

**Experimentelle Untersuchungen
zur technischen Machbarkeit
der elektrochemischen CO₂-Reduktion**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Dipl.-Chem. Andrea Inan
aus Ludwigsburg

Hauptberichter:	Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm
Mitberichter:	Prof. Dr. phil. Emil Roduner
Tag der mündlichen Prüfung:	21.01.2019

Inhaltsverzeichnis

DANKSAGUNG	III
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	VII
TABELLENVERZEICHNIS	XI
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	XIII
GRÖßENVERZEICHNIS	XV
1 ZUSAMMENFASSUNG	1
2 SUMMARY	3
3 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	5
4 GRUNDLAGEN ELEKTROCHEMISCHER REAKTIONEN	9
4.1 Prozessgrößen	9
4.2 Elektrolytische Doppelschicht	12
4.3 Elektrodenkinetik	14
4.4 Elektrochemische CO ₂ -Reduktion	18
4.4.1 Literaturübersicht	20
4.4.2 CO ₂ -Reduktion in wässrigen Systemen	21
4.4.3 Mechanistische Untersuchungen zur wässrigen CO ₂ -Reduktion	25
4.4.4 CO ₂ -Reduktion in aprotischen Systemen	27
4.4.5 CO ₂ -Reduktion in der Gasphase	28
5 AUFBAU UND DESIGN ELEKTROCHEMISCHER ZELLEN	29
5.1 Komponenten elektrochemischer Zellen	29
5.1.1 Flüssigelektrolyte	29
5.1.2 Festelektrolyte	30
5.1.3 Elektrokatalysatoren	30
5.1.4 Elektroden	33
5.1.5 Membran-Elektroden-Einheit	35
5.1.6 Gasdiffusionselektroden	37
5.2 Design elektrochemischer Zellen	40
6 GANZHEITLICHES KONZEPT	46
7 EXPERIMENTELLER TEIL	48
7.1 Chemikalien- und Materialliste	48

7.2	Präparation kohlenstoffgeträgerter Elektrokatalysatoren	49
7.2.1	Funktionalisierung der Trägermaterialien	49
7.2.2	Metallkatalysatoren geträgert auf Vulcan XC-72	49
7.2.3	Metallkatalysatoren geträgert auf Aktivkohle	50
7.3	Elektrodenfertigung	51
7.3.1	Membran-Elektroden-Einheiten	51
7.3.2	Gasdiffusionselektroden	53
7.4	Elektrochemische Untersuchungen zur CO ₂ -Reduktion	55
7.4.1	Beschreibung des Versorgungssystems	55
7.4.2	Batchmessungen an Vollmetall-Scheibenelektroden in wässrigem Elektrolyten	56
7.4.3	Kontinuierliche Messungen an Membran-Elektroden-Einheiten	57
7.4.4	Semi-Batch-Messungen an Gasdiffusionselektroden	62
7.4.5	Referenzelektroden	66
7.4.6	Messungen des Elektrolytwiderstands	66
7.5	Auswertungs- und Charakterisierungsmethoden	68
7.5.1	Charakterisierungsmethoden der Träger- und Katalysatormaterialien	68
7.5.2	Analytische Verfahren	70
7.5.3	Berechnung der Faraday-Ausbeute/Stromausbeute	73
7.5.4	Produktivität	74
8	ERGEBNISSE DER CHARAKTERISIERUNG DER MATERIALIEN	76
8.1	Katalysatorträger	76
8.1.1	Funktionalisierung der Trägermaterialien	76
8.1.2	Zusammensetzung der Trägermaterialien	77
8.1.3	Struktur und Morphologie der Trägermaterialien	78
8.1.4	Spezifische Oberfläche der Trägermaterialien	81
8.2	Elektrokatalysatoren	83
8.2.1	Bestimmung des Metallgehalts der Katalysatoren	83
8.2.2	Struktur der Metall/Träger-Katalysatoren	83
8.2.3	Morphologie und Partikelgröße der Elektrokatalysatoren	87
8.3	Elektrodenfertigung	91
8.3.1	Membran-Elektroden-Einheiten	91
8.3.2	Gasdiffusionselektroden	92

9	ERGEBNISSE ZUR ELEKTROCHEMISCHEN CO₂-REDUKTION	101
9.1	Batch-Messungen an Vollmetall-Scheibenelektroden in wässrigem Elektrolyten	101
9.1.1	CV-Messungen	101
9.1.2	Galvanostatische Elektrolysemessungen	104
9.2	CO ₂ -Reduktion in der Gasphase am Zelldesign basierend auf einer PEM-Elektrode	105
9.2.1	Voruntersuchungen an metallfreien Vulcan-XC-72-Elektroden	106
9.2.2	Untersuchung der Katalysatoraktivität zur CO ₂ -Reduktion	108
9.3	CO ₂ -Reduktion in der Gas-/Flüssigphase am Zelldesign basierend auf einer PEM-Elektrode	112
9.4	CO ₂ -Reduktion mit dem Zelldesign basierend auf einer Gasdiffusionselektrode	117
9.4.1	Elektrodenstabilität und -aktivität	117
9.4.2	Einfluss des Katalysators auf die Produktbildung	120
9.4.3	Potenzialverhalten der Elektrode	121
9.4.4	Einfluss der Metallbeladungsmenge	122
9.4.5	Einfluss der Partikelgröße	130
9.4.6	IR-Drop-Korrektur mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS)	132
9.4.7	Einfluss des pH-Werts des Elektrolyten	133
9.4.8	Reproduzierbarkeit und Langzeitmessungen an Zinn Gasdiffusions-elektroden	139
10	AUSBLICK	141
	LITERATURVERZEICHNIS	145