auswertungen als Basis- bzw. Referenz-Null-Linie verwendet wurde. Durch einen Potentialsprung auf das Oxidationspotential (meist 0,6 V vs. RHE) bei $t = 0 \text{ min}$ wurde die eigentliche CA-Messung gestartet und für die Oxidationsdauer (meist 15 min) fortgeführt. Die CA-Messung wurde dann gestoppt durch einen Potentialsprung auf 0,3 V vs. RHE, da bei diesem Potential praktisch keine Oxidation von Ethanol und Ethanol-Adsorbaten stattfindet. Bevor der Elektrolyt wieder durch Grundlösung ersetzt wurde, wurde ausreichend viel Zeit gelassen (10 min) damit sich in den gemessenen UV-Absorbanzen wieder ein Basis-Signal einstellen konnte. Nach dem vollständigen Austausch des Elektrolyten wurden CV-Messungen (Stripping-CVs) bzw. reinigende Zyklisierungen für die nächste CA-Messung durchgeführt.

5.2.1 Flussraten- und Konzentrationseinflüsse

Es wurden Flussraten- und Konzentrationseinflüsse auf die EOR bei konstantem Oxidationspotential untersucht. Einige der durchgeführten CA-Messungen sind exemplarisch in Abb. 5.4 dargestellt. Auf der linken Seite der Abbildung ist die Faraday-Stromstärke der Ethanol-Oxidation bei 0,6 V vs. RHE als Funktion der Zeit nach dem Potentialsprung für verschiedene Flussraten gezeigt. Auf der rechten Seite sind entsprechende Werte für unterschiedliche Ethanolkonzentrationen bei vergleichbarer Flussrate gezeigt. Die großen Stromstärken zu Beginn der Messung ($< 10 \text{ s}$) können durch kapazitive Ströme sowie durch die Oxidation von Adsorbaten (Pt-H, Ethanol-Adsorbate die sich während des Potentialsprungs bilden) erklärt werden.

Zur Verdeutlichung von Strömungs- und Konzentrationseinflüssen wurde ferner der Oxidationsstrom bei 30 s nach dem Potentialsprung für mehrere (wiederholte) Messungen ausgewertet. In Abb. 5.5 sind zugehörige Stromstärke-Werte aufgetragen, auf der linken Seite der Abbildung als Funktion der Flussrate und auf der rechten Seite in Abhängigkeit der Ethanolkonzentration.

Aus den, in Abb. 5.4-5.5 dargestellten, Messwerten ist zum einen erkenntlich, dass die Flussrate im untersuchten Bereich keinen signifikanten Einfluss auf die Stromstärke im Rahmen

der Messgenauigkeit aufweist, obwohl die Flussrate um einen Faktor von etwa 10 vergrößert bzw. variiert wurde. Tendenziell konnte zwar, wie in Abb. 5.4 auf der linken Seite zu sehen, für kleine Flussraten ($< 1 \mu\text{L/s}$), eine leichte Abnahme des Faraday-Stromes mit abnehmender Flussrate beobachtet werden. Diese Veränderung des Faraday-Stromes ist aber kleiner, als die, bei wiederholter Messung beobachtete Schwankung des Faraday-Stromes, wahrscheinlich verursacht durch, eine von Messung zu Messung leicht verschiedene Belegung der Oberfläche mit Adsorbaten. Die schwachen Flussrateneffekte gehen in Abb. 5.5 in diesen Schwankungen unter. Um hier Flussrateneffekte sichtbar zu machen, müsste in weiteren Untersuchungen die Anzahl der Messungen vergrößert werden (in Abb. 5.5 wurden die Messungen zweimal durchgeführt).

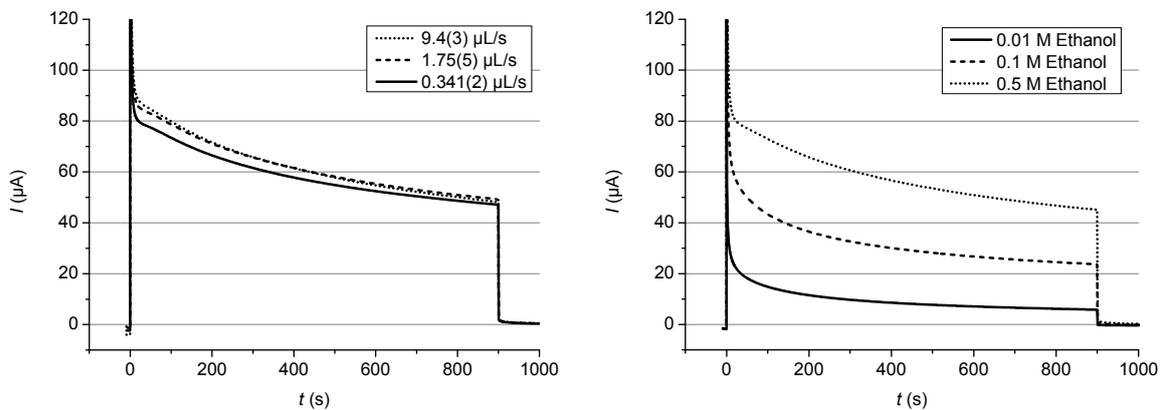


Abbildung 5.4 Chronoamperometrische Messungen zur EOR. Oxidationspotential: $0,6 \text{ V vs. RHE}$. Links: Faraday-Stromstärke als Funktion der Zeit für verschiedene Flussraten in $0,5 \text{ M Ethanol} + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Rechts: Faraday-Stromstärke als Funktion der Zeit für unterschiedliche Ethanolkonzentrationen in $\text{Ethanol} + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ bei ca. $0,85 \mu\text{L/s}$.

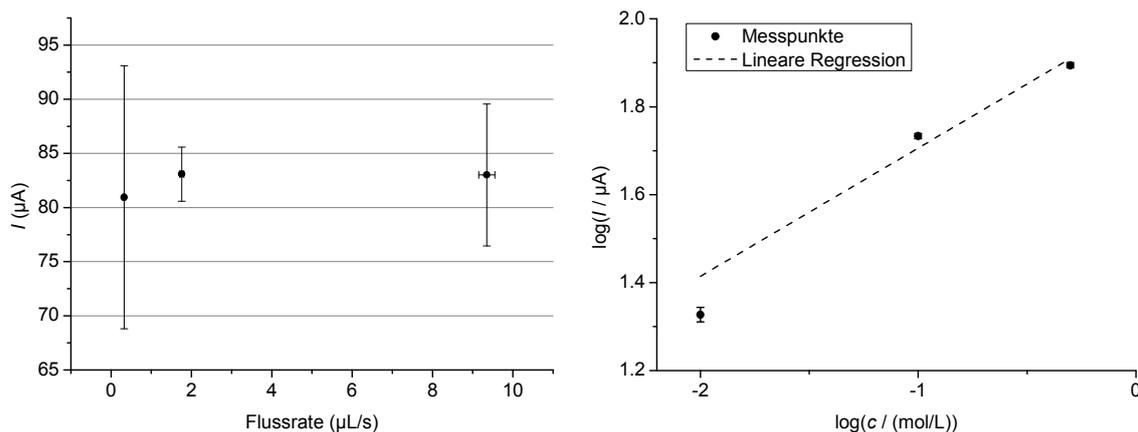


Abbildung 5.5 Stromstärke bei 30 s nach dem Potentialsprung aus den CA-Messungen (Abb. 5.4). Links: als Funktion der Flussrate ($0,5 \text{ M Ethanol} + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$). Rechts: als Funktion des Ethanolkonzentration, doppelt-logarithmisch aufgetragen ($\text{Ethanol} + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, ca. $0,85 \mu\text{L/s}$).

Des Weiteren sind, bei Betrachtung der dargestellten Messwerte (Abb. 5.4-5.5), deutliche Einflüsse der Ethanolkonzentration auf die Faraday-Ströme sichtbar. Unter Annahme

des durch Gl. (2.18) (Seite 34) beschriebenen Geschwindigkeitsgesetzes folgt für den Faraday-Strom I :

$$I = z_e F A \cdot k_R \cdot c^{\alpha_R} \quad (5.1)$$

Mit der Anzahl z_e der pro reagierendem Ethanol-Molekül ausgetauschten Elektronen, der Faradaykonstante F , der Elektrodenoberfläche A , einer Geschwindigkeitskonstante k_R , der Ethanolkonzentration c und einer Reaktionsordnung α_R . Hieraus folgt nach Logarithmierung beider Seiten von Gl. (5.1):

$$\log(I) = \log(z_e F A k_R) + \alpha_R \cdot \log(c) \quad (5.2)$$

In einer doppelt-logarithmischen Auftragung des Faraday-Stromes über die Konzentration sollte sich nach Gl. (5.2) ein linearer Zusammenhang ergeben. Danach können prinzipiell die Größen $\log(z_e F A k)$ und damit die Geschwindigkeitskonstante k_R aus dem Achsenschnittwert sowie die Reaktionsordnung α_R aus der Steigung einer entsprechenden Geraden bestimmt werden.

Anhand der doppelt-logarithmischen Auftragung (Abb. 5.5, rechts) des gemessenen Faraday-Stromes gegen die Ethanolkonzentration kann nun eine signifikante Abweichung vom, durch Gl. (5.1) beschriebenen, linearen Verhalten beobachtet werden. Offenbar ist das Geschwindigkeitsgesetz (Gl. (5.1)) im untersuchten Konzentrationsbereich nicht gültig. Es scheint daher weitere Konzentrationseffekte zu geben, die in Gl. (5.1) nicht berücksichtigt wurden. Dennoch wurde aus den Messdaten eine mittlere Reaktionsordnung bestimmt. Dazu wurde aus der mittleren Geraden ein Wert von $\alpha_R = 0,29(6)$ ermittelt (Steigung der mittleren Geraden, gestrichelte Linie in Abb. 5.5 rechts). Diese Messergebnisse stehen im Einklang mit einer Untersuchung von Hitmi et. al. [25]. Dort wurde, bei stagnierendem Elektrolyten, für hinreichend kleine Ethanolkonzentrationen (< ca. 20 mM), das durch Gl. (5.1) beschriebene Geschwindigkeitsgesetz verifiziert und eine Reaktionsordnung von 0,7 ermittelt. Für größere Ethanolkonzentrationen gab es auch dort deutliche Abweichungen vom, durch Gl. (5.1), vorhergesagten Verhalten und die Steigung der, durch die Messwerte beschriebenen, Kurve wurde deutlich kleiner als 0,7.

Um nun aktuelle (nicht-integrale) Acetaldehyd-Stromausbeuten aus den Messdaten zu ermitteln, wurde entsprechend der in Abschnitt 4.2.2.4 beschriebenen Methode, die maximale UV-Absorbanz A , nach Gl. (4.36), aus den gemessenen Faraday-Strömen berechnet und mit der gemessenen Absorbanz A verglichen. Es sei nochmals daran erinnert, dass die maximale Absorbanz sich hierbei auf eine Acetaldehyd-Stromausbeute (Acetaldehyd-CE) von 100% bezieht. In Abb. 5.6 ist beispielhaft eine entsprechende CA-Messung dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung ist die gemessene Faraday-Stromstärke zu sehen. Aus dieser Faraday-Stromstärke wurde die maximale Absorbanz A (Linie) berechnet und gemeinsam mit der gemessenen Absorbanz A (Kreise) aufgetragen (Abb. 5.6, Mitte). Die im unteren Teil der Abbildung dargestellte Acetaldehyd-CE wurde aus Division der gemessenen Absorbanz durch die maximale Absorbanz berechnet (Gl. (4.37)). Anhand der Abbildung ist nun zu erkennen,

dass die Acetaldehyd-CE praktisch während der gesamten CA-Messung nicht signifikant von 100% verschieden ist.

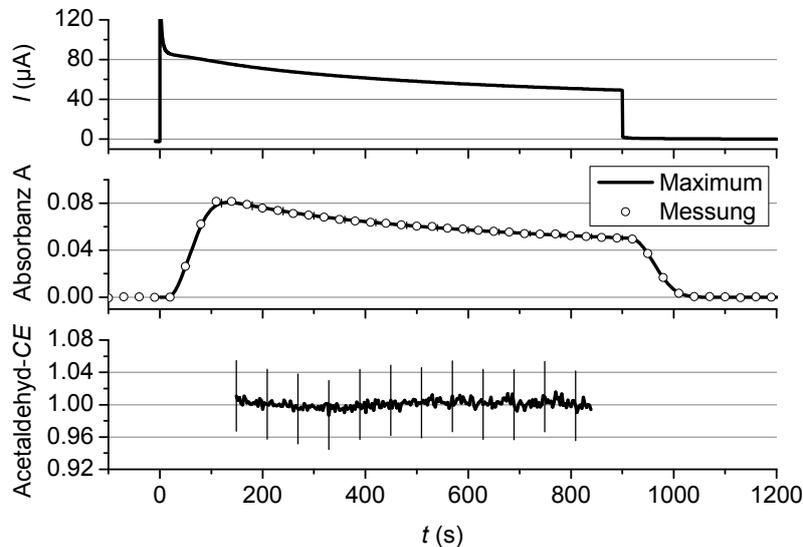


Abbildung 5.6 Chronoamperometrische Messung zur EOR. Flussrate: 1,75(5) $\mu\text{L/s}$. Oxidationspotential: 0,6 V vs. RHE. Oben: Gemessene Faraday-Stromstärke. Mitte: Gemessene (Kreise) und maximale Absorbanz A (Linie). Die Absorbanz A entspricht dabei einzig dem Reaktionsprodukt Acetaldehyd. Angezeigte Fehlerbalken sind kaum zu erkennen, da diese (teils) von den Datenpunkten verdeckt werden. Unten: Acetaldehyd-CE aus Division von gemessener durch maximale Absorbanz A.

Ferner wurden die chronoamperometrisch gemessenen Stromstärken und Stromausbeuten integral ausgewertet. Die zugehörigen Faraday-Ladungen sind in Abb. 5.7 für verschiedene Ethanolkonzentrationen als Funktion der Flussrate aufgetragen. Nun ist für die kleinste Konzentration (0,01 M Ethanol, Abb. 5.7, oben) im untersuchten Bereich keine signifikante Flussratenabhängigkeit der Faraday-Ladungsmengen zu erkennen. Für die größeren Ethanolkonzentrationen (Abb. 5.7, Mitte und unten) kann jedoch insbesondere bei kleinen Flussraten eine Abnahme der Faraday-Ladungen mit abnehmender Flussrate beobachtet werden. Der Einfluss der Flussrate ist jedoch, auch hier, verhältnismäßig klein, wenn man bedenkt, dass die relative Änderung der Faraday-Ladungsmenge über den gesamten Bereich stets kleiner etwa 15% ist obwohl die Flussrate vervielfacht wird. Ferner wurde beobachtet, dass die gemessenen Ladungsmengen bei Wiederholung einer gesamten Messreihe, zum Teil systematisch größer oder kleiner als zuvor waren. Dies ist vermutlich, wie oben bereits erläutert, auf, von Messung zu Messung, leicht verschiedene Adsorbatbelegungen bzw. aktive Oberflächen zurückzuführen.

In Abb. 5.8 sind die zugehörigen, integralen Stromausbeuten aus den CA-Messungen als Funktion der Flussrate aufgetragen. Offenbar tritt Acetaldehyd als Hauptreaktionsprodukt der EOR auf, mit Stromausbeuten nahe 100% (Abb. 5.8, oben). Dagegen wird Essigsäure bei der Reaktion in deutlich geringerer Menge gebildet als Acetaldehyd, mit Stromausbeuten kleiner als 10% (Abb. 5.8, unten). Des Weiteren ist eine Vergrößerung der Essigsäure-CE mit abnehmender Ethanolkonzentration festzustellen. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit anderen Untersuchungen aus der Literatur [19,33,34,37].

Darüber hinaus ist keine signifikante Flussratenabhängigkeit für die Acetaldehyd-CE erkennbar bei einer Ethanolkonzentration von 0,5 M. Bei den kleineren Konzentrationen (0,1 und 0,01 M) könnte jedoch eine leichte Vergrößerung der Acetaldehyd-CE mit zunehmender Flussrate interpretiert werden. Weiter kann beobachtet werden, dass die Essigsäure-CE, zusätzlich zu der bereits erwähnten Abhängigkeit von der Ethanolkonzentration, mit zunehmender Flussrate abnimmt.

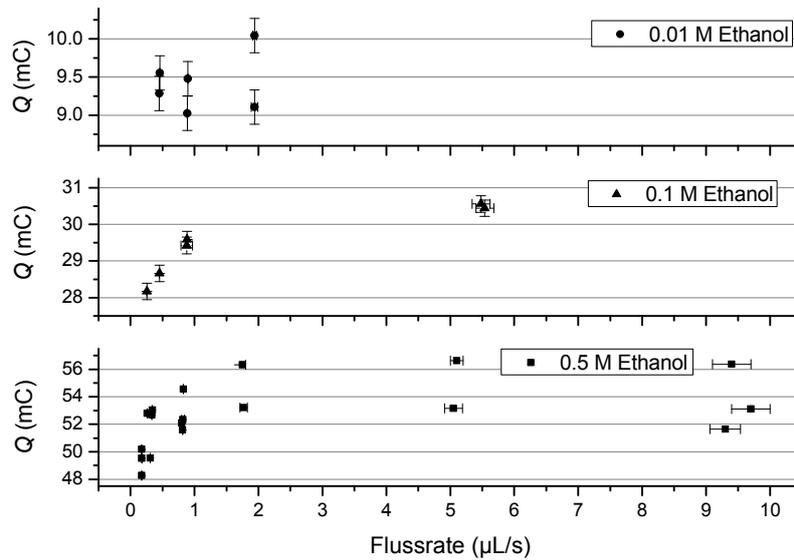


Abbildung 5.7 Aus CA-Untersuchungen der EOR (Oxidationspotential: 0,6 V vs. RHE, Oxidationsdauer: 900 s) bestimmte Faraday-Ladungen durch Integration der Faraday-Ströme über die gesamte Oxidationsdauer.

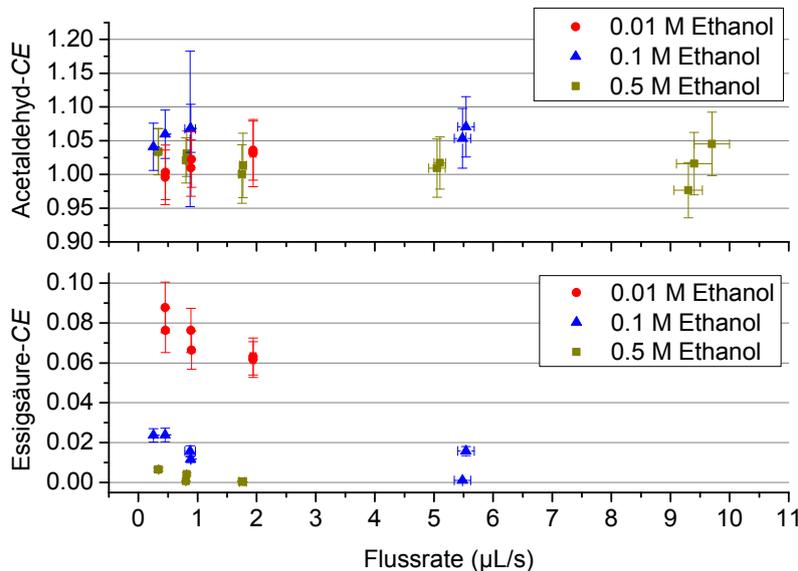


Abbildung 5.8 In den chronoamperometrischen Untersuchungen gemessene, integrale Stromausbeuten für Acetaldehyd und Essigsäure als Funktion der Flussrate. Die Werte wurden aus den Faraday-Ladungsmengen (Abb. 5.7) und zugehörigen, gemessenen Absorbanzen nach Integration über die gesamte Oxidationsdauer ermittelt.

Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass hier zur Berechnung der Stromausbeuten Kalibrierkonstanten verwendet wurden, die im Lösungsmittel 0,5 M Ethanol + 0,1 M H_2SO_4 bestimmt wurden. Die Stromausbeuten für 0,5 M Ethanol + 0,1 M H_2SO_4 sollten daher quantitativ richtige Werte darstellen. Für die anderen Ethanolkonzentrationen könnte die Acetaldehyd-*CE* jedoch bis zu etwa 10% überschätzt sein, da eine entsprechende, schwache Abhängigkeit der zugehörigen Kalibrierkonstanten von der Ethanolkonzentration, von dieser Größenordnung beobachtet werden konnte. Dies wurde jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht und entsprechend nicht bei der Quantifizierung der Stromausbeuten berücksichtigt. Für Essigsäure konnte während der Kalibriermessungen hingegen keine signifikante Abhängigkeit der zugehörigen Kalibrierkonstante von der Ethanolkonzentration beobachtet werden. Ferner ist zu erwähnen, dass die Messgenauigkeit der Stromausbeuten bei kleiner werdender Ethanolkonzentration geringer ist, da die Signal-Rausch-Verhältnisse des Faraday-Stromes und der Absorbanz, aufgrund des kleineren Materialumsatzes, abnehmen. Dies begrenzt hier vor allen Dingen die Messgenauigkeit der Essigsäure-*CE*.

Wie nun anhand von Abb. 5.8 weiter zu beobachten ist, ergibt die Summe der Stromausbeuten beider Reaktionsprodukte, für 0,01 und 0,1 M Ethanol, Werte die größer als 1 sind. Dies kann durch die gerade beschriebene, systematische Überschätzung der Acetaldehyd-*CE* für die beiden kleinen Ethanolkonzentrationen erklärt werden.

5.2.2 Einfluss des Oxidationspotentials

Des Weiteren wurde das Oxidationspotential in CA-Messungen variiert. Abbildung 5.9 zeigt hierzu exemplarisch Messungen die bei drei verschiedenen Potentialen durchgeführt wurden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Faraday-Stromstärke mit größer werdendem Potential zunimmt.

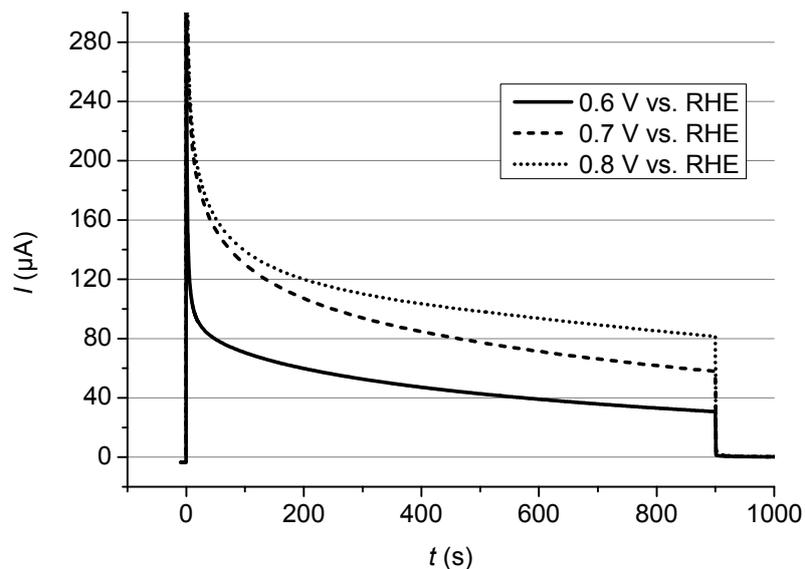


Abbildung 5.9 Chronoamperometrische Messungen zur EOR. Die Faraday-Stromstärke ist als Funktion der Zeit aufgetragen. Bei $t = 0$ s fand ein Potentialsprung auf das jeweilige Oxidationspotential statt. Oxidationsdauer: 900 s Flussrate: 5,28(3) $\mu\text{L/s}$, Elektrolyt: 0,5 M Ethanol + 0,1 M H_2SO_4 .

Ferner wurden die CA-Messungen integral ausgewertet. Die entsprechenden Faraday-Ladungen und Stromausbeuten sind in Abb. 5.10 dargestellt. Auch hier (Abb. 5.10, Oben) wird die deutliche Zunahme der Aktivität (Faraday-Ladung) mit zunehmendem Oxidationspotential deutlich. Weiter ist zu beobachten, dass die Stromausbeute für Acetaldehyd, für alle drei Potentiale nahe 100% ist und im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikante Abhängigkeit vom Oxidationspotential aufweist. Im Gegensatz dazu nimmt die Stromausbeute für Essigsäure mit steigendem Potential zu, von einer nicht-nachweisbaren Menge bei 0,6 V vs. RHE auf ca. 3% Stromausbeute bei 0,8 V vs. RHE. Die hieraus zu erwartende Abnahme der Acetaldehyd-CE kann anhand der vorliegenden Messdaten nicht verifiziert werden, da die Messgenauigkeit nicht ausreicht um eine so geringe relative Änderung der Acetaldehyd-CE nachzuweisen. Dennoch könnte tendenziell, wie aufgrund der zunehmenden Essigsäure-CE zu erwarten, eine um etwa 3% kleinere Acetaldehyd-CE bei 0,8 V vs. RHE interpretiert werden. Es sei angemerkt, dass die Nachweisempfindlichkeit für Essigsäure aufgrund des größeren Absorptionskoeffizienten größer ist als für Acetaldehyd.

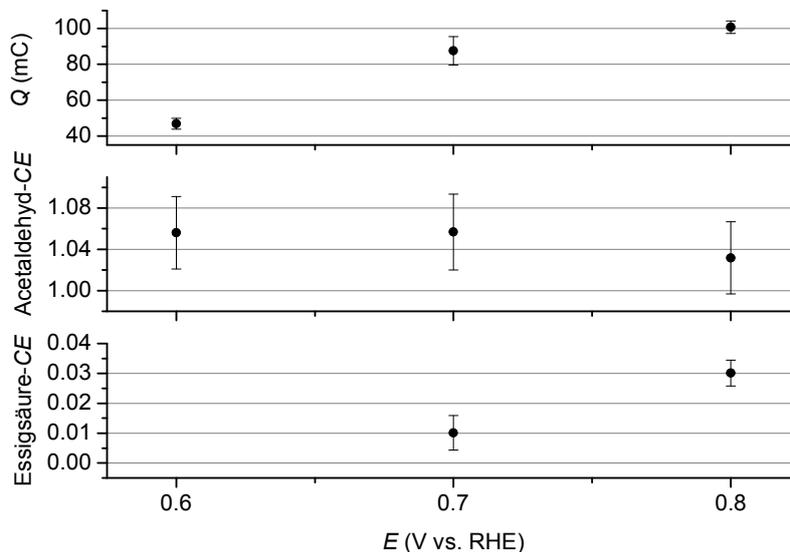


Abbildung 5.10 Aus CA-Untersuchungen der EOR ermittelte integrale Werte als Funktion des Oxidationspotentials. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus zweimal durchgeführten Messungen. Oben: Faraday-Ladungen. Mitte: Stromausbeute für Acetaldehyd. Unten: Stromausbeute für Essigsäure. Flussrate: 5,28(3) $\mu\text{L/s}$, Elektrolyt: 0,5 M Ethanol + 0,1 M H_2SO_4 .

5.2.3 Einfluss der Oxidationsdauer

In weiteren chronoamperometrischen Experimenten wurde die Oxidationsdauer variiert. Hierzu sind in Abb. 5.11 beispielhaft drei CA-Messungen dargestellt. Bei allen entsprechenden Messungen wurde ein Oxidationspotential von 0,6 V vs. RHE verwendet.

Wie bereits bei den weiter oben gezeigten CA-Untersuchungen der EOR kann eine Verkleinerung des Faraday-Stromes mit zunehmender Oxidationsdauer beobachtet werden. Transporteffekte kommen dabei nicht als Ursache für diese zeitliche Stromabnahme in Frage, da eine Variation der Flussrate keinen Einfluss auf die Faraday-Ströme hatte (Abschnitt 5.2.1) und die Reaktion hier auch nicht transportlimitiert ist (Abschnitt 5.5.1). Der zeitliche Verlauf

spiegelt daher die reine Kinetik bzw. die begrenzte Reaktionsgeschwindigkeit der EOR wider. Es wurde bereits diskutiert, dass starke Adsorbate wie CO_{ad} und $\text{CH}_{\text{x,ad}}$ [53,72] als Zwischenprodukte der EOR vermutet werden, die als Katalysatorgifte wirken könnten (Abschnitt 1.3.3). Eine fortschreitende Akkumulierung dieser Adsorbate auf der Elektrodenoberfläche wäre daher eine Erklärung für die beobachtete, zeitliche Abnahme des Faraday-Stromes. Um nun experimentelle Hinweise auf mögliche Adsorbate zu erhalten, wurden zusätzlich Stripping-Untersuchungen ergänzt, welche jeweils im Anschluss an eine CA-Messung durchgeführt wurden. In einem Stripping-CV wird dabei der mit der Entfernung von Adsorbaten verbundene Faraday-Strom gemessen.

Der Einfluss der Oxidationsdauer auf die Stripping-CVs wurde nun systematisch untersucht. Dazu wurde folgendermaßen vorgegangen. Um die EOR nach einer definierten Zeit zu beenden wurde das Potential am Ende einer CA-Messung, also nach einer gewünschten Oxidationsdauer, von 0,6 V vs. RHE auf 0,3 V vs. RHE gesetzt und gehalten (Abb. 5.3). Danach wurde der Elektrolyt bei dem festen Potential von 0,3 V vs. RHE ausgetauscht wodurch Ethanol aus dem Elektrolyten bzw. der Messzelle entfernt wurde. Im Anschluss wurde dann eine CV-Messung bzw. „Stripping“-Messung bei 0,3 V vs. RHE gestartet, bei welcher das Potential zunächst (in positive Richtung) vergrößert wurde.

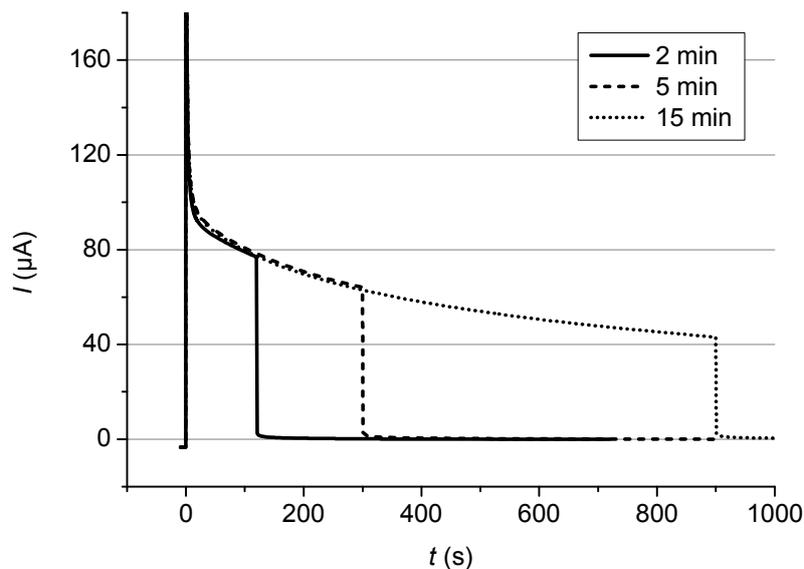


Abbildung 5.11 Chronoamperometrische Messungen zur EOR. Die Faraday-Stromstärke ist als Funktion der Zeit aufgetragen. Bei $t = 0 \text{ s}$ fand ein Potentialsprung auf 0,6 V vs. RHE statt. Flussrate: 5,23(10) $\mu\text{L/s}$, Elektrolyt: 0,5 M Ethanol + 0,1 M H_2SO_4 .

Eine entsprechende Stripping-CV-Messung ist in Abb. 5.12 wiedergegeben. Im oberen Teil dieser Abbildung ist die gemessene Stromstärke während des ersten anodischen Potentiallaufs (graue Linie) aufgetragen nachdem zuvor eine CA-Messung durchgeführt wurde. Ferner ist der folgende Zyklus zu sehen, welcher dem zyklischen Voltammogramm der saubereren (frei von Adsorbaten der EOR) Pt-Elektrode (schwarze Linie) entspricht. Während des Durchschreitens des ersten anodischen Potentiallaufes ist dabei mit einer Oxidation von möglichen Adsorbaten der EOR zu rechnen. Im unteren Teil der Abbildung ist die Differenz der Stromstärke des ersten und des zweiten anodischen Potentiallaufes aufgetragen. Dabei weist

diese Stromstärke-Differenz ΔI zwei Strompeaks auf, einen unterhalb und einen weiteren oberhalb von 0,9 V vs. RHE. Die Strompeaks sind hierbei auf die Oxidation von adsorbierten Substanzen zurückzuführen, da der Elektrolyt frei von elektrochemisch aktiven Substanzen (beispielsweise Ethanol) ist.

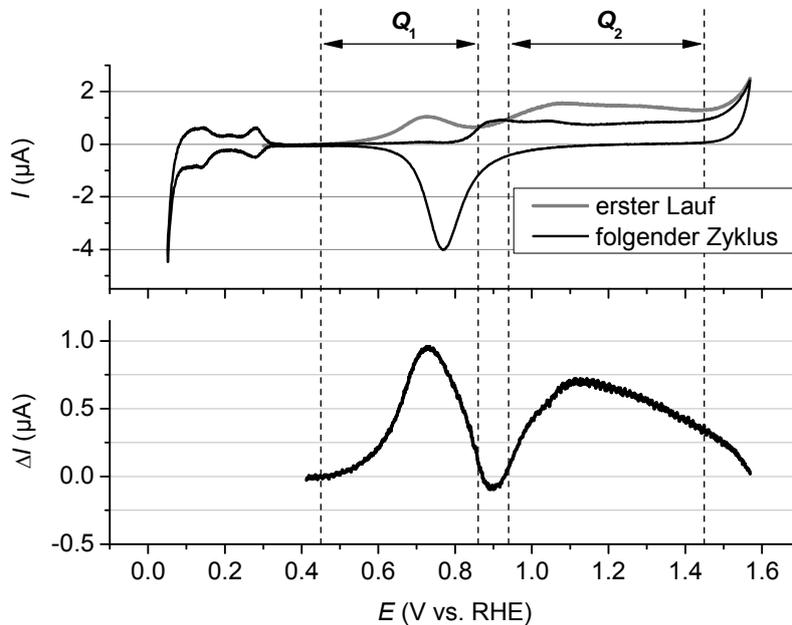


Abbildung 5.12 Stripping-CV-Messung nach einer CA-Messung mit 5 min Oxidationsdauer bei 0,6 V vs. RHE (Abb. 5.11). Die CV-Messung wurde in anodische (positive) Potentialrichtung und bei 0,3 V vs. RHE gestartet. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s. Oben: erster anodischer Potentiallauf (farbiges) und CV eines darauf folgenden Zyklus (schwarze Linie). Unten: Differenz der Stromstärke des ersten und des folgenden anodischen Potentiallaufs.

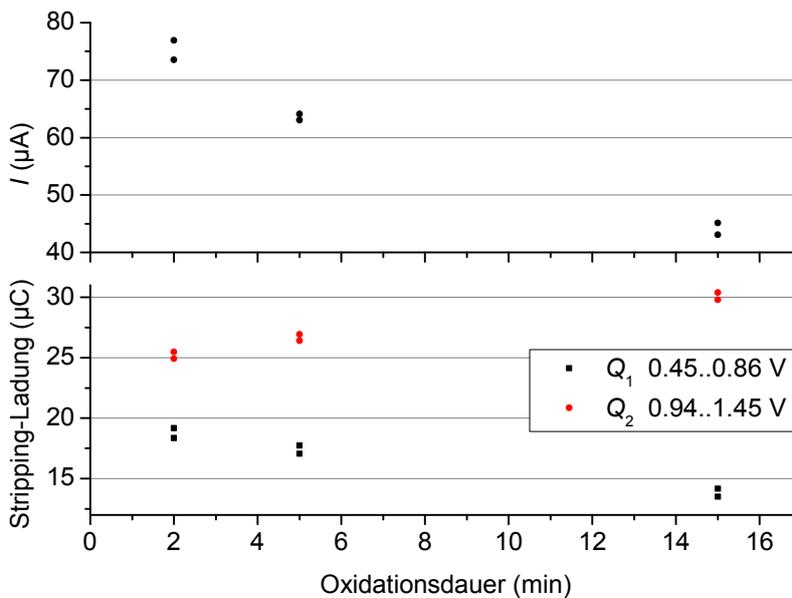


Abbildung 5.13 Oben: Faraday-Stromstärke aus der jeweiligen CA-Messung am Ende der Oxidation (Abb. 5.11). Unten: Stripping-Ladungsmengen, Q_1 (schwarze Quadrate) des Strom-Peaks unterhalb und Q_2 (rote Punkte) oberhalb von 0,9 V vs. RHE (Abb. 5.12).

Die, den beiden Stripping-Peaks entsprechenden, Ladungsmengen Q_1 und Q_2 wurden durch Integration von ΔI über den Potentialbereich 0,45 bis 0,86 V vs. RHE für Q_1 und 0,94 bis 1,45 V vs. RHE für Q_2 ermittelt und sind im unteren Teil von Abb. 5.13 als Funktion der Oxidationsdauer aufgetragen. Zudem ist im oberen Teil der Abbildung die Stromstärke am Ende der entsprechenden CA-Messung, also nach der jeweiligen Oxidationsdauer zu sehen. Es ist nun deutlich zu erkennen, dass der mit der Oxidationsdauer abnehmende Faraday-Strom (Abb. 5.13, oben) mit einer Verkleinerung der Stripping-Ladungsmenge Q_1 und einer Vergrößerung der Stripping-Ladungsmenge Q_2 verbunden ist (Abb. 5.13, unten). Dies deutet darauf hin, dass sich während Ablauf der EOR bei 0,6 V vs. RHE, mit fortschreitender Oxidationsdauer, immer mehr Adsorbate an der Elektrodenoberfläche anreichern welche die EOR in wachsendem Ausmaß blockieren und erst bei Potentialen oberhalb von 0,9 V vs. RHE oxidativ von der Elektrodenoberfläche entfernen werden können.

Die Abnahme der Ladungsmenge Q_1 mit fortschreitender Oxidationsdauer kann erklärt werden, wenn angenommen wird, dass mindestens zwei verschiedene Adsorbate vorliegen. Ein Adsorbat würde während der Ethanol-Oxidation bei 0,6 V vs. RHE entstehen (entsprechend Q_2), ein weiteres (entsprechend Q_1) erst später bei 0,3 V vs. RHE, das heißt nach der CA-Messung. Um diese Vermutung zu untermauern wurden weitere CA-Messungen durchgeführt, bei denen das Potential nach der gewünschten Oxidationsdauer nicht auf 0,3 V vs. RHE gesetzt, sondern auf 0,6 V vs. RHE gehalten wurde und dabei Ethanol aus der Lösung entfernt wurde. Dabei zeigte sich anhand der darauffolgend bei 0,6 V vs. RHE gestarteten Stripping-CVs und der zugehörigen Ladungen Q_1 und Q_2 , dass der Stripping-Peak unterhalb von 0,9 V vs. RHE praktisch nicht vorhanden war, die Stripping-Ladung Q_2 jedoch ebenfalls mit zunehmender Oxidationsdauer anwuchs. Dies deutet darauf hin, dass die Stripping-Ladung Q_1 tatsächlich (überwiegend) der Oxidation von Adsorbaten entspricht, die erst bei 0,3 V vs. RHE, also nach der eigentlichen Oxidation bei 0,6 V vs. RHE, an noch nicht blockierten Oberflächenplätzen adsorbierten. Dadurch kann nun die Verkleinerung von Q_1 mit zunehmender Oxidationsdauer (Abb. 5.13, unterer Teil, schwarze Quadrate) erklärt werden, da mit fortschreitender Dauer immer weniger freie Oberflächenplätze vorhanden sind, an welchen sich Adsorbate, nach der Oxidation, beim Wartepotential von 0,3 V vs. RHE bilden können.

5.2.4 Zusammenfassung – EOR an Platin in saurer Lösung

- Eine Vergrößerung der Flussrate hatte im untersuchten Bereich
 - keinen signifikanten Einfluss auf die Faraday-Stromdichte.
 - tendentiell eine schwache Vergrößerung der Acetaldehyd-*CE* zur Folge.
 - eine Verkleinerung der Essigsäure-*CE* zur Folge.
- Mit zunehmender Ethanolkonzentration konnte Folgendes beobachtet werden:
 - Eine Vergrößerung der Faraday-Stromdichte nach einem Sättigungsverhalten (abnehmende Reaktionsordnung).
 - Kein messbarer Einfluss auf die Acetaldehyd-*CE*.
 - Eine Verkleinerung der Essigsäure-*CE*.

- Eine Vergrößerung des Oxidationspotentials hatte im untersuchten Bereich
 - eine Vergrößerung der Faraday-Stromdichte zur Folge.
 - tendenziell eine schwache Abnahme der Acetaldehyd-*CE* zur Folge.
 - eine Vergrößerung der Essigsäure-*CE* zur Folge.

- Eine Verlängerung der Oxidationsdauer der EOR bei 0,6 V vs. RHE hatte
 - eine Abnahme der Faraday-Stromdichte zur Folge.
 - im untersuchten Bereich keinen signifikanten Einfluss auf die Stromausbeuten.
 - eine Vergrößerung der Stripping-Ladungsmenge eines Adsorbates zur Folge, welches erst oberhalb von 0,9 V vs. RHE oxidativ von der Elektrodenoberfläche entfernt werden konnte.

5.3 EOR-Experimente in alkalischer Lösung an Platin

In diesem Abschnitt wird nun speziell die EOR in alkalischer Umgebung untersucht. Die zugehörigen, nachfolgend beschriebenen Experimente wurden an einer glatten, polykristallinen Pt-Elektrode durchgeführt. Dabei betrug die reale Oberfläche der Elektrode $0,134(14) \text{ cm}^2$ entsprechend eines Rauigkeitsfaktors von $1,9(2)$ (Kapitel 3). Des Weiteren wurden die Untersuchungen in wässriger, alkalischer Ethanollösung durchgeführt (0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH).

Analog zu den Experimenten in saurer Umgebung wurden im Alkalischen chronoamperometrische Messungen zur Untersuchung der EOR bei konstantem Oxidationspotential vorgenommen. Genau wie bei den Untersuchungen im Säuren, so wurde auch im Alkalischen darauf geachtet, dass alle Messungen mit möglichst reproduzierbaren und adsorbatfreien Elektrodenoberfläche begonnen wurden. Hierzu wurde die in Abb. 5.14 gezeigte Messprozedur verwendet, die nun kurz erläutert wird.

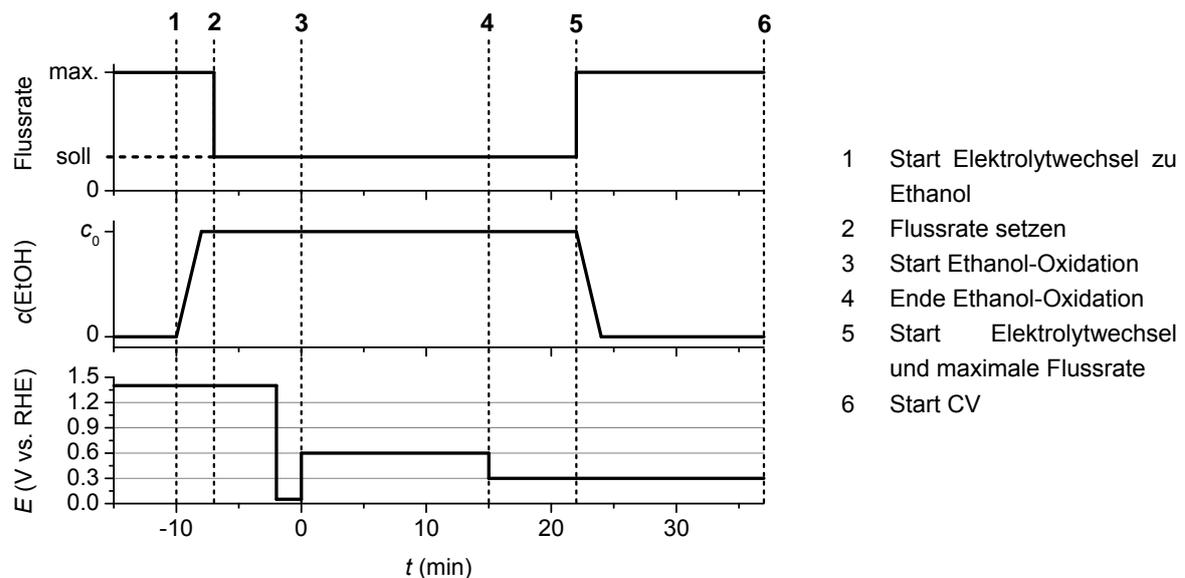


Abbildung 5.14 Schema des angewandten Messablaufs bei Durchführung von CA-Messungen.

Die Elektrode wurde vor jeder Messreihe gereinigt, durch Zyklierung bzw. CV-Messung im Grundelektrolyten (0,1 M NaOH). Die gereinigte Pt-Elektrode wird zunächst auf einem Potential von 1,4 V vs. RHE gehalten bei welchem die Oberfläche in oxidiertem Zustand ist (Pt-O) und sich daher keine unerwünschten Adsorbate bilden sowie die Ethanol-Oxidation im Alkalischen praktisch nicht stattfindet. Nun findet bei maximaler Flussrate ($\sim 16 \mu\text{L/s}$) ein Elektrolytwechsel zu ethanolhaltiger Lösung statt. Nachdem die Lösung vollständig ausgetauscht ist, wird die gewünschte Flussrate eingestellt. Dann wird für 2 min auf 0,05 V vs. RHE gesprungen um Pt-O abzubauen und so die Oberfläche zu reaktivieren. Bei diesem Potential konnte eine Ethanol-Adsorption im Alkalischen bisher nicht vollständig ausgeschlossen werden, jedoch wird diese dort zumindest stark unterdrückt. Nun beginnt bei $t = 0$ min die Ethanol-Oxidation beim gewünschten Oxidationspotential (meist 0,6 V vs. RHE) welches für die Oxidationsdauer von meist 15 min gehalten wird. Um die Oxidation zu beenden wird auf ein Elektrodenpotential von 0,3 V vs. RHE gesprungen welches im Anschluss weiter gehalten wird, da bei diesem Potential praktische keine Oxidation von Ethanol stattfindet. Vor und nach der Ethanol-Oxidation wird stets ausreichend viel Zeit gelassen (≥ 5 min), sodass sich verwertbare Basis- bzw. Null-Linien in den gemessenen UV-Absorbanzen einstellen können. Nach Entfernen von Ethanol durch einen erneuten Elektrolytwechsel kann dann eine Stripping-CV-Messung oder eine CV-Messung zur Reinigung der Elektrode gestartet werden.

5.3.1 Flussrateneinflüsse

In Abb. 5.15, auf der linken Seite, sind nun exemplarisch die gemessenen Faraday-Ströme aus drei CA-Messungen gezeigt, welche bei verschiedenen Flussraten durchgeführt wurden. Anhand der Abbildung ist eine schwache Flussratenabhängigkeit zu erkennen, wobei die Stromstärken mit zunehmender Flussrate größer werden. Auf der rechten Seite der Abbildung sind die bei etwa $t = 30$ s gemessenen Stromstärken als Funktion der Flussrate aufgetragen um die Flussratenabhängigkeit hervorzuheben.

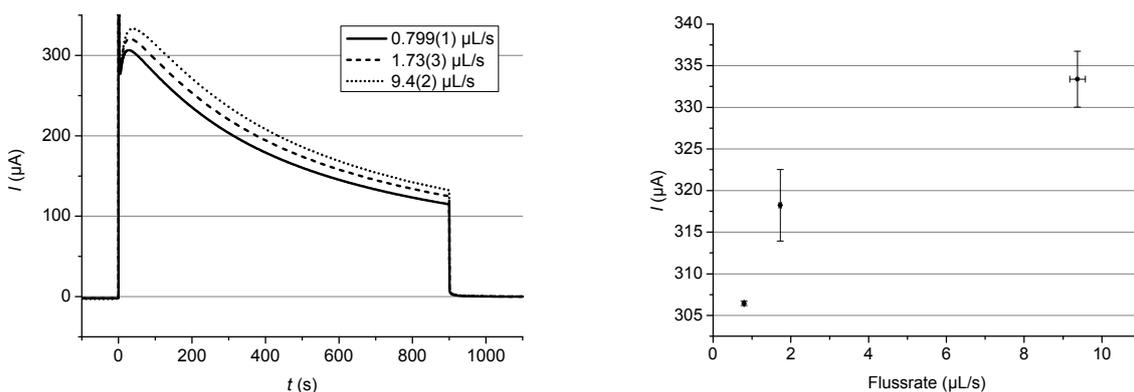


Abbildung 5.15 Chronoamperometrische Messungen zur EOR. Bei $t = 0$ s fand ein Potentialsprung auf 0,6 V vs. RHE statt. Links: Faraday-Stromstärke als Funktion der Zeit für verschiedene Flussraten in 0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH. Rechts: gemessene Faraday-Stromstärken bei $t = 30$ s (Mittelwerte aus zweimal durchgeführten Messungen) als Funktion der Flussrate.

Ferner ist auf der linken Seite zu erkennen, dass die gemessenen Faraday-Ströme, bis auf die ersten etwa 60 s, mit zunehmender Oxidationsdauer monoton kleiner werden. Diese

Abnahme des Faraday-Stromes wird später im Zusammenhang mit CV-Stripping-Messungen untersucht werden.

Zudem wurden während der chronoamperometrischen Experimente inline UV-Absorbanzen gemessen. Entsprechend ausgewertete Messungen sind in Abb. 5.16 für zwei verschiedene Flussraten, links 9,4(3) $\mu\text{L/s}$ und rechts 1,72(3) $\mu\text{L/s}$, dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung sind die gemessenen Faraday-Ströme als Funktion der Zeit aufgetragen. Die zugehörigen, gemessenen Absorbanzen für Acetaldehyd (weiße Kreise auf dünner Linie) sind in der Mitte dargestellt. Zudem sind dort aufgetragen, die aus den Faraday-Strömen berechneten, maximalen Absorbanzen (fette Linie) für eine angenommene Acetaldehyd-Stromausbeute von 100% (berechnet nach Gl. (4.36)). Im unteren Teil von Abb. 5.16 ist die gemessene Acetaldehyd-Stromausbeute dargestellt, welche aus Division der gemessenen Absorbanz durch die maximale Absorbanz berechnet wurde (berechnet nach Gl. (4.37)).

Es sollten ein paar wichtige Beobachtungen hervorgehoben werden. Zum einen scheint Acetaldehyd mit Stromausbeuten um grob etwa 75% das Hauptreaktionsprodukt zu sein. Ferner konnte für alle Messungen beobachtet werden, dass die Acetaldehyd-CE mit zunehmender Oxidationsdauer anwächst, innerhalb der Oxidationsdauer von 15 min um grob 10%. Des Weiteren kann anhand des unteren Graphen in Abb. 5.16 erkannt werden, dass die gemessenen Acetaldehyd-Stromausbeuten für die größere Flussrate (links) etwa 3% größer sind als für die kleinere Flussrate (rechts).

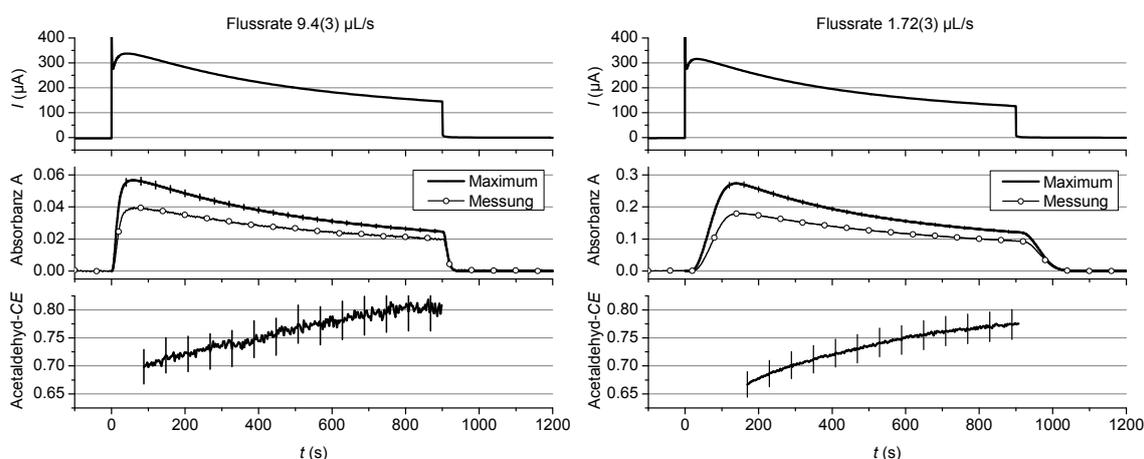


Abbildung 5.16 Chronoamperometrische Messungen zur EOR bei einer Flussrate von 9,4(3) $\mu\text{L/s}$ (links) und 1,72(3) $\mu\text{L/s}$ (rechts). Oxidationspotential: 0,6 V vs. RHE. Oxidationsdauer: 900 s. Elektrolyt: 0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH. Oben: Gemessene Faraday-Stromstärke. Mitte: Gemessene (Kreise) und maximale Absorbanz A (Linie). Angezeigte Fehlerbalken sind kaum zu erkennen, da diese (teils) von den Linien verdeckt werden. Unten: Stromausbeute für Acetaldehyd berechnet aus Division von gemessener durch maximale Absorbanz A.

Um die Flussratenabhängigkeit des Faraday-Stromes und der Acetaldehyd-CE sowie deren Signifikanz zu untersuchen wurden wiederholte CA-Messungen, entsprechend den in Abb. 5.16 dargestellten Messungen, bei unterschiedlichen Flussraten durchgeführt und integral ausgewertet. Die zugehörigen Faraday-Ladungsmengen welche durch Integration der gemessenen Faraday-Ströme bei 0,6 V vs. RHE über die gesamte Oxidationsdauer von 15 min bestimmt wurden, sind in Abb. 5.17 im oberen Teil aufgetragen, als Funktion der Flussrate.

Dabei ist festzustellen, dass die Aktivität signifikant und deutlich mit zunehmender Flussrate größer wird.

Im unteren Teil von Abb. 5.17 ist die zugehörige, integrale Acetaldehyd-Stromausbeute dargestellt. Auch für diese Messgröße ist eine Vergrößerung mit zunehmender Flussrate zu beobachten, jedoch nur für ausreichend kleine Flussraten ($< 1 \mu\text{L/s}$). Für Flussraten oberhalb von $1 \mu\text{L/s}$ ist keine signifikante Flussratenabhängigkeit der Acetaldehyd-*CE* erkennbar sondern diese scheint einen maximalen, näherungsweise konstanten Wert anzunehmen.

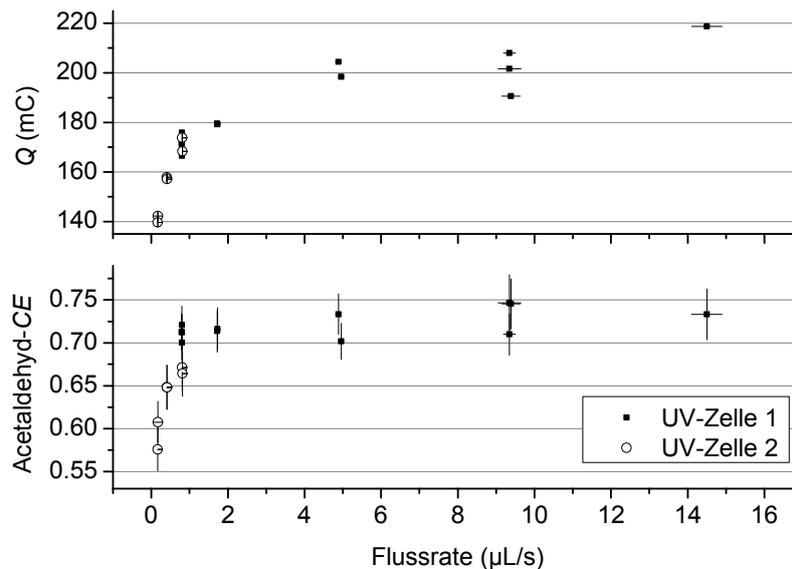


Abbildung 5.17 Aus CA-Messungen (wie Abb. 5.16) ermittelte Werte durch Integration über die gesamte Oxidationsdauer. Oben: Faraday-Ladungen. Unten: Integrale Stromausbeuten für Acetaldehyd. Für einen Teil der Messwerte (schwarze Quadrate) wurde UV-Zelle 1, mit größerer Absorptionslänge bei der Messung verwendet, für die anderen Werte (weiße Kreise) wurde UV-Zelle 2 verwendet.

5.3.2 Konzentrationseinflüsse

Bei den hier aufgeführten (Abschnitt 5.3.2 bis einschließlich Abschnitt 5.3.5) Untersuchungen betrug die Kanalhöhe der elektrochemischen Durchflusszelle $75(5) \mu\text{m}$ anstelle der sonst verwendeten $100(5) \mu\text{m}$. Dabei werden in dieser Arbeit ausschließlich solche Messwerte miteinander verglichen, die bei derselben Kanalhöhe durchgeführt wurden.

Zusätzlich zu den Strömungseinflüssen wurden nun Konzentrationseinflüsse untersucht. Hierzu sind in Abb. 5.18, auf der linken Seite, exemplarisch die Faraday-Ströme aus CA-Messungen gezeigt, welche bei drei verschiedenen Ethanolkonzentrationen durchgeführt wurden. Im rechten Graphen in Abb. 5.18 sind zugehörige Faraday-Ströme bei $t = 30 \text{ s}$ als Funktion der Ethanolkonzentration doppelt-logarithmisch aufgetragen. Auch hier gibt es, genau wie bei den entsprechenden Messungen in saurer Umgebung, eine signifikante Abweichung von einem linearen Verhalten. Somit ist das, durch Gl. (5.1), beschriebene Geschwindigkeitsgesetz für die vorliegenden Bedingungen falsifiziert. Jedoch wurde aus der mittleren Geraden (gestrichelte Linie in Abb. 5.18) eine mittlere Reaktionsordnung von $\alpha_R = 0,44(3)$ bestimmt. Die Konzentrationsabhängigkeit in alkalischer Umgebung ist ähnlich derer, die in saurem Medium beobachtet wurde.

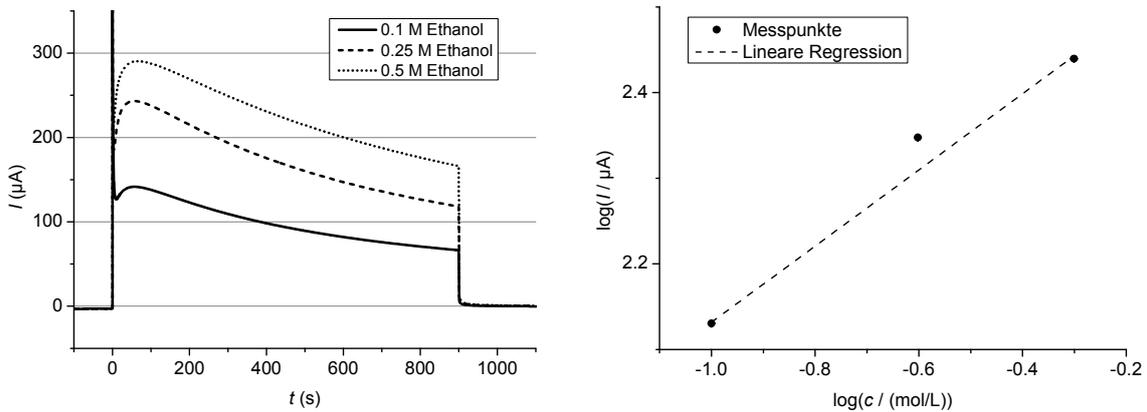


Abbildung 5.18 Chronoamperometrische Messungen zur EOR. Oxidationspotential: 0,6 V vs. RHE. Flussrate: 8,0(3) $\mu\text{L/s}$. Kanalhöhe: 75(5) μm . Links: Faraday-Stromstärke als Funktion der Zeit für verschiedene Ethanolkonzentrationen in Ethanol + 0,1 M NaOH. Rechts: gemessene Faraday-Stromstärken bei $t = 30 \text{ s}$ (Mittelwerte aus zweimal durchgeführten Messungen) als Funktion der Ethanolkonzentration, doppelt-logarithmisch aufgetragen.

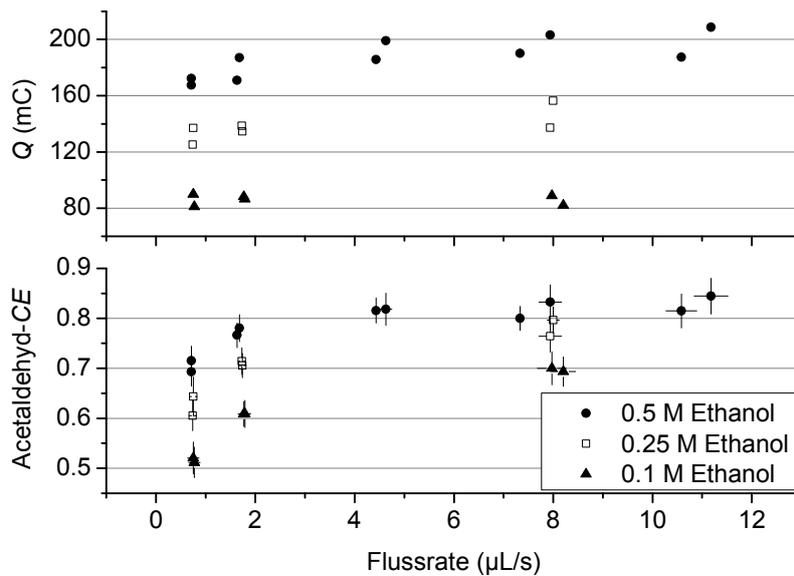


Abbildung 5.19 Aus CA-Messungen (wie Abb. 5.16) ermittelte Werte durch Integration über die gesamte Oxidationsdauer. Oxidationspotential: 0,6 V vs. RHE. Kanalhöhe: 75(5) μm . Oben: Faraday-Ladungen. Unten: Integrale Stromaussbeuten für Acetaldehyd.

Ferner wurden weitere CA-Messungen bei unterschiedlichen Flussraten und Ethanolkonzentrationen durchgeführt (entsprechend Abb. 5.16). Diese wurden integral ausgewertet und die zugehörigen Faraday-Ladungen im oberen Teil, sowie die zugehörigen integralen Acetaldehyd-Stromaussbeuten im unteren Teil von Abb. 5.19 aufgetragen. Im oberen Graphen ist nun zu erkennen, dass Faraday-Strom bzw. -Ladung mit steigender Flussrate zunimmt, für die beiden größeren Ethanolkonzentrationen 0,5 und 0,25 M. Jedoch ist für 0,1 M Ethanol keine signifikante Flussratenabhängigkeit zu verzeichnen. Hingegen ist im unteren Graphen von Abb. 5.19 für alle drei Konzentrationen zu beobachten, dass die Acetaldehyd-CE

mit zunehmender Flussrate deutlich monoton größer werden. Zudem ist eine Vergrößerung der Acetaldehyd-CE mit zunehmender Konzentration festzustellen.

5.3.3 Einfluss von Essigsäure

Essigsäure bzw. Acetat stellt ein Reaktionsprodukt der EOR dar, welches unter den Bedingungen die in einer DEFC herrschen praktisch nicht weiter Elektrooxidiert werden kann [19,40,43,62,63]. Im Betrieb wäre daher mit einer Anreicherung von Essigsäure bzw. Acetat zu rechnen. Aus diesem Grund wurde versucht, den Einfluss dieses Endproduktes auf die EOR zu untersuchen, indem eine Messreihe ohne und eine mit Zusatz von 10 mM Essigsäure zu 0,1 M Ethanol + 0,1 M NaOH durchgeführt und miteinander verglichen wurden. Die entsprechenden integralen Messwerte sind gemeinsam in Abb. 5.20 dargestellt. Anhand des oberen Teils der Abbildung ist zu erkennen, dass der Zusatz von Essigsäure keinen signifikanten Einfluss auf den Faraday-Strom zu haben scheint.

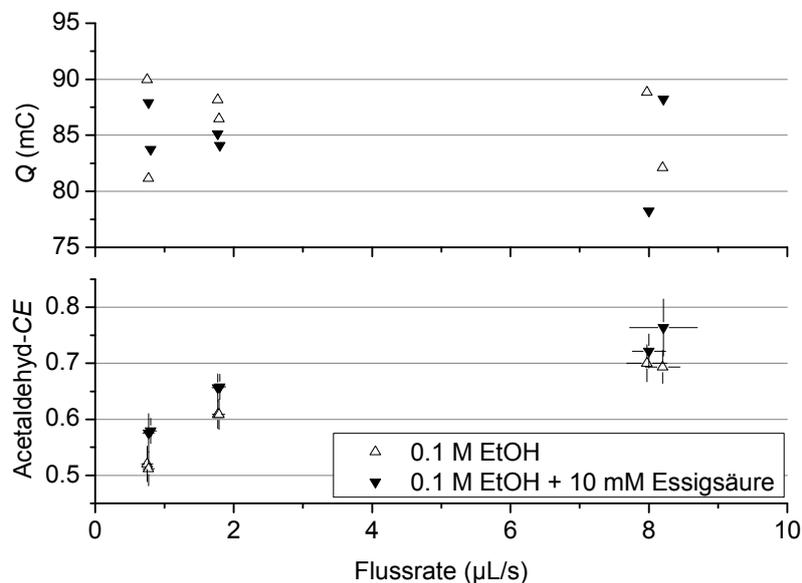


Abbildung 5.20 Aus CA-Messungen (wie Abb. 5.16) ermittelte Werte durch Integration über die gesamte Oxidationsdauer. Elektrolyt: 0,1 M Ethanol + 0,1 M NaOH (+ 10 mM Essigsäure), Oxidationspotential: 0,6 V vs. RHE. Kanalhöhe: 75(5) µm. Oben: Faraday-Ladungsmengen. Unten: Integrale Stromausbeuten für Acetaldehyd.

Weiter ist im unteren Teil von Abb. 5.20 zu beobachten, dass die Acetaldehyd-Stromausbeute offenbar signifikant, um einen Wert von etwa 0,04, größer ist für die Messreihe welche mit Essigsäurezusatz durchgeführt wurde. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass diese Veränderung nicht zweifelsfrei allein auf eine mögliche Wechselwirkung von Acetat mit der Elektrodenoberfläche bzw. der EOR zurückgeführt werden kann. Weitere Einflussgrößen können nicht ganz ausgeschlossen werden. Zum einen wäre denkbar, dass eine Veränderung der Acetaldehyd-Stromausbeute auch indirekt durch den Essigsäurezusatz aufgrund einer damit verbundenen Veränderung des pH-Wertes der Lösung verursacht worden sein könnte. Ferner könnten beispielsweise leichte Veränderungen der Elektrodenoberfläche zwischen den beiden Messreihen stattgefunden haben. Abschließend sei festgehalten, dass Acetat keinen starken

Einfluss auf die EOR zu haben scheint. Wenn es überhaupt einen Einfluss durch Acetat gibt, so scheint es höchstens eine recht geringe Wirkung (leichte Vergrößerung) auf die Acetaldehyd-Stromausbeute zu haben.

5.3.4 Einfluss des Oxidationspotentials

Um nun ferner zu untersuchen, inwieweit eine Veränderung des Oxidationspotentials Faraday-Strom und Acetaldehyd-Stromausbeute beeinflusst, wurden weitere CA-Messungen bei verschiedenen Potentialen unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. In Abb. 5.21, sind auf der linken Seite, die gemessenen Faraday-Ströme aufgetragen, die aus einer Messreihe stammen in der das Potential variiert wurde. Es ist zu erkennen, dass die gemessenen Stromstärken für kurze Zeiten nach dem Potentialsprung (< 60 s) mit wachsendem Potential zunehmen. Zur Verdeutlichung wurden wieder die Stromstärken bei $t = 30$ s als Funktion des Oxidationspotentials auf der rechten Seite in Abb. 5.21 aufgetragen. Dabei nimmt die Stromstärke (bei $t = 30$ s) offenbar, im untersuchten Potentialbereich, näherungsweise linear mit dem Potential zu. Ferner kann anhand der linken Seite von Abb. 5.21 beobachtet werden, dass die Abnahme des Faraday-Stromes mit der Oxidationsdauer für größer werdende Potentiale zunimmt. Bei $0,7$ V vs. RHE ist die Degradation des Oxidationsstromes sogar so stark, dass die Stromstärke am Ende der Oxidationsdauer ($t = 900$ s) kleiner wird, als bei den geringeren Oxidationspotentialen $0,65$ und $0,6$ V vs. RHE. Letzteres könnte auf eine, bei $0,7$ V vs. RHE rascher ablaufende Ausbildung einer inerten Pt-O-Schicht [14] erklärt werden, welche die EOR vermutlich hemmt [19,64]

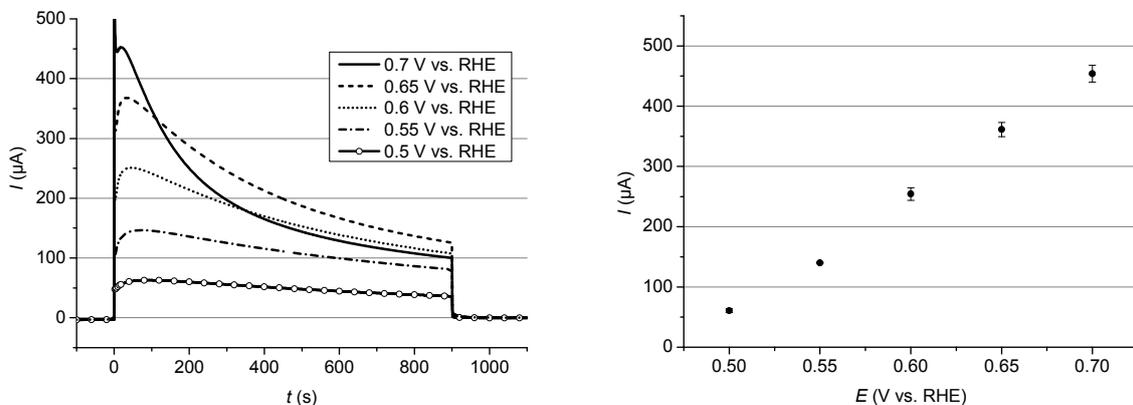


Abbildung 5.21 Chronoamperometrische Messungen zur EOR. Bei $t = 0$ s fand ein Potentialsprung auf das jeweilige Oxidationspotential statt. Oxidationsdauer: 900 s. Flussrate: $7,4(1)$ $\mu\text{L/s}$. Kanalhöhe: $75(5)$ μm . Elektrolyt: $0,5$ M Ethanol + $0,1$ M NaOH. Links: Faraday-Stromstärke als Funktion der Zeit. Rechts: gemessene Faraday-Stromstärken bei $t = 30$ s (Mittelwerte aus zweimal durchgeführten Messungen) als Funktion des Oxidationspotentials.

Die entsprechenden integralen Werte aus den CA-Messungen, also Oxidations-Ladungsmenge und integrale Acetaldehyd-Stromausbeute sind in Abb. 5.22 dargestellt. Im oberen Teil dieser Abbildung ist zu sehen, dass die Ladungsmenge grob linear mit dem Potential ansteigt und dann bei $0,65$ V vs. RHE ein Maximum bzw. Plateau erreicht. Zudem ist im unteren Teil von Abb. 5.22 eine näherungsweise, lineare Abnahme der integralen

Acetaldehyd-Stromausbeute mit zunehmendem Potential zu erkennen, von etwa 90% bei 0,5 V vs. RHE auf etwa 75% bei 0,7 V vs. RHE.

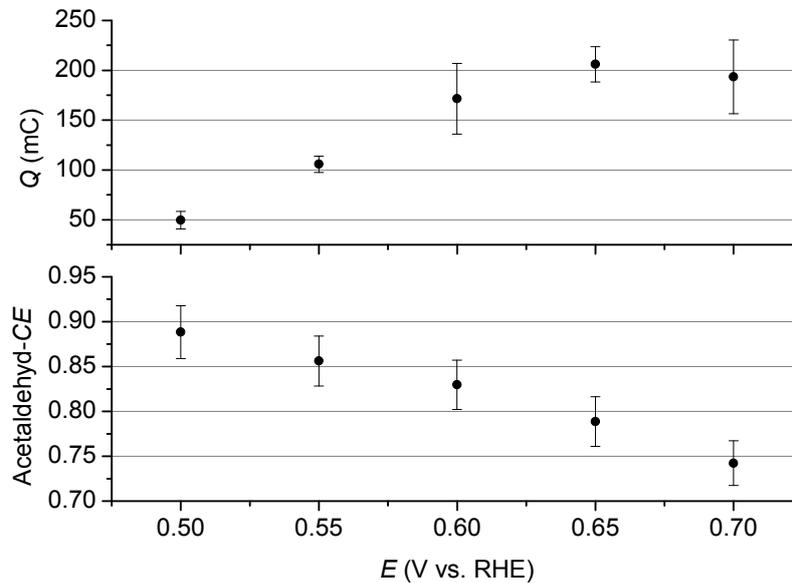


Abbildung 5.22 Aus CA-Messungen (Abb. 5.21) ermittelte Werte durch Integration über die gesamte Oxidationsdauer von 900 s. Alle dargestellten Werte sind Mittelwerte aus zweimal durchgeführten Messungen. Flussrate: 7,4(1) $\mu\text{L/s}$. Kanalhöhe: 75(5) μm . Elektrolyt: 0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH. Oben: Faraday-Ladungen. Unten: Integrale Stromausbeuten für Acetaldehyd.

5.3.5 Einfluss der Oxidationsdauer

Wie in saurer Umgebung, so wurde analog auch im Alkalischen die Oxidationsdauer variiert und deren Einfluss auf die Strom-Degradation sowie die Adsorbat-Belegung (Stripping-Ladung) untersucht. Messwerte aus zugehörigen CA-Messungen sind in Abb. 5.23 dargestellt.

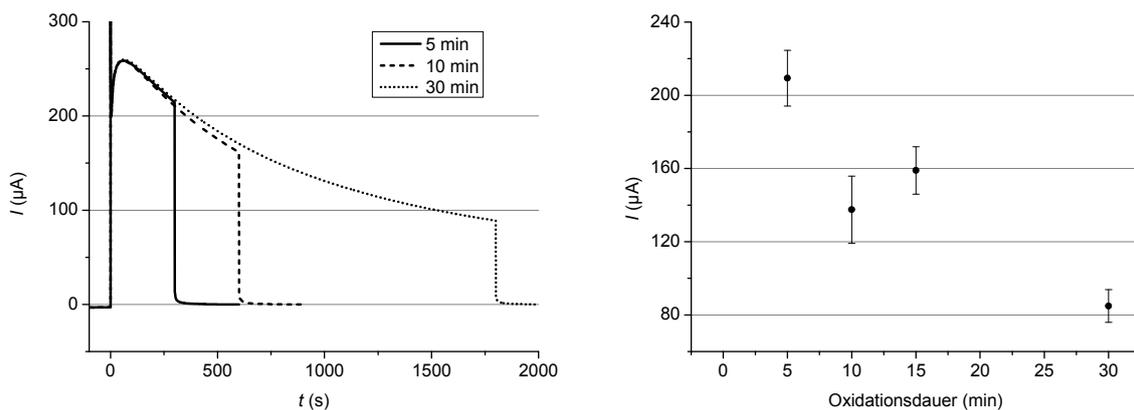


Abbildung 5.23 Chronoamperometrische Messungen zur EOR, mit verschiedenen Oxidationsdauern. Oxidationspotential: 0,6 V vs. RHE. Flussrate: 7,86(7) $\mu\text{L/s}$. Kanalhöhe: 75(5) μm . Elektrolyt: 0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH. Links: Faraday-Ströme aus drei Einzelmessungen. Rechts: Mittelwerte des Faraday-Stromes am Ende der jeweiligen Oxidationsdauer aus mehrmals (2 bis 4 mal) durchgeführten Messungen.

Auf der linken Seite der Abbildung ist der gemessene Faraday-Strom als Funktion der Zeit aufgetragen. Idealerweise sollten die, der Oxidation bei 0,6 V vs. RHE entsprechenden, Messpunkte, für gleiche Zeiten, aufeinander liegen. Es sind jedoch geringe Abweichungen sichtbar, die durch leichte Schwankungen des Bedeckungsgrades der Elektrodenoberfläche mit Adsorbaten erklärt werden können, obwohl die Elektrode nach jeder Messung zwecks Reinigung in Grundelektrolyt zyklisiert wurde. Durch Wiederholung der Messungen konnte der Einfluss dieser Schwankungen statistisch erfasst werden. Dies ist in Abb. 5.23 auf der rechten Seite verdeutlicht. Dort ist der Mittelwert von mehrmals durchgeführten Messungen für die Faraday-Stromstärke am Ende der jeweiligen Oxidationsdauer aufgetragen. Es ist eine deutliche Abnahme des Faraday-Stromes mit fortschreitender Oxidationsdauer zu erkennen. Wie im Sauren (Abschnitt 5.2.3), so ist die Stromabnahme auch hier nicht auf Transporteffekte zurückzuführen, sondern auf die abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Kinetik der EOR. Weiter sind auch hier blockierende Adsorbate die wahrscheinlichste Ursache. Wie in Abschnitt 1.3.2.3 diskutiert wurde, kommen hierfür insbesondere die (vermuteten) adsorbierten Zwischenprodukte CO_{ad} und $\text{CH}_{\text{x,ad}}$ in Frage [58,60,68,69].

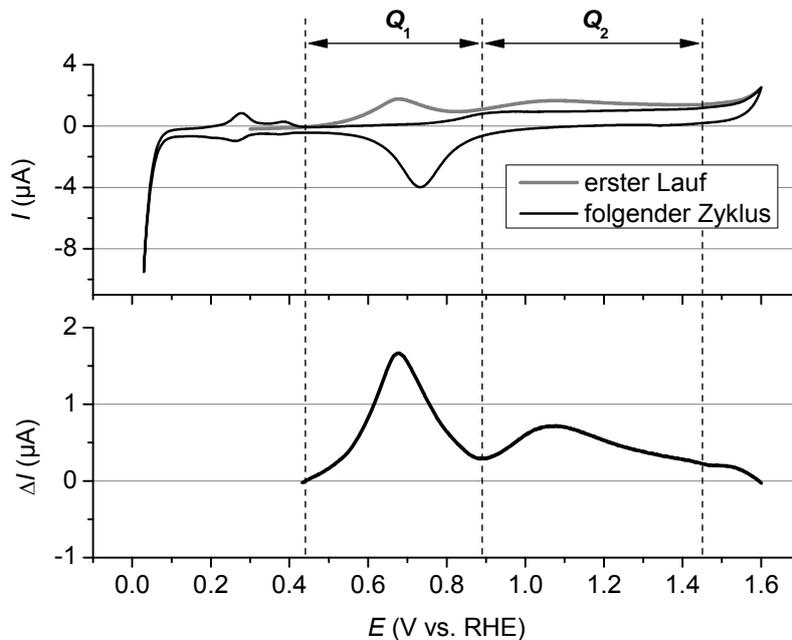


Abbildung 5.24 Stripping-CV-Messung nach einer CA-Messung von 5 min Oxidationsdauer bei 0,6 V vs. RHE (Abb. 5.23). Die CV-Messung wurde in anodische Richtung und bei 0,3 V vs. RHE gestartet. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s. Oben: Erster anodischer Potentiallauf (graue Linie) und darauf folgender Zyklus (schwarze Linie). Unten: Differenz der Stromstärke des ersten und des folgenden anodischen Potentiallaufs.

Um dies weiter zu untersuchen, wurde nach einer jeweiligen CA-Messung, das Potential auf 0,3 V vs. RHE gehalten, Ethanol aus dem Elektrolyten entfernt und ein Stripping-Voltammogramm bei ebendiesem Potential in positive Richtung gestartet. Eine zugehörige CV-Stripping-Messung ist beispielhaft im oberen Graphen von Abb. 5.24 veranschaulicht. Neben dem ersten Potentiallauf ist der folgende Zyklus zu sehen, der einer ethanoladsorbatfreien Pt-Elektrode (schwarze Linie) entspricht. Des Weiteren wurde aus der Differenz

zwischen dem ersten und dem darauffolgenden Potentiallauf ein Stripping-Strom ΔI ermittelt, welcher wieder, wie bereits im Säuren, der Oxidation von Adsorbaten zugeschrieben wird (unten in Abb. 5.24). Bei allen entsprechenden Strippingmessungen weisen die Stripping-Ströme zwei charakteristische Peaks auf, von denen einer unterhalb 0,89 V vs. RHE und ein weiterer oberhalb dieses Potentials liegt (Abb. 5.24, unten).

Um, den beiden Stripping-Peaks entsprechende, Ladungsmengen Q_1 und Q_2 zu bestimmen, wurde der Stripping-Strom über geeignete Potentialbereiche, 0,44 bis 0,89 V vs. RHE für Q_1 und 0,89 bis 1,45 V vs. RHE für Q_2 , integriert. Dies ist ebenfalls in Abb. 5.24 angedeutet. Die hierbei ermittelten Stripping-Ladungsmengen sind in Abb. 5.25 als Funktion der Oxidationsdauer dargestellt. Dabei ist zu beobachten, dass die Stripping-Ladung Q_1 , mit zunehmender Oxidationsdauer, tendenziell leicht abnimmt. Hingegen wird Q_2 mit wachsender Oxidationsdauer signifikant größer.

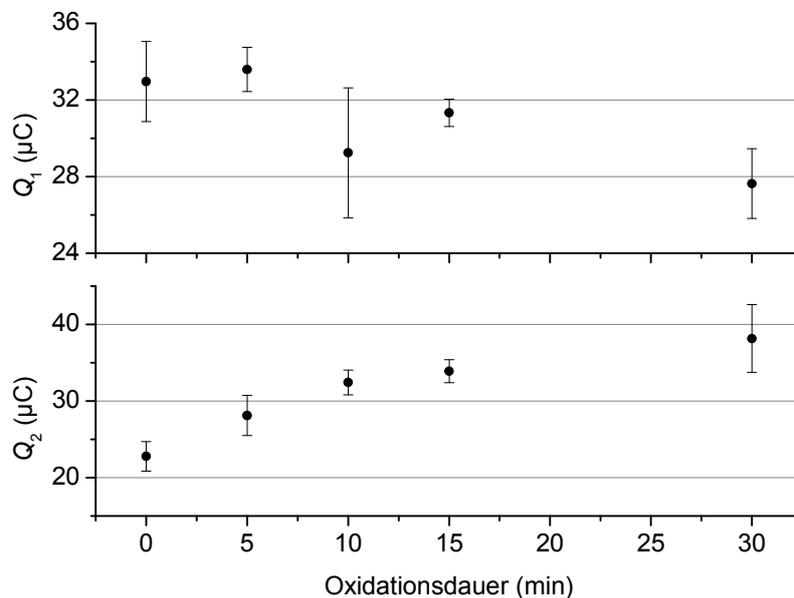


Abbildung 5.25 Stripping-Ladungsmengen als Funktion der Oxidationsdauer der zugehörigen CA-Messung. Oben: Stripping-Ladungsmenge Q_1 (0,44 bis 0,89 V vs. RHE). Unten: Stripping-Ladungsmenge Q_2 (0,89 bis 1,45 V vs. RHE).

Ähnlich wie im Säuren, reichern sich offenbar auch im Alkalischen, mit fortschreitender Oxidationsdauer, immer mehr starke Adsorbate an, die erst oberhalb von 0,89 V vs. RHE oxidativ von der Elektrodenoberfläche entfernen werden können und deren Akkumulation vermutlich die Ursache für die zeitliche Abnahme des Faraday-Stromes der EOR ist.

Weiter kann auch hier die Verkleinerung der Stripping-Ladung Q_1 mit wachsender Oxidationsdauer erklärt werden, wenn das Vorhandensein von mindestens zwei Adsorbaten angenommen wird, von denen eines erst nach der CA-Messung beim Wartepotential 0,3 V vs. RHE adsorbiert und Q_1 (vornehmlich) der oxidativen Entfernung dieser Substanz entspricht. Auch hierzu wurden weitere CA-Messungen durchgeführt, bei denen das Potential nach der gewünschten Oxidationsdauer nicht auf 0,3 V vs. RHE gesetzt, sondern auf 0,6 V vs. RHE gehalten wurde und dabei Ethanol aus der Lösung entfernt wurde. Dabei zeigte sich anhand der, im Anschluss, bei 0,6 V vs. RHE gestarteten Stripping-CVs und der

zugehörigen Ladungen Q_1 und Q_2 , dass der Stripping-Peak unterhalb von 0,89 V vs. RHE kaum vorhanden war, die Stripping-Ladung Q_2 jedoch ebenfalls mit zunehmender Oxidationsdauer anwuchs. Auch im Alkalischen deuten die gefundenen, experimentellen Ergebnisse also darauf hin, dass die Stripping-Ladung Q_1 tatsächlich der Oxidation von Adsorbaten entspricht, die erst bei 0,3 V vs. RHE, also nach der eigentlichen Oxidation bei 0,6 V vs. RHE, an noch nicht durch ein weiteres Adsorbat blockierten Oberflächenplätzen adsorbierten. Dies würde die Verkleinerung von Q_1 mit zunehmender Oxidationsdauer (Abb. 5.25, oberer Teil) erklären.

5.3.6 Vergleich zwischen Natriumhydroxid und -Carbonat

Für eine mögliche BZ-Anwendung der EOR ist die Fragestellung interessant, welchen Einfluss die Carbonatisierung eines alkalischen Elektrolyten auf die EOR haben kann. In der Praxis ist davon auszugehen, dass ein alkalischer Elektrolyt immer weiter carbonatisiert, durch atmosphärisches sowie, bei der Ethanol-Oxidation, entstehendes CO_2 . Für eine Natriumhydroxidlösung kann dieser Vorgang durch folgende Netto-Reaktion beschrieben werden:



Außerdem sei darauf hingewiesen, dass die Carbonatisierung im Allgemeinen mit einer Änderung des pH-Wertes eines Elektrolyten verbunden ist. Eine maximal mögliche Carbonatisierung wäre erreicht, wenn alle Hydroxid-Ionen mit CO_2 vollständig zu Carbonat-Ionen reagiert hätten. Im Fall der hier verwendeten Anfangslösung 0,1 M NaOH hätte die zugehörige, maximal carbonatisierte Lösung eine Zusammensetzung von 0,05 M Na_2CO_3 . Um nun den (maximalen) Einfluss der Carbonatisierung auf die EOR abzuschätzen, wurden Experimente durchgeführt, in welchen die EOR in diesen beiden Elektrolyten, an derselben Elektrode und unter vergleichbaren Bedingungen, untersucht wurde. Für alle, in diesem Kapitel fortfolgend, aufgeführten Untersuchungen war die Kanalhöhe 100(5) μm groß.

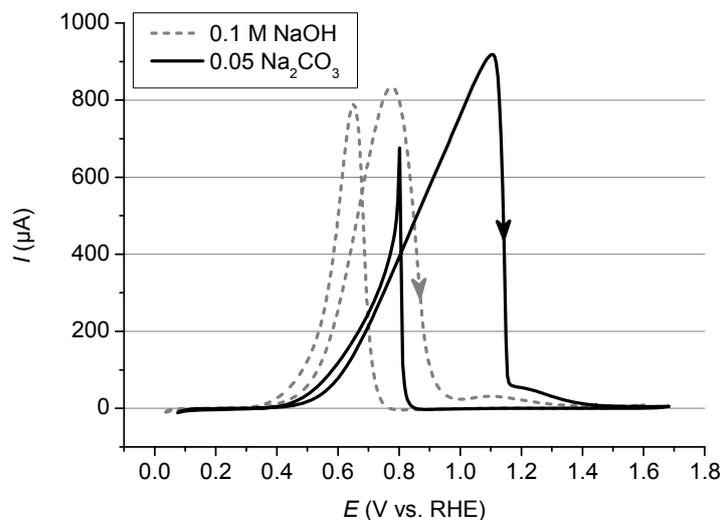


Abbildung 5.26 Zyklische Voltammogramme an derselben Pt-Elektrode. Vorschubgeschwindigkeit: 50 mV/s. Flussrate: 9,3(3) $\mu\text{L/s}$. Kanalhöhe: 100(5) μm . Graue, gepunktete Linie: 0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH. Schwarze Linie: 0,5 M Ethanol + 0,05 M Na_2CO_3 .

Zum Vergleich sind nun in Abb. 5.26 zyklische Voltammogramme in beiden Elektrolyten dargestellt, die bei einer Ethanolkonzentration von 0,5 M durchgeführt wurden. Anhand der Abbildung ist ersichtlich, dass die maximale Stromdichte in beiden Elektrolyten etwa gleich groß ist. In 0,05 M Na_2CO_3 ist jedoch eine deutlich größere Überspannung (ca. 0,2 V) zur Erreichung der, in 0,1 M NaOH gemessenen, Stromstärken erforderlich.

Des Weiteren wurden UV-Absorbanzen inline gemessen um die Acetaldehyd-CE zu bestimmen. Zur Ermittlung der Acetaldehyd-CE wurde dabei für beide Elektrolyte dieselbe Kalibrierkonstante verwendet, welche im Lösemittel 0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH bestimmt wurde. Die separate Bestimmung einer Kalibrierkonstante für das Lösemittel 0,5 M Ethanol + 0,05 M Na_2CO_3 wurde nicht durchgeführt. Der hierdurch gemachte Fehler sollte jedoch etwa 10% nicht überschreiten, da die entsprechende Kalibrierkonstante nur schwach pH-Wert-abhängig war (Abschnitt 4.2.1). In Abb. 5.27 ist nun der 10. Zyklus einer CV-Messung in 0,5 M Ethanol + 0,05 M Na_2CO_3 mit der zugehörigen Absorbanz A (ausschließlich Acetaldehyd) und der daraus ermittelten Acetaldehyd-CE als Funktion der Zeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass Acetaldehyd über den gesamten Zyklus mit Stromausbeuten zwischen grob 60 und 90% das Hauptreaktionsprodukt zu sein scheint.

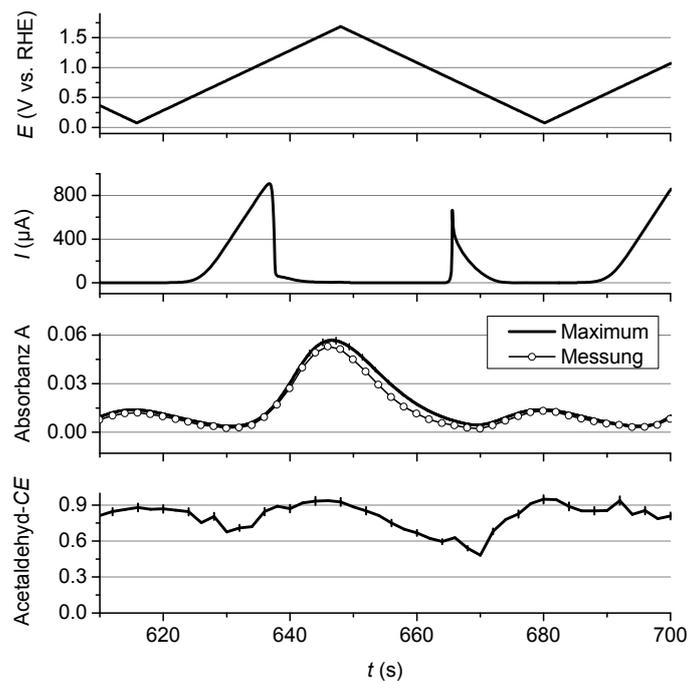


Abbildung 5.27 Zehnter Zyklus einer CV-Messung als Funktion der Zeit aufgetragen. Vorschubgeschwindigkeit: 50 mV/s. Flussrate: 9,2(2) $\mu\text{L/s}$. Elektrolyt: 0,5 M Ethanol + 0,05 M Na_2CO_3 . Oben: Elektrodenpotential. Zweiter Graph von Oben: Gemessene Stromstärke. Dritter Graph von Oben: Gemessene (Linie mit Kreisen) und maximale Absorbanz A (Linie). Unten: gemessene Stromausschüttung für Acetaldehyd bestimmt aus Division von gemessener durch maximale Absorbanz A.

Eine Berechnung der integralen Acetaldehyd-Stromausschüttung aus der, über alle 20 Zyklen integrierten, gemessenen Absorbanz A und des entsprechend integrierten Faraday-Stromes erbrachte einen Wert von 85(3)%. Eine ähnliche Messung in 0,1 M NaOH wurde bereits weiter oben in Abb. 5.2 dargestellt. Obwohl diese bei einer anderen Flussrate

(5,2(2) $\mu\text{L/s}$) durchgeführt wurde, kann sie als Vergleich herangezogen werden, da die Flussrate in diesem Bereich keinen messbaren Einfluss auf die Stromausbeuten hatte. Die mittlere bzw. integrale Acetaldehyd-*CE* wurde dort zu 62,7(3)% bestimmt (Tab. 5.1). Die Acetaldehyd-*CE* scheint somit für die carbonathaltige Lösung deutlich größer zu sein.

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses von Carbonat wurden CA-Messungen in Na_2CO_3 -Elektrolyt durchgeführt und mit den Messungen in NaOH -Elektrolyt (Abschnitt 5.3.1) verglichen. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Experimente im Na_2CO_3 -Elektrolyten bei 0,7 V vs. RHE durchgeführt wurden, also bei einem 0,1 V größeren Potential als die, zum Vergleich herangezogenen Messungen in NaOH . Das größere Potential war aufgrund der kleineren Faraday-Ströme in Na_2CO_3 -Lösung notwendig um, für eine Evaluierung der Acetaldehyd-*CE*, ausreichend große UV-Absorbanzen zu gewährleisten. Ein Vergleich ist jedoch insofern unproblematisch, dass für NaOH -Lösung bei 0,7 V vs. RHE noch größere Faraday-Ströme und noch kleinere Acetaldehyd-Stromausbeuten zu erwarten wären (Abschnitt 5.3.4). Die im Folgenden hervortretenden Unterschiede wären daher noch deutlicher.

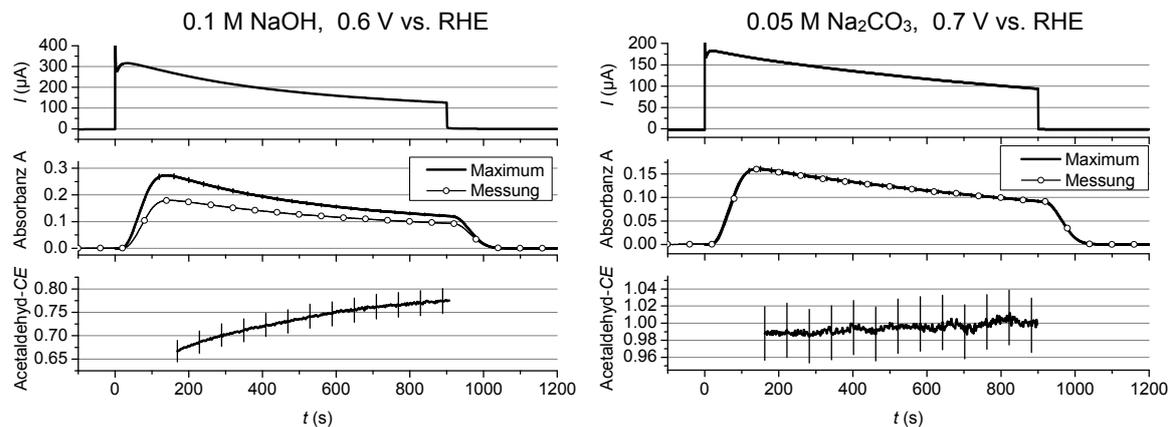


Abbildung 5.28 Chronoamperometrische Messungen zur EOR. Flussrate: 1,71(3) $\mu\text{L/s}$. Oxidationsdauer: 900 s. Links: Oxidation bei 0,6 V vs. RHE in 0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH . Rechts: Oxidation bei 0,7 V vs. RHE in 0,5 M Ethanol + 0,05 M Na_2CO_3 . Oben: Gemessene Faraday-Stromstärke. Mitte: Gemessene (Kreise) und maximale Absorbanz A (Linie). Angezeigte Fehlerbalken sind kaum zu erkennen, da diese (teils) von den Linien verdeckt werden. Unten: gemessene Stromausbeute für Acetaldehyd berechnet aus Division von gemessener durch maximale Absorbanz A.

Ein entsprechender Vergleich, bei fester bzw. konstanter Flussrate, ist in Abb. 5.28 dargestellt. Im oberen Graphen der Abbildung ist, wie gewöhnlich, die gemessene Faraday-Stromstärke zu sehen, im mittleren Graphen, die zugehörige Absorbanz A und im unteren Graphen die entsprechende Acetaldehyd-*CE*. Bei einem Vergleich der aufgetragenen Messwerte für 0,1 M NaOH (links) und 0,05 M Na_2CO_3 (rechts) fällt auf, dass die Aktivität in 0,05 M Na_2CO_3 deutlich kleiner ist als in 0,1 M NaOH , obwohl in 0,05 M Na_2CO_3 ein um 0,1 V größeres Potential vorlag. Weiter ist die Acetaldehyd-*CE* für 0,05 M Na_2CO_3 offenbar nicht messbar verschieden von 100%, wohingegen dieselbe für 0,1 M NaOH deutlich unter 100% liegt. Obwohl tendenziell eine sehr kleine Zunahme der Acetaldehyd-*CE* mit zunehmender Oxidationsdauer interpretiert werden könnte, ist die Acetaldehyd-*CE* für 0,05 M Na_2CO_3 über die gesamte Oxidationsdauer näherungsweise konstant. Demgegenüber kann für 0,1 M NaOH

eine deutliche Vergrößerung der Acetaldehyd-CE mit wachsender Oxidationsdauer beobachtet werden.

Um nun auch Flussrateneinflüsse in Na_2CO_3 -Lösung zu untersuchen wurden weitere CA-Messungen bei verschiedenen Flussraten durchgeführt und mit denen in NaOH (Abschnitt 5.3.1) verglichen. In Abb. 5.29, im oberen Teil, sind die zugehörigen Faraday-Ladungsmengen aufgetragen. Diese wurden durch Integration des Faraday-Stromes über die gesamte Oxidationsdauer ermittelt. Ferner sind unten in der Abbildung die entsprechenden integralen Acetaldehyd-Stromausbeuten als Funktion der Flussrate aufgetragen. Anhand dieser Auftragungen ist nun zu erkennen, dass die Faraday-Ladung für 0,05 M Na_2CO_3 bei allen Flussraten deutlich kleiner ist als für 0,1 M NaOH, obwohl das Potential 0,1 V größer war. Hingegen ist beiden Untersuchungen gemeinsam, dass die Faraday-Ladung mit zunehmender Flussrate anwächst. Des Weiteren ist zu beobachten, dass die Acetaldehyd-CE für 0,05 M Na_2CO_3 bei allen Flussraten größer ist als für 0,1 M NaOH und ferner, bis auf kleine Abweichungen ($< 10\%$), recht nahe bei 100% liegt.

Zur Flussratenabhängigkeit der Acetaldehyd-CE sollte erwähnt werden, dass aufgrund der kleineren Stromstärken in 0,05 M Na_2CO_3 auch kleinere Absorptionssignale gemessen wurden und daher die Streuung der Messwerte, insbesondere mit größer werdender Flussrate, wuchs. Anhand von Abb. 5.29 könnte nun eine leichte Abnahme der Acetaldehyd-CE für 0,05 M Na_2CO_3 interpretiert werden, mit Vorbehalt und dem Verweis auf eine recht große Messunsicherheit bei großer Flussrate (ca. $9 \mu\text{L/s}$).

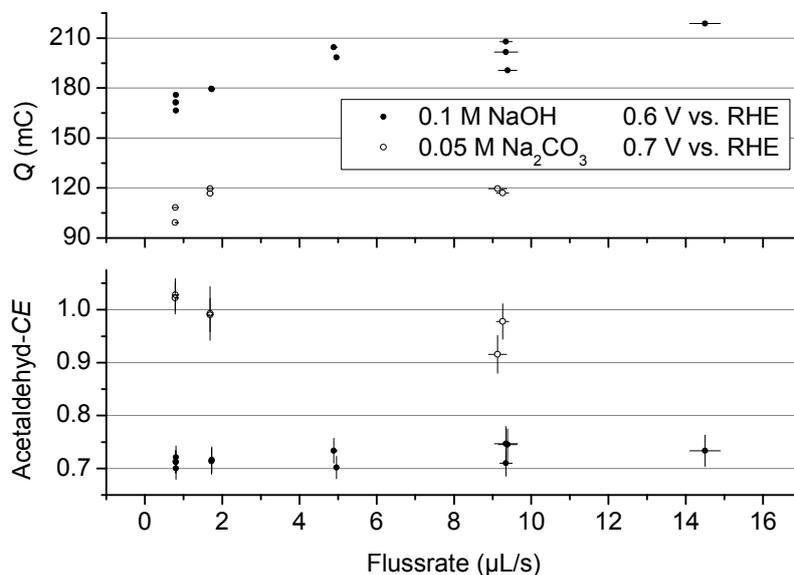


Abbildung 5.29 Aus CA-Messungen (Abb. 5.28) ermittelte Werte durch Integration über die gesamte Oxidationsdauer. Schwarze Punkte: Oxidation bei 0,6 V vs. RHE in 0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH. Leere Kreise: Oxidation bei 0,7 V vs. RHE in 0,5 M Ethanol + 0,05 M Na_2CO_3 . Oben: Faraday-Ladungsmengen. Unten: Integrale Stromausbeuten für Acetaldehyd.

5.3.7 Zusammenfassung – EOR an Platin in alkalischer Lösung

- Eine Vergrößerung der Flussrate hatte im untersuchten Bereich
 - eine Vergrößerung des Faraday-Stromes zur Folge.

- eine Vergrößerung der Acetaldehyd-CE zur Folge.
- Eine Vergrößerung der Ethanolkonzentration hatte im untersuchten Bereich
 - eine Vergrößerung des Faraday-Stromes nach einem Sättigungsverhalten (abnehmende Reaktionsordnung) zur Folge.
 - eine Vergrößerung der Acetaldehyd-CE zur Folge.
- Eine Vergrößerung des Oxidationspotentials hatte im untersuchten Bereich
 - eine Vergrößerung des Faraday-Stromes zur Folge. Bei 0,7 V vs. RHE trat jedoch eine verstärkte zeitliche Abnahme des Stromes auf, vermutlich aufgrund von Pt-O-Bildung.
 - eine deutliche und annähernd lineare Abnahme der Acetaldehyd-CE zur Folge.
- Eine Verlängerung der Oxidationsdauer der EOR bei 0,6 V vs. RHE hatte
 - eine Abnahme des Faraday-Stromes zur Folge.
 - eine Vergrößerung der Acetaldehyd-CE zur Folge.
 - eine Vergrößerung der Stripping-Ladungsmenge eines Adsorbates zur Folge, welches erst oberhalb von 0,89 V vs. RHE oxidativ von der Elektrodenoberfläche entfernt werden konnte.
- Die Zugabe von Essigsäure hatte
 - keinen signifikanten Einfluss auf den Faraday-Strom.
 - eine geringfügige Vergrößerung der Acetaldehyd-CE zur Folge, die jedoch nicht zweifelsfrei allein auf eine mögliche Wechselwirkung von Acetat mit der Elektrodenoberfläche bzw. der EOR zurückzuführen ist.
- Im carbonatisierten Elektrolyten 0,05 M Na₂CO₃ wurde im Vergleich zu 0,1 M NaOH
 - eine größere Überspannung und dementsprechend, eine deutliche Verkleinerung des Faraday-Stroms beobachtet.
 - eine Vergrößerung der Acetaldehyd-CE beobachtet.

5.4 EOR-Experimente in alkalischer Lösung an Palladium

5.4.1 Die EOR an Palladium im Vergleich zu Platin

In diesem Abschnitt sollen nun die beiden Elektrokatalysatoren „Platin“ und „Palladium“ bezüglich Ihres Verhaltens gegenüber der EOR, in alkalischer Umgebung, miteinander verglichen werden. Danach wird dann die EOR an Palladium näher untersucht. Wie in Abschnitt 1.3.4 erläutert wurde stellt Palladium potentiell ein alternatives Katalysatormaterial zu Platin dar. Um nun die EOR an den beiden Elektrokatalysatoren unter möglichst ähnlichen Bedingungen zu untersuchen, wurden zunächst Messungen mit der bereits in Abschnitt 5.1 erwähnten, Platin-besputterten Gold-Elektrode Pt(Au) durchgeführt. Im Anschluss wurde die etwa 100 nm dicke Platin-Schicht durch mehrfache Politur entfernt. Durch erneutes Besputtern,

jedoch diesmal mit Palladium, wurde dann eine neue, ebenfalls etwa 100 nm dicke Palladium-Schicht aufgebracht. Wie zu erwarten, wiesen diese beiden Elektroden im Rahmen der Messgenauigkeit gleich große reale Oberflächen von $0,089(10) \text{ cm}^2$ für Pt(Au) und $0,089(9) \text{ cm}^2$ für Pd(Au) sowie entsprechende Rauigkeitsfaktoren von 1,27(15) und 1,27(14) auf (Kapitel 3). Bei beiden Elektroden ist aufgrund der großen Schichtdicken des Elektrokatalysator-Materials davon auszugehen, dass diese sich bezüglich der durchgeführten Messungen wie das jeweilige Metall als Bulk- bzw. Vollmaterial verhalten.

In Abb. 5.30 sind nun CV-Messungen an beiden Katalysatoren gemeinsam aufgetragen. Zwei Beobachtungen sind hervorzuheben. Zum Einen weisen beide Katalysatoren ähnlich große maximale Stromdichten auf. Zum Anderen sind jedoch für Palladium etwa 0,1 V größere Überspannungen zur Realisierung gleich großer Stromdichten wie für Platin erforderlich.

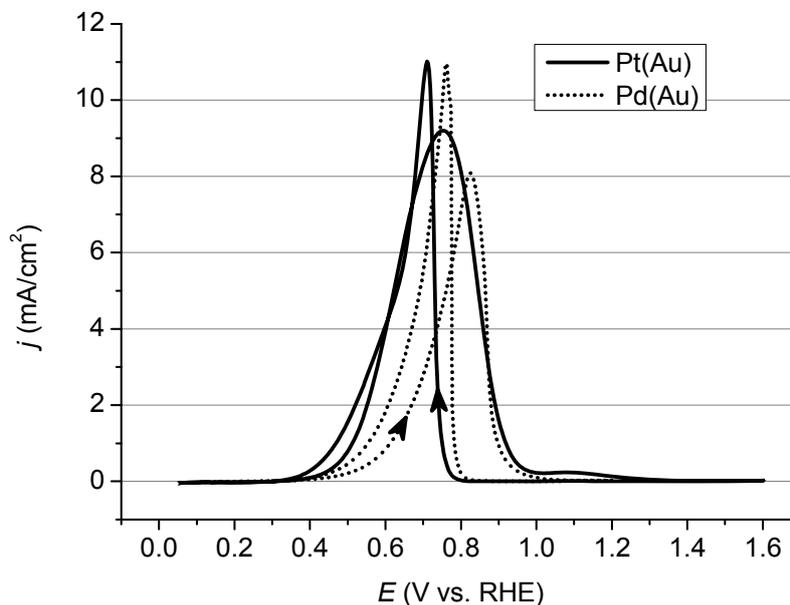


Abbildung 5.30 Zyklische Voltammogramme, jeweils 10. Zyklus. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s, Elektrolyt: 0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH, Flussrate: 5,15(15) $\mu\text{L/s}$. Schwarze Linie: Pt(Au). Gepunktete Linie: Pd(Au).

Ferner wurden während der CV-Messungen zugehörige UV-Absorbanzen zeitlich verfolgt. Zwei CV-Messungen mit den entsprechenden UV-Signalen und daraus bestimmten Acetaldehyd-Stromausbeuten sind in Abb. 5.31 veranschaulicht. Dabei ist besonders auffällig, dass die Acetaldehyd-Stromausbeute für Palladium deutlich kleiner ist als für Platin, wie anhand der Absorbanzen (3. Graph von oben) und der Acetaldehyd-CE (unterster Graph) in Abb. 5.31 zu sehen ist. Zudem sind in Tab. 5.2 die, aus den CV-Messungen bestimmten, Stromdichten der Peak-Maxima sowie die integralen Acetaldehyd-Stromausbeuten zusammengefasst. Danach sind die Peak-Stromdichten für beide Elektrokatalysatoren etwa gleich groß. Jedoch sind die integralen Acetaldehyd-Stromausbeuten für Platin, mit etwa 58 bis 63%, erheblich größer als für Palladium, wo lediglich etwa 7 bis 8% zu beobachten sind.

Es sollte erwähnt werden, dass für Palladium schwache Untergrundsignale in der UV-Absorbanz für Acetaldehyd (275 bis 285 nm) im Grundelektrolyten, also auch ohne das

Stattdessen einer massiven Ethanol-Elektrooxidation beobachtet wurden. Diese wurden jedoch bei der Bestimmung der Acetaldehyd-Stromausbeute berücksichtigt wie in Abb. 5.31 (unten, rechts) und in Tab. 5.2 angedeutet ist. Die Untergrundsignale sind dabei vermutlich auf Palladium-haltige Substanzen zurückzuführen, die während CV-Messungen, bei bestimmten Potentialen, durch das Inlöslichwerden von Palladium entstehen können [104].

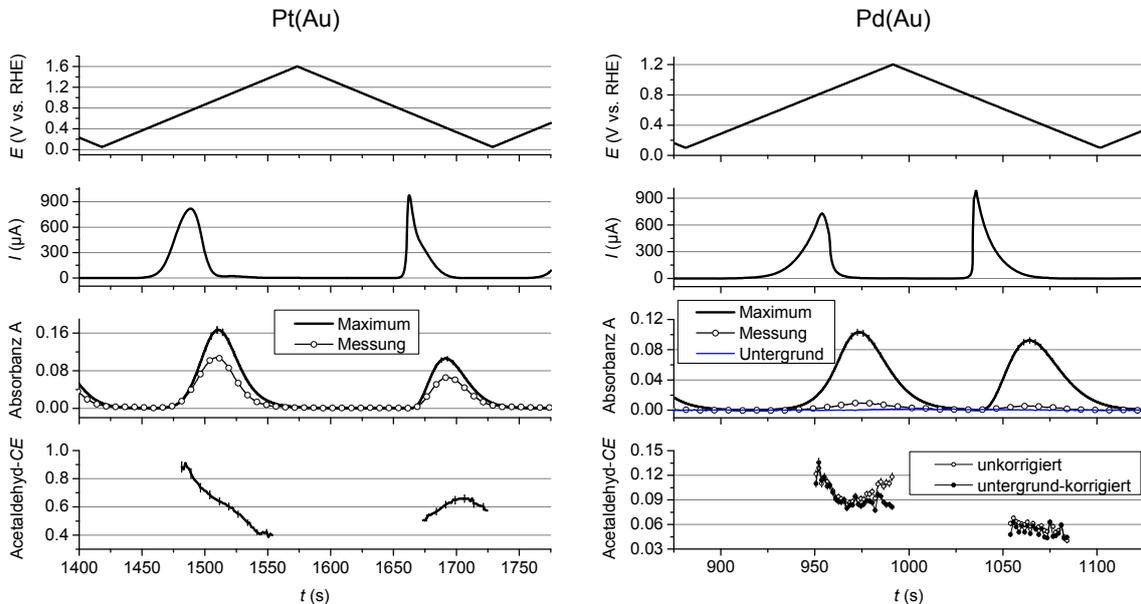


Abbildung 5.31 Jeweils 5. Zyklus einer CV-Messung als Funktion der Zeit aufgetragen. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s. Flussrate: 5,15(15) $\mu\text{L/s}$. Elektrolyt: 0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH. Links: Pt(Au). Rechts: Pd(Au). Oben: Elektrodenpotential. Zweiter Graph von Oben: Gemessene Faraday-Stromstärke. Dritter Graph von Oben: Gemessene (Linie mit Kreisen) und maximale Absorbanz A (Linie). Unten: gemessene Stromausbeute für Acetaldehyd bestimmt aus Division von gemessener Absorbanz A (nach vorheriger Subtraktion des Untergrundes) durch maximale Absorbanz A.

	anodischer Peak		kathodischer Peak		insgesamte Acetaldehyd-CE	
	j_{max} (mA/cm ²)	Acetaldehyd-CE*	j_{max} (mA/cm ²)	Acetaldehyd-CE*	**	***
Platin	9.2(10)	63(3)%	11.0(12)	62(3)%	62.7(3)%	-
Palladium	8.1(8)	11.1(5)%	11(1)	6.44(36)%	9.17(37)%	8.1(11)%

Tabelle 5.2 Peak-Stromdichten (Maximalwerte) und integrale Acetaldehyd-Stromausbeuten aus CV-Messungen entsprechend Abb. 5.31. *) Diese Werte sind Mittelwerte aus 5 Zyklen (6. bis 10. Zyklus), wobei jeder Peak separat integral ausgewertet wurde. **) Diese Werte sind integrale Werte über 10 Zyklen. ***) Diese Werte sind ebenfalls integrale Werte über 10 Zyklen, jedoch wurden zudem Untergrundsignale, bestimmt aus Messungen ohne Ethanol, subtrahiert.

Ferner wurden für beide Elektrokatalysatoren vergleichende, chronoamperometrische EOR-Untersuchungen durchgeführt. In einer jeweiligen Messung wurde das Oxidationspotential für 900 s gehalten. Die entsprechende Messprozedur wurde bereits oben (Abb. 5.3, Seite 89) beschrieben. Bei Palladium wurde jedoch 0,2 V vs. RHE anstelle von 0,05 V vs. RHE (bei Platin) als Haltepotential vor der jeweiligen CA-Messung eingesetzt um starke Absorption von

H-Atomen in Palladium zu vermeiden. Eine (geringfügige) Bildung von Ethanol-Adsorbaten konnte dabei nicht ausgeschlossen werden.

Die vergleichenden CA-Messungen bei 0,7 V vs. RHE und einer Flussrate von 5,1(2) $\mu\text{L/s}$ sind exemplarisch in Abb. 5.32 dargestellt. Aus einem Vergleich der, an beiden Katalysatoren, gemessenen Faraday-Ströme (oberer Graph in der Abbildung) wird deutlich, dass die Stromstärken bei 0,7 V vs. RHE in den ersten zwei Minuten für Platin grob etwa doppelt so groß sind wie für Palladium. Ganz am Ende der Oxidationsdauer sind sie sogar eher dreimal so groß wie für Palladium, da die Stromabnahme mit fortschreitender Oxidationsdauer für Palladium ausgeprägter ist als für Platin.

Des Weiteren ist anhand des mittleren und unteren Teils von Abb. 5.32 erkennbar, dass die Acetaldehyd-Stromausbeute für beide Katalysatoren mit zunehmender Oxidationsdauer zunimmt. Für Palladium ist hierbei die Acetaldehyd-Stromausbeute, während der gesamten Oxidationsdauer, erheblich kleiner als für Platin.

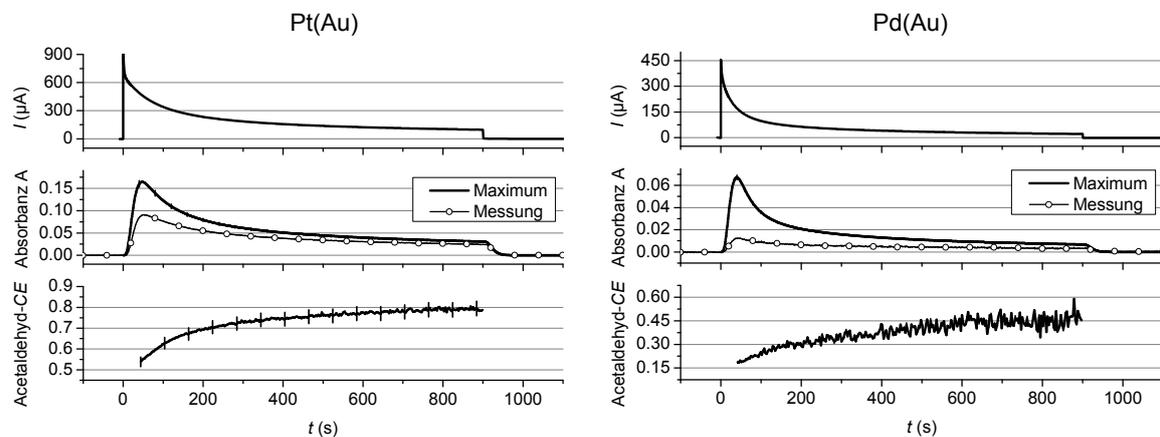


Abbildung 5.32 Chronoamperometrische Messungen zur EOR. Oxidationspotential: 0,7 V vs. RHE, Oxidationsdauer: 900 s, Elektrolyt: 0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH, Flussrate: 5,1(2) $\mu\text{L/s}$. Links: Pt(Au). Rechts: Pd(Au). Oben: Gemessene Faraday-Stromstärke. Mitte: Gemessene (Kreise) und maximale Absorbanz A (Linie). Die Absorbanz A ist die mittlere Absorbanz des Wellenlängenbereichs 275 bis 285 nm und entspricht einzig dem Reaktionsprodukt Acetaldehyd. Angezeigte Fehlerbalken sind kaum zu erkennen, da diese (teils) von den Linien verdeckt werden. Unten: gemessene Stromausbeute für Acetaldehyd berechnet aus Division von gemessener durch maximale Absorbanz A.

5.4.2 Flussraten- und Konzentrationseinflüsse auf die EOR an Palladium

Auch für den Elektrokatalysator „Palladium“ wurden Flussrateneinflüsse auf die EOR untersucht. Hierzu wurde eine Reihe von CA-Messungen (entsprechend Abb. 5.32 und der dort beschriebenen Vorgehensweise) bei einem festen Oxidationspotential von 0,7 V vs. RHE und verschiedenen Flussraten durchgeführt. In Abbildung 5.33 sind gemessene Faraday-Ströme aus entsprechenden Experimenten aufgetragen. Es ist zu sehen, dass die Stromstärke, im gemessenen Flussratenbereich, über die gesamte Oxidationsdauer kleiner wird, sofern die Flussrate vergrößert wird.

Die Messdaten wurden zudem integral ausgewertet um die zugehörigen Faraday-Ladungen sowie integralen Acetaldehyd-Stromausbeuten zu ermitteln. Beide sind gemeinsam in Abb. 5.34 als Funktion der Flussrate für zwei verschiedene Ethanolkonzentrationen

(0,1 und 0,5 M) aufgetragen. Zunächst ist auch hier zu erkennen, dass die Faraday-Ladung mit steigender Flussrate abnimmt, sogar für beide Ethanolkonzentrationen. Darüber hinaus ist zu beobachten, dass die Acetaldehyd-CE, für beide Ethanolkonzentrationen, mit der Flussrate größer wird. Weiter scheint die Acetaldehyd-Stromausbeute für die kleinere Ethanolkonzentration geringfügig kleiner zu sein. Die Faraday-Ladung ist für 0,1 M Ethanol hingegen deutlich kleiner als für 0,5 M Ethanol.

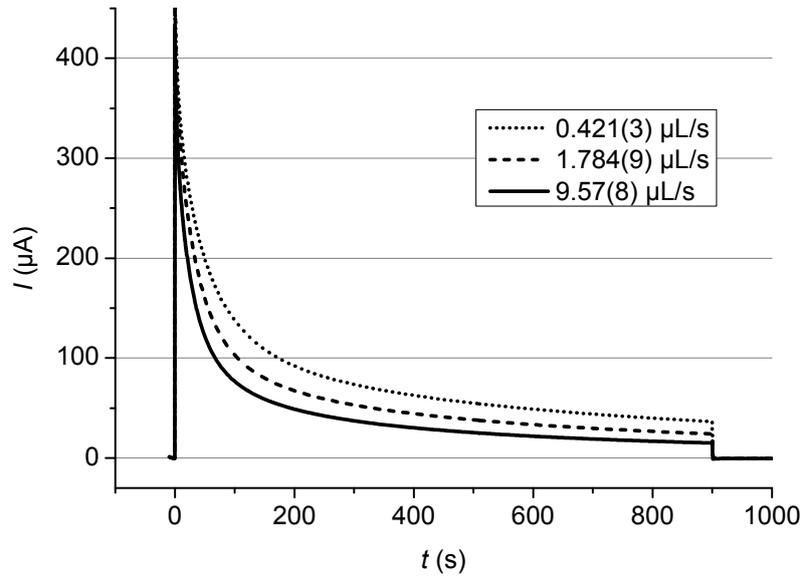


Abbildung 5.33 Faraday-Ströme aus chronoamperometrischen Messungen zur EOR an Palladium. Elektrolyt: 0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH. Oxidationspotential: 0,7 V vs. RHE.

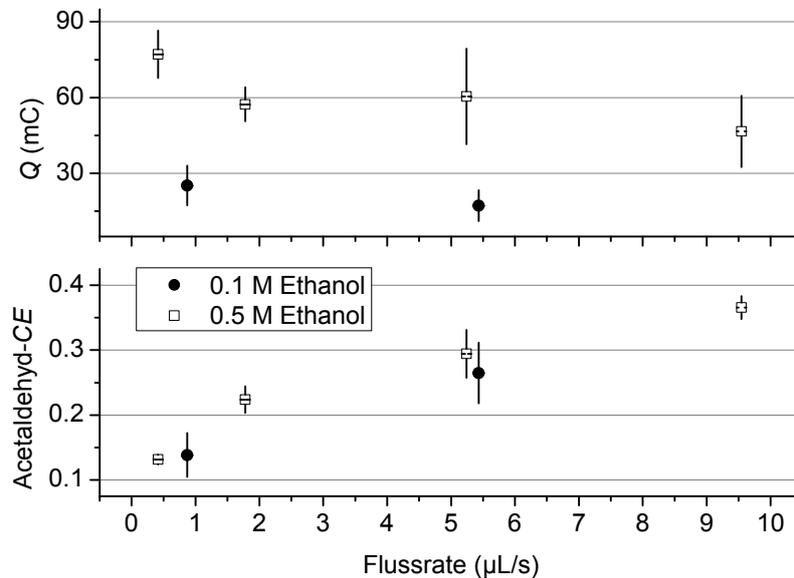


Abbildung 5.34 Aus CA-Messungen (Abb. 5.33) ermittelte Werte durch Integration über die gesamte Oxidationsdauer. Oxidationspotential: 0,7 V vs. RHE. Oxidationsdauer: 900 s. Elektrolyt: Ethanol + 0,1 M NaOH. Schwarze Punkte: 0,1 M Ethanol. Leere Quadrate: 0,5 M Ethanol. Oben: Faraday-Ladungen. Unten: Integrale Stromausbeuten für Acetaldehyd.

5.4.3 Potentialabhängigkeit der EOR an Palladium

Um die Potentialabhängigkeit der EOR zu untersuchen wurden weitere CA-Messungen durchgeführt, entsprechend der in Abb. 5.32 dargestellten Untersuchungen, welche jedoch bei unterschiedlichen Oxidationspotentialen durchgeführt wurden. Diese sind gemeinsam in Abb. 5.35 aufgeführt.

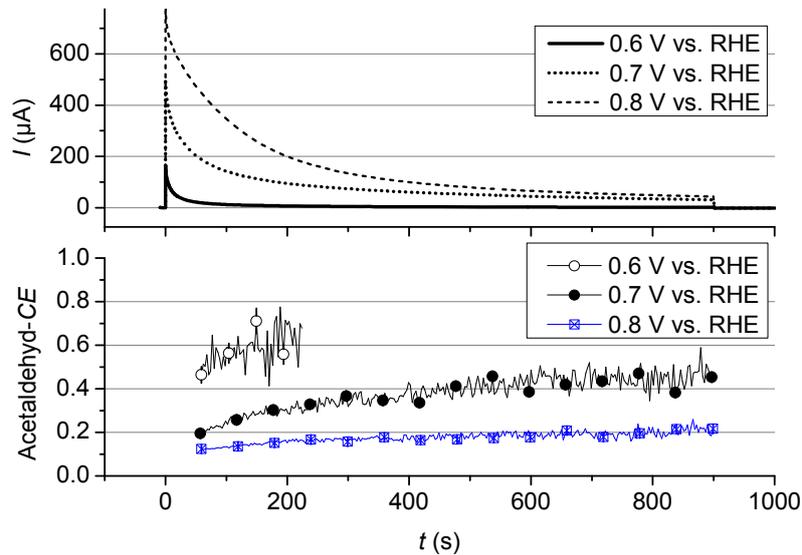


Abbildung 5.35 Chronoamperometrische Messungen zur EOR an Palladium. Flussrate: 5,2(2) $\mu\text{L/s}$. Oxidationsdauer: 900 s. Elektrolyt: 0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH. Oben: Gemessene Faraday-Stromstärken. Unten: gemessene Stromausbeute für Acetaldehyd berechnet aus Division von gemessener durch maximale Absorbanz A .

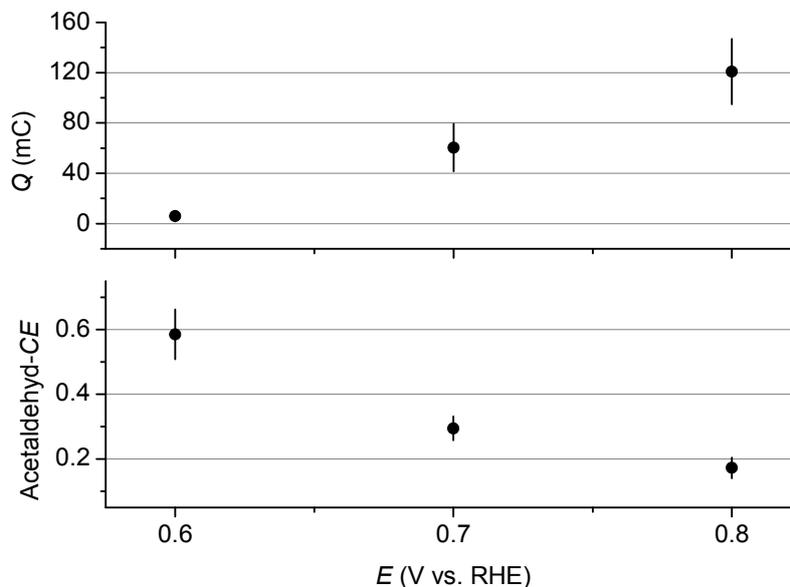


Abbildung 5.36 Aus CA-Messungen der EOR an Palladium (Abb. 5.35) ermittelte Werte durch Integration über die gesamte Oxidationsdauer. Die Messungen wurden zweimal durchgeführt und es wurde jeweils ein Mittelwert gebildet. Flussrate: 5,2(2) $\mu\text{L/s}$, Oxidationsdauer: 900 s, Elektrolyt: 0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH. Oben: Faraday-Ladungen. Unten: Integrale Stromausbeuten für Acetaldehyd.

Es ist eine Vergrößerung der Faraday-Ströme mit steigendem Potential zu erkennen (oberer Graph). Weiter ist eine Abnahme der Acetaldehyd-Stromausbeute mit zunehmendem Potential zu beobachten (unterer Graph). Zudem kann für alle untersuchten Potentiale eine, mehr oder weniger, stark ausgeprägte Zunahme der Acetaldehyd-CE mit fortschreitender Oxidationsdauer beobachtet werden.

Die zugehörigen Faraday-Ladungen und integralen Acetaldehyd-Stromausbeuten sind in Abb. 5.36 als Funktion des Potentials aufgetragen. Diese spiegeln das bereits in Abb. 5.35 beobachtete Verhalten wieder, das heißt eine Zunahme der Faraday-Stromstärken und eine Abnahme der Acetaldehyd-CE mit steigendem Oxidationspotential.

5.4.4 Zusammenfassung – EOR an Palladium in alkalischer Lösung

- Palladium im Vergleich zu Platin, weist folgende Eigenschaften bezüglich der EOR auf:
 - An Palladium können etwa gleichgroße maximale (Peak-)Stromdichten erreicht werden wie an Platin, jedoch auf Kosten ca. 0,1 V größerer Überspannungen.
 - Dementsprechend sind die Faraday-Stromdichten an Palladium, bei gleichem Potential, deutlich kleiner als an Platin.
 - Die Acetaldehyd-CE ist für Palladium erheblich kleiner als für Platin.
 - Für beide Elektrokatalysatoren nimmt die Acetaldehyd-CE mit fortschreitender Oxidationsdauer zu.
 - Die relative Stromdegradation bzw. –abnahme mit der Zeit ist an Palladium größer als an Platin.
- Eine Vergrößerung der Flussrate hatte im untersuchten Bereich
 - eine Verkleinerung des Faraday-Stromes zur Folge.
 - eine Vergrößerung der Acetaldehyd-CE zur Folge.
- Eine Vergrößerung der Ethanolkonzentration hatte im untersuchten Bereich
 - eine Vergrößerung des Faraday-Stromes zur Folge.
 - eine schwache Vergrößerung der Acetaldehyd-CE zur Folge.
- Eine Vergrößerung des Oxidationspotentials hatte im untersuchten Bereich
 - eine Vergrößerung des Faraday-Stromes zur Folge.
 - eine deutliche Verkleinerung der Acetaldehyd-CE zur Folge.

5.5 Spezielle Diskussion der EOR–Untersuchungen

5.5.1 Materialtransportbegrenzungen

In allen Experimenten lagen starke Konvektionsbedingungen vor und die untersuchte Reaktion (EOR) war praktisch rein kinetisch limitiert. Dies kann folgendermaßen begründet werden. Wie in Abschnitt 4.1.2.1 erörtert wurde, kann der theoretisch zu erwartende Transportgrenzstrom für eine, an der Kanalelektrode stattfindende, elektrochemische Reaktion durch Gl. (4.11) abgeschätzt werden:

$$I_{\text{lim}} = 1,23455 z_e F c_{R,0} d_{\text{el}} \left(\frac{D_R d_{\text{el}}}{b} \right)^{2/3} \left(\frac{\dot{V}}{w_c} \right)^{1/3} \quad (5.4)$$

Durch Gl. (5.4) wird der tatsächlich zu erwartende Transportgrenzstrom überschätzt, wobei der entsprechende Näherungsfehler umso größer ist, je kleiner die Flussrate ist. Wie in Abschnitt 4.1.2.2 gezeigt wurde, beträgt die Überschätzung, im verwendeten Flussratenbereich, höchstens 25%. Zur Abschätzung eines Mindestwertes für den zu erwartenden Transportgrenzstrom konnte daher, im vorliegenden Fall, Gl. (5.4) angewandt und mit dem Faktor 0,75 multipliziert werden. Zur weiteren Durchführung der Mindestwertabschätzung wurden nun ferner die vorliegenden Zelldimensionen und ein Diffusionskoeffizient für Ethanol von $1,24 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ angenommen, welcher ein Tabellenwert für Ethanol in Wasser ist [11], sowie die jeweilige Ethanolkonzentration (0,01 bis 0,5 M). Ferner wurde eine Stromausbeute von 100% für Acetaldehyd angenommen. Diese Annahme entspricht einer Mindeststromstärke für den Transportgrenzstrom, da der angenommene Reaktionsweg mit $z_e = 2$ pro umgesetztem Ethanol-Molekül, im Vergleich zu den weiteren möglichen Reaktionswegen zu Essigsäure ($z_e = 4$) oder CO_2 ($z_e = 12$), den kleinstmöglichen Transportgrenzstrom, durch Anwendung von Gl. (5.4), darstellt.

Die in den Experimenten zur EOR gemessenen Faraday-Ströme können nun mit dem gerade beschriebenen Mindestwert verglichen werden. Zur Durchführung einer Worst-Case-Abschätzung, für die vorliegenden Bedingungen, sei der Extremfall einer sehr kleinen Flussrate von $0,3 \mu\text{L/s}$ sowie die kleinste, verwendete Ethanolkonzentration von $0,01 \text{ M}$ angenommen. Aus einem Vergleich mit dem, unter diesen Bedingungen, gemessenen Faraday-Strom ergibt sich, dass der Faraday-Strom immer noch kleiner als 15% des Transportgrenzstromes ist. Für die meisten der durchgeführten Messungen entsprechen die Faraday-Ströme jedoch noch einem deutlich kleineren Bruchteil des Grenzstromes. Typische Werte bei einer Ethanolkonzentration von $0,5 \text{ M}$ sind 1-2% und bei $0,1 \text{ M}$ Ethanol etwa 5% des Transportgrenzstromes.

Es ist somit experimentell untermauert, dass die EOR unter den vorliegenden Bedingungen nicht durch Materialtransport begrenzt und daher dominant kinetisch limitiert sein sollte. Dennoch muss eingeräumt werden, dass (kleine) lokale Konzentrationsunterschiede aufgrund inhomogener Verhältnisse, nahe der Elektrodenoberfläche, vorliegen könnten. Einflüsse durch lokal begrenzten Materialtransport (lokale Verarmung von Ethanol) auf die EOR können daher nicht vollständig ausgeschlossen werden. Jedoch sollten mögliche Effekte, unter den vorliegenden Bedingungen, vermutlich eher gering sein und es wird hier als recht unwahrscheinlich angesehen, dass dies signifikanten bzw. deutlich messbaren Einfluss auf die hier gefundenen Messwerte hatte.

5.5.2 Flussratenabhängigkeit der Faraday-Ströme im Alkalischen

Für Platin und Palladium konnte in alkalischem Elektrolyten eine Vergrößerung der Acetaldehyd-CE mit zunehmender Flussrate beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass Acetaldehyd tatsächlich ein reaktives Zwischenprodukte der EOR an beiden

Elektrokatalysatoren darstellt, dessen Weiterreaktion mit zunehmender Flussrate in abnehmendem Ausmaß stattfindet (Diskussion Abschnitt 7.1).

Ferner konnte für Platin eine Zunahme des Faraday-Stromes, für Palladium hingegen eine Abnahme des Faraday-Stromes mit wachsender Flussrate beobachtet werden. Eine interessante Frage ist nun, ob die beobachtete Flussratenabhängigkeit der Faraday-Ströme mit der sich ändernden Acetaldehyd-*CE* erklärt werden kann. Hierzu sei erläutert, dass eine veränderte Produktverteilung zu einer Änderung der Anzahl der, effektiv pro umgesetzttem Ethanol-Molekül, ausgetauschten Elektronen und somit zu einer Änderung des Faraday-Stromes führen kann.

Nun wurde für Platin ein, mit der Flussrate, wachsender Faraday-Strom beobachtet. Als Ursache für dieses Verhalten kommt die zunehmende Acetaldehyd-*CE* (allein) nicht in Frage, da die Anzahl der effektiv pro Ethanol-Molekül ausgetauschten Elektronen hierdurch abnehmen und daher auch der Faraday-Strom mit der Flussrate abnehmen sollte. Es sei nochmals daran erinnert, dass bei der Elektrooxidation von Ethanol zu Acetaldehyd 2 Elektronen pro reagierendem Ethanol-Molekül an die Elektrode abgegeben werden, bei der Elektrooxidation zu den anderen möglichen Produkten jedoch mehr, 4 Elektronen für Essigsäure/Acetat und 12 Elektronen für Kohlendioxid/Carbonat. Mögliche weitere Ursachen für das Verhalten des Faraday-Stromes in Abhängigkeit der Flussrate werden in Abschnitt 7.1 diskutiert werden.

Im Gegensatz zu Platin konnte für Palladium eine Abnahme des Faraday-Stromes mit zunehmender Flussrate festgestellt werden. Für Palladium könnte daher die, mit der Flussrate, zunehmende Acetaldehyd-*CE* durchaus eine Erklärung für das Verhalten des Faraday-Stromes darstellen. Das heißt, Ursache für das Verhalten des Faraday-Stromes, könnte tatsächlich eine Veränderung des Anteils der weiterreagierenden Acetaldehyd-Moleküle sein. Um dies nun auch quantitativ zu überprüfen wird im Folgenden ein Vergleich gezogen, zwischen der Veränderung der gemessenen Faraday-Ladungen mit der Flussrate und der Ladungsmenge, die der Veränderung der Acetaldehyd-Stoffmenge mit der Flussrate durch Weiterreaktion entspricht. Anders formuliert ist die Fragestellung also, ob eine mit der Veränderung der Acetaldehyd-Stoffmenge verbundene Ladungsmenge ausreichend groß ist um die Veränderung der Faraday-Ladungsmenge verursachen zu können.

Hierzu wurde nun sowohl eine Mindest- als auch eine Maximalwertabschätzung entsprechender Ladungsmengen durchgeführt, indem angenommen wurde, dass Acetaldehyd zum einen ausschließlich zu Acetat weiterreagiert, mit zwei 2 Elektronen, oder zu Carbonat, mit 10 Elektronen pro weiterreagierendem Acetaldehyd-Molekül. Dabei wurde aus der Acetaldehyd-Stoffmenge $n(\text{Acetaldehyd})$, welche in der jeweiligen Messung aus Integration der zugehörigen UV-Absorbanz ermittelt wurde, entsprechend der Faradayschen Gesetze, eine Ladungsmenge $Q_{\text{ox}}(\text{Acetaldehyd})$ berechnet, die der vollständigen Oxidation der gesamten detektierten Acetaldehyd-Stoffmenge zum angenommenen Produkt entspricht:

$$Q_{\text{ox}}(\text{Acetaldehyd}) = z_e \cdot F \cdot n(\text{Acetaldehyd}) \quad (5.5)$$

Wobei, wie oben besprochen, $z_e = 2$ (zu Acetat) für die Mindest- und $z_e = 10$ (zu Carbonat) für die Maximalwertabschätzung angenommen wurden. Diese Ladungsmengen unterscheiden sich nun für verschiedene Flussraten. Die entsprechende Änderung von

$Q_{\text{ox}}(\text{Acetaldehyd})$ soll mit der Änderung des Faraday-Stromes verglichen werden. Zu diesem Zweck wurden die berechneten Ladungsmengen $Q_{\text{ox}}(\text{Acetaldehyd})$, durch eine Translation entlang der Ordinate (Achse für die Ladung Q), jeweils so verschoben, dass der Mittelwert der gemessenen Faraday-Ladungsmengen über alle Flussraten und der Mittelwert der verschobenen, berechneten Ladungen über alle Flussraten, gleich waren. Alle zugehörigen, gemessenen und berechneten Ladungen sind in Abb. 5.37 dargestellt. Zudem sind die gerade genannten Mittelwerte für beide Ethanolkonzentrationen als gestrichelte, horizontale Linien eingezeichnet.

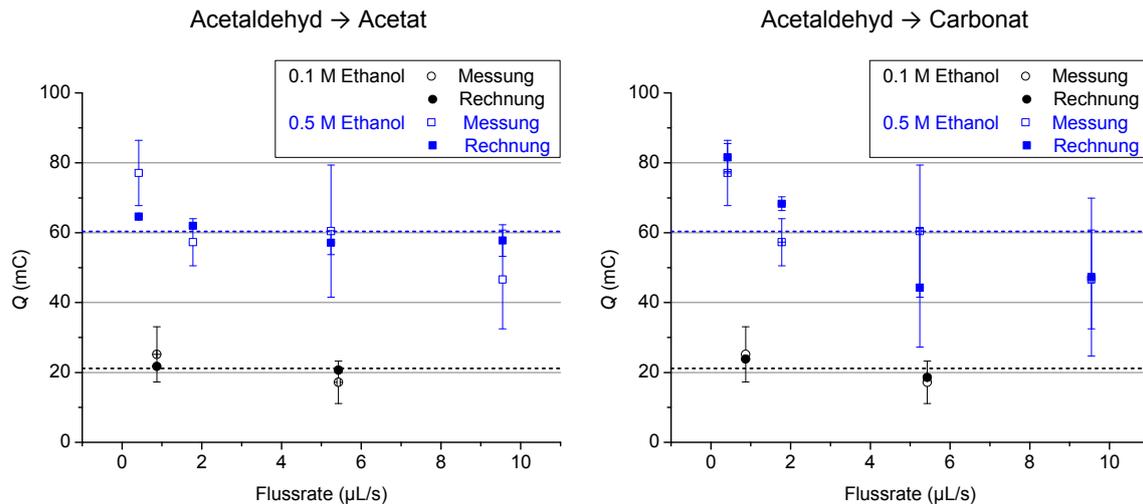


Abbildung 5.37 Aus CA-Messungen ermittelte Faraday-Ladungsmengen durch Integration über die gesamte Oxidationsdauer. Die gemessenen Faraday-Ladungsmengen entsprechen den mittleren Stromdichten in Abb. 5.34. Anhand der gemessenen Acetaldehyd-Stoffmengen wurden mit Hilfe von Gl. (5.5) Ladungsmengen berechnet. Links: Berechnete Ladungen mit kleinstmöglicher Veränderung bei Flussratenvariation aufgrund von Acetaldehyd-Weiterreaktion. Rechts: Berechnete Ladungen mit größtmöglicher Veränderung bei Flussratenvariation aufgrund von Acetaldehyd-Weiterreaktion.

Auf der linken Seite in Abb. 5.37 ist dabei die berechnete Mindestwertabschätzung der Acetaldehyd-Ladungsmengen zu sehen, entsprechend 2 Elektronen pro Acetaldehyd-Molekül und einer Weiteroxidation ausschließlich zu Acetat. Hierbei ist erkenntlich, dass die Änderung der berechneten Ladungsmengen kleiner ist als die Veränderung der gemessenen Faraday-Ladungsmengen. Folglich kann eine alleinige Weiterreaktion von Acetaldehyd zu Acetat nicht (einzig) Ursache für die Abnahme der Aktivität mit der Flussrate sein. Auf der rechten Seite sind hingegen die berechneten Acetaldehyd-Ladungsmengen aufgetragen, die durch die Annahme einer alleinigen Weiterreaktion zu Carbonat einer maximal möglichen Änderung der Ladung mit der Flussrate entsprechen. Dabei ist zu beobachten, dass unter Berücksichtigung gewisser Schwankungen in den gemessenen Ladungsmengen, die Veränderung der berechneten Ladungsmengen durchaus groß genug ist um als Ursache für die Veränderung der gemessenen Faraday-Ladungsmengen in Frage zu kommen. Es gibt jedoch Veröffentlichungen anderer Experimentatoren, die nahelegen, dass unter den vorliegenden Bedingungen, kaum Carbonat, sondern deutlich mehr Acetat bei der Reaktion entstehen sollte [62,63]. Demnach wäre es eher unwahrscheinlich, dass Acetaldehyd hauptsächlich zu Carbonat weiterreagieren sollte. Falls tatsächlich Acetaldehyd ausschließlich zu Carbonat weiterreagieren sollte, so ergäben sich

anhand der vorliegenden Messdaten (Abb. 5.37), für die hier vorliegenden Messungen, Carbonat-Stromausbeuten von mindestens 50(30)% für 0,5 M Ethanol bei einer Flussrate von 0,418(6) $\mu\text{L/s}$ sowie 21(7)% für 0,1 M Ethanol und einer Flussrate von 0,873(5) $\mu\text{L/s}$. Diese großen Werte würden den erwähnten Untersuchungen anderer Experimentatoren widersprechen. Es wird daher vermutet, dass es weitere, bisher noch nicht berücksichtigte Einflussgrößen bzw. Ursachen gibt, die den Faraday-Strom bei Vergrößerung der Flussrate vermindern. Solch weitere mögliche Ursachen werden in Abschnitt 7.1 vorgeschlagen bzw. diskutiert werden.

5.5.3 Diskussion unerwünschter Einflussgrößen

Es sei darauf hingewiesen, dass in allen Experimenten stets Chemikalien mit einem hohen Reinheitsgrad verwendet wurden und allgemein auf die Verwendung geeigneter Materialien sowie auf Sauberkeit beim Herstellen der Lösungen geachtet wurde. Selbstverständlich können jedoch, auch unter diesen Bedingungen, sehr geringe Mengen an unerwünschten Fremdstoffen in den verwendeten Elektrolytlösungen vorhanden sein. Auch wenn mögliche, hierdurch verursachte Einflüsse auf die Messergebnisse als eher unwahrscheinlich angesehen werden, sollte festgehalten werden, dass diese nicht völlig ausgeschlossen werden können.

Zudem sollte festgehalten werden, dass ein sehr großer experimenteller Aufwand betrieben wurde um die verwendeten Lösungen mit Hilfe von Inertgas-Spülung und -ummantelung von atmosphärischem Sauerstoff zu befreien. Trotzdem waren sehr kleine Mengen an Restsauerstoff unvermeidlich. Diese waren jedoch verhältnismäßig gering und schienen sich nicht auf die gemessenen Werte auszuwirken. Dennoch können auch hier mögliche, geringfügige Einwirkungen nicht völlig ausgeschlossen werden.

6 Modelle zur Abschätzung von intrinsischen Reaktionswerten

Wie im vorherigen Kapitel 5 gezeigt werden konnte, ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen Experimente zu realisieren die es erlaubten, für die Ethanol-Elektrooxidation, die Stromdichte und gleichzeitig die Acetaldehyd-Stromausbeute bei verschiedenen Transportbedingungen, hier Flussraten, zu messen. Dabei legen die zugehörigen Messergebnisse nahe, dass Acetaldehyd tatsächlich ein Zwischenprodukt der EOR sein sollte (Diskussion Abschnitt 7.1).

Hieran anknüpfend wäre es nun interessant zu wissen, wieviel Acetaldehyd elektrochemisch generiert wird und wie schnell Acetaldehyd elektrochemisch zu weiteren Produkten umgesetzt wird. Dabei ist anzunehmen, dass das Ausmaß der entsprechenden Größen von den jeweiligen Versuchsbedingungen abhängig ist, worauf die gezeigten Versuchsergebnisse eben gerade hindeuten. Daher wäre es hilfreich ein Reaktionsmodell zu finden, welches diese Eigenschaften angemessen beschreiben kann. Im Rahmen eines solchen Modells sollte es möglich sein reine Eigenschaften der Reaktion, unabhängig von weiteren Versuchsbedingungen, in Form intrinsischer (charakteristischer) Reaktionswerte anzugeben.

Im Folgenden wird ein entsprechendes Modell aufgestellt und anhand desselben Auswertemethoden zur Ermittlung der zugehörigen Parameter aus vorliegenden Messdaten entwickelt. In diesem Modell, tauchen als intrinsische Reaktionswerte oder –parameter explizit die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{Re} für die Weiterreaktion eines Zwischenproduktes B (Acetaldehyd für die EOR) und eine intrinsische Stromausbeute f_1 für die Elektrogenierung desselben auf. Abbildung 6.1 soll die Bedeutung dieser im Modell angenommenen Größen verdeutlichen.

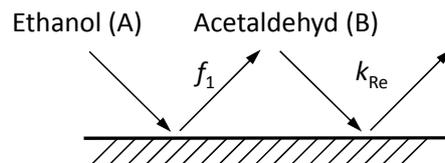


Abbildung 6.1 Grobe Veranschaulichung der intrinsischen Werte k_{Re} und f_1 .

Dabei wird für die elektrochemische Weiterreaktion des Zwischenproduktes B ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung angenommen. Dieses kann, nach den Gleichungen (2.17-2.18), in Form einer entsprechenden lokalen Stromdichte $j_2(x, z)$ für die Weiterreaktion von B, an einer beliebigen Stelle (x, z) auf einer (ebenen) Elektrodenoberfläche, formuliert werden:

$$j_2(x, z) = z_{e,2} F \cdot k_{Re} \cdot c_B(x, z) \quad (6.1)$$

Wobei $z_{e,2}$ der Anzahl der ausgetauschten Elektronen pro weiterreagiertem Zwischenprodukt-Molekül und $c_B(x, z)$ der lokalen (Oberflächen-)Konzentration des Zwischenproduktes entspricht.

Mit f_1 ist eine hypothetische Acetaldehyd-Stromausbeute gemeint, die dann vorliegen sollte, wenn die Weiterreaktion von Acetaldehyd vollständig unterdrückt wäre. In der Regel wird in einer beliebigen Messung ein Teil des an der Elektrode generierten Acetaldehyds nach einem Readsorptionsschritt weiterreagieren, sodass die gemessene Acetaldehyd-Stromausbeute stets kleiner als die intrinsische Stromausbeute f_1 sein sollte.

Es sollte unbedingt darauf hingewiesen werden, dass die gerade beschriebenen intrinsischen Reaktionswerte nicht als absolute Konstanten einer Reaktion zu betrachten sind, sondern sich auf konkrete Versuchsbedingungen wie etwa das Elektrodenpotential beziehen. Die Werte k_{re} und f_1 sollten allgemein, unter anderem vom Elektrodenpotential und der Versuchstemperatur abhängig sein.

Schließlich ist an dieser Stelle wichtig darauf hinzuweisen, dass die Modelle und Methoden die im Folgenden entwickelt werden, auf unterschiedlichen vereinfachenden Annahmen basieren, deren experimentelle Verifikation teils fehlt. Auch werden teils, die Problematik vereinfachende, Näherungen angenommen, die zwar plausibel jedoch nicht vollständig mathematisch belegt sind, d.h. die Abschätzung eines zugehörigen Näherungsfehlers fehlt. Die Modelle und Methodiken in diesem Abschnitt wurden daher zutreffend als Schätzmethode der intrinsischen Parameter bezeichnet. Das im Folgenden vorgestellte Vorgehen kann jedoch sehr wohl als ein Ansatz betrachtet werden, auf welchen aufbauend, verfeinerte bzw. verbesserte Modelle und Methoden entwickelt werden könnten.

6.1 Ideale Modellreaktion und Versuchsobservablen

Es wird nun eine beliebige elektrochemische Reaktion betrachtet, die durch das in Abb. 6.2 dargestellte Reaktionsschema beschrieben werden kann. Dabei kann das Ausgangsprodukt A zu einem Endprodukt D reagieren, entsprechend der Faraday-Stromdichte j_0 .

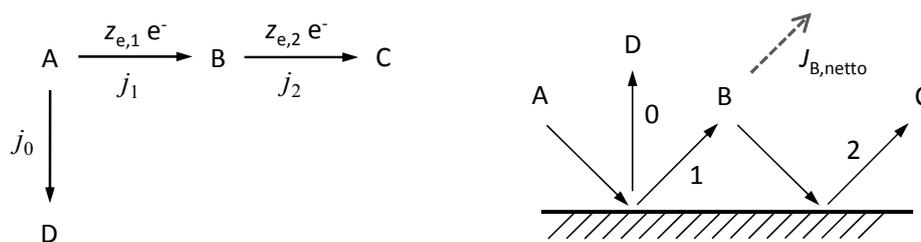
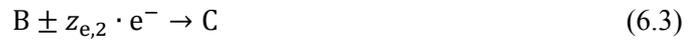


Abbildung 6.2 Angenommenes Reaktionsmodell. Die Substanz B stellt ein Zwischenprodukt der elektrochemischen Reaktion dar. Dabei entspricht $J_{B,netto}$ (rechte Seite) der Materialflussdichte von abtransportiert werdendem und nicht weiterreagierendem B.

Ferner kann sich aus A das Zwischenprodukt B bilden, wobei $z_{e,1}$ gleich die Anzahl an Elektronen ist die bei diesem Reaktionsschritt pro reagierendem Molekül A, bzw. entstehendem B, an die Elektrode abgegeben wird. Des Weiteren kann B nach einem möglichen Readsorptionsschritt, zum Endprodukt C weiterreagieren. In dieser Teilreaktion werden $z_{e,2}$ Elektronen pro reagierendem Molekül B an die Elektrode abgegeben. Die beiden letztgenannten

Teilreaktionen bzw. Reaktionsschritte werden dabei durch die beiden folgenden Reaktionsgleichungen beschrieben:



Darüber hinaus wird angenommen, dass alle, den beschriebenen Teilreaktionen entsprechenden Faraday-Stromdichten j_0, j_1 und j_2 gleiches Vorzeichen haben. Es findet also bei allen gleichzeitig entweder eine Oxidation oder eine Reduktion statt. Damit hätten auch $z_{e,1}$ und $z_{e,2}$ stets gleiches Vorzeichen. Von den beiden Endprodukten C und D wird angenommen, dass diese überhaupt nicht reagieren und insbesondere (Teil-)Reaktionen nicht beeinflussen. Im Rahmen des Modells müssen die beiden Endprodukte C und D nicht notwendigerweise verschiedene Substanzen sein.

Für die Teilreaktion 2 (Gl. (6.3)) dieser Modellreaktion wird das durch Gl. (6.1) beschriebene Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung angenommen, mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{Re} . Hierzu sei nochmals angemerkt, dass die Geschwindigkeitskonstante k_{Re} im Allgemeinen, unter anderem, von Elektrodenpotential und Temperatur abhängig ist. Ferner wird $j_0 \propto j_1$ angenommen, dass also ein konstantes Verhältnis zwischen den beiden Stromdichten besteht (sofern Bedingungen, wie Elektrodenpotential und Temperatur konstant sind). Zur Beschreibung dieses Zusammenhangs seien die beiden Reaktionsparameter $f_0 := j_0/(j_0 + j_1)$ und $f_1 := j_1/(j_0 + j_1)$ definiert, die hier als intrinsische Stromausbeuten bezeichnet werden.

Versuchsobservablen und Reaktionsparameter

Nun wird hier davon ausgegangen, dass in einem entsprechenden elektrochemischen Experiment immer der Faraday-Gesamtstrom I_{total} der gesamten Reaktion messbar ist. Dieser Gesamtstrom stellt die Summe aus den Faraday-Strömen I_0, I_1 und I_2 der Teilreaktionen dar:

$$I_{total} = I_0 + I_1 + I_2 \quad (6.4)$$

Wobei die Faraday-Ströme der Teilreaktionen $I_0 = \iint j_0 dx dz$, $I_1 = \iint j_1 dx dz$ und $I_2 = \iint j_2 dx dz$ jeweils der, über die gesamte Elektrodenoberfläche integrierten, zugehörigen Stromdichte entsprechen.

Ferner wird hier der (in dieser Arbeit vorliegende) Spezialfall angenommen, dass zusätzlich zum Faraday-Gesamtstrom, mit Hilfe chemischer Analyse-Methoden, ausschließlich die Netto-Materialentstehungsrate $\dot{n}_{B,netto} = \iint J_{B,netto} dx dz$ (wegen Gl. (2.17)) des Zwischenproduktes B experimentell zugänglich ist. Wobei diese durch das Integral der Netto-Materialflussdichte $J_{B,netto}$ von B über die gesamte Elektrodenoberfläche gegeben ist. Zur Beschreibung dieser Größe wird zunächst eine Bilanz der Materialflussdichte von B an einer beliebigen Stelle (x, z) auf einer (hypothetischen, ebenen) Elektrodenoberfläche aufgestellt. Im Rahmen des Reaktionsmodells kann der Punkt (x, z) auf der Oberfläche dabei als Materialquelle oder -Senke von B wirken, entsprechend der zur Oberfläche senkrechten

6 Modelle zur Abschätzung von intrinsischen Reaktionswerten

Materialflussdichten $J_1 = j_1/(z_{e,1}F)$ und $J_2 = j_2/(z_{e,2}F)$ (nach Gl. (2.17)) in y -Richtung. Aus deren Differenz ergibt sich die Netto-Materialflussdichte $J_{B,netto}$, die ausschließlich dem Zwischenprodukt B entspricht, welches abtransportiert wird und nicht weiterreagiert:

$$J_{B,netto}(x, z) = J_1(x, z) - J_2(x, z) \quad (6.5)$$

Die Abbildungen 6.2-6.3 sollen die Zusammenhänge veranschaulichen.

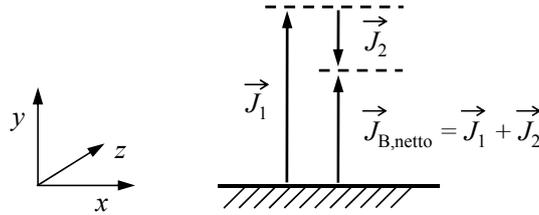


Abbildung 6.3 Bilanz der Materialflussdichten von B senkrecht zur Oberfläche (y -Richtung) an einer Stelle auf der Elektrodenoberfläche.

Die zugehörige Faraday-Stromdichte sei hier definiert als $j_{B,netto} := z_{e,1}F \cdot J_{B,netto}$. Aus Gl. (6.5) und nach erneuter Anwendung von Gl. (2.17), also $J = j/(z_e F)$, folgt damit:

$$j_{B,netto} = j_1 - \frac{z_{e,1}}{z_{e,2}} j_2 \quad (6.6)$$

Aus Integration von Gl. (6.6) über die gesamte Oberfläche der Elektrode folgt für die entsprechenden Faraday-Ströme und $I_{B,netto} := \iint j_{B,netto} dx dz$:

$$I_{B,netto} = I_1 - \frac{z_{e,1}}{z_{e,2}} I_2 \quad (6.7)$$

Als Hilfsgröße sei nun die mittlere Wahrscheinlichkeit P_{Re} eines elektrogenerierten Moleküls des Zwischenprodukts B zur Weiterreaktion an derselben Elektrode definiert als das Verhältnis aus Materialflussraten von entstehenden und weiterreagierenden Molekülen von B:

$$P_{Re} := \frac{\iint J_2 dx dz}{\iint J_1 dx dz} = \frac{\iint k_{Re} c_B(x, z) dx dz}{\iint J_1(x, z) dx dz} = \frac{\iint j_2/z_{e,2} dx dz}{\iint j_1/z_{e,1} dx dz} = \frac{I_2/z_{e,2}}{I_1/z_{e,1}} \quad (6.8)$$

Wobei in den Integralen die Materialflussdichten J_1 und J_2 von B bzw. die Stromdichten j_1 und j_2 über die gesamte Elektrodenoberfläche integriert wurden. Durch Definition dieser Hilfsgröße werden die vorliegenden Größen, die von den Transportbedingungen und den kinetischen Eigenschaften der Reaktion abhängig sind, zu einer Größe zusammengefasst. Aus Gl. (6.4, 6.7-6.8) ergibt sich nun, nach einer Umformung, bei der die Größen I_1 und I_2 eliminiert und durch P_{Re} ersetzt wurden, der folgende Zusammenhang:

$$I_{total} - I_0 = I_{B,netto} \left(\frac{z_{e,2}/z_{e,1} + 1}{1 - P_{Re}} - \frac{z_{e,2}}{z_{e,1}} \right) \quad (6.9)$$

Dabei stellen I_{total} und $I_{\text{B,netto}}$ zwei Messobservablen dar und I_0 sowie, im konkreten hier vorliegenden Fall, k_{Re} (durch P_{Re} ausgedrückt) die beiden gesuchten Reaktionsparameter. Wenn sich jedoch die Aktivität bzw. I_{total} bezüglich einer untersuchten Reaktion aufgrund von, im bisher angenommenen Reaktionsmodell nicht berücksichtigten Ursachen, ändern sollte, so würde dies beuten, dass die Größen I_0 und I_1 im Experiment keine Konstanten darstellten. Genau dies konnte bei Untersuchungen der EOR (Abschnitte 5.3.1-5.3.2) beobachtet werden, wo vermutet wird, dass beispielsweise bei der Reaktion entstehendes Carbonat die Aktivität flussratenabhängig beeinflussen könnte (Diskussion Abschnitt 7.1). Für eine entsprechende Reihe von Messdaten sollte Gl. (6.9) daher im Allgemeinen nicht erfüllt bzw. gültig sein, da I_0 hierbei keinen konstanten Parameter darstellen würde. Unter bestimmten experimentellen Bedingungen kann jedoch folgende Näherung angenommen werden:

$$f_0 = \frac{I_0}{I_0 + I_1} \approx \frac{I_0}{I_0 + I_1 + I_2} = \frac{I_0}{I_{\text{total}}} \quad (6.10)$$

Wird Gl. (6.9) durch I_{total} dividiert und Näherung (6.10) verwendet, dann folgt hieraus die Approximation:

$$1 - f_0 \approx CE_{\text{B,netto}} \left(\frac{z_{\text{e},2}/z_{\text{e},1} + 1}{1 - P_{\text{Re}}} - \frac{z_{\text{e},2}}{z_{\text{e},1}} \right) \quad (6.11)$$

Mit der Stromausbeute $CE_{\text{B,netto}} := I_{\text{B,netto}}/I_{\text{total}}$. Diese Näherung ist dann angemessen, wenn der Faraday-Strom I_2 , der mit der Weiterreaktion von B verbunden ist, sehr viel kleiner ist als der Faraday-Gesamtstrom I_{total} . Wenn also $I_2 \ll I_{\text{total}}$ bzw. $I_2 \ll I_0 + I_1$ gilt. Es sei darauf hingewiesen, dass nun $CE_{\text{B,netto}} = z_{\text{e},1} F \cdot \dot{n}_{\text{B,netto}}/I_{\text{total}}$ hier, als einzige Größe in Gl. (6.11), eine (direkte) Versuchsobservable darstellt. Dagegen stellt f_0 (oder auch $f_1 = 1 - f_0$), im Rahmen des Reaktionsmodells, eine, von den Versuchsbedingungen unabhängige Konstante der Reaktion dar. Darüber hinaus ist P_{Re} , die mittlere Wahrscheinlichkeit zur Weiterreaktion von B, eine Größe die sowohl durch kinetische Eigenschaften der Reaktion als auch durch die Transportbedingungen im jeweiligen Versuch beeinflusst wird. Für den vorliegenden Fall ist P_{Re} insbesondere eine Funktion der Geschwindigkeitskonstanten k_{Re} , wie anhand von Gl. (6.8) ersichtlich ist.

Zusammenfassend wären also die hier interessierenden Parameter einer entsprechenden Reaktion durch f_0 (oder $f_1 = 1 - f_0$) und k_{Re} gegeben. Gleichung (6.9) und Approximation (6.11), falls $I_2 \ll I_{\text{total}}$, stellen nun einen allgemeinen Zusammenhang dar, gültig für jede Reaktion die durch das Reaktionsmodell beschrieben werden kann. Zudem sind Gl. (6.9,6.11) hilfreich für ein Experiment in dem insbesondere die Zwischenprodukt-Stromausbeute $CE_{\text{B,netto}}$ bzw. $I_{\text{B,netto}}$ messbar ist, um anhand von Messdaten die genannten Reaktionsparameter zu ermitteln. Hierauf wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

6.2 Bestimmung der Reaktionsparameter

Im Folgenden wird nun ein Ansatz aufgezeigt, wie die Reaktionsparameter f_0 und k_{Re} einer untersuchten Reaktion anhand von gemessenen Werten der Versuchsobservablen $CE_{B,netto}$ bestimmt werden könnten. Ausgangspunkt ist Gl. (6.11). Der Ansatz besteht nun allgemein darin experimentelle Werte von $CE_{B,netto}$ für unterschiedliche Transportbedingungen, mit Hilfe von Gl. (6.11), mit theoretisch zu erwartenden Werten von P_{Re} zu vergleichen. Dies könnte beispielsweise durch einen Funktionsfit geschehen, aus dem die Reaktionsparameter bestimmt werden könnten. Hierzu muss jedoch ein mathematischer Ausdruck für P_{Re} gefunden werden, in welchem P_{Re} eine Funktion der Parameter darstellt, die die Transportbedingungen und die Reaktion beschreiben. Es liegt auf der Hand, dass solche Experimente hierzu besonders gut geeignet sind, für die ein möglichst einfacher mathematischer Ausdruck für P_{Re} besteht bzw. eine entsprechende Lösung gefunden werden kann.

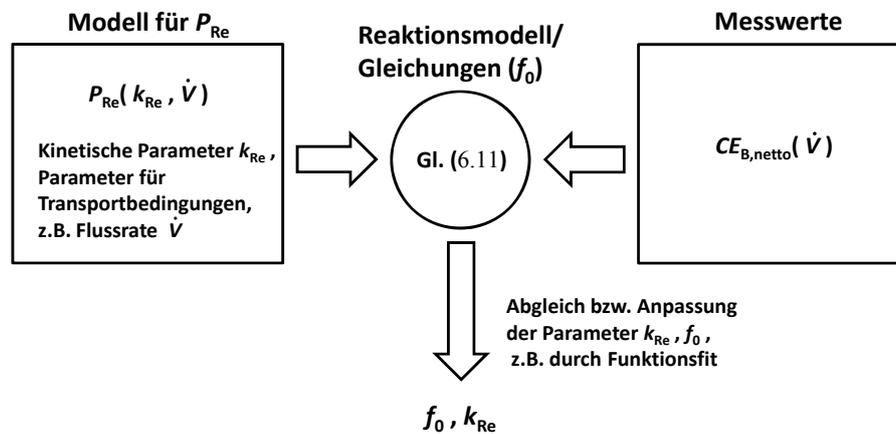


Abbildung 6.4 Schematische Darstellung zur Bestimmung von Reaktionsparametern, die in den Modellen angenommenen wurden.

Zur Illustration des Vorgehens sei nun als Parameter für die Transportbedingungen stellvertretend die Flussrate \dot{V} gewählt. Ferner seien die Reaktionsparameter k_{Re} und f_0 gesucht. Aus Kombination von $P_{Re}(\dot{V})$, der Messwerte von $CE_{B,netto}(\dot{V})$ und Gl. (6.11) könnten dann mit Hilfe einer Anpassung (Funktionsfits) die gesuchten Parameter ermittelt werden. Das Vorgehen ist nochmals anhand eines Schemas in Abb. 6.4 erklärt.

6.3 Mathematische Lösung für P_{Re}

Eine Möglichkeit einen mathematischen Ausdruck für P_{Re} zu finden ist das Lösen entsprechender Differentialgleichungen im Modell der konvektiven Diffusion. Auf konvektive Diffusion wurde bereits in den Abschnitten 2.6-2.8 detailliert eingegangen. Dort wurde die vereinfachte Differentialgleichung (2.33) für den zweidimensionalen Fall gefunden, die allen, in dieser Arbeit, vorliegenden Materialtransportproblemen angepasst ist. Diese kann, angewandt auf die Zwischenproduktkonzentration $c_B(x,y)$, durch folgende Differentialgleichung, für konvektive Diffusion unter stationären Bedingungen, dargestellt werden:

$$D_B \frac{\partial^2 c_B}{\partial y^2} - \frac{2v_0}{h} y \frac{\partial c_B}{\partial x} = 0 \quad (6.12)$$

Dabei wurde angenommen, wie in Abschnitt 2.8 erläutert, dass Beiträge zur Materialflussdichte durch reine Diffusion in x -, und z -Richtung, parallel zur Elektrodenoberfläche, vernachlässigbar sind. Zudem wurde angenommen, dass Konzentrationsgradienten auf eine dünne Schicht über der Elektrode beschränkt sind ($y \ll b$). Diese Differentialgleichung ist dabei unter den bereits besprochenen Randbedingungen zu lösen (Abschnitt 2.8, Seite 40 fortfolgend). Hierbei ist auf der Elektrodenoberfläche, je nach vorliegendem Problem, eine spezielle Randbedingung anzunehmen.

Im Rahmen des Reaktionsmodells wurde zunächst vom dreidimensionalen Fall ausgegangen. Auch an dieser Stelle soll die zugehörige Randbedingung auf der Elektrodenoberfläche allgemein gehalten und für den dreidimensionalen Fall formuliert werden. Die entsprechende Randbedingung für den zweidimensionalen Fall kann dann durch dieselbe Formulierung dargestellt werden, einfach durch Weglassen der z -Komponente in der Gleichung. Anhand des angenommenen Reaktionsmodells, ergibt sich mit Gl. (6.1, 6.5) und der Beziehung $J_{B,\text{netto}} = -D_B(\partial c_B/\partial y)_{y=0}$ folgende allgemeine Randbedingung auf einer ebenen Elektrodenoberfläche:

$$D_B \left(\frac{\partial c_B}{\partial y} \right)_{y=0}(x, z) - k_{\text{Re}} \cdot c_B(x, y = 0, z) + J_1(x, z) = 0 \quad (6.13)$$

Dabei ist (x, z) eine beliebige Koordinate auf der Elektrodenoberfläche. Gleichung (6.13) stellt eine Bilanz des Materialaustausches von B auf der Elektrodenoberfläche in senkrechter Richtung (y -Richtung) zu dieser dar. Für den konkreten Fall sind weitere Annahmen zu treffen um einen Ausdruck für $J_1(x, z)$ zu erhalten. Im Allgemeinen muss hierzu eine Differentialgleichung für konvektive Diffusion (ähnlich Differentialgleichung. (6.12) für c_A formuliert) gelöst werden, um anhand von $c_A(x, y, z)$ bzw. $(\partial c_A/\partial y)_{y=0}(x, z)$ einen Zusammenhang für $J_1(x, z)$ abzuleiten.

Aus einer gefundenen Lösung der Differentialgleichung, insbesondere auf der Elektrode ($y = 0$), also $c_B(x, y = 0, z)$ oder $(\partial c_B/\partial y)(x, y = 0, z)$, sowie $J_1(x, z)$, kann dann die mittlere Wahrscheinlichkeit P_{Re} eines elektrogenierten Moleküls des Zwischenprodukts B zur Weiterreaktion an derselben Elektrode bestimmt werden. Dabei wäre nach Gl. (6.8) eine Integration der Werte bzw. gefundenen Ausdrücke über die gesamte Elektrodenoberfläche durchzuführen:

$$P_{\text{Re}} = \frac{\iint J_2 dx dz}{\iint J_1 dx dz} = \frac{\iint k_{\text{Re}} \cdot c_B(x, y=0, z) dx dz}{\iint J_1(x, z) dx dz} = \frac{\iint J_1(x, z) + D_B(\partial c_B/\partial y)_{y=0}(x, z) dx dz}{\iint J_1(x, z) dx dz} \quad (6.14)$$

Zwei Extremfälle zur Abschätzung von P_{Re}

Das Auffinden eines exakten mathematischen Ausdrucks für P_{Re} als Funktion der beiden Größen \dot{V} und k_{Re} , unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen, ist in der vollen Komplexität des Problems nicht gelungen. In der Literatur wurden jedoch Lösungen bzw. Lösungsansätze für ähnliche Probleme, für den einfacheren, zweidimensionalen Fall gefunden. Diese wurden herangezogen um die tatsächliche Funktion P_{Re} anhand zweier Extremfälle zumindest abzuschätzen. Für den einen Extremfall wird hierbei eine sehr schnelle, für den anderen, eine sehr langsame Reaktion des Reaktanten A angenommen. Dadurch unterscheiden sich die beiden Fälle in einer homogenen und einer maximal inhomogenen Materialflussdichteverteilung von A auf der Elektrodenoberfläche. Daher sollten Werte, die durch das Anwenden verfeinerter bzw. komplexerer Modelle bzgl. der Reaktionskinetik von A gefunden werden, durch die entsprechenden Werte eingegrenzt werden, die mit Hilfe der beiden Extremfälle gefunden werden. Um die, für den zweidimensionalen Fall, gefundenen Lösungen auf das vorliegende Problem transferieren und als Abschätzung verwenden zu können musste eine weitere Annahme gemacht werden. Hierzu wurde explizit angenommen, dass die kreisrunde Elektrode sich näherungsweise wie eine quadratische Elektrode verhält, mit der gleichen Fläche und daher einer Seitenlänge von $L_{el} := \sqrt{\pi} d_{el}/2$. Eine Abschätzung bzw. ein Ausdruck für den Näherungsfehler, der durch diese Annahme gemacht wird, konnte jedoch bisher nicht abgeleitet werden.

Wie bereits in Abschnitt 2.8 erklärt, wird hier stets ein Näherungsmodell verwendet, innerhalb dessen die vereinfachte Differentialgleichung (6.12) gültig ist. Die Annahmen bzw. Voraussetzungen wurden dort ebenfalls beschrieben. Im Materialtransportproblem des Zwischenproduktes B wird angenommen, dass dieses zunächst nicht im Elektrolyten vorliegt. Hingegen soll anfangs ausschließlich der Reaktant A vorliegen. Im Folgenden wird also stets angenommen, dass $c_A(x=0, y) = c_{A,0}$ und $c_B(x=0, y) = c_{B,0} = 0$, sowie $c_A(0 < x \leq L_{el}, y \rightarrow \infty) = c_{A,0}$ und $c_B(0 < x \leq L_{el}, y \rightarrow \infty) = c_{B,0} = 0$. Die angenommenen Randbedingungen sind in Abb. 6.5 dargestellt.

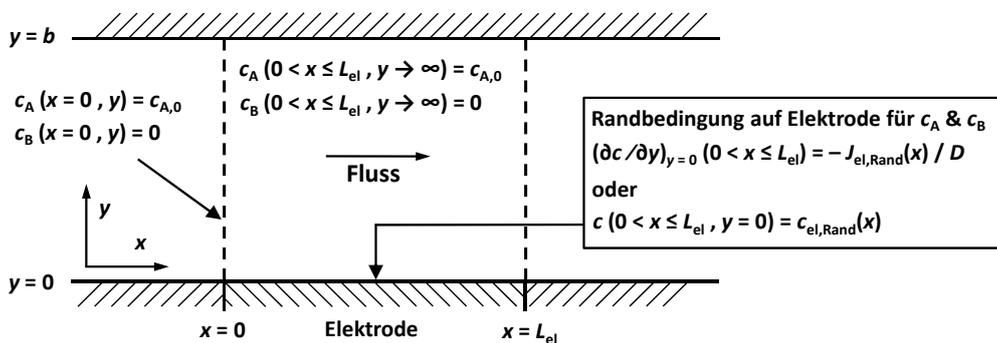


Abbildung 6.5 Darstellung der Kanalelektrode im Materialtransportmodell, mit angenommenen Randbedingungen.

6.3.1.1 Extremfall einer sehr schnellen Reaktion von A

Im ersten Extremfall wird nun angenommen, dass die Konzentration c_A des Reaktanten A auf der gesamten Elektrodenoberfläche null ist. Die zugehörige Randbedingung ist daher $c_A(0 < x \leq L_{el}, y = 0) = 0$. Dies entspricht einer (unendlich schnellen) Reaktion bzw. Konsumierung von A an der Oberfläche und die Reaktion wird ausschließlich durch Materialtransport begrenzt. Für das Auffinden einer Lösung der Materialflussdichte von A auf der Elektrode $J_A(x) = -D_A(\partial c_A/\partial y)_{y=0}(x)$ muss Differentialgleichung (6.12) (entsprechend für c_A formuliert) unter den, in Abschnitt 2.8 anhand von Abb. 2.17 (Seite 41) bereits beschriebenen, Randbedingungen gelöst werden. Ein Lösungsweg ist im Anhang 9.2.1 (Seite 162 fortfolgend) aufgezeigt, entsprechend der Referenzen [106,108].

Nun ist unter diesen Bedingungen eine Lösung für das Materialtransportproblem des Zwischenproduktes B gesucht, also eine Lösung $c_B(x, y)$ der Differentialgleichung (6.12). Zunächst sei daran erinnert, dass innerhalb des angenommenen Reaktionsmodells $J_0(x) + J_1(x) = -J_A(x) = D_A(\partial c_A/\partial y)_{y=0}(x)$ gilt. Entsprechend der oben definierten intrinsischen Stromausbeuten f_0 und f_1 seien hier die Konstanten \tilde{f}_0 und \tilde{f}_1 definiert, sodass $\tilde{f}_0 + \tilde{f}_1 = 1$ und $J_1(x) = \tilde{f}_1 \cdot D_A(\partial c_A/\partial y)_{y=0}(x)$ gilt (natürlich gilt auch $J_0(x) = \tilde{f}_0 \cdot D_A(\partial c_A/\partial y)_{y=0}(x)$). Die Materialflussdichte $J_1(x)$ bezieht sich auf Substanz B und entspricht dessen Elektrogenierung. Hieraus folgt aus Gl. (6.13) für die Randbedingung auf der Elektrodenoberfläche ($0 < x \leq L_{el}, y = 0$):

$$D_B \left(\frac{\partial c_B}{\partial y} \right)_{y=0}(x) - k_{Re} \cdot c_B(x, y = 0) + \tilde{f}_1 \cdot D_A \left(\frac{\partial c_A}{\partial y} \right)_{y=0}(x) = 0 \quad (6.15)$$

Hierbei wäre die gefundene Lösung $c_A(x, y)$ bzw. deren Ableitung $(\partial c_A/\partial y)_{y=0}(x)$ in Randbedingung (6.15) einzusetzen (Gl. (9.24) und Gl. (9.27) im Anhang 9.2.1, ab Seite 162 fortfolgend). In Referenz [112] wurde für ein ähnliches Problem in einer theoretischen, zweidimensionalen Modell-Kanalelektrode mit, bis auf konstante Umrechnungsfaktoren, gleichen Randbedingungen eine analytische Lösung gefunden. Dabei geben die Autoren, unter anderem, folgenden interessanten Ausdruck als ein wichtiges Lösungsergebnis an [112]:

$$\frac{\int_0^{L_{el}} J_1 dx + \int_0^{L_{el}} J_2 dx}{\int_0^{L_{el}} J_1 dx} = 1 + \frac{2\Gamma(1/3)k_{Re}}{2\Gamma(1/3)k_{Re} + (81D_B^2/L_{el} \cdot 2v_0/h)^{1/3}} \quad (6.16)$$

Wobei dieser Ausdruck dem in Referenz [112] gefundenen Ausdruck entspricht, die dort verwendeten Konstanten und Variablen jedoch durch die hier verwendeten substituiert wurden. Dabei ist Γ die Gammafunktion mit dem Funktionswert $\Gamma(1/3) \approx 2.6789$. Es sei nochmals daran erinnert, dass hier $J_2(x) = k_{Re} \cdot c_B(x)$ gilt, zudem ist h die halbe Kanalhöhe des Strömungskanales und v_0 die (maximale) Strömungsgeschwindigkeit in der Kanalmitte.

Damit folgt aus Gl. (6.16) für die hier gesuchte, mittlere Wahrscheinlichkeit P_{Re} der Weiterreaktion von B:

$$P_{\text{Re}} = \frac{\iint J_2 dx dz}{\iint J_1 dx dz} = \frac{L_{\text{el}} \int_0^{L_{\text{el}}} J_2 dx}{L_{\text{el}} \int_0^{L_{\text{el}}} J_1 dx} = \frac{2\Gamma(1/3)k_{\text{Re}}}{2\Gamma(1/3)k_{\text{Re}} + (81D_{\text{B}}^2/L_{\text{el}} \cdot 2v_0/h)^{1/3}} \quad (6.17)$$

Wobei mit dem Doppelintegral wieder die Integration über die gesamte Elektrodenoberfläche gemeint ist. Durch die Substitutionen $L_{\text{el}} = \sqrt{\pi} d_{\text{el}}/2$ und $v_0 = 3\dot{V}/2w_c b$ (letzteres nach Gl. (2.26) auf Seite 37) sowie nach einfacher Umformung folgt für P_{Re} :

$$P_{\text{Re}}(k_{\text{Re}}, \dot{V}) = \frac{k_{\text{Re}}}{k_{\text{Re}} + \Lambda(\dot{V})} \quad (6.18)$$

Die Transportbedingungen kommen in der Funktion $\Lambda(\dot{V}) := 3/[2\Gamma(1/3)] \cdot (36D_{\text{B}}^2\dot{V}/[\sqrt{\pi}b^2w_c d_{\text{el}}])^{1/3} \approx 1,5277 \cdot (D_{\text{B}}^2\dot{V}/[b^2w_c d_{\text{el}}])^{1/3}$ zum Ausdruck. Wie oben bereits erläutert stellt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{Re} hingegen eine, von den Transportbedingungen unabhängige Eigenschaft der betreffenden Reaktion dar.

Einsetzen des gefundenen Ausdrucks für P_{Re} (Gl. (6.18)) in Gl. (6.11) und Umformung führt auf den folgenden Zusammenhang:

$$1 - CE_{\text{B,netto}}(\dot{V}) \approx f_0 + k_{\text{Re}} \cdot \left[\frac{z_{\text{e},2}}{z_{\text{e},1}} + 1 \right] \cdot \frac{CE_{\text{B,netto}}(\dot{V})}{\Lambda(\dot{V})} \quad (6.19)$$

Hiernach ist die Messobservable $1 - CE_{\text{B,netto}}(\dot{V})$ eine lineare Funktion der weiteren Messobservable $CE_{\text{B,netto}}(\dot{V})/\Lambda(\dot{V})$. Durch eine lineare Regression wären f_0 (als Achsenschnittpunkt) und $k_{\text{Re}} \cdot [z_{\text{e},2}/z_{\text{e},1} + 1]$ als Steigung der entsprechenden Geraden, anhand von Messwerten, prinzipiell bestimmbar.

6.3.1.2 Extremfall einer sehr langsamen Reaktion von A

Für den zweiten Extremfall wird die Annahme gemacht, dass die Reaktion bzw. Konsumierung des Reaktanten A so langsam abläuft, dass der Vorgang ausschließlich kinetisch limitiert ist und Transporteinflüsse völlig vernachlässigt werden können. Damit wäre $J_1(x) = J_1 = -\tilde{f}_1 \cdot J_A$ konstant auf der gesamten Elektrodenoberfläche und weitere Annahmen bzgl. $c_A(x, y)$ oder gar das Lösen der entsprechenden Differentialgleichung wären für das vorliegende Problem nicht weiter erforderlich. Für das Finden einer zugehörigen Lösung für $c_B(x, y)$ mit Hilfe der Differentialgleichung (6.12) ist, neben den oben beschriebenen Randbedingungen (Abb. 6.5), nach Gl. (6.13), daher folgende spezielle Randbedingung auf der Elektrodenoberfläche anzunehmen ($0 < x \leq L_{\text{el}}, y = 0$):

$$D_{\text{B}} \left(\frac{\partial c_{\text{B}}}{\partial y} \right)_{y=0}(x) - k_{\text{Re}} \cdot c_{\text{B}}(x, y = 0) + J_1 = 0 \quad (6.20)$$

Mit einer konstanten Materialflussdichte J_1 . Durch geeignete Variablentransformationen und Anwendung der Laplace- sowie der inversen Laplace-Transformation kann die zugehörige Differentialgleichung (6.12) unter diesen Randbedingungen gelöst werden. Der Lösungsweg ist

ausführlich im Anhang 9.2.2 (Seite 166 fortfolgend) aufgezeigt, wobei viele Ansätze aus Referenz [108] stammen, wo ein ähnliches Transportproblem behandelt wurde. Aus dieser Lösung folgt als exakter Ausdruck für die mittlere Wahrscheinlichkeit P_{Re} der Weiterreaktion von B:

$$P_{\text{Re}}(\gamma) = \frac{\gamma^{1/3}}{\Gamma(7/3)} + \frac{\gamma^{-1+\exp(-\gamma)}}{\gamma} - \frac{\exp(-\gamma)}{\gamma} \left(\frac{1}{\Gamma(5/3)} \int_0^\gamma \lambda^{2/3} \exp(\lambda) d\lambda + \frac{1}{\Gamma(7/3)} \int_0^\gamma \lambda^{4/3} \exp(\lambda) d\lambda \right) \quad (6.21)$$

Mit $\gamma(\dot{V}) = [\Gamma(1/3)/\Gamma(2/3)]^3 \cdot \sqrt{\pi}/36 \cdot b^2 w_c d_{\text{el}} / (D_{\text{B}}^2 \dot{V}) \cdot k_{\text{Re}}^3$. Eine Herleitung dieser Gleichung ist in Anhang 9.2.2.1 aufgeführt, Gl. (6.21) entspricht dabei gerade Gl. (9.54) im Anhang. Für hinreichend kleines γ kann die Lösung durch folgendes Polynom angenähert werden:

$$P_{\text{Re}}(\gamma) \approx \frac{1}{\Gamma(7/3)} \cdot \gamma^{1/3} - \frac{3}{5\Gamma(5/3)} \cdot \gamma^{2/3} + \frac{1}{2} \cdot \gamma \quad (6.22)$$

Der maximale, relative Fehler, der durch diese Polynomnäherung (Gl. (6.22)) gemacht wird, ist höchstens 1,2% für $\gamma \leq 0,01$ und höchstens 3% für $\gamma \leq 0,02$. Eine Herleitung zur Gültigkeit der Näherung sowie eine Fehlerabschätzung sind im Anhang 9.2.3 zu finden. Aus den Definitionen der beiden Größen Λ und γ folgt:

$$\gamma = k_{\text{Re}}^3 \cdot \left(\frac{3}{2\Gamma(2/3)} \right)^3 \cdot \Lambda^{-3} \quad (6.23)$$

Substitution dieser Gleichung in Gl. (6.22) führt, mit Hilfe der Relationen $\Gamma(7/3) = 4/9 \cdot \Gamma(1/3)$ und $\Gamma(5/3) = 2/3 \cdot \Gamma(2/3)$ nach Referenz [124], schließlich auf den Ausdruck:

$$P_{\text{Re}}(k_{\text{Re}}, \dot{V}) \approx k_{\text{Re}} \cdot \frac{27}{8\Gamma(1/3)\Gamma(2/3)} \cdot \Lambda(\dot{V})^{-1} - k_{\text{Re}}^2 \cdot \frac{81}{40\Gamma(2/3)^3} \cdot \Lambda(\dot{V})^{-2} + k_{\text{Re}}^3 \cdot \frac{27}{16\Gamma(2/3)^3} \cdot \Lambda(\dot{V})^{-3} \quad (6.24)$$

Dabei gilt näherungsweise $\Gamma(1/3) \approx 2,679$ und $\Gamma(2/3) \approx 1,354$. Die Transportbedingungen kommen hier wieder in der, oben definierten, Funktion $\Lambda(\dot{V}) = 3/[2\Gamma(1/3)] \cdot (36D_{\text{B}}^2 \dot{V} / [\sqrt{\pi} b^2 w_c d_{\text{el}}])^{1/3}$ zum Ausdruck. Zudem sei, auch hier, nochmals daran erinnert, dass demgegenüber, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{Re} eine, von den Transportbedingungen unabhängige, Eigenschaft der betreffenden Reaktion ist. Durch Einsetzen in Gl. (6.11), des mit Gl. (6.24) gefundenen Ausdrucks für $P_{\text{Re}}(k_{\text{Re}}, \dot{V})$, kann schließlich folgender Zusammenhang abgeleitet werden:

$$CE_{\text{B,netto}}(\dot{V}) \approx \frac{1-f_0}{\left(\frac{\frac{z_{\text{e},2} + 1}{z_{\text{e},1}}}{1 - k_{\text{Re}} \frac{27}{8\Gamma(1/3)\Gamma(2/3)} \Lambda(\dot{V})^{-1} + k_{\text{Re}}^2 \frac{81}{40\Gamma(2/3)^3} \Lambda(\dot{V})^{-2} - k_{\text{Re}}^3 \frac{27}{16\Gamma(2/3)^3} \Lambda(\dot{V})^{-3} - \frac{z_{\text{e},2}}{z_{\text{e},1}}} \right)} \quad (6.25)$$

Auch mit Hilfe von Gl. (6.25) können die Parameter f_0 und k_{Re} prinzipiell durch eine Anpassung an Messdaten bestimmt werden.

6.3.1.3 Vergleich beider Extremfälle

Zunächst sei erwähnt, dass eine einfache Plausibilitätsprüfung der erhaltenen Ausdrücke für $P_{\text{Re}}(k_{\text{Re}}, \dot{V})$ durchgeführt werden kann, indem das Grenzverhalten betrachtet wird, für den Fall unendlich starken Materialtransportes ($\dot{V} \rightarrow \infty$). Für jeden Ausdruck von $P_{\text{Re}}(k_{\text{Re}}, \dot{V})$ sollte sich ein Grenzwert von null ergeben ($P_{\text{Re}} \rightarrow 0$), da eben, unter diesen Bedingungen, mit einer Wahrscheinlichkeit für die Weiterreaktion eines Zwischenprodukt-Moleküls von null zu rechnen ist. Beide Ausdrücke, Gl. (6.18) und Gl. (6.21), für $P_{\text{Re}}(k_{\text{Re}}, \dot{V})$, die oben für die beiden Extremfälle hergeleitet wurden, halten dieser Prüfung stand.

Weiterhin seien beide Extremfälle für den Fall sehr starker Transportbedingungen, also sehr großer Flussraten, betrachtet. Für das Grenzverhalten von P_{Re} für $\dot{V} \rightarrow \infty \Leftrightarrow \Lambda \rightarrow \infty \Leftrightarrow \gamma \rightarrow 0$, folgt im ersten Extremfall (transportlimitiertes Verhalten von A) mit Gl. (6.18):

$$P_{\text{Re}}(k_{\text{Re}}, \dot{V}) = \frac{k_{\text{Re}}}{k_{\text{Re}} + \Lambda(\dot{V})} \approx \frac{k_{\text{Re}}}{\Lambda(\dot{V})} \quad (6.26)$$

Für das entsprechende Grenzverhalten von P_{Re} des zweiten Extremfalles (kinetisch limitiertes Verhalten von A) folgt dagegen mit Gl. (6.22) bzw. Gl. (6.24), wenn Terme höherer Ordnung von γ als $1/3$ vernachlässigt werden (für den Grenzfall geht der Polynom-Näherungsfehler gegen null):

$$P_{\text{Re}}(k_{\text{Re}}, \dot{V}) \approx k_{\text{Re}} \cdot \frac{27}{8\Gamma(1/3)\Gamma(2/3)} \cdot \Lambda(\dot{V})^{-1} \approx 0,93 \cdot \frac{k_{\text{Re}}}{\Lambda(\dot{V})} \quad (6.27)$$

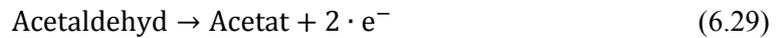
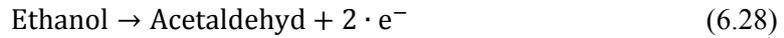
Beide Modelle sollten daher, zumindest für den Grenzfall $\dot{V} \rightarrow \infty$, ähnliche Werte für k_{Re} liefern. Diese Werte sollten sich dann etwa durch den Faktor 0,93 unterscheiden, wie anhand der Gleichungen (6.26-6.27) zu sehen ist.

Nun seien Werte für k_{Re} , die für verfeinerte Modelle der Reaktionskinetik des Reaktanten A und des entsprechenden Ausdrucks für P_{Re} gefunden werden könnten, mit \hat{k}_{Re} bezeichnet. Diese sollten für den Grenzfall $\dot{V} \rightarrow \infty$ zwischen den beiden Extremwerten liegen, also $0,93 \cdot k_{\text{Re,max}} < \hat{k}_{\text{Re}} < k_{\text{Re,max}}$ bzw. $k_{\text{Re,min}} < \hat{k}_{\text{Re}} < k_{\text{Re,min}}/0,93$. Anders formuliert sollte der Näherungsfehler für k_{Re} , der durch Anwendung eines der beiden Extremfälle aufgrund eines zu groben Modells vorliegen könnte, für den Grenzfall $\dot{V} \rightarrow \infty$ höchstens 7% betragen.

6.4 Anwendung der Modelle auf die EOR im Alkalischen

Für die Anwendung der entwickelten Modelle und damit verbundenen Beziehungen auf die Ethanol-Elektrooxidation werden explizit folgende Zuordnungen und vereinfachenden Annahmen gemacht. Nach obigem Reaktionsmodell wird nun Ethanol dem Reaktanten A gleichgesetzt, Acetaldehyd entspreche dem Zwischenprodukt B und Essigsäure bzw. Acetat sei

dem Endprodukt C zugeordnet. Damit wären hier $z_{e,1} = z_{e,2} = 2$ und, entsprechend der Reaktionsgleichungen (6.2-6.3), folgende Reaktionen angenommen:



Das angenommene Reaktionsmodell ist zudem in Abb. 6.6 verdeutlicht. Für das Modell und die Bestimmung der gesuchten Größen k_{Re} und f_0 ist es nicht erforderlich ein konkretes Endprodukt D anzunehmen. Natürlich kämen im Fall der EOR die beiden Substanzen Essigsäure/Acetat und Kohlendioxid/Carbonat in Frage. Hierzu werden jedoch keinerlei Annahmen oder Aussagen gemacht, es wird also nicht versucht das Endprodukt D beim Namen zu nennen. Es sei lediglich darauf hingewiesen, dass der Strom I_0 ganz einfach einem Reaktionsweg entspricht, der keinerlei Acetaldehyd involviert.

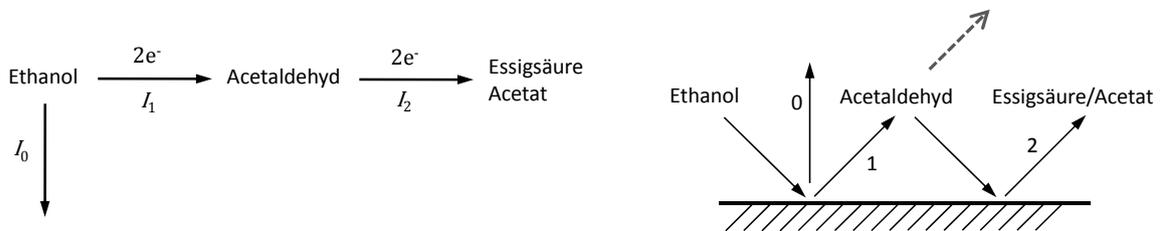


Abbildung 6.6 Hier angenommenes Reaktionsmodell für die EOR mit Acetaldehyd als Zwischenprodukt.

Das hier angenommene Reaktionsmodell bezieht sich nun konkret auf alkalisches Medium und Standardbedingungen. Es steht in Einklang mit bisherigen experimentellen Ergebnissen aus der Literatur sowie den in dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen. Denn, zum einen, scheint Acetaldehyd tatsächlich das Hauptreaktionsprodukt der EOR bei starker Konvektion zu sein (Abschnitt 5.3, Diskussion Abschnitt 7.1). Bei schwacher Konvektion und/oder poröseren Elektroden scheint hingegen Acetat als dominantes Reaktionsprodukt der EOR in alkalischen Elektrolyten vorzuliegen [62,63]. Zusammen genommen deuten die Ergebnisse also darauf hin, dass tatsächlich eine Weiterreaktion von Acetaldehyd stattfinden sollte, falls nicht ausschließlich, so doch dominant zum Reaktionsprodukt Acetat.

6.4.1 Messwerte und Parameteranpassung

Die entwickelten Modelle und Methoden werden nun konkret auf hier gemessene Werte angewandt um die Reaktionsparameter f_0 und k_{Re} abzuschätzen. Im Folgenden werden hierzu Messdaten verwendet, die aus Untersuchungen an einer polykristallinen Platin-Elektrode in Ethanol + 0,1 M NaOH stammen. Die glatte Elektrode (0,134(14) cm² reale Oberfläche, entsprechend einem Rauigkeitsfaktor von 1,9(2)) befand sich dabei in der Wand des Miniatur-Strömungskanales, der in dieser Arbeit verwendeten, elektrochemischen Durchflusszelle. Dabei wurden Faraday-Stromstärke sowie Acetaldehyd-Stromausbeute, während chronoamperometrischer Messungen bei 0,6 V vs. RHE, bei unterschiedlichen Flussraten und

nahe Standardbedingungen gemessen. Die zugehörigen Messdaten wurden bereits in Abschnitt 5.3.2, anhand von Abb. 5.19 auf Seite 104 gezeigt.

Zunächst wird das erste Modell verwendet, in welchem eine transportlimitierte Reaktion des Reaktanten Ethanol angenommen wird. Ausgangspunkt für die Auswertung der Messdaten sowie für die (teilweise) Überprüfung des Modells ist Gl. (6.19), wobei die Netto-Zwischenprodukt-Stromausbeute $CE_{B,netto}(\dot{V})$ mit der gemessene Acetaldehyd-Stromausbeute gleichgesetzt wird. Gleichung (6.19) entsprechend, wird nun $1 - CE_{B,netto}(\dot{V})$ als Funktion von $CE_{B,netto}(\dot{V})/\Lambda(\dot{V})$ aufgetragen. Wie oben beschrieben, gilt $\Lambda(\dot{V}) \approx 1,5277 \cdot (D_B^2 \dot{V} / [b^2 w_c d_{el}])^{1/3}$, während hier $D_B = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ angenommen wurde, entsprechend dem Diffusionskoeffizienten für Acetaldehyd in wässriger Lösung unter Standardbedingungen [125]. Die zugehörige Auftragung ist in Abb. 6.7 dargestellt, für zwei Messreihen die bei verschiedenen Ethanolkonzentrationen durchgeführt wurden.

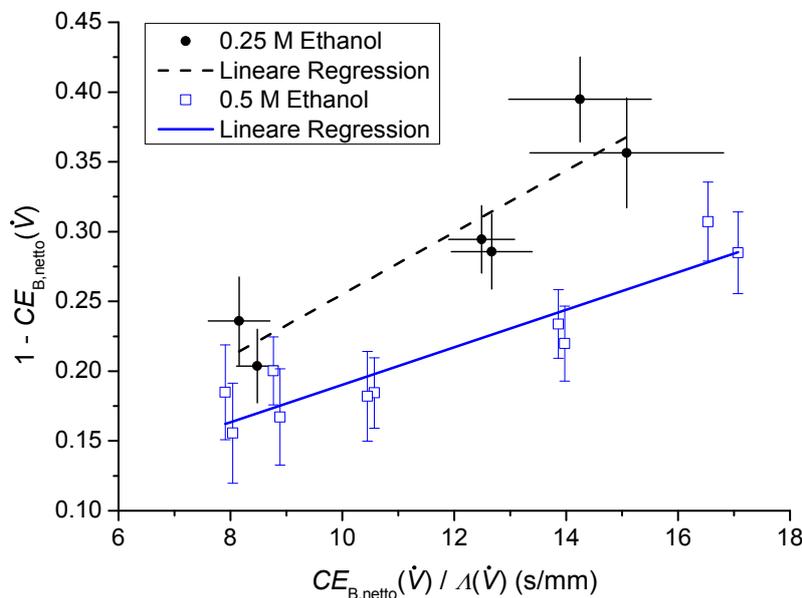


Abbildung 6.7 Die Messwerte $CE_{B,netto}(\dot{V})$ entsprechen der mittleren bzw. integralen Acetaldehyd-Stromausbeute über 15 min Oxidationsdauer aus chronoamperometrischen Messungen bei 0,6 V vs. RHE und verschiedenen Flussraten. Die zugehörigen Messwerte wurden bereits in Abb. 5.19 gezeigt. Entsprechend Gl. (6.19) wurde eine lineare Regression durchgeführt.

Im Rahmen des Modells sollte sich ein linearer Zusammenhang für die so aufgetragenen Messwerte ergeben. Dies scheint für die vorliegenden Messdaten tatsächlich zuzutreffen, zumindest kann keine signifikante Abweichung von einem linearen Verhalten festgestellt werden. Nun wurden, mit Hilfe einer linearen Regression, für beide Messreihen die Steigung der Geraden und der Achsenschnittpunkt für $CE_{B,netto}(\dot{V})/\Lambda(\dot{V}) = 0$ ermittelt, wobei letzterer dem Grenzfall $\dot{V} \rightarrow \infty$ ($\Lambda(\dot{V}) \rightarrow \infty$) zuzuordnen ist. Dabei entspricht, nach Gl. (6.19), die Steigung dem zweifachen der Geschwindigkeitskonstanten $2k_{Re}$ (da hier $z_{e,1} = z_{e,2} = 2$ gesetzt wurde) und der Achsenschnittpunkt dem Reaktionsparameter f_0 . Die mit Hilfe der Regressionsgeraden bestimmten Parameter sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Für das zweite Modell, in welchem von einer rein kinetisch begrenzten Reaktion des Ethanols ausgegangen wurde, wird nun ähnlich verfahren. Zunächst wurde, um die zugehörige Gleichung (6.25) anzuwenden, die gemessene Stromausbeute $CE_{B,netto}(\dot{V})$ als Funktion von $\Lambda(\dot{V})$ aufgetragen (Abb. 6.8). Danach wurde, die durch Gl. (6.25) beschriebene Funktion, an die Messdaten gefittet bzw. angepasst, wodurch die beiden Parameter k_{Re} und f_0 ermittelt wurden. Auch diese Werte sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

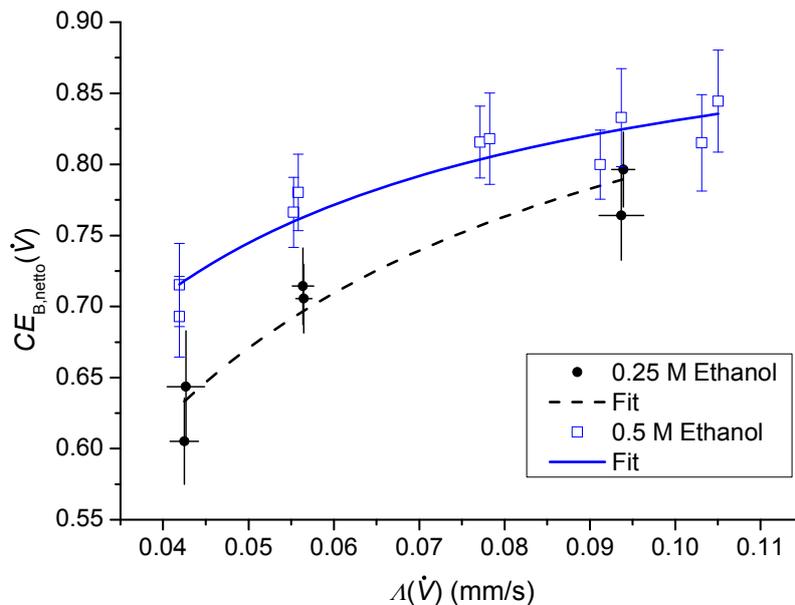


Abbildung 6.8 Die Messwerte $CE_{B,netto}(\dot{V})$ entsprechen der mittleren bzw. integralen Acetaldehyd-Stromausbeute über 15 min Oxidationsdauer aus chronoamperometrischen Messungen bei 0,6 V vs. RHE und verschiedenen Flussraten. Die zugehörigen Messwerte wurden bereits in Abb. 5.19 gezeigt. Entsprechend Gl. (6.25) wurde ein Funktionsfit durchgeführt. Dabei wurde der maximale, relative Näherungsfehler, welcher durch Anwendung von Gl. (6.25) vorliegen kann, für $\Lambda(\dot{V}) = 0,04$ bis 0,1 mm/s und mit den in Tabelle 6.1 gefundenen Werten, zu etwa 6 bis 0,2% für 0,25 M Ethanol und etwa 0,6 bis 0,02% für 0,5 M Ethanol berechnet (Anhang 9.2.3, Gl. (9.67), Seite 173).

Ethanolkonzentration (mol/L)	transportlimitierter 1. Schritt *		kinetisch limitierter 1. Schritt **	
	k_{Re} (mm/s)	f_0	k_{Re} (mm/s)	f_0
0,25	$111(24) \cdot 10^{-4}$	0,03(6)	$122(22) \cdot 10^{-4}$	0,02(5)
0,5	$67(9) \cdot 10^{-4}$	0,06(2)	$69(11) \cdot 10^{-4}$	0,07(1)

Tabelle 6.1 Reaktionsparameter erhalten aus Anpassung bzw. Fit der entsprechenden Funktion (Gl. (6.19) bzw. Gl. (6.25)) an die in Abb. 6.7-6.8 gezeigten Messdaten. *) Modell eines transportlimitierten ersten Reaktionsschrittes. **) Modell eines kinetisch limitierten ersten Reaktionsschrittes.

6.4.2 Diskussion der Parameteranpassung

Bei Betrachtung der in Tabelle 6.1 zusammengestellten Reaktionsparameter fällt auf, dass die, mit Hilfe beider Modelle, ermittelten Werte übereinstimmen. Dies ist nicht unbedingt überraschend, da ja schon beim (mathematischen) Vergleich beider Modelle in

Abschnitt 6.3.1.3 herausgefunden wurde, dass beide, zumindest für den Grenzfall sehr starker Konvektion, ähnliche Werte liefern sollten. Die Modelle können also insofern verifiziert werden, dass der Verlauf der Messdaten zufriedenstellend durch diese beschrieben werden kann und beide zu übereinstimmenden Reaktionsparametern führen. Insbesondere scheint hierbei auch das angenommene Reaktionsmodell die EOR unter den vorliegenden Bedingungen befriedigend zu beschreiben.

Hierzu muss jedoch nochmals betont werden, dass die gefundenen Werte hier weiterhin als Schätzwerte betrachtet werden. Denn, es wurden mehrere Annahmen gleichzeitig gemacht, die idealerweise in separaten Experimenten verifiziert werden sollten. Zum einen wurde angenommen dass sich die kreisrunde Kanalelektrode bezüglich der Materialtransportprobleme näherungsweise wie eine quadratische Elektrode mit derselben Fläche verhält. Zum anderen wurde angenommen, dass die EOR durch das obige Reaktionsmodell beschreibbar ist. Dabei ist nicht klar inwieweit Abweichungen vom Verhalten der idealen Reaktion die geschätzten Werte k_{Re} und f_0 beeinflussen.

Mit dem Vorbehalt dass die ermittelten Werte in Tabelle 6.1 Schätzwerte darstellen, wird nun ein Vergleich dieser Werte mit der geschätzten Geschwindigkeitskonstanten für den ersten Reaktionsschritt, also der (Ab-)Reaktion einzig von Ethanol-Molekülen, durchgeführt. Hierzu wird in guter Näherung angenommen, dass Ethanol in einer Zwei-Elektronen-Reaktion ausschließlich zu Acetaldehyd reagiert (Reaktionsgleichung (6.28)). Zudem wird von einer Geschwindigkeitskonstanten k_1 für eine Reaktion erster Ordnung ausgegangen, wie in folgender Gleichung dargestellt:

$$k_1 \cdot c_{EtOH} = J_1 = \frac{j_1}{z_{e,1}F} = \frac{I_1}{z_{e,1}FA_{geom}} \quad (6.30)$$

Um einen angemessenen Vergleich durchführen zu können, ist die Stromdichte und damit die Geschwindigkeitskonstante in Gl. (6.30) auf die geometrische Oberfläche bezogen, da im Rahmen der obigen Modelle auch die Geschwindigkeitskonstante k_{Re} auf die geometrische Oberfläche der Elektrode bezogen wurde (für einen Bezug auf die reale Elektrodenoberfläche wären beide Geschwindigkeitskonstanten durch den Rauigkeitsfaktor von 1,9(2) zu teilen). Zur Abschätzung von k_1 , anhand von Gl. (6.30), wird nun die mittlere Faraday-Stromstärke aus den hier, in Abb. 6.7-6.8, verwendeten chronoamperometrischen Messungen bei den größten Flussraten verwendet, da dort Beiträge durch weiterreagierendes Acetaldehyd am kleinsten sind. Hieraus ergeben sich Werte für k_1 von $4,8(6) \cdot 10^{-4}$ mm/s für 0,25 M Ethanol und $3,2(1) \cdot 10^{-4}$ mm/s für 0,5 M Ethanol. Bei einem Vergleich dieser Werte mit den Werten für k_{Re} in Tabelle 6.1 fällt auf, dass die Geschwindigkeitskonstante für die Weiterreaktion von Acetaldehyd unter den vorliegenden Bedingungen um fast zwei Größenordnungen größer ist als die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Ethanol. Zudem kann beobachtet werden, dass eine Vergrößerung der Ethanolkonzentration beide Geschwindigkeitskonstanten verkleinert. Eine zunehmende Ethanolkonzentration blockiert also gewissenmaßen die Elektrooxidation von Ethanol und die Weiterreaktion von Acetaldehyd in zunehmendem Maße.

6.5 Zusammenfassung

Es wurde ein Modell aufgestellt zur Beschreibung der Weiterreaktion eines löslichen Zwischenproduktes in einer elektrochemischen Reaktion. Zusammenfassend sei festgehalten:

- Die Reaktionsparameter welche innerhalb des Modells formuliert wurden und eine entsprechende Reaktion beschreiben sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{Re} für die Weiterreaktion des Zwischenproduktes und die intrinsische Stromausbeute f_1 für die Elektrogenerierung des Zwischenproduktes (alternativ bzw. gleichbedeutend $f_0 = 1 - f_1$).
- Die wesentlichen Einschränkungen bzw. Annahmen die gemacht wurden sind:
 - Die Weiterreaktion des Zwischenproduktes erfolgt erster Ordnung.
 - Der Faraday-Strom welcher allein mit der Weiterreaktion des Zwischenproduktes zusammenhängt ist klein gegenüber dem Gesamt-Faradaystrom ($I_2 \ll I_{total}$).
 - Es wurde angenommen, dass sich die kreisrunde Kanalelektrode bezüglich des Abtransportes des Zwischenproduktes und dessen Weiterreaktion näherungsweise gleich verhält wie eine quadratische Kanalelektrode gleicher Fläche.

Anwendung des Modells auf die EOR an Platin im Alkalischen und Schätzung der entsprechenden Parameter mit Hilfe von Funktionsfits an zugehörige Messdaten erbrachte folgende Resultate:

- Die EOR läuft hauptsächlich über das Zwischenprodukt Acetaldehyd ab ($f_1 \approx 0,95$ bzw. 95%).
- Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Weiterreaktion des Zwischenproduktes Acetaldehyd ist deutlich größer als diejenige für die Reaktion des Reaktanten Ethanol.
- Beide Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nehmen deutlich mit zunehmender Ethanolkonzentration ab.

7 Diskussion

7.1 Diskussion der Flussrateneinflüsse

Im Hinblick auf Zielsetzung und erhofften Erkenntnisgewinn (Abschnitt 1.4) sind die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit die Messergebnisse zur Flussratenabhängigkeit der EOR (Kapitel 5). Des Weiteren ist die, anhand dieser Messdaten und mit Hilfe eines Modells (Kapitel 6), abgeschätzte Geschwindigkeitskonstante für die Weiterreaktion von Acetaldehyd zu nennen.

Diese Ergebnisse lassen sich, sofern Platin als Elektrokatalysator verwendet wurde, folgendermaßen zusammenfassen:

- Die Faraday-Stromdichte wird mit zunehmender Flussrate größer.
- Die Acetaldehyd-CE wird mit zunehmender Flussrate größer.
 - Im Sauren war dies sehr geringfügig, da die Acetaldehyd-CE immer nahe 100% war.
 - Im Alkalischen war dies viel stärker ausgeprägt.
- Die Essigsäure-CE war stets gering (< 10%) und nahm im Sauren mit zunehmender Flussrate oder Ethanolkonzentration ab.
- Acetaldehyd ist das Hauptreaktionsprodukt der EOR, wenn starke Transportbedingungen vorliegen. Bei maximalen Flussraten wurden folgende Werte für die Acetaldehyd-CE (0,6 V vs. RHE, 0,5 M Ethanol) gefunden:
 - 100(5)% im Sauren.
 - 73(3)% im Alkalischen.
- Im Alkalischen ist die Geschwindigkeitskonstante für die Weiterreaktion des Zwischenproduktes „Acetaldehyd“ deutlich größer als diejenige für die Reaktion des Reaktanten „Ethanol“ (Abschnitt 6.4).

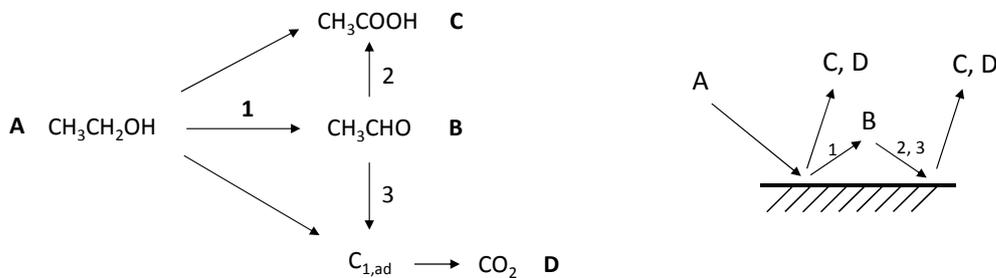
Für Palladium als Elektrokatalysator der EOR im Alkalischen wurden zudem die folgenden experimentellen Ergebnisse gefunden:

- Die Faraday-Stromdichte wird mit zunehmender Flussrate kleiner.
- Die Acetaldehyd-CE wird mit zunehmender Flussrate größer.
- Die Acetaldehyd-CE ist viel geringer als bei Platin. Acetaldehyd ist, je nach Bedingungen (Potential), nur bedingt ein Hauptreaktionsprodukt der EOR, denn die Acetaldehyd-CE lag in CV-Messungen bei 8(1)% und in CA-Messungen mit 0,6 V vs. RHE bei 58(7)%, obwohl starke Transportbedingungen vorlagen.
- An Palladium scheint die Weiterreaktion von Acetaldehyd, verglichen mit der Reaktion von Ethanol, noch schneller abzulaufen als bei Platin.

Bevor diese Ergebnisse näher mit denen der Literatur verglichen werden, sollte zunächst festgehalten werden, dass das in der Literatur vorhandene, allgemeine Reaktionsschema (ähnlich Abb. 7.1, oben), in welchem Acetaldehyd als reaktives Zwischenprodukt auftaucht, durch die hier gefundenen Messdaten verifiziert werden konnte. Denn eine Zunahme der

Acetaldehyd-*CE* bei Vergrößerung des (Ab-)Transportes (Flussrate) konnte tatsächlich beobachtet werden, wie nach dem Modell zu erwarten ist.

Die hier, unter starkem (Ab-)Transport, gemessenen Acetaldehyd-Stromausbeuten können daher als Schätzwerte, zumindest als unteres Limit, für die charakteristische Acetaldehyd-*CE* des jeweiligen Elektrokatalysators angesehen werden. Denn aufgrund der Beobachtung dass die Acetaldehyd-*CE* bei einigen Messungen mit zunehmender Flussrate kaum oder nicht messbar größer wurde, deutet darauf hin, dass der Anteil an weiterreagierenden Acetaldehyd-Molekülen bereits gering bzw. vernachlässigbar war. Die charakteristische oder intrinsische Acetaldehyd-*CE* (Reaktionsweg „1“, Abb. 7.1, oben) stellt eine hypothetische Größe dar, die dann vorliegen sollte wenn jegliche Weiterreaktion von Acetaldehyd unterdrückt wäre. Im Rahmen dieser Arbeit gefundene, untere Grenzwerte für die intrinsische Acetaldehyd-*CE* sind in Abb. 7.1 (unten) zusammengefasst. Teile dieser Ergebnisse wurden in Referenz [126] veröffentlicht.



<i>Mindeststromausbeuten für die Elektrogenierung von Acetaldehyd (Reaktionsweg „1“)</i>			
<i>Elektrokatalysator</i>	<i>Potential (V vs. RHE)</i>	<i>Elektrolyt</i>	<i>Mindeststromausbeute "1"</i>
polykrist. Platin	0,6	0,5 M Ethanol + 0,1 M H ₂ SO ₄	100(5)%
polykrist. Platin	0,7	0,5 M Ethanol + 0,1 M Na ₂ CO ₃	99(2)% *
polykrist. Platin	0,6	0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH	73(3)%
polykrist. Palladium	0,7	0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH	37(2)%

Abbildung 7.1 Im Rahmen dieser Arbeit konnten intrinsische Mindeststromausbeuten für Acetaldehyd (Reaktionsweg „1“) abgeschätzt werden (Mittelwerte über 15 min Oxidationsdauer bei konstantem Oxidationspotential). *) Mittelwert, über alle Flussraten (Kalibrierkonstante für 0,5 M Ethanol + 0,1 M NaOH).

Die hier gefundenen Ergebnisse sollen nun im Einzelnen mit weiteren Ergebnissen aus der Literatur verglichen und diskutiert werden. Zunächst sei die Diskussion auf die Stromausbeuten in saurer Umgebung fokussiert, die an Platin durchgeführt wurden. Im Sauren wurden auch in anderen Studien sehr große Acetaldehyd-Ausbeuten bzw. -Stoffmengen ermittelt [19,37]. Zudem gibt es eine Untersuchung, in der starke Konvektion an einer glatten, polykristallinen Pt-Elektrode ebenfalls zu sehr großen Acetaldehyd-Stromausbeuten führte, wobei dort leider keine verlässliche Bestimmung der Acetaldehyd-*CE* möglich war [29]. Die hier gefundenen Acetaldehyd-Stromausbeuten stehen also in Übereinstimmung mit der Literatur. Darüber hinaus stellen die hier gefundenen Ergebnisse eine Bereicherung bisheriger

experimenteller Beobachtungen dar, da die hier gemessene, schwache Zunahme der Acetaldehyd-*CE* und die gleichzeitige Abnahme der Essigsäure-*CE* mit steigender Flussrate dafür sprechen, dass ein indirekter Reaktionsweg zu Essigsäure über Acetaldehyd existent ist. Dies untermauert somit, dass Acetaldehyd ein reaktives Zwischenprodukt der EOR darstellt und verifiziert daher das angenommene Reaktionsschema (Abb. 7.1, oben). Da Acetaldehyd kaum weiter zu reagieren scheint, deutet das hier beobachtete Verhalten der Stromausbeuten darauf, dass die Weiterreaktion von Acetaldehyd-Molekülen, verglichen mit der Elektrooxidation von Ethanol-Molekülen, im Säuren, verhältnismäßig träge ist. Dies steht ebenfalls im Einklang mit Beobachtungen und Vermutungen aus der Literatur [19,38].

Die im Alkalischen an Platin gemessenen Acetaldehyd-Stromausbeuten und deren Flussratenabhängigkeit stellen völlig neue experimentelle Ergebnisse dar. Ferner sind keine entsprechenden Vergleichswerte für den hier bestimmten Mindestwert der intrinsischen Acetaldehyd-*CE* (Reaktionsweges 1, Abb. 7.1) in der Literatur bekannt. Die in der vorliegenden Arbeit beobachteten großen Acetaldehyd-Stromausbeuten sind deutlich größer, als bisher gefundene bzw. zu erwartende Werte, da in anderen Untersuchungen Acetat als Hauptreaktionsprodukt der EOR in alkalischen Elektrolyten gefunden wurde [62,63]. Dies stellt, auf den ersten Blick, einen Widerspruch dar. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die genannten Untersuchungen [62,63] unter erheblich schwächerer Konvektion und/oder an porösen Elektroden vorgenommen wurden. Damit kann der scheinbare Widerspruch nicht nur aufgehoben werden, sondern steht sogar im Einklang mit der hier beobachteten, starken Änderung der Acetaldehyd-*CE* bei Variation der Flussrate. Diese Beobachtung deutet nämlich darauf hin, dass selbst bei starken Konvektionsbedingungen immernoch ein messbarer Teil des Acetaldehyds weiterreagiert und die Weiterreaktion von Acetaldehyd deshalb schnell sein sollte. Es ist daher zu vermuten, dass bei sehr schwacher Konvektion oder in porösen Elektroden ein erheblicher Teil des elektrogenierten Acetaldehyds sofort (zu Acetat) weiterreagiert und nicht mehr als Reaktionsprodukt detektiert werden kann. Dies wird durch ein weiteres Ergebnis der vorliegenden Arbeit gestützt. Mit Hilfe eines Modells (Kapitel 6) zur Beschreibung der Weiterreaktion von Acetaldehyd ist es nämlich gelungen die intrinsische Acetaldehyd-*CE* und eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Weiterreaktion von Acetaldehyd aus Messdaten abzuschätzen. Auch diese Werte deuten darauf hin, dass die intrinsische Acetaldehyd-*CE* sehr groß und die Weiterreaktion von Acetaldehyd-Molekülen unter Versuchsbedingungen viel schneller ist, als die Elektrooxidation von Ethanol-Molekülen. Dabei wäre zu vermuten, dass auch elektrochemische Untersuchungen mit Acetaldehyd alleine schon auf eine große Aktivität der entsprechenden Elektrooxidation hindeuten sollten. Hierzu sind jedoch keine zuverlässigen Messungen bekannt, denn ein Problem bei entsprechenden Messungen ist die Instabilität von Acetaldehyd in alkalischen Elektrolyten, genauer gesagt, die rasche Aldolbildung aus diesem [65]. Dabei ist nicht klar inwieweit Aldole die Reaktion blockieren bzw. als Katalysatorgifte wirken. Im vorliegenden Experiment, wurde stets davon ausgegangen, dass Effekte durch Aldolbildung vernachlässigbar sind, da Acetaldehyd erst an der Elektrode generiert wurde und sowohl die Zeitskalen der Aufenthaltsdauer von Acetaldehyd im Elektrolyten als auch die Acetaldehydkonzentrationen zu klein waren um diesbezüglich Auswirkungen auf das Experiment haben zu können.

Nun werden die experimentellen Ergebnisse an Palladium als Elektrokatalysator der EOR im Alkalischen zu diskutieren. Die hier gefundenen Ergebnisse stimmen insofern mit der Literatur überein, dass für Palladium eine kleinere Acetaldehyd-*CE* zu erwarten ist als für Platin [62,63]. In genannten Untersuchungen [62,63] wurde dabei eine größere Acetat-*CE* und kleinere CO_2 -*CE* ermittelt als für Platin. Darüber hinaus sind die, im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmten Acetaldehyd-Stromausbeuten sowie deren Flussratenabhängigkeit ganz neue experimentelle Ergebnisse. Diese Werte sind zum einen größer als bisherige Literaturwerte, was wiederum keinen Widerspruch darstellt, aufgrund der hier vorliegenden Bedingungen, besonders starken (Ab-)Transports. Zum anderen deuten die Ergebnisse darauf hin, dass, ähnlich wie bei Platin, Acetaldehyd auch für Palladium ein reaktives Zwischenprodukt der EOR darstellt. Zudem scheint die Weiterreaktion von Acetaldehyd-Molekülen verglichen mit der Elektrooxidation von Ethanol-Molekülen an Palladium noch schneller abzulaufen als an Platin. Ein Unterschied zu Platin ist die recht kleine Acetaldehyd-*CE*, trotz sehr starken Transportes. Dies kann erklärt werden, wenn angenommen wird, dass direkte Reaktionswege zu weiteren Produkten (vermutlich Acetat [62,63,86–88]) an Palladium eine große intrinsische Stromausbeute aufweisen. Das heißt, je nach Bedingungen läuft die EOR an Palladium vermutlich bevorzugt nicht über das Zwischenprodukt Acetaldehyd ab (Abb. 7.1).

Nun seien noch die hier beobachteten Flussratenabhängigkeiten der Faraday-Stromdichten diskutiert. Leider ist nur eine weitere Untersuchung [127] bekannt in der die Faraday-Stromdichte der EOR unter variiertem Konvektion untersucht wurde. Diese wurde an polykristallinem Platin im Alkalischen durchgeführt. Dort wurde eine abnehmende Faraday-Stromdichte mit zunehmender Konvektion (Rotationsrate) an einer RDE-Elektrode gemessen. Dies steht im Widerspruch zu der hier gemessenen, zunehmenden Faraday-Stromdichte mit Vergrößerung der Flussrate. Die unterschiedlichen Ergebnisse können jedoch mit den stark verschiedenen experimentellen Bedingungen zusammenhängen. In der Vergleichsuntersuchung lagen nämlich ein kleineres Potential, eine deutlich kleinere Ethanolkonzentration und andere Transportbedingungen mit noch stärkerer Konvektion vor. Jedoch kann, in Übereinstimmung mit der Untersuchung [127], das Verhalten der Faraday-Stromdichten nicht allein durch das Vorhandensein eines reaktiven Zwischenproduktes und dessen, mit der Konvektion variierenden Abtransportes erklärt werden. Es muss weitere Ursachen geben, die sich auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. den Faraday-Strom, bei einer Veränderung der Konvektionsstärke auswirken. Für Platin kommt als wahrscheinlichste Ursache eine blockierende Wirkung (mindestens) eines der Reaktionsprodukte in Frage. Mögliche (spekulative) Ursachen wären:

- Lokale Verarmung der Ethanolkonzentration und Veränderungen des pH-Wertes (eher unwahrscheinlich, siehe Abschnitt 5.5.1)
- Blockierende Wirkung von CO_2 und/oder Carbonat [59] (Abschnitte 5.3.6 und 7.5)
- Blockierende Wirkung von Essigsäure/Acetat [29,40] (Abschnitte 1.3.1.3 und 1.3.3, nach Abschnitt 5.3.3 vermutlich weniger im Alkalischen)
- Blockierende Wirkung von Acetaldehyd

- Direkte Wirkung: Z.B. im Säuren, aufgrund langsamer Reaktionsrate
- Indirekte Wirkung: Vermehrte Bildung von Katalysatorgiften (z.B. ist im Säuren vermehrte Bildung von C₁-Absorbaten möglich [53,55])
- (Nur für Palladium: Mögliche blockierende Wirkung durch Ethanol, d.h. langsamere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante gegenüber Acetaldehyd)

Palladium verhält sich bezüglich der Flussratenabhängigkeit des Faraday-Stromes zwar anders als Platin, diese kann aber ebenfalls nicht allein durch das Vorhandensein eines reaktiven Zwischenproduktes und dessen, mit der Konvektion variierenden Abtransportes erklärt werden (Abschnitt 5.5.2). Auch für Palladium könnten daher eine oder mehrere der gerade vorgeschlagenen, möglichen Effekte eine Rolle zu spielen, jedoch in anderen Ausmaßen als für Platin. Eine Hypothese um das beobachtete, abweichende Verhalten beider Elektrokatalysatoren zu erklären wäre beispielsweise, dass die Elektrooxidation von Ethanol-Molekülen an Palladium schneller zu einer Bildung von blockierenden Adsorbaten führt, als die Elektrooxidation von Acetaldehyd-Molekülen. Dies wäre dem entsprechenden, hier vermuteten, Verhalten von Platin entgegengesetzt.

Abschließend sei festgehalten, dass die beobachteten Flussratenabhängigkeiten der Faraday-Stromdichten im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden können. Es scheinen diesbezüglich einfach zu viele, hier nicht direkt beobachtbare, Vorgänge an der Elektrodenoberfläche gleichzeitig abzulaufen.

7.2 Diskussion der Konzentrationseinflüsse

Die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Versuchsergebnisse aus Experimenten in denen die Ethanolkonzentration variiert wurde sind im Folgenden nochmals zusammengefasst.

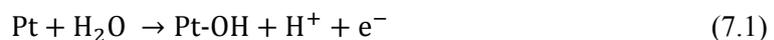
- An Platin wurde mit zunehmender Ethanolkonzentration beobachtet:
 - Eine Vergrößerung der Faraday-Stromdichte nach einem Sättigungsverhalten (abnehmende Reaktionsordnung).
 - Eine Vergrößerung der Acetaldehyd-CE.
 - Im Säuren geringfügig.
 - Im Alkalischen sehr deutlich.
 - Eine Verkleinerung der Essigsäure-CE im Säuren.
 - Eine Verkleinerung der Geschwindigkeitskonstante für die Weiterreaktion von Acetaldehyd im Alkalischen (Abschnitt 6.4).
- An Palladium wurde mit zunehmender Ethanolkonzentration beobachtet:
 - Eine Vergrößerung der Faraday-Stromdichte.
 - Eine sehr geringfügige Vergrößerung der Acetaldehyd-CE.

Zuerst wird auf die mit der Konzentration größer werdende Faraday-Stromdichte eingegangen. Ein Sättigungsverhalten des Faraday-Stromes, also eine abnehmende Reaktionsordnung für Ethanol, wurde an polykrist. Platin auch in anderen Untersuchungen im

Sauren [25] und Alkalischen [127] beobachtet. Die Ergebnisse können also ältere Ergebnisse verifizieren und stellen somit nichts prinzipiell Neues dar. Sie zeigen dass auch unter den hier vorliegenden Bedingungen sehr starker Konvektion ähnliche Versuchsergebnisse gefunden werden, wie aufgrund der allgemeinen (oft auch bei ruhendem Elektrolyten) kinetischen Hemmung der EOR zu erwarten ist. Um nun das beobachtete Sättigungsverhalten besser deuten zu können, sei zunächst daran erinnert, dass allgemein, praktisch in jeder elektrochemischen Reaktion der Faraday-Strom mit zunehmender Konzentration des Reaktanten zunimmt. Ist eine Reaktion transportlimitiert, so ist der Faraday-Strom proportional zur Konzentration des limitierenden Reaktionsteilnehmers bzw. des Reaktanten. Dies ist auf die Transportgesetze zurückzuführen, in die die Konzentration linear eingeht (Nernst-Planck-Gleichung, Gl. (2.19), Seite 34). Wie schon gesagt, ist die EOR unter den vorliegenden Bedingungen jedoch kinetisch gehemmt (Abschnitt 5.5.1). Die Reaktionsgeschwindigkeit wird hier durch den langsamsten Reaktionsschritt einer komplexen Oberflächenreaktion (Abschnitte 1.3 und 2.2.2) limitiert. Nun deutet die beobachtete, abnehmende Reaktionsordnung darauf hin, dass (adsorbierende) Ethanol-Moleküle die Teilnahme weiterer Ethanol-Moleküle an der Reaktion stark blockieren. Dies könnte durch eine langsame Weiterreaktion adsorbierter Ethanol-Moleküle oder Zwischenprodukte erklärt werden, deren Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Bedeckungsgrad der Elektrodenoberfläche abnimmt. Weitere Aussagen können jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht getroffen werden.

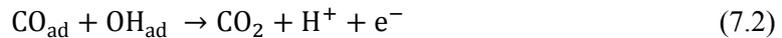
Nun wird auf die Konzentrationsabhängigkeit der Stromausbeuten eingegangen. Die beobachtete Zunahme der Acetaldehyd-*CE* und die Abnahme der Essigsäure-*CE* stehen im Einklang mit Untersuchungen an polykrist. Platin aus der Literatur im Sauren [25,28,33,34,37,57] und Alkalischen [127]. Auch diese Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit verifizieren somit ältere Beobachtungen und stellen daher keine prinzipiell neuen Erkenntnisse dar. Unter den besonderen Konvektionsbedingungen in der vorliegenden Arbeit sind die Größenordnungen der gemessenen Acetaldehyd- und Essigsäure-Stromausbeuten jedoch zum Teil deutlich verschieden, zu den älteren Vergleichsuntersuchungen (Diskussion Abschnitt 7.1). An Palladium sind keine entsprechenden Vergleichsuntersuchungen zur Konzentrationsabhängigkeit der EOR bekannt.

Um die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit der Stromausbeuten zu erklären sei daran erinnert, dass für die Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd lediglich eine Deprotonierung notwendig ist (Gl. (1.12)). Zur Bildung anderer Reaktionsprodukte der EOR (Essigsäure bzw. Acetat oder Kohlenstoffdioxid), aus Ethanol oder Acetaldehyd, muss jedoch ein Sauerstoffatom aufgenommen werden, welches durch die Beteiligung und Spaltung von Wasser-Molekülen bereitgestellt werden kann. Hierbei sollte, vor allen Dingen, die elektrokatalytische Wasserspaltung (Adsorption von Wasser in Form von OH_{ad}) an der Elektrodenoberfläche eine Rolle spielen, welche im Sauren etwa durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden kann [14,123]:



Die dabei gebildeten, adsorbierten Hydroxygruppen, also Pt-OH bzw. OH_{ad} können sich dann an Oberflächenreaktionen der EOR beteiligen. Beispielsweise wäre eine allgemein

anerkannte Reaktion die Bildung von CO_2 aus den Adsorbaten CO_{ad} und OH_{ad} durch den folgenden Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (LHM) [37]:



Nun wird durch Camara und Iwasita [37] vermutet, dass Essigsäure in der EOR in saurer Umgebung auf ähnliche Weise über einen LHM gebildet werden könnte, unter der Beteiligung von OH_{ad} und weiteren (unbekannten) Adsorbaten. Durch diese Annahme konnten die Autoren den, in ihrer Studie, beobachteten Einfluss der Ethanolkonzentration auf die Produktverteilung der EOR erklären, wobei sie eine Abnahme des relativen Mengenanteils an Essigsäure mit zunehmender Ethanolkonzentration feststellten [37]. Dabei vermuten Camara und Iwasita, dass Essigsäure insbesondere aus dem Zwischenprodukt Acetaldehyd entsteht, nach einer Readsorption desselben und einer Oberflächenreaktion mit OH_{ad} . Darüber hinaus mutmaßen die Autoren, dass eine Vergrößerung der Ethanolkonzentration die Elektrodenoberfläche in zunehmendem Maß blockiert und dadurch die Bildung von OH_{ad} behindert, wodurch ebenfalls die Entstehung von Essigsäure (und Kohlendioxid) behindert würde [34,37].

Auf gleiche Weise kann auch die, in der vorliegenden Arbeit, beobachtete Vergrößerung der Acetaldehyd-*CE* (im Sauren und auch Alkalischen) und die Verkleinerung der Essigsäure-*CE* mit zunehmender Ethanolkonzentration erklärt werden. Die durch Camara und Iwasita [37] diskutierten Ursachen werden hier jedoch um weitere mögliche Ursachen ergänzt und zudem auch auf Alkalische Medium ausgedehnt. Hierzu sei angemerkt, dass der diskutierte LHM, nach welchem Acetaldehyd, nach einer (Re-)Adsorption, mit OH_{ad} [64,128] zu weiteren Reaktionsprodukten reagiert ebenso im Alkalischen angenommen werden kann. Weiter kann allgemein, für beide Medien, nicht nur die Adsorption von Wasser (Bildung von OH_{ad}) als konkurrierender Prozess zur Ethanol-Adsorption betrachtet werden, sondern auch die (Re-)Adsorption des Zwischenproduktes Acetaldehyd. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass eine Vergrößerung der Ethanolkonzentration die Wahrscheinlichkeit einer Readsorption von Acetaldehyd verkleinern kann, da dann mehr Oberflächenplätze durch die Ethanol-Adsorption belegt würden und daher für eine Acetaldehyd-Adsorption nicht mehr zur Verfügung stünden. Eine verlangsamte Weiterreaktion von Acetaldehyd wäre also sowohl durch eine Verkleinerung der OH_{ad} -Belegung (aufgrund des diskutierten LHM) als auch eine Unterdrückung der Acetaldehyd-Readsorption durch vermehrte Präsenz von Ethanol-Adsorbaten zu erklären. Welche der beiden diskutierten Ursachen nun tatsächlich dominierend bzw. relevant für die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit der Stromausbeuten ist, kann in der vorliegenden Arbeit nicht aufgeklärt werden. Eine weitere Ergänzung zu den bisher diskutierten Ursachen stellt die Möglichkeit dar, dass die Reaktionsprodukte Essigsäure bzw. Acetat und/oder Kohlendioxid bzw. Carbonat sowohl direkt als auch indirekt, über weiterreagierendes Acetaldehyd, gebildet werden könnten. Die hier beobachteten Flussrateneinflüsse (Diskussion Abschnitt 7.1) untermauern, dass Acetaldehyd sowohl in saurer als auch in alkalischer Umgebung tatsächlich ein reaktives Zwischenprodukte der EOR darstellen sollte. Daher sollten indirekte Reaktionswege (über Acetaldehyd) zu Essigsäure bzw. Acetat und/oder Kohlendioxid bzw. Carbonat existent sein. Darüber hinaus stellt die hier, im

Alkalischen, mit zunehmender Ethanolkonzentration gefundene Verkleinerung der Geschwindigkeitskonstante für die Weiterreaktion von Acetaldehyd (Abschnitt 6.4) eine weitere Verifizierung bisher diskutierten Ursachen bzw. Vermutungen dar. Die Existenz direkter Reaktionswege zu den Produkten kann jedoch nicht ausgeschlossen werden und vermutlich liegen beide beide Wege parallel vor [25]. Bei einem direkten Reaktionsweg wäre ein entsprechender LHM für adsorbierendes Ethanol, anstelle von readsorbierendem Acetaldehyd anzunehmen, welches dann gemeinsam mit OH_{ad} direkt zu Essigsäure bzw. Acetat und/oder Kohlendioxid bzw. Carbonat reagieren würde. Dies würde bedeuten, dass eine Verkleinerung der OH_{ad} -Belegung auf der Elektrodenoberfläche nicht nur die Weiterreaktion von Acetaldehyd verlangsamen würde, sondern auch dessen Entstehung begünstigen könnte, da direkte Reaktionswege unterdrückt würden. Auch hierdurch könnte die beobachtete Vergrößerung der Acetaldehyd-*CE*, sowie die Verkleinerung der Essigsäure-*CE*, mit zunehmender Ethanolkonzentration erklärt werden. Wie gesagt kann keiner der Reaktionswege ausgeschlossen werden und vermutlich spielen alle diskutierten Ursachen gleichzeitig eine Rolle bei der beobachteten Konzentrationsabhängigkeit.

Prinzipiell kann der diskutierte LHM sowie die gerade geführte Diskussion auf Palladium übertragen werden. Das Verhalten von Palladium unterscheidet sich jedoch deutlich vom dem des Platins. Es wurde beobachtet, dass eine starke Vergrößerung der Ethanolkonzentration (von 0,1 auf 0,5 M) kaum Auswirkungen auf die Acetaldehyd-*CE* hatte. Lediglich war eine sehr geringfügige Vergrößerung der Acetaldehyd-*CE* zu beobachten. Leider sind hierzu keine Vergleichsuntersuchungen aus der Literatur bekannt. Das Verhalten von Palladium könnte nun dadurch erklärt werden, dass Ethanol an Palladium deutlich langsamer reagiert bzw. adsorbiert, als Acetaldehyd und Hydroxid-Ionen (OH^-). Dies würde mit Hilfe des LHM erklären warum die Acetaldehyd-*CE* sich mit der Ethanolkonzentration kaum verändert. Dieser Erklärungsversuch ist jedoch sehr spekulativ.

7.3 Diskussion des Potentialeinflusses

Die hier gefundenen experimentellen Ergebnisse aus Messungen in denen das Elektrodenpotential variiert wurde seien nochmals zusammengefasst:

- Eine Vergrößerung des Oxidationspotentials hatte an Platin im jeweils untersuchten Bereich (0,6..0,8 V vs. RHE im Sauren, 0,5..0,7 V vs. RHE im Alkalischen)
 - eine Vergrößerung der Faraday-Stromdichte zur Folge.
 - Im Sauren deutlich.
 - Im Alkalischen deutlich. Bei 0,7 V vs. RHE trat jedoch eine verstärkte zeitliche Abnahme der Stromdichte auf, vermutlich aufgrund von Pt-O-Bildung.
 - eine Abnahme der Acetaldehyd-CE zur Folge.
 - Im Sauren kaum messbar schwach.
 - Im Alkalischen deutlich.
 - im Sauren eine Vergrößerung der Essigsäure-CE zur Folge.

- Eine Vergrößerung des Oxidationspotentials hatte an Palladium in alkalischer Umgebung im untersuchten Bereich (0,6..0,8 V vs. RHE)
 - eine deutliche Vergrößerung der Faraday-Stromdichte zur Folge.
 - eine deutliche Verkleinerung der Acetaldehyd-CE zur Folge.

Obwohl das Potential allgemein in sehr vielen elektrochemischen Untersuchungen variiert wird, so wurden dennoch keine vergleichbaren Untersuchungen der EOR an Platin im Sauren gefunden. Für das Alkalische war hingegen eine DEMS-Untersuchung vorzufinden, in welcher der Einfluss des Elektrodenpotentials auf die Produktverteilung der EOR systematisch in CA-Messungen untersucht wurde [62,127]. Dort wurde jedoch, entgegen der hier beobachteten Abnahme der Acetaldehyd-CE mit steigendem Potential, praktisch kein Einfluss des Oxidationspotentials beobachtet. Die Vergleichsuntersuchung [62,127] wurde jedoch unter ganz anderen Bedingungen durchgeführt, nämlich mit einer porösen Elektrode und viel kleinerer Ethanolkonzentration (Diskussion Abschnitt 7.2). Es wäre zu vermuten, dass unter den dort vorliegenden Bedingungen vergleichsweise wenig Acetaldehyd elektrogeneriert wird und zudem der Großteil aller elektrogenerierten Acetaldehyd-Moleküle, unabhängig vom Potential, weiterreagiert. Die hier gefundenen Ergebnisse sind somit neue Beobachtungen, die unter den vorliegenden, besonders starken Transportbedingungen gemacht werden konnten. Auch Palladium wurde in der Vergleichsuntersuchung im Alkalischen, auf gleiche Weise, untersucht [62]. Für Palladium wurde dort ebenfalls kein Einfluss des Oxidationspotentials beobachtet, entgegen der hier gefundenen deutlichen Verkleinerung der Acetaldehyd-CE mit zunehmendem Potential. Zur Erklärung des Widerspruches gilt die gleiche Argumentation wie für Platin.

Die beobachtete Zunahme der Faraday-Stromdichten kann zum einen durch die Erhöhung der Überspannung erklärt werden, welche bei einer Vergrößerung derselben, potentiell eine beschleunigende Wirkung auf eine Reaktion hat (Zum Verständnis bzw. Vergleich sei die Butler-Volmer-Gleichung herangezogen, Gl. (2.4) auf Seite 26). Ferner nimmt die Belegung der Elektrodenoberfläche mit OH_{ad} , im untersuchten Bereich, mit zunehmendem Potential zu [14,123,128]. Durch die erhöhte Bereitstellung von OH_{ad} sollten starke, die EOR blockierende, Adsorbate vermehrt oxidativ von der Elektrodenoberfläche entfernt werden und dadurch die Gesamtreaktion beschleunigen. Als vermutete Reaktion kommt hierbei vor allen Dingen die Oxidation von CO_{ad} zu CO_2 in Frage, wie sie durch Reaktionsgleichung (7.2) dargestellt wird. Die allgemein anerkannte Rolle von CO_{ad} als Zwischenprodukt aber auch als mögliches Katalysatorgift in der EOR wurde bereits eingehend in Abschnitt 1.3 diskutiert. Bei Platin im Alkalischen wurde beim größten untersuchten Potential (0,7 V vs. RHE) tendenziell wieder ein Rückgang bzw. keine weitere Vergrößerung der Stromdichte gegenüber den kleineren Potentialen festgestellt. Dies kann mit dem Beginn der Ausbildung einer inerten Pt-O-Schicht [14,123] erklärt werden, welche die EOR hemmt [19,64] (Abschnitte 5.1 und 5.3.4).

Alle beobachteten Abnahmen der Acetaldehyd-CE bzw. Zunahmen der Essigsäure-CE mit dem Oxidationspotential können ebenfalls mit einer Vergrößerung der OH_{ad} -Belegung erklärt werden. Hierzu sei an den weiter oben diskutierten LHM (Diskussion Abschnitt 7.2, Gl. (7.2), fortfolgend) erinnert, durch welchen Ethanol- oder Acetaldehyd-Moleküle in der EOR

gemeinsam mit OH_{ad} zu Essigsäure bzw. Acetat oder Kohlendioxid bzw. Carbonat reagieren können. Eine Vergrößerung des Elektrodenpotentials und eine damit verbundene Erhöhung der OH_{ad} -Belegung könnte demnach Ursache für eine Verkleinerung der Acetaldehyd-*CE* und Vergrößerung der Essigsäure-*CE* sein. Somit stellen die gerade besprochenen Messergebnisse eine weitere Verifizierung des oben diskutierten LHM dar.

Die gerade diskutierten Vermutungen können prinzipiell ebenso auf Palladium angewandt werden. Das heißt, wie oben (Abschnitt 7.2) bereits erwähnt, kann auch für Palladium ein LHM für die Weiterreaktion von readsorbierendem Acetaldehyd mit OH_{ad} angenommen werden. Die Potentialabhängigkeit der gemessenen Größen kann dann, unter anderem, wieder auf eine, mit dem Potential größer werdende OH_{ad} -Belegung zurückgeführt werden. Diese Annahmen sind hier jedoch sehr spekulativ und weitere experimentelle Hinweise wären hilfreich. Leider sind hierzu jedoch keine weiteren Untersuchungen bekannt.

7.4 Diskussion von Einflüssen der Oxidationsdauer

Durch eine Veränderung der Oxidationsdauer in EOR-Untersuchungen wurden in der vorliegenden Arbeit die folgenden experimentellen Ergebnisse gefunden.

- Bei einer Verlängerung der Oxidationsdauer der EOR an Platin bei 0,6 V vs. RHE, konnte beobachtet werden:
 - Eine Abnahme der Faraday-Stromdichte.
 - Für die Acetaldehyd-CE:
 - Im Sauren kein messbarer Einfluss auf die Acetaldehyd-*CE* (stets nahe 100%).
 - Im Alkalischen eine Vergrößerung der Acetaldehyd-*CE*.
 - Eine Vergrößerung der Stripping-Ladungsmenge eines Adsorbates im folgenden Stripping-CV, welches erst oberhalb von 0,9 V vs. RHE (0,89 V vs. RHE) oxidativ von der Elektrodenoberfläche entfernt werden konnte.

Eine Abnahme der Faraday-Stromdichte durch fortschreitende Vergiftung des Elektrokatalysators bei Ablauf der EOR („self inhibition“ oder „auto-inhibition“) in saurer [29,37,40,45,70] und alkalischer [64,68] Umgebung ist in der Literatur bekannt (Abschnitt 1.3.3). Auch ist das Vorhandensein zweier Stripping-Peaks von denen einer unterhalb und ein weiterer oberhalb von etwa 0,9 V vs. RHE auftaucht, aus Ethanol-Strippingmessungen bekannt, sowohl im Alkalischen [58,60,64] als auch im Sauren [37,42,51]. Es sei nochmals daran erinnert, dass die Stripping-Peaks dem Fluss von Strömen bzw. einer Ladungen zuzuordnen sind, die der Entfernung von (EOR-)Adsorbaten von der Elektrodenoberfläche durch Elektrooxidation entsprechen (Abschnitte 5.2.3 und 5.3.5) [37,42,51,58,60,64]. Nun ist jedoch bisher keine Studie aus der Literatur bekannt, in der untersucht wurde, wie sich diese Peak-Ladungsmengen mit der Oxidationsdauer (im Bereich 0,5 bis 0,8 V vs RHE) verändern. Ferner sei angemerkt, dass zu der beobachteten Vergrößerung

der Acetaldehyd-*CE* mit zunehmender Oxidationsdauer im Alkalischen keine Vergleichsmessungen aus der Literatur bekannt sind.

Es soll zuerst die beobachtete, mit der Oxidationsdauer zunehmende Stripping-Ladungsmenge oberhalb von 0,9 bzw. 0,89 V vs. RHE diskutiert werden. Wie bereits erörtert (Abschnitte 5.2.3 und 5.3.5) ist diese der oxidativen Entfernung von Adsorbaten zuzuschreiben, die sich mit fortschreitender Oxidationsdauer immer mehr an der Elektrodenoberfläche anreichern. Es kann davon ausgegangen werden, dass CO_{ad} nicht zu diesen Adsorbaten zählt, da CO_{ad} bereits unterhalb von 0,9 V vs. RHE, im Sauren [50,78,129] und Alkalischen [58,60], praktisch vollständig, durch Oxidation zu CO_2 , von der Oberfläche entfernt wird. Hingegen könnte $\text{CH}_{\text{x,ad}}$ eher eine Rolle spielen. Dieses Adsorbat wurde bereits in Abschnitt 1.3, im Rahmen des EOR-Mechanismus, diskutiert. Im Sauren scheint allerdings, nach einer Untersuchung von Koper et al. [53], $\text{CH}_{\text{x,ad}}$ bei 0,6 V vs. RHE, an polykristallinem Platin, instabil zu sein und zu CO_{ad} zu reagieren. Demzufolge wäre $\text{CH}_{\text{x,ad}}$ nicht zu den in Frage kommenden Adsorbaten zu zählen. Auf der anderen Seite wäre hierbei jedoch auch zu berücksichtigen wie schnell $\text{CH}_{\text{x,ad}}$ zu CO_{ad} reagiert. In der Studie von Koper et al. [53] wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der dort beobachteten Umwandlung von $\text{CH}_{\text{x,ad}}$ zu CO_{ad} leider nicht untersucht. Im Alkalischen, so wird in einer weiteren Studie von Koper et al. [68] vermutet, ist $\text{CH}_{\text{x,ad}}$ unter den vorliegenden Bedingungen ($\sim 0,6$ V vs. RHE) instabil und wird an Stufenplätzen von Pt-Oberflächen rasch oxidiert. Auf Terrassenplätzen hingegen, könnte es sehr stabil vorliegen und daher erst bei großen Potentialen ($> 0,89$ V vs. RHE) oxidiert werden. Neben $\text{CH}_{\text{x,ad}}$ könnten jedoch auch weitere noch unbekannte Adsorbate eine Rolle spielen.

Nun korrelieren die Anreicherung der unbekanntenen Adsorbate (Vergrößerung der Stripping-Ladung ($> 0,9$ bzw. $0,89$ V vs. RHE) und die Abnahme der Faraday-Stromdichten der EOR bei 0,6 V vs. RHE miteinander. Die Annahme, dass die Anreicherung dieser Adsorbate Hauptursache für die Stromdegradation bzw. Katalysatorvergiftung ist, wird dadurch untermauert und hier als sehr wahrscheinlich angesehen. Es sollte jedoch unbedingt unterstrichen werden, dass weiterhin auch CO_{ad} , welches bei Ablauf der EOR (bei 0,6 V vs. RHE) an der Elektrodenoberfläche vorhanden sein sollte, eine verlangsamende Wirkung auf die Gesamtreaktion haben sollte (besonders im Sauren) [40,45,70]. Insbesondere könnte die Entstehung und Anreicherung von CO_{ad} für eine Abnahme der Faraday-Stromdichte bei recht kleinen Oxidationsdauern ($< \text{ca. } 100$ s) verantwortlich sein [70]. Das langsamste bzw. reaktionsträgste Adsorbat scheint jedoch ein anderes, nämlich das diskutierte, unbekannte Adsorbat (vermeintlich $\text{CH}_{\text{x,ad}}$) zu sein, dessen Anreicherung als Ursache für den allmählichen (über mehrere Minuten) Rückgang der Faraday-Stromdichte in Frage kommt.

Darüber hinaus kann die beobachtete Zunahme der Acetaldehyd-*CE* mit fortschreitender Oxidationsdauer ebenfalls mit der gerade besprochenen Katalysatorvergiftung erklärt werden. Dabei würde sich der Bedeckungsgrad an starken Adsorbaten fortwährend vergrößern, wodurch die OH_{ad} -Bildung oder die Readsorptionswahrscheinlichkeit von Acetaldehyd vermindert werden könnten. Hierdurch wäre, nach dem vermuteten LHM (Diskussion Abschnitt 7.2, Gl. (7.2), fortfolgend), mit einer sich vergrößernden Acetaldehyd-*CE* zu rechnen, da Acetaldehyd in geringerem Ausmaß weiterreagieren würde. Darüber hinaus könnte auch der Reaktionsweg von Ethanol zu Acetaldehyd, gegenüber der direkten Bildung

von Acetat oder Carbonat, mit zunehmender Adsorbatbelegung begünstigt werden. Die Falsifizierung einer der beiden letztgenannten Hypothesen, ausschließlich anhand der vorliegenden Messdaten, ist jedoch schwierig.

Zusammenfassend deuten die Untersuchungen darauf hin, dass das Hauptkatalysatorgift der Ethanol-Elektrooxidation bei 0,6 V vs. RHE nicht CO_{ad} ist, sondern überwiegend andere Adsorbate, die noch träger als CO_{ad} reagieren, für die beobachtete Aktivitätsabnahme bzw. Katalysatorvergiftung verantwortlich zu machen sind. Neben $\text{CH}_{\text{x,ad}}$ könnten dabei weitere, noch unbekannte, Adsorbate eine Rolle spielen. Die Frage, welche Substanzen dies sein könnten, kann hier rein spekulativ beantwortet werden. Ganz allgemein sei an dieser Stelle lediglich nochmals daran erinnert, dass sich adsorbierte Essigsäure bzw. Acetat im Sauren [29,40,55,56] oder weitere C_2 -Adsorbate [42] als Produkte der EOR bilden und dabei eine blockierende Wirkung auf die EOR haben könnten.

7.5 Diskussion des Elektrolyteinflusses

Ein Vergleich der in den unterschiedlichen Elektrolyten bei Ablauf der EOR an Platin gemessenen Werte kann folgendermaßen, zusammenfassend aufgestellt werden:

- Die Faraday-Stromdichte ist (bei konstantem Potential im Bereich 0,6 bis 0,7 V vs. RHE) in 0,1 M NaOH deutlich größer als in 0,05 M Na_2CO_3 und 0,1 M H_2SO_4 .
- Die Acetaldehyd-CE ist in 0,1 M NaOH deutlich kleiner als in 0,05 M Na_2CO_3 und 0,1 M H_2SO_4 .

Für die weitere Diskussion sei zunächst festgehalten, dass der pH-Wert ($\text{pH} = -\log_{10}\{a(\text{H}^+)\}$ mit Aktivität a [12,13]) der Lösungen und damit auch die OH^- -Aktivität in der Reihenfolge $\text{pH}(0,1 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4) \approx 1 < \text{pH}(0,05 \text{ M } \text{Na}_2\text{CO}_3) \approx 11,5 < \text{pH}(0,1 \text{ M } \text{NaOH}) \approx 13$ zunehmen. Nun ist die hier gemachte Beobachtung der unterschiedlich großen Faraday-Stromdichten an Platin in den verschiedenen Elektrolyten prinzipiell in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus der Literatur [59,85,127] und somit nicht völlig neu. Dass in alkalischer Umgebung deutlich größere Stromdichten erreicht werden als in saurer wurde bereits in einer älteren Studie [85] festgestellt und ist allgemein bekannt. Lai et al. [59] haben den Einfluss des pH-Wertes auf die Faraday-Stromdichte bezüglich der EOR untersucht und beobachtet, dass die Faraday-Stromdichte (bei 0,55 V vs. RHE) mit zunehmendem pH-Wert, etwa zwischen 10 und 12, stark größer wird. Bayer [127] hat den Einfluss verschiedener Carbonatgehalte auf die EOR in alkalischer Lösung untersucht und mit zunehmendem Carbonatgehalt eine Vergrößerung der Acetaldehyd-CE sowie eine Verkleinerung der Faraday-Stromdichte beobachtet. Somit ist auch die hier gefundene, größere Acetaldehyd-CE in 0,05 M Na_2CO_3 gegenüber 0,1 M NaOH in Übereinstimmung mit einer Vergleichsuntersuchung. Interessanterweise ergeben sich in stark carbonathaltigen Elektrolyten (entsprechend 0,05 M K_2CO_3 oder Na_2CO_3), im Einklang mit der hier, an einer glatten Elektrode, beobachteten sehr großen Acetaldehyd-CE nahe 100%, auch an einer porösen Elektrode Werte um 90% [127]. Dies deutet darauf hin, dass eine Acetaldehyd-Readsorption bzw. -weiterreaktion in diesen Elektrolyten extrem stark unterdrückt ist.

Zur Diskussion bzw. Erklärung der Ergebnisse ist es nun hilfreich zwei wesentliche Faktoren/Einflussgrößen eines wässrigen Elektrolyten auf die EOR zu unterscheiden:

- pH-Wert (steht in festem Zusammenhang mit der H^+ bzw. OH^- -Aktivität)
 - Einfluss auf Kinetik bzw. Mechanismus von Oberflächenreaktionen, insbesondere der CO_{ad} -Elektrooxidation [73]. Hierdurch wäre auch ein (indirekter) Einfluss auf den OH_{ad} -Bedeckungsgrad der Elektrodenoberfläche möglich.
 - Einfluss auf Zustand bzw. Form von Bulk-Substanzen (Substanzen in Lösung, z.B. Ethanol- oder Acetaldehyd-Moleküle) [59,65].
- vorhandene (Leit-)Ionen die mit der Elektrodenoberfläche wechselwirken und dadurch die EOR blockieren können [59]. Hiermit sind vor allen Dingen stark bzw. spezifisch adsorbierende Anionen wie beispielsweise Carbonat-Ionen gemeint.

Zunächst Sei nun die beobachtete Faraday-Stromdichte in Abhängigkeit des verwendeten Elektrolyten diskutiert. Mögliche Erklärungen für die größeren Stromdichten im Alkalischen (0,1 M NaOH) gegenüber dem Sauren (0,1 M H_2SO_4) wurden bereits kurz in den Abschnitten 1.3 und 5.1 andiskutiert. Dabei könnte die Vergrößerung der Stromdichten zum einen mit dem größeren Anteil an deprotonierten Ethanol-Molekülen ($CH_3CH_2O^-$) in alkalischer Umgebung zusammenhängen, da diese vermutlich eine größere Reaktionsrate aufweisen als protonierte Ethanol-Moleküle (CH_3CH_2OH) [65]. Ferner wurde in Abschnitt 1.3.3 erörtert, dass die Elektrooxidation von CO_{ad} im Alkalischen schon bei kleineren Elektrodenpotentialen beginnt als in saurem Medium [60,69,73]. Durch die raschere Weiterreaktion von CO_{ad} wirkt dieses weniger stark als Katalysatorgift, wodurch die EOR im Alkalischen ebenfalls beschleunigt werden könnte. Zudem wäre zu berücksichtigen, dass sich in 0,1 M H_2SO_4 (Hydrogen-)Sulfat-Anionen (HSO_4^- , SO_4^{2-}) befinden, welche durch spezifische Adsorption an der Elektrodenoberfläche eine blockierende Wirkung auf die EOR bzw. verkleinernde Wirkung auf die Faraday-Stromdichte haben können [40,45,59,130].

Die geringere Faraday-Stromdichte in 0,05 M Na_2CO_3 gegenüber 0,1 M NaOH hat vermutlich mehrere Ursachen. Zum einen sollte es in 0,05 M Na_2CO_3 aufgrund des kleineren pH-Wertes (der kleineren OH^- -Aktivität) weniger deprotonierte Ethanol-Moleküle ($CH_3CH_2O^-$) geben und zudem könnte die Elektrooxidation von CO_{ad} langsamer ablaufen. Hinzukommt, dass in 0,05 M Na_2CO_3 vermutlich vermehrt (Hydrogen-)Carbonat-Ionen (HCO_3^- , CO_3^{2-}) stark bzw. spezifisch an der Elektrodenoberfläche adsorbieren und die EOR blockieren [59,130].

Weiter werden nun die beobachteten Acetaldehyd-Stromausbeuten diskutiert. Durch die raschere Weiterreaktion von CO_{ad} im Alkalischen (0,1 M NaOH) gegenüber dem Sauren (0,1 M H_2SO_4), wodurch potentiell ein kleinerer CO_{ad} -Bedeckungsgrad vorliegen sollte, könnte der OH_{ad} -Bedeckungsgrad im Alkalischen größer sein (weitere mögliche Ursachen sind nicht ausgeschlossen). Nach dem oben diskutierten LHM (Diskussion Abschnitt 7.2, Gl. (7.2), fortfolgend) sollte damit weniger Acetaldehyd zugunsten der anderen Reaktionsprodukte entstehen. Hierdurch könnte die kleinere Acetaldehyd-CE im Alkalischen erklärt werden.

Zudem wäre auch hier zu berücksichtigen, dass durch spezifisch adsorbierte (Hydrogen-)Sulfat-Anionen in 0,1 M H_2SO_4 die Weiterreaktion von Acetaldehyd unterdrückt werden könnte [40]. Weiter kann der pH-Wert Einfluss auf die Form des elektrogenierten Zwischenproduktes Acetaldehyd nehmen. Lai et al. [59] legen die Vermutung nahe, dass bei großen pH-Werten auch Acetaldehyd (CH_2CHO oder als geminales Diol $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$) vermehrt in deprotonierter Form ($[\text{CH}_2\text{CHO}]^-$ oder als geminales Diol $\text{CH}_3\text{CHOHO}^-$) vorliegen könnte. Hierdurch könnte Acetaldehyd ebenfalls vermehrt, zugunsten anderer Produkte weiterreagieren, womit sich ebenfalls die geringere Acetaldehyd-*CE* im Alkalischen erklären ließe. Dies wäre zudem eine weitere Erklärung für die hier beobachtete schnellere Weiterreaktion von Acetaldehyd im Alkalischen gegenüber dem Säuren (Abschnitt 7.1).

Ferner kann die größere Acetaldehyd-*CE* in 0,05 M Na_2CO_3 gegenüber 0,1 M NaOH dadurch erklärt werden, dass der pH-Wert in 0,05 M Na_2CO_3 kleiner ist und daher, entsprechend der gerade geführten Diskussion (weniger deprotoniertes Acetaldehyd, weniger OH_{ad}), die Weiterreaktion von Acetaldehyd langsamer ist. Des Weiteren wäre anzunehmen, dass adsorbiertes (Hydrogen-)Carbonat die Readsorption bzw. Weiterreaktion von Acetaldehyd in 0,05 M Na_2CO_3 stark unterdrückt. Dabei ist es grundsätzlich schwierig, wenn nicht gar unmöglich, zu unterscheiden, ob die beobachteten Effekte auf eine Veränderung der Carbonat-Ionenaktivität oder des pH-Wertes zurückzuführen sind, da sich stets beide Größen gleichzeitig ändern (sofern der Kationengehalten des Elektrolyten konstant ist).

Die gerade geführte Diskussion stellt überwiegend mögliche Erklärungen bzw. Erklärungsansätze dar und ist recht spekulativ. Um weitere Aussagen treffen zu können wären auch hier weitere (spezielle) Untersuchungen erforderlich. Der Einfluss des Elektrolyten auf die EOR stand nicht im Fokus der vorliegenden Arbeit, weshalb hierzu keine weiterführenden bzw. detaillierteren Untersuchungen durchgeführt wurden.

7.6 Vergleich beider Elektrokatalysatoren

Ein Vergleich der hier, für beide untersuchten Elektrokatalysatoren im Alkalischen gefundenen Ergebnisse ist im Folgenden nochmals kurz zusammengefasst.

- Palladium im Vergleich zu Platin, weist folgende Eigenschaften bezüglich der EOR auf:
 - An Palladium können etwa gleichgroße maximale (Peak-)Stromdichten erreicht werden wie an Platin, jedoch auf Kosten ca. 0,1 V größerer Überspannungen.
 - Dementsprechend sind die Faraday-Stromdichten an Palladium, bei gleichem Potential, deutlich kleiner als an Platin.
 - Die Acetaldehyd-*CE* ist für Palladium erheblich kleiner als für Platin.
 - Für beide Elektrokatalysatoren nimmt die Acetaldehyd-*CE* mit fortschreitender Oxidationsdauer zu.
 - Die relative Stromdegradation bzw. –abnahme mit der Zeit ist an Palladium größer als an Platin.

Viele der Messergebnisse wurden weiter oben (Abschnitte 7.1-7.3) für beide Elektrokatalysatoren bereits diskutiert. Zunächst sollte nochmals darauf hingewiesen werden,

dass die EOR an Palladium bisher kaum untersucht wurde. Jedoch gibt es einige wenige Untersuchungen [63], in denen ebenfalls etwa 0,1 V größere Überspannungen und ähnlich große maximale Faraday-Stromdichten an Palladium im Vergleich zu Platin, bezüglich der EOR im Alkalischen, beobachtet wurden. Auch die Beobachtung, dass an Palladium weniger Acetaldehyd zugunsten anderer Reaktionsprodukte gebildet wird als an Platin, liegt in Übereinstimmung mit weiteren Untersuchungen [62,63] die darauf hindeuten, dass an Palladium deutlich mehr Acetat entsteht. Diesbezüglich wurde weiter oben (Abschnitte 7.1-7.3) bereits diskutiert, dass nach den hier gefundenen Ergebnissen vermutlich sowohl weniger Acetaldehyd elektrogeneriert wird, da direkte Reaktionswege zu Acetat (oder Carbonat) im Vergleich zu Platin bevorzugt werden. Zudem scheint auch die Weiterreaktion von Acetaldehyd zu Acetat (oder Carbonat) schneller abzulaufen als an Platin.

Als Erklärung der an Palladium ausgeprägteren Degradation der Faraday-Stromdichten liegt die Vermutung nahe, dass die Entstehungsrate starker Adsorbate, welche die EOR blockieren, an Palladium größer ist als an Platin. Dies wäre zudem eine Erklärung für die gerade erwähnten, größeren Überspannungen an Palladium. Auch wäre zu vermuten, dass ein wachsender Bedeckungsgrad starker Adsorbate die Readsorption und Weiterreaktion von Acetaldehyd erschwert, wodurch die Vergrößerung der Acetaldehyd-CE mit fortschreitender Oxidationsdauer erklärt werden könnte. Hierbei wären, als mögliche Adsorbate, prinzipiell dieselben Spezies (CO_{ad} , $\text{CH}_{\text{x,ad}}$) und weitere mögliche unbekannte Adsorbate in Betracht zu ziehen, wie diese bereits für Platin diskutiert wurden (Abschnitt 7.4). Diese Vermutung ist jedoch recht vage und für deren Überprüfung wären weitere Untersuchungen notwendig.

8 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Experiment realisiert, welches elektrochemische Untersuchungen unter definierter, erzwungener Elektrolytkonvektion an einer Kanalelektrode gestattet. Um definierte Strömungsverhältnisse sicherzustellen war es zunächst wichtig die Kanalelektrode bzw. den Strömungskanal zu charakterisieren (Abschnitt 4.1). Hierzu wurde in einem ersten Schritt zuerst die Kanalhöhe in zusammengebautem Zustand der Messzelle mit Hilfe eines elektrochemischen Verfahrens gemessen. In einem zweiten Schritt wurde dann der Transportgrenzstrom in Abhängigkeit der Flussrate untersucht. Leider ist aus der Literatur [106,108] nur ein exakter bzw. analytischer, mathematischer Ausdruck für den Transportgrenzstrom einer Kanalelektrode bekannt, welcher ausschließlich für den Grenzfall einer unendlich großen Flussrate exakt gültig ist. Unter realen Verhältnissen, mit einer begrenzten Flussrate, gibt es jedoch Abweichungen. Um nun theoretische und experimentelle Werte des Transportgrenzstromes miteinander vergleichen zu können wurden diese Abweichungen für das vorliegende Problem einer kreisrunden Kanalelektrode abgeschätzt. Hierzu wurde eine implizite Lösung des Transportgrenzstromes nach Weber und Pury [118] herangezogen. Schließlich konnte hiermit eine Übereinstimmung zwischen Theorie- und Messwerten des Transportgrenzstromes gedeutet werden, womit das Vorliegen der korrekten bzw. gewünschten Strömungsbedingungen untermauert werden konnte.

Weiter wurde die EOR in der vorliegenden Arbeit, mit Hilfe des Messaufbaus, unter variablen Strömungsbedingungen untersucht. Die dabei verwendete Kombination aus einer Kanalelektrode und einer UV-Absorptionspektroskopie, als inline Detektionsmethode, ermöglichte es, neben dem Faraday-Strom, quantitative Aufschlüsse auf die Produktverteilung der untersuchten Reaktion zu gewinnen. Dazu war es notwendig, zuerst das Responseverhalten der Absorbanz bzw. UV-Detektionseinheit zu charakterisieren und eine Auswertemethode zur Bestimmung von Stromausbeuten aus Absorbanz und Faraday-Strom zu entwickeln (Abschnitt 4.2).

Wie Eingangs, in Abschnitt 1.4 beschrieben, wurde der Messaufbau bzw. die gesamte Untersuchungsmethode vor dem Hintergrund entwickelt, die EOR als eine komplexe Reaktion, bei welcher das lösliche Zwischenprodukt „Acetaldehyd“ beteiligt ist, zu untersuchen und insbesondere die Rolle des (vermuteten) Zwischenproduktes besser zu verstehen. Grundidee hierbei war, die Weiterreaktion des löslichen Zwischenproduktes, durch erzwungene Konvektion, gezielt zu kontrollieren und dadurch eine Entkopplung der überlagerten, parallel ablaufenden Reaktionen des Ausgangsstoffes „Ethanol“ und des Zwischenproduktes zu ermöglichen. Die experimentellen Ergebnisse der EOR-Untersuchungen konnten mit der Annahme erklärt bzw. verstanden werden, dass Acetaldehyd ein reaktives, lösliches Zwischenprodukt der EOR ist, welches nach einer Readsorption an die Elektrodenoberfläche weiter elektrooxidiert werden kann. Diese, bereits in der einschlägigen Literatur gemachte Vermutung (Abschnitt 1.3), konnte also in der vorliegenden Arbeit verifiziert werden. Zudem ermöglichte die experimentelle Methode quantitative Aussagen darüber zu machen, wie groß der relative Anteil des Reaktionsweges über das Zwischenprodukt, am Gesamtumsatz der EOR ist. Entsprechende Zahlenwerte existieren bisher ausschließlich für saures Medium [29]. Die

betreffenden, hier gefundenen Ergebnisse, für eine Ethanolkonzentration von 0,5 M und über 15 min, bei konstantem Oxidationspotential, gemittelte Werte können folgendermaßen zusammengefasst werden (Abb. 7.1). Für polykristallines Platin in saurer Umgebung (0,1 M H_2SO_4) ist die Stromausbeute für die Elektrogenerierung von Acetaldehyd (Reaktionsweg „1“) nicht signifikant verschieden von 100%. In alkalischer Umgebung (0,1 M NaOH) hingegen, wurde eine entsprechende Stromausbeute von mindestens 73(3)% ermittelt.

Zudem wurde die Beobachtung gemacht, dass bei Ablauf der EOR in alkalischer Lösung an Palladium deutlich weniger Acetaldehyd elektrogeneriert wird als an Platin. Dabei scheint zum einen die Weiterreaktion des Zwischenproduktes Acetaldehyd an Palladium erheblich schneller abzulaufen als an Platin. Weiter scheint die EOR an Palladium tendenziell zu einem größeren Anteil über direkte Reaktionswege (also nicht über Acetaldehyd) in Richtung Acetat [62,63] zu verlaufen.

Weiter wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Reaktionsmodell (Kapitel 6) aufgestellt welches die Weiterreaktion eines Zwischenproduktes in elektrochemischen Reaktionen beschreibt. Das Modell wurde auf die EOR an Platin im Alkalischen angewandt um entsprechende Reaktionsparameter anhand von Messdaten abzuschätzen. Die geschätzten Parameter deuten zum einen darauf hin, dass die Reaktion hauptsächlich über das Zwischenprodukt Acetaldehyd abläuft. Zum anderen deuten sie darauf hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Weiterreaktion von Acetaldehyd erheblich größer ist als die der Reaktion von Ethanol. Auch deuten die geschätzten Parameter darauf hin, dass beide Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Ethanolkonzentration stark abnehmen.

Obwohl diese interessanten Beobachtungen gemacht werden konnten, muss festgehalten werden, dass die hier entwickelte und angewandte Methode lediglich als eine Ergänzung zum Verständnis der EOR angesehen werden sollte. Dies ist so, weil hier ausschließlich (lösliche) Bulk-Produkte der Reaktion beobachtet werden können, wodurch nur ein Teilaspekt der offenbar, recht komplexen Ethanol-Elektrooxidation beleuchtet wird. Es ist nicht völlig auszuschließen, dass die hier gemachten Beobachtungen auch hilfreich dabei sein könnten um sehr grobe Aussagen bzw. Vermutungen über stattfindende Oberflächenprozesse (indirekt) zu verifizieren. Jedoch ist es praktisch unmöglich detaillierte Aussagen über Adsorbate und Mechanismen von Oberflächenreaktionen treffen zu können. Beispielsweise konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden, welche adsorbierten Spezies sich während der Ethanol-Elektrooxidation auf der Elektrodenoberfläche anreichern und als Haupt-Katalysatorgifte wirken. Um hierüber weitere Aussagen machen zu können und insbesondere um den Mechanismus der EOR und die damit verbundenen Oberflächenreaktionen weiter aufklären zu können, sind oberflächenempfindliche chemisch-analytische Methoden unumgänglich. Prinzipiell wäre hierbei beispielsweise an Methoden wie oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie [53,68] oder ATR-Infrarotspektroskopie [55,70] denkbar. Jedoch unterliegt jede Methode Einschränkungen, was beispielsweise die Nachweisempfindlichkeit und Eindeutigkeit für (vermutete) Adsorbate, die Quantifizierungsmöglichkeiten sowie die zeitliche Auflösung der Messung anbelangt. Das Auffinden bzw. die Entwicklung neuer oberflächenempfindlicher In-Situ-Analysemethoden ist eine große Herausforderung und ob für den vorliegenden Fall, neue weiterführende In-Situ-Methoden gefunden bzw. entwickelt werden

können ist offen. Nun wäre es, darüber hinaus, besonders wünschenswert und weiterführend, wenn es gelänge die, in der hier vorliegenden Arbeit, entwickelte Methode mit (neuen) oberflächenempfindlichen In-Situ-Methoden zu verbinden. Dadurch könnte es mit Hilfe der definierten und variabel einstellbaren Konvektion gelingen, durch eine Unterdrückung der Readsorption von Acetaldehyd, sonst überlagerte und parallel ablaufende Oberflächenreaktionen, der Oxidation von Ethanol- und Acetaldehyd-Molekülen, zu entkoppeln. Dies könnte neue Einblicke in den Mechanismus der EOR eröffnen.

Neben dem rein wissenschaftlichen Interesse war einer der veranlassenden Gründe für die vorliegende Arbeit das, in den letzten Jahren auftretende, verstärkte Interesse an der Ethanol-Elektrooxidation im alkalischen Medium [21–24]. Hierbei bestand eine gewisse Hoffnung auf eine Anwendung der EOR in einer alkalischen Niedertemperatur-BZ. Werden nun die hier gefundenen Ergebnisse, auf die in einer Brennstoffzelle vorherrschenden Bedingungen übertragen, wie etwa die sehr porösen Elektrodenstrukturen, welche Katalysatornanopartikel beherbergen (trägen), so wäre mit einer sehr massiven Weiterreaktion des Zwischenproduktes Acetaldehyd zu rechnen. Zum einen tritt in solch porösen Strukturen praktisch nur Diffusion auf, Konvektion wäre zu vernachlässigen. Zum anderen wären die Acetaldehyd-Moleküle gewissermaßen eingeschlossen, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer Readsorption an ein Katalysatorpartikel sehr groß werden sollte. Wie nun in jüngeren Untersuchungen gezeigt werden konnte, scheint, für die Elektrokatalysatoren Platin und Palladium, sofern poröse Katalysatorstrukturen vorliegen, Acetat das Hauptreaktionsprodukt der EOR im Alkalischen zu sein [62,63]. Zudem ist kein Katalysatormaterial bekannt, das eine ähnliche große Aktivität wie Palladium oder Platin aufweisen würde und dabei die vollständige Oxidation zu CO_2 entscheidend besser katalysieren würde.

Die Ergebnisse sind daher für eine Anwendung der EOR in alkalischen (und auch in sauren) Niedertemperatur-BZ sehr ermutigend. Eine Anwendung bzw. Realisierung von Niedertemperatur-DEFCs scheint höchstens im Zusammenhang mit der Herstellung bzw. elektrochemischen Synthese von Essigsäure/Acetat eine gewisse Sinnhaftigkeit zu haben. Hingegen stellt sich die vollständige Elektrooxidation von Ethanol, zum gewünschten Endprodukt CO_2 , in einer Niedertemperatur-DEFCs gerade als nicht realisierbar dar. Die einzige Möglichkeit, Aktivität und CO_2 -Selektivität zu erhöhen scheint derzeit die Erhöhung der Betriebstemperatur zu sein [23,43,77,81–83]. Aktuelle Forschungsvorhaben zielen daher auf Untersuchungen der EOR unter höheren Temperaturen, im Bereich von ca. 140 bis 200°C (Betriebsbedingungen von Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran(HT-PEM)-BZ) [81,82].

9 Anhang

9.1 Anhang A – Restgliedabschätzung von Gl. (4.5)

Es folgt eine Fehlerabschätzung für Gl. (4.5) auf Seite 56. Gleichung (4.5) ist gegen als:

$$I = \frac{2z_e FADc_0}{b} \sum_{m=1}^{\infty} \exp\left\{-(2m-1)^2 \left(\frac{\pi}{2b}\right)^2 Dt\right\} \quad (9.1)$$

Gleichung (9.1) bzw. Gl. (4.5) kann umgeformt werden zu:

$$I = s \left(\exp\{-p\} + \exp\{-9p\} + \exp\{-25p\} + \exp\{-49p\} + \sum_{m=5}^{\infty} \exp\{-(2m-1)^2 p\} \right) \quad (9.2)$$

Mit den Substitutionen $s := 2z_e FADc_0/b$ und $p := (\pi/2b)^2 Dt$. Die ersten vier Glieder der Reihe wurden explizit aufgeschrieben. Im Folgenden wird nur das erste Glied berücksichtigt und die Summe aller übrigen Glieder als Rest R betrachtet:

$$I = s \exp\{-p\} (1 + R) \quad (9.3)$$

Für den Rest R gilt dann:

$$R := \exp\{-8p\} + \exp\{-24p\} + \exp\{-48p\} + \sum_{m=5}^{\infty} \exp\{-[(2m-1)^2 - 1]p\} \quad (9.4)$$

Der letzte Term in Gl. (9.4) kann abgeschätzt werden durch:

$$\sum_{m=5}^{\infty} \exp\{-[(2m-1)^2 - 1]p\} \leq \sum_{n=80}^{\infty} \exp\{-np\} = \frac{\exp\{-80p\}}{1 - \exp\{-p\}} \quad (9.5)$$

Gleichung (9.5) wurde durch Anwendung der Summenformel für die geometrische Reihe [131] gefunden:

$$\sum_{n=0}^k q^n = \frac{1 - q^{k+1}}{1 - q}, \quad \text{für } q \neq 1 \text{ und } k \in \mathbb{N} \quad (9.6)$$

Für $q < 1$ folgt aus Anwendung von G. (9.6):

$$\sum_{n=k}^{\infty} q^n = \sum_{n=0}^{\infty} q^n - \sum_{n=0}^{k-1} q^n = \frac{1}{1 - q} - \frac{1 - q^k}{1 - q} = \frac{q^k}{1 - q} \quad (9.7)$$

Durch Einsetzen von $q = \exp\{-p\}$ und $k = 80$ in Gl. (9.7) ergibt sich unmittelbar der Ausdruck rechts des Gleichheitszeichens in Gl. (9.5). Insgesamt folgt daher für den Rest, also den Näherungsfehler durch Anwendung von Gl. (4.5):

$$R \leq \exp\{-8p\} + \exp\{-24p\} + \exp\{-48p\} + \frac{\exp\{-80p\}}{1 - \exp\{-p\}} \quad (9.8)$$

Mit Gl. (9.8) können also die Restglieder numerisch berechnet bzw. abgeschätzt werden. Für hinreichend große p (große Zeiten) wird der Rest durch den ersten Term in Gl. (9.8) dominiert. Dann gilt:

$$R \approx \exp\{-8p\} \quad (9.9)$$

Es kann nun ein maximaler, relativer Näherungsfehler R_{\max} gefordert und dieser mit Gl. (9.9) gleichgesetzt werden:

$$\exp\{-8p\} \approx R \leq R_{\max} \quad (9.10)$$

Hieraus folgt:

$$p \gtrsim -\frac{\ln(R_{\max})}{8} \quad (9.11)$$

Mit der Substitution $p = (\pi/2b)^2 Dt$ folgt aus Gl. (9.11):

$$t \gtrsim -\frac{b^2 \ln(R_{\max})}{2\pi^2 D} \quad (9.12)$$

Es sei nun $R_{\max} = 10^{-2}$ gefordert. Aus Gl. (9.12) folgt damit:

$$t \gtrsim \frac{b^2 \ln(10)}{\pi^2 D} \approx \frac{b^2}{4,3 D} \quad (9.13)$$

9.2 Anhang B – Materialtransportprobleme

Es folgen Lösungen der Differentialgleichung für konvektive Diffusion (Gl. (2.30)), im zweidimensionalen Raum und unter stationären Bedingungen. Hierbei beziehen sich alle Probleme auf eine ideale zweidimensionale Kanalelektrode und es wird stets die Lévêque-Näherung (Gl.(2.32)) verwendet. Die Vorgehensweisen und Lösungsmethoden entstammen überwiegend den Referenzen [106,108], wurden jedoch teils geringfügig verändert bzw. dem jeweiligen Problem angepasst. Die zu lösende Differentialgleichung ist Gl. (2.33) für den stationären Fall. Die entsprechende Gleichung sei nochmals explizit formuliert:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - \frac{2v_0}{h} y \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (9.14)$$

Im Folgenden werden nur solche Probleme behandelt, für die Gl. (9.14) eine gültige Näherung ist. Zur Gültigkeit dieser Näherung wurden explizit folgende Annahmen gemacht bzw. müssen folgende Kriterien erfüllt sein (Abschnitt 2.8, Seite 38 fortfolgend):

- Konzentrationsgradienten sind auf einen dünnen Bereich $y \ll b$ über der Kanalelektrode beschränkt.
- Diffusion parallel zur Elektrodenoberfläche ist vernachlässigbar gegenüber Konvektion und der Diffusion senkrecht zur Elektrode.

9.2.1 Anhang B1 – Transportgrenzströme

Die Lösung für die Transportlimitierung entstammt den Referenzen [106,108]. Nun ist die spezielle Randbedingung auf der Elektrodenoberfläche, für das vorliegende Problem, $c = 0$ für $(0 < x \leq L_{el}, y = 0)$. Die übrigen Randbedingungen sind $c(x = 0, y) = c_0$ sowie $c(0 < x \leq L_{el}, y \rightarrow \infty) = c_0$, wie bereits im Rahmen von Abb. 2.17 (Seite 41) besprochen. Eine lösungserleichternde Variablentransformation ist im vorliegenden Fall:

$$\eta := \left(\frac{v_0}{Dh}\right)^{1/3} \frac{y}{x^{1/3}} \quad (9.15)$$

Nach Substitution von Gl. (9.15) in Gl. (9.14) ergibt sich folgende transformierte Differentialgleichung:

$$\frac{d^2c}{d\eta^2} + \frac{2}{3}\eta^2 \frac{dc}{d\eta} = 0 \quad (9.16)$$

Eine weitere Substitution $c' := \frac{dc}{d\eta}$ überführt Gl. (9.16) auf:

$$\frac{dc'}{d\eta} + \frac{2}{3}\eta^2 c' = 0 \quad (9.17)$$

Einsetzen des Lösungsansatzes $c' = c'_0 \exp(k \cdot \eta^n)$ in Gl. (9.17), mit zu bestimmenden Konstanten k und n , liefert:

$$kn\eta^{n-1}c' + \frac{2}{3}\eta^2 c' = 0 \quad (9.18)$$

Daraus folgt $n = 3$ und $k = -2/9$. Daher ist die Lösung:

$$c' = c'_0 \exp\left(-\frac{2}{9}\eta^3\right) \quad (9.19)$$

Die noch zu ermittelnde Konstante c'_0 ergibt sich aus den Randbedingungen des Problems. Diese sind $c = 0$ für $\eta = 0$ und $c = c_0$ für $\eta \rightarrow \infty$. Es folgt:

$$\begin{aligned}
c_0 &= c_0 - 0 = c(\infty) - c(0) = \int_0^{\infty} \left(\frac{dc}{d\tilde{\eta}} \right) (\tilde{\eta}) d\tilde{\eta} \\
&= \int_0^{\infty} c'(\tilde{\eta}) d\tilde{\eta} = \int_0^{\infty} c'_0 \exp\left(-\frac{2}{9}\tilde{\eta}^3\right) d\tilde{\eta}
\end{aligned} \tag{9.20}$$

Und somit:

$$c'_0 = \frac{c_0}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{2}{9}\tilde{\eta}^3\right) d\tilde{\eta}} \tag{9.21}$$

Insgesamt folgt für die gesuchte Lösung daher:

$$c(\eta) = c_0 \frac{\int_0^{\eta} \exp\left(-\frac{2}{9}\tilde{\eta}^3\right) d\tilde{\eta}}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{2}{9}\tilde{\eta}^3\right) d\tilde{\eta}} \tag{9.22}$$

Für das bestimmte Integral in Gl. (9.22) gilt [108]:

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{2}{9}\tilde{\eta}^3\right) d\tilde{\eta} = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \tilde{\mu}^{-2/3} \exp\left(-\frac{2}{9}\tilde{\mu}\right) d\tilde{\mu} = \frac{(9/2)^{1/3} \Gamma(1/3)}{3} \tag{9.23}$$

Wobei im mittleren Term bzw. Integral die Substitution $\tilde{\mu} := \tilde{\eta}^3$ verwendet wurde. Zudem wurde die Beziehung $\Gamma(z) = k^z \int_0^{\infty} t^{z-1} \exp(-kt) dt$ aus Referenz [124] angewandt. Daher folgt schlussendlich für die gesuchte Lösung der Konzentration $c(x,y)$ im zweidimensionalen Raum ($0 < x \leq L_{el}, y$) nahe über der Elektrode (unter Transportlimitierung des Materialflusses durch die Elektrodenoberfläche):

$$c_{\text{lim}}(x,y) = \frac{3c_0}{(9/2)^{1/3} \Gamma(1/3)} \int_0^{\left(\frac{v_0}{Dh}\right)^{1/3} \frac{y}{x^{1/3}}} \exp\left(-\frac{2}{9}\tilde{\eta}^3\right) d\tilde{\eta} \tag{9.24}$$

9.2.1.1 Materialflussdichte

Bei der Bestimmung von Materialflussdichte J und -gesamtfluss \dot{n} durch die Elektrodenoberfläche ($0 < x \leq L_{el}, y = 0$) wurde wie folgt vorgegangen. Für die Materialflussdichte auf der Elektrodenoberfläche gilt:

$$J(x, y = 0) = -D \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} \tag{9.25}$$

Für die partielle Ableitung des Intergals in Gl. (9.24) nach y folgt:

$$\left[\frac{\partial c}{\partial y} \left(\int_0^{\left(\frac{v_0}{Dh}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{y}{x^{\frac{1}{3}}}} \exp\left(-\frac{2}{9}\eta'^3\right) d\eta' \right) \right]_{y=0} = \left[\frac{\partial c}{\partial y} \left(\left(\frac{v_0}{Dh}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{y}{x^{\frac{1}{3}}}\right) \right]_{y=0} \cdot \left[\exp\left(-\frac{2}{9}\left(\left(\frac{v_0}{Dh}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{y}{x^{\frac{1}{3}}}\right)^3\right) \right]_{y=0}$$

$$= \left(\frac{v_0}{Dh}\right)^{1/3} x^{-1/3} \quad (9.26)$$

Damit folgt aus Gl. (9.24-9.26) für die Flussdichte:

$$J_{\text{lim}}(x, y = 0) = -D \frac{3c_0}{(9/2)^{\frac{1}{3}} \Gamma(1/3)} \left(\frac{v_0}{Dh}\right)^{\frac{1}{3}} x^{-\frac{1}{3}} = -\frac{3}{(9/2)^{\frac{1}{3}} \Gamma(1/3)} c_0 \left(\frac{D^2 v_0}{hx}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\approx -0,6783 c_0 \left(\frac{D^2 v_0}{hx}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (9.27)$$

9.2.1.2 Rechteckige Elektrode

Für eine rechteckige Kanalelektrode (Abb. 2.10, Seite 36) der Länge L_{el} (in x -Richtung) und Breite w_{el} (in z -Richtung) ergibt sich der Gesamtmaterialfluss durch die Elektrodenoberfläche durch Integration von Gl. (9.27) über die gesamte Elektrodenoberfläche:

$$\dot{n}_{\text{lim}} = \int_0^{w_{\text{el}}} \int_0^{L_{\text{el}}} J_{\text{lim}}(x, y = 0) dx dz = w_{\text{el}} \int_0^{L_{\text{el}}} J_{\text{lim}}(x, y = 0) dx$$

$$= -\frac{3}{(9/2)^{1/3} \Gamma(1/3)} c_0 w_{\text{el}} \left(\frac{D^2 v_0}{h}\right)^{1/3} \int_0^{L_{\text{el}}} x^{-1/3} dx$$

$$= -\frac{(9/2)^{2/3}}{\Gamma(1/3)} c_0 w_{\text{el}} \left(\frac{D^2 v_0}{h}\right)^{1/3} L_{\text{el}}^{2/3} \quad (9.28)$$

Substitution der maximalen Strömungsgeschwindigkeit v_0 durch den Ausdruck $v_0 = 3\dot{V}/(4hw_c)$, mit Flussrate \dot{V} und Kanaldurchmesser w_c , sowie Substitution der halben Kanalhöhe $h = b/2$ durch die Kanalhöhe b , transformiert Gl. (9.28) in folgende Gleichung:

$$\dot{n}_{\text{lim}} = -\frac{(9/2)^{2/3}}{\Gamma(1/3)} c_0 w_{\text{el}} \left(\frac{3D^2 \dot{V}}{4w_c h^2}\right)^{1/3} L_{\text{el}}^{2/3} = -\frac{3^{1/3} (9/2)^{2/3}}{\Gamma(1/3)} c_0 w_{\text{el}} \left(\frac{D^2 L_{\text{el}}^2 \dot{V}}{w_c b^2}\right)^{1/3}$$

$$\approx -1,4674 c_0 w_{\text{el}} \left(\frac{D^2 L_{\text{el}}^2 \dot{V}}{w_c b^2} \right)^{1/3} \quad (9.29)$$

Für den, durch Transport, limitierten Faraday-Strom ergibt sich aus Gl. (9.29) wegen $I_{\text{lim}} = \pm z_e F \dot{n}_{\text{lim}}$ daher:

$$I_{\text{lim}} \approx \pm 1,4674 z_e F c_0 w_{\text{el}} \left(\frac{D^2 L_{\text{el}}^2 \dot{V}}{w_c b^2} \right)^{1/3} \quad (9.30)$$

9.2.1.3 Kreisförmige Elektrode

Durch Anwendung von Gl. (9.27) ergibt sich für eine kreisförmige Kanalelektrode (Abb. 2.10, Seite 36) mit Radius R , für den Gesamtmaterialfluss durch deren Oberfläche, wobei hier der Ursprung der z -Koordinate im Kanalzentrum liegt (Abb. 9.1):

$$\begin{aligned} \dot{n}_{\text{lim}} &= 2 \int_0^R \int_0^{L(z)} J_{\text{lim}}(x, y=0) dx dz \\ &= -2 \frac{3}{(9/2)^{1/3} \Gamma(1/3)} c_0 \left(\frac{D^2 v_0}{h} \right)^{1/3} \int_0^R \int_0^{L(z)} x^{-1/3} dx dz \\ &= -2 \frac{(9/2)^{2/3}}{\Gamma(1/3)} c_0 \left(\frac{D^2 v_0}{h} \right)^{1/3} \int_0^R L(z)^{2/3} dz \end{aligned} \quad (9.31)$$

Nun gilt, nach dem Satz des Pythagoras (siehe Abb. (9.1)):

$$L(z) := 2\sqrt{R^2 - z^2} \quad (9.32)$$

$$L(\xi) := 2R\sqrt{1 - \xi^2} \quad (9.33)$$

Mit der Substitution $\xi := z/R$.

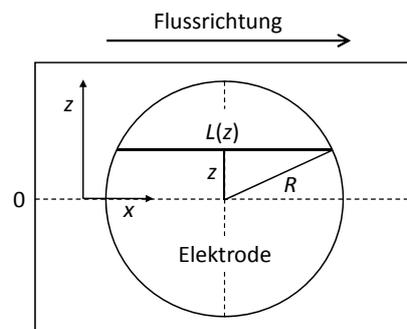


Abbildung 9.1 Veranschaulichung des Zustandekommens von $L(z)$ nach dem Satz des Pythagoras.

Werden nun ξ und $L(\xi)$ in Gl. (9.31) substituiert, so ergibt sich:

$$\dot{n}_{\text{lim}} = -\frac{(9/2)^{2/3}}{\Gamma(1/3)} c_0 \left(\frac{D^2 v_0}{h}\right)^{1/3} (2R)^{5/3} \int_0^1 (1 - \xi^2)^{1/3} d\xi \quad (9.34)$$

Für das bestimmte Integral gilt $\int_0^1 (1 - \xi^2)^{1/3} d\xi = \sqrt{\pi}/2 \Gamma(4/3)/\Gamma(11/6)$, nach Referenz [132]. Zusammen mit den Substitutionen $d_{\text{el}} = 2R$, $v_0 = 3\dot{V}/(4hw_c)$ und $h = b/2$, sowie der Eigenschaft der Gamma-Funktion $\Gamma(z + 1) = z \Gamma(z)$, nach Referenz [124], folgt aus Gl. (9.34):

$$\begin{aligned} \dot{n}_{\text{lim}} &= -\frac{3\sqrt{\pi}}{5 \Gamma(5/6)} \left(\frac{9}{4}\right)^{1/3} c_0 \left(\frac{D^2 \dot{V}}{w_c b^2}\right)^{1/3} (d_{\text{el}})^{5/3} \\ &\approx -1,23455 c_0 d_{\text{el}} \left(\frac{D d_{\text{el}}}{b}\right)^{2/3} \left(\frac{\dot{V}}{w_c}\right)^{1/3} \end{aligned} \quad (9.35)$$

Mit $I_{\text{lim}} = \pm z_e F \dot{n}_{\text{lim}}$ folgt hieraus:

$$I_{\text{lim}} \approx \pm 1,23455 z_e F c_0 d_{\text{el}} \left(\frac{D d_{\text{el}}}{b}\right)^{2/3} \left(\frac{\dot{V}}{w_c}\right)^{1/3} \quad (9.36)$$

9.2.2 Anhang B2 – Weiterreaktion eines Zwischenproduktes

Der im Folgenden aufgeführte Lösungsweg enthält viele Kniffe und Tricks, welche bei der Lösung eines ähnlichen Transportproblems Referenz [108] aufgezeigt wurden. Gleichung (9.14) soll unter folgenden Randbedingungen gelöst werden. Die Konzentration c und der Diffusionskoeffizient D beziehen sich auf das Zwischenprodukt. Auf der Elektrode ($0 < x \leq L_{\text{el}}, y = 0$) gelte also (Gl. (6.20), Seite 134):

$$D \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} - k_{\text{Re}} c(y = 0) + J_1 = 0 \quad (9.37)$$

Die weiteren Randbedingungen des Problems wurden bereits in Abschnitt 2.8, anhand von Abb. 2.17, diskutiert. Im speziellen gilt im vorliegenden Problem $c = c_0 = 0$ für $(x = 0, y)$ und $c = c_0 = 0$ für $(0 < x \leq L_{\text{el}}, y \rightarrow \infty)$. Das Zwischenprodukt ist also vor der Reaktion nicht im Elektrolyten vorhanden. Die Größe J_1 ist eine, auf der gesamten Elektrodenoberfläche, konstante Materialflussdichte für die Entstehung des Zwischenproduktes. Die Größe k_{Re} ist die Geschwindigkeitskonstante für die Weiterreaktion des Zwischenproduktes an der Elektrodenoberfläche. Nun kann Gl. (9.14), durch die Substitutionen $\chi := x/L_{\text{el}}$ sowie $\xi := y(2v_0/hDL_{\text{el}})^{1/3}$, transformiert werden, zu einer entdimensionalisierten Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} - \xi \frac{\partial c}{\partial \chi} = 0 \quad (9.38)$$

Für die zugehörigen, transformierten Randbedingungen gilt nun $c = 0$ für $(\chi = 0, \xi)$ und $(0 < \chi \leq 1, \xi \rightarrow \infty)$, sowie, entsprechend Gl. (9.37), $a_1 - a_{\text{Re}} c(\xi = 0) + (\partial c / \partial \xi)_{\xi=0} = 0$ auf der Elektrodenoberfläche $(0 < \chi \leq 1, \xi = 0)$. Dabei gilt $a_1 := J_1(hL_{\text{el}}/2v_0D^2)^{1/3}$ und $a_{\text{Re}} := k_{\text{Re}}(hL_{\text{el}}/2v_0D^2)^{1/3}$.

Durch Anwendung der Laplace-Transformation (Anhang 9.2.4, Seite 173 fortfolgend) auf Gl. (9.38), bezüglich der Variable χ , ergibt sich nun, mit $\tilde{c}(p) := \mathcal{L}\{c(\chi)\}$, folgende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \xi^2} - \xi p \tilde{c} + \xi c(\chi = 0) = \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \xi^2} - \xi p \tilde{c} = 0 \quad (9.39)$$

Hierbei wurde $c(\chi = 0) = 0$ und die Eigenschaften der Laplace-Transformation (Gl. (9.72-9.73)) verwendet. Eine der Randbedingungen ist also schon in die Gleichung eingegangen. Für die Laplace-transformierte, zweite Randbedingung auf der Elektrode gilt $a_1/p - a_{\text{Re}} \tilde{c}(\xi = 0) + (\partial \tilde{c} / \partial \xi)_{\xi=0} = 0$. Unter der Beschränkung auf reelle Zahlen von $c(\chi)$ und mit der Randbedingung $c(\xi \rightarrow \infty) = \tilde{c}(\xi \rightarrow \infty) = 0$ kann folgende Lösung für Gl. (9.39) angenommen werden [108]:

$$\tilde{c} = \tilde{c}_0 \text{Ai}(p^{1/3} \xi) \quad (9.40)$$

Dabei ist $\text{Ai}(x)$ die Airy-Funktion [124] und \tilde{c}_0 eine, aus den übrigen Randbedingungen zu ermittelnde, Konstante. Durch Einsetzen von Gl. (9.40) in die Randbedingung auf der Elektrode folgt nun:

$$0 = \frac{a_1}{p} - a_{\text{Re}} \tilde{c}(\xi = 0) + \left(\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = \frac{a_1}{p} - a_{\text{Re}} \tilde{c}_0 \text{Ai}(0) + \tilde{c}_0 p^{1/3} \text{Ai}'(0) \quad (9.41)$$

Wobei $\text{Ai}'(x) := \partial \text{Ai}(x) / \partial x$ die erste Ableitung der Airy-Funktion $\text{Ai}(x)$ darstellt. Daraus folgt:

$$\tilde{c}_0 = \frac{a_1}{p[a_{\text{Re}} \text{Ai}(0) - p^{1/3} \text{Ai}'(0)]} \quad (9.42)$$

Es gilt daher:

$$\tilde{c} = \frac{a_1}{p[a_{\text{Re}} \text{Ai}(0) - p^{1/3} \text{Ai}'(0)]} \text{Ai}(p^{1/3} \xi) = \frac{a_1 \beta}{\text{Ai}'(0)} \cdot \frac{1}{p(1 - \beta p^{1/3})} \cdot \text{Ai}(p^{1/3} \xi) \quad (9.43)$$

Mit $\beta := \text{Ai}'(0) / [a_{\text{Re}} \text{Ai}(0)]$.

9.2.2.1 Materialfluss und Wahrscheinlichkeit zur Weiterreaktion

Für eine rechteckige Kanalelektrode der Länge L_{el} und Breite w_{el} gilt für den zugehörigen Brutto-Materialfluss \dot{n}_1 , des insgesamt (brutto) entstehen Zwischenproduktes B:

$$\dot{n}_1 = \int_0^{w_{el}} \int_0^{L_{el}} J_1(y=0) dx dz = \int_0^{w_{el}} \int_0^{L_{el}} J_1 dx dz = w_{el} \cdot L_{el} \cdot J_1 \quad (9.44)$$

Der insgesamt Fluss eines Zwischenproduktes B, der Netto-Gesamtfluss $\dot{n}_{B,netto}$, ist jedoch kleiner, da ein Teil der Zwischenprodukt-Moleküle weiterreagieren kann. Entsprechend Gl. (6.5), auf Seite 128, gilt nun für den Fluss \dot{n}_2 der readsorbierenden und weiterreagierenden Moleküle des Zwischenproduktes:

$$\dot{n}_2 = \dot{n}_1 - \dot{n}_{B,netto} \quad (9.45)$$

Die mittlere Wahrscheinlichkeit zur Weiterreaktion eines Zwischenprodukt-Moleküls von B wurde in Gl. (6.8), auf Seite 128, definiert. Anhand dieser Definition folgt nun:

$$P_{Re} = \frac{\iint J_2 dx dz}{\iint J_1 dx dz} = \frac{\dot{n}_2}{\dot{n}_1} = 1 - \frac{\dot{n}_{B,netto}}{\dot{n}_1} \quad (9.46)$$

Der Gesamtfluss $\dot{n}_{B,netto}$ des (netto) entstehenden Zwischenproduktes kann nun, unter anderem, durch Anwendung des folgenden Zusammenhanges bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{B,netto} &= \int_0^{w_{el}} \int_0^{L_{el}} J_{B,netto}(x, y=0, z) dx dz = -w_{el} \int_0^{L_{el}} D \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} (x) dx \\ &= -w_{el} \left(\frac{2v_0}{hDL_{el}} \right)^{\frac{1}{3}} DL_{el} \int_0^1 \left(\frac{\partial c}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} d\chi \\ &= -w_{el} \left(\frac{2v_0 D^2 L_{el}^2}{h} \right)^{\frac{1}{3}} \left[\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{p} \left(\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} \right\} \right]_{\chi=1} \end{aligned} \quad (9.47)$$

Wobei die oben bereits definierten Größen $\chi := x/L_{el}$ und $\xi := y(2v_0/hDL_{el})^{1/3}$ substituiert wurden, sowie $\int_0^x f(\lambda) d\lambda = \mathcal{L}^{-1} \{ \tilde{f}(p)/p \}$, als eine Eigenschaft der Laplace-Transformation (Gl. (9.83)) verwendet wurde. Mit den Gleichungen (9.43,9.47) folgt nun weiter:

$$\dot{n}_{B,netto} = -w_{el} \left(\frac{2v_0 D^2 L_{el}^2}{h} \right)^{1/3} \left[\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{p} \frac{a_1 \beta}{Ai'(0)} \cdot \frac{1}{p(1-\beta p^{1/3})} \cdot p^{1/3} Ai'(0) \right\} \right]_{\chi=1}$$

$$= -w_{\text{el}} \left(\frac{2v_0 D^2 L_{\text{el}}^2}{h} \right)^{1/3} a_1 \beta \cdot \left[\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{p^{5/3} (1 - \beta p^{1/3})} \right\} \right]_{\chi=1} \quad (9.48)$$

Es muss daher die inverse Laplace-Transformation des Ausdrucks $p^{-5/3} (1 - \beta p^{1/3})^{-1}$ gefunden werden. Dazu soll folgende Eigenschaft verwendet werden:

$$\mathcal{L}^{-1} \{ p^{-5/3} (1 - \beta p^{1/3})^{-1} \} = \beta^2 f \left(-\frac{\chi}{\beta^3} \right) \quad (9.49)$$

Mit der Definition $f(\chi) := \mathcal{L}^{-1} \{ p^{-5/3} (1 + p^{1/3})^{-1} \}$. Ein Beweis dieser Beziehung ist in Anhang 9.2.6 (Seite 175 fortfolgend) beschrieben. Aus Gl. (9.48) und Gl. (9.49) folgt nun:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{\text{B,netto}} &= -w_{\text{el}} \left(\frac{2v_0 D^2 L_{\text{el}}^2}{h} \right)^{1/3} a_1 \beta \cdot \left[\beta^2 f \left(-\frac{\chi}{\beta^3} \right) \right]_{\chi=1} \\ &= -w_{\text{el}} \left(\frac{2v_0 D^2 L_{\text{el}}^2}{h} \right)^{1/3} a_1 \cdot \beta^3 \cdot f \left(-\frac{1}{\beta^3} \right) \end{aligned} \quad (9.50)$$

Mit der oben definierten Konstanten $a_1 = J_1 (h L_{\text{el}} / 2v_0 D^2)^{1/3}$ und Gl. (9.46) folgt daraus, für die mittlere Wahrscheinlichkeit zur Weiterreaktion:

$$\begin{aligned} P_{\text{Re}} &= 1 - \frac{\dot{n}_{\text{B,netto}}}{\dot{n}_1} = 1 - \frac{-w_{\text{el}} \left(\frac{2v_0 D^2 L_{\text{el}}^2}{h} \right)^{1/3} a_1 \cdot \beta^3 \cdot f \left(-\frac{1}{\beta^3} \right)}{w_{\text{el}} \cdot L_{\text{el}} \cdot J_1} \\ &= 1 + \left(\frac{2v_0 D^2 L_{\text{el}}^2}{h} \right)^{1/3} \frac{J_1 (h L_{\text{el}} / 2v_0 D^2)^{1/3}}{L_{\text{el}} \cdot J_1} \cdot \beta^3 \cdot f \left(-\frac{1}{\beta^3} \right) \\ &= 1 + \beta^3 \cdot f \left(-\frac{1}{\beta^3} \right) = 1 - \frac{f(-\beta^{-3})}{-\beta^{-3}} \end{aligned} \quad (9.51)$$

Mit der Definition $\gamma := -\beta^{-3}$ folgt hieraus weiter:

$$P_{\text{Re}} = 1 - \frac{f(\gamma)}{\gamma} \quad (9.52)$$

Da, wie oben definiert wurde, $\beta = \text{Ai}'(0) / [a_{\text{Re}} \text{Ai}(0)]$ und $a_{\text{Re}} = k_{\text{Re}} (h L_{\text{el}} / 2v_0 D^2)^{1/3}$ gilt, und da ferner $v_0 = 3\dot{V} / (4h w_c)$ sowie $b = 2h$ gültig ist, folgt $\gamma = -(\text{Ai}(0) / \text{Ai}'(0))^3 \cdot k_{\text{Re}}^3 \cdot b^2 w_c L_{\text{el}} / (6\dot{V} D^2)$. Nach Referenz [124] gilt $\text{Ai}(0) = 3^{-2/3} \Gamma(2/3)^{-1}$ und $\text{Ai}'(0) = -3^{-1/3} \Gamma(1/3)^{-1}$. Daraus folgt $\gamma = [\Gamma(1/3) / \Gamma(2/3)]^3 \cdot k_{\text{Re}}^3 \cdot b^2 w_c L_{\text{el}} / (18\dot{V} D^2)$. In Anhang 9.2.5 (Gl. (9.86), Seite 175) wird gezeigt, dass für die Funktion $f(\gamma)$ folgendes gilt:

$$f(\gamma) = 1 - \frac{\gamma^{4/3}}{\Gamma(7/3)} - \exp(-\gamma) \left(1 - \frac{1}{\Gamma(5/3)} \int_0^\gamma \lambda^{2/3} \exp(\lambda) d\lambda - \frac{1}{\Gamma(7/3)} \int_0^\gamma \lambda^{4/3} \exp(\lambda) d\lambda \right) \quad (9.53)$$

Durch Einsetzen dieses Ausdrucks in Gl. (9.52) folgt:

$$P_{\text{Re}}(\gamma) = \frac{\gamma^{1/3}}{\Gamma(7/3)} + \frac{\gamma - 1 + \exp(-\gamma)}{\gamma} - \frac{\exp(-\gamma)}{\gamma} \left(\frac{1}{\Gamma(5/3)} \int_0^\gamma \lambda^{2/3} \exp(\lambda) d\lambda + \frac{1}{\Gamma(7/3)} \int_0^\gamma \lambda^{4/3} \exp(\lambda) d\lambda \right) \quad (9.54)$$

9.2.3 Anhang B2-1 - Fehlerabschätzung

Gleichung 9.54 sei durch folgendes Polynom angenähert:

$$P_{\text{Re}}(\chi) = \frac{1}{\Gamma(7/3)} \cdot \chi^{1/3} - \frac{3}{5\Gamma(5/3)} \cdot \chi^{2/3} + \frac{1}{2} \cdot \chi \quad (9.55)$$

Es folgt nun eine Herleitung sowie eine Abschätzung des Näherungsfehlers. Unter anderem wird die Exponentialfunktion durch ihre Potenzreihendarstellung ersetzt und die Potenzreihe nach dem N-ten Glied abgebrochen. Zudem wird die Restgliedabschätzung der Exponentialfunktion verwendet [131]:

$$\exp(x) = \sum_{n=0}^N \frac{x^n}{n!} + R_{N+1}(x) \quad (9.56)$$

Mit:

$$|R_{N+1}(x)| \leq 2 \frac{|x|^{N+1}}{(N+1)!} \quad (9.57)$$

Wobei diese gültig ist für alle x mit $|x| \leq 1 + N/2$. An der gefundenen Lösung (Gl. 9.54) werden nun folgende Umformungen vorgenommen:

$$\begin{aligned} P_{\text{Re}}(\chi) &= \frac{\chi^{1/3}}{\Gamma(7/3)} + \frac{\chi - 1 + \exp(-\chi)}{\chi} - \frac{\exp(-\chi)}{\chi\Gamma(5/3)} \int_0^\chi \lambda^{2/3} \exp(\lambda) d\lambda \\ &\quad - \frac{\exp(-\chi)}{\chi\Gamma(7/3)} \int_0^\chi \lambda^{4/3} \exp(\lambda) d\lambda \\ &= \frac{\chi^{1/3}}{\Gamma(7/3)} + \frac{\chi - 1 + 1 - \chi + \chi^2/2 + R_3}{\chi} - \left(\frac{3}{5\Gamma(5/3)} \chi^{2/3} + R_B \right) - R_C \end{aligned}$$

$$= \frac{\chi^{1/3}}{\Gamma(7/3)} - \frac{3}{5\Gamma(5/3)}\chi^{2/3} + \frac{\chi}{2} + R \quad (9.58)$$

Mit $R := R_3/\chi - R_B - R_C$. Im zweiten Term wurde die Potenzreihe nach dem 3. Glied abgebrochen. Für den Rest des zweiten Terms gilt daher folgende Restgliedabschätzung:

$$R_3/\chi \leq 2 \frac{\chi^3}{3!} \cdot \frac{1}{\chi} = \frac{\chi^2}{3} \quad (9.59)$$

Im dritten Term wurde die Potenzreihe nach dem 1. Glied abgebrochen. Für das erste Integral gilt:

$$\begin{aligned} \int_0^\chi \lambda^{2/3} \exp(\lambda) \, d\lambda &= \int_0^\chi \lambda^{2/3} \left(1 + \lambda + \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \right) d\lambda \\ &= \int_0^\chi \lambda^{2/3} + \lambda^{2/3} R_1 \, d\lambda = \frac{3}{5} \chi^{5/3} + R' \end{aligned} \quad (9.60)$$

Mit:

$$R' := \int_0^\chi \lambda^{2/3} R_1 \, d\lambda \leq \int_0^\chi \lambda^{2/3} \left(2 \frac{\lambda}{1!} \right) d\lambda = 2 \int_0^\chi \lambda^{5/3} \, d\lambda = \frac{3}{4} \chi^{8/3} \quad (9.61)$$

Für die Restabschätzung R_B des dritten Terms sei dieser nochmals explizit aufgeführt:

$$\begin{aligned} \frac{\exp(-\chi)}{\chi} \frac{1}{\Gamma(5/3)} \int_0^\chi \lambda^{2/3} \exp(\lambda) \, d\lambda &= \frac{1 + R_1}{\chi} \frac{1}{\Gamma(5/3)} \left(\frac{3}{5} \chi^{5/3} + R' \right) \\ &= \frac{3}{5\Gamma(5/3)} \chi^{2/3} + R_B \end{aligned} \quad (9.62)$$

Mit:

$$\begin{aligned} R_B &:= \frac{1}{\Gamma(5/3)} \left[\frac{R'}{\chi} + \frac{R_1}{\chi} \left(\frac{3}{5} \chi^{5/3} + R' \right) \right] \\ &\leq \frac{1}{\Gamma(5/3)} \left[\frac{\frac{3}{4} \chi^{8/3}}{\chi} + \frac{2\chi}{\chi} \left(\frac{3}{5} \chi^{5/3} + \frac{3}{4} \chi^{8/3} \right) \right] \\ &= \frac{1}{\Gamma(5/3)} \left(\frac{3}{4} \chi^{5/3} + \frac{6}{5} \chi^{5/3} + \frac{3}{2} \chi^{8/3} \right) \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\Gamma(5/3)} \left(\frac{39}{20} \chi^{5/3} + \frac{3}{2} \chi^{8/3} \right) \quad (9.63)$$

Der Rest R_C des letzten Terms stellt den gesamten letzten Term dar. Das zweite Integral kann wie folgt abgeschätzt werden:

$$\begin{aligned} \int_0^{\chi} \lambda^n \exp(\lambda) \, d\lambda &= \int_0^{\chi} \lambda^n \left(1 + \lambda + \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \right) d\lambda \\ &= \int_0^{\chi} \lambda^n + \lambda^{n+1} + \frac{\lambda^{n+2}}{2!} + \dots \, d\lambda \\ &= \frac{\chi^{n+1}}{n+1} + \frac{\chi^{n+2}}{n+2} + \frac{\chi^{n+3}}{(n+3)2!} + \dots \\ &\leq \frac{\chi^{n+1}}{n+1} + \frac{\chi^{n+2}}{n+1} + \frac{\chi^{n+3}}{(n+1)2!} + \dots \\ &= \frac{\chi^{n+1}}{n+1} \left(1 + \chi + \frac{\chi^2}{2!} + \dots \right) \\ &= \frac{\chi^{n+1}}{n+1} \exp(\chi) \end{aligned} \quad (9.64)$$

Mit $n = 4/3$ ergibt sich folgende Abschätzung für den letzten Term:

$$\begin{aligned} R_C &:= \frac{\exp(-\chi)}{\chi} \frac{1}{\Gamma(7/3)} \int_0^{\chi} \lambda^{4/3} \exp(\lambda) \, d\lambda \\ &\leq \frac{\exp(-\chi)}{\chi} \frac{1}{\Gamma(7/3)} \frac{\chi^{4/3+1}}{4/3+1} \exp(\chi) \\ &= \frac{3}{7\Gamma(7/3)} \chi^{4/3} \end{aligned} \quad (9.65)$$

Die Abschätzung für den Gesamtrest R ist daher:

$$\begin{aligned} |R| &\leq R_3/\chi + R_B + R_C \\ &= \frac{\chi^2}{3} + \frac{1}{\Gamma(5/3)} \left(\frac{39}{20} \chi^{5/3} + \frac{3}{2} \chi^{8/3} \right) + \frac{3}{7\Gamma(7/3)} \chi^{4/3} \end{aligned} \quad (9.66)$$

Der maximale relative Fehler durch die Näherung kann daher wie folgt abgeschätzt werden:

$$Error_{\max, \text{rel}} = \frac{|R(\chi)|}{P_{\text{Re}}(\chi)} \leq \frac{\frac{\chi^2}{3} + \frac{1}{\Gamma(5/3)} \left(\frac{39}{20} \chi^{5/3} + \frac{3}{2} \chi^{8/3} \right) + \frac{3}{7\Gamma(7/3)} \chi^{4/3}}{\frac{1}{\Gamma(7/3)} \cdot \chi^{1/3} - \frac{3}{5\Gamma(5/3)} \cdot \chi^{2/3} + \frac{1}{2} \cdot \chi} \quad (9.67)$$

Für den relativen Fehler, der durch die Polynomnäherung (Gl. (9.55)) gemacht wird, folgt nach Einsetzen der Werte und Berechnung mit Gl. (9.67), $Error_{\max, \text{rel}} \leq 1,2\%$ für $\chi \leq 0,01$ und $Error_{\max, \text{rel}} \leq 3\%$ für $\chi \leq 0,02$.

9.2.4 Anhang B2-2 - Laplace-Transformation

Die Laplace-Transformierte $\mathcal{L}\{f(\chi)\}$ oder $\tilde{f}(p)$ einer Funktion $f(\chi)$ ist folgendermaßen definiert [124]:

$$\tilde{f}(p) := \mathcal{L}\{f(\chi)\} := \int_0^{\infty} f(\chi) \cdot \exp(-p \cdot \chi) d\chi \quad (9.68)$$

Dabei stellt die Funktion $f(\chi)$ gerade die inverse Laplace-Transformierte $\mathcal{L}^{-1}\{\tilde{f}(p)\}$ der Funktion $\tilde{f}(p)$ dar:

$$f(\chi) = \mathcal{L}^{-1}\{\tilde{f}(p)\} \quad (9.69)$$

Die (inverse) Laplace-Transformation weist, unter anderem, folgende nützliche Eigenschaften auf, die zur Lösung hier vorliegender Probleme verwendet wurden [124]:

$$\mathcal{L}\{a \cdot f(\chi) + b \cdot g(\chi)\} = a \cdot \mathcal{L}\{f(\chi)\} + b \cdot \mathcal{L}\{g(\chi)\} \quad (9.70)$$

Gleichung (9.70) stellt die Linearität der Laplace-Transformation dar, mit den Konstanten a und b . Weiter gilt [91,124]:

$$\mathcal{L}\{a\} = \frac{a}{p} \quad (9.71)$$

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial f(\chi)}{\partial \chi}\right\} = p \cdot \tilde{f}(p) - f(\chi = 0) \quad (9.72)$$

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial f(\chi, t)}{\partial t}\right\} = \frac{\partial \tilde{f}(p, t)}{\partial t} \quad (9.73)$$

Ferner gelten für die inverse Laplace-Transformation, insbesondere, folgende Zusammenhänge [108,120,124]:

$$\mathcal{L}^{-1}\{p^{-x}\} = \frac{\chi^{x-1}}{\Gamma(x)} \quad (9.74)$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{a+p} \right\} = \exp(-a\chi) \quad (9.75)$$

$$\mathcal{L}^{-1} \{ \tilde{f}(p) \cdot \tilde{g}(p) \} = \int_0^\chi f(\chi - \lambda) \cdot g(\lambda) \, d\lambda = \int_0^\chi f(\lambda) \cdot g(\chi - \lambda) \, d\lambda \quad (9.76)$$

Durch Anwendung von Gl. (9.76) auf das Produkt der entsprechenden Laplace-Transformierten aus Gl. (9.74) und Gl. (9.75), folgt, für $a = 1$:

$$\mathcal{L}^{-1} \{ p^{-x} \cdot (1+p)^{-1} \} = \frac{\exp(-\chi)}{\Gamma(x)} \int_0^\chi \lambda^{x-1} \exp(\lambda) \, d\lambda \quad (9.77)$$

Aus Gl. (9.74) sowie Gl. (9.77) folgen insbesondere die Spezialfälle:

$$\mathcal{L}^{-1} \{ p^{-2} \} = \chi \quad (9.78)$$

$$\mathcal{L}^{-1} \{ p^{-7/3} \} = \frac{\chi^{4/3}}{\Gamma(7/3)} \quad (9.79)$$

$$\mathcal{L}^{-1} \{ p^{-5/3} (1+p)^{-1} \} = \frac{\exp(-\chi)}{\Gamma(5/3)} \int_0^\chi \lambda^{2/3} \exp(\lambda) \, d\lambda \quad (9.80)$$

$$\mathcal{L}^{-1} \{ p^{-7/3} (1+p)^{-1} \} = \frac{\exp(-\chi)}{\Gamma(7/3)} \int_0^\chi \lambda^{4/3} \exp(\lambda) \, d\lambda \quad (9.81)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1} \{ p^{-2} (1+p)^{-1} \} &= \frac{\exp(-\chi)}{\Gamma(2)} \int_0^\chi \lambda \exp(\lambda) \, d\lambda \\ &= \exp(-\chi) \left\{ [\lambda \exp(\lambda)]_0^\chi - \int_0^\chi \exp(\lambda) \, d\lambda \right\} \\ &= \exp(-\chi) [1 + (\chi - 1) \exp(\chi)] \\ &= \chi - 1 + \exp(-\chi) \end{aligned} \quad (9.82)$$

Wobei in Gl. (9.82) eine partielle Integration durchgeführt und $\Gamma(2) = 1$ verwendet wurde. Ferner folgt aus Gl. (9.71) und Gl. (9.76), für $a = 1$ und $\tilde{g}(p) = 1/p$, der Spezialfall [124]:

$$\mathcal{L}^{-1} \{ \tilde{f}(p)/p \} = \int_0^\chi f(\lambda) \, d\lambda \quad (9.83)$$

9.2.5 Anhang B-3 – Beweis der Gl. (9.53)

Gesucht wird nun $f(\chi) = \mathcal{L}^{-1} \{p^{-5/3}(1+p^{1/3})^{-1}\}$, also eine inverse Laplace-Transformation. Eine Zerlegung ist hierbei hilfreich. Nach Referenz [108] gilt folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned} p^{-1}(1+p^{1/3})^{-1} &= p^{-4/3} - p^{-5/3} + p^{-5/3}(1+p)^{-1} \\ &\quad + p^{-1}(1+p)^{-1} - p^{-4/3}(1+p)^{-1} \end{aligned} \quad (9.84)$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} p^{-5/3}(1+p^{1/3})^{-1} &= p^{-2/3} [p^{-1}(1+p^{1/3})^{-1}] \\ &= p^{-2} - p^{-7/3} + p^{-7/3}(1+p)^{-1} \\ &\quad + p^{-5/3}(1+p)^{-1} - p^{-2}(1+p)^{-1} \end{aligned} \quad (9.85)$$

Die gesuchte inverse Laplace-Transformation kann nun durch die inversen Laplace-Transformationen der einzelnen Glieder, Gl. (9.78-9.82), zusammengesetzt werden. Dabei ermöglicht die Eigenschaft der Linearität (Gl. (9.70)) der (inversen) Laplace-Transformation diese Vorgehensweise. Einsetzen von Gl. (9.78-9.82) in Gl. (9.85) ergibt:

$$\begin{aligned} f(\chi) &= 1 - \frac{\chi^{4/3}}{\Gamma(7/3)} \\ &\quad - \exp(-\chi) \left(1 - \frac{1}{\Gamma(5/3)} \int_0^\chi \lambda^{2/3} \exp(\lambda) d\lambda - \frac{1}{\Gamma(7/3)} \int_0^\chi \lambda^{4/3} \exp(\lambda) d\lambda \right) \end{aligned} \quad (9.86)$$

9.2.6 Anhang B-4 – Beweis der Gl. (9.49)

Es folgt ein Beweis von Gl. (9.49), basierend auf Referenz [108]. Der folgende Zusammenhang soll also bewiesen werden:

$$\mathcal{L}^{-1} \{p^{-5/3}(1 \pm \beta p^{1/3})^{-1}\} = \beta^2 f\left(\pm \frac{\chi}{\beta^3}\right) \quad (9.87)$$

Mit:

$$f(\chi) := \mathcal{L}^{-1} \{p^{-5/3}(1+p^{1/3})^{-1}\} \quad (9.88)$$

Sei also $\tilde{f}(p) = p^{-5/3}(1 + p^{1/3})^{-1}$ die Laplace-Transformierte der Funktion $f(\chi)$. Wegen der Definition der Laplace-Transformation (Gl. (9.68)) gilt dann:

$$p^{-5/3}(1 + p^{1/3})^{-1} = \tilde{f}(p) = \mathcal{L}\{f(\chi)\} = \int_0^{\infty} f(\chi) \exp(-p\chi) d\chi \quad (9.89)$$

Sei nun weiter $g(\chi) := \chi/(\pm\beta)^n$ und $h(\chi) := f(g(\chi))$. Für die Laplace-Transformierte von $h(\chi)$ gilt entsprechend:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\{h(\chi)\} &= \mathcal{L}\{f(\chi/(\pm\beta)^n)\} = \int_0^{\infty} f(\chi/(\pm\beta)^n) \exp(-p\chi) d\chi \\ &= (\pm\beta)^n \cdot \int_0^{g(\chi \rightarrow \infty)} f(g) \exp(-p(\pm\beta)^n g) dg \\ &= (\pm\beta)^n \cdot \int_0^{\infty} f(\lambda) \exp(-p\lambda) d\lambda \\ &= (\pm\beta)^n \cdot \tilde{f}(p) \end{aligned} \quad (9.90)$$

Wobei die Variablen $p := p(\pm\beta)^n$ und $\lambda = (\pm 1)^n g$ verwendet wurde. Aus Gl. (9.89) und Gl. (9.90) folgt nun weiter:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\{f(\chi/(\pm\beta)^n)\} &= (\pm\beta)^n \cdot p^{-5/3}(1 + p^{1/3})^{-1} \\ &= (\pm\beta)^n \cdot ([p(\pm\beta)^n]^{-5/3}(1 + [p(\pm\beta)^n]^{1/3})^{-1}) \\ &= (\pm\beta)^{-2n/3} \cdot (p^{-5/3}(1 + (\pm\beta)^{n/3}p^{1/3})^{-1}) \end{aligned} \quad (9.91)$$

Aus Anwendung der inversen Laplace-Transformation auf Gl. (9.91) folgt:

$$f(\chi/(\pm\beta)^n) = (\pm\beta)^{-2n/3} \cdot \mathcal{L}^{-1}\{p^{-5/3}(1 + (\pm\beta)^{n/3}p^{1/3})^{-1}\} \quad (9.92)$$

Für $n = 3$ folgt unmittelbar:

$$f(\chi/(\pm\beta)^3) = (\pm\beta)^{-2} \cdot \mathcal{L}^{-1}\{p^{-5/3}(1 + (\pm\beta)p^{1/3})^{-1}\} \quad (9.93)$$

Woraus der oben zu beweisende Zusammenhang folgt.

9.3 Anhang C – Fehlerabschätzung des Transportgrenzstroms

Einigen Untersuchern ist es gelungen, zumindest näherungsweise, einen mathematischen Ausdruck für den Transportgrenzstrom an einer Kanalelektrode herzuleiten, für

das volle parabolische Strömungsprofil (d.h. ohne Lévêque-Näherung). Die zugehörige, zu lösende Differentialgleichung ist Gl. (2.30), unter stationären Bedingungen:

$$D_R \Delta c_R - \vec{v}_{x,0} \left(1 - \frac{y'^2}{h^2} \right) \cdot \vec{\nabla} c_R = 0 \quad (9.94)$$

Dabei wurde der Ortsvektor $\vec{x}' = (x, y' = h - y, z)$ verwendet. Die zugehörigen Randbedingungen für die zweidimensionale Kanalelektrode wurden in Abschnitt 2.8 (Abb. 2.16 auf Seite 41) besprochen. Insbesondere wird hier, als Randbedingung auf der Elektrode, $c(0 < x \leq L_{el}, y = -h) = 0$ angenommen. Die einzig bekannte, analytische Lösung wurde durch Moldoveanu und Anderson [133] gefunden. Diese Lösung ist jedoch insofern problematisch, dass sie aus einer unendlichen Reihe besteht, für die jedoch keinerlei Konvergenzkriterien angegeben bzw. gefunden wurden. Für eine sinnvolle Anwendung scheint die Lösung jedoch relativ langsam zu konvergieren. Zudem sind für jedes Glied der Reihe zwei Konstanten zu ermitteln. Alle Konstanten sind aus einer (aufwändigen) Nullstellenberechnung zu ermitteln. Die Lösung von Moldoveanu und Anderson [133] soll hier daher keine Anwendung finden.

Weber und Purdy [118] ist es gelungen eine implizite Näherungslösung für den Transportgrenzstrom unter konvektiver Diffusion in einer Kanalelektrode für das parabolische Strömungsprofil (Gl. (9.94)) zu finden. Um das Problem zu vereinfachen nahmen sie dabei an, dass alle Konzentrationsgradienten senkrecht zur Elektrodenoberfläche linear sind. Die von Weber und Purdy [118] gefundene Lösung sei im Folgenden zusammengefasst, sei besteht aus zwei Teilen.

Erster Teil: Solange die Diffusionsschichtdicke δ' kleiner oder gleich der Kanalhöhe b ist, gilt:

$$r = A\delta^3 + B\delta^4 \quad (9.95)$$

Mit den Variablen $r := xDw_c/(\dot{V}b)$ und $\delta := \delta'/b$ sowie den beiden Konstanten A und B . Ferner gilt, in diesem Modell, für den Konzentrationsgradienten auf der Elektrodenoberfläche:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial y}(r) \right)_{y=0} = \frac{c_0}{b \delta(r)} \quad (9.96)$$

Dabei ist $\delta(r)$ implizit durch Gl. (9.95) gegeben.

Zweiter Teil: Sobald die Diffusionsschichtdicke gleich oder größer der Kanalhöhe ist ($\delta \geq \delta_c := 1$) gilt:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial y}(r) \right)_{y=0} = \frac{c_0}{b} \exp \left[\frac{2}{k_s} (r_c - r) \right] \quad (9.97)$$

Hierbei ist $r_c := r(\delta_c)$ und k_s eine Skalierungskonstante (um beide Bereiche stetig ineinander übergehen zu lassen).

Transportgrenzstrom: Integration der Gl. (9.96-9.97) über die Elektrodenlänge L_{el} ($0 < x \leq L_{el}$) liefert den Transportgrenzstrom:

$$\begin{aligned}
 I'_{lim} &= w_{el} \int_0^{L_{el}} J(x, y=0) dx \\
 &= z_e F D w_{el} \int_0^{L_{el}} \left(\frac{\partial c}{\partial y}(x) \right)_{y=0} dx \\
 &= z_e F \dot{V} \frac{w_{el}}{w_c} \int_0^{r_L} b \left(\frac{\partial c}{\partial y}(r) \right)_{y=0} dr \quad (9.98)
 \end{aligned}$$

Dabei ist $r_L := r(x = L_{el}) = L_{el} D w_c / (\dot{V} b)$. Nach Berechnung der Integrale und Umformung folgt hieraus:

$$I'_{lim} = z_e F \dot{V} c_0 \frac{w_{el}}{w_c} \phi(r_L) \quad (9.99)$$

Mit:

$$\phi(r_L) := \frac{3A}{2} \delta_L^2 + \frac{4B}{3} \delta_L^3, \quad \text{für } 0 < r_L < r_c \quad (9.100)$$

$$\phi(r_L) := \frac{3A}{2} + \frac{4B}{3} + 1 - \frac{k_s}{2} \exp \left[\frac{2}{k_s} (r_c - r_L) \right], \quad \text{für } r_L \geq r_c \quad (9.101)$$

Wobei sich δ_L , für den jeweiligen Wert von r_L , aus Gl. (9.95), mit Hilfe einer Nullstellenberechnung $A\delta_L^3 + B\delta_L^4 - r_L = 0$ ergibt. Nach dem Modell von Weber und Purdy besitzen die Konstanten dabei die Werte $A = 0,936234$, $B = -0,602447$, $k_s = 0,797825$ und $r_c = 0,333787$.

Aus den Gl. (9.95, 9.99-9.101) eigens berechnete Werte sind in Abb. 9.2 aufgetragen. Die von Weber und Purdy gefundene Näherungslösung kann insofern verifiziert werden, dass sie die, durch den Grenzfall (Gl. (9.30)) gegebene, Schranke nicht überschreitet. Das entspricht in Abb. 9.2 dem Bereich gleich oder rechts unterhalb der Geraden. Dies ist für die Gültigkeit der Lösung notwendig, denn die durch die Gl. (9.30) gegebenen Grenzströme stellen theoretisch maximal mögliche Werte dar. Zudem wurde die Lösung auch durch die Autoren selbst experimentell verifiziert [118].

Zur Abschätzung des Näherungsfehlers, welcher durch Anwendung von Gl. (9.30) gemacht wird, wird Gl. (9.30), angelehnt an Gl. (9.99), umgeformt:

$$I_{\text{lim}} \approx 1,4674 z_e F c_0 w_{\text{el}} \left(\frac{D^2 L_{\text{el}}^2 \dot{V}}{w_c b^2} \right)^{1/3} = z_e F \dot{V} c_0 \frac{w_{\text{el}}}{w_c} 1,4674 r_L^{2/3} \quad (9.102)$$

Hieraus folgt, wenn der Transportgrenzstrom, berechnet nach Gl. (9.99) (nach Weber und Purdy), als I'_{lim} bezeichnet wird:

$$\frac{\Delta I_{\text{lim}}}{I_{\text{lim}}} := \frac{I_{\text{lim}} - I'_{\text{lim}}}{I_{\text{lim}}} = 1 - \frac{I'_{\text{lim}}}{I_{\text{lim}}} = 1 - \frac{\phi(r_L)}{1,4674 r_L^{2/3}} \quad (9.103)$$

Dabei ist der Transportgrenzstrom I_{lim} , entsprechend Gl. (9.102), stets größer als der nach Gl. (9.99) berechnete Strom I'_{lim} .

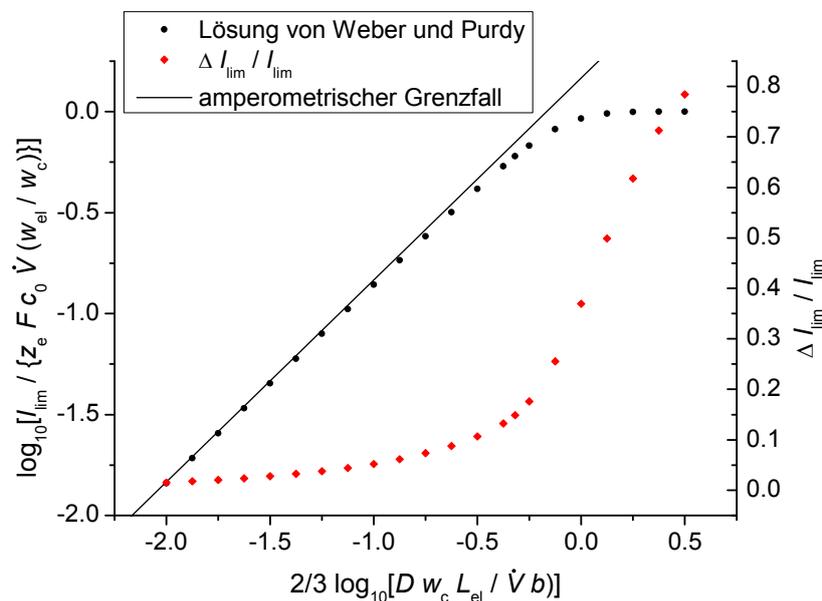


Abbildung 9.2 Doppelt logarithmische Auftragung des Transportgrenzstromes als Funktion von $r_L := L_{\text{el}} D w_c / (\dot{V} b)$ nach Weber und Purdy [118]. Die nach dem Modell von Weber und Purdy (Gl. (9.99)) berechneten Werte (schwarze Punkte), die analytische Lösung für den amperometrischen Grenzfall (Gl. (9.30)) (schwarze Linie) und der relative Näherungsfehler (rote Vierecke), welcher nach Gl. (9.103) durch Anwendung des amperometrischen Grenzfalls gemacht wird sind gemeinsam aufgetragen.

Die von Weber und Purdy gefundene Lösung kann auch verwendet werden, um den maximalen Näherungsfehler des Transportgrenzstromes an einer kreisrunden Kanalelektrode, welcher nach Gl. (9.36) bzw. Gl. (4.11) berechnet wird, abzuschätzen. Wird der maximale Näherungsfehler vom Transportgrenzstrom (Gl. (9.36) bzw. Gl. (4.11)) subtrahiert, so wird zudem ein Mindestwert für den tatsächlich zu erwartenden Transportgrenzstrom erhalten. Bei sonst konstanten Parametern (Flussrate, Zellohde, etc.) ergibt sich, nach Gl. (9.103) (Abb. 9.2), die größte Abweichung zwischen I_{lim} und I'_{lim} bei der größten Elektrodenlänge. Die größte bzw. maximale Länge einer kreisrunden Elektrode entspricht dabei gerade dem Durchmesser der Elektrode d_{el} (Abb. 9.1, Maximalwert für $L(z)$). Es gilt daher mit Gl. (9.103):

$$\left(\frac{\Delta I_{\text{lim}}}{I_{\text{lim}}}\right)_{\text{max}} := 1 - \frac{\phi(r_d)}{1,4674 r_d^{2/3}} \quad (9.104)$$

$$\left(\frac{I'_{\text{lim}}}{I_{\text{lim}}}\right)_{\text{min}} := \frac{\phi(r_d)}{1,4674 r_d^{2/3}} \quad (9.105)$$

Hierbei gilt $r_d := r(x = d_{\text{el}}) = d_{\text{el}} D w_c / (\dot{V} b)$. Für die Minimalwertabschätzung des Transportgrenzstromes an einer kreisrunden Elektrode $(I_{\text{lim, kreis}})_{\text{min}}$ gilt daher mit Gl. (9.105) und Gl. (4.11):

$$(I_{\text{lim, kreis}})_{\text{min}} := \left(\frac{I'_{\text{lim}}}{I_{\text{lim}}}\right)_{\text{min}} I_{\text{lim, kreis}} \quad (9.106)$$

Hierbei ist $I_{\text{lim, kreis}}$ der für den amperometrischen Bereich, nach Gl. (4.11) berechnete, Transportgrenzstrom an einer kreisrunden Kanalelektrode. Die Minimalwertabschätzung in Abb. (4.6) wurde nach Gl. (9.105-9.106) berechnet.

9.4 Anhang D – Beweis der Herleitung von Gl. (4.22)

Es soll gezeigt werden:

$$r(t) = \frac{d}{dt} \left(\int_0^{\infty} r(t - \tau) d\tau \right) \quad (9.107)$$

Mit der Substitution $t' := t - \tau$ gilt $dt' = -d\tau$ und aus Einsetzen in Gl. (9.107) folgt:

$$\frac{d}{dt} \left(\int_0^{\infty} r(t - \tau) d\tau \right) = \frac{d}{dt} \left(\int_t^{-\infty} -r(t') dt' \right) = \frac{d}{dt} \left(\int_{-\infty}^t r(t') dt' \right) = r(t) \quad (9.108)$$

10 Abkürzungsverzeichnis

Hinweis: Im Anhang (Kapitel 9, Seite 160 fortfolgend) wurden einige der, im Folgenden, aufgelisteten Symbole anderweitig als Variablen verwendet. An den betreffenden Textstellen im Anhang ist daher auf den Kontext zu achten.

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
A	Fläche	cm^2
A_R	Rohr-Querschnittsfläche	mm^2
A_{real}	reale bzw. elektrochemisch aktive Oberfläche einer Elektrode	cm^2
A_c	Absorbanz	
Abb.	Abbildung	
AE	Arbeitselektrode	
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (attenuated total reflection)	
A_i	Airy-Funktion	
b	Kanalhöhe	μm
BZ	Brennstoffzelle	
c	Konzentration	$\text{M} = \text{mol/L}$
CA	Chronoamperometrie	
CE	Stromausbeute	
\overline{CE}	mittlere oder integrale Stromausbeute	
CV	Cyclovoltammetrie	
d_{el}	Durchmesser einer scheiben- bzw. kreisförmigen Kanalelektrode	mm
D	Diffusionskoeffizient	mm^2/s
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient	mm^2/s
DEFC	Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle (direct ethanol fuel cell)	
DEMS	differentielle elektrochemische Massenspektrometrie	
ΔE	Zellspannung bzw. allgemein eine Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden	V
ΔE_0 (EMK)	Gleichgewichtszellspannung (elektromotorische Kraft)	V
E	Elektrodenpotential (elektrische Spannung zwischen zwei Elektroden; für eine Dreielektrodenanordnung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode)	V
E_0	Gleichgewichtspotential einer Elektrode (gegenüber einer beliebigen Referenzelektrode)	V
EMK (ΔE_0)	elektromotorische Kraft (Gleichgewichtszellspannung)	V
EOR	Ethanol-Elektrooxidation (ethanol oxidation reaction)	
ETFE	Ethylen-Tetrafluorethylen	
M_X	molare Masse des Stoffes X	kg/mol
f_0	intrinsische Stromausbeute der Endprodukte	
f_1	intrinsische Zwischenprodukt-Stromausbeute	
f_K	Wichte bzw. Kraftdichte (Kraft pro Volumen eines Fluids)	N/m^3

10 Abkürzungsverzeichnis

F	Faraday-Konstante	C/mol
F_K	Kraft	N
FEP	Perfluorethylenpropylen-Copolymer	
ΔG_R	freie Reaktionsenthalpie	J/mol
Gl.	Gleichung, auch Reaktionsgleichung	
ges.	gesättigt	
ges. Hg/Hg ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄ -gesättigte Quecksilbersulfat-Elektrode	
GE	Gegenelektrode	
h	halbe Kanalhöhe	μm
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	J/mol
Hg/Hg ₂ SO ₄	Quecksilbersulfat-Elektrode	
HL	Haber-Luggin-Kapillare	
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)	
I	elektrische Stromstärke (Stromfluss in/aus einer Arbeitselektrode), Faraday-Strom	A
I_{lim}	Transportgrenzstrom (transportlimitierte elektrische Stromstärke)	A
I_{UV}	(UV-)Lichtintensität	W/m ²
IR	Infrarot	
IRS	Infrarotspektroskopie	
j	Stromdichte	A/cm ²
j_0	Austauschstromdichte	A/cm ²
J	Teilchen- oder Materialflussdichte (auch Teilchenstromdichte genannt)	mol mm ⁻² s ⁻¹
k_R	Reaktions-Geschwindigkeitskonstante einer heterogenen Reaktion	
k_{Re}	Geschwindigkeitskonstante für die Weiterreaktion/Readsorption des Zwischenproduktes	mm/s
k_c	Kalibrierkonstante der UV-Absorbanz	L/μmol
l_c	Schichtdicke bzw. optische Weglänge in der eine UV-Absorption stattfindet	mm
L_{el}	Elektrodenlänge	mm
LHM	Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus	
MEA	Membran-Elektroden-Einheit	
MS	Massenspektrometrie (mass spectrometry)	
n	Stoffmenge	mol
\dot{n}	Stoffumsatzrate oder Materialfluss	mol/s
n_{Br}	Brechungsindex	
N_A	Avogadro-Konstante	mol ⁻¹
p	Druck	bar, N/m ²
polykrist.	polykristallin	
P_{Re}	mittlere Wahrscheinlichkeit für eine Weiterreaktion	
PBI	Polybenzimidazol	
PCTFE	Polychlorotrifluorethylen	

PEEK	Polyetheretherketon	
PFSA	Perfluorsulfonsäure (perfluorosulfonic acid)	
PP	Polypropylen	
PTFE	Polytetrafluorethylen	
Q	elektrische Ladung	As, C
Q_H	Wärme	J
$r, r(t)$	Response- bzw. Apparatefunktion	
r_R	Rohrradius	mm
R	allgemeine Gaskonstante	$J mol^{-1} K^{-1}$
R_A	Teilverhältnis (ratio) aus gemessener und theoretischer Absorbanz	
R_{el}	elektrischer (auch ionischer) Widerstand	$\Omega = V/A$
RDE	rotierende Scheiben-Elektrode (rotating disk electrode)	
Re	Reynoldszahl	
RE	Referenzelektrode	
RHE	reversible Wasserstoffelektrode (reversible hydrogen electrode)	
RRDE	rotierende Ring-Scheiben-Elektrode (rotating ring-disk electrode)	
ΔS_R	Reaktionsentropie	$J mol^{-1} K^{-1}$
SERS	Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (surface enhanced raman spectroscopy)	
SFG	Summenfrequenzspektroskopie (sum frequency generation spectroscopy)	
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
Tab.	Tabelle	
UV	Ultraviolett	
v	Geschwindigkeit	mm/s
v_0	Strömungsgeschwindigkeit in der Kanalmitte (in Strömungs- bzw. x -Richtung)	mm/s
v_E	Vorschubgeschwindigkeit (eines Elektrodenpotentials)	V/s, mV/s
V	Volumen	$mm^3 = \mu L$
\dot{V}	Flussrate (Volumenstrom)	$mm^3/s = \mu L/s$
w_{el}	Elektrodenbreite einer rechteckigen Elektrode	mm
w_c	Kanalbreite	mm
x	Raumkoordinate in Strömungsrichtung, parallel zur Elektrodenoberfläche	mm
X_1, X_2	Rohrlängen	mm
y	Raumkoordinate senkrecht zur Elektrodenoberfläche und Strömungsrichtung	mm
z	Raumkoordinate senkrecht zur Strömungsrichtung, parallel zur Elektrodenoberfläche	mm
z_e	Anzahl ausgetauschter bzw. übertragener Elektronen (je nach Kontext beispielsweise pro Molekül oder als Koeffizient in einer Reaktionsgleichung)	

10 Abkürzungsverzeichnis

\tilde{z}_e	Ladungszahl eines Ions	
α_a	anodischer (Ladungs-)Durchtrittsfaktor (Transferkoeffizient)	
α_k	kathodischer (Ladungs-)Durchtrittsfaktor (Transferkoeffizient)	
α_R	Reaktionsordnung	
γ	Variable, abhängig von Transportbedingungen	
Γ	Gammafunktion	
ε	Wirkungsgrad/Effizienz	
ε_{UV}	Absorptions- bzw. Extinktionskoeffizient einer UV-Licht-Absorption	m ² /mol
η	Überspannung $\eta = E - E_0$ (Differenz zwischen Elektrodenpotential E und Gleichgewichtspotential E_0)	V
η_{Fluid}	dynamische Viskosität eines Fluids	Ns/m ²
Θ_X	Bedeckungsgrad eines Adsorbats „X“ auf einer Oberfläche	
$\Theta_{H,0}$	Sprungfunktion	
λ	Wellenlänge von (UV-)Licht	nm
A	Variable, abhängig von Transportbedingungen	mm/s
ρ	Dichte	kg/m ³
φ	elektrisches Potential	V
Φ	implizite Funktion zur Beschreibung des Transportgrenzstromes	
ω	Einfallswinkel bzw. Ausfallswinkel bei Reflexion von (UV-)Licht	1° (Grad)
ω_c	kritischer Winkel für die Totalreflexion	1° (Grad)

11 Referenzen

- [1] H.S. Khashgi, R.C. Prince, G. Marland, *Annu. Rev. Energy Environ.* 25 (2000) 199.
- [2] C.E. Wyman, *Annu. Rev. Energy Environ.* 24 (1999) 189.
- [3] Aachener Stiftung Kathy Beys, Webseite, <Http://www.nachhaltigkeit.info/> (2012).
- [4] Donella H. Meadows, Dennis L. Meadows, Jørgen Randers, *Die neuen Grenzen des Wachstums*, 5. Auflage, Rowohlt, Reinbek bei Hamburg, 2001.
- [5] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications*, Volume 3: Fuel Cell Technology and Applications Part 1, Wiley, Chichester (England), 2003.
- [6] Karl Kordesch, Günter Simader, *Fuel Cells and Their Applications*, VCH, Weinheim; New York, 1996.
- [7] C.E. Wyman, *MRS Bull.* 33 (2008) 381.
- [8] N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y.Y. Lee, M. Holtzapfle, M. Ladisch, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 673.
- [9] L. Lynd, N. Greene, B. Dale, M. Laser, D. Lashof, M. Wang, C. Wyman, *Science* 312 (2006) 1746.
- [10] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Webseite, <Http://gestis.itrust.de> (2012).
- [11] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92th Edition, Internet Version 2012, <http://www.hbcpnetbase.com/>, Taylor and Francis Group, LLC, 2012.
- [12] G. Wedler, *Lehrbuch Der Physikalischen Chemie*, 5. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, 2004.
- [13] Peter W. Atkins, Julio de Paula, *Physikalische Chemie*, 4., vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [14] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [15] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells* 1 (2001) 5.
- [16] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition, CRC Press LLC, Boca Raton, 2003.
- [17] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications*, Volume 1: Fundamentals and Survey of Systems, Wiley, Chichester (England), 2003.
- [18] Jiujun Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, Springer, London, 2008.
- [19] R.A. Rightmire, R.L. Rowland, D.L. Boos, D.L. Beals, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 242.
- [20] C. Lamy, E.M. Belgsir, J.-M. Léger, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 799.
- [21] C. Xu, L. Cheng, P. Shen, Y. Liu, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 997.
- [22] J.S. Spendelov, A. Wieckowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2654.
- [23] V. Rao, Hariyanto, C. Cremers, U. Stimming, *Fuel Cells* 7 (2007) 417.
- [24] A. Verma, A. Sharma, S. Basu, *Indian Chem. Eng.* 49 (2007) 330.
- [25] H. Hitmi, E.M. Belgsir, J.-M. Léger, C. Lamy, R.O. Lezna, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 407.
- [26] J. Willsau, J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.* 194 (1985) 27.
- [27] N. Fujiwara, K.A. Friedrich, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* 472 (1999) 120.
- [28] H. Wang, Z. Jusys, R.J. Behm, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19413.
- [29] A.A. Abd-El-Latif, E. Mostafa, S. Huxter, G. Attard, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7951.
- [30] L.W.H. Leung, M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 4019.
- [31] L.-W.H. Leung, S.-C. Chang, M.J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* 266 (1989) 317.
- [32] S.C. Chang, L.W.H. Leung, M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6013.
- [33] T. Iwasita, W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.* 257 (1988) 319.
- [34] T. Iwasita, B. Rasch, E. Cattaneo, W. Vielstich, *Electrochim. Acta* 34 (1989) 1073.

- [35] J.M. Perez, B. Beden, F. Hahn, A. Aldaz, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 262 (1989) 251.
- [36] X.H. Xia, H.-D. Liess, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.* 437 (1997) 233.
- [37] G.A. Camara, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.* 578 (2005) 315.
- [38] S.N. Raicheva, S.V. Kalcheva, M.V. Christov, E.I. Sokolova, *J. Electroanal. Chem.* 55 (1974) 213.
- [39] B. Bittins-Cattaneo, S. Wilhelm, E. Cattaneo, H.W. Buschmann, W. Vielstich, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92 (1988) 1210.
- [40] F. Colmati, G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, A. Berna, E. Herrero, J.M. Feliu, *Faraday Discuss.* 140 (2009) 379.
- [41] B.I. Podlovchenko, O.A. Petry, A.N. Frumkin, H. Lal, *J. Electroanal. Chem.* 11 (1966) 12.
- [42] T. Iwasita, E. Pastor, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 531.
- [43] V. Rao, C. Cremers, U. Stimming, L. Cao, S. Sun, S. Yan, G. Sun, Q. Xin, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B1138.
- [44] E. Sokolova, *Electrochim. Acta* 20 (1975) 323.
- [45] S.C.S. Lai, M.T.M. Koper, *Faraday Discuss.* 140 (2009) 399.
- [46] E. Pastor, T. Iwasita, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 547.
- [47] B. Beden, M.-C. Morin, F. Hahn, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 229 (1987) 353.
- [48] R. Holze, *J. Electroanal. Chem.* 246 (1988) 449.
- [49] J. Shin, W.J. Tornquist, C. Korzeniewski, C.S. Hoaglund, *Surf. Sci.* 364 (1996) 122.
- [50] J. Willsau, J. Heitbaum, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 943.
- [51] U. Schmiemann, U. Müller, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 99.
- [52] R. Ianniello, V.M. Schmidt, J.L. Rodríguez, E. Pastor, *J. Electroanal. Chem.* 471 (1999) 167.
- [53] S.C.S. Lai, S.E.F. Kleyn, V. Rosca, M.T.M. Koper, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 19080.
- [54] B. Braunschweig, D. Hibbitts, M. Neurock, A. Wieckowski, *Catal. Today* 202 (2013) 197.
- [55] M. Heinen, Z. Jusys, R.J. Behm, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 9850.
- [56] S. Gilman, *Electrochim. Acta* 65 (2012) 141.
- [57] M.J. Giz, G.A. Camara, *J. Electroanal. Chem.* 625 (2009) 117.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] D. Bayer, C. Cremers, H. Baltruschat, J. Tübke, *ECS Trans.* 25 (2010) 85.
- [61] D. Bayer, S. Berenger, M. Joos, C. Cremers, J. Tübke, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 12660.
- [62] D. Bayer, C. Cremers, H. Baltruschat, J. Tübke, *ECS Trans.* 41 (2011) 1669.
- [63] A. Santasalo-Aarnio, Y. Kwon, E. Ahlberg, K. Kontturi, T. Kallio, M.T.M. Koper, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 466.
- [64] A.V. Tripković, K.D. Popović, J.D. Lović, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3163.
- [65] Y. Kwon, S.C.S. Lai, P. Rodriguez, M.T.M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 6914.
- [66] P.A. Christensen, S.W.M. Jones, A. Hamnett, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 24681.
- [67] M. López-Atalaya, E. Morallón, F. Cases, J.L. Vázquez, J.M. Pérez, *J. Power Sources* 52 (1994) 109.
- [68] S.C.S. Lai, M.T.M. Koper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 10446.
- [69] R.B. Kutz, B. Braunschweig, P. Mukherjee, D.D. Dlott, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 2236.
- [70] M. Heinen, Z. Jusys, R.J. Behm, *ECS Trans.* 25 (2009) 259.
- [71] K. Taneda, Y. Yamazaki, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 1627.
- [72] R.B. Kutz, B. Braunschweig, P. Mukherjee, R.L. Behrens, D.D. Dlott, A. Wieckowski, *J. Catal.* 278 (2011) 181.

- [73] G. Garcia, M.T.M. Koper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3802.
- [74] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, *Appl. Catal. B* 46 (2003) 273.
- [75] E. Antolini, *J. Power Sources* 170 (2007) 1.
- [76] S. Song, P. Tsiakaras, *Appl. Catal. B* 63 (2006) 187.
- [77] C. Lamy, S. Rousseau, E. Belgsir, C. Coutanceau, J.-M. Léger, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3901.
- [78] F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E.M. Belgsir, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 563 (2004) 81.
- [79] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, J.-M. Léger, *J. Power Sources* 158 (2006) 18.
- [80] D. Bayer, S. Berenger, C. Cremers, J. Tübke, *ECS Trans.* 25 (2010) 95.
- [81] Z. Jusys, R.J. Behm, *ECS Trans.* 16 (2008) 1243.
- [82] S. Sun, M.C. Halseid, M. Heinen, Z. Jusys, R.J. Behm, *J. Power Sources* 190 (2009) 2.
- [83] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 365.
- [84] A.R. Blake, A.T. Kuhn, J.G. Sunderland, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 492.
- [85] M.-C. Morin, C. Lamy, J.-M. Léger, J.-L. Vasquez, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.* 283 (1990) 287.
- [86] V. Bambagioni, C. Bianchini, A. Marchionni, J. Filippi, F. Vizza, J. Teddy, P. Serp, M. Zhiani, *J. Power Sources* 190 (2009) 241.
- [87] X. Fang, L. Wang, P.K. Shen, G. Cui, C. Bianchini, *J. Power Sources* 195 (2010) 1375.
- [88] Z.-Y. Zhou, Q. Wang, J.-L. Lin, N. Tian, S.-G. Sun, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7995.
- [89] Borkowska Zofia, Stimming Ulrich, in: *Structure of Electrified Interfaces*, VCH Publishers, Inc., New York, 1993, pp. 277–307.
- [90] R. Parsons, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 176C.
- [91] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2. ed., Wiley, New York, 2001.
- [92] J.O. Bockris, *Modern Electrochemistry 2A*, 2nd edition, Plenum Press, New York; London, 2000.
- [93] S.R. Logan, *Grundlagen der Chemischen Kinetik*, Wiley-VCH, Weinheim; Berlin; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto, 1997.
- [94] C.H. Bamford, R.G. Compton, *Comprehensive Chemical Kinetics. Vol.26, Electrode Kinetics: Principles and Methodology*, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [95] M.J. Weaver, S.-C. Chang, L.-W.H. Leung, X. Jiang, M. Rubel, M. Szklarczyk, D. Zurawski, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.* 327 (1992) 247.
- [96] S.-C. Chang, M.J. Weaver, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 4582.
- [97] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart, 1991.
- [98] T. Vidaković, M. Christov, K. Sundmacher, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5606.
- [99] R. Gómez, J. Feliu, A. Aldaz, M. Weaver, *Surf. Sci.* 410 (1998) 48.
- [100] Z. Jusys, T. Schmidt, L. Dubau, K. Lasch, L. Jörissen, J. Garche, R. Behm, *J. Power Sources* 105 (2002) 297.
- [101] T. Biegler, D.A.J. Rand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 29 (1971) 269.
- [102] A.E. Bolzán, *J. Electroanal. Chem.* 380 (1995) 127.
- [103] G. Macfie, A. Cooper, M.F. Cardosi, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 8394.
- [104] M. Grdeń, M. Łukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7583.
- [105] D.A.J. Rand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 31 (1971) 29.
- [106] V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962.
- [107] Joseph Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2. ed., Wiley-VCH, New York, 2000.
- [108] R.G. Compton, A. Hamnett, *Comprehensive Chemical Kinetics. Vol.29, New Techniques for the Study of Electrodes and Their Reactions*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [109] R.G. Compton, P.R. Unwin, *J. Electroanal. Chem.* 205 (1986) 1.
- [110] J. Zierep, K. Bühler, *Strömungsmechanik*, Springer, Berlin [u.a.], 1991.

- [111] K. Gersten, H. Schlichting, *Grenzschicht-Theorie*, 9. Auflage, Springer, Berlin; Heidelberg; New York, 1997.
- [112] J. Zhang, N. Li, *Electroanalysis* 16 (2004) 650.
- [113] M.A. Lévêque, *Annales Des Mines Ser. 12, 13* (1928) 201.
- [114] L.J. Gimbert, P.J. Worsfold, *TrAC Trends Anal. Chem.* 26 (2007) 914.
- [115] T. Okada, *ELECTROPHORESIS* 28 (2007) 3414.
- [116] *USB2000 Fiber Optic Spectrometer: Installation and Operation Manual*, Copyright © 2001-2005 Ocean Optics, Inc., 2005.
- [117] S.G. Weber, W.C. Purdy, *Anal. Chim. Acta* 99 (1978) 77.
- [118] S.G. Weber, W.C. Purdy, *Anal. Chim. Acta* 100 (1978) 531.
- [119] A. Dominik, D. Steinhilber, *Instrumentelle Analytik: Kurzlehrbuch Und Kommentierte Originalfragen Für Pharmazeuten*, 2. Aufl., Dt. Apotheker-Verl., Stuttgart, 2002.
- [120] C.B. Lang, N. Pucker, *Mathematische Methoden in Der Physik*, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg; Berlin, 1998.
- [121] O. Forster, *Analysis 3: Integralrechnung im IRn mit Anwendungen*, 3. Auflage, Vieweg, Braunschweig [u.a.], 1999.
- [122] G. Emig, E. Klemm, *Technische Chemie: Einführung in Die Chemische Reaktionstechnik*, 5. Aufl., Springer, Berlin; Heidelberg; New York, 2005.
- [123] B.V. Tilak, B.E. Conway, H. Angerstein-Kozłowska, *J. Electroanal. Chem.* 48 (1973) 1.
- [124] M. Abramowitz, I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions: With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, Tenth Printing, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1972.
- [125] Yakov I. Tur'yan, *Croat. Chem. Acta* 73 (2000) 657.
- [126] J.O. Meier, C. Cremers, U. Stimming, J. Tübke, *ECS Trans.* 50 (2013) 2019.
- [127] Domnik Bayer, *Untersuchung Der Elektrochemischen Oxidation von Ethanol an Platin in Alkalischem Medium*, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2012.
- [128] A.V. Tripkovic, K.D. Popovic, J.D. Lovic, *J. Serb. Chem. Soc.* 66 (2001) 825.
- [129] M.H. Shao, R.R. Adzic, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2415.
- [130] D.V. Tripkovic, D. Strmcnik, D. van der Vliet, V. Stamenkovic, N.M. Markovic, *Faraday Discuss.* 140 (2009) 25.
- [131] O. Forster, *Analysis 1: Differential- Und Intergralrechnung Einer Veränderlichen*, 6. Aufl., Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 2001.
- [132] T.-Y. Ou, J.L. Anderson, *J. Electroanal. Chem.* 302 (1991) 1.
- [133] S. Moldoveanu, J.L. Anderson, *J. Electroanal. Chem.* 175 (1984) 67.