

Abschlussbericht zum Max-Buchner-Forschungsstipendium

Kennziffer 2975: CO₂-Elektrolyse in Ionischen Flüssigkeiten – Katalyse mit geringen Überpotentialen

Dr. Björn Braunschweig
Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg
Department für Chemie- u. Bioingenieurwesen (CBI)
Lehrstuhl f. Feststoff- u. Grenzflächenverfahrenstechnik (LFG)
Cauerstraße 4, 91058 Erlangen
bjorn.braunschweig@lfg.fau.de

1. Einleitung

Tab. 1 Thermodynamische Gleichgewichtspotentiale gegen SHE [1].

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO} + 2 \text{OH}^-$	-0,52 V
$\text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 8 \text{OH}^-$	-0,25 V
$\text{CO}_2 + 9 \text{H}_2\text{O} + 12 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 12 \text{OH}^-$	-0,33 V
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{OH}^-$	-0,43 V
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{OH}^- + \text{H}_2$	-0,41 V

Durch die exzessive Nutzung von fossilen Brennstoffen steigt der CO₂-Gehalt der Erdatmosphäre dramatisch an und führt zu den bekannten Folgen der Erderwärmung. Eine Trendwende der jährlichen CO₂-Emission momentan nicht abzusehen. Aus diesem Grund wäre eine effiziente Verwertung von CO₂ aus Abgasströmen

oder direkt aus der Umgebungsluft wichtig, um beispielsweise die CO₂-Bilanz von Gebäuden zu verbessern. Notwendig dazu ist die Speicherung und anschließende Umwandlung von CO₂ bzw. eine direkte Umwandlung ohne Zwischenspeicherung. Eine Lösung dieses Problems ist die elektrochemische Aktivierung von CO₂ und somit die Speicherung von elektrischer Energie in Form eines Brennstoffs mit höherer Wertschöpfung [2]. Unter idealen Bedingungen ist die elektrokatalytische Reduktion von CO₂ zu nutzbaren Brennstoffen der inverse Prozess zu der auf der Anode einer Brennstoffzelle ablaufenden katalytischen Oxidation. Dementsprechend ist es auf diesem Weg möglich Moleküle wie Methan, CO oder Ethanol herzustellen. Tatsächlich finden einige dafür notwendige Reaktionen schon bei vergleichsweise geringen kathodischen Gleichgewichtspotentialen statt [1]. Dementsprechend wäre dieser Art von Energiespeicher überall dort, wo elektrische Energie anfällt aber nicht sofort abgenommen werden kann, denkbar. Die Anforderungen für diese Anwendung sind sehr hoch, denn die Elektrolyse von CO₂ erfordert im Allgemeinen deutlich negativere Potentiale als die thermodynamischen Gleichgewichtswerte in Tabelle 1. Die auftretenden Überpotentiale und die damit verbundene geringe Energieeffizienz bzw. die hohen Energiekosten [2] machen die elektrokatalytische Reduktion von CO₂ extrem unattraktiv. Daher ist ein grundlegendes Verständnis der auftretenden Überpotentiale erforderlich. Deren Überwindung ist dementsprechend eine der größten Herausforderung in der Elektrokatalyse von CO₂. Die beobachteten Überpotentiale werden durch die Elektrolyse des Elektrolyten als parasitären Prozess, durch dessen geringe Leitfähigkeit (bei nichtwässrigen aprotischen Elektrolyten) sowie durch den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt bestimmt. Letzterer ist in der Regel die Bildung von adsorbierten CO₂⁻ als reaktives Zwischenprodukt. In wässrigen Elektrolyten liegen notwendige Überpotentiale üblicherweise bei unter -1 V SHE [3]. Es gilt daher das Zusammenspiel aus Katalysator (Elektrode) und Elektrolyt als Co-Katalysator zu verbessern und mögliche Überpotentiale zu minimieren aber auch gleichzeitig geeignete Elektrolyte zu finden. Die bisherige Forschung [3–5] konzentrierte sich darauf, bei vorgegebenen Elektrolyten beispielsweise Wasser oder Acetonitril die Eigenschaften der Feststoffkatalysatoren zu verbessern und somit eine Reduzierung der auftretenden Überpotentiale zu

erreichen. In diesem Projekt wurde dagegen der Ansatz verfolgt die Eigenschaften des Elektrolyten gezielt in der Form eines co-Katalysators zu nutzen. Dafür ist es notwendig die auftretenden Grenzfläche auf molekularem Niveau zu charakterisieren, um Zwischenprodukte sowie Endprodukte der Reaktion in-situ und in Echtzeit an der Elektrodenoberfläche nachzuweisen. Zu diesem Zweck verwenden wir die nichtlineare optische Methode der Summenfrequenzerzeugung (engl. Sum-Frequency Generation; SFG), welche inhärent Grenzflächenempfindlich und mit elektrochemischer Charakterisierung z.B. Zykovoltammetrie synchronisiert werden kann. Dementsprechend können potentiodynamische Schwingungsspektren aufgenommen werden, welche Aufschluss über die Struktur und Zusammensetzung der Grenzflächen liefert.

2. Experimenteller Aufbau und Grundlagen der SFG-Spektroskopie

Für geringe elektrische Feldstärken hängt die elektrische Polarisation $P(t)$ eines Materials linear von der elektrischen Feldstärke E ab. Die elektrische Suszeptibilität erster Ordnung $\chi^{(1)}$ wird dabei von den physikalischen Eigenschaften des Materials bestimmt [6; 7]. Während bei linearen Effekten keine Frequenzänderungen zu beobachten sind, ist dies bei nichtlinear optischen Effekten nicht der Fall. Mit Hilfe intensiver Laserstrahlung lassen sich leicht hohe elektrische Feldstärken erreichen, so dass die elektrische Polarisation eines Dielektrikums nicht mehr linear vom äußeren elektrischen Feld abhängt, sondern in eine Potenzreihe dieses Feldes entwickelt werden muss. Die optische Summenfrequenz-Erzeugung (SFG) ist ein Prozess zweiter Ordnung bei denen die elektrische Feldstärke quadratisch eingeht. In einem 3-Photonenprozess werden elektronische oder vibronische Zustände mit den eingestrahlenen Photonen in höhere Energieniveaus angeregt, die dann durch Abstrahlung eines Summenfrequenzphotons wieder in den Grundzustand relaxieren können. Die Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ ist im Allgemeinen keine skalare Größe, sondern ein Tensor mit 27 Komponenten, welche je nach Symmetrie des Materials von Null verschieden sein können. Eine besondere Symmetrie stellt die Inversionssymmetrie dar, da diese von vielen Materialien eingenommen wird und weil die Suszeptibilitäten gradzahliger Ordnung $\chi^{(n)}$ mit $n = 2, 4, 6, \dots$ solcher Stoffe verschwinden. D. h. die Tensorkomponenten von $\chi^{(2)}$ sind alle gleich Null und Effekte zweiter Ordnung sind im Volumen eines inversionssymmetrischen Materials in lokaler Näherung (Dipolnäherung) symmetrieverboten. An den vorhandenen Grenzflächen des Materials wird die im Volumen vorherrschende Symmetrie durch die Gegenwart der Grenzfläche notwendigerweise gebrochen. Es treten hier zusätzliche Terme in den Suszeptibilitäten auf, welche sich direkt den physikochemischen Eigenschaften der Grenzfläche zuordnen lassen. In diesen Fällen besitzt SFG eine intrinsische Grenzflächenempfindlichkeit. Letzteres wird insbesondere ohne spezielle Randbedingungen erreicht, so dass auch vergrabenen Grenzflächen untersucht werden können, insofern sie optisch zugänglich sind [8; 9]. SFG-Intensitäten können allgemein wie folgt beschrieben werden:

$$(3) \quad I^{SF} \propto \left| \chi_{NR}^{(2)} + \sum_q \frac{A_q \cdot e^{i\theta_q}}{\omega_q - \omega + i\Gamma_q} \right|^2 I_{IR} I_{vis}$$

Wobei ω_q die Frequenzen vibronischer Übergänge sowie $\chi_{NR}^{(2)}$ ein Beitrag auf Grund nichtresonanter elektronischer Anregungen an der Grenzfläche sind. Γ_q und θ_q sind die Halbwertsbreite bzw. Phase der Schwingungsmode.

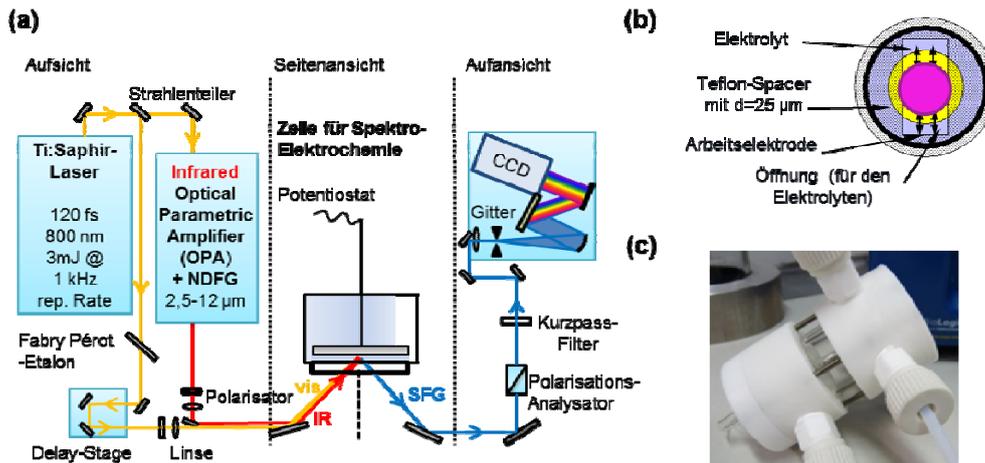


Abb. 1: (a) Schematischer Aufbau des am Lehrstuhl für Feststoff- u. Grenzflächenverfahrenstechnik (LFG) vorhandenen SFG-Spektrometers mit elektrochemischer Zelle. (b) Verwendung eines Teflon-Spacers zur Herstellung eines Dünnschichtelektrolyten mit definierter Dicke (50 - 25 μm). (c) Foto der elektrochemischen Zelle, welche im Rahmen des Max-Buchner-Stipendiums für den Einsatz im vorhandenen optischen Aufbau (a) entwickelt wurde.

Für die Durchführung der Experimente steht am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der Eigenbau eines SFG-Spektrometers zur Verfügung. In Abb. 1 ist das Spektrometer schematisch dargestellt. In einem Ti:Saphir-Verstärkersystem werden Pulse mit einer Pulsdauer von 70 fs und einer Wellenlänge von 800 nm bei 1 kHz Pulswiederholrate erzeugt. Der überwiegende Teil der Pulsenergie aus dem Laserverstärker pumpt einen optisch parametrischen Verstärker (OPA) mit anschließender nichtkollinearer Differenzfrequenzerzeugung (NDFG), welcher abstimmbare Infrarotpulse mit einer Wellenlänge von 2,5 bis 12 μm generiert. Die Summenfrequenz wird nun mit den zuvor erzeugten Infrarotimpulsen und einem weiteren Etalon gefilterten Femtosekundenpuls aus der verbleibenden Pulsenergie an der Grenzfläche erzeugt. Für die Kopplung von Elektrochemie und SFG-Spektroskopie wurde im Rahmen des Max-Buchner-Stipendiums eine elektrochemische Zelle entwickelt, die sich in die vorhandenen optischen Aufbauten ohne größere Veränderungen einbauen lässt. In der Zelle kann sowohl in der sogenannten Hanging-Meniskus-Konfiguration (ohne optische Spektroskopie), als auch in einer Dünnschichtelektrolytkonfiguration gearbeitet werden. Bei der Dünnschichtelektrolytkonfiguration wird ein Dünnschichtelektrolyt definierter Dicke (25 – 50 μm) zwischen einem CaF_2 -Fenster und der Arbeitselektrode mit Hilfe eines Teflonspacer hergestellt. Dieser erlaubt die Durchführung von elektrochemischen Messungen mit einem maximalen Potentialvorschub von 5 mV/s ohne signifikante Effekte durch den erhöhten elektrischen Widerstand des Dünnschichtelektrolyten [10]. Die an der Grenzfläche erzeugten Photonen werden spektral gefiltert und mit Hilfe einer CCD mit Bildverstärker detektiert. Durch die Summenfrequenzerzeugung mit einem abstimmbaren und breitbandigen IR-Femtosekundenimpuls und einem schmalbandigen Pikosekundenimpuls (800 nm) kann innerhalb der Bandbreite des IR-Pulses ein Schwingungsspektrum der Grenzflächenmoleküle aufgenommen werden, ohne dass der IR-Laser spektral durchgestimmt werden muss. Letzteres erhöht dramatisch die Messgeschwindigkeit gegenüber älteren SFG-Systemen [11; 12].

3. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

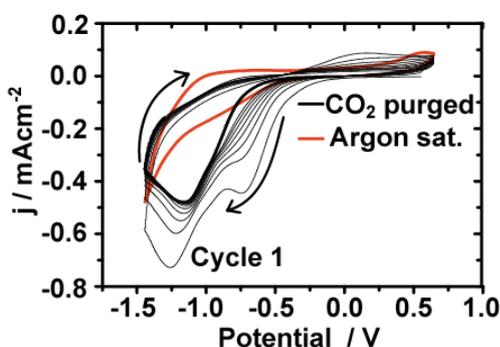


Abb. 2 Zyklovoltamogramme der CO_2 -Elektrolyse in einem Kohlendioxid gesättigten EMIM- BF_4 -Elektrolyten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s und einer polykristallinen Platin-Arbeitselektrode. Die Potentiale sind gegen SHE aufgetragen.

Abb. 2 zeigt Zyklovoltamogramme der CO_2 -Elektrolyse in einer mit CO_2 gesättigten EMIM- BF_4 ionischen Flüssigkeit im Vergleich mit einem Voltamogramm der gleichen polykristallinen Pt-Arbeits Elektrode in der mit Ar gespülten und somit CO_2 freien Flüssigkeit. Die Differenz in der Stromdichte wird durch die Elektroreduktion von CO_2 bestimmt. Es ist klar zu erkennen, dass der erste Anstieg der Stromdichte im CO_2 gesättigten Elektrolyten schon bei relativ anodischen Potentialen zwischen -0.5 und 0 V gegenüber SHE (Standardwasserstoffelektrode) erfolgt. Das ist ein erstes Indiz für ein sehr geringes Überpotential in der verwendeten ionischen Flüssigkeit [13]. Die beobachtete (geringe) Stromdichte bei kathodischen Potentialen im CO_2 freien Elektrolyten (rote Kurve in Abb. 2) deutet auf einen geringen restlichen Wasseranteil in der ionischen Flüssigkeit hin, welcher durch Elektrolyse zur Stromdichte beitragen kann. Weiterhin ist davon auszugehen, dass H_2O als zusätzlicher Reaktionspartner an der Elektrolyse von CO_2 beteiligt werden kann (Tabelle 1).

Potentiodynamische SFG-Messungen (Abb. 3) während der Elektrolyse von CO_2 zeigen, dass bei geringen negativen Potentialen zunächst eine Bande bei 2350 cm^{-1} im Spektrum auftaucht und im Verlauf einer weiteren kathodischen Potentialveränderung in seiner Intensität zunimmt bis eine Sättigung bei ca. -0,7 V gegen SHE eintritt. Auf Grund der Frequenz der Bande, lässt sich diese Bande CO_2 -Molekülen an der Grenzfläche zuordnen. Dieser Befund ist zunächst überraschend, da das freie CO_2 -Molekül auf Grund seiner Inversionssymmetrie nicht SFG aktiv ist und von daher auch nicht zum SFG-Spektrum beitragen kann. Offensichtlich wird die Inversionssymmetrie durch die Adsorption an der Grenzfläche aufgehoben, so dass das Molekül zum SFG-Spektrum beiträgt. Dabei kann es sich hier nicht um eine Adsorption parallel zur Pt-Oberfläche handeln, wie sie beispielsweise für physisorbiertes CO_2 [14] bekannt ist, da auf Grund der Dipolauswahlregeln auf Metalloberflächen diese Adsorptionsgeometrie weder infrarot noch SFG aktiv wäre. Andere bekannte Adsorptionsgeometrien sowie der Transfer einer Partialladung auf das Molekül ($\text{CO}_2^{\delta-}$) würden eine starke Rotverschiebung der Bande verursachen [14] und sind daher in diesem Fall auch auszuschließen. Wahrscheinlicher ist, dass CO_2 einen Komplex an der Grenzfläche mit dem Imidazoliumring des Kations der ionischen Flüssigkeit bildet. Dieser Komplex hebt die Inversionssymmetrie auf und komplexierte CO_2 -Moleküle an der Grenzfläche werden SFG aktiv. Diese Schlussfolgerung ist konsistent mit den Beobachtungen mit katalytisch inaktiven polykristallinen Au-Elektroden, an denen dieser Komplex schon bei Open-Circuit-Bedingungen erzeugt wird und eine Sättigung der Bande sofort nach Etablierung der Potentialkontrolle bei 0 V eintritt (Abb. 4). Bei Verwendung einer Au-Elektrode fällt, je negativer das Elektrodenpotential wird, die Intensität der CO_2 -Bande stark ab. Jedoch wird beispielsweise kein CO als Reaktionsprodukt gebildet, was sich durch die nicht vorhandene Bande zwischen 2000 und 2100 cm^{-1} zeigen lässt (Abb. 4). Im Gegensatz dazu findet auf einer polykristallinen Pt-Elektrode die Umsetzung von CO_2 nach CO statt (Abb. 3), was zu einer intensiven Schwingungsbande bei $\sim 2080\text{ cm}^{-1}$ führt.

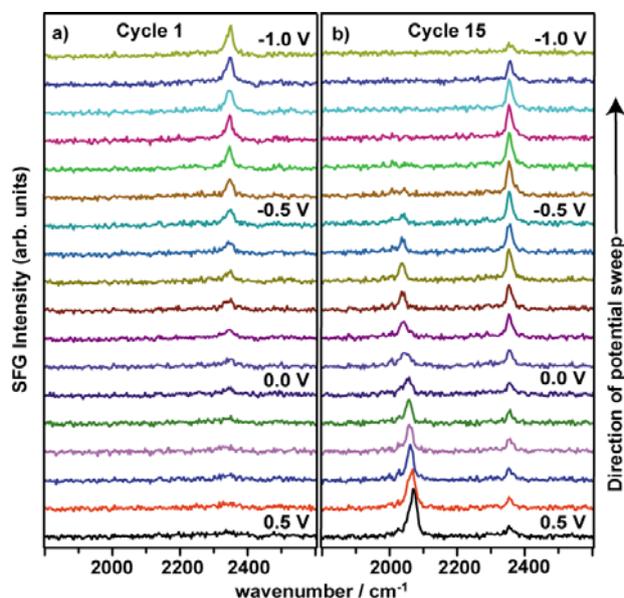


Abb. 3 Potentiodynamische SFG-Spektren der CO_2 -Elektrolyse auf polykristallinen Platin in EMIM- BF_4 für (a) den ersten Potentialzyklus von 0.5 bis -1 V SHE und (b) für den 15. Zyklus. Schwingungsbanden bei ~ 2350 und $\sim 2080\text{ cm}^{-1}$ lassen sich, wie im Text erläutert, einem $[\text{CO}_2\text{-EMIM}]$ -Komplex an der Grenzfläche bzw. auf Platin-Spitzenplätzen (ontop) adsorbierten CO zuordnen.

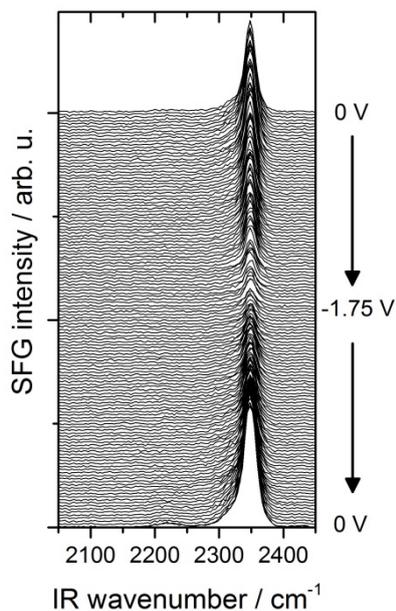


Abb. 4
Potentiodynamisch Spektren der Grenzfläche einer polykristallinen Gold-Arbeits Elektrode in Kontakt mit einem CO₂ gesättigten EMIM-BF₄-Elektrolyten. Die Potentiale sind gegen SHE.

Die Frequenz der beobachteten CO-Bande lässt sich eindeutig Spitzenplätzen (engl. ontop) der Platinoberfläche zuordnen [15; 16], wobei die beobachteten Intensitäten und die Abwesenheit starker Schwingungsbanden für brückegebundenen CO-Moleküle bei 1850 cm⁻¹ [17] auf eine dicht gepackte CO-Moleküllage schließen lassen. Weitere Hinweise auf die zunehmende CO-Vergiftung der Pt-Oberfläche lassen sich aus dem Zyklovoltamogrammen in Abb. 2 entnehmen. Hier sinkt die beobachtete Stromdichte mit jedem Zyklus, in welchem CO₂ zu CO reduziert wird. CO akkumuliert auf der Elektrodenoberfläche und blockiert katalytisch aktive Reaktionsplätze, was zu einer Verringerung der Stromdichte führt.

Weitere Hinweise auf die Komplexbildung und die Modifikation der Pt-Oberfläche mit CO können anhand der spezifischen Schwingungsbanden der ionischen Flüssigkeit gewonnen werden. Abb. 5 zeigt ein SFG-Übersichtsspektrum von BMIM-PF₆. Die beobachteten Banden lassen sich der CH-Streckschwingungsmode des Imidazoliumrings (3170 cm⁻¹), der CH₃-Fermiresonanz (2920 cm⁻¹), der antisymmetrischen CH₃-Streckschwingung (2940 cm⁻¹), der symmetrischen CH₃-Streckschwingung (2880 cm⁻¹), der Ringschwingung des Imidazols (1571 cm⁻¹) und der CH₃-Biegeschwingung zuordnen. In früheren Arbeiten [13] konnte gezeigt werden, dass insbesondere die Gegenwart von CO auf der Elektrodenoberfläche zu einer deutlichen Verstärkung der Ringmode führt. Wie ein Vergleich der Banden von adsorbierten CO und CO₂ mit den Banden der ionischen Flüssigkeit zeigt, lassen sich die Schwingungsübergänge des CO₂-Eduktes und des CO als Reaktionsprodukt ohne größeren spektralen Überlapp und insbesondere ohne größere Absorptionsverluste in der Dünnschichtelektrolyt-konfiguration vermessen.

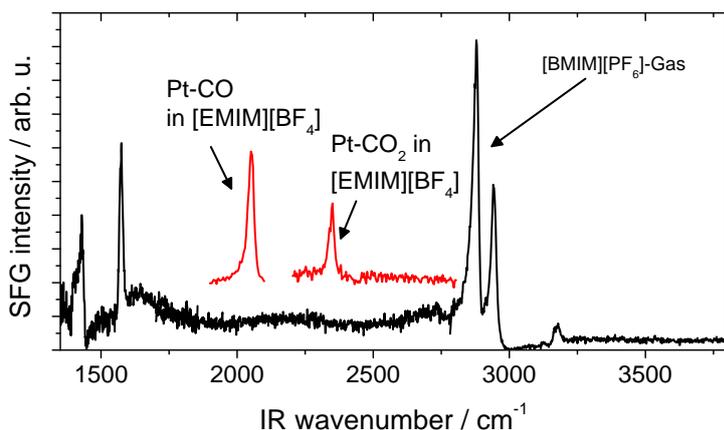


Abb. 5 Vergleich von SFG-Spektren von CO und CO₂ auf Pt mit dem Spektrum der Grenzfläche von reinen BMIM-PF₆ ionischen Flüssigkeit zu Wasser (<1 ppm) und CO₂ (<1 ppm) freier Luft.

4. Zusammenfassung

Mit Hilfe der Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie (SFG; engl. Sum-Frequency Generation) als nichtlinearer optischer Messtechnik zur Charakterisierung von Grenzflächen und elektrochemischer Charakterisierung mit zyklischer Voltammetrie konnte gezeigt werden, dass in der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborat (EMIM-BF₄) die Reduktion von CO₂ bei geringen Überpotentialen (-0,25 V SHE) nahe am thermodynamischen Potential (-0,2 bis 0,17 V) ablaufen kann. Als Ursache für die im Vergleich zu anderen Elektrolyten dramatische Herabsetzung des Überpotentials konnte mit SFG ein Komplex aus CO₂, das schwach an den Imidazoliumring des EMIM⁺-Kations gebunden ist, identifiziert werden. Dieser Komplex begünstigt offensichtlich die Elektroreduktion von CO₂ und die Bildung von CO²⁻ als notwendiges Zwischenprodukt an der Grenzfläche. Die Bildung des Komplexes konnte sowohl auf katalytisch aktivem Platin als auch auf chemisch passiven Gold-Oberflächen beobachtet werden. Auf Gold wird jedoch keine Umsetzung von CO₂ nach CO beobachtet.

5. Literaturverzeichnis

- [1] *Lange's Handbook of Chemistry*; James Speight; McGraw-Hill Inc. 1999.
- [2] D. T. Whipple and P. J. A. Kenis; *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 3451–3458 (2010).
- [3] *Modern Aspects of Electrochemistry*; C. Vayenas et al. (Ed.); Springer 2008.
- [4] A. Rodes, E. Pastor and T. Iwasita; *J. Electroanal. Chem.*, 373, 167–175 (1994).
- [5] A. Rodes, E. Pastor and T. Iwasita; *J. Electroanal. Chem.*, 377, 215–225 (1994).
- [6] *In-Situ-Untersuchungen zur molekularen Struktur von Festkörper/Elektrolyt-Grenzflächen: Platin und α -Al₂O₃(0001)*, Björn Braunschweig, Dissertation TU Clausthal 2009.
- [7] *Nonlinear Optics*; Robert W. Boyd; Academic Press 2008.
- [8] Y. R. Shen; *J. Phys. Chem. C*, 116, 15505–15509 (2012).
- [9] Y. R. Shen; *Nature*, 337, 519–525 (1989).
- [10] G.Q. Lu, A. Lagutchev, Dana D. Dlott and A. Wieckowski; *Surf. Sci.*, 585, 3–16 (2005).
- [11] F. Dederichs, A. Petukhova and W. Daum; *J. Phys. Chem. B*, 105, 5210–5216 (2001).
- [12] S. Baldelli, N. Markovic, P. Ross, Y. -R Shen and G. Somorjai; *J. Phys. Chem. B*, 103, 8920–8925 (1999).
- [13] B. A. Rosen, J. L. Haan, P. Mukherjee, B. Braunschweig, W. Zhu, A. Salehi-Khojin, D. Dlott and R. I. Masel; *J. Phys. Chem. C*, 116, 15307–15312 (2012).
- [14] H.-J Freund and M. W. Roberts; *Surface Science Reports*, 25, 225–273 (1996).
- [15] A. Lagutchev, G. Q. Lu, T. Takeshita, Dana D. Dlott and A. Wieckowski; *J. Chem. Phys.*, 125 (2006).
- [16] F. Dederichs, K. A. Friedrich and W. Daum; *J. Phys. Chem. B*, 104, 6626–6632 (2000).
- [17] R. B. Kutz, B. Braunschweig, P. Mukherjee, R. L. Behrens, D. D. Dlott and A. Wieckowski; *J. Catalysis*, 278, 181–188 (2011).