

Elektrochemische Synthese von Dimensionsstabilen Anoden für die Chlorelektrolyse

Dissertation

zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der
Universität des Saarlandes

von

Diplom-Chemiker

Vinh Trieu

Saarbrücken 2011

Tag des Kolloquiums:

Dekan: **Prof. Dr. W. F. Maier**

Berichterstatter: **Prof. Dr. R. Hempelmann**
Prof. Dr. W. F. Maier

Abstract

Dimensionsstabile Anoden (DSA) für die Chlorelektrolyse werden üblicherweise über die thermische Zersetzung von Metallsalzlösungen hergestellt. Sie sind hinsichtlich ihrer Mikrostruktur, ihrer Phasenzusammensetzung und auch ihrer Oberfläche nicht homogen aufgebaut. Die elektrokatalytische Aktivität dieser Coatings ist daher stark von den Präparationsbedingungen abhängig.

In dieser Arbeit ist es gelungen, eine alternative elektrochemische Synthese zur Herstellung von Dimensionsstabilen Anoden für die Chlorentwicklung, basierend auf dem Standardsystem $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$, zu entwickeln. Elektrochemische Eigenschaften dieser Coatings wurden mit Hilfe eines kombinatorischen Multi-Setups untersucht, das ebenfalls in dieser Arbeit entwickelt wurde. Im Vergleich zu konventionellen Coatings zeichnen sich die elektrochemischen Coatings durch eine besondere Oberflächenstruktur aus, die eine hohe aktive Oberfläche bietet und damit die Katalysatornutzung verbessert. Des Weiteren wird bereits bei einem niedrigen Edelmetallgehalt die Ausbildung von inaktiven TiO_2 -Anatas-Nebenphasen unterdrückt. Somit kann bei den elektrochemischen Coatings bei einem reduzierten Edelmetallgehalt eine gleichbleibende oder auch höhere Aktivität erzielt werden. Durch die Einführung von weiteren Elementen in das binäre System konnte der Edelmetallgehalt noch weiter erniedrigt werden.

Dimensionally stable anodes (DSA) for the chlorine evolution are usually prepared by thermal decomposition of metal precursor solutions. Since their microstructures, phase compositions and surface morphologies are inhomogeneous, the electrocatalytic activities of these coatings are strongly dependent on the preparation conditions.

In the present work an alternative electrochemical synthesis for the preparation of DSA-electrodes for the chlorine evolution based on the standard system $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ has been developed successfully. Electrochemical properties of these coatings were analyzed using a combinatorial multi cell setup which has also been developed in this

work. The electrochemical coatings exhibit an extraordinary surface morphology which provides a high active surface area and improves the catalyst utilization comparing to conventional coatings. Furthermore, the formation of inactive TiO_2 anatase phases is suppressed at low noble metal contents. Hence, electrochemical coatings enable to achieve a similar or higher electrocatalytic activity at reduced noble metal content. With the introduction of further components into the binary system a further reduction of the noble metal content could be achieved.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	8
2	THEORETISCHER TEIL	10
2.1	Industrielle Chlorherstellung.....	10
2.1.1	Diaphragma-Verfahren.....	10
2.1.2	Amalgam-Verfahren.....	11
2.1.3	Membranverfahren.....	11
2.1.4	Sauerstoffverzehrkatode.....	12
2.1.5	Deacon-Prozess	13
2.2	Dimensionsstabile Anoden (DSA)	15
2.2.1	DSA in der Chlorelektrolyse	15
2.2.2	Rutheniumdioxid	17
2.2.3	Materialien und Eigenschaften	21
2.3	Elektrochemische Herstellung von Mischoxiden.....	25
2.3.1	Elektrophorese.....	26
2.3.2	Elektrolytische Abscheidung	26
2.3.3	Cyclovoltammetrische Abscheidung	29
2.4	Chlorkinetik.....	31
2.5	Elektroanalytik	34
2.5.1	Stromdichte-Spannungs-Charakteristik	34
2.5.2	Cyclovoltammetrie.....	40
2.5.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie EIS.....	42
2.6	Röntgendiffraktometrie XRD	45
2.7	Elektronenmikroskopie	46
2.8	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma ICP-OES.....	47
3	INSTRUMENTELLER TEIL	48
3.1	Potentiostat.....	48
3.2	Röntgendiffraktometer	48
3.3	Elektronenmikroskop	49
3.4	ICP-OES.....	49
4	ERGEBNISSE	50
4.1	Kombinatorisches Zellensetup.....	50
4.1.1	16fach-Standzelle	50

4.1.2	8fach-Durchflusszelle	53
4.1.3	Validierung.....	56
4.1.4	Elektrodeposition.....	60
4.2	RuO ₂	61
4.3	TiO ₂ -RuO ₂ -Mischoxide.....	66
4.3.1	TiO ₂ -RuO ₂ -Synthese mit Peroxid.....	67
4.3.2	TiO ₂ -RuO ₂ -Synthese ohne Peroxid	75
4.3.3	Einfluss der Stromdichte	80
4.3.4	Einfluss der Badzusammensetzung	82
4.3.5	Einfluss der hydrodynamischen Bedingungen	85
4.3.6	Abscheidungsrate.....	88
4.3.7	Oberflächenmorphologie und elektrochemisches Oberflächenmonitoring.....	90
4.3.8	Elektrokatalytische Aktivität	97
4.3.9	Upscaling	103
4.3.10	Diskussion der Syntheseparameter.....	106
4.3.11	Makroporöse Schichten	109
4.3.12	Offenporige Metallschäume.....	115
4.4	Multinäre Oxide.....	118
4.4.1	Screening.....	119
4.4.2	TiO ₂ -RuO ₂ -IrO ₂	125
4.4.3	TiO ₂ -RuO ₂ -SnO ₂	129
4.4.4	TiO ₂ -RuO ₂ -SbO _x	134
4.4.5	TiO ₂ -RuO ₂ -SnO ₂ -SbO _x	137
4.4.6	TiO ₂ -RuO ₂ -MnO ₂	140
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	143
6	ANHANG	145
6.1	Publikationen und Konferenzbeiträge.....	145
6.1.1	Publikationen.....	145
6.1.2	Konferenzbeiträge.....	146
6.2	Abkürzungsverzeichnis	148
6.3	Verwendete Chemikalien und Materialien	149
6.4	Verwendete XRD-Referenzen	151
6.5	Messprotokolle zur Elektroanalytik.....	152
6.5.1	Chlor-Alkali-Messprotokoll	153
6.5.2	RDE-Messprotokoll	154
6.5.3	CV-Messprotokoll.....	155
6.6	Messzellen.....	156
6.6.1	16fach Standzelle.....	156
6.6.2	8fach-Durchflusszelle	160

6.6.3	Einfach-Durchflusszelle	163
7	LITERATURVERZEICHNIS	167

1 Einleitung und Zielsetzung

Chlor ist eines der wichtigsten Produkte der chemischen Industrie. Etwa 60% aller chemischen Prozesse hängen direkt oder indirekt von Chlor ab. Dieses wird daher auch als Schlüsselprodukt der chemischen Industrie angesehen ¹. 2009 wurden in Europa 9 Mio. t Chlor produziert, davon 4 Mio. t in Deutschland ². Dies entspricht einem jährlichen Energieverbrauch von 14 Mio. MWh und einer CO₂-Emission von 8 Mio. t allein in Deutschland ^{2, 3}. Eine Senkung dieses enormen Energiebedarfs ist daher aus ökonomischer Sicht und vor allem aus ökologischer Sicht von großem Interesse. Unser heutiges Jahrzehnt ist wie kein anderes geprägt durch den Klimawandel und der damit verbundenen Forderung nach der Reduktion von Treibhausgas-Emissionen. Die Einsparung von elektrischer Energie gewinnt auch im Zuge der Atomenergiefrage zunehmend an Bedeutung.

Der Energieverbrauch bei der technischen Chlorherstellung kann z. B. durch die Verbesserung von Katalysatoren gesenkt werden. Die Produktion von Chlor erfolgt hauptsächlich über Elektrolyseverfahren, wobei als Katalysatoren sogenannte Dimensionsstabile Anoden (DSA) Stand der Technik sind. Es handelt sich hierbei um edelmetallhaltige Mischoxide auf einem Titanträger, die sich durch eine sehr gute elektrokatalytische Aktivität und eine außerordentliche Korrosionsstabilität gegenüber Chlor auszeichnen. Die Herstellung von DSA-Elektroden erfolgt konventionell über die thermische Zersetzung von Metallsalzlösungen, die auf ein Metallsubstrat aufgebracht werden. Seit den 90er Jahren wird auch die Herstellung über die Sol-Gel-Methode erforscht. Die Herstellung über beide Methoden verläuft mehrstufig mit mehreren Auftragungs- und Kalzinierungsschritten, die erforderlich sind, um eine ausreichende Katalysatorbeladung zu erhalten.

DSA-Elektroden sind hinsichtlich ihrer Mikrostruktur, ihrer Phasenzusammensetzung und auch der Oberfläche nicht homogen aufgebaut: In der Regel liegen mehrere kristalline und eine amorphe Phase vor. Die Mischoxidbildung ist nicht vollständig homogen, sondern tritt in einer metastabilen Form auf. Die Oberfläche ist mit Rissen durchsetzt und die Beschichtung porös ⁴⁻⁷. Betrachtet man all diese

Eigenschaften von DSA-Elektroden, ist offensichtlich, dass die elektrokatalytische Aktivität dieser Coatings stark von ihren Präparationsbedingungen abhängt. Aus diesem Grund ist es eine interessante Aufgabenstellung, eine völlig andere Präparationsmethode für DSA-Elektroden zu verwenden: die Elektrodeposition. 1999 wurde erstmals berichtet, dass die Elektrodeposition von TiO_2 - RuO_2 -Mischoxidschichten, dem Standardmaterial für DSA-Elektroden, möglich ist ⁸. Ergebnisse zur elektrochemischen Charakterisierung dieser Schichten wurden bisher nicht veröffentlicht.

Die Elektrodeposition bietet gegenüber dem konventionellen Verfahren und der Sol-Gel-Synthese den Vorteil, dass statt einer flüssigen Phase eine feste Phase auf das Metallsubstrat abgeschieden wird. Damit kann in einem Depositionsschritt eine höhere Katalysatorbeladung erreicht werden und es werden weniger Kalzinierungsschritte benötigt, welche im technischen Maßstab sehr aufwändig sind.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines elektrochemischen Verfahrens zur Herstellung von Dimensionsstabilen Anoden. Diese sollten gegenüber konventionell präparierten Elektroden eine verbesserte katalytische Aktivität aufweisen, wobei eine gleichzeitige Reduktion des Edelmetallgehalts erfolgen soll. Dies kann z. B. durch eine Erhöhung der aktiven Katalysatoroberfläche erreicht werden. Um eine Vielzahl von Experimenten in möglichst kurzer Zeit durchzuführen, sollte ein Teststand für die Chloranalytik aufgebaut werden, mit dem simultane Mehrfachexperimente möglich sind.

2 Theoretischer Teil

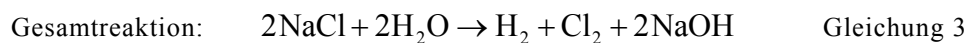
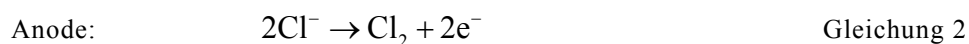
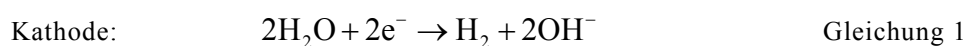
2.1 Industrielle Chlorherstellung

Chlor ist ein Schlüsselprodukt der chemischen Industrie. Es wird hauptsächlich für die Produktion von Kunststoffen, aber auch für die Herstellung von Medikamenten benötigt. Die organisch-chemische Industrie hat mit mehr als 80 % den größten Bedarf an Chlor. Die anorganisch-chemische Industrie benötigt Chlor größtenteils zur Herstellung von Salzsäure, Brom und Metallchloriden. Weiterhin wird es zum Bleichen und zur Desinfektion verwendet ¹.

Die Gewinnung von Chlor erfolgt hauptsächlich über elektrochemische Methoden und ist heute einer der energieaufwändigsten Prozesse in der chemischen Industrie ¹¹.

2.1.1 Diaphragma-Verfahren

Das Diaphragma-Verfahren ist historisch das älteste technische Verfahren zur elektrochemischen Chlorerzeugung. Es wurde erstmals 1890 technisch realisiert ¹². Mittlerweile wurde es größtenteils durch modernere Verfahren abgelöst. Die chemischen Prozesse einer Chlor-Alkali-Elektrolyse verlaufen nach den folgenden Reaktionsgleichungen:

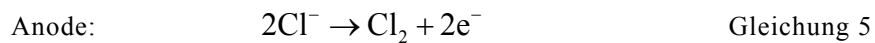
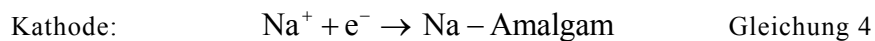


Anodenraum und Kathodenraum werden hierbei durch eine poröse Trennwand, ein Diaphragma, räumlich voneinander getrennt. Dadurch soll die entstehende Natronlauge möglichst chloridfrei erhalten werden. Jedoch lässt sich eine gewisse Chloridverunreinigung nicht vermeiden, da das Diaphragma für Ionen und Gase durchlässig ist ¹.

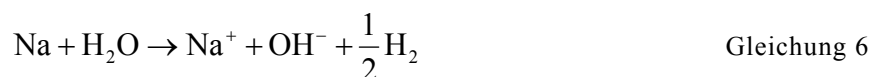
2.1.2 Amalgam-Verfahren

Das Amalgamverfahren wurde 1892 eingeführt¹². Hierbei erfolgt keine Chloridverunreinigung der Natronlauge, da diese nicht direkt bei der Elektrolyse erzeugt wird, sondern erst in einem darauffolgenden Zersetzungsschritt.

Als Kathode wird Quecksilber verwendet, das eine hohe Überspannung für Wasserstoff besitzt. Daher wird anstelle von Wasserstoff kathodisch Natriummetall erzeugt, welches sich als Natriumamalgam in der Kathode löst.



Anschließend wird das Natriumamalgam mit Wasser unter Bildung von Natronlauge und Wasserstoff zersetzt.



Ein Nachteil des Verfahrens ist die Verwendung und Emission von toxischem Quecksilber.

2.1.3 Membranverfahren

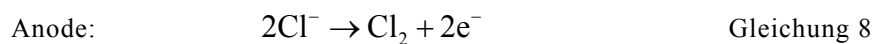
Das Membranverfahren verläuft analog zum Diaphragmaverfahren, wobei anstelle des Diaphragmas eine ionenselektive Membran eingesetzt wird. Die Membran ist selektiv durchlässig für Na^+ -Ionen, jedoch undurchlässig für Cl^- und OH^- . Dadurch wird im Vergleich zum Diaphragmaverfahren eine chloridfreie Natronlauge erhalten, deren Reinheit mit der aus dem Amalgamverfahren vergleichbar ist^{1, 13}. Das Verfahren hat den wesentlichen Vorteil, dass es weniger Energie verbraucht als das Diaphragma- oder das Amalgam-Verfahren. Außerdem werden die Verwendung von Asbest-Diaphragmen in Diaphragmazellen oder Quecksilber in Amalgamzellen vermieden.

Die Verwendung von ionenselektiven Membranen für die Chlor-Alkali-Elektrolyse wurde bereits 1951 vorgeschlagen, jedoch waren erst ab 1969 Membranen verfügbar, die in Chlor- und Natronlauge-Umgebung chemisch stabil sind. Diese wurden ursprünglich als Festelektrolyte für Brennstoffzellen entwickelt ¹³. Die technische Realisierung von Membrananlagen für die Chlorherstellung erfolgte erst 1975 ¹². Als Membranen werden Copolymerisate aus Tetrafluorethylen mit Perfluorsulfonyl- oder Perfluorcarboxylvinylethern eingesetzt, die Sulfonsäure-Gruppen (Nafion[®] von Du Pont) oder Carboxyl-Gruppen (Flemion[®] von Asahi Glass) enthalten. Die eigentliche Membran ist nur 0,05 bis 0,25 mm dick und wird daher durch ein Stützgewebe verstärkt ¹⁴.

Ein Nachteil der Methode ist die Empfindlichkeit der Membranen, die eine hohe Reinheit des Elektrolyten erfordern ¹.

2.1.4 Sauerstoffverzehrkatode

Der Stand der Technik in der elektrochemischen Chlorherstellung ist die Elektrolyse mit einer sogenannten Sauerstoffverzehrkatode (SVK bzw. ODC Oxygen Depolarized Cathode). Anstelle von Protonen wird hierbei auf der Kathodenseite Sauerstoff reduziert. Für eine Salzsäure-Elektrolyse mit SVK-Technik ergeben sich somit folgende Reaktionsgleichungen:



Aus thermodynamischer Sicht wird dadurch die zur Elektrolyse notwendige Zersetzungsspannung um 1,23 V gesenkt, was eine Einsparung an Energiekosten mit sich bringt. Die tatsächlichen Einsparungen an elektrischer Energie im Vergleich zur Standard-Membrantechnologie belaufen sich auf ca. 30 %. Damit werden indirekt die CO₂-Emissionen um bis zu 10.000 t/a reduziert ¹¹.

Die SVK besteht aus einer Gasdiffusionselektrode, die auf der Brennstoffzellentechnologie basiert. Der Aufbau ist in Abbildung 1 skizziert. Eine Ionenaustauscher-

membran z. B. Nafion® steht im Kontakt mit einem Elektrokatalysator, der auf ein Kohlenstoffgewebe als Stromverteiler aufgebracht wurde.

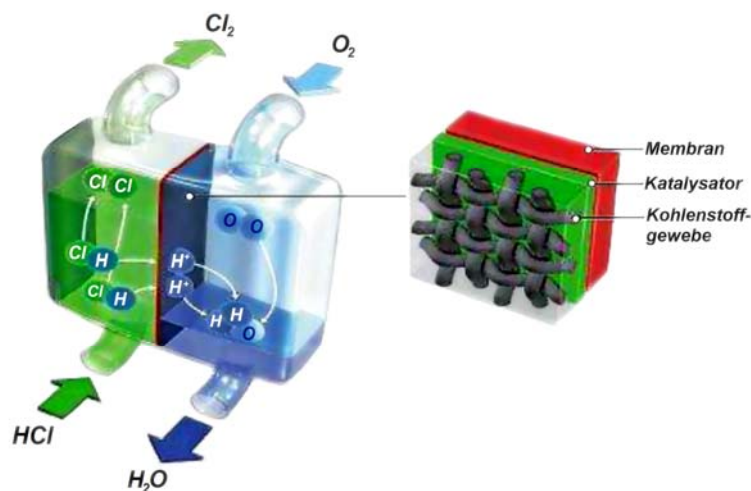
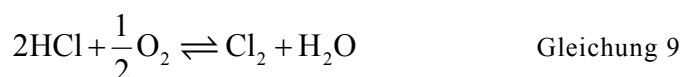


Abbildung 1: Schema einer HCl-Elektrolyse mit SVK ¹⁵

Anlagen auf Salzsäurebasis mit der SVK-Technologie wurden erstmals 2003 in Deutschland am Standort Brunsbüttel zur Chlorproduktion eingesetzt und finden sich nun auch in China am Standort Shanghai ¹¹. Die Technologie wurde auch für die Chlor-Alkali-Elektrolyse weiterentwickelt. In diesem Jahr soll die erste großtechnische Anlage in Deutschland (Krefeld-Uerdingen) in Betrieb genommen werden ¹⁶.

2.1.5 Deacon-Prozess

Neben den elektrochemischen Verfahren hat auch eine chemische Synthese von Chlor technische Bedeutung. Im Deacon-Verfahren, das 1868 von Henry Deacon entwickelt wurde, wird Salzsäure mit Sauerstoff zu Chlor und Wasser umgesetzt. Die Gasphasenreaktion kann beschrieben werden als:



Die Nutzung von HCl als Edukt ist wirtschaftlich sinnvoll, da bei vielen technischen Produktionsschritten, die den Einsatz von Chlor beinhalten, HCl als

Nebenprodukt anfällt. So wird z. B. für die Synthese von Isocyanaten Phosgen benötigt, das unter Einsatz von Chlor hergestellt wird. Als Nebenprodukt entsteht HCl, das wiederum zu Chlor recycelt werden kann ¹⁷.

Die Deacon-Reaktion ist eine exotherme Gleichgewichtsreaktion. Die ursprüngliche Reaktion wurde bei 430-475°C mit CuCl₂ als Katalysator durchgeführt. Jedoch traten Probleme mit der Inaktivierung des Katalysators auf, da sich Kupfersalze bei Temperaturen ab 400°C zersetzen. Des Weiteren führte das nicht abreagierte HCl in Verbindung mit dem entstehenden Wasser zu Korrosionsproblemen. Es wurden daher Versuche unternommen, diesen Prozess zu optimieren ¹⁸.

Stand der Technik ist seit 2003 das Sumitomo-Chlor-Verfahren der japanischen Firma Sumitomo Chemicals, die einen effizienten und auch stabilen Deacon-Prozess entwickelt hat. Das Sumitomo-Chlor-Verfahren übertrifft sogar die bereits hochentwickelte Chlor-Alkali-Elektrolyse in der Reinheit des gewonnenen Chlors und weist einen deutlich niedrigeren Energieverbrauch auf ^{19, 20}. Als Katalysator wird RuO₂ eingesetzt, das auf einem TiO₂-Träger in Rutil-Modifikation aufgebracht ist. Dieser besitzt eine deutlich höhere katalytische Aktivität als die auf Kupfer und Chrom basierenden Katalysatoren, die vorher verwendet wurden. Bereits bei niedrigen Temperaturen wird eine hohe Aktivität verzeichnet, was zu weniger Korrosionsproblemen führt. Außerdem weist RuO₂ eine gute thermische Stabilität und eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit auf. RuO₂ als Katalysator-Bestandteil wird auch in der technischen Chlorelektrolyse eingesetzt und ist dort ebenfalls Stand der Technik ^{19, 20}.

2.2 Dimensionsstabile Anoden (DSA)

2.2.1 DSA in der Chlorelektrolyse

Die Erfindung der Dimensionsstabilen Anoden (DSA) im Jahre 1963^{21, 22} ist ohne Zweifel eine der größten Errungenschaften für die Elektrokatalyse des letzten Jahrhunderts¹⁰. 1968 wurden sie in den USA erstmals als Anoden für die Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt und konnten gegenüber den konventionellen massiven Graphitanoden beträchtliche Energieeinsparungen verzeichnen. Von 1970 bis 1979 wurden in Nordamerika durch DSA-Elektroden 19 Mrd. kWh in 70 verschiedenen Anlagen eingespart²².

Als Dimensionsstabile Anoden werden allgemein Titan-Elektroden bezeichnet, die mit einer Mischoxid-Beschichtung aus Titanoxid mit einem oder mehreren Edelmetalloxiden vom Rutil-Typ (z. B. $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$) versehen sind. Die klassischen Graphit-Anoden zeigten wesentlichen Optimierungsbedarf hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität und ihrer Stabilität. Daher wurden in den 1950ern Alternativen zu Graphit getestet. Reines Titan erwies sich als außerordentlich stabil in korrosiver Chloratmosphäre, jedoch passivierte sich die Oberfläche des Titans unter anodischen Bedingungen. Es wurden daraufhin Titan-Anoden mit Edelmetallbeschichtung wie z. B. Platin und Platin-Iridium getestet. Diese waren zwar wesentlich aktiver als Titan und Graphit, aber die Korrosionsraten der Edelmetalle waren noch zu hoch²². Erst die Erfindung der mischoxidbeschichteten Titan-Anoden brachte den Durchbruch. Das von Beer entwickelte Patent umfasst Mischoxide der Edelmetalle Pt, Ir, Rh, Pd, Ru und Os mit den Elementen Mn, Pb, Cr, Co, Fe, Ti, Ta, Zr und Si auf einer Träger-Anode aus Ti, Ta, Zr, Nb oder deren Legierungen. Später wurden die Edelmetalloxide auch auf die entsprechenden Carbide, Nitride und Sulfide erweitert^{21, 22}. Als Standardsysteme für DSA-Elektroden sind heute $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ für die HCl-Elektrolyse und $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$ für die Chlor-Alkali-Elektrolyse im Einsatz.

Die Energieeinsparungen in der technischen Chlorelektrolyse, die durch den Einsatz von DSA-Elektroden erzielt wurden, sind auf die Herabsetzung der Elektrolyse-spannung zurückzuführen. Diese hat zwei wesentliche Gründe: Zum einen besitzen DSA-Elektroden eine sehr hohe elektrokatalytische Aktivität gegenüber Chlor, die auch bei hohen Stromdichten nahe an thermodynamischen Werten liegt. Zum anderen sind sie mechanisch sehr stabil, was spezielle Anodenkonfigurationen ermöglicht, die das Ablösen von Gasblasen erleichtern und somit die durch Gasblasen verursachte Überspannung senken ²³. Dies war mit den mechanisch instabilen Graphitelektroden vorher nicht in dem Maße möglich.

Die ersten industriellen Tests von DSA-Elektroden in Chlor-Amalgam-Zellen zeigten nach einem Bericht von De Nora ²⁴ eine Verbesserung der Zellspannung um 1,07 V bei einer technischen Stromdichte von 10 kA m⁻². Von diesen 1,07 V sind nur 0,1 V der Erhöhung der elektrokatalytischen Aktivität zuzuschreiben. 0,2 V ergeben sich durch eine Reduktion des Elektrodenabstandes von 3 mm auf 2 mm. Die Reduktion von Gasblasen hat mit einem Anteil von 0,77 V den größten Effekt auf die Verbesserung der Zellspannung ^{10, 24}.

Ein wesentlicher ökonomischer Faktor ist die Lebenszeit der Elektroden. Die klassischen Graphitanoden zeigten besonders unter den Bedingungen des Amalgam-Verfahrens einen hohen Materialverlust (2,2 kg/t Cl₂), wodurch aufwändige Verfahren zur Abstandsregelung erforderlich waren ¹⁴. Während Graphitanoden nur eine Lebenszeit von 1-2 Jahren aufweisen, konnten mit DSA-Elektroden eine Laufzeit von bis zu 9 Jahren erreicht werden ²². Die Wichtigkeit dieses Aspekts für die Industrie findet sich in der Namensgebung der Elektroden wieder.

So haben DSA-Elektroden viele Innovationen im Bereich der Zellkonstruktion und der Betriebsbedingungen in den Chlor-Elektrolyse-Verfahren ausgelöst. Die erfolgreiche Entwicklung des Membran-Verfahrens für die technische Chlorherstellung wird ebenfalls den DSA-Elektroden zugeschrieben, die aufgrund ihrer guten Stabilität die Reinheit des Elektrolyten gewährleisten konnten ^{9, 22}.

Dimensionsstabile Anoden werden nicht nur für die technische Chlorelektrolyse eingesetzt, sondern auch für die elektrolytische Herstellung von Chlorat und Hypochlorit ^{22, 25-27}.

Der weltweite industrielle Erfolg der DSA-Elektroden zog auch ein generelles akademisches Interesse auf die Elektrokatalyse, was sich an der exponentiell ansteigenden Zahl von wissenschaftlichen Publikationen bemerkbar machte, die sich mit den fundamentalen Eigenschaften und der Herstellung von DSA-Elektroden beschäftigen^{9, 10}.

2.2.2 Rutheniumdioxid

Rutheniumoxide mit der formalen Bezeichnung RuO_2 treten in zwei Varianten auf. Die erste Variante kann als Hochtemperatur- RuO_2 (HT- RuO_2) bezeichnet werden und beschreibt reines stöchiometrisches RuO_2 , während sogenanntes Niedertemperatur- RuO_2 (NT- RuO_2) nichtstöchiometrisch vorliegt²⁸.

Reines stöchiometrisches HT- RuO_2 wird ausschließlich durch Synthese über die Gasphase erhalten. Präparationsrouten sind das Chemische Transportverfahren oder das CVD-Verfahren. Beim Chemischen Transportverfahren wird Ru-Metall oder RuCl_3 im Sauerstoffstrom erhitzt. Es bilden sich Oberflächenoxide, die bei Temperaturen $> 800^\circ\text{C}$ in gasförmiges RuO_4 und RuO_3 umgewandelt werden. Diese flüchtigen Oxide diffundieren zum kühleren Teil des Ofens, wo sie sich unter Bildung dunkelblauer RuO_2 -Kristalle mit metallischem Glanz zersetzen. Die Nichtstöchiometrie dieser Oxide, die auf Sauerstoff-Leerstellen zurückzuführen ist, beträgt hierbei weniger als 0,1 %²⁸. Bei der Herstellung von RuO_2 über das CVD-Verfahren wird ein organischer Ru-Precursor verdampft²⁹.

Die Kristallstruktur von reinem HT- RuO_2 entspricht der Rutil-Struktur (Abbildung 2) im tetragonalen System mit den Gitterkonstanten $a = 4,491 \text{ \AA}$, $c = 3,107 \text{ \AA}$ und $c/a = 0,691$. Jedes Ruthenium-Atom wird oktaedrisch von 6 Sauerstoff-Atomen umgeben, wobei 4 der 6 Ru-O-Bindungen ca. 2 % länger sind und eine leichte Verzerrung der oktaedrischen Umgebung bewirken²⁸.

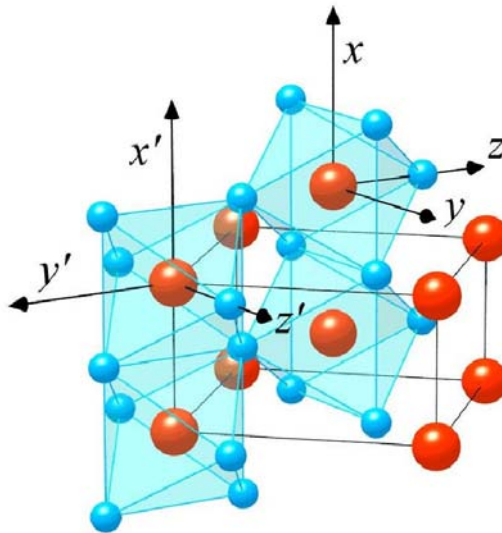


Abbildung 2: Rutil-Struktur ³⁰

Präpariert man RuO_2 bei niedrigen Temperaturen, entsteht nichtstöchiometrisches NT- RuO_2 . Die Standardmethode zur Darstellung ist die thermische Zersetzung von RuCl_3 bei $T < 500^\circ\text{C}$. Ebenfalls kann RuO_2 chemisch gefällt oder elektrochemisch durch eine indirekte Fällung erzeugt werden ²⁸. Die Nichtstöchiometrie von NT- RuO_2 kommt durch den Mangel von Sauerstoff-Atomen im Kristallgitter zustande. Element-Analysen ergaben, dass ebenfalls Chlor-Atome vorliegen, die aus dem Edukt RuCl_3 stammen. Es wird angenommen, dass die Chlor-Atome einige Sauerstoff-Atome substituieren. Demnach muss neben Ru^{4+} auch Ru^{3+} vorliegen, damit die Elektroneutralität gewährleistet ist ²⁸. Ebenfalls wurde gefunden, dass je nach Präparationsbedingungen ein amorpher Anteil an hydratisiertem Rutheniumoxid vorliegt, das als $\text{RuO}(\text{OH})_2$ beschrieben werden kann. Bei einer Kalzinierungstemperatur von 450°C wurde ein amorpher Anteil von 30 % ermittelt ⁷.

RuO_2 ist das stabilste Oxid unter den Rutheniumoxiden. Es ist chemisch stabil in Mineralsäuren. Jedoch tritt bei ausreichend hohen Temperaturen eine Zersetzung oder die Umwandlung in flüchtiges RuO_3 und RuO_4 ein. Die Verflüchtigung von RuO_2 setzt bei Temperaturen $> 800^\circ\text{C}$ ein ²⁸.

Eine herausragende Eigenschaft von RuO_2 ist die metallische Leitfähigkeit. Diese beträgt für reine RuO_2 -Kristalle ca. $2\text{-}3 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$ bei Raumtemperatur im Vergleich zu Ruthenium-Metall mit $14 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$ und Kupfer mit $60 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$ ^{28, 31}. Eine metallische Leitfähigkeit liegt vor, wenn Valenzelektronen nicht an ein bestimmtes Atom gebunden, sondern delokalisiert vorliegen. Charakteristisch ist ebenfalls, dass die Leitfähigkeit wie bei Metallen mit steigender Temperatur sinkt, da die thermischen Gitterschwingungen der Metallatome die Elektronenleitung behindern ¹. Auch bei Metalloxiden kann es zu einer Überlappung von Valenzorbitalen kommen, über die die Elektronen delokalisiert sind und so eine metallische Leitfähigkeit bewirken.

Nach Goodenough ³² kommt bei RuO_2 die Delokalisierung der d-Elektronen durch Überlappen einiger d-Orbitale der Ru-Ionen mit p_π -Orbitalen der Sauerstoff-Ionen zustande. Hierbei geht man von einer sp^2 -Hybridisierung des Sauerstoff-Ions aus, da sich dieses in einer trigonal planaren Umgebung von Metall-Ionen befindet. Mit einer Elektronenkonfiguration von $4d^4$ für Ru^{4+} sind zwei d-Elektronen pro Ru-Ion in diesem Leitungsband delokalisiert, während zwei d-Elektronen pro Ru-Ion in den lokalisierten 4d-Orbitalen verbleiben ^{28, 32}.

Sorantin und Schwarz ³³ führten 1992 ab-initio-Rechnungen durch und kamen zu einem anderen MO-Bindungsschema als Goodenough ³², in dem zwar ebenfalls Metall-Sauerstoff-Bindungen über π -Orbitale auftreten, jedoch Metall-Metall-Bindungen über σ - und π -Orbitale bevorzugt sind. Das MO-Bindungsschema nach Sorantin und Schwarz ist in Abbildung 3 dargestellt ³³.

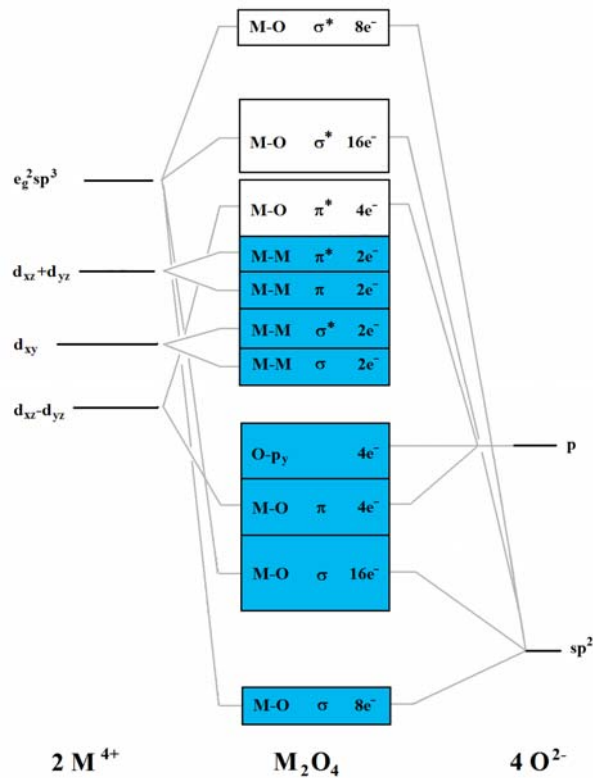


Abbildung 3: MO-Diagramm für Ru_2O_4 nach Sorantin und Schwarz^{33, 34}

Die oben beschriebenen Eigenschaften von RuO_2 sind für viele technische Anwendungen relevant. Neben seiner wichtigsten Anwendung als stabiler Katalysator in der technischen Chlorelektrolyse sowie im Deacon-Prozess ist RuO_2 aufgrund seiner pseudokapazitiven Eigenschaften ein vielversprechender Kandidat für Superkondensatoren. Bei Pseudokondensatoren erfolgt die Energiespeicherung nicht nur über die Trennung von Ladungen an der Oberfläche von Elektrode und Elektrolyt, sondern zusätzlich durch einen Faradayschen Redoxprozess. Bei RuO_2 ist dieser Redoxprozess ein reversibler Übergang zwischen den Oxidationsstufen Ru(II) , Ru(III) , Ru(IV) und Ru(VI) ^{35, 36}.

Aufgrund dieser pseudokapazitiven Eigenschaften ist RuO_2 auch pH-sensitiv und kann somit als pH-Sensor Anwendung finden^{37, 38}. Gegenüber konventionellen Glaselektroden bietet RuO_2 den Vorteil, dass sich entsprechende Elektroden leichter miniaturisieren lassen und in Form von Mikroelektroden eingesetzt werden können³⁹.

40

Auch in der Bioelektrochemie ist RuO₂ aufgrund seiner katalytischen Eigenschaften von Interesse. Es konnte gezeigt werden, dass mit RuO₂ eine elektrochemische Aktivierung des Coenzym Nikotinamid-Adenin-Dinucleotid (NADH), das an vielen enzymatischen Umsetzungen im menschlichen Körper beteiligt ist, mit niedriger Überspannung möglich ist. Die direkte Oxidation von NADH ohne Redoxmediatoren bei niedrigen Potentialen eröffnet neue Perspektiven in der Entwicklung von Biosensoren ³⁹.

Des Weiteren wurde RuO₂ als Cokatalysator für photokatalytische Anwendungen untersucht. Bei der photokatalytischen Wasserspaltung zeigte eine Beladung mit RuO₂ eine deutliche Verbesserung der Aktivität ⁴¹⁻⁴³. Es wird angenommen, dass eine Wanderung der Elektronen vom Leitungsband des photokatalytischen Halbleiters zu den RuO₂-Partikeln erfolgt und dort die katalytische Umsetzung zu H₂ stattfindet ⁴².

Wegen seiner thermischen Stabilität und der elektrischen Leitfähigkeit wurden dünne RuO₂-Schichten auch für die Anwendung in Schaltkreisen untersucht. Dabei ist vor allem die Eigenschaft als korrosionsbeständige Diffusionsbarriere interessant, um überlagerte Metallschichten voneinander zu schützen ^{29, 44, 45}. Außerdem zeigt es als Elektrode für PbZr_xTi_{1-x}O₃ (PZT)-basierte Dünnschicht-Kondensatoren, die ebenfalls in Schaltkreisen genutzt werden, verbesserte Eigenschaften gegenüber konventionellen Platinelektroden ⁴⁶. Weiterhin werden dünne RuO₂-Schichten in elektronischen Schaltungen als Präzisionswiderstände genutzt ⁴⁷.

2.2.3 Materialien und Eigenschaften

DSA-Elektroden enthalten als aktive Komponente Edelmetalloxide, insbesondere RuO₂ und IrO₂. Um eine verbesserte Stabilität zu erhalten, wird eine inaktive Oxidkomponente hinzugegeben wie z. B. TiO₂. Das Mischoxid aus aktivem Oxid und inaktivem Oxid wird auf ein inertes Substrat, vorzugsweise Titan, aufgetragen. Standardsysteme für DSA-Elektroden sind somit TiO₂-RuO₂/Ti und TiO₂-RuO₂-IrO₂/Ti. Die elektrochemischen Eigenschaften von Dimensionsstabilen Anoden sind von der Phasenstruktur abhängig. Ein konventionell präpariertes Coating mit der Standardzusammensetzung von 30 mol% RuO₂ und 70 mol% TiO₂ ist mehrphasig aufgebaut, wobei eine TiO₂-RuO₂-Rutil-Mischoxidphase, eine TiO₂-Anatasphase und

eine reine RuO_2 -Rutilphase vorliegen. Die aktive Phase, die auch eine ausreichende Stabilität besitzt, ist die TiO_2 - RuO_2 -Rutil-Mischoxidphase^{48, 49}.

RuO_2 und TiO_2 liegen beide in der Rutilstruktur vor mit ähnlichen Gitterkonstanten ($a=0,4491$ und $c=0,3107$ nm für RuO_2 und $a=0,4593$ und $c=0,2959$ nm für TiO_2). Rein strukturell lässt sich eine vollständige Mischoxidbildung erwarten. Jedoch unterscheiden sich RuO_2 und TiO_2 anhand ihrer physikalischen Eigenschaften. So zeigt RuO_2 metallische Leitfähigkeit, während TiO_2 ein Halbleiter ist⁵. DFT-Berechnungen sagen eine Destabilisierung des Systems voraus, wenn Ti-Ionen im TiO_2 -Gitter mit Ru-Ionen substituiert werden⁵⁰.

Bei dem System TiO_2 - RuO_2 ist die thermodynamische Mischbarkeit begrenzt. Sie erreicht nur Zusammensetzungen von bis zu 20 mol% RuO_2 in TiO_2 und bis zu 20 mol% TiO_2 in RuO_2 . Zwischen diesen titanreichen und rutheniumreichen Zusammensetzungen existiert eine Mischungslücke⁵ (Abbildung 4).

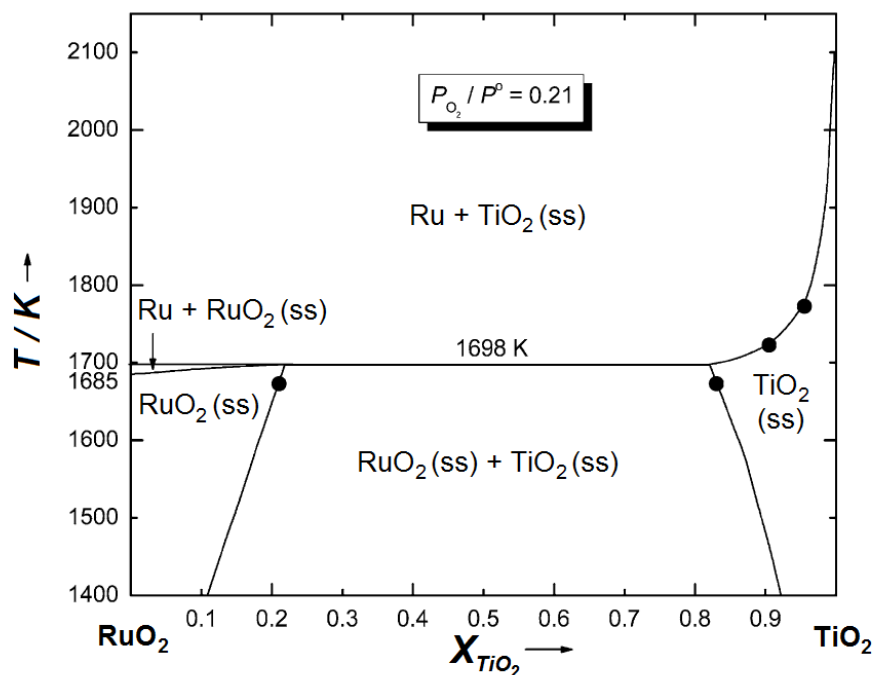


Abbildung 4: Phasendiagramm für das System RuO_2 - TiO_2 an Luft. RuO_2 dissoziiert bei hohen Temperaturen zu metallischem Ru. P^0 ist der Standardatmosphärendruck ($1,013 \cdot 10^5$ Pa)⁵.

Daher werden $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ -Coatings mit Zusammensetzungen innerhalb dieser Mischungslücke als metastabile Mischoxide betrachtet ⁴. Sie weisen eine Nahordnung von reinem RuO_2 und reinem TiO_2 auf, welche in Form von nanoskaligen Clustern in einer Matrix aus amorphem hydratisiertem Rutheniumoxid eingebettet sind. Die Matrix wird von sehr feinen Poren durchsetzt, die Wassermoleküle und Chlorid-Ionen enthalten. Diese sind über Wasserstoffbrücken mit Hydroxy- und Aquagruppen vernetzt (Abbildung 5) ^{6, 7}. Es bilden sich Makroporen mit Durchmessern von 100-800 nm und Mikroporen mit 2-5 nm ⁷.

Die Annahme der Metastabilität dieser Coatings wird durch die Beobachtung unterstützt, dass der (110)-Rutilreflex für Mischoxide im Diffraktogramm bei Temperaturen $> 600^\circ\text{C}$ in zwei Rutilreflexe aufspaltet, welche zwei Rutilphasen TiO_2 und RuO_2 entsprechen. Durch die Temperaturbehandlung werden stabilisierende Wassermoleküle, sowie Hydroxy- und Chlorid-Ionen entfernt, die Kristallite auf Basis der TiO_2 - und RuO_2 -Cluster beginnen zu wachsen und die Entmischung der Phasen setzt ein ⁷.

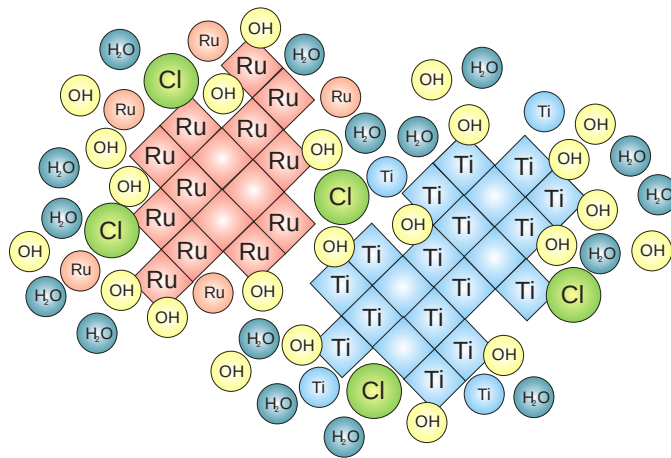


Abbildung 5: Modell einer metastabilen $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -Mischoxid-Struktur ⁷

Eine morphologische Besonderheit von DSA-Elektroden ist ihre charakteristische Oberfläche, die durch das Vorliegen von Rissen gekennzeichnet ist und an eine getrocknete Schlammschicht erinnert (Abbildung 6). Daher leitet sich auch die geläufige Bezeichnung Mud-Cracked ab. Die Risse entstehen bei der Präparation durch das Verdampfen von Flüssigkeit während der Kalzinierung und dem daraus resultierenden Volumenschwund.

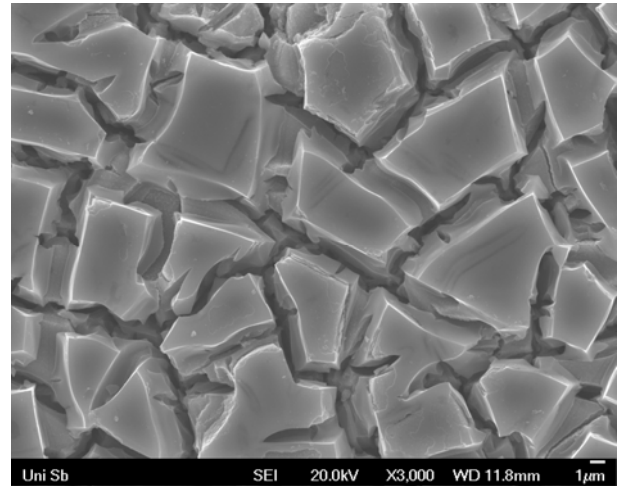
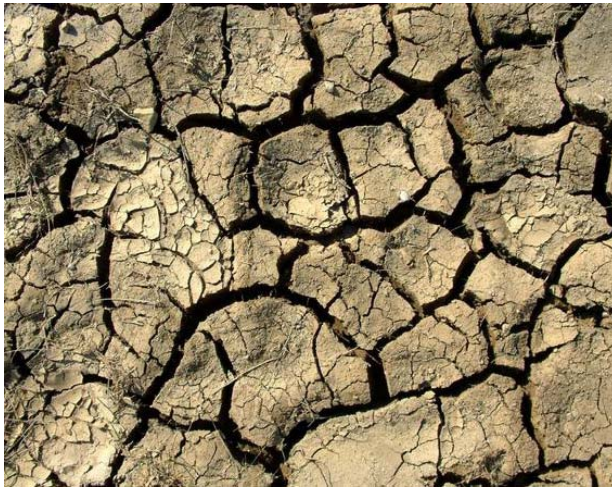


Abbildung 6: Getrocknete Schlammschicht ⁵¹ (links) und REM-Aufnahme einer konventionell präparierten $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ -Schicht (rechts)

Durch die Risse wird die Porosität des Coatings erhöht und somit auch die aktive Oberfläche. Bei einer gasentwickelnden Reaktion wird jedoch nicht die gesamte Oberfläche zur Katalyse genutzt. In Abbildung 7 ist der Querschnitt einer porösen DSA-Elektrode schematisch gezeigt, wonach es Bereiche gibt, die durch den Elektrolyten leicht zugänglich sind (äußere Oberfläche) und solche, die durch den Elektrolyten schlechter zu erreichen sind (innere Oberfläche).

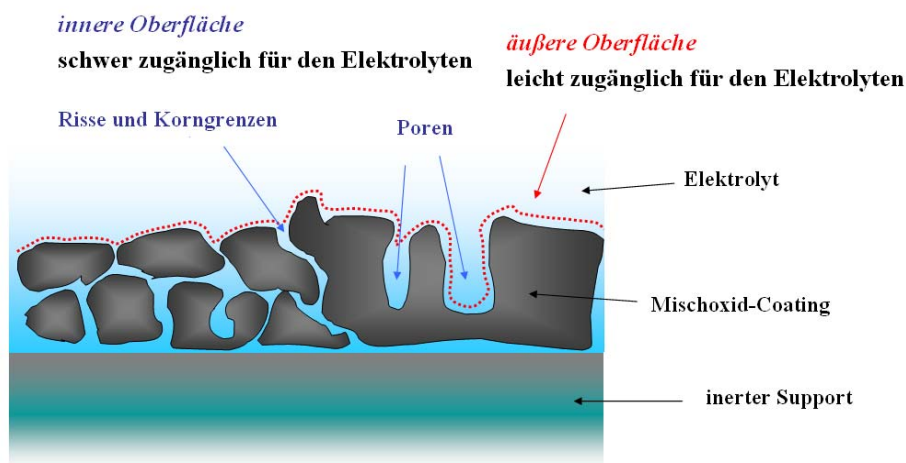


Abbildung 7: Querschnitt einer DSA-Elektrode: Innere und äußere Oberfläche ⁹

Unter intensiver Gasentwicklung wird die innere Oberfläche deaktiviert und es arbeitet hauptsächlich die äußere Oberfläche ^{9, 23}.

2.3 Elektrochemische Herstellung von Mischoxiden

Die elektrochemische Route ist eine bekannte Methode zur Herstellung von reinen Metalloxiden ⁵². Jedoch wird sie zur Präparation von Mischoxiden selten angewandt. Weitaus populärere Techniken hierfür sind die konventionelle thermische Zersetzungsmethode ^{6, 53} sowie die Sol-Gel-Route ⁵⁴⁻⁵⁶. Beide Techniken gehen von einer Precursorlösung aus, die durch Eintauchen, Aufpinseln oder Aufsprühen auf ein vorbehandeltes Substrat aufgetragen wird. Anschließend folgen ein Trocknungsschritt bei 80 – 90°C sowie ein Kalzinierungsschritt bei 400 – 500°C. Diese Prozedur wird mehrmals wiederholt bis die gewünschte Katalysatorbeladung erreicht ist (Abbildung 8).

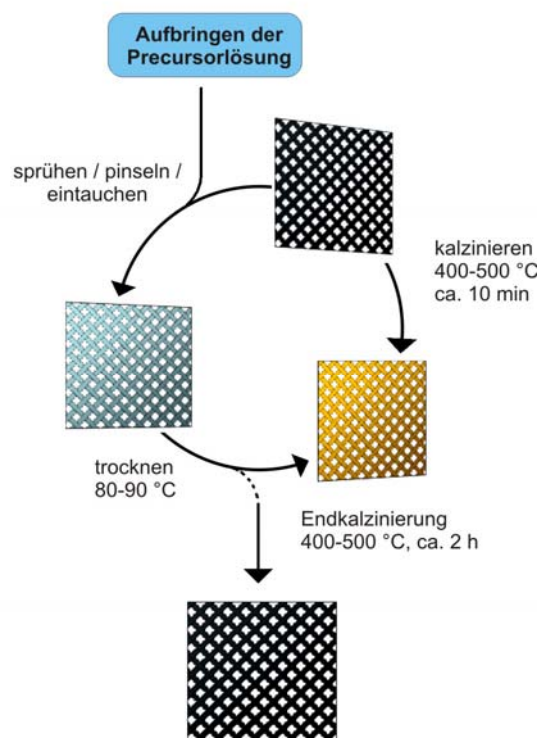


Abbildung 8: Herstellung einer DSA-Elektrode nach der konventionellen thermischen Zersetzungsmethode und dem Sol-Gel-Verfahren

In der Regel sind im großtechnischen Maßstab mindestens 10 Wiederholungsschritte notwendig. Somit sind beide Herstellungsmethoden sehr aufwändig. Die vielen Kalzinierungsschritte können sich nachteilig auf die

Coatingqualität auswirken. Durch die Temperaturbelastung oxidiert das Titansubstrat, was den Ohmschen Widerstand der Elektrode erhöht. Außerdem können durch die thermische Ausdehnung des Titanmetalls Risse im Coating entstehen und die Adhäsion des Coatings wird herabgesetzt, was die Stabilität der Elektrode verringert.

Die Elektrodeposition von Metalloxiden bietet gegenüber den eben beschriebenen Verfahren den Vorteil, dass hierbei eine geringere thermische Belastung des Coatings erfolgt. Durch die direkte Abscheidung einer festen Phase auf das Substrat kann in einem Präparationsschritt eine höhere Katalysatorbeladung erreicht werden und damit erniedrigt sich auch die Zahl der damit verbundenen Kalzinierungsschritte.

Die elektrochemische Synthese von Metalloxiden kann über drei verschiedene Verfahren erfolgen, die im Folgenden vorgestellt werden.

2.3.1 Elektrophorese

Die elektrophoretische Abscheidung von Metalloxiden geht von einer Suspension geladener Metalloxid-Partikeln aus, die durch Anlegen eines elektrischen Feldes zu den Elektroden wandern und dort abgeschieden werden. Danach folgt ein Kalzinierungsschritt. Um die Adhäsion der abgeschiedenen Schicht zum Substrat zu verbessern und Rissbildung zu vermeiden, werden zu der Suspension oft Binder wie z. B. Polyvinylalkohol zugegeben. Das Verfahren eignet sich zur Herstellung von dicken Keramiksichten im Bereich von μm bis mm ⁵². Im Unterschied zu anderen elektrochemischen Verfahren erfolgt bei der Elektrophorese die Abscheidung ohne Faradaysche Prozesse.

2.3.2 Elektrolytische Abscheidung

Während bei der elektrophoretischen Abscheidung von einer Suspension aus Metalloxid-Partikeln ausgegangen wird, basiert die elektrolytische Abscheidung auf Metallsalzlösungen. Die elektrolytische Abscheidung von Metalloxiden verläuft analog zu einer nasschemischen Fällungsreaktion, wobei Metallionen durch Zugabe einer Base hydrolysieren und kolloidale Partikel aus Metalloxiden, -hydroxiden oder -peroxiden bilden. Die Base wird elektrochemisch durch eine kathodische Reaktion

erzeugt. Somit handelt es sich bei diesem Verfahren um eine indirekte elektrochemische Fällung⁵².

Der pH-Wert wird durch die kathodische Basenerzeugung nur lokal in Elektrodennähe erhöht. Er kann dort Werte von 11 – 12 annehmen und über einen Bereich von 100-200 µm von der Elektrodenoberfläche reichen⁵². Der Gesamt-pH-Wert der Abscheidungslösung bleibt dagegen sauer. Durch den lokalen Anstieg des pH-Wertes werden die amorphen Partikel nur an der Elektrode abgeschieden und bilden dort eine Schicht, die durch anschließende Kalzinierung in kristalline Metalloxid-Filme überführt werden kann.

Die Hauptreaktion, die zur Erzeugung einer Base genutzt wird, ist die kathodische Zersetzung von Wasser:



Eine schematische Darstellung der elektrolytischen Abscheidung ist in Abbildung 9 gezeigt.

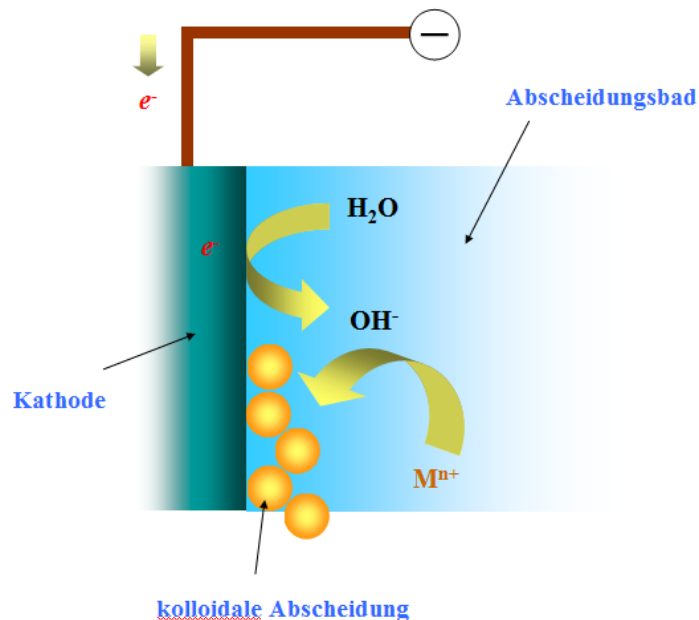


Abbildung 9: Schema der elektrolytischen Abscheidung durch Gleichstromelektrolyse

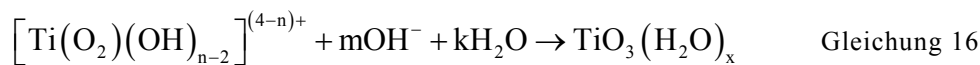
Weitere Kathodenreaktionen, die zur pH-Erhöhung genutzt werden können, sind ⁵²:



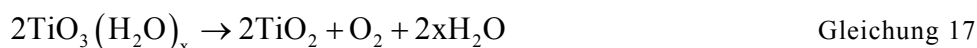
Neben Hydroxoprecursoren kann eine kathodische Abscheidung auch über Peroxoprecursoren in Anwesenheit von Wasserstoffperoxid erfolgen. Voraussetzung ist, dass das entsprechende Metall Peroxokomplexe bildet, die durch Basen hydrolysiert werden können. Beispiele hierfür sind TiO_2 , ZrO_2 , PbZrO_3 oder Nb_2O_5 ^{57, 58}.

Die chemischen Reaktionen für die TiO_2 -Abscheidung über Peroxokomplexe können nach den folgenden Gleichungen beschrieben werden ^{8, 57}:

Hydrolyse:



Kalzinierung:



2.3.3 Cyclovoltammetrische Abscheidung

Bei der cyclovoltammetrischen Abscheidung handelt es sich um eine potentiodynamische Methode, die für die Herstellung von reinen RuO_2 -Schichten verwendet werden kann^{59, 60}. Auch eine Co-Deposition von IrO_2 ist möglich³⁵.

Hierbei wird das Abscheidungspotential linear zwischen zwei Potentialgrenzen variiert, wobei Ruthenium-Ionen bzw. Iridium-Ionen in der Lösung abwechselnd reduziert und wieder oxidiert werden (Abbildung 10).

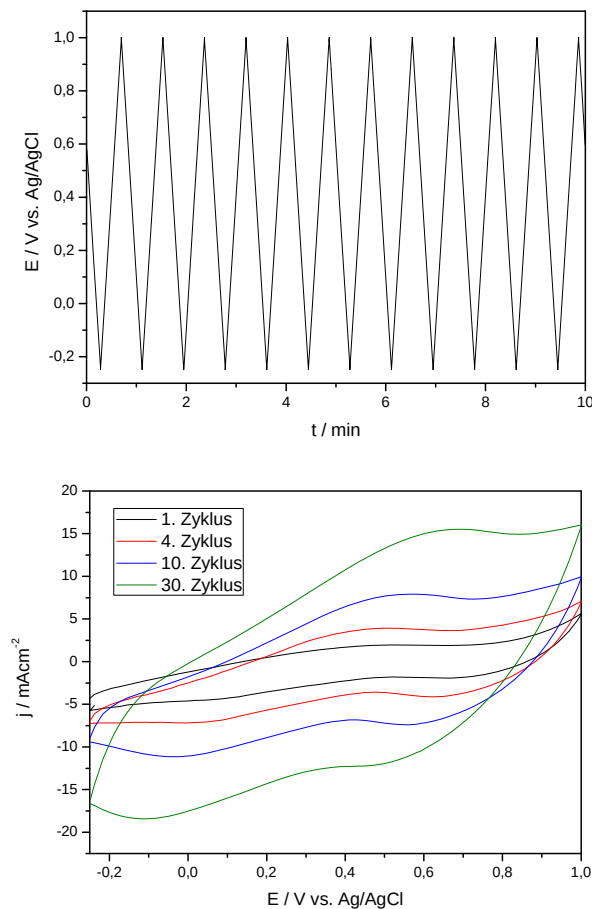


Abbildung 10: Potential-Zeit-Verlauf und Cyclovoltammogramm einer cyclovoltammetrischen Abscheidung von RuO_2 (Syntheseparameter: 2 mmol/L RuCl_3 , 60°C, 50 mV/s in gerührter Lösung)

Es wird angenommen, dass bei negativen kathodischen Strömen metallisches Ruthenium oder Oxo-Chloro-Komplexe von Ruthenium auf der Elektrode

abgeschieden und bei anodischen Strömen sukzessive oxidiert werden. Es entstehen amorphe hydratisierte Rutheniumoxids/-hydroxide $\text{RuO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ³⁶.

Ein zweiter Abscheidungsmechanismus, der ebenfalls diskutiert wird, ist die Abscheidung über eine kathodische Basenerzeugung. Bei negativen kathodischen Strömen wird wie bei der elektrolytischen Abscheidung OH^- erzeugt und so die Rutheniumspezies als $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ auf der Elektrode gefällt. Während des anodischen Potentialscans erfolgt eine Oxidation zu höheren Oxidationsstufen des Rutheniums ⁶¹.

Welcher dieser beiden Mechanismen tatsächlich abläuft, ist nicht geklärt. Die hier vorgeschlagenen Mechanismen wurden nicht eindeutig nachgewiesen.

Aus dem Cyclovoltammogramm der Abscheidung (Abbildung 10) ist ersichtlich, dass sich der Strom mit jedem Reduktions-Oxidations-Zyklus erhöht. Die Stromzunahme ist eine Folge der Erhöhung der aktiven Oberfläche mit jedem Abscheidungszyklus. Daher lässt sich über die Zahl der Zyklen die Abscheidungsmenge kontrollieren.

In einem nachfolgenden Kalzinierungsschritt wird das abgeschiedene amorphe hydratisierte Rutheniumoxid/-hydroxid in kristallines RuO_2 überführt.

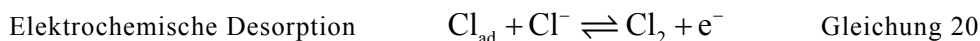
2.4 Chlorkinetik

Aufgrund des großen Erfolges der DSA-Elektroden wurde in den letzten Jahrzehnten die Chlorentwicklung an RuO₂-haltigen Elektroden intensiv untersucht²³. Es wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen. Die wichtigsten sind im Folgenden aufgelistet:

1971 und 1972 wurde für RuO₂ eine Chlorentwicklung nach dem Volmer-Tafel-Mechanismus vorgeschlagen, der auch für Platin und Platin-Iridium-Legierungen beobachtet wurde^{23, 62, 63}. Der Volmer-Tafel-Mechanismus verläuft über einen elektrochemischen und einen chemischen Schritt. Im ersten, elektrochemischen, Schritt wird ein Chloridion unter Adsorption an der Elektrodenoberfläche entladen. Im zweiten, chemischen, Schritt erfolgt einer Rekombination zweier adsorbierter Chloratome zu einem Chlormolekül.



Für RuO₂ wurde ebenfalls eine Chlorentwicklung nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus vorgeschlagen^{64, 65}. Der Volmer-Heyrovsky-Mechanismus startet mit der elektrochemischen Volmer-Reaktion (Gleichung 18), bei der ein Chloridion unter Adsorption an die Elektrodenoberfläche entladen wird. Die Chlorbildung erfolgt im zweiten Schritt über den klassischen Ion-Atom-Mechanismus, der auch als elektrochemische Desorption bezeichnet wird.



Ein weiterer Mechanismus, der für RuO₂ diskutiert wurde, ist der Volmer-Krishtalik-Mechanismus^{23, 66}. Dieser geht ebenfalls von der elektrochemischen Volmer-Reaktion aus (Gleichung 18). Die Chlorbildung verläuft hier in drei Schritten.



Für die Spezies $(\text{Cl}_{\text{ad}})^+$ wurde HClO vorgeschlagen ²³:



Allgemein ist die Entladung eines Cl^- -Anions über die Volmer-Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei hohen Überspannungen, während die Folgeschritte die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Überspannungen kontrollieren ⁶⁴.

Während die ersten drei Mechanismen eine pH-Unabhängigkeit der Chlor-entwicklung voraussetzen, wird im Erenburg-Mechanismus ein retardierender Effekt von H^+ auf die Chlorentwicklung festgestellt. Erenburg berücksichtigt dabei Säure-Base-Reaktionen, die an der Oberfläche von Oxidelektroden stattfinden ²³.



2002 präsentierten Fernández et al. ⁶⁷⁻⁶⁹ eine kinetische Studie an Ti/RuO_2 -Elektroden, die anhand des Polarisationswiderstandes durchgeführt wurde. Der Polarisationswiderstand ist ein experimenteller kinetischer Parameter, der aus Strom-Spannungs-Kurven nahe dem Gleichgewichtspotential erhalten wird. In diesem Potentialbereich ist die Strom-Spannungs-Relation linear statt logarithmisch und

entspricht formal dem Ohmschen Gesetz. Dieser lineare Bereich wird als Polarisationswiderstand oder auch Durchtrittswiderstand bezeichnet.

$$j = j_0 \frac{nF}{RT} \Delta E \quad \text{Gleichung 28}$$

Aufgrund ihrer inhomogenen porösen Oberfläche und Effekten durch blockierende Gasblasen sind Oxidelektroden schwierig zu modellieren. Die Auswertung über den Polarisationswiderstand umgeht Probleme, die mit der Porosität der Elektroden zusammenhängen. Aus ihren Studien schlossen die Autoren einen Volmer-Krishtalik-Tafel-Mechanismus für die Chlorentwicklung.



$-S^z$ ist eine sauerstoffhaltige Oberflächengruppe (z. B. Ru_nO^z) und $-S^{z+1}$ bezeichnet die oxidierte Form. Der erste Schritt ist ein Säure-Base-Gleichgewichtsschritt, der unabhängig von der Chlorentwicklung ist und somit eine intrinsische Eigenschaft des Oxids. Die Oxidation einer Oberflächen-Gruppe generiert eine aktive Stelle, an der das adsorbierte Chlor-Intermediat aus Chlorid-Ionen gebildet wird. Die anschließende Chlorentwicklung kann entweder über die Reaktion eines adsorbierten Intermediates mit einem Chloridion erfolgen oder über die Rekombination von adsorbierten Intermediaten ⁶⁹.

2.5 Elektroanalytik

Die Anwendung verschiedener elektrochemischer Analysetechniken liefert wichtige Informationen über die Katalysatoren hinsichtlich der Chlorentwicklung. Durch Messung der Chlorüberspannung und des Durchtrittswiderstandes wird die katalytische Aktivität der Elektroden bestimmt. Die Bestimmung der Doppelschichtkapazität oder der voltammetrischen Ladung erlaubt Aussagen über die Oberflächenmorphologie.

Die Messung erfolgt in der Regel über eine konventionelle Dreielektrodenschaltung, bestehend aus Referenz-, Arbeits- und Gegenelektrode. An der Arbeitselektrode wird das Potential stromfrei gegen eine Referenzelektrode vorgegeben und der zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließende Strom registriert.

2.5.1 Stromdichte-Spannungs-Charakteristik

Die Form einer Strom-Spannungs-Kurve wird allgemein durch verschiedene Einflüsse bestimmt. Es treten Potentialverschiebungen durch verschiedene Arten von Überspannung auf, wie z. B. Durchtritts-, Diffusions-, Konzentrations- und Reaktionsüberspannung¹².

Die Durchtrittsüberspannung resultiert aus der endlichen Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts durch die Phasengrenze von fester Elektrode und flüssigem Elektrolyten. Der Ladungsdurchtritt erfolgt dabei allgemein über einen quantenmechanischen Tunneleffekt. Zusätzlich kommen Hemmungen durch zu langsamen Stofftransport hinzu, die eine Konzentrationsüberspannung bzw. Diffusionsüberspannung (wenn der Stofftransport allein durch die Diffusion bestimmt wird) bewirken. Liegen gekoppelte Reaktionsschritte wie z. B. Adsorption und Desorption vor, tritt eine Reaktionsüberspannung auf, wenn die Teilschritte gehemmt sind¹².

Bei einer gasentwickelnden Elektrode, wie es bei Chlorentwicklung der Fall ist, kommen noch Gasblaseneffekte hinzu, die eine zusätzliche Potentialverschiebung bewirken. Während des Betriebs wird ein Teil der Elektrodenoberfläche von Gasblasen bedeckt. Gleichzeitig wird durch die Dynamik der sich auf- und abbauenden Gasblasen an der Elektrodenoberfläche ein Fluss induziert. Dies hat Einfluss auf die Größe der aktiven Elektrodenoberfläche, den Stofftransport, die Überspannung und den Ohmschen Widerstand ⁷⁰⁻⁷³.

Betrachtet man die reine Durchtrittsüberspannung, lässt sich die Strom-Spannungs-Beziehung durch die Butler-Volmer-Gleichung beschreiben, die auf Eyrings Theorie des aktivierten Komplexes aufbaut ¹²:

$$j_D = j_D^+ + j_D^- = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT}\right) \eta_D - \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F}{RT}\right) \eta_D \right] \quad \text{Gleichung 34}$$

Der Index D steht hierbei für den Durchtritt, j ist die Gesamtstromdichte, die sich aus der Summe der anodischen Ströme j_D^+ und kathodischen Ströme j_D^- ergibt. j_0 wird als Austauschstromdichte bezeichnet. Befindet sich die Elektrode im Ruhepotential (stromloser Zustand), sind die einander entgegen gerichteten anodischen und kathodischen Teilstromdichten gleich groß und kompensieren sich. Die Austauschstromdichte entspricht dem Betrag dieser Teilstromdichte. η bezeichnet die Überspannung, F die Faraday-Konstante mit 96485 C mol^{-1} , z die Zahl der übertragenen Elektronen, R die Allgemeine Gaskonstante mit $8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, T die Temperatur. Der Durchtrittsfaktor α mit $0 \leq \alpha \leq 1$ ist ein Maß für die Lage des Übergangszustandes zwischen oxidiertem und reduziertem Zustand ¹².

Nach Butler-Volmer steigt die Stromdichte exponentiell mit der Überspannung an.

Ist die Durchtrittsüberspannung $\eta_D \gg \frac{RT}{zF}$ (ca. $26/z \text{ mV}$ bei 25°C), kann die jeweilige Gegenreaktion vernachlässigt werden. Für die anodische Chlorentwicklung reduziert sich die Butler-Volmer-Gleichung auf:

$$j_D = j_D^+ = j_0 \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT}\right) \eta_D \quad \text{Gleichung 35}$$

Logarithmiert man diese Gleichung erhält man nach Umformung die Tafelsche Gleichung, die formal einer Geradengleichung entspricht:

$$\log(j) = \log(j_0) + \frac{\alpha z F}{2,3 RT} \eta_D \quad \text{Gleichung 36}$$

Aus dem y-Achsenabschnitt dieser Geradengleichung lässt sich die Austauschstromdichte j_0 bestimmen, die ein Maß für die katalytische Aktivität darstellt, da sie mit der Freien Aktivierungsenthalpie zusammenhängt. Sie ist außerdem von der Konzentration der elektrochemisch aktiven Spezies abhängig. Die Größe $\frac{2,3 RT}{\alpha z F}$ wird als Tafel-Steigung bezeichnet (Abbildung 11) ¹².

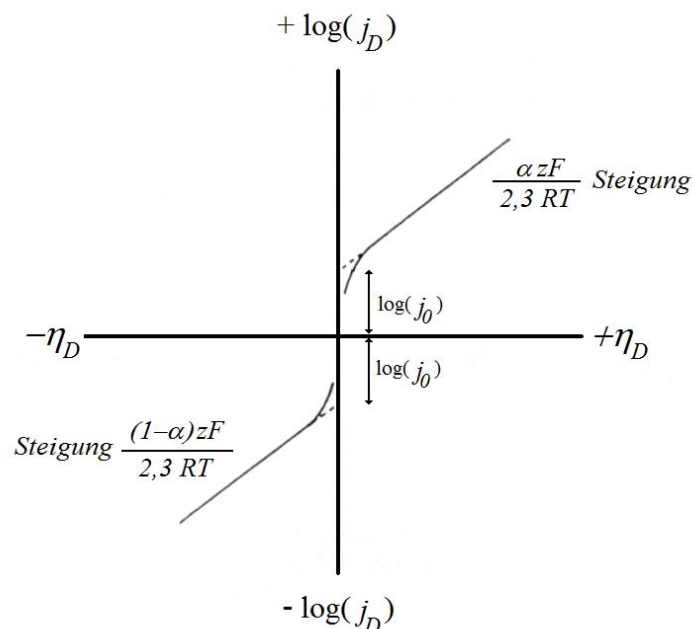


Abbildung 11: Tafel-Plot ¹²

Um experimentell reine Durchtritts-Strom-Spannungskurven zu erhalten, müssen durch spezielle Führung des Experiments andere Einflüsse wie Diffusionsüberspannung, Reaktionsüberspannungen sowie Gasblaseneffekte minimiert werden. Die Diffusionsüberspannung lässt sich durch Messung in konzentrierten Chlorid-Lösungen reduzieren. Nach Bildung des Reaktionsprodukts Chlor muss dieses von der Elektrodenoberfläche entfernt werden. Ansonsten kommt es zur Ausbildung einer Reaktionsüberspannung. Die Messung erfolgt daher bei 25°C Raumtemperatur, um

eine gute Löslichkeit von Chlorgas im Elektrolyten zu gewährleisten. Zusätzlich muss an einer rotierenden Scheibenelektrode (Rotating Disc Electrode, RDE) gemessen werden. Das Prinzip einer RDE ist in Abbildung 12 dargestellt.

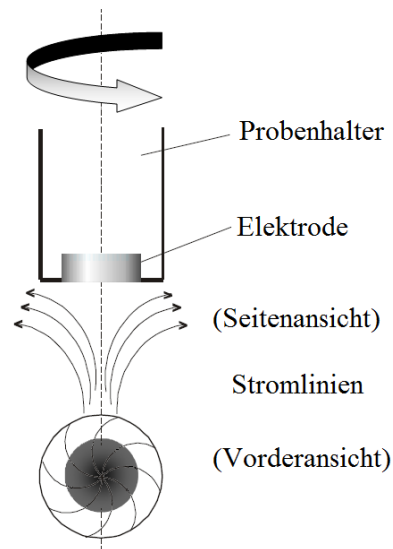


Abbildung 12: Stromlinienverlauf an einer RDE

Durch Rotation der Elektrode entsteht ein radiales Strömungsfeld, in dem Elektrolyt entlang der Rotationsachse zur Elektrodenoberfläche in einem laminaren Fluss angesaugt und seitlich radial weggeschleudert wird. Durch die so entstehende konvektive Diffusion wird die Diffusionsüberspannung zusätzlich reduziert. Es entsteht sehr schnell eine stationäre Konzentrationsverteilung und die Nernstsche Diffusionsschicht δ_N , in dessen Bereich der Stofftransport nur durch Diffusion bestimmt wird, kann auf kleine Werte mit ca. 10^{-4} cm reduziert werden. Außerdem werden entstehende Gasblasen mechanisch entfernt und somit Gasblaseneffekte minimiert ¹².

Unter realen Chlor-Alkali-Bedingungen wird die Strom-Spannungs-Kurve zusätzlich durch andere Überspannungsarten und Gasblaseneffekte beeinflusst. Die Chlorentwicklung findet hierbei bei hohen anodischen Überspannungen mit hoher Stromdichte (ca. 4 kA m^{-2}) bei 80°C unter starker Gasentwicklung statt. Nach Losev ⁷⁴ ist unter diesen Bedingungen der Abtransport des gebildeten Chlors von der Elektrodenoberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Der charakteristische Strom-Spannungs-Verlauf einer gasentwickelnden Elektrode ist in Abbildung 13 dargestellt ⁷⁴.

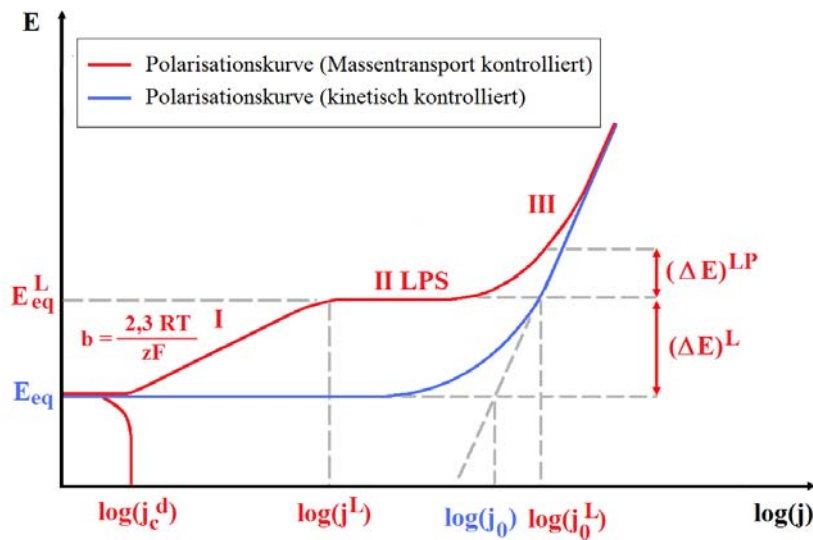


Abbildung 13: Strom-Spannungskurve für Gasentwickelnde Elektrode nach Losev ⁷⁴

Demnach teilt sich die Strom-Spannungs-Kurve in drei verschiedene Bereiche. Im Bereich I liegen niedrige Überspannungen vor und das Potential folgt der Gleichung

$$\Delta E = E - E_{eq} = \left(\frac{2,3RT}{zF} \right) \log \left(1 + \frac{j}{j_c^d} \right) = \left(\frac{2,3RT}{zF} \right) \log \frac{[O]_{El}}{[O]_{Ls}} \quad \text{Gleichung 37}$$

Hierbei bezeichnen E_{eq} das Gleichgewichtspotential, j_c^d die kathodische Diffusionsgrenzstromdichte, $[O]_{El}$ die Konzentration der oxidierten Spezies in Nähe der Elektrodenoberfläche und $[O]_{Ls}$ die Konzentration im Lösungsinnen ⁷⁴.

Bei anodischen Überspannungen ist $j > j_c^d$ und es resultiert ein Tafel-Bereich mit einer niedrigen Nernst-Steigung $b = \frac{2,3RT}{zF}$. Die Überspannung wird hier nur durch den Abtransport des Reaktionsprodukts durch Diffusion bestimmt ⁷⁴.

Geht man nun zu höheren Überspannungen und Stromdichten über, tritt ab einem bestimmten Wert eine Übersättigung an gebildetem Chlor in Elektrodennähe ein und es wird ein kritischer Gasblasendurchmesser erreicht, ab dem weiteres Gasblasenwachstum und dessen Ablösung von der Elektrodenoberfläche einsetzt. Das Besondere an gasentwickelnden Elektrode ist, dass der Abtransport des gebildeten

Produkts von der Elektrode bei hohen Überspannungen nicht mehr durch reine Diffusion sondern größtenteils durch Gasblasenrührung erfolgt. Dadurch wird in Gleichung 37 $[O]_{El}$ erniedrigt und der Potentialanstieg wird verzögert. Die Form der Strom-Spannungskurve flacht ab und tritt nun über in den Bereich II ⁷⁴.

Im Bereich II ist der Potentialanstieg fast horizontal. Losev bezeichnet diesen Bereich als *Low Polarizability Section* (LPS). Mit steigender Stromdichte wird eine Grenzkonzentration an $[O]_{El}$ erreicht, die auch mit weiter ansteigender Stromdichte konstant bleibt. Dieser Grenzkonzentration $[O]_{El}^L$ entspricht eine bestimmte Grenzstromdichte j^L mit einem neuem Gleichgewichtspotential E_{eq}^L , das zu positiveren Werten verschoben ist. Diese Verschiebung hat den Betrag $(\Delta E)^L$

$$(\Delta E)^L = E_{eq}^L - E_{eq} = \frac{2,3RT}{zF} \log \frac{[O]_{El}^L}{[O]_{Ls}} \quad \text{Gleichung 38}$$

Mit steigender Produktkonzentration an der Elektrode $[O]_{El}$ bis zum Grenzwert $[O]_{El}^L$ erhöht sich auch die Austauschstromdichte von j_0 zu j_0^L . Für die Überspannung $(\Delta E)^{LP}$ in Bereich II ergibt sich die Beziehung

$$(\Delta E)^{LP} = E - E_{eq}^L = \left(\frac{RT}{zF} \right) \cdot \frac{j}{j_0^L} \quad \text{Gleichung 39}$$

Im Bereich II ist $j \ll j_0^L$ und ein großer Anstieg von j bewirkt nur eine kleine Änderung von $(\Delta E)^{LP}$ und die Entstehung einer *Low Polarizability Section*.

Wenn der Strom auf $j \geq j_0^L$ erhöht wird, erfolgt ein Übergang zu Bereich III, der durch den Ladungstransfer kontrolliert wird ⁷⁴.

2.5.2 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie ist eine Potentialscan-Methode, bei der der spannungsabhängige Stromverlauf eines Systems aufgezeichnet wird. Das angelegte Potential wird zwischen einer Ober- und Untergrenze linear variiert. Das so erhaltene *elektrochemische Spektrum* gibt Informationen darüber, bei welchen Potentialen elektroaktive Reaktionen ablaufen. Neben thermodynamischen Parametern wie dem Redoxpotential lassen sich außerdem Aussagen über die Kinetik von Elektrodenreaktionen, gekoppelte chemische Reaktionen und Adsorptionsprozesse machen ⁷⁵.

Der Strom-Spannungsverlauf eines Cyclovoltammogramms besitzt charakteristische Formen und ist in Abbildung 14 an einer einfachen reversiblen Redoxreaktion gezeigt.

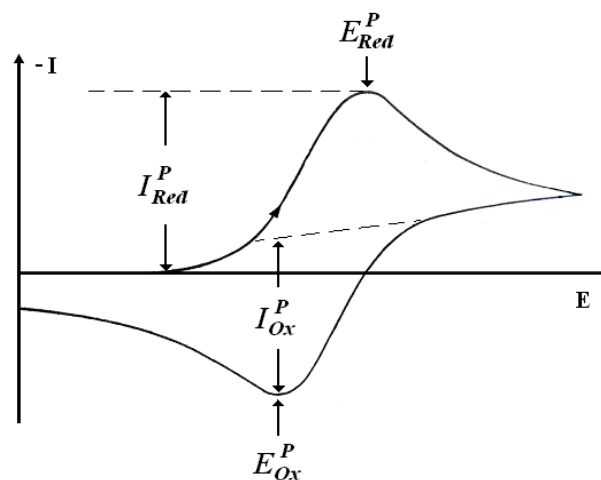
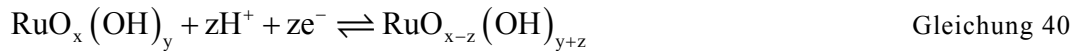


Abbildung 14: Cyclovoltammogramm für ein vollständig reversibles System ⁷⁶

Tritt bei einem bestimmten Potential eine Redoxreaktion ein, bildet sich in Elektrodennähe ein Konzentrationsgradient aus, da die Oberflächenkonzentration der aktiven Spezies abnimmt. Daraus resultiert ein Stromfluss, der proportional zu diesem Gradienten ist. Sobald die Oberflächenkonzentration auf Null gesunken ist, nimmt der Konzentrationsgradient wieder ab und der Strom ebenfalls. Der Strom durchläuft somit ein Maximum und der Stromverlauf erhält ein Peakprofil ⁷⁶.

Die Cyclovoltammetrie kann im Falle von RuO_2 zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche genutzt werden. RuO_2 besitzt pseudokapazitive Eigenschaften, die nach Gleichung 40 auf reversible Redoxübergänge von $\text{Ru(III)/Ru(IV)/Ru(VI)}$ zurückzuführen sind und eine gleichzeitige Einlagerung von Protonen zum Ladungsausgleich zur Folge haben. Die Protonen wandern hierbei in Kanäle, die durch amorphe Anteile von RuO_2 gebildet werden^{31, 77, 78}.



Die kapazitive Eigenschaft von RuO_2 ist somit auf eine Übertragung von Elektronen und Protonen zurückzuführen. Die Auf- bzw. Entladung des Pseudo-Kondensators erfolgt im Potentialbereich zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung. Ein typisches Cyclovoltammogramm in diesem Bereich ist in Abbildung 15 gezeigt.

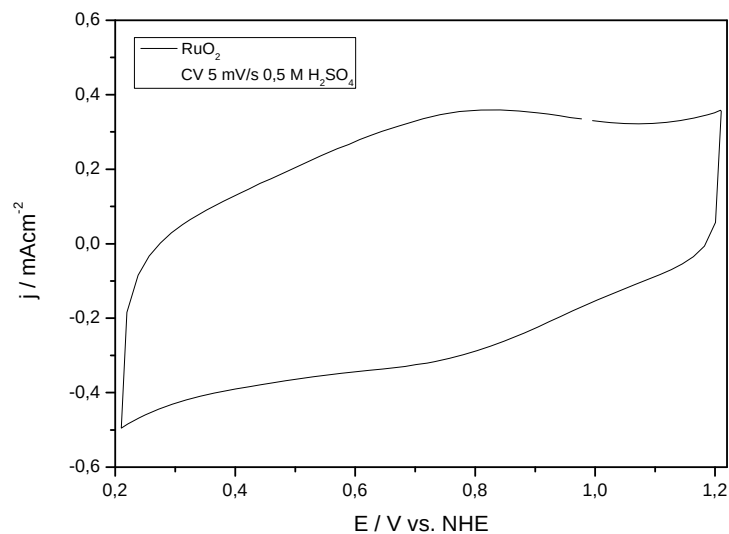


Abbildung 15: Cyclovoltammogramm eines RuO_2 -Coatings in 0,5 mol/L H_2SO_4 mit 5 mV/s

Durch Integration der Fläche des Cyclovoltammogramms erhält man eine voltammetrische Ladung q^* , die proportional zur elektrochemisch aktiven Oberfläche des Coatings ist. Die Oberfläche von DSA-Elektroden ist - wie in Abbildung 7 dargestellt - porös und kann in eine äußere und eine innere Oberfläche unterteilt werden. In der inneren Oberfläche ist die Einlagerung von Protonen erschwert, da sie für den Elektrolyten schlechter zugänglich ist. Daher wird die voltammetrische

Ladung q^* von der Reaktionszeit und somit von der Scanrate abhängig. Gemäß Ardizzone et al.⁷⁸ kann diese Scanratenabhängigkeit dazu genutzt werden, die Gesamtladung q^*_{total} in die Anteile q^*_{outer} und q^*_{inner} zu separieren, welche proportional zur äußeren bzw. inneren Oberfläche sind. Das Verfahren nutzt folgende Gleichungen 9, 78, 79.

$$q^*_{total} = q^*_{inner} + q^*_{outer} \quad \text{Gleichung 41}$$

$$q^*(v) = q^*_{outer} + A \left(\frac{1}{\sqrt{v}} \right) \quad \text{Gleichung 42}$$

$$\frac{1}{q^*(v)} = \frac{1}{q^*_{total}} + B\sqrt{v} \quad \text{Gleichung 43}$$

wobei v die Scanrate und A und B Konstanten sind. Die Auftragung von $q^*(v)$ gegen $\frac{1}{\sqrt{v}}$ und $\frac{1}{q^*(v)}$ gegen $\sqrt{v}$ ergibt Geraden, die durch Extrapolation ausgewertet werden. Somit kann nach diesem Verfahren auch die Oberflächenmorphologie charakterisiert werden.

2.5.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie EIS

Ein elektrochemischer Prozess setzt sich aus mehreren Teilschritten zusammen, die einen bestimmten Widerstand aufweisen. Die Impedanzspektroskopie nutzt Wechselstrom, um frequenzabhängige kapazitive Widerstände von frequenzunabhängigen Ohmschen Widerständen zu separieren, und somit die Teilprozesse sichtbar zu machen. Dies erfolgt über die Vorgabe einer sinusförmigen oszillierenden Wechselspannung (bzw. Wechselstroms), deren Frequenz moduliert wird. Aus den Messdaten wird der komplexe Wechselstromwiderstand (Impedanz) ermittelt und anhand eines Ersatzschaltbildes ausgewertet.

Für eine reine durchtrittsbestimmte Reaktion ergibt sich das Ersatzschaltbild

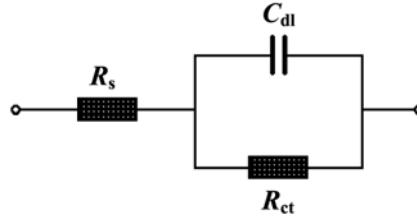


Abbildung 16: Ersatzschaltbild für eine durchtrittskontrollierte Reaktion

wobei R_s den Elektrolytwiderstand, R_{ct} den Durchtrittswiderstand und C_{dl} die Doppelschichtkapazität darstellen. Die Impedanz Z errechnet sich als Summe des Elektrolytwiderstands mit der Parallelimpedanz von R_{ct} und C_{dl} .

$$Z = R_s + \frac{R_{ct} - i\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \quad \text{Gleichung 44}$$

mit dem Realteil Z_{re} :

$$Z_{re} = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \quad \text{Gleichung 45}$$

und Imaginärteil $-Z_{im}$

$$-Z_{im} = \frac{\omega R_{ct}^2 C_{dl}^2}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \quad \text{Gleichung 46}$$

wobei ω die Kreisfrequenz darstellt.

Durch graphische Auftragung von $-Z_{im}$ gegen Z_{re} in der Gaußschen Ebene wird ein sogenannter Nyquist-Plot erhalten, aus dem die im Ersatzschaltbild dargestellten Widerstände herausgelesen werden können (Abbildung 17).

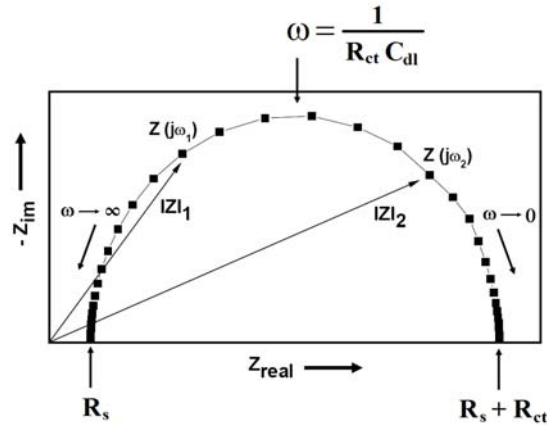


Abbildung 17: Nyquist-Plot für eine reine durchtrittskontrollierte Reaktion

In realen elektrochemischen Systemen müssen Konzentrationsänderungen und Diffusionsprozesse berücksichtigt werden. Durch Stofftransporthemmung entsteht ein zusätzlicher Diffusionswiderstand R_d und eine Diffusionskapazität C_d , die im Ersatzschaltbild als Warburg-Impedanz Z_W in Serie zum Durchtrittswiderstand liegen (Abbildung 18).

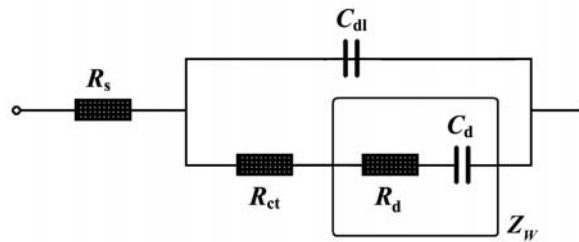


Abbildung 18: Ersatzschaltbild eines elektrochemischen Systems mit Stofftransport (Randles-Plot)

Für die Warburg-Impedanz gilt nach dem 2. Fickschen Gesetz unter Berücksichtigung der Konzentrationsänderungen

$$Z_W = Z_{Wre} + Z_{Wim} = \frac{RT}{z^2 F^2} \frac{2}{c^{Ls} \sqrt{2D\omega}} - i \frac{RT}{z^2 F^2} \frac{2}{c^{Ls} \sqrt{2D\omega}} \quad \text{Gleichung 47}$$

Hierbei sind R die Allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur, z die Zahl der übertragenen Elektronen, F die Faradaysche Konstante, c^{Ls} die Konzentrationen im Lösungsinnen, D der Ficksche Diffusionskoeffizient und ω die Kreisfrequenz.

Mit $\omega \rightarrow \infty$ geht die Warburg-Impedanz gegen Null und der Nyquist-Plot bei hohen Frequenzen entspricht der reinen durchtrittskontrollierten Reaktion (Abbildung 19). Bei niedrigen Frequenzen entsteht mit Ausbildung der Warburg-Impedanz die Warburg-Gerade mit einer Steigung von 45° aus, da Z_{Wre} und Z_{Wim} betragsgleich sind.

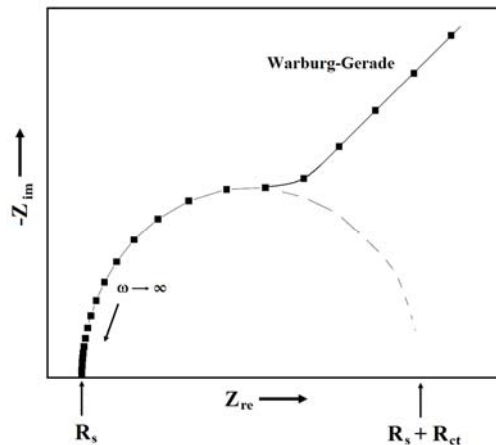


Abbildung 19: Nyquist-Plot mit Warburg-Impedanz

2.6 Röntgendiffraktometrie XRD

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) ist eine wichtige Methode zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Gitterkonstanten und Kristallitgrößen. Die Wellenlänge von Röntgenstrahlung liegt in der Größenordnung von Kristallgittern, so dass diese am Kristall gebeugt wird. Es entstehen charakteristische Beugungsmuster. Intensive Reflexe im Beugungsmuster werden jedoch nur bei bestimmten Winkeln θ erhalten, für die die Braggsche Beziehung erfüllt ist ^{1, 80}:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad n = 1, 2, 3... \quad \text{Gleichung 48}$$

Hierbei sind λ die Wellenlänge und d der Netzebenenabstand.

Kleine Kristallite unter $1 \mu\text{m}$ erzeugen eine Verbreiterung der Reflexe. Die Halbwertsbreite eines Reflexes kann damit zur Kristallitgrößenbestimmung herangezogen werden. Eine einfache Abschätzung nach Scherrer ⁸¹ erfolgt über die Beziehung

$$FWHM = \frac{K_{Scherrer} \cdot \lambda}{L_{volume} \cdot \cos \theta}, \quad \text{Gleichung 49}$$

wobei $FWHM$ die Halbwertsbreite, $K_{Scherrer}$ die Scherrerkonstante und L_{volume} die volumengewichtete Säulenlänge eines Kristallits sind.

Unter der Annahme, dass die Kristallite sphärisch sind, kann die Säulenlänge in den volumengewichteten Kristallitdurchmesser D_{volume} umgerechnet werden nach

$$L_{volume} = \frac{3}{4} D_{volume}. \quad \text{Gleichung 50}$$

2.7 Elektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird ein Elektronenstrahl auf einen Punkt einer Probe fokussiert und über die Oberfläche gerastert. Die Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe liefert u. a. deren Oberflächentopographie.

Die Elektronen werden thermisch erzeugt, beschleunigt und mit Hilfe von Magnetfeldern fokussiert. Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe, entstehen durch elastische und inelastische Streuung Rückstreuelektronen und durch die Ionisation äußerer Atomschalen Sekundärelektronen. Außerdem wird Röntgenstrahlung freigesetzt. In der Regel werden zur Bilddarstellung die Sekundärelektronen detektiert. Über charakteristische Röntgenstrahlung kann auch eine qualitative und quantitative Analyse erfolgen (EDX- bzw. WDX-Spektroskopie) ⁸².

Ähnlich wie ein REM funktioniert ein Focused Ion Beam-Mikroskop (FIB) mit dem Unterschied, dass die Probenoberfläche mit einem Ionenstrahl statt mit einem Elektronenstrahl gerastert wird. Hierbei werden ebenfalls Sekundärelektronen freigesetzt, die zur Bilddarstellung detektiert werden können. Die Wechselwirkung des Ionenstrahls mit der Probe kann auch dazu genutzt werden, um Material von der Probe abzutragen. Auf diese Weise können Querschnitte von Proben erstellt und analysiert werden.

2.8 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma ICP-OES

Die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) nutzt ein Plasma, um die Atome und Ionen einer Analysenprobe zur Lichtemission anzuregen. Das emittierte Licht wird spektral zerlegt und die Probe kann anhand der charakteristischen Wellenlängen und den Intensitäten qualitativ und quantitativ ausgewertet werden ⁸³. Der Aufbau eines ICP-Spektrometers ist in Abbildung 20 schematisch dargestellt.

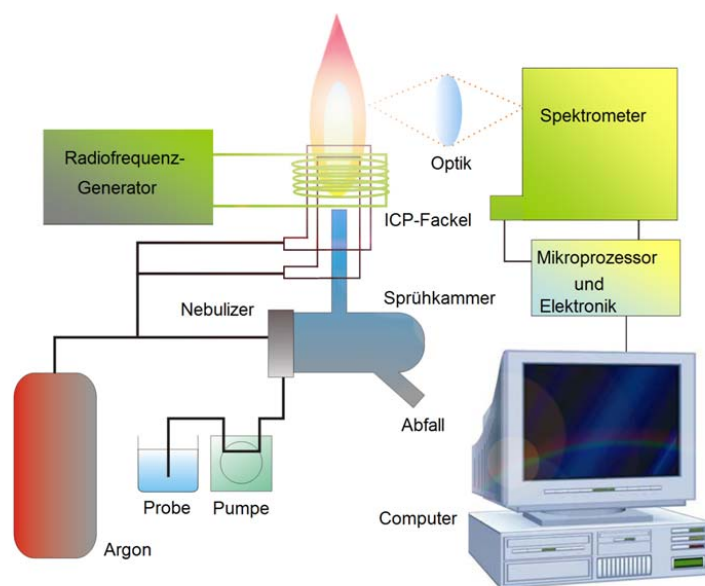


Abbildung 20: Aufbau eines ICP-Spektrometers

Kernstück eines ICP-Spektrometers ist die ICP-Fackel, in der mit Hilfe einer Induktionsspule ein Argonplasma erzeugt wird. Über ein Pumpen- und Zerstäubungssystem wird die zu analysierende Probe in die ICP-Fackel gebracht. Bei den hohen Plasmatemperaturen von mehreren Tausend Grad werden in der Regel alle chemischen Bindungen in der Probe aufgespalten und die Atome und Ionen zur Emission von Licht angeregt. Das emittierte Licht wird über eine Optik spektral zerlegt und anhand der Wellenlängen sowie den Intensitäten ausgewertet. Um die Intensitäten quantitativ auswerten zu können, muss vorher mit Hilfe von Standardproben mit definierten Konzentrationen eine Kalibriergerade erstellt werden

⁸³.

3 Instrumenteller Teil

3.1 Potentiostat

Elektrochemische Experimente erfolgten an einem 16fach Multichannel Potentiostat/Galvanostat (Modell VMP3) von Princeton Applied Research/BioLogic Science Instruments. Das Gerät verfügt über 16 unabhängige Messkarten, die die simultane Durchführung von 16 elektrochemischen Messungen ermöglichen. Die Experimente erfolgten rechnergesteuert mit der Software EC-Lab.

Messungen an rotierenden Elektroden erfolgten mit dem RDE Model 616 von Princeton Applied Research.

3.2 Röntgendiffraktometer

Zur Messung der Röntgendiffraktogramme wurde ein Diffraktometer vom Typ X'Pert Pro MPD von PANalytical B.V. verwendet. Die Steuerung des Gerätes und die Aufzeichnung der generierten Daten erfolgt mit Hilfe der Software X'Pert Data Collector. Gemessen wurde mit einer Scangeschwindigkeit von $0,0445^{\circ}/s$ und einer Step size von $0,0263^{\circ}$.

Die in dieser Arbeit dargestellten Diffraktogramme wurden auf ihren Untergrund korrigiert. Zusätzlich erfolgte eine Höhenfehlerkorrektur auf den (002)-Referenzpeak des Titansubstrates als interne Referenz.

3.3 Elektronenmikroskop

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen erfolgten an dem Gerät JEOL JxA-840A. FIB-Messungen wurden an dem Gerät FEI Helios NanoLab600 durchgeführt.

3.4 ICP-OES

Die vorliegenden Messungen wurden mit einem Spektrometer des Typs Varian 720-ES durchgeführt. Zur Probenvorbereitung wurde die Elektrodenbeschichtung mit Ultraschall in Wasser vom Substrat abgelöst und die erhaltene Suspension durch Zugabe von Königswasser unter Erhitzen gelöst.

4 Ergebnisse

4.1 Kombinatorisches Zellensetup

Um die sehr zeitintensive Durchführung von elektrochemischen Experimenten zu erleichtern, wurde in dieser Arbeit ein elektrokombinatorischer Versuchsaufbau genutzt. Hierfür wurden elektrochemische Multizellen entwickelt, die eine exakt reproduzierbare Messanordnung der jeweiligen Einzelexperimente ermöglichen und somit auch die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse gewährleisten.

4.1.1 16fach-Standzelle

Die 16fach-Standzelle ist eines der ersten Modelle, die in dieser Arbeit entwickelt wurden. In Abbildung 21 ist der Aufbau dieser Standzelle als Explosionszeichnung schematisch dargestellt. Dieses Modell basiert auf einem Vorläufer aus der Arbeit von Keller⁸⁴ und wurde speziell für die Anwendung elektroanalytischer Chlorexperimente modifiziert. Da hierbei in der Regel bei Stromdichten $> 50 \text{ mAcm}^{-2}$ gearbeitet wird, machen sich Messfehler durch Ohmsche Spannungsverluste sehr stark bemerkbar. Daher wurde bei der Entwicklung des Setups auf eine Minimierung Ohmscher Widerstände Wert gelegt.

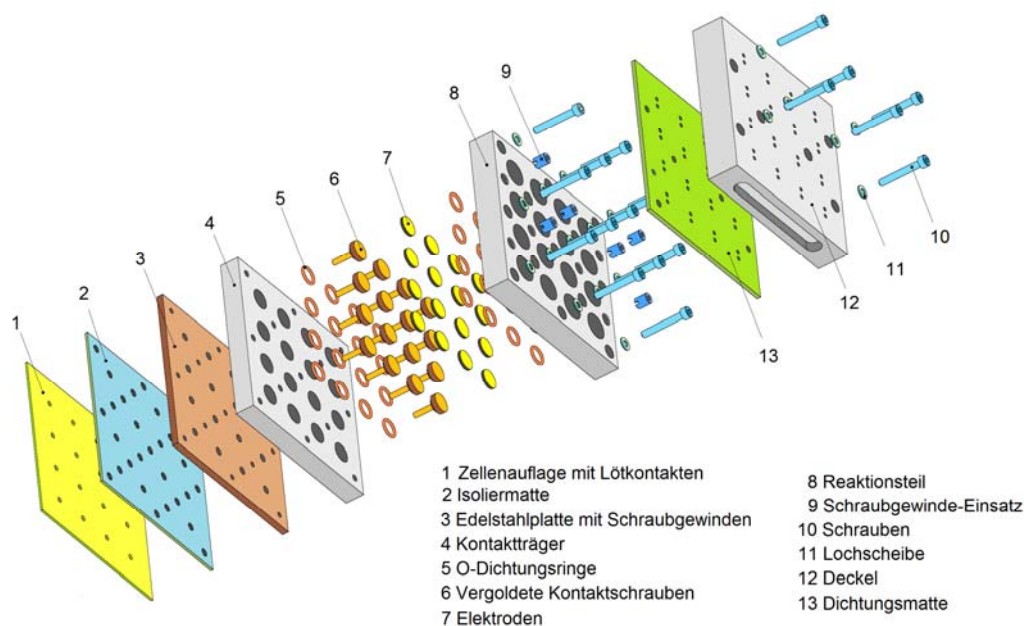


Abbildung 21: Explosionszeichnung einer 16fach-Standzelle

Die 16fach-Standzelle besteht im Wesentlichen aus drei Kunststoffblöcken, die aufeinander gestapelt und miteinander verschraubt werden. Der untere Zellblock enthält vergoldete Schrauben als elektrische Kontakte, auf denen die Arbeitselektroden in Form von Plättchen aufliegen. Der mittlere Zellblock, der den Elektrolytraum enthält, presst die Arbeitselektroden über O-Ring-Dichtungen dicht auf die vergoldeten Schrauben (Abbildung 22). Der obere Zellblock bildet den Deckel und enthält für jede Arbeitselektrode eine entsprechende Gegenelektrode und eine Referenzelektrode.

Die Anordnung der Arbeitselektrode auf dem Boden der Zelle hat den Zweck, dass sich Gasblasen, die während der Chlorexperimente entstehen, leichter von der Elektrode ablösen.

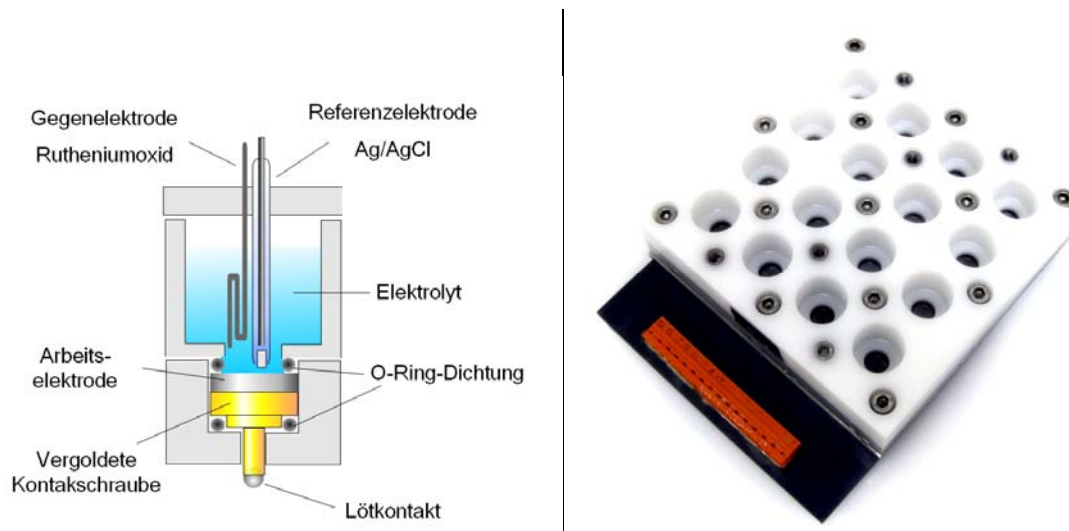


Abbildung 22: Einzelne Elektrolytkammer der 16fach-Standzelle und offene 16fach-Standzelle

Mit dieser 16fach-Standzelle lassen sich einfache elektroanalytische Chlorexperimente bei Raumtemperatur durchführen sowie Elektrosynthesen wie z. B. elektrochemische Metallabscheidungen, die keiner Konvektion des Elektrolyts bedürfen. Da die 16 Elektrolytkammern voneinander unabhängig arbeiten, lassen sich somit 16 unterschiedliche Experimente mit verschiedenen Elektrolyten parallel durchführen.

Die Reproduzierbarkeit der Messbedingungen ist durch folgende Punkte gekennzeichnet:

- Gute elektrische Kontaktierung:

Die Kontaktierung der Arbeitselektroden erfolgt durch Anpressen auf die vergoldeten Kontaktschrauben. Um den Anpressdruck zu erhöhen und damit die Kontaktierung zu verbessern, wurde die Anzahl der Schrauben und Gewinde so weit erhöht, dass jede Arbeitselektrode von zwei gegenüberliegenden Schrauben umgeben ist. Sämtliche Übergangskontakte von der vergoldeten Kontaktschraube bis zur Kontaktstelle des Potentiostaten werden verlötet. Nach Impedanzmessungen lässt sich der Ohmsche Widerstand der Zelle somit auf sehr kleine Werte von 0,1 – 0,7 Ω reduzieren.

- Stabilität:

Um eine Korrosion der elektrischen Kontakte durch entstehendes Chlorgas zu vermeiden, wurde die Messzelle über eine Dichtungsmatte aus chlorstabilem Viton[®] abgedichtet. Das Chlorgas wird kontrolliert an einem Ablaufkanal abgeführt.

- Exakte Elektrodengeometrie:

Referenz- und Gegenelektroden sind im Deckel der Multizelle fixiert, so dass in jeder Einzelkammer eine gleiche Elektrodengeometrie und somit eine annähernd gleiche Zellimpedanz vorliegt.

Die Betriebsbedingungen für Chlorkatalysatoren liegen in der Industrie bei erhöhten Temperaturen von ca. 90°C. Da die hier vorgestellte 16fach Standzelle auf den Betrieb bei Raumtemperatur begrenzt ist, wurde entschieden, ein weiteres Zellsetup zu entwickeln, welches temperierbar ist und somit eine Analysemessung nahe an industriellen Betriebsbedingungen ermöglicht.

4.1.2 8fach-Durchflusszelle

Die Modifizierung des Zellaufbaus von einer Standzelle zu einer Durchflusszelle erlaubt es, den Elektrolyten von außen zu temperieren und somit betriebsnahe Messbedingungen zu stellen (Abbildung 23). Der Elektrolyt wird über einen Thermostaten beheizt und über eine Schlauchpumpe durch die Messzelle gepumpt.

Das Zelldesign wurde auf eine runde Form umgestellt, um einen gleichmäßigen Fluss des Elektrolyten durch die gesamte Zelle zu gewährleisten. Außerdem wurde die Zahl der Arbeitselektroden auf 8 reduziert, um ein möglich einfaches Zelldesign beizubehalten. Die 8fach-Durchflusszelle ist so konzipiert, dass bei Bedarf zwei 8fach Durchflusszellen über eine Schlauchverbindung zu einer 16fach-Durchflusszelle zusammengeschaltet werden können (Abbildung 25).

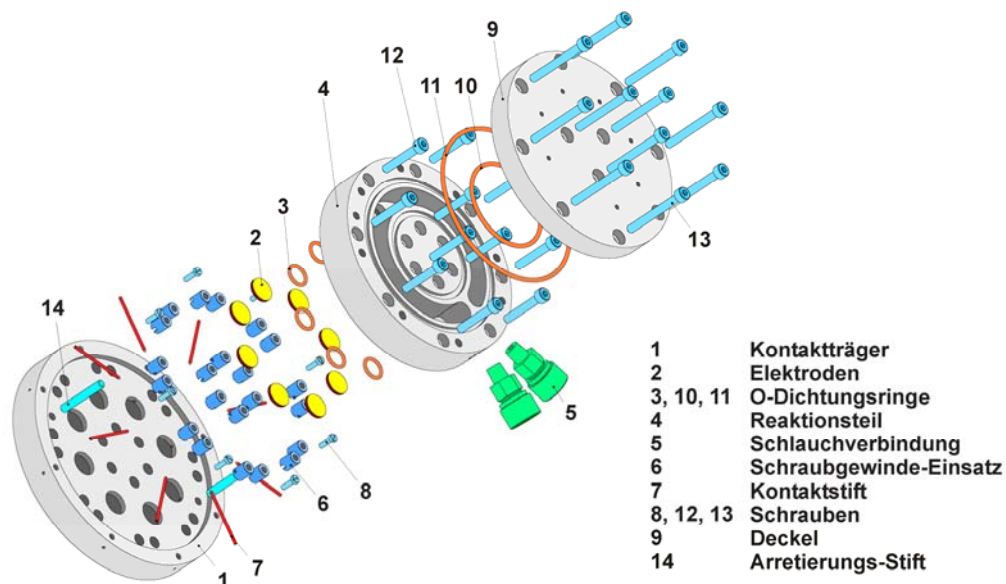


Abbildung 23: Explosionszeichnung einer 8fach-Durchflusszelle

Da alle Zellkammern im Vergleich zur 16fach-Standzelle über den Elektrolyten miteinander verbunden sind, muss gewährleistet sein, dass die elektrischen Felder der Arbeitselektroden sich nicht gegenseitig stören. Störsignale führen zu verfälschten Messwerten und beeinträchtigen die Reproduzierbarkeit der Messungen. Das Zelldesign wurde daher so angepasst, dass alle Arbeitselektroden räumlich voneinander abgeschirmt sind, wie in Abbildung 24 gezeigt ist.

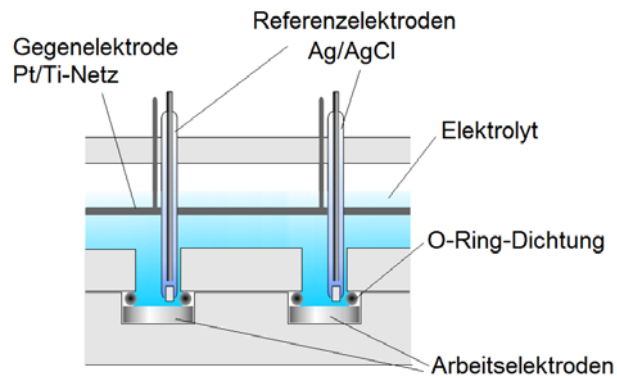


Abbildung 24: 8fach-Durchflussszelle: Schemazeichnung in der Seitenansicht

Im Unterschied zu der 16fach-Standzelle erfolgt die elektrische Kontaktierung hierbei nicht mehr über die Unterseite der Arbeitselektrode mit einer vergoldeten Kontaktschraube, sondern über einen Seitenkanal in der Zelle mit einem Lötkontakt direkt auf der Arbeitselektrode. Durch diese Änderung entfällt der hohe Anpressdruck von Arbeitselektrode und Kontaktschraube und die praktische Handhabung der Zelle beim Zusammenschrauben wird erleichtert.

Alle 8 Arbeitselektroden besitzen eine gemeinsame Gegenelektrode, bestehend aus einem elektrochemisch plattinierten Titannetz. Unter kathodischen Bedingungen zeigte die plattinierte Gegenelektrode eine bessere Stabilität als vorher verwendete RuO_2 -beschichtete Titanelektroden.



Abbildung 25: 8fach-Durchflussszelle im Betrieb

Mit dieser 8fach-Durchflussszelle können nun Chlorexperimente unter betriebsnahen Chlor-Alkali-Bedingungen durchgeführt werden. Da der Elektrolyt von außen

zugeführt und somit während der Messungen erneuert werden kann, sind auch Experimente über einen längeren Zeitraum möglich.

Anlehnend an dieses Modell wurde ebenfalls eine 8fach-Standzelle mit getrennten Zellkammern zur Messung von verschiedenen Elektrolyten konzipiert (Abbildung 26). Weiterhin wurde die Durchflusszelle als Einzelzelle für schnelle einfache Experimente entwickelt (Abbildung 27).



Abbildung 26: 8fach-Standzelle



Abbildung 27: Einfach-Durchflusszelle

4.1.3 Validierung

Mit einer Validierung sollte geprüft werden, ob alle Teile des kombinatorischen Zellsetups im simultanen Betrieb auch gleich arbeiten. Dazu wurde eine einfache Testreaktion ausgewählt und simultan elektrochemisch charakterisiert. Die Validierung sei an einem Beispiel in der 16fach-Standzelle exemplarisch gezeigt.

Als Testreaktion wurde das reversible Fe(II)/Fe(III)-System im Hexacyanokomplex gewählt. Das System wurde durch 16fach simultane cyclovoltammetrische Messungen an 16 Platinelektroden charakterisiert, welche vor der Messung elektrochemisch durch kathodische Wasserstoffentwicklung in 0,5 mol/L H_2SO_4 gereinigt wurden. Ein 4fach simultanes Cyclovoltammogramm, das im Anfangsstadium der Multizellenentwicklung aufgenommen wurde, ist in Abbildung 28 gezeigt.

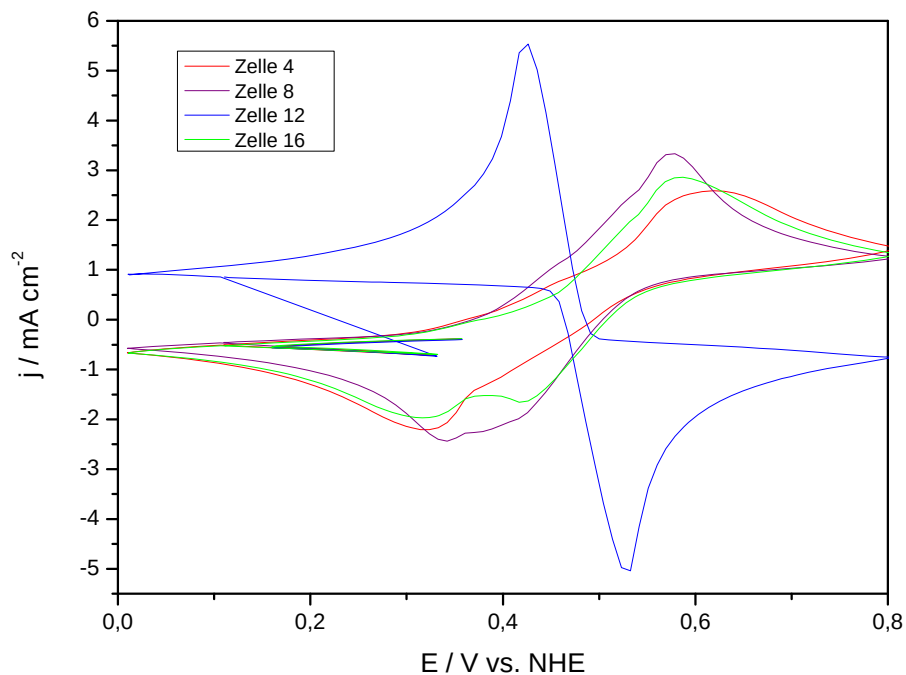


Abbildung 28: 4fach simultanes CV von Fe(II)/Fe(III) gemessen in 16fach-Standzelle; 50 mV/s; Elektrolyt: 0,02 mol/L $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 0,5 mol/L K_2SO_4 ; Arbeitselektrode: Platin-Blech mit 1 cm^2 -Fläche

Die 4 Messungen verlaufen nicht synchron. Die Cyclovoltammogramme weisen starke Verzerrungen auf. Dieses Beispiel zeigt, wie empfindlich die elektrochemische Messzelle auf kleinste Fehler und Ungenauigkeiten im Aufbau reagiert.

Die darauf folgende Optimierung des Messaufbaus umfasste u. a. die Verbesserung der elektrischen Kontaktierung: Kontakte wurden vergoldet, Kabellängen gekürzt und Übergangskontakte, wenn möglich, durch Lötkontakte ersetzt. Des Weiteren wurden die Referenzelektroden exakt ausgerichtet, damit in jedem Zellkompartiment die gleiche Zellgeometrie gegeben ist. Nach der Optimierung des Zellaufbaus konnten auch 16fach synchrone Cyclovoltammogramme erhalten werden (Abbildung 29).

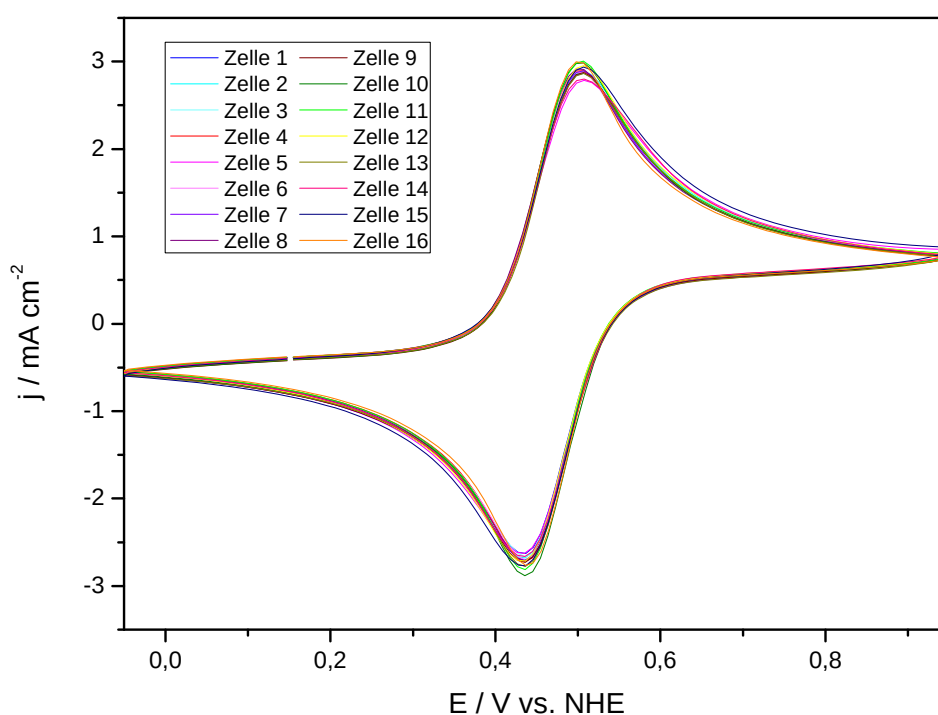


Abbildung 29: 16fach simultanes CV von Fe(II)/Fe(III) gemessen in 16fach-Standzelle; 50 mV/s; Elektrolyt: 0,02 mol/L $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 0,5 mol/L K_2SO_4 ; Arbeitselektrode: Platin-Blech mit 1 cm^2 -Fläche

Die 16 überlagerten cyclovoltammetrischen Messkurven zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Für die Fe(II)/Fe(III)-Oxidation wird bei einem mittleren Oxidationspotential von $\langle E_{\text{ox}} \rangle = 504 \text{ mV vs. NHE}$ eine mittlere Oxidationsstromdichte $\langle j_{\text{ox}} \rangle = 2,93 \text{ mA cm}^{-2}$ mit einer Standardabweichung von $\sigma = \pm 0,7\%$ erhalten. Für die Fe(III)/Fe(II)-Reduktion ergibt sich bei einem mittleren

Reduktionspotential von $\langle E_{\text{red}} \rangle = 436 \text{ mV}$ vs. NHE eine mittlere Reduktionsstromdichte $\langle j_{\text{red}} \rangle = 2,70 \text{ mA cm}^{-2}$ mit einer Standardabweichung von $\sigma = \pm 0,7\%$. Das Multi-Zellsetup zeigt somit für die Testreaktion eine sehr gute Reproduzierbarkeit.

Für die Durchführung von Chlorexperimenten werden in der Regel höhere Stromdichten $> 50 \text{ mA cm}^{-2}$ verwendet. Bei diesen hohen Stromdichten können Ohmsche Widerstände in der Zelle Einfluss auf die Messergebnisse nehmen. Daher wurden zusätzlich über elektrochemische Impedanzspektroskopie die jeweiligen Ohmschen Widerstände der einzelnen Kompartments der Multizelle gemessen. Die Impedanzmessungen wurden an titangeträgerten $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -Mischoxid-Standardproben mit einer Zusammensetzung von 30 mol% Ru in 3,5 mol/L NaCl-Lösung bei Raumtemperatur durchgeführt. Um eine möglichst gute elektrische Kontaktierung der Elektrode zu erhalten, wurden die beschichteten Titanelektroden an der Rückseite geschliffen, galvanisch mit einer dünnen Schicht Kupfer beschichtet und anschließend mit einer Kupferleitung weichgelötet.

Die Impedanzmessungen ergaben einen mittleren Widerstand von $\langle R \rangle = 0,3 \Omega$, wobei die Widerstände zwischen 0,1 und 0,7 Ω variieren. Diese Widerstände sind zwar sehr klein, jedoch bei höheren Stromdichten $> 100 \text{ mA cm}^{-2}$ nicht vernachlässigbar gering. Für Chlorexperimente mit höheren Stromdichten wurden daher zusätzlich Impedanzmessungen und eine anschließende manuelle IR-Korrektur der Potentialwerte durchgeführt.

Die Ursache für die Schwankungen der Ohmschen Widerstände von 0,1 – 0,7 Ω wurde durch weitere Impedanzmessungen analysiert. Der gemessene Ohmsche Widerstand setzt sich zusammen aus Elektrolytwiderstand, Elektrodenwiderstand, Übergangswiderstand in der elektrischen Kontaktierung der Elektrode und dem Widerstand der Zuleitungen zum Messgerät.

Der Elektrodenwiderstand lässt sich aus der spezifischen Leitfähigkeit von Titan und RuO_2 berechnen. Für Titan beträgt diese $2,5 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ und für RuO_2 zwischen 2 und $3 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ ^{28, 31}. Für die verwendete Elektrodengeometrie (Plättchen mit 2 mm Dicke und 15 mm Durchmesser) ergibt sich rechnerisch ein Elektrodenwiderstand von

4,5 $\mu\Omega$. Der Beitrag des Elektrodenwiderstandes ist somit vernachlässigbar gering. Ebenso gering ist der Widerstandsbeitrag der Kupferzuleitungen zum Messgerät.

Der Elektrolytwiderstand wurde experimentell durch eine Extrapolationsmethode eliminiert. Hierbei wird der Abstand der Referenzelektrode zur Arbeitselektrode variiert und die jeweiligen Widerstände gemessen. Durch Extrapolation auf den Abstand Null wird der Beitrag des Elektrolytwiderstandes eliminiert.

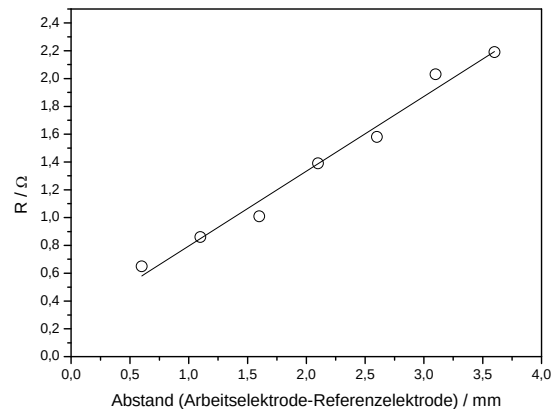


Abbildung 30: Impedanzmessungen an $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ -Elektroden in 3,5 mol/L NaCl zur Eliminierung des Elektrolytwiderstandes

Bei einem Elektrodenabstand von 0,6 mm wird ein Widerstand von 0,6 Ω gemessen. Die Extrapolation ergibt durch Eliminierung des Elektrolytwiderstandes einen Ohmschen Widerstand von 0,24 Ω , der aus dem Übergangskontakt zur Titanelektrode resultiert. Titan bildet an Luft eine isolierende oder halbleitende Titanoxidschicht, die diesen relativ hohen Wert für den Übergangskontakt verursacht.

Die Schwankungen in den Ohmschen Widerständen der Zellkompartments der Multizelle sind somit auf kleine Unterschiede in den Elektrodenabständen, welche die absolute Größe des Elektrolytwiderstandes bestimmen, sowie Unterschiede in der elektrischen Kontaktierung der Titanelektroden zurückzuführen. Der Übergangswiderstand und der Elektrolytwiderstand tragen nach den obigen Impedanzmessungen gleichermaßen zum Ohmschen Gesamtwiderstand bei.

Durch Impedanzmessungen können diese Schwankungen erfasst und dadurch auch kompensiert werden. Somit stellt das entwickelte Multizellen-Setup eine zuverlässige Methode dar, um elektrokombinatorisch zu arbeiten. Elektrochemische Experimente werden durch Varianzen im Setup praktisch nicht verfälscht.

4.1.4 Elektrodeposition

Die elektrochemische Probenpräparation erfolgte in der Regel auf Titanmodellelektroden in Form von Plättchen mit 15 mm Durchmesser und 2 mm Dicke. Diese wurden zuvor durch Sandstrahlen und chemisches Ätzen (2 h bei 80°C in 10 wt.% Oxalsäure) vorbehandelt. Durch diese Vorbehandlung sollte die Oberfläche vergrößert sowie passivierende Titanoxid-Schichten entfernt werden, um die Haftung der Beschichtung zu verbessern.

Die Abscheidungen erfolgten in 3-Elektrodenschaltung mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode und einem TiO_2 - RuO_2 -beschichteten Titannetz als Gegenelektrode. Es wurden Einzel- oder auch Mehrfach-Abscheidungen durchgeführt.

Da für die Elektrodeposition von DSA-Elektroden eine Konvektion notwendig ist, die über die Pumpenleistung in der 8fach-Durchflusszelle nicht zufriedenstellend eingestellt werden konnte, wurde die Präparation in Bechergläsern mit 4fach-Probenhaltern aus Silikon durchgeführt (Abbildung 31). Über magnetisches Rühren wurde eine Konvektion eingestellt. Die elektrische Kontaktierung der Arbeitselektroden erfolgt an der Rückseite über versilberte Kupferdrähte, die in den Silikonhalter integriert sind.

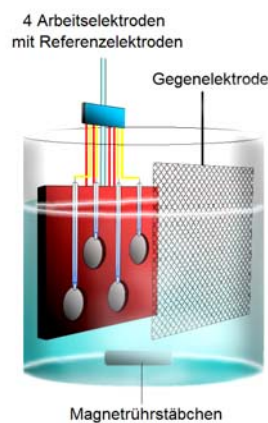


Abbildung 31: Aufbau für eine elektrochemische Multi-Abscheidung

Die Elektrolyttemperatur wurde über doppelwandige Glaszellen mit einem Thermostaten eingestellt.

4.2 RuO₂

Die katalytisch aktive Komponente in DSA-Elektroden ist RuO₂. Erste Experimente zur elektrochemischen Präparation von DSA-Elektroden wurden zunächst für reines RuO₂ getestet.

Reines RuO₂ kann über Cyclovoltammetrie aus wässrigen Lösungen von RuCl₃ abgeschieden werden (Abschnitt 2.3.3). Die elektrochemische Abscheidung erfolgt z. B. mit RuCl₃ (5 mmol/L) bei 80°C mit einer Scanrate von 50 mV/s, wobei das Potential linear zwischen den Grenzen 0 V und 1,2 V vs. NHE variiert wird. Die erhöhten Temperaturen sind notwendig, um die Fällung von amorphem Rutheniumoxid zu begünstigen. Die abgeschiedene Schicht wird anschließend durch thermische Behandlung in ein kristallines Oxid überführt. Die Kalzinierung erfolgt bei 450°C an Luft, wobei die Elektrode in 1 h von Raumtemperatur auf 450°C erhitzt und weitere 90 min bei konstanten 450°C getempert wird. Als Substrat wurde Titan verwendet.

Im Diffraktogramm (Abbildung 32) ist nach der Kalzinierung kristallines RuO₂ zu sehen mit einem Teilchendurchmesser von 15 nm gemäß einer Kristallitgrößenabschätzung nach Scherrer.

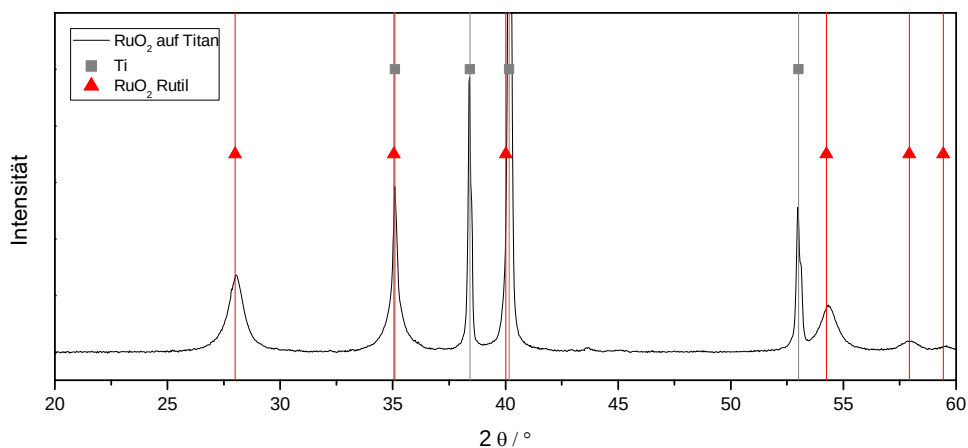


Abbildung 32: XRD RuO₂/Ti präpariert durch Cyclovoltammetrie

Wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, kann RuO₂ elektrochemisch auch durch elektrolytische Abscheidung präpariert werden, wobei über eine kathodisch generierte

Base an der Elektrode amorphes Rutheniumoxid oder -hydroxid gefällt wird. Die elektrochemische Abscheidung erfolgt z. B. mit RuCl_3 (5 mmol/L) bei 80°C mit einer konstanten kathodischen Stromdichte von -5 mA cm^{-2} . Die Kalzinierung erfolgt bei 450°C analog zu der oben beschriebenen Methode. Auch hier entsteht nanokristallines RuO_2 mit einer Kristallitgröße von ca. 20 nm.

Abbildung 33 und Abbildung 34 zeigen REM-Aufnahmen von RuO_2 -Schichten, die durch Cyclovoltammetrie und bei konstantem kathodischem Strom abgeschieden wurden. Die Oberflächen sind stark strukturiert. Bei der cyclovoltammetrischen Abscheidung werden blumenkohlartige Strukturen erhalten ähnlich wie sie auch bei nanokristallinen Edelmetallen beobachtet werden^{85, 86}. Die durch Gleichstrom abgeschiedenen Schichten zeigen korallenförmige Oberflächen. In beiden Fällen wird durch die starke Strukturierung eine große aktive Oberfläche erreicht.

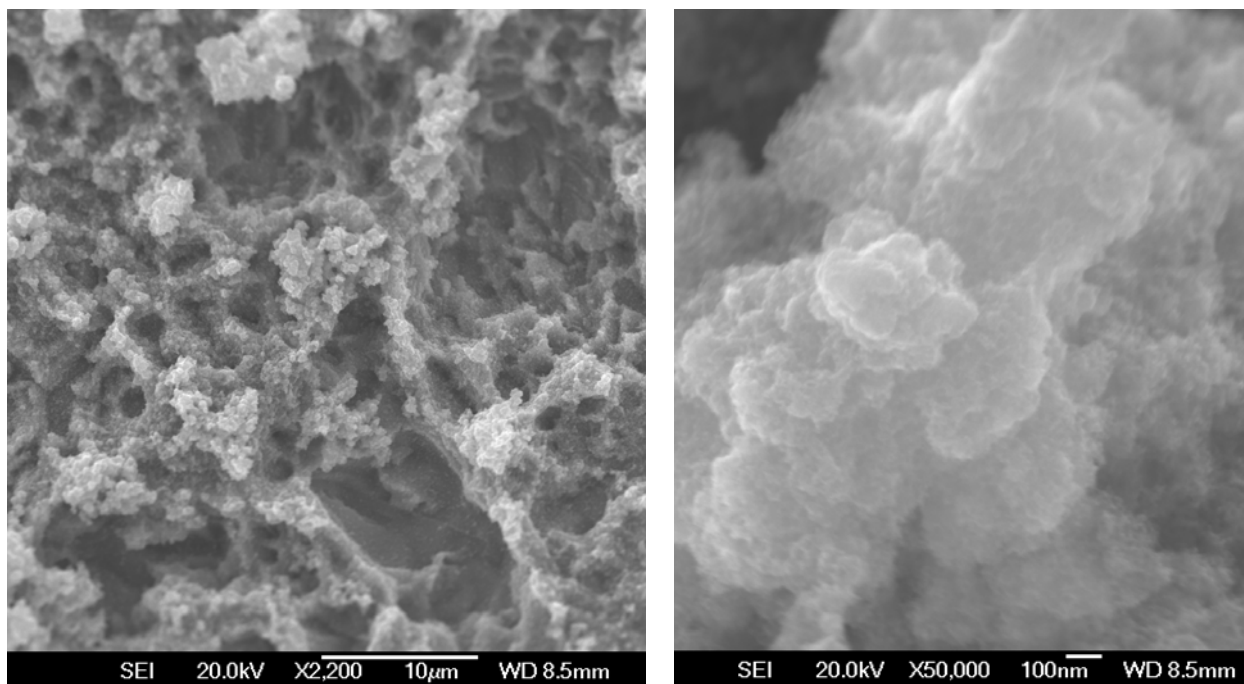


Abbildung 33: REM RuO_2/Ti , durch Cyclovoltammetrie präpariert

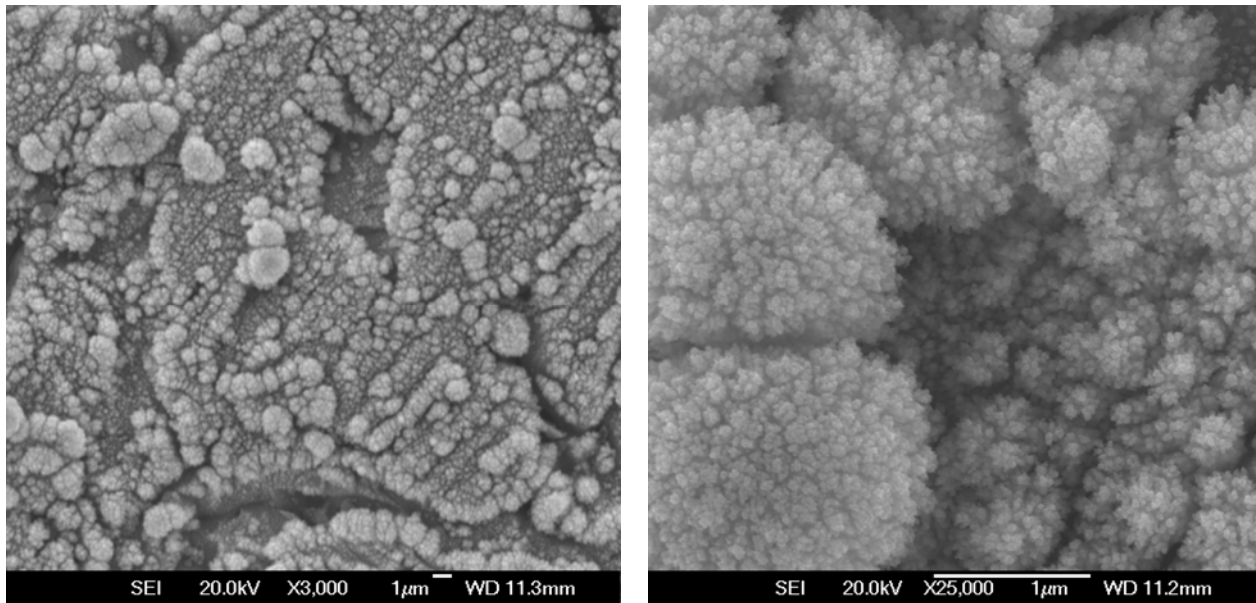


Abbildung 34: REM RuO₂/Ti, durch elektrolytische Abscheidung präpariert

Die elektrochemische Aktivität wurde durch Potentialmessungen unter Entwicklung von Chlor untersucht. Gemessen wurde in 3,5 mol/L NaCl bei Raumtemperatur und einer konstanten anodischen Stromdichte von 100 mA cm⁻² (Abbildung 35).

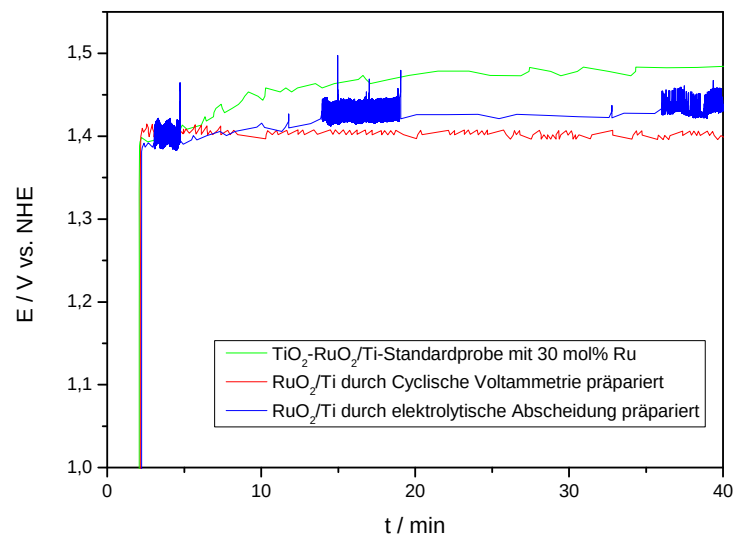


Abbildung 35: Potential-Zeit-Kurven von reinen RuO₂-Schichten im Vergleich zu einer TiO₂-RuO₂-Standardprobe mit 30 mol% RuO₂, gemessen in 3,5 mol/L NaCl (pH 3) bei Raumtemperatur und 100 mA cm⁻² (Potentiale ohne IR-Korrektur)

Die Potentialwerte für reines RuO_2 zeigen wie erwartet gegenüber einer TiO_2 - RuO_2 -Standardprobe mit 30 mol% Ru ein um 50 mV niedrigeres Chlorpotential und somit die höhere Aktivität. Die Standardprobe zeigt ein Chlorpotential von 1,45 V, während die elektrochemisch präparierten RuO_2 -Proben ein Potential von ca. 1,40 V zeigen. Reine RuO_2 -Schichten sind allerdings nicht langzeitstabil gegenüber der anodischen Chlorentwicklung⁴⁸.

Die oben beschriebenen Experimente wurden an Modellelektroden in Form von Plättchen mit 15 mm Durchmesser und 2 mm Dicke durchgeführt. In der industriellen Chlorelektrolyse werden keine glatten flächigen Titananoden verwendet, sondern Elektroden in Form von Netzen, sogenannte Titanstreckmetalle, die das Ablösen von entstehenden Gasblasen erleichtern. Daher wurde untersucht, ob die elektrochemische Präparationsmethode auch für diese komplexe Elektrodengeometrie anwendbar ist.

Analog zu den oben beschriebenen Beispielen wurde RuO_2 durch Cyclovoltammetrie und durch kathodische Gleichstromabscheidung auf Titanstreckmetalle mit einer Abmessung von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ elektrochemisch präpariert.

Das Ergebnis der cyclovoltammetrischen Abscheidung ist in Abbildung 36 zu sehen. Das Streckmetall zeigt eine gleichmäßig schwarze geschlossene Schicht aus RuO_2 . Die Präparation über die kathodische Gleichstromabscheidung zeigte das gleiche Ergebnis.

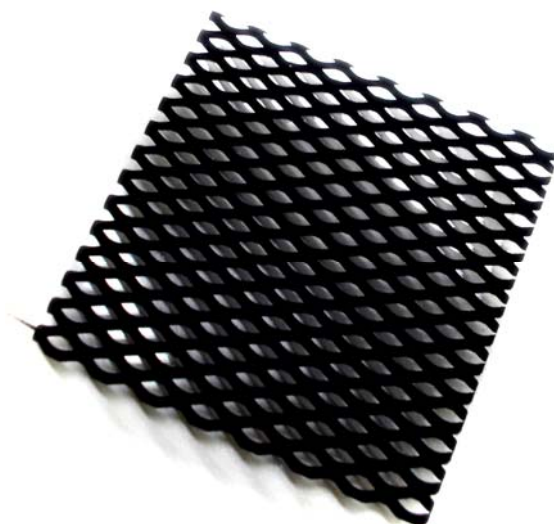


Abbildung 36: RuO_2 auf Titanstreckmetall mit $10 \times 10 \text{ cm}^2$ Abmessung, durch Cyclovoltammetrie präpariert

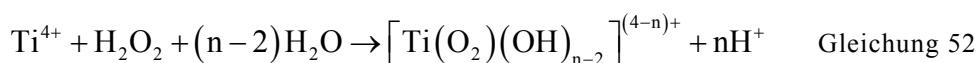
Die elektrochemische Präparationsroute ist somit auch für die Beschichtung von komplexen Elektrodengeometrien in Form von Streckmetallen geeignet. Das erfolgreiche Upscaling auf 100 cm²-Abmessungen lässt erwarten, dass auch größere Abmessungen elektrochemisch beschichtet werden können.

4.3 TiO₂-RuO₂-Mischoxide

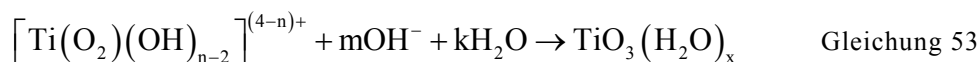
DSA-Elektroden benötigen neben der katalytisch aktiven Komponente auch eine stabilisierende Komponente, um die Langzeitstabilität unter anodischer Chlor-entwicklung zu gewährleisten. Neben RuO₂ als aktive Komponente wird standardgemäß das halbleitende TiO₂ als stabilisierende Komponente zugegeben.

Elektrochemische Präparationsrouten für reine TiO₂- oder RuO₂-Schichten sowie TiO₂-RuO₂-Kompositschichten finden sich zahlreich in der offenen Fachliteratur^{36, 87-90}. Für die Chlorelektrolyse sind Kompositschichten nicht von großer Bedeutung, da sie korrosionsempfindlich sind. Vielmehr ist eine Mischoxidbildung von RuO₂ mit TiO₂ erwünscht, da nur diese Mischoxidphase eine ausreichende anodische Korrosionsstabilität aufweist^{48, 49}. Für die Elektrodeposition von TiO₂-RuO₂-Mischoxid-Schichten ist nur eine Synthese bekannt, die von I. Zhitomirsky in mehreren Journals publiziert wurde^{8, 91}.

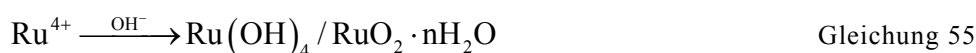
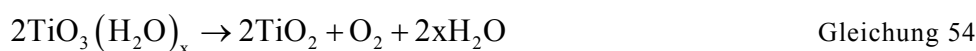
Das Abscheidungsbad besteht aus RuCl₃·nH₂O, TiCl₄ und H₂O₂ gelöst in einer Alkohol-Wasser-Mischung. Die chemischen Reaktionen der Synthese können nach den folgenden Gleichungen beschrieben werden^{8, 57}:



Hydrolyse:



Kalzinierung:



Die Abscheidung der Ti- und Ru-Komponenten erfolgt hierbei über zwei verschiedene Mechanismen. TiO_2 wird über Peroxokomplexe als Vorstufen abgeschieden, während die Abscheidung von RuO_2 über Hydroxovorstufen erfolgt. Die amorphen Vorstufen werden anschließend durch thermische Behandlung in kristalline Oxide überführt.

4.3.1 TiO_2 - RuO_2 -Synthese mit Peroxid

Die nach Zhitomirsky ⁸ beschriebene Synthese zur Herstellung von TiO_2 - RuO_2 -Mischoxiden verwendet eine Titan-Stammlösung mit TiCl_4 (5 mmol/L) und H_2O_2 (0,01 mol/L) in Methanol und eine Ruthenium-Stammlösung mit RuCl_3 (5 mmol/L) in Wasser. Beide Stammlösungen werden im Verhältnis 9 : 1 oder 3 : 1 gemischt. Die kathodische Gleichstromabscheidung erfolgt bei 1°C mit einer kathodischen Stromdichte von -20 mA cm^{-2} in mehreren Stufen für jeweils 10 min.

In ersten Experimenten wurde diese Synthesevorschrift nachgestellt. Die Phasenzusammensetzung der erhaltenen Schichten wurde mittels XRD untersucht und mit einer Standardprobe TiO_2 - RuO_2 /Ti mit 30 mol% Ru verglichen. Die Standardprobe wurde konventionell nach der thermischen Zersetzung präpariert und entspricht mit einer Zusammensetzung von 30 mol% RuO_2 dem Stand der Technik für die HCl-Elektrolyse. Die Qualität der aus der Elektrodeposition erhaltenen Schichten wurde danach beurteilt, inwieweit deren Diffraktogramme mit dem der Standardprobe übereinstimmen.

Das Diffraktogramm der Standardprobe (Abbildung 37) zeigt das Vorliegen von drei Phasen: eine reine TiO_2 -Phase mit Anatasstruktur, die am (101)-Reflex bei $25,4^\circ$ erkennbar ist, sowie zwei Rutilphasen, die am (110)-Reflex bei $27,8^\circ$ und $28,0^\circ$ erkennbar sind. Der (110)-Reflex bei $27,8^\circ$ entspricht einer titanreichen TiO_2 - RuO_2 -Rutil-Mischoxidphase, wohingegen der (110)-Reflex bei $28,0^\circ$ auf eine sehr rutheniumreiche TiO_2 - RuO_2 -Rutil-Mischoxidphase oder reinem RuO_2 zuzuordnen ist.

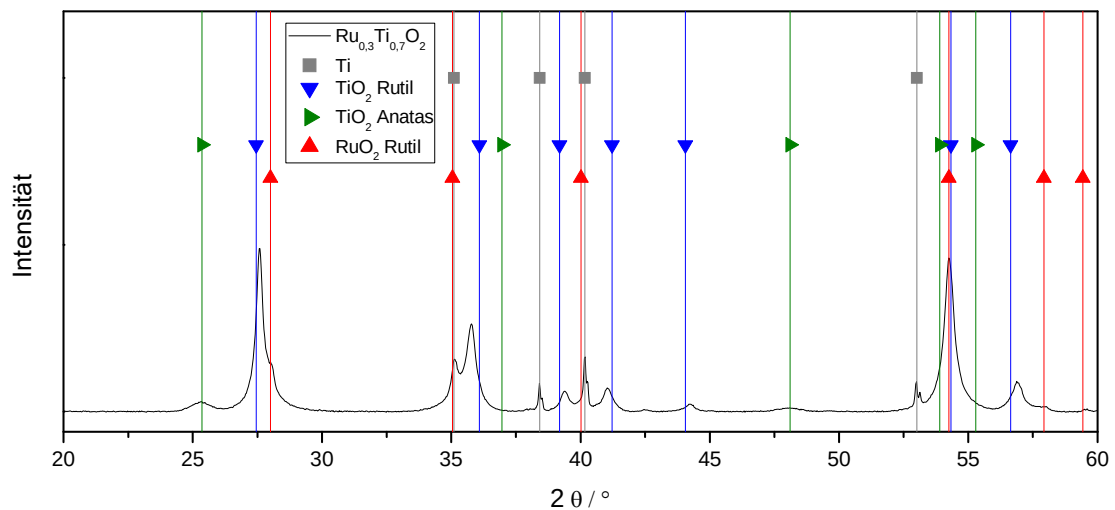


Abbildung 37: XRD Standardprobe $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ mit 30 mol% RuO_2

In nachstehender Abbildung sind Diffraktogramme von Schichten gezeigt, die gemäß der Synthese von Zhitomirsky erhalten wurden. Die Abscheidezeit betrug jeweils 20 min bei einer kathodischen Stromdichte von -20 mA cm^{-2} . Es wurden verschiedene Badzusammensetzungen getestet. Die Badzusammensetzung mit 25 mol% Ru entspricht der Mischung von Titan- und Rutheniumstammlösung im Verhältnis 3 : 1, wie in der Synthesevorschrift von Zhitomirsky beschrieben.

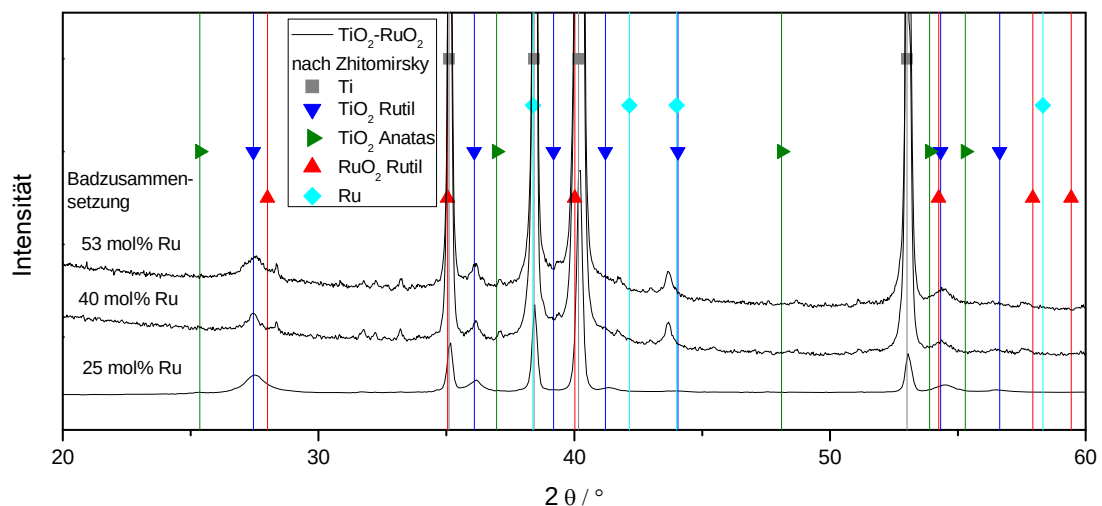


Abbildung 38: XRD $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ nach Zhitomirsky bei verschiedenen Badzusammensetzungen

Bei dieser Zusammensetzung ist im Diffraktogramm eine Rutilphase sichtbar, die vollständig auf der TiO_2 -Rutil-Referenz liegt. Gemäß einer chemischen Analyse durch ICP-OES besitzt dieses Coating eine RuO_2 -Zusammensetzung von 9 mol%. Bei dieser niedrigen RuO_2 -Zusammensetzung weist das Coating noch einen halbleitenden

Charakter auf und ist noch nicht ausreichend aktiv für die Chlorelektrolyse. Der Übergang von halbleitendem zu metallischem Charakter liegt für TiO_2 - RuO_2 -Mischoxide in einem Bereich von 20 bis 30 mol% RuO_2 ⁶. Durch Erhöhung der Rutheniumkonzentration im Abscheidungsbad wurde versucht, Coatings mit einem höheren RuO_2 -Gehalt zu erhalten. Diffraktogramme hierzu sind ebenfalls in Abbildung 38 mit Badzusammensetzungen von 40 und 53 mol% Ru gezeigt. Für die Badzusammensetzung von 40 mol% Ru ist eine Rutilphase sichtbar, die sehr nahe an der TiO_2 -Rutil-Referenz liegen. Des Weiteren haben sich nicht identifizierbare Nebenphasen gebildet. Die Badzusammensetzung von 53 mol% Ru liefert mehrere überlagerte Rutilphasen und ebenfalls nicht identifizierbare Nebenphasen. Bei beiden Zusammensetzungen wurde eine geringere Abscheidungsrate beobachtet. Die abgeschiedene Masse betrug nur 1/5 der Beladung, die bei der Badzusammensetzung von 25 mol% Ru erhalten wurde.

Allgemein trat bei der Synthese von Zhitomirsky das Problem auf, dass unter den beschriebenen Synthesebedingungen in methanolischer Lösung bei 1 °C die vorgegebene konstante Stromdichte von -20 mA cm^{-2} schwer aufrechtzuerhalten ist. Trotz hoher Abscheidespannungen bis zu 20 V sank der vorgegebene Strom teilweise nach wenigen Sekunden unter den vorgegebenen Wert, was die Reproduzierbarkeit der Synthese erheblich erschwerte. Da es nach diesen Abscheideexperimenten nicht gelungen war, einen eindeutigen TiO_2 - RuO_2 -Rutil-Mischoxidpeak zu erhalten, der wie bei der Standardprobe deutlich zwischen den (110)-Rutil-Referenzen von reinem TiO_2 mit $27,48^\circ$ und reinem RuO_2 mit $28,01^\circ$ liegt, wurden an der Synthese weitere Modifizierungen vorgenommen .

In weiteren Experimenten wurde die Salzkonzentration erhöht, um die ionische Leitfähigkeit zu verbessern. Nach mehreren Experimenten in Methanol wurde später zu nichttoxischem Ethanol und Isopropanol gewechselt. Der Einfluss folgender Syntheseparameter auf die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften der TiO_2 - RuO_2 -Abscheidungen wurde systematisch untersucht:

- Ti-Ru-Zusammensetzung im Abscheidungsbad

- Abscheidungsstromdichte
- Abscheidungszeit
- Kalzinierungstemperatur

Als Substrate dienten Ti-Plättchen (15 mm Durchmesser, 2 mm Dicke).

Abscheidungsbad I enthält TiCl_4 (0,02 mol/L), H_2O_2 (0,08 mol/L) und RuCl_3 (2,2 mmol/L) in einer Ethanol-Wasser-Mischung im Volumenverhältnis 3 : 1. Das Molverhältnis von Ti:Ru beträgt 9 : 1.

Abscheidungsbad II enthält TiCl_4 (0,02 mol/L), H_2O_2 (0,08 mol/L) und RuCl_3 (6,6 mmol/L) in einer Ethanol-Wasser-Mischung im Volumenverhältnis 3 : 1. Das Molverhältnis von Ti:Ru beträgt 3 : 1.

Die Abscheidung erfolgte in gerührter Lösung bei 5°C mit den in Tabelle 1 gegebenen Stromdichten und Abscheidezeiten.

Tabelle 1: Syntheseparameter für die Abscheidung von $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ aus Bad I und Bad II

5 mA cm ⁻²	10 mA cm ⁻²	15 mA cm ⁻²	20 mA cm ⁻²	25 mA cm ⁻²
3 h	3 h	3 h	1,5 h	1,5 h
6 h	6 h	6 h	3 h	3 h
9 h	9 h	9 h	4,5 h	4,5 h
12 h	12 h	12 h	6 h	

Nach der Abscheidung wurden die Proben nach der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Methode bei 450°C kalziniert. Die Diffraktogramme der Abscheidungen aus Bad I mit einer Ti-Ru-Badzusammensetzung von 9:1 sind in den Abbildungen 39-41 für verschiedene Abscheidungsstromdichten gezeigt. Bei einer Stromdichte von -5 mA cm⁻² bei 12 h Abscheidungszeit ist nur wenig TiO_2 in Anatas-Modifikation erkennbar (Abbildung 39). Bei einer Stromdichte von -10 mA cm⁻² bei 12 h Abscheidungszeit ist der TiO_2 -Anatas-Reflex schon etwas ausgeprägter. Erst bei einer Stromdichte von -15 mA cm⁻² mit 12 h Abscheidungszeit (Abbildung 41) ist neben der TiO_2 -Anatasphase auch eine Rutilphase sichtbar. Der Reflex ist jedoch zu schwach, um aussagen zu können, ob es sich hierbei um eine $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -Rutil-Mischoxidphase handelt. Eine

weitere Erhöhung der Stromdichte auf -20 und -25 mA cm^{-2} zeigt das gleiche Ergebnis.

Insgesamt betrug die abgeschiedene Beladung weniger als $0,5 \text{ mg}$ pro Elektrode. Bad I ergab somit eine sehr schlechte Stromausbeute.

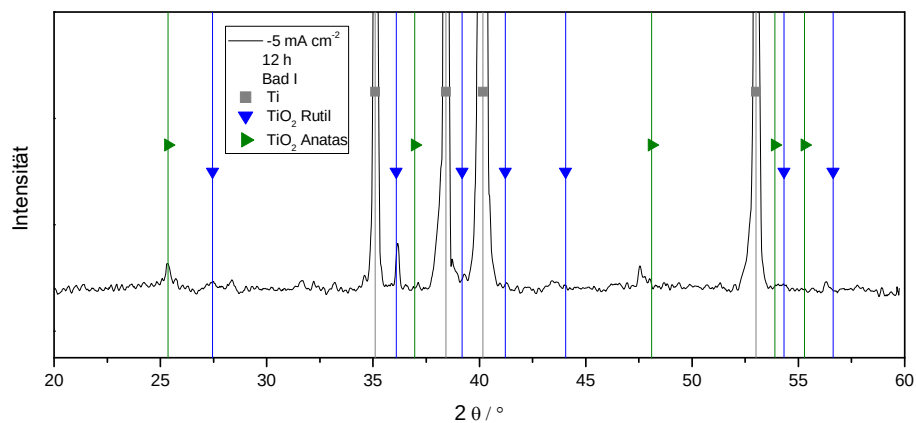


Abbildung 39: XRD Bad I, Abscheidung bei -5 mA cm^{-2} , 12 h

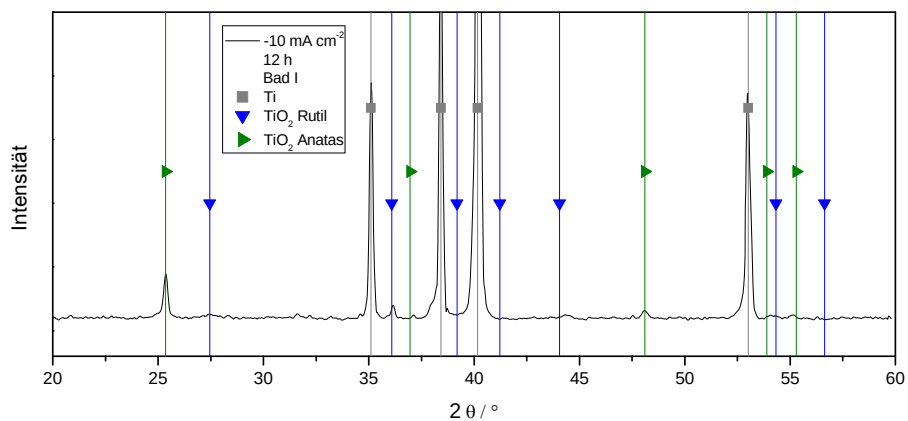


Abbildung 40: XRD Bad I, Abscheidung bei -10 mA cm^{-2} , 12 h

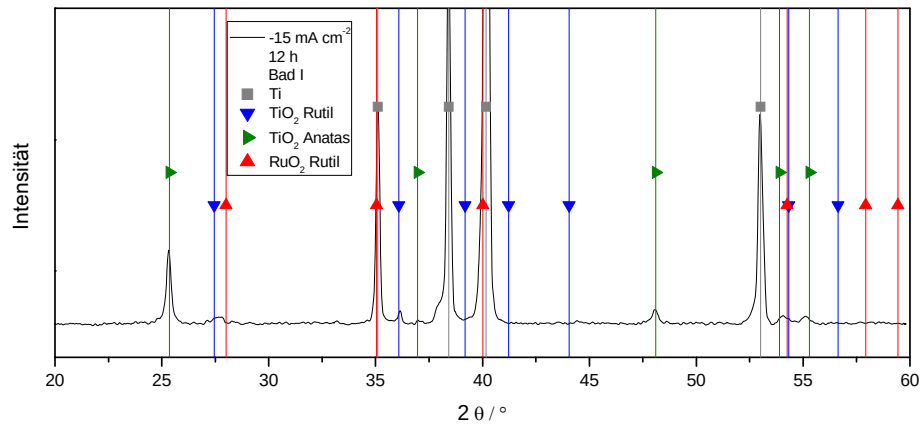


Abbildung 41: XRD Bad I, Abscheidung bei -15 mA cm^{-2} , 12 h

Die Abbildungen 42 und 43 zeigen Diffraktogramme, die aus Abscheidungen von Bad II mit einer Ti-Ru-Badzusammensetzung von 3 : 1 erhalten wurden. Bei einer Abscheidungsstromdichte von -5 mA cm^{-2} sind zwei Rutilphasen erkennbar, die sich reinem TiO_2 und reinem RuO_2 zuordnen lassen (Abbildung 42). Zusätzlich sind metallische Rutheniumphasen sichtbar. Es ist anzunehmen, dass die reine RuO_2 -Rutilphase durch die thermische Behandlung aus dem metallischen Ruthenium hervorgegangen ist. Bei einer höheren Stromdichte von -15 mA cm^{-2} wird kein Rutheniummetall abgeschieden (Abbildung 43). Das Diffraktogramm zeigt eine TiO_2 -Anatasphase und eine TiO_2 -Rutilphase. Auch bei noch höheren Stromdichten von -20 und -25 mA cm^{-2} wird das gleiche Ergebnis erhalten.

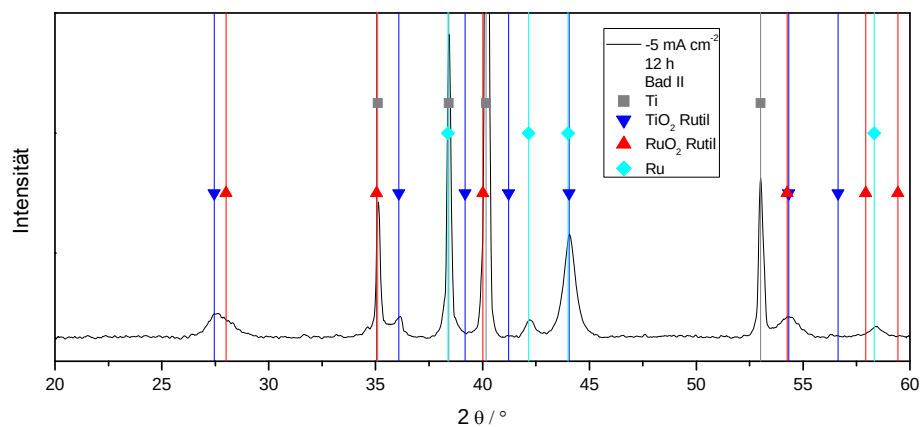


Abbildung 42: XRD Bad II, Abscheidung bei -5 mA cm^{-2} , 12 h

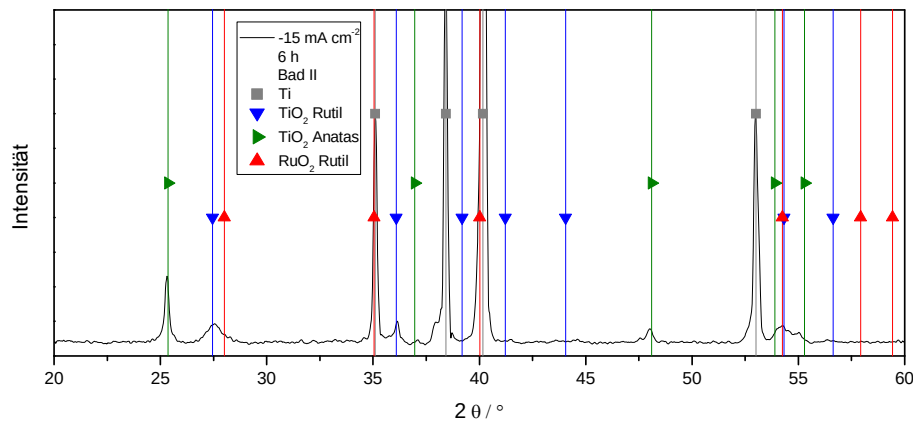


Abbildung 43: XRD Bad II, Abscheidung bei -5 mA cm^{-2} , 12 h

Die Diffraktogramme der Abscheidungen von Bad I und Bad II mit verschiedenen Abscheidungsstromdichten zeigen keine eindeutige $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -Mischoxidphase wie sie im Diffraktogramm der Standardprobe (Abbildung 37) zu sehen ist. Die Stromausbeuten sind sehr gering. Bei 12 h Abscheidezeit wurden pro Elektrode maximal 0,5 mg Beladung erreicht.

Die REM-Aufnahme für eine Abscheidung bei -15 mA cm^{-2} aus Bad I zeigt eine aufgeraute Oberfläche, die der Morphologie der vorbehandelten sandgestrahlten Titanelektrode entspricht. Die Abscheidung aus Bad II ergibt hingegen die für DSA-Elektroden typische Mud-Cracked-Struktur.

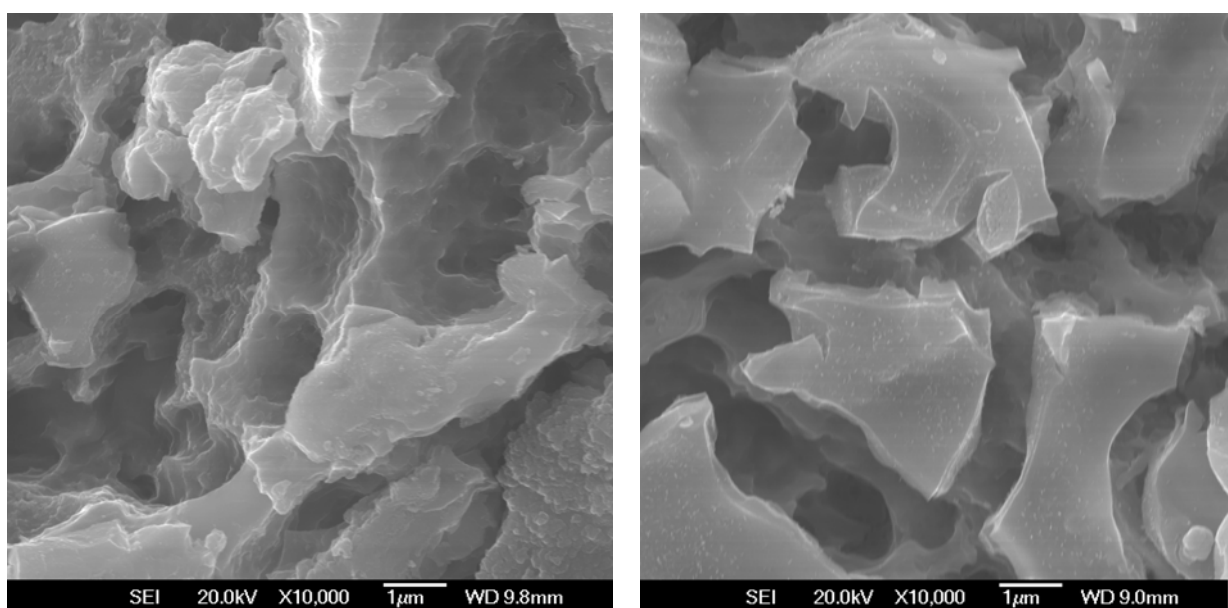


Abbildung 44: REM Bad I, -15 mA cm^{-2} , 6 h

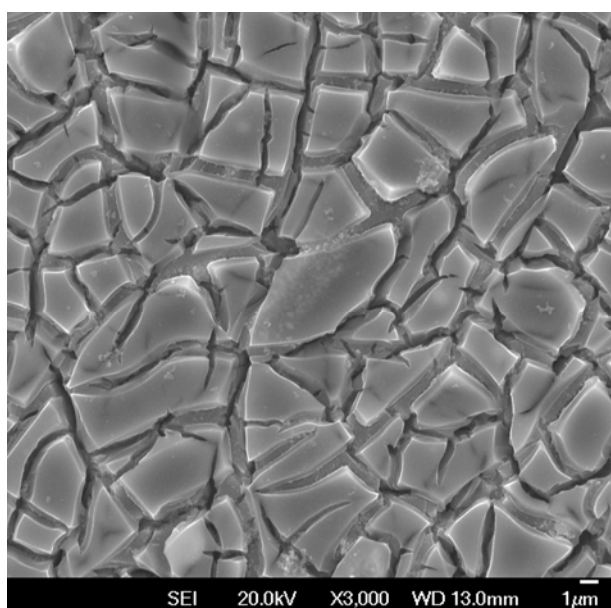


Abbildung 45: REM Bad II, -15 mA cm^{-2} , 6 h

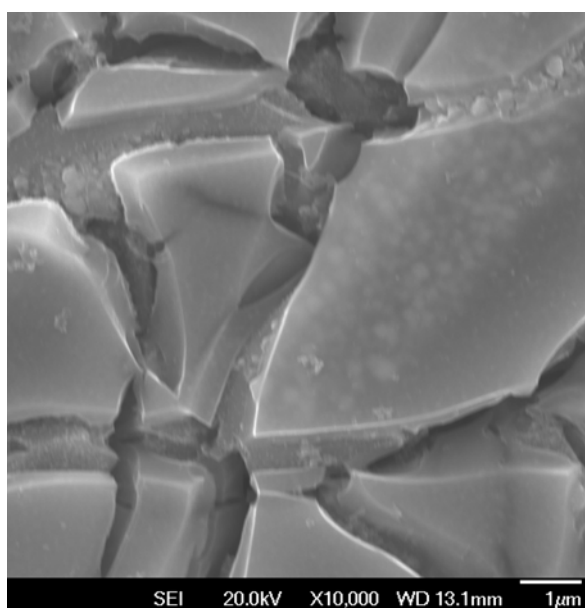


Abbildung 46: REM Standardprobe $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ mit 30 mol% RuO_2

Die elektrochemische Aktivität wurde durch Potentialmessungen unter Chlorentwicklung untersucht. Gemessen wurde in 3,5 mol/L NaCl bei 50°C und einer konstanten anodischen Stromdichte von 100 mA cm^{-2} .

Die $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ -Standardprobe mit 30 mol% Ru zeigt unter diesen Messbedingungen ein Chlorpotential von 1,45 V vs. NHE.

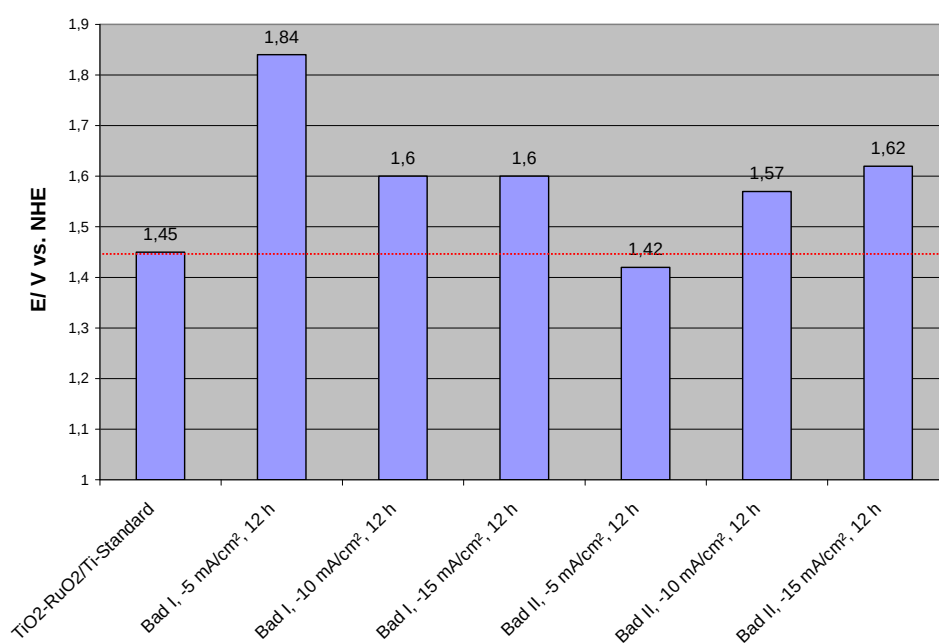


Abbildung 47: Chlorpotentiale bei 100 mA cm^{-2} für Abscheidungen aus Bad I und Bad II
(Potentiale ohne IR-Korrektur)

Die Proben, die mit Bad I abgeschieden wurden, zeigen für alle Stromdichten ein erhöhtes Potential von mehreren 100 mV gegenüber der $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ -Standardprobe. Die Proben aus Bad II zeigen für die Stromdichten -10 und -15 mA cm^{-2} ebenfalls erhöhte Potentialwerte um mehrere 100 mV. Für die Abscheidung von 5 mA cm^{-2} wird ein um 30 mV niedrigeres Potential erhalten. Betrachtet man jedoch das zugehörige Diffraktogramm der Probe (Abbildung 42), lässt sich diese hohe Aktivität auf das Vorliegen der metallischen Rutheniumphase zurückführen, die sich unter anodischer Chlorentwicklung auflöst.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen ergaben im XRD keine ausgeprägten (110)-Rutilreflexe zwischen den reinen TiO_2 - und RuO_2 -Referenzen, die sich wie bei der $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -Standardprobe eindeutig einem Rutil-Mischoxid zuordnen lassen. Somit scheint die Mischoxidbildung noch unzureichend zu sein. Für DSA-Elektroden ist eine gute Mischoxidbildung sehr wichtig, da sie für die Stabilität dieser Elektroden verantwortlich ist. Reines RuO_2 ist unter anodischer Sauerstoffentwicklung, die mit der Chlorentwicklung einhergeht, korrosionsempfindlich. Erst die Mischoxidbildung von RuO_2 mit TiO_2 sorgt für eine ausreichende Korrosionsstabilität^{48, 49}. Nach Zhitomirsky kann die Phasentrennung in mehrere Rutilphasen auf die unterschiedlichen Abscheidungsmechanismen der Titan- und Ruthenium-komponenten zurückgeführt werden, da beide Prozesse voneinander unabhängig ablaufen⁹¹.

4.3.2 $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -Synthese ohne Peroxid

Die in Abschnitt 4.3.1 untersuchte Elektrosynthese erforderte noch weitere Optimierung. Bei der Lösungsfindung wurden folgende Punkte beachtet:

1. Förderung der Mischoxidbildung: Die Homogenität in der Abscheidung von Ti- und Ru-Komponenten muss verbessert werden.
2. Badstabilität: Titanlösungen sind hydrolyseempfindlich und werden daher in der Regel über Peroxo- oder Oxalatkomplexe stabilisiert^{91, 92}

3. Unterdrückung von Nebenphasen: Als Nebenreaktion kann die kathodische Elektrodeposition von Rutheniummetall auftreten. Metallisches Ruthenium ist unter anodischen Chlorelektrolyse-Bedingungen instabil.
4. Erhöhung der Abscheidungsrate

Um die Mischoxidbildung von TiO_2 und RuO_2 zu fördern, muss die Abscheidung beider Komponenten über die gleiche chemische Route erfolgen. Titan muss also ebenfalls wie das Ruthenium über Hydroxokomplexe als Vorstufen abgeschieden werden. Nach Roginskaya und Morozova ⁷ verläuft die TiO_2 - RuO_2 -Mischoxidbildung über Cluster von hydratisierten Rutheniumoxiden, die sich an die Oberfläche von hydratisierten Titanoxidpartikeln anlagern. Durch thermische Behandlung wird diese Form in ein Mischoxid überführt, wobei die Ru- und Ti-Komponenten aus nanoskaligen Clustern bestehen und durch Chlorid, Wasser- und Hydroxogruppen vernetzt sind. Peroxokomplexe sind nach diesem Modell nicht aufgeführt ⁷.

Versuche zur elektrochemischen Abscheidung von reinem TiO_2 zeigten, dass dieses auch ohne Zugabe von Peroxid über Hydroxokomplexe kathodisch abgeschieden werden kann. Da die Titanlösung in diesem Falle nicht über Peroxokomplexe stabilisiert wird, wird die Lösung mit Salzsäure angesäuert und so die Ausflockung von amorphen Titanhydroxiden im Elektrolyten verhindert. Bei einer Temperatur von 5°C bleibt die Lösung über Wochen stabil.

Ein Abscheidungsbad für TiO_2 ohne Peroxid besteht aus i-PrOH und Wasser im Volumenverhältnis 3 : 1, TiCl_4 (60 mmol/L) und HCl (20 mmol/L). Die Abscheidung erfolgt kathodisch bei 5°C mit einer Stromdichte von -160 mA cm^{-2} auf Titan. Die Probe wird anschließend nach dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen Verfahren bei 450°C kalziniert.

Abbildung 48 zeigt das Diffraktogramm einer TiO_2 -Schicht auf Ti, die mit einer Abscheidezeit von 20 min präpariert wurde. Es entsteht überwiegend die TiO_2 -Anatasmodifikation.

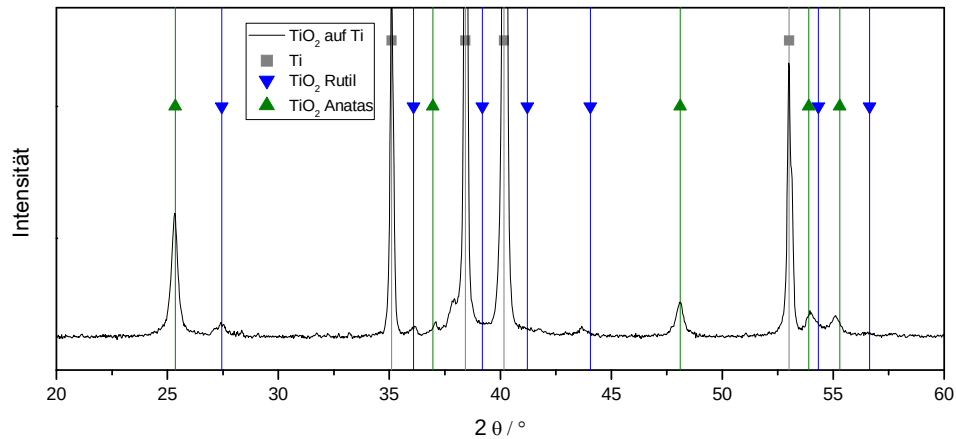


Abbildung 48: XRD TiO₂/Ti

Um nachzuweisen, dass die TiO₂-Reflexe nicht allein durch die Kalzinierung des Titansubstrats zustande kommen, wurde eine elektrochemisch abgeschiedene TiO₂-Schicht unkalziniert im amorphen Zustand durch Ultraschallbehandlung in Wasser von der Titanelektrode abgelöst und die erhaltene Suspension in Salzsäure aufgelöst. Die Probenlösung wurde durch ICP-OES analysiert und es konnte Titan qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden

Die Bildung einer TiO₂-Schicht mit der Ausbildung von Rissen ist auch mittels REM sichtbar (Abbildung 49).

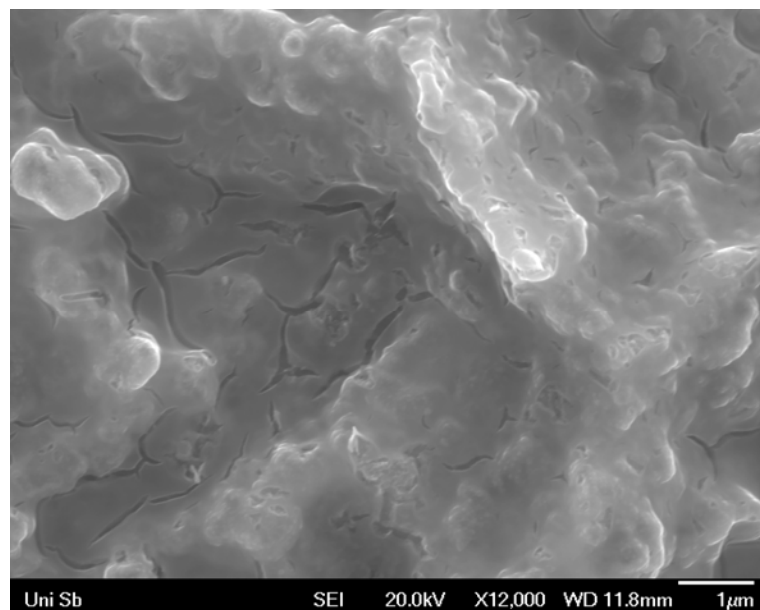


Abbildung 49: REM TiO₂/Ti

Damit ist gezeigt, dass TiO_2 ebenso wie RuO_2 über die gleiche chemische Route via Hydroxokomplexe elektrochemisch abgeschieden werden kann. Ein optimiertes Bad zur Abscheidung von TiO_2 - RuO_2 -Mischoxiden, das in dieser Arbeit entwickelt wurde, besteht aus den folgenden Komponenten:

i-PrOH und Wasser im Volumenverhältnis 9 : 5, TiCl_4 (63 mmol/L), RuCl_3 (15 mmol/L), HCl (20 mmol/L) und NaCl (12 mmol/L). Der prozentuale Ru-Gehalt beträgt in dieser Badzusammensetzung 20 mol%.

Die Elektrodeposition erfolgt auf Titanplättchen (15 mm Durchmesser, 2 mm Dicke) mit einem 3-Elektroden-System in einer 1-Kompartimentzelle unter mäßigem Rühren bei 5°C und einer konstanten Stromdichte von -56 mA cm^{-2} . Die Gegenelektrode besteht aus einem elektrochemisch beschichteten TiO_2 - RuO_2 -Ti-Netz. Referenz-elektrode ist Ag/AgCl . Die Probe wird anschließend nach dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen Verfahren bei 450°C kalziniert.

Das Diffraktogramm einer unter diesen Bedingungen abgeschiedenen Probe mit einer Abscheidedauer von 20 min ist in Abbildung 50 gezeigt.

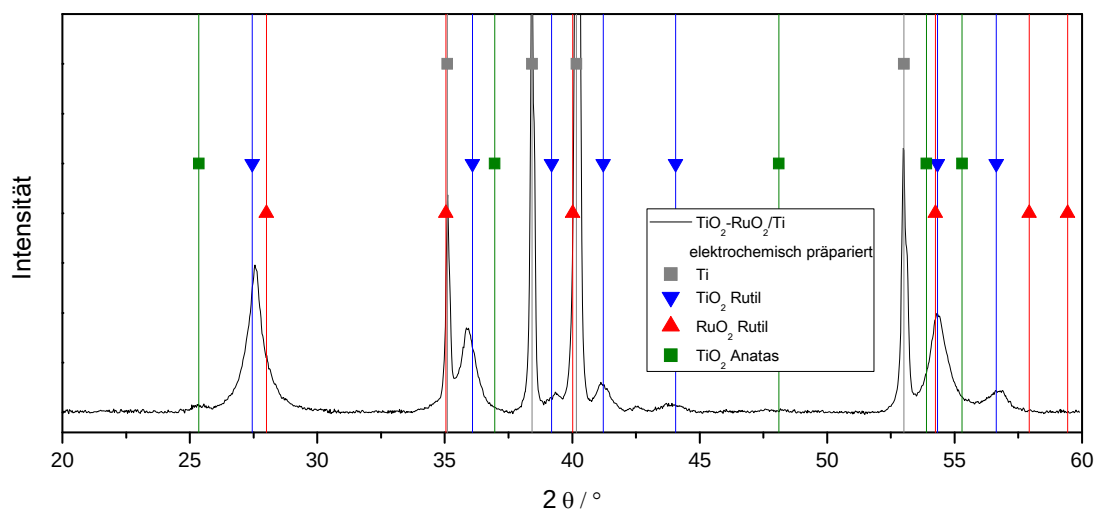


Abbildung 50: XRD TiO_2 - RuO_2 /Ti elektrochemisch abgeschieden

Das Diffraktogramm zeigt wenig TiO_2 in Anatas-Modifikation und eine homogene Rutilphase. Der (110)-Reflex für die Rutilphase befindet sich mit $27,6^\circ$ zwischen den Referenzen für reines TiO_2 ($27,48^\circ$) und reines RuO_2 ($28,01^\circ$). Es liegt somit eindeutig ein Rutil-Mischoxid vor. Die quantitative Elementanalyse einer analog

abgeschiedenen Probe, die nicht kalziniert wurde, ergab einen RuO_2 -Gehalt von 18 mol%. Das hier erhaltene Diffraktogramm über die peroxidfreie Synthese kommt deutlich näher an die TiO_2 - RuO_2 -Standardprobe heran als die zuvor aus der peroxidhaltigen Synthese erhaltenen Diffraktogramme.

4.3.3 Einfluss der Stromdichte

Die Phasenbildung ist von der gewählten Abscheidungsstromdichte bzw. Überspannung abhängig. Abbildung 51 zeigt Diffraktogramme, die mit dem in Abschnitt 4.3.2 angegebenen Bad bei verschiedenen Stromdichten abgeschieden wurden.

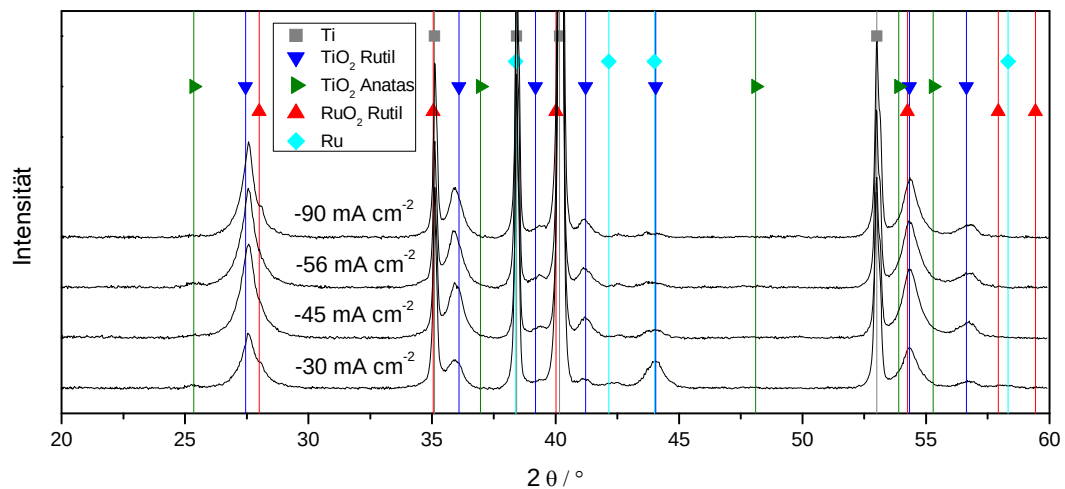


Abbildung 51: XRD TiO₂-RuO₂/Ti bei verschiedenen Stromdichten

Bei einer Stromdichte von -30 mA cm^{-2} zeigt das Diffraktogramm eine TiO₂-RuO₂-Rutil-Mischoxidphase und eine Rutilphase, die der Referenz von reinem RuO₂ entspricht. Außerdem tritt als Nebenphase metallisches Ruthenium auf. Die reine RuO₂-Rutilphase ist offensichtlich aus dieser Ruthenium-Metallphase durch die Kalzinierung hervorgegangen. Erhöht man die Stromdichte auf -45 mA cm^{-2} ist nur noch eine einheitliche TiO₂-RuO₂-Rutil-Mischoxidphase zu sehen und der Ruthenium-Metallreflex verliert an Intensität. Bei einer weiteren Erhöhung der Stromdichte auf -56 mA cm^{-2} ist der Metallreflex fast vollständig verschwunden. Bei einer Stromdichte von -90 mA cm^{-2} spaltet die Rutilphase in zwei Phasen auf. Neben der TiO₂-RuO₂-Rutil-Mischoxidphase entsteht zusätzlich eine RuO₂-Rutilphase.

Die Ergebnisse sind darauf zurückzuführen, dass an der Kathode zwei Reaktionen ablaufen können: eine kathodische Metallabscheidung und eine kathodische Wasserzerersetzung, die in einem chemischen Schritt für die Oxidbildung

verantwortlich ist. Bei niedrigen Stromdichten bzw. Überspannungen dominiert die thermodynamisch bevorzugte Ruthenium-Metalldeposition. Bei höheren Stromdichten ist die kathodische Wasserzersetzung dominierend. Wird bei sehr hohen Stromdichten zuviel OH^- generiert, beschleunigt sich die Abscheidungsrate der Ru-Komponente und RuO_2 fällt als Nebenphase an.

4.3.4 Einfluss der Badzusammensetzung

Die Coatingzusammensetzung wurde in Abhängigkeit von der Ti-Ru-Badzusammensetzung, der Abscheidungsstromdichte und der Abscheidezeit untersucht. Die quantitative Elementanalyse erfolgte mittels ICP-OES an unkalzinierten Proben. Diese wurden aus einem Bad bestehend aus i-PrOH und Wasser im Volumenverhältnis 9 : 5, TiCl_4 (63 mmol/L), HCl (20 mmol/L) und NaCl (12 mmol/L) mit variierender RuCl_3 -Konzentration (Tabelle 2) abgeschieden. Für jede Badzusammensetzung wurden jeweils Proben bei -56 mA cm^{-2} mit 30 und 60 min Abscheidezeit angefertigt, und ebenso bei -113 mA cm^{-2} mit 6 und 12 min.

Tabelle 2: Badzusammensetzungen zur Untersuchung der Coatingzusammensetzung

$c(\text{RuCl}_3)/\text{mmol/L}$	Badzusammensetzung Ru-Gehalt/mol%
3,2	5
6,3	9
10,1	14
12,7	17
15,2	20
22,8	27

Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Abbildung 52 und Abbildung 53 graphisch dargestellt.

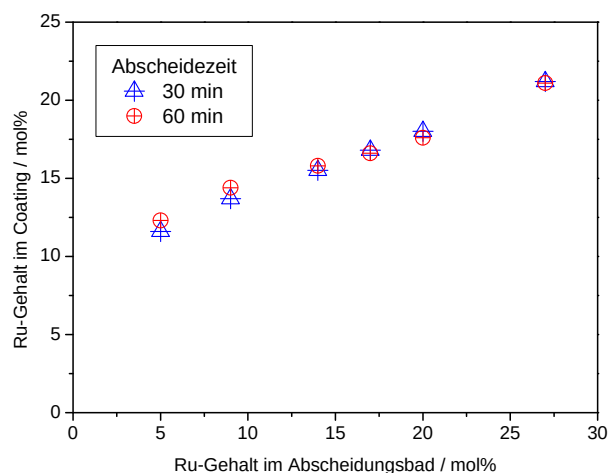


Abbildung 52: Coatingzusammensetzung vs. Badzusammensetzung bei -56 mA cm^{-2}

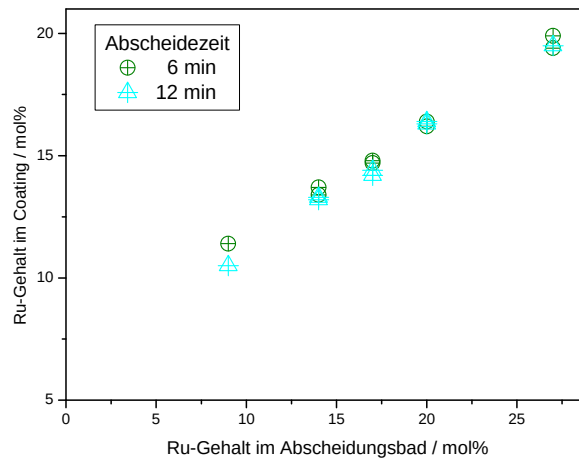


Abbildung 53: Coatingzusammensetzung vs. Badzusammensetzung bei -113 mA cm^{-2}

Aus den Graphen ist ersichtlich, dass die Coatingzusammensetzung linear von der Badzusammensetzung abhängt. Damit kann die Coatingzusammensetzung durch die Ti-Ru-Zusammensetzung im Abscheidungsbad kontrolliert werden. Die Messdaten aus Abbildung 52 und Abbildung 53 wurden durch lineare Regression ausgewertet (Tabelle 3). Bei unterschiedlichen Abscheidezeiten ergeben sich für die Coatingzusammensetzung annähernd gleiche Werte, wie auch aus den Steigungen der Geradengleichungen ersichtlich ist. Die Stöchiometrie ist somit von der Abscheidezeit unabhängig und bleibt über die gesamte Zeit konstant.

Tabelle 3: Geradengleichung: Abhängigkeit der Coatingzusammensetzung von der Badzusammensetzung

$j / \text{mA cm}^{-2}$	t / min	Steigung der Regressionsgeraden
-56	30	0,39
-56	60	0,39
-113	6	0,46
-113	12	0,46

In Abbildung 54 sind Diffraktogramme von kalzinierten $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ -Proben, die bei verschiedenen Ti-Ru-Badzusammensetzungen abgeschieden wurden, dargestellt. Bei niedrigem Ru-Gehalt entstehen eine TiO_2 -Anatasphase und eine $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -

Mischoxid-Rutilphase, wobei der (110)-Rutilreflex fast vollständig auf der Position der reinen TiO_2 -Referenz liegt. Mit zunehmender Rutheniumkonzentration verschiebt sich die Peakposition zwischen die Referenzpositionen. Bei einer hohen Rutheniumkonzentration von 38 mol% bildet sich eine weitere Rutilphase, die reinem RuO_2 entspricht.

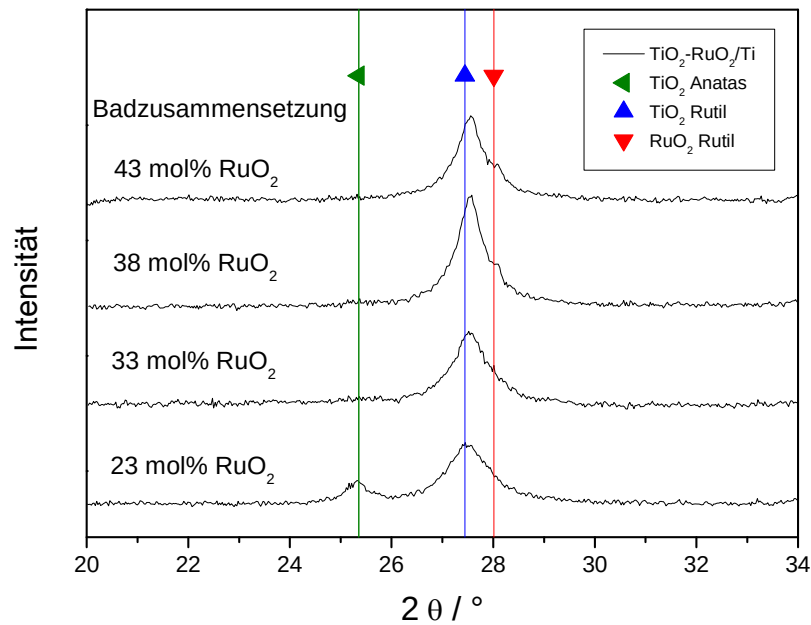


Abbildung 54: XRD $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ bei verschiedenen Badzusammensetzungen

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass die $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -Mischoxidbildung mit diesem Abscheideverfahren auf RuO_2 -Gehalte < 30 mol% begrenzt ist. Bei höheren Gehalten kommt es zur Entmischung der Rutilphasen. Gemäß dem in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -Phasendiagramm liegt die thermodynamische Mischbarkeit bei ca. 20 mol% Ru. Das Diffraktogramm einer konventionell präparierten $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ -Standardprobe zeigt mit einem Gehalt von 30 mol% RuO_2 ebenfalls eine Entmischung der Rutilphase (Abbildung 37).

4.3.5 Einfluss der hydrodynamischen Bedingungen

Ebenfalls wurde der Einfluss der Strömungsbedingungen im Elektrolyten untersucht. Während der Abscheidung wird der Elektrolyt gerührt. Die Konvektion soll der Ausbildung von Konzentrationsgradienten entgegenwirken, damit eine homogene Durchmischung der Ti- und Ru-Komponenten gewährleistet ist. An der Kathode wird während der Abscheidung OH^- gebildet, das zur Ausfällung der Metallhydroxide an der Elektrode führt. Der Überschuss an OH^- wird durch den sauren Elektrolyten neutralisiert. Andernfalls fallen die Hydroxide im Elektrolyten aus und man erhält Pulver statt Schichten. Das Rühren soll gewährleisten, dass das überschüssige OH^- rechtzeitig abreagiert, bevor es zur Ausfällung im Elektrolyten kommt.

Um konstante hydrodynamische Bedingungen zu erhalten, wurden Abscheidungen mit einer RDE durchgeführt. Über die Rotationsrate kann die Stärke der Konvektion kontrolliert werden.

Als Substrate dienten Titanplättchen. Das Abscheidungsbad enthält i-PrOH und Wasser im Volumenverhältnis 9 : 5, TiCl_4 (63 mmol/L), RuCl_3 (15 mmol/L), HCl (20 mmol/L) und NaCl (12 mmol/L). Die Abscheidung erfolgte bei 5°C für jeweils 20 min bei einer Stromdichte von -56 mA cm^{-2} und bei -113 mA cm^{-2} . Die Rotationsraten wurden variiert mit den Werten 0 Hz, 1,7 Hz, 8,3 Hz, 16,7 Hz und 50 Hz. Die abgeschiedene Schicht wird wie in Abschnitt 4.2 beschrieben bei 450°C kalziniert.

In Abbildung 55 und Abbildung 56 sind Diffraktogramme dieser Versuchsreihen dargestellt.

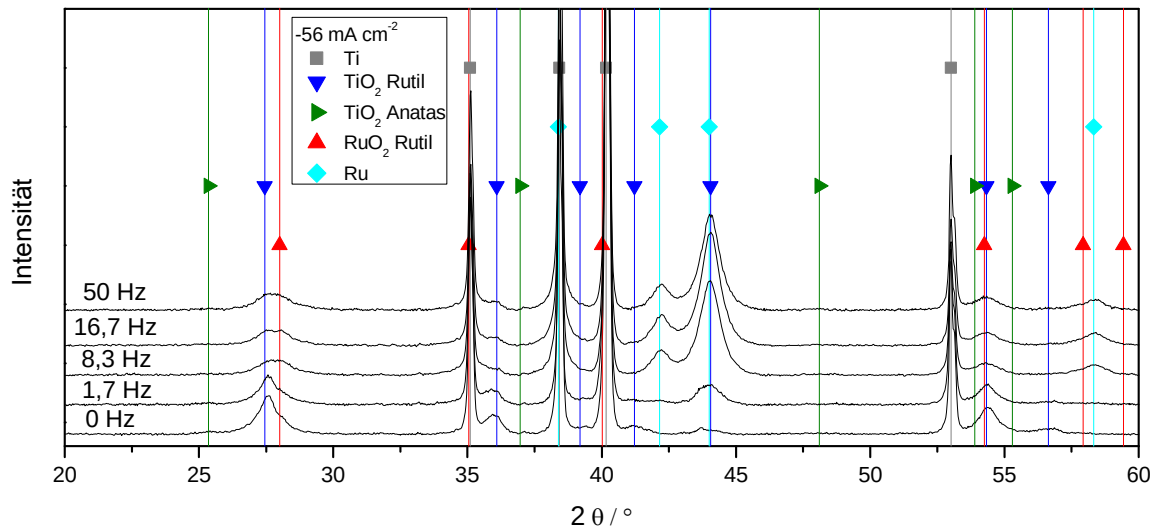


Abbildung 55: XRD $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ bei verschiedenen Rotationsraten bei -56 mA cm^{-2}

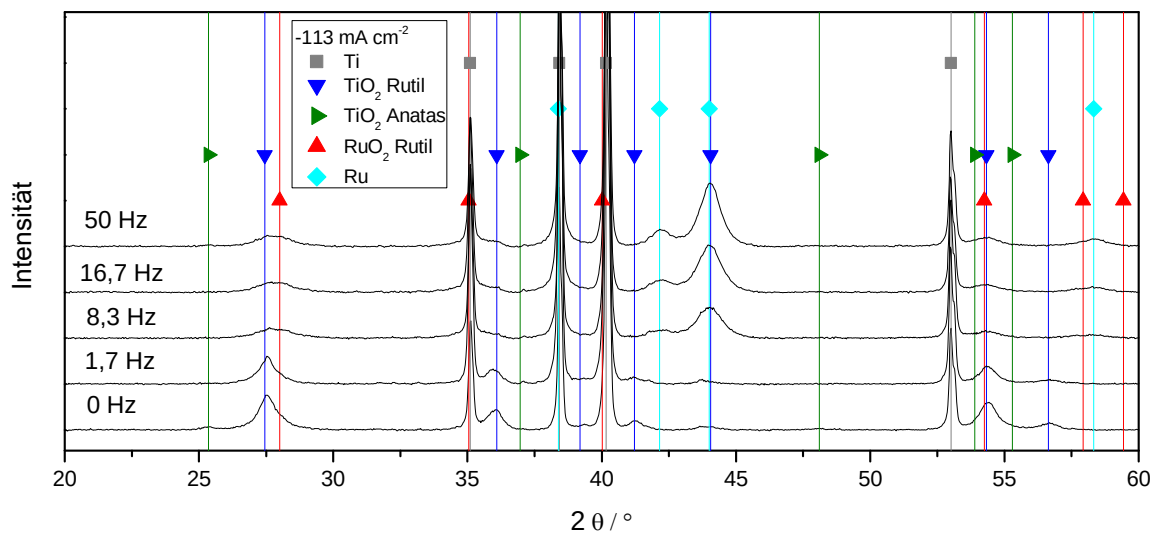


Abbildung 56: XRD $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ bei verschiedenen Rotationsraten bei -113 mA cm^{-2}

Bei 0 Hz sind in den Diffraktogrammen eine TiO_2 -Anatasephase und eine $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -Rutil-Mischoxidphase sichtbar. Bei mäßiger Konvektion von 1,7 Hz nimmt die Intensität des TiO_2 -Anatasreflexes ab und es bildet sich ein Reflex für metallisches Ruthenium. Mit zunehmender Rotationsrate und starker Konvektion nehmen die Rutheniummetall-Reflexe an Intensität zu, während der Rutilreflex schwächer wird.

Der erhöhte Massentransport der Rutheniumionen zur Elektrode durch die Konvektion begünstigt die kathodische Metallabscheidung gegenüber der kathodischen Wasserzersetzung. Ohne Konvektion ist die homogene Durchmischung

von Ti- und Ru-Komponenten schlechter, was zur Ausbildung der reinen TiO_2 -Anatas-Nebenphase führt. Durch die Konvektion wird außerdem der lokale pH-Wert an der Elektrode reduziert, da die kathodisch gebildeten OH^- -Ionen von der Elektrode entfernt werden, so dass die Hydroxidausfällung ausbleibt. Optimale Bedingungen für die Abscheidung von TiO_2 - RuO_2 -Rutil-Mischoxidschichten sind somit eine mäßige Konvektion.

4.3.6 Abscheidungsrate

Durch Auswiegen der Beladung wurde die Abscheidungsrate bei verschiedenen Ti-Ru-Badzusammensetzungen bestimmt.

Als Substrate dienten Titanplättchen. Das Abscheidungsbad enthält i-PrOH und Wasser im Volumenverhältnis 9 : 5, TiCl_4 (63 mmol/L), RuCl_3 (15 mmol/L), HCl (20 mmol/L) und NaCl (12 mmol/L) mit variierender RuCl_3 -Konzentration (Tabelle 4). Die Abscheidung erfolgte bei 5°C für jeweils 30 und 60 min bei einer Stromdichte von -56 mA cm^{-2} . Die abgeschiedene Schicht wird wie in Abschnitt 4.1 beschrieben bei 450°C kalziniert.

Tabelle 4: Badzusammensetzungen zur Untersuchung der Abscheidungsrate

$c(\text{RuCl}_3)/\text{mmol/L}$	Badzusammensetzung Ru-Gehalt/mol%
0,006	9
0,01	14
0,015	19
0,023	27

Die Abscheidungsrate wurde als Quotient von abgeschiedener Beladung m durch die durchflossene Ladung Q ermittelt und ist in Abbildung 57 für die verschiedenen Badzusammensetzungen aufgetragen.

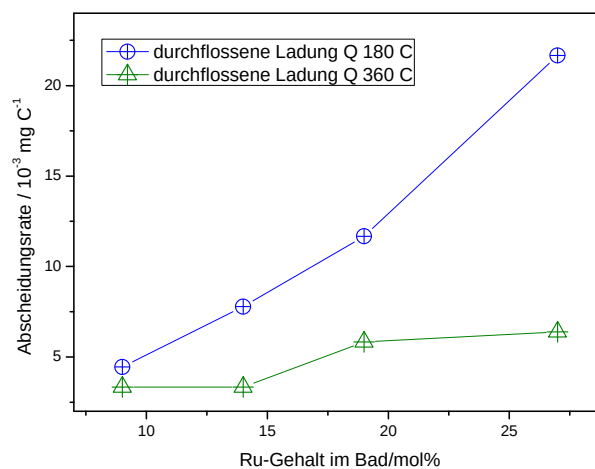
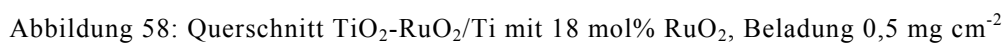


Abbildung 57: Abscheidungsrate vs. Ru-Gehalt im Bad bei verschiedenen Abscheidezeiten

Die Schichtdicke der Coatings wurde aus mikroskopischen Aufnahmen von Probenquerschnitten bestimmt. Ein Beispiel ist in Abbildung 58 gezeigt.



89

4.3.7 Oberflächenmorphologie und elektrochemisches Oberflächenmonitoring

Die Oberflächenmorphologie der elektrochemisch abgeschiedenen $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ -Proben wurde mittels REM untersucht.

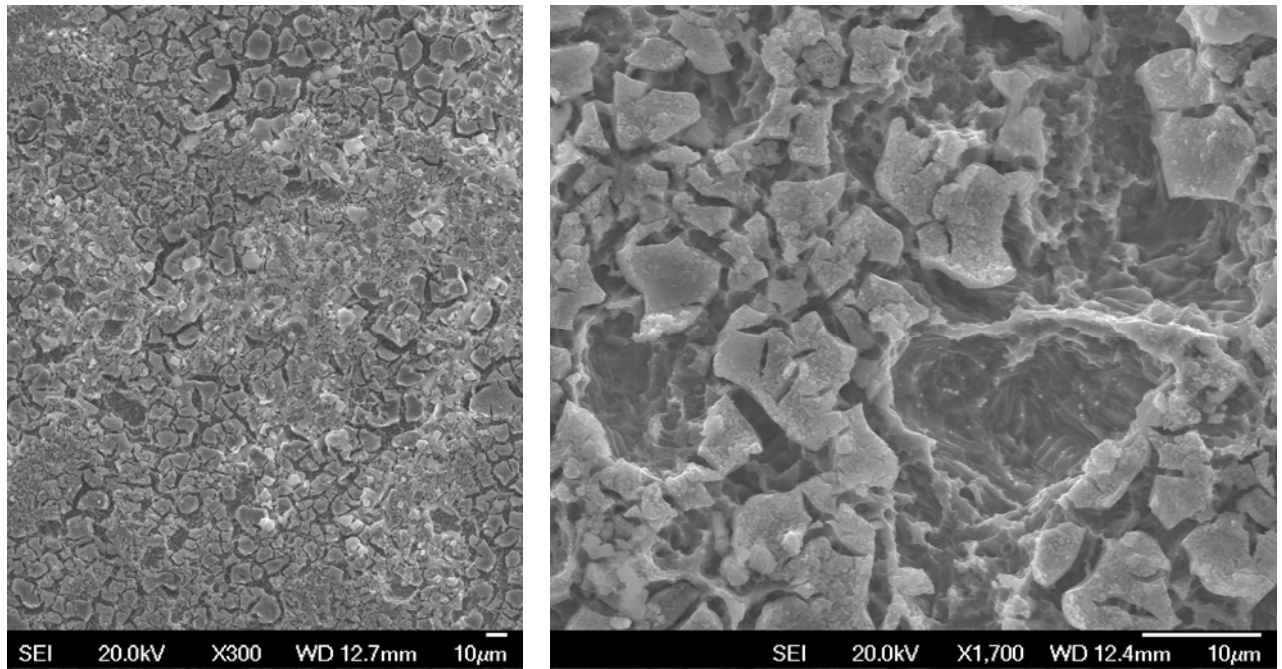


Abbildung 59: $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ mit 11 mol% RuO_2

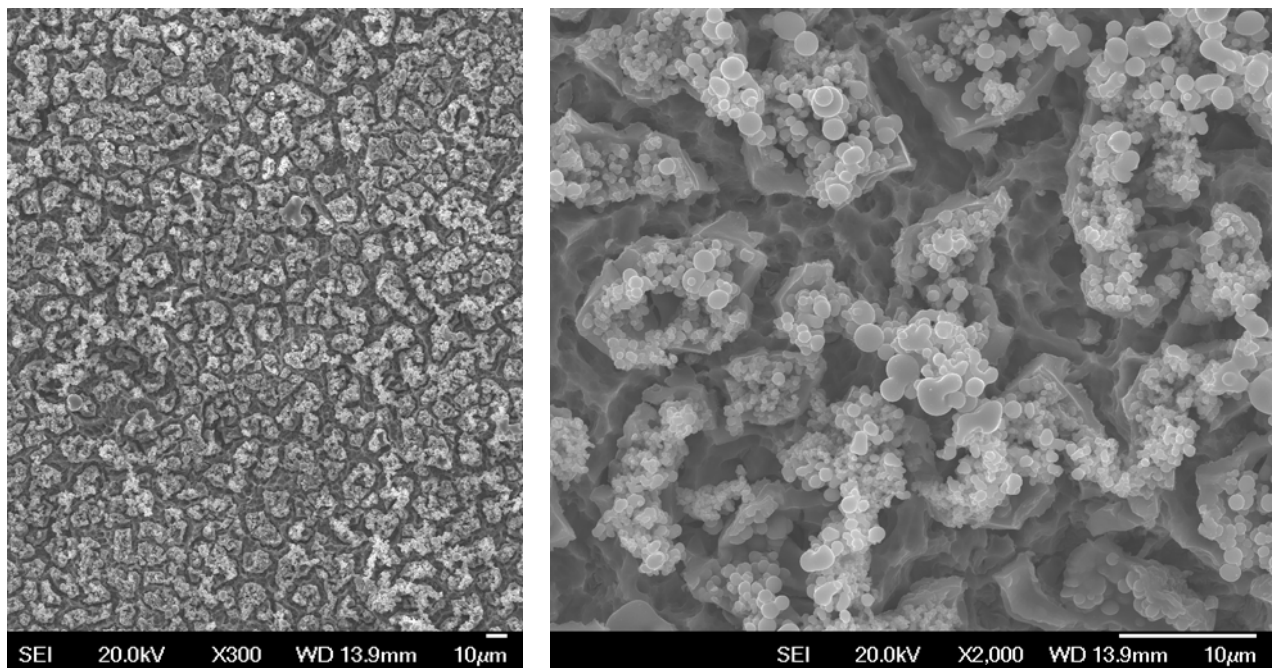


Abbildung 60: $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ mit 18 mol% RuO_2 , bei -56 mA cm^{-2} präpariert

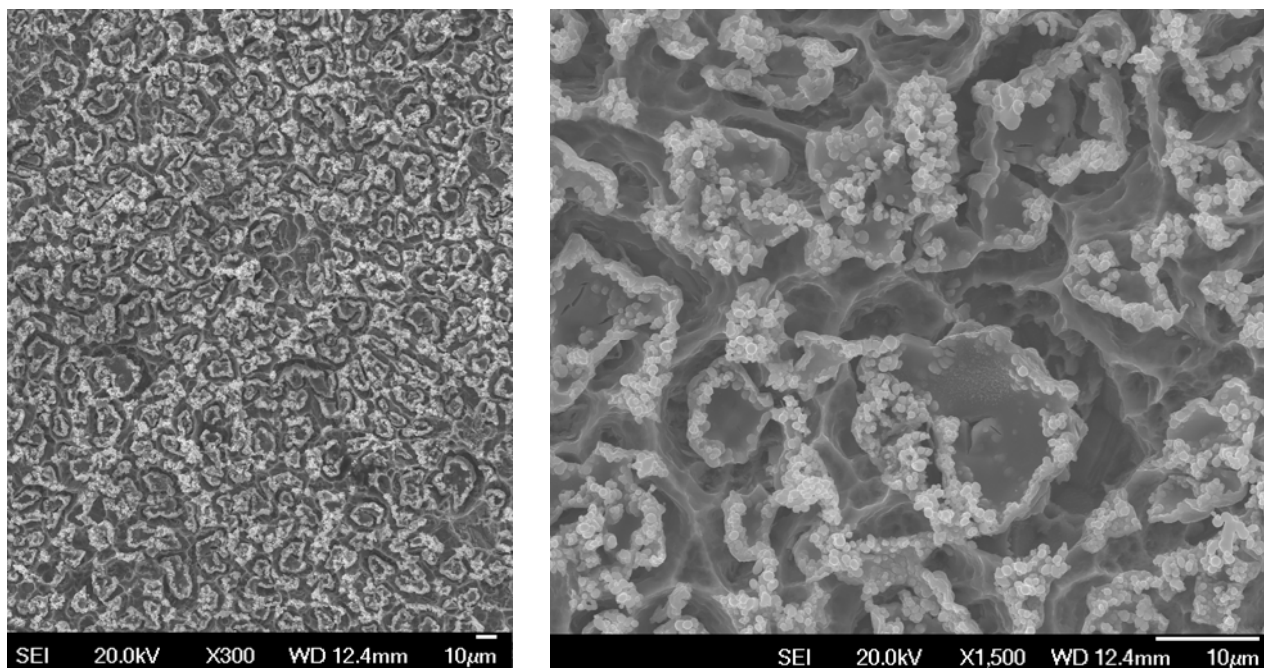


Abbildung 61: $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ mit 16,4 mol% RuO_2 , bei -113 mA cm^{-2} präpariert

REM-Aufnahmen eines elektrochemisch präparierten $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ -Mischoxids mit der Zusammensetzung von 11 mol% RuO_2 (Abbildung 59) zeigen eine Mud-Cracked-Struktur. Die Rissbreiten variieren zwischen $1 \mu\text{m}$ und $5 \mu\text{m}$. Daneben gibt es Krater von ca. $20 \mu\text{m}$ Breite. Die Inseln besitzen ca. $2\text{-}10 \mu\text{m}$ an Breite. Im Vergleich zur konventionell präparierten $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ -Standardprobe mit 30 mol% RuO_2 (Abbildung 37) ist die Oberfläche der Inseln körnig strukturiert, während die der Referenzprobe glatt ist. Die konventionell präparierte $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -Vergleichsprobe zeigt Inseln mit ca. $5\text{-}10 \mu\text{m}$ Breite und eine schmalere Rissbreite von ca. $1 \mu\text{m}$.

Wird der Ru-Gehalt des elektrochemisch präparierten $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ -Mischoxids von 11 auf 18 mol% RuO_2 erhöht, ändert sich die Morphologie (Abbildung 60). Neben der Mud-Cracked-Struktur mit Rissen von ca. $5\text{-}10 \mu\text{m}$ Breite und Inseln von ca. $10\text{-}20 \mu\text{m}$ Breite haben sich auf der Oberfläche der Inseln kugelförmige Strukturen mit ca. $0,1\text{-}2 \mu\text{m}$ Durchmesser gebildet.

Die Morphologie der Kugelstrukturen ist auch von der Abscheidungsstromdichte abhängig. In Abbildung 61 ist die REM-Aufnahme eines elektrochemisch präparierten $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ -Mischoxids gezeigt, das bei einer Stromdichte von -113 mA cm^{-2} mit

16,4 mol% RuO₂ abgeschieden wurde. Im Vergleich zu einer Probe, die mit -56 mA cm⁻² präpariert wurde (Abbildung 60), sind die Kugeldurchmesser kleiner mit ca. 0,5 – 1 µm, wobei die Durchmesser nicht mehr so stark variieren wie bei der niedrigeren Stromdichte. Außerdem sind die Kugeln nur noch an den Inselrändern angeordnet, während sie bei der niedrigeren Stromdichte auf der ganzen Inselfläche verteilt vorlagen.

Die Bildung von kugelförmigen Strukturen wird offensichtlich durch die Ru-Komponente verursacht. Vergleicht man die REM-Aufnahmen von einer reinen TiO₂-Schicht (Abbildung 49) mit einer reinen RuO₂-Schicht (Abbildung 33), sind nur bei den RuO₂-Schichten eine kugelförmiges Wachstum sichtbar, was bei dem reinen RuO₂ zu einer Blumenkohloberfläche führt.

Da auch Edelmetalle wie Platin und Ruthenium ein kugelförmiges Wachstum aufweisen^{85, 86}, wurde überprüft, ob es sich bei den kugelförmigen Strukturen womöglich um metallische Rutheniumphasen handelt. Dazu wurde die bei -56 mA cm⁻² präparierte Probe für 15 min in Königswasser gekocht und eine weitere Stunde in dem warmen Säurebad gehalten. Rutheniummetall ist nicht stabil unter diesen Bedingungen und sollte dadurch vollständig entfernt werden. Nach dieser Prozedur wurden weitere REM-Aufnahmen angefertigt (Abbildung 62). Die Bilder vor und nach der Königswasserbehandlung zeigen die gleiche Oberflächenmorphologie. Die Struktur ist stabil. Es muss sich demnach bei den Kugeln um ein stabiles Oxid handeln.

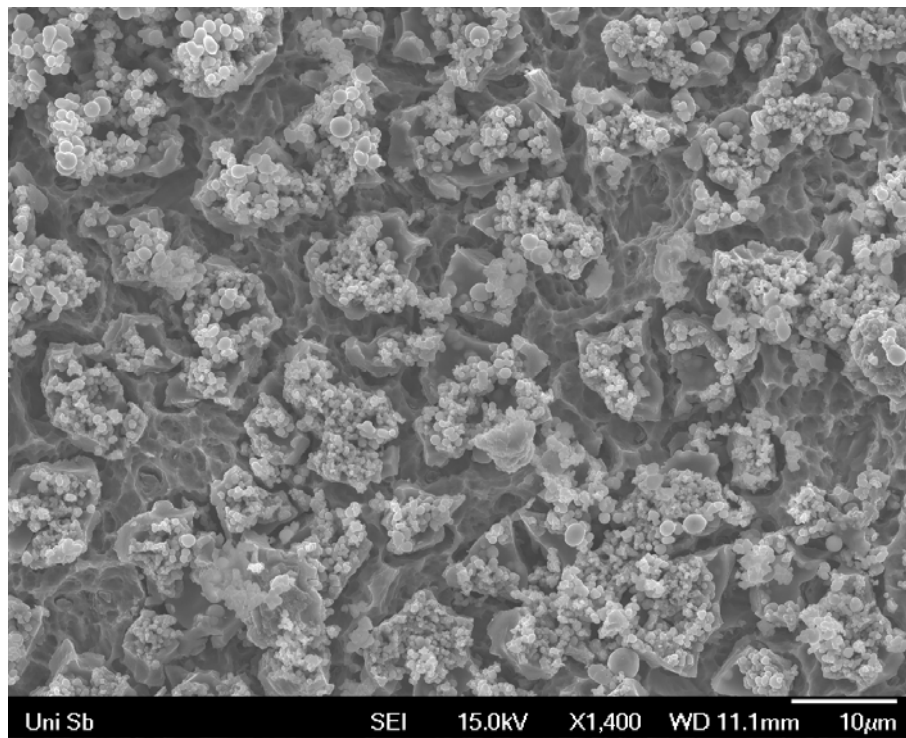
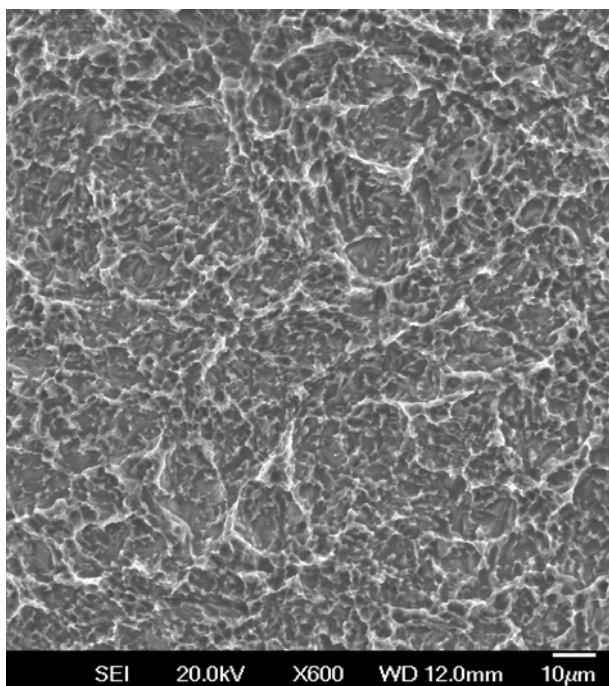
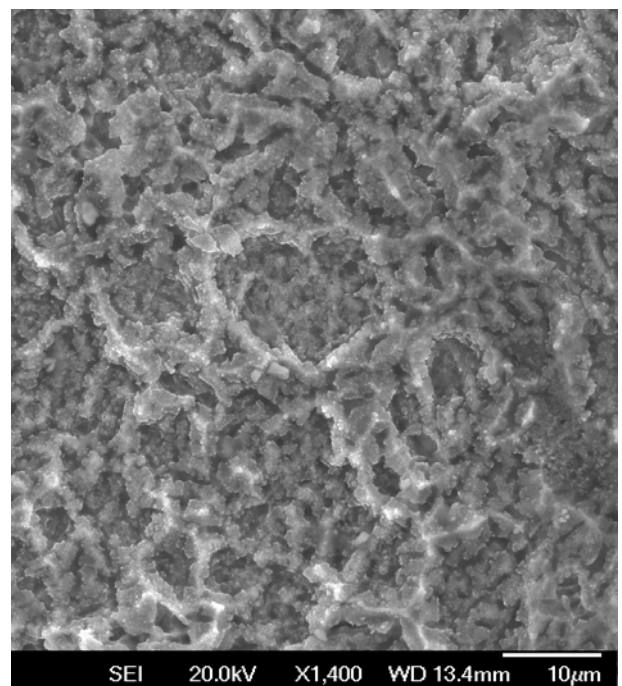


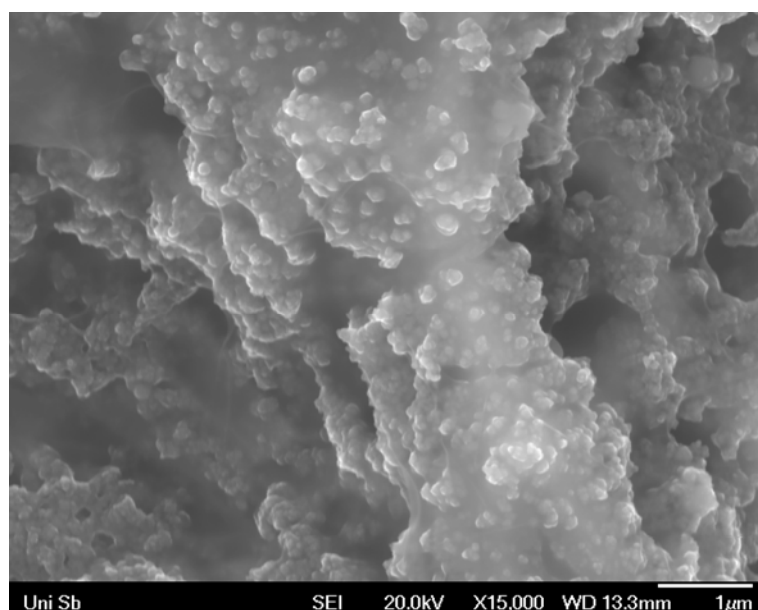
Abbildung 62: REM TiO₂-RuO₂/Ti mit 18 mol% RuO₂, bei -56 mA cm⁻² präpariert, nach Königswasserbehandlung



a)



b)



c)

Abbildung 63: a) reines vorbehandeltes Titan-Substrat, b) und c) dünne TiO_2 - RuO_2 -Schicht mit niedriger Beladung $< 0,1 \text{ mg cm}^{-2}$

Das Wachstum der Schichten ist in Abbildung 63 gezeigt. Schon bei sehr niedrigen Beladungen $< 0,1 \text{ mg cm}^{-2}$ entstehen kugelartige Erweiterungen auf einer geschlossenen Schicht ohne Risse.

Durch die Kugelstrukturierung wird die aktive Oberfläche erhöht. Wie in Abschnitt 2.2.3 erklärt, besitzen DSA-Elektroden durch die Risse in der Mud-Cracked-Struktur eine Porosität, wodurch bestimmte Regionen der Oberfläche für den Elektrolyten schlechter zugänglich sind. Die Oberfläche lässt sich demnach in eine innere und eine äußere Oberfläche unterscheiden. Für die elektrokatalytische Aktivität ist die äußere Oberfläche von höherer Bedeutung, da die innere Oberfläche infolge der Gasentwicklung blockiert wird^{9, 23}.

Die Kugelstrukturen sitzen an der Oberfläche der Inseln und sind somit für den Elektrolyten leicht zugänglich. Erwartungsgemäß sollten sie daher die äußere Oberfläche erhöhen. Dies wurde elektrochemisch durch cyclovoltammetrische Messungen überprüft, indem die in Abschnitt 2.3.3 beschriebene Methode zur Separierung von innerer und äußerer Oberfläche nach Ardizzone et al.⁷⁸ angewandt wurde.

Es wurden $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ -Proben mit verschiedenen RuO_2 -Gehalten von 11 – 21 mol% getestet (Messprotokoll in Abschnitt 6.5.3). Die Cyclovoltammogramme bei 100 mV/s sind in Abbildung 64 dargestellt.

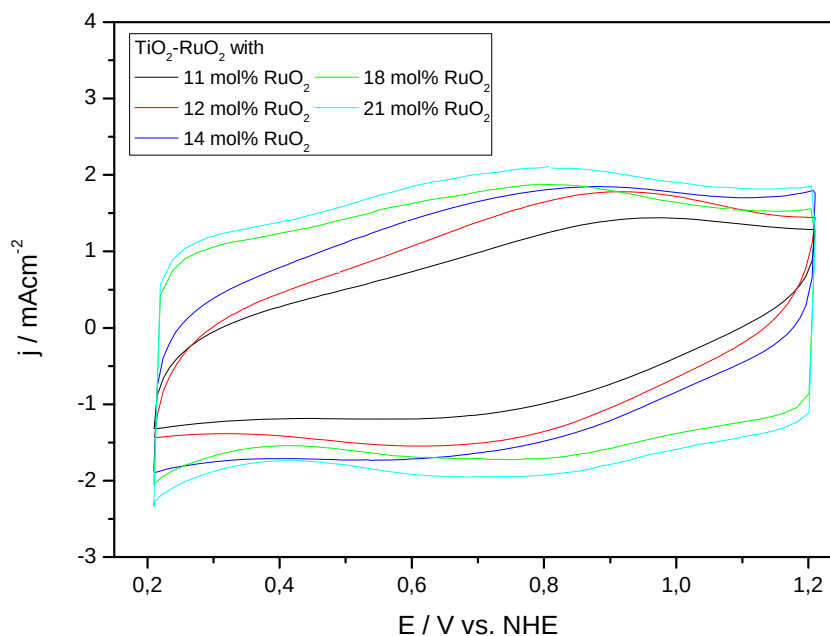


Abbildung 64: CV von $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ mit 11-21 mol% RuO_2 , aufgenommen mit 100 mV/s in 0,5 mol/L H_2SO_4 bei Raumtemperatur

Die Cyclovoltammogramme zeigen die für RuO_2 typische Form mit einem breiten reversiblen Peak bei ca. 0,8 V vs. NHE, welche Redoxübergängen an der Oberfläche zwischen Ru(III) und Ru(IV) zugeordnet wird ⁷⁹.

Wie zu erwarten ist, steigen die Stromdichten der Cyclovoltammogramme mit zunehmendem RuO_2 -Gehalt. Die voltammetrischen Kurven sind bei niedrigen RuO_2 -Gehalten von 11-14 mol% geneigt und zeigen einen vergrößerten Peakabstand zwischen dem Ru(III)/Ru(IV) -Redoxpaar. Diese Neigung nimmt mit zunehmendem RuO_2 -Gehalt ab, was darauf hinweist, dass diese Verzerrung auf den Halbleitercharakter des Coatings mit einer niedrigen Leitfähigkeit zurückzuführen ist. Bei höheren RuO_2 -Gehalten von 18-21% ist keine Verzerrung sichtbar, was auf den metallischen Charakter in diesem Bereich hindeutet. Für konventionell präparierte $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ -Coatings wird der Halbleiter-Metall-Übergang bei höheren RuO_2 -Gehalten zwischen 20 und 30 mol% angenommen ⁶.

In Abbildung 65 sind die ermittelten q^* -Werte für die innere und die äußere Oberfläche in Abhängigkeit der Rutheniumzusammensetzung für eine Syntheseriehe

mit verschiedenen Oxidbeladungen aufgetragen. Die Werte wurden zum besseren Vergleich auf die absoluten Rutheniumbeladungen normiert.

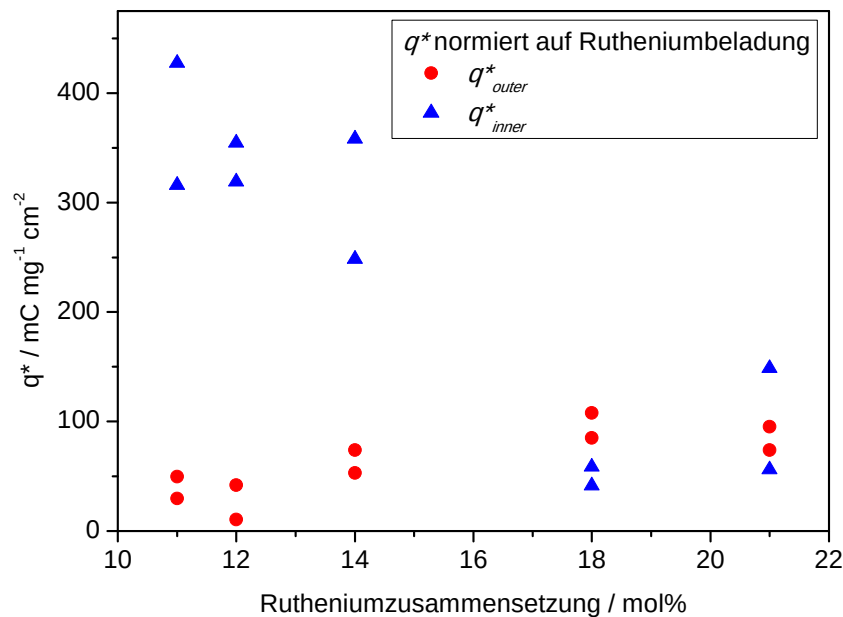


Abbildung 65: Extrapolierte q^*_{inner} und q^*_{outer} -Werte (normiert auf die Ru-Beladung) in Abhängigkeit von der Rutheniumzusammensetzung

Die Auftragung zeigt, dass mit zunehmender RuO_2 -Konzentration die äußere Oberfläche zunimmt, da hierdurch das Wachstum von kugelförmigen Strukturen einsetzt. Die innere Oberfläche nimmt hingegen ab. Der Quotient q^*_{outer}/q^*_{inner} steigt.

Mit zunehmender RuO_2 -Konzentration verlagern sich elektrochemisch aktive Ru-Stellen an äußere Regionen des Coatings, die durch den Elektrolyten leicht zugänglich sind. Ein hoher q^*_{outer} -Wert, zusammen mit einem hohen Wert für q^*_{outer}/q^*_{inner} fördert die elektrochemische Aktivität und die Katalysatorausnutzung, da gemäß Trasatti²³ die Chlorentwicklungsrate nicht linear mit der Gesamtoberfläche ansteigt. Nur die äußere makroskopische Oberfläche, die direkt dem Elektrolyten ausgesetzt ist, arbeitet.

4.3.8 Elektrokatalytische Aktivität

Anodische Polarisationskurven wurden nach einem galvanostatischen Messprotokoll (Abschnitt 6.5.1) unter Chlor-Alkali-Bedingungen an stationären Elektroden aufgenommen. Die Ergebnisse sind für $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ -Coatings mit verschiedenen Zusammensetzungen in Abbildung 66 gezeigt. Die $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-}/\text{Ti}$ -Coatings mit Zusammensetzungen von 11-14% zeigen sehr hohe Überspannungen für die Chlorentwicklung von mehreren 100 mV, wenn man vom Standardpotential 1,36 V ausgeht. Dies ist auf ihren Halbleitercharakter zurückzuführen, der auch schon im Cyclovoltammogramm (Abbildung 64) zu Verzerrungen geführt hat. Die Coatings mit 18-21% RuO_2 zeigen sehr hohe Chloraktivitäten.

Die Polarisationskurven zeigen die typische Form mit einer *Low Polarizability Section*, die von Losev et al. ⁷⁴ für gasentwickelnde Elektroden mit hoher Aktivität vorausgesagt wurde, wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Entfernung des Reaktionsproduktes ist (Abschnitt 2.5.1).

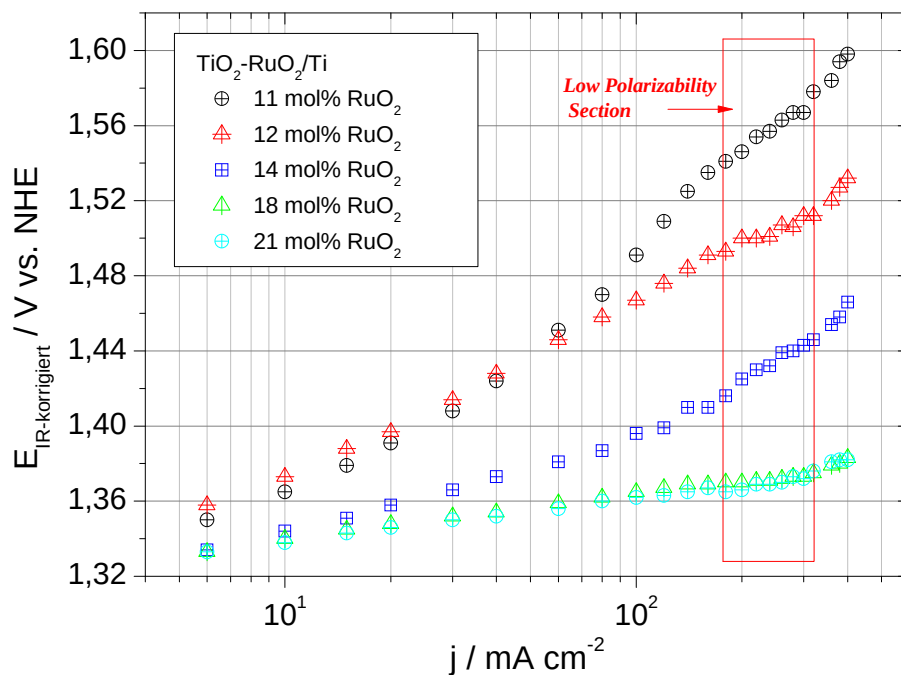


Abbildung 66: Galvanostatische Polarisationskurven für $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ unter Chlor-Alkali-Bedingungen

Zur besseren Übersicht sind die Chlorpotentiale bei 400 mA cm^{-2} , die der technischen Stromdichte von 4 kA m^{-2} entsprechen, im Vergleich zu $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ - und $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ -Standardproben als Säulendiagramm dargestellt (Abbildung 67 blaue Säulen). Um die unterschiedlichen Edelmetallgehalte zu berücksichtigen, wurden die Stromdichten auf den jeweiligen Edelmetallgehalt normiert und die Chlorpotentiale bei einer normierten Stromdichte von 300 mA mg^{-1} ebenfalls im Säulendiagramm aufgetragen (Abbildung 67 violette Säulen). Die Probenzusammensetzungen sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Probenreihe $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$

Probenkennung	Zusammensetzung	
HCl-Standard	$\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$	30 mol% RuO_2
NaCl-Standard	$\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$	17 mol% RuO_2 , 8,7 mol% IrO_2
Ru1	$\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$	11 mol% RuO_2
Ru2	$\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$	12 mol% RuO_2
Ru3	$\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$	14 mol% RuO_2
Ru4	$\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$	18 mol% RuO_2
Ru5	$\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$	21 mol% RuO_2

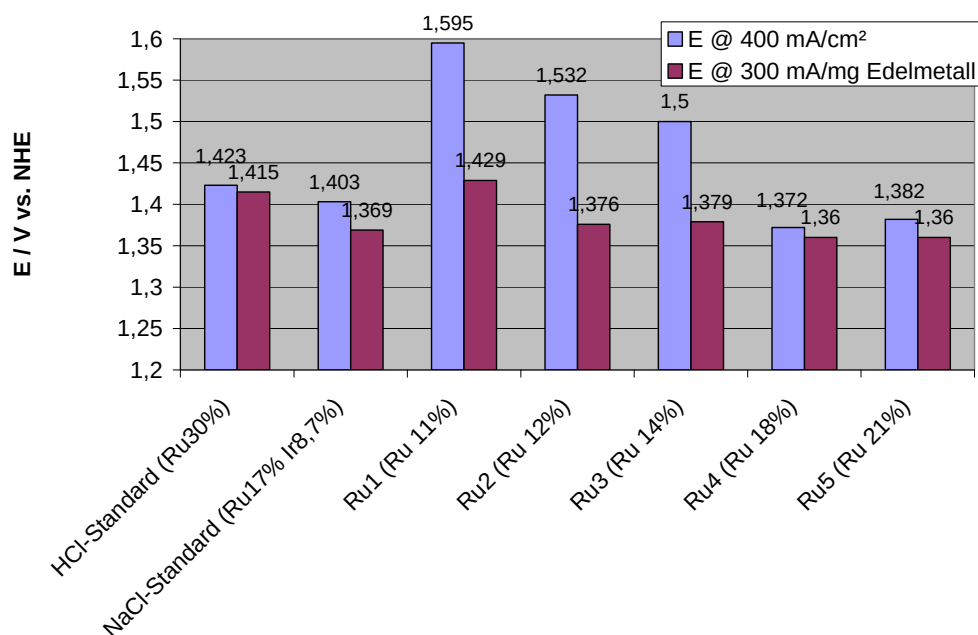


Abbildung 67: Säulendiagramm Chlorpotential bei 400 mA cm^{-2} für $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$

Für die Proben *Ru4* und *Ru5* mit 18 bzw. 21 mol% RuO₂ zeigen sich gegenüber den Standardproben erhöhte Chloraktivitäten mit einer Potentialsenkung um bis zu 51 mV. Vergleicht man die Potentialwerte bei den normierten Stromdichten, beträgt die Potentialsenkung bis zu 55 mV. Es wird somit gegenüber den Standardproben eine Aktivitätserhöhung bei einer niedrigeren Katalysatorbeladung verzeichnet.

Um zu untersuchen, worauf diese erhöhte katalytische Aktivität der elektrochemisch präparierten TiO₂-RuO₂-Coatings zurückzuführen ist, wurden die voltammetrischen Ladungen q^* , die ein Maß für die aktive Oberfläche der Elektroden darstellen, miteinander verglichen. In Abbildung 68 sind die absoluten q^* -Werte zusammen mit den edelmetallnormierten q^* -Werten dargestellt.

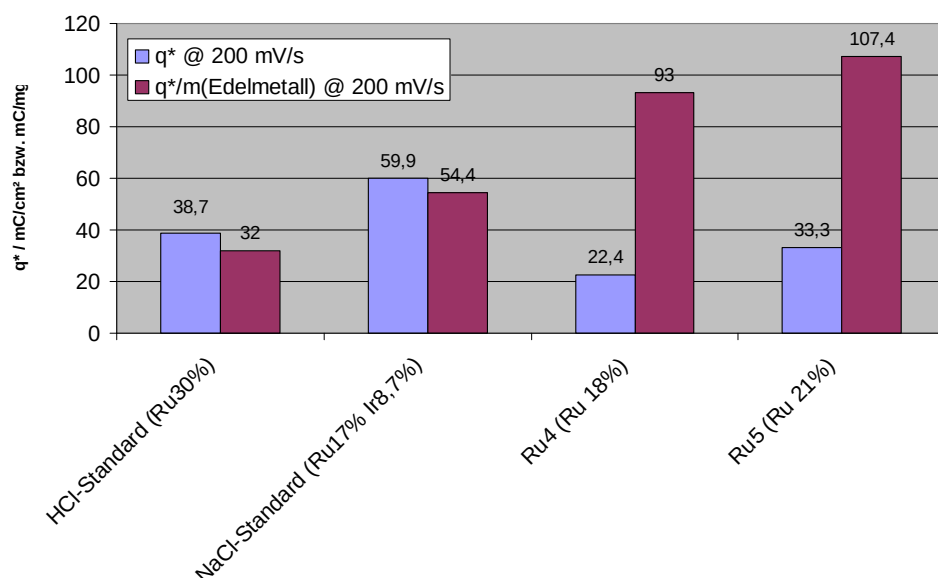


Abbildung 68: Säulendiagramm Voltammetrische Ladungen für TiO₂-RuO₂/Ti

Die auf den Edelmetall-Gehalt normierten q^* -Werte der elektrochemisch präparierten TiO₂-RuO₂-Coatings übersteigen die der konventionell präparierten um mehr als das Doppelte. Dies hängt mit der speziellen Oberflächenstruktur der elektrochemisch präparierten Schichten zusammen, die durch ihre Kombination aus Mud-Cracked-Struktur mit kugelförmigen Erweiterungen eine hohe aktive Oberfläche bieten und somit eine sehr gute Katalysatornutzung ergeben. Die absoluten q^* -Werte sind bei den elektrochemisch präparierten Coatings etwas geringer, was mit den wesentlich niedrigeren Katalysatorbeladungen zusammenhängt. Um geometrische

Einflüsse auf die katalytische Aktivität auszuschließen, wurden die Stromdichten der Polarisationskurven auf die voltammetrische Ladung q^* normiert. In Abbildung 69 sind Potentialwerte, die bei einer q^* -normierten Stromdichte von 4 mA mC^{-1} abgelesen wurden, dargestellt.

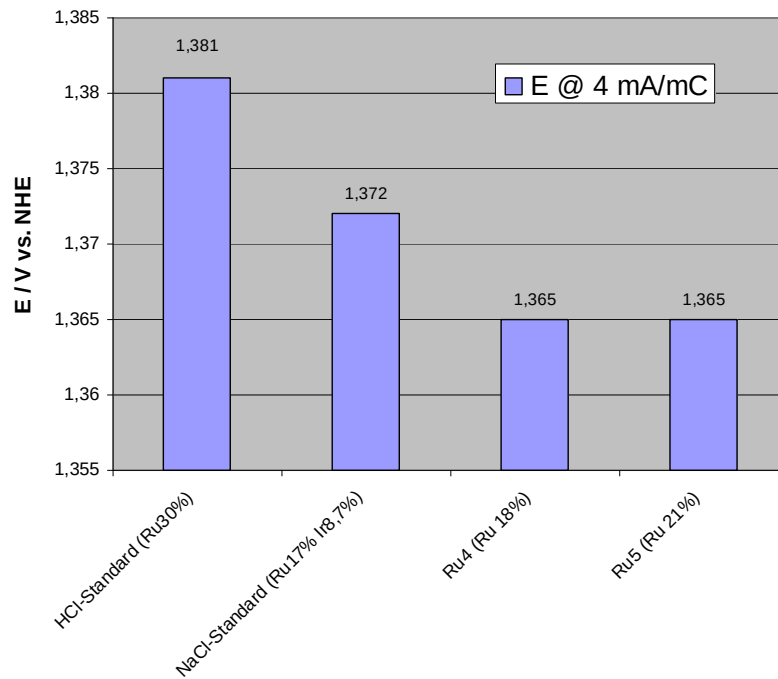


Abbildung 69: Säulendiagramm Chlorpotentiale bei q^* -normierten Stromdichten

Betrachtet man nun die Potentialwerte ohne den Einfluss von geometrischen Faktoren, ist bei den elektrochemisch präparierten Coatings gegenüber den konventionellen Standardproben eine deutliche Potentialsenkung zu verzeichnen. Da es sich bei den elektrochemischen und den konventionellen Schichten um die gleichen chemischen Verbindungen handelt, ist anzunehmen, dass der Unterschied in der katalytischen Aktivität aus einer unterschiedlichen Phasenzusammensetzung resultiert. Die TiO_2 - RuO_2 -Schichten sind mehrphasig aufgebaut, wobei neben einer metallisch leitenden Rutilphase eine halbleitende TiO_2 -Anatasphase vorliegt, die eine geringe katalytische Aktivität aufweist. Bei konventionellen Coatings wurde beobachtet, dass ab einem TiO_2 -Gehalt $> 60 \text{ mol\%}$ der TiO_2 -Anatasgehalt schlagartig ansteigt und drastische Änderungen der elektrochemischen Eigenschaften zur Folge hat ⁴⁸. Daher ist anzunehmen, dass die erhöhte katalytische Aktivität bei den elektrochemisch präparierten Schichten auf eine Reduktion des TiO_2 -Anatas-Gehalts zurückzuführen ist.

Zur Untersuchung von kinetischen Daten wurden neben stationären Messungen auch Messungen an rotierenden Elektroden durchgeführt. Wie in Abschnitt 2.5.1 beschrieben, werden hierbei Polarisationskurven erhalten, die nach Butler-Volmer durch die Durchtrittsüberspannung bestimmt sind. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur in 5 mol/L NaCl (pH 3) mit einer Rotationsrate von 50 Hz (Abbildung 70). Die Messroutine ist in Abschnitt 6.5.2 näher erläutert.

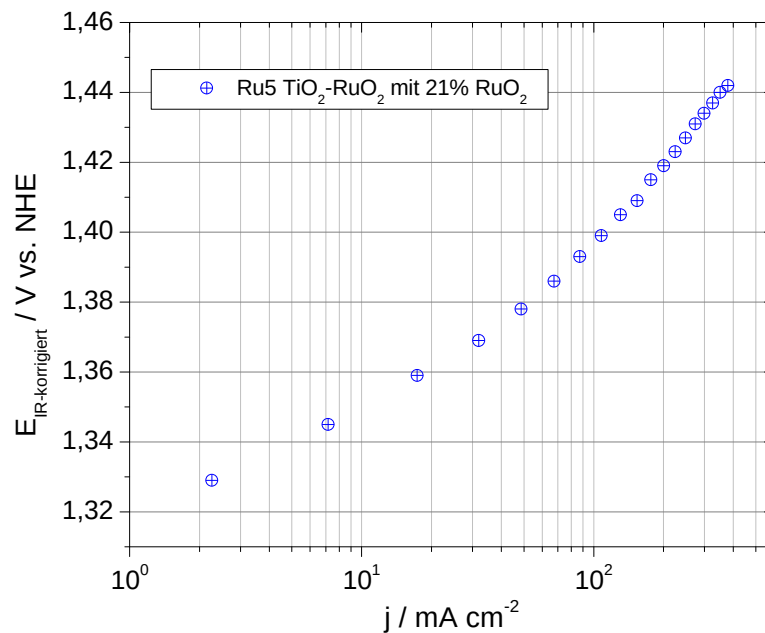


Abbildung 70: RDE-Messung $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ mit 21 mol% RuO_2

Die Polarisationskurve ist bei niedrigen Stromdichten linear und zeigt bei höheren Strömen $> 100 \text{ mA cm}^{-2}$ trotz IR-Korrektur eine leichte Krümmung. Diese Krümmung ist auf Gasblaseneffekte zurückzuführen, die trotz der hohen Rotationsraten nicht vollständig unterdrückt werden. Im Unterschied zu den Polarisationskurven, die unter Chlor-Alkali-Bedingungen aufgenommen wurden, ist hier keine *Low Polarizability Section* sichtbar.

Gemäß Trasatti verläuft die Chlorentwicklung über den gesamten Strombereich nach dem gleichen Mechanismus²³. Die Auswertung der Tafel-Steigung erfolgte daher nur bei niedrigen Stromdichten $< 100 \text{ mA cm}^{-2}$, wo keine Krümmung auftritt. Es wurde eine Tafelsteigung von ca. 40 mV ermittelt. Dieser Wert wird typischerweise auch für $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -Coatings gefunden, die konventionell oder über die Sol-Gel-Synthese präpariert wurden^{23, 93}. Daraus lässt sich schließen, dass die Chlorentwicklung an den elektrochemisch präparierten Coatings nach dem gleichen

Mechanismus verläuft, der auch bei konventionellen oder Sol-Gel-präparierten Coatings wirkt. Ein Chlormechanismus, für den eine Tafelsteigung von 40 mV postuliert wurde, ist z. B. der Volmer-Heyrovsky-Mechanismus^{64, 94}.

Aus der Tafel-Geraden lässt sich auch die Austauschstromdichte j_0 durch Extrapolation ermitteln. Die Austauschstromdichte stellt allgemein ein Maß für die katalytische Aktivität eines Katalysators dar. Für ein elektrochemisches TiO₂-RuO₂-Coating mit 18 mol% RuO₂ ergibt sich ein Wert von $j_0 = 5 \text{ mA cm}^{-2}$. Die Austauschstromdichte wurde in dieser Arbeit jedoch nicht als Charakterisierungsmaß für die katalytische Aktivität herangezogen, da bei der praktischen Auswertung eine Überlagerung mit pseudokapazitiven Strömen auftritt, die ebenfalls im mA-Bereich liegen. Die Austauschstromdichte kann daher nicht sauber ermittelt werden.

4.3.9 Upscaling

Für die TiO_2 - RuO_2 -Elektrosynthese erfolgte ein Upscaling auf ein Titan-Streckmetall mit der Abmessung $10 \times 10 \text{ cm}^2$, welches in einem Anodenrahmen eingeschweißt vorliegt. Das Substrat wurde zur Vorbehandlung sandgestrahlt und anschließend 4 h in Oxalsäure (10 wt.%) bei 80°C geätzt.

Für die Elektrodeposition in dieser Dimension wurde eine doppelwandige thermostatisierbare Glaszelle angefertigt und mit entsprechenden Führungen zum Rühren und Halterungen für die Elektroden ausgestattet. Die Glaszelle umfasst ein Elektrolytvolumen von 2,2 L.

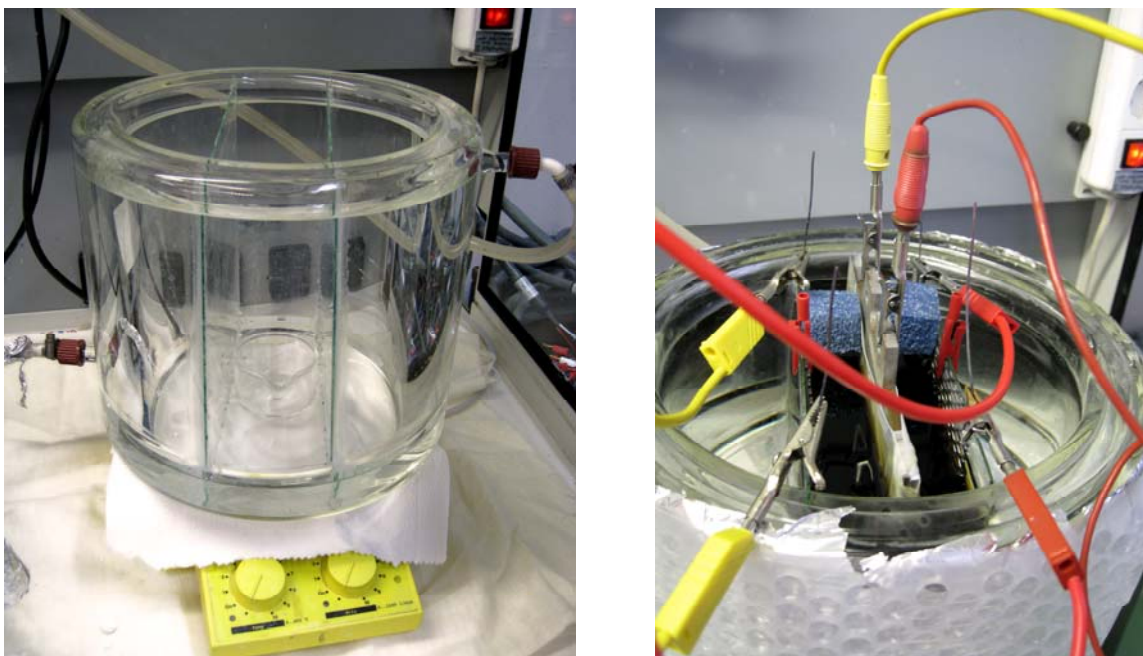


Abbildung 71: Glaszelle für Upscaling auf $10 \times 10 \text{ cm}^2$ Titanstreckmetalle

Die Abscheidung erfolgte analog zu der in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Synthese mit i-PrOH und Wasser im Volumenverhältnis 9 : 5, TiCl_4 (63 mmol/L), RuCl_3 (15 mmol/L), HCl (20 mmol/L) und NaCl (12 mmol/L). Der prozentuale Ru-Gehalt beträgt in dieser Badzusammensetzung 20 mol%. Es wurde mit einem 3-Elektroden-System unter mäßigem Rühren bei 5°C und einer konstanten Stromdichte von -60 mA cm^{-2} für 90 min abgeschieden. Die für das Streckmetall angenommene

geometrische Fläche beträgt 250 cm^2 . Als Referenzelektrode wurde Ag/AgCl verwendet. Die Gegenelektroden bestehen aus elektrochemisch TiO_2 - RuO_2 -beschichteten Titan-streckmetallen mit den Abmessungen $14 \times 14\text{ cm}^2$, die im Abstand von je 4 cm von der Arbeitselektrode parallel positioniert wurden.

Die abgeschiedene Schicht wurde anschließend durch thermische Behandlung in ein kristallines Oxid überführt. Die Kalzinierung erfolgte bei 450°C an Luft, wobei die Elektrode in 1 h von Raumtemperatur auf 450°C erhitzt und weitere 150 min bei konstanten 450°C getempert wird (Abbildung 72).

Die abgeschiedene Beladung beträgt $11,8\text{ g/m}^2$. Der RuO_2 -Gehalt des Coatings beträgt 18 mol%.



Abbildung 72 : Titananode nach TiO_2 - RuO_2 -Beschichtung (Die blaue Färbung des Anodenrahmens entsteht durch die Bildung von nichtstöchiometrischen Titanoxiden durch die Kalzinierung.)

Das Coating wurde bei Bayer Material Science unter Betriebsbedingungen der Chlor-Alkali-Elektrolyse getestet (Abbildung 73). Der Anodenraum enthält NaCl (200 g/L, pH 3), der Kathodenraum 32 wt.% NaOH. Die Betriebstemperatur liegt bei 85°C .

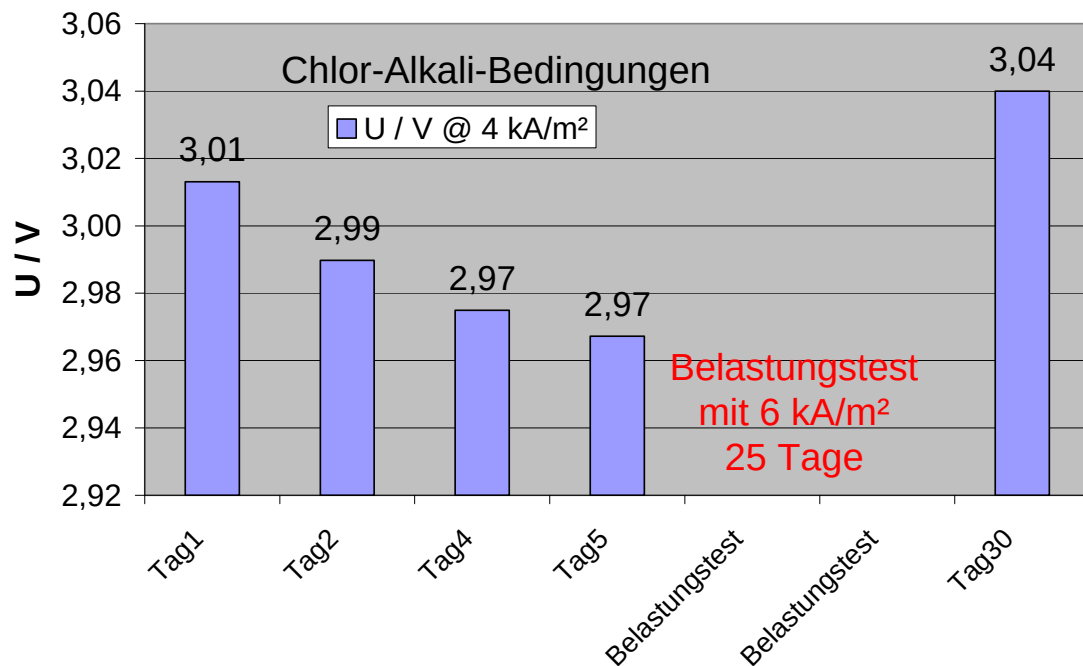


Abbildung 73: Upscaling-Test unter Chlor-Akali-Bedingungen

Die Elektrode besitzt mit einer Anfangs-Zellspannung von 3,01 V eine sehr gute Aktivität. Die Zellspannung eines kommerziellen DeNora-Coatings liegt bei 3,04 V. Nach dem Belastungstest mit einer erhöhten Stromdichte von 6 kA m^{-2} für 25 Tage zeigte die Elektrode einen leichten Aktivitätsverlust und die Spannung stieg auf 3,04 V.

4.3.10 Diskussion der Syntheseparameter

Wie in den Abschnitten 4.3.2 - 4.3.9 beschrieben, ist es gelungen, eine elektrochemische Synthese zur Herstellung von DSA-Elektroden zu entwickeln.

Folgende Punkte waren für die Entwicklung des Verfahrens zu beachten:

1. Förderung der Mischoxidbildung
2. Badstabilität
3. Unterdrückung von Nebenphasen
4. Erhöhung der Abscheidungsrate

Alle Punkte konnten durch eine spezielle Kombination der Syntheseparameter gelöst werden.

Um eine Mischoxidbildung von $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ zu erhalten, wurde ein peroxidfreies Abscheidungsbad entwickelt, das mit Hilfe von HCl bei tiefen Temperaturen von 5°C stabilisiert wurde. Unter diesen Bedingungen werden TiO_2 und RuO_2 über die gleiche chemische Route via Hydroxokomplexen als Vorstufen abgeschieden. Um die Selektivität der Ti- bzw. Ru-Hydroxid-Fällung herabzusetzen, wurden beide Komponenten in hohen Konzentrationen von 20 mmol/L für TiCl_4 und 3-23 mmol/L für RuCl_3 zugegeben. Der Abscheidungsmechanismus über Hydroxokomplexe hat eine hohe Abscheidungsrate zur Folge. Hierdurch wird die Selektivität in der Abscheidung zusätzlich herabgesetzt. Die homogene Mischoxidbildung für die $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -Rutilphase ist mit dem elektrochemischen Verfahren nur bis zu Zusammensetzungen $< 30 \text{ mol\% RuO}_2$ möglich. Bei höheren Zusammensetzungen bildet sich eine Nebenphase aus reinem RuO_2 -Rutil. Das gleiche Verhalten ist auch beim konventionellen Verfahren der thermischen Zersetzung zu beobachten^{48, 49}.

Die Unterdrückung der kathodischen Rutheniummetall-Abscheidung als Nebenreaktion wird durch drei Parameter beeinflusst.

Das richtige Alkohol-Wasser-Verhältnis ist für die Hydroxidfällung von Bedeutung. Alkohol besitzt eine niedrigere Dielektrizitätskonstante als Wasser. Das erniedrigt die Debye-Länge der kolloidalen Partikel und fördert deren Aggregation.

Wasser hingegen fördert die kathodische Metallabscheidung⁵². Um die Nebenreaktion zu unterdrücken wäre demnach ein möglichst hoher Alkoholgehalt von Vorteil. Allerdings ist in diesem Falle die Hydroxidfällung so stark begünstigt, dass es zur Ausfällung im Elektrolyten kommen kann. Das hier gewählte Alkohol-Wasser-Verhältnis von 9 : 5 ist ein Kompromiss zwischen einer bestmöglichen Förderung der Hydroxidfällung und einer ausreichenden Stabilität des Elektrolyten.

Für die Stabilität des Abscheidungsbad ist es notwendig, dass der Gesamt-pH-Wert konstant bleibt. Daher muss bei der Abscheidung das Elektrolytvolumen so gewählt werden, dass die lokalen pH-Änderungen kompensiert werden oder es muss entsprechend HCl nachdosiert werden.

Ein weiterer Parameter ist die Abscheidungsstromdichte. Auch hier ist die gewählte Stromdichte von -56 mA cm^{-2} ein Kompromiss. Bei zu niedriger Stromdichte wird die kathodische Metallabscheidung gefördert. Bei zu hoher Stromdichte kommt es zur Entmischung der Mischoxidphase. Um die relativ hohe Stromdichte von -56 mA cm^{-2} in der wässrig-alkoholischen Lösung aufrechtzuerhalten, wird dem Bad noch NaCl zugefügt, um die Leitfähigkeit zu erhöhen.

Ebenso ist die Strömung des Elektrolyten von Bedeutung. Eine leichte Konvektion muss gewährleistet sein, um die homogene Durchmischung der Komponenten zu verbessern und die schnelle Neutralisation des produzierten OH^- zu fördern. Eine zu starke Konvektion erhöht den Massentransport von Rutheniumionen zur Elektrode hin und den Abtransport von OH^- von der Elektrodenoberfläche weg. In diesem Falle wird die kathodische Metallabscheidung begünstigt.

Die Kombination all dieser Parameter führt zu dem in Abschnitt 4.3.2 vorgestellten Abscheidungsverfahren.

Die elektrochemisch präparierten $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ -Oxide zeigen gegenüber dem konventionellen Verfahren^{6, 79, 93} und dem Sol-Gel-Verfahren^{93, 95} eine veränderte Oberflächenmorphologie mit einer Kombination aus Mud-Cracked-Struktur und kugelförmigen Strukturen. Diese spezielle Oberflächenstruktur erhöht die Katalysatorausnutzung. Dadurch kann bei niedrigeren Edelmetallbeladungen eine hohe aktive Oberfläche erreicht werden. Der Vergleich mit konventionellen Standardproben zeigt, dass bei den elektrochemischen Proben auch die elektrokatalytische Aktivität bei

einem niedrigeren RuO₂-Gehalt erhöht ist. Dazu trägt vermutlich auch ein verminderter TiO₂-Anatasgehalt bei.

Das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren ist auch für die Beschichtung von komplexeren Elektrodengeometrien wie Streckmetallen im 10x10 cm²-Maßstab anwendbar.

4.3.11 Makroporöse Schichten

Die Ergebnisse aus Abschnitt 4.3.8 zeigten bereits eine verbesserte Aktivität der elektrochemisch abgeschiedenen TiO_2 - RuO_2 -Coatings bei vermindertem Edelmetallgehalt. Um diese Eigenschaften noch weiter zu verbessern, wurde die Porosität der TiO_2 - RuO_2 -Coatings zusätzlich erhöht, indem makroporöse Schichten hergestellt wurden. Damit sollte die aktive Oberfläche gesteigert und dementsprechend die Katalysatorausnutzung verbessert werden. Die Einstellung der Makroporosität erfolgte über eine Templatsynthese nach der Kontrollierten Evaporierungs-Methode mit Polystyrol-Partikeln^{39, 40, 99}.

Hierbei wird eine wässrige Suspension von monodispersen Polystyrol-Partikeln auf das Substrat aufgetropft und in einer gesättigten Wasseratmosphäre eingetrocknet. Die Polymerpartikel ordnen sich zu einem kolloidalen Kristall an. Durch Elektrodeposition werden die Zwischenräume dieses Kristalls ausgefüllt und die Polystyrol-Partikel anschließend durch THF herausgelöst. Zurück bleibt eine Struktur mit geordneten Poren^{39, 40, 99}.

Die elektrochemische TiO_2 - RuO_2 -Abscheidung erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird eine dünne Schicht ohne makroporöse Templatsynthese abgeschieden. Darauf wird im zweiten Schritt eine makroporöse Schicht mittels Polystyrol-Partikeln mit einem Durchmesser von 138 nm abgeschieden.

Das verwendete Abscheidungsbad, die Stromparameter und die Kalzinierungsbedingungen entsprechen dem in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Verfahren für TiO_2 - RuO_2 -Schichten. Die Kalzinierung erfolgt nach jedem Abscheidungsschritt. Die Abscheidezeit für die erste unmodifizierte Schicht betrug 20 min. Die zweite Schicht, die nach Aufbringen des Polymertemplates abgeschieden wurde, wurde bei verschiedenen Abscheidezeiten von 2 bis 12 min präpariert.

Bemerkenswert an dieser Synthese ist, dass die Metalloxidabscheidung mit einer starken Gasentwicklung durch die kathodische Wasserzersetzung einhergeht. Die Ausbildung einer makroporösen Schicht zeigt, dass das Polystyrol-Templat trotz dieser Gasentwicklung stabil auf der Titansubstrat-Oberfläche haftet.

Die Oberflächenmorphologie der so erhaltenen Schichten wurde mittels FIB untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 74-77 dargestellt.

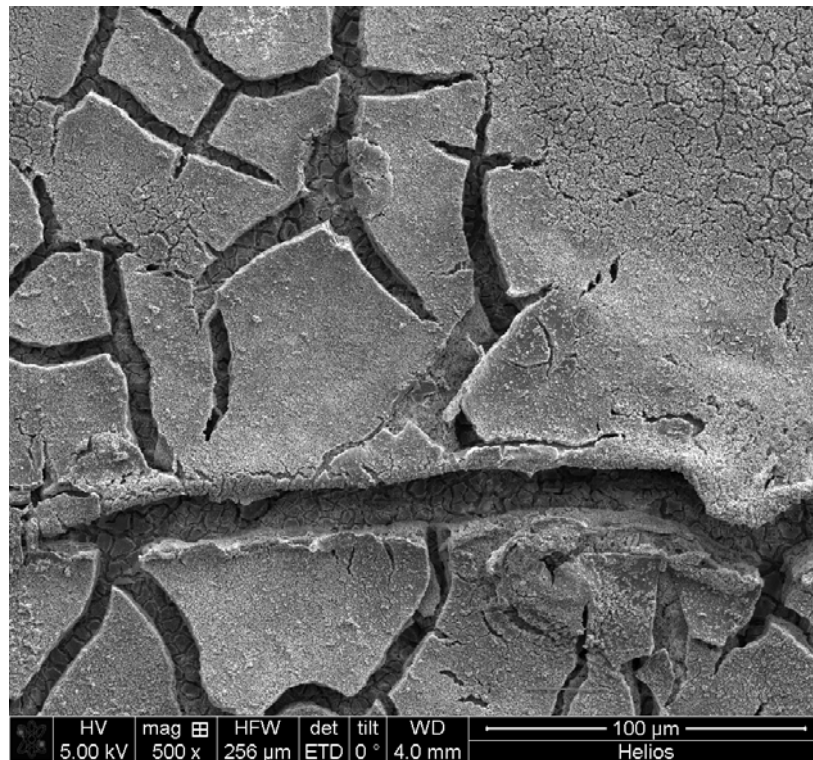


Abbildung 74: FIB Makroporöse $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -Schicht

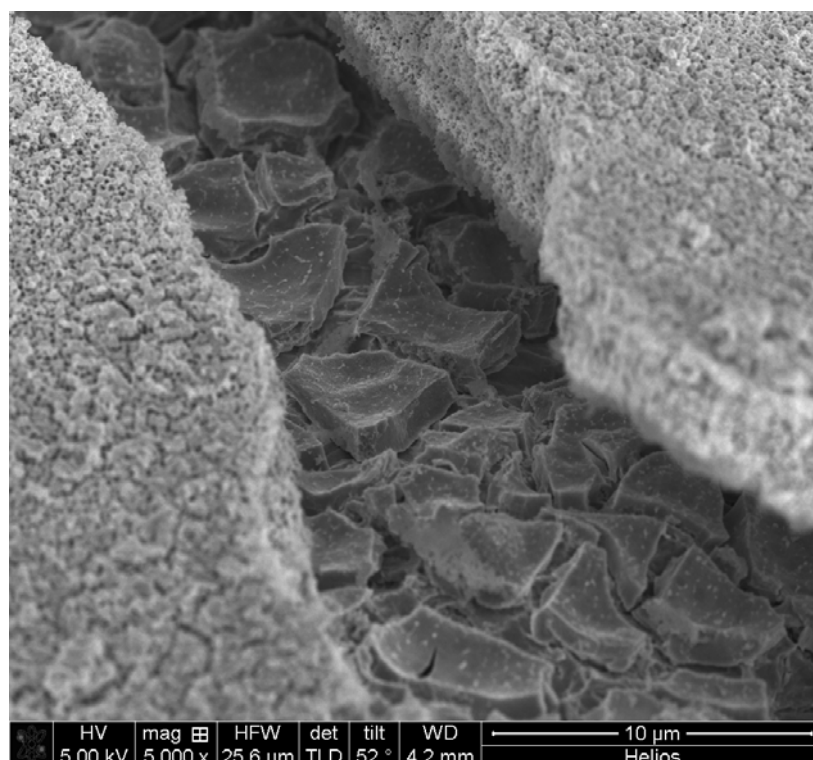


Abbildung 75: FIB Makroporöse $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -Schicht

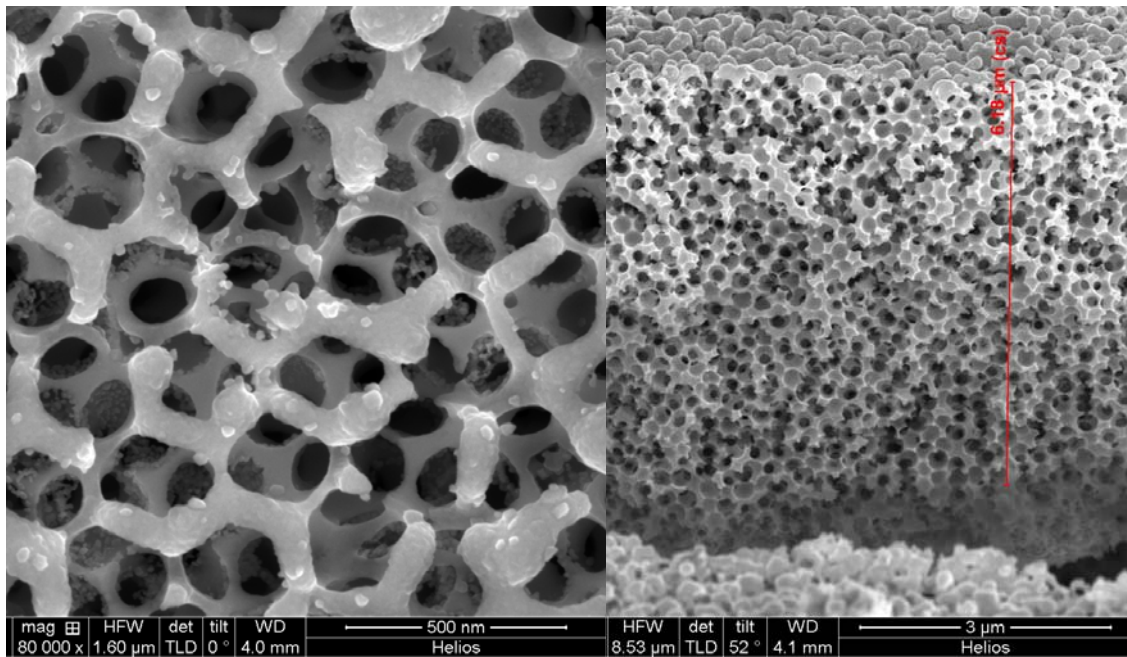


Abbildung 76: FIB Makroporöse TiO₂-RuO₂-Schicht

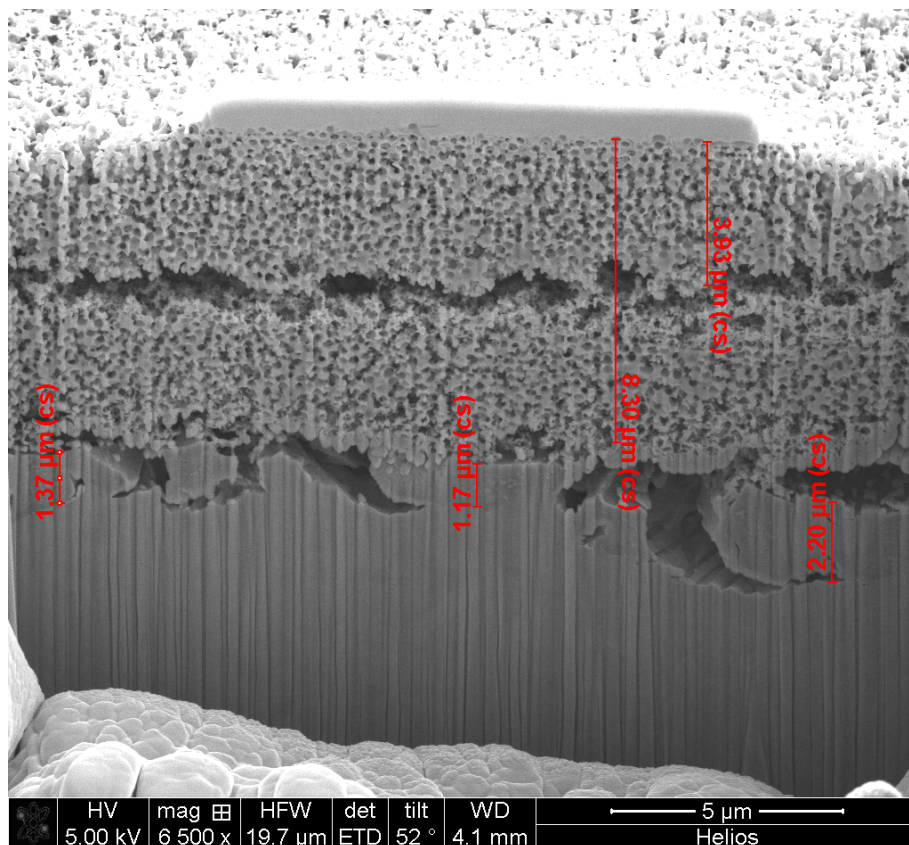


Abbildung 77: FIB Querschnitt Makroporöse TiO₂-RuO₂-Schicht

Die Abbildungen 74-77 zeigen, dass die oberste Schicht hochporös und von Rissen durchsetzt ist. Es hat sich somit eine makroporöse Mud-Cracked Schicht gebildet. Die

makroporöse Schichtdicke beträgt ca. 6 μm . Die untere Schicht ohne Makroporen ist ebenfalls Mud-Cracked mit einer Schichtdicke von ca. 2 μm .

Die elektrokatalytische Aktivität für die Chlorentwicklung wurde durch die Aufnahme von Polarisationskurven an rotierenden Elektroden bestimmt. Durch die Rotation sollte eine gute Konvektion eingestellt werden, so dass die Chloridionen auch die inneren Poren der Schicht erreichen. Gemessen wurde in 5 mol/L NaCl (pH 3) bei Raumtemperatur mit einer Rotationsrate von 50 Hz gemäß der Messroutine in Abschnitt 6.5.2. In Abbildung 78 sind Polarisationskurven für ein Set von makroporösen $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -Elektroden dargestellt, die mit verschiedenen Abscheidezeiten zwischen 2 und 12 min präpariert wurden. Die Stromdichten wurden zum besseren Vergleich auf den Edelmetallgehalt normiert.

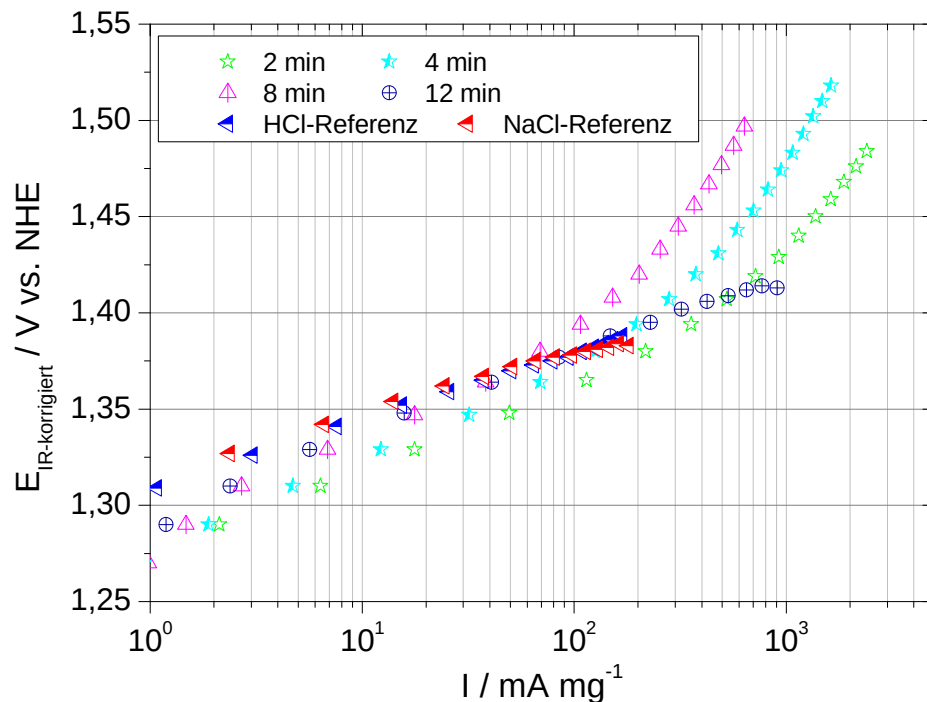


Abbildung 78: Polarisationskurven $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ makroporös

Die Polarisationskurven der makroporösen Schichten zeigen gegenüber den konventionellen Proben bei niedrigen Stromdichten eine Potentialsenkung von bis zu 40 mV. Die Potentialsenkung ist bei den makroporösen Schichten mit den niedrigsten Abscheidezeiten am höchsten. Mit zunehmender Dicke der makroporösen Schicht steigt auch das Potential an. Bei höheren Stromdichten zeigt sich gegenüber den

konventionellen Standardproben eine Erhöhung der Chlorüberspannung. Diese ist vermutlich auf Gasblasen zurückzuführen, die die Makroporen blockieren.

Die durch die Makroporen erzielte Vergrößerung der aktiven Oberfläche ist somit nur bei niedrigen Stromdichten ohne intensive Gasentwicklung wirksam. Die in diesen Experimenten eingestellte Porengröße von 138 nm ist offensichtlich zu klein, um ein ungehindertes Ablösen der Gasblasen zu erlauben. Um diese Annahme zu bestätigen, wurde ein Experiment aufgebaut, um die Gasblasenbildung an einer chlorentwickelnden Elektrode über eine hochauflösende Videokamera zu beobachten (Abbildung 79).

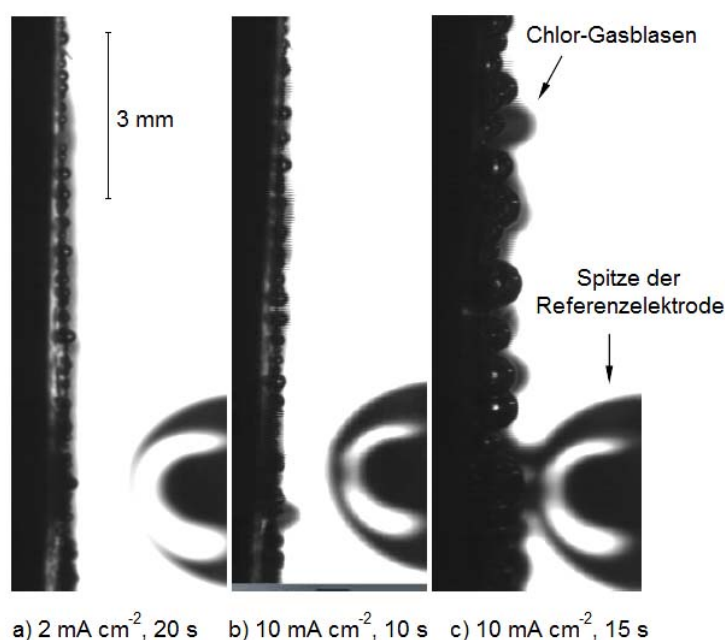


Abbildung 79: Video-Screenshots der Chlor-Gasblasenentwicklung an einer senkrecht angeordneten Elektrodenoberfläche. Messung in 3,5 mol/L NaCl (pH 3) bei Raumtemperatur, galvanostatische Polarisierung bei a) 2 mA cm^{-2} und b,c) 10 mA cm^{-2}

Die Video-Screenshots zeigen Chlorblasen, die bei Stromdichten von 2 und 10 mA cm^{-2} gebildet wurden. Bei höheren Stromdichten waren die Bilder aufgrund der intensiven Gasentwicklung nicht mehr auswertbar. In den Videos ist sichtbar, dass direkt nach Anlegen eines anodischen Potentials auf der ganzen Elektrodenoberfläche sehr kleine Gasblasen entstehen, die sich im Laufe der Zeit zu größeren Gasblasen zusammenlagern und sich dann von der Elektrode ablösen. Der

Größendurchmesser dieser Gasblasen liegt in einer Skala von Mikrometern bis Millimetern. In derselben Größenskala sollten demnach auch die Poren eines Elektrodencoatings vorliegen, um ein ungehindertes Entweichen von Gasblasen zu ermöglichen. Die zuvor eingestellte Makroporosität von 138 nm im Porendurchmesser war somit tatsächlich zu klein. Porengrößen im Millimeterbereich wären besser geeignet. Daraus entstand nun die Idee, für Elektrodencoatings offenporige Metallschäume als Träger zu verwenden, die auch Porengrößen im Millimeterbereich aufweisen. Dies wird im nächsten Kapitel beschrieben.

4.3.12 Offenporige Metallschäume

Für gasentwickelnde Elektroden sind auch 3-dimensionale Strukturen in Form von offenporigen Metallschäumen interessant. Diese Strukturen bieten durch die Poren und die 3-dimensionale Vernetzung eine große geometrische Oberfläche. Die entstehenden Gasblasen können über die Poren entweichen. Wie im vorigen Kapitel dargelegt, ist die Porengröße ein entscheidender Parameter für das Gasblasenablöseverhalten. In diesem Experiment wurden daher Metallschäume mit einer Porengröße von ca. 4 mm eingesetzt. Diese Porengröße sollte groß genug sein, um das Entweichen der Gasblasen nicht wesentlich zu behindern.

Die galvanische Beschichtung eines offenporigen Metallschaums mit einer sehr komplexen Struktur ist nicht trivial. Es tritt allgemein das Problem auf, dass der Transport von Metallionen ins Innere des Schaums behindert ist. So wird vorzugsweise an den äußeren Kanten des Schaums Metall abgeschieden, während im Zentrum des Schaums keine oder nur eine geringe Abscheidung erfolgt ^{96, 97}.

Bei der kathodischen Metalloxidabscheidung ist hingegen ein verminderter Massentransport der Metallionen erwünscht, da die kathodische Metallabscheidung unterdrückt und stattdessen die kathodische Wasserzersetzung begünstigt werden soll. Dieser Effekt wurde in Abschnitt 4.3.5 gezeigt. Damit ist eine gute Voraussetzung gegeben, dass der Schaum vollständig beschichtet werden kann.

Als Substrat wurde ein kommerziell erhältlicher offenporiger Aluminumschaum mit einer Abmessung von 4x4x4 cm³ gewählt (Abbildung 80). Korrosionsstabile Titanschäume waren nicht erhältlich. Da das Aluminium chemisch wenig beständig ist, wurde dieses zunächst nach einem Verfahren von Jung ⁹⁸ mit einer galvanischen Kupferschicht versehen (Abbildung 81).



Abbildung 80: Offenporiger Aluminiumschaum

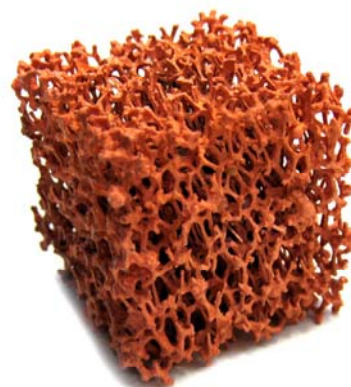


Abbildung 81: Galvanisch verkupfter Aluminiumschaum

Die TiO_2 - RuO_2 -Abscheidung erfolgte analog zu der in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Synthese mit i-PrOH und Wasser im Volumenverhältnis 9 : 5, TiCl_4 (63 mmol/L), RuCl_3 (15 mmol/L), HCl (20 mmol/L) und NaCl (12 mmol/L). Der prozentuale Ru-Gehalt beträgt in dieser Badzusammensetzung 20 mol%.

Für eine optimale Stromverteilung während der elektrochemischen Abscheidung ist eine spezielle Elektrodenkonfiguration nötig. Die Gegenelektrode wird hierbei als sogenannter Anodenkäfig (Abbildung 82) um den Metallschaum herum aufgebaut⁹⁸. Dies wurde in dieser Arbeit realisiert, indem ein Titanstreckmetall zurechtgeschnitten, entsprechend zusammengeschweißt und anschließend nach dem in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Verfahren elektrochemisch mit TiO_2 - RuO_2 beschichtet wurde. Wegen seiner anodischen Stabilität eignet sich TiO_2 - RuO_2/Ti sehr gut als Gegenelektrode.

Es wurde mit einem 2-Elektroden-System unter mäßigem Rühren bei 5°C und einer konstanten Stromdichte von -60 mA cm^{-2} für 60 min abgeschieden. Die für den Metallschaum angenommene geometrische Fläche beträgt 340 cm^2 .

Nach der kathodischen Metalloxidabscheidung auf dem Metallschaum wurde die abgeschiedene Schicht durch thermische Behandlung in ein kristallines Oxid überführt. Die Kalzinierung erfolgte bei 450°C an Luft, wobei die Elektrode in 1 h von Raumtemperatur auf 450°C erhitzt und weitere 150 min bei konstanten 450°C getempert wurde.



Abbildung 82: Anodenkäfing $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$



Abbildung 83: $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -beschichteter Schaum

Der so erhaltene Metallschaum besitzt eine durchgehend schwarze Beschichtung (Abbildung 83). Auch das Innere des Schaums liegt beschichtet vor, was durch Zersägen der Probe bestätigt werden konnte. Es konnte hiermit gezeigt werden, dass ein 3-dimensionaler offenporiger Metallschaum mit einer extrem komplexen Struktur mit der in dieser Arbeit entwickelten Elektrosynthese vollständig beschichtet werden kann. Somit zeigt diese Elektrosynthese eine flexible Anwendbarkeit auf die unterschiedlichsten Elektrodengeometrien.

Die elektrochemischen Eigenschaften dieses Coatings wurden wegen der Korrosionsempfindlichkeit des Substrates nicht unter Chlor-Alkali-Bedingungen getestet. Zum Zeitpunkt dieser Arbeit waren korrosionsstabile Metallschaum-Substrate aus Titan nicht verfügbar. Titanschäume werden zwar kommerziell von wenigen Firmen angeboten, sind jedoch nur als rare Sonderanfertigungen erhältlich, und waren daher kostenwertmäßig nicht erschwinglich.

4.4 Multinäre Oxide

Die Ergebnisse der binären $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ -Proben zeigten, dass durch die elektrochemische Synthese eine höhere Chloraktivität bei einem reduzierten Edelmetallgehalt erreicht werden kann. Ein Ansatz, um den Edelmetallgehalt des Coatings noch weiter zu reduzieren, ist die Dotierung mit weiteren Elementen. Die Ausbildung von halbleitenden TiO_2 -Anatasphasen ist unerwünscht, da sie die elektrokatalytische Aktivität herabsetzt. Es ist bekannt, dass RuO_2 die Phasenumwandlung von TiO_2 -Anatas zu TiO_2 -Rutil katalysiert¹⁰⁰. Diese Funktion kann möglicherweise durch andere Rutilphasen übernommen werden. In Tabelle 6 sind weitere Metalle aufgelistet, die in Rutilstruktur vorkommen und damit für eine Dotierung des $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -Mischoxids in Frage kommen. Des Weiteren wurden als Dotierelemente Zr und W getestet, obwohl diese keine Rutilstruktur bilden. ZrO_2 ist chemisch sehr inert und daher als Ersatz für TiO_2 geeignet¹⁰¹. WO_3 ist ein metallischer Leiter¹⁰².

Tabelle 6: Elemente mit Rutilstrukturen

Verbindung	a, b / Å	c / Å	ICDD-pdf-Kartei
TiO_2	4,5933	2,9592	00-21-1276
RuO_2	4,4994	3,1071	00-40-1290
IrO_2	4,4983	3,1544	00-015-0870
SnO_2	4,7370	3,1850	01-072-1147
MoO_2	4,8473	2,8136	01-074-4517
PtO_2	4,4850	3,1300	00-037-1087
RhO_2	4,4890	3,0900	00-021-1315
SbO_2	4,5890	3,0760	00-036-1163
MnO_2	4,3800	2,8500	00-001-0799
VO_2	4,5546	2,8528	01-072-8405
TaO_2	4,7210	3,0780	00-019-1297

4.4.1 Screening

Durch ein Screening sollte getestet werden, welche der ausgewählten Elemente simultan mit der Ti- und der Ru-Komponente elektrochemisch abgeschieden werden kann.

Ausgangspunkt dieses Screenings ist die binäre TiO_2 - RuO_2 -Synthese mit i-PrOH und Wasser im Volumenverhältnis 9 : 5, TiCl_4 (63 mmol/L), RuCl_3 (15 mmol/L), HCl (20 mmol/L) und NaCl (12 mmol/L).

Die Elektrodeposition erfolgte an Titanplättchen (15 mm Durchmesser, 2 mm Dicke) mit einem 3-Elektroden-System in einer 1-Kompartimentzelle bei 5°C. Der Elektrolyt wurde stark gerührt, um eine homogene Durchmischung der drei Komponenten zu gewährleisten.

Die jeweiligen dritten Komponenten wurden als Chloridsalze in das Bad hineingemischt. Im Falle von Molybdän war kein lösliches Chloridsalz verfügbar. Daher wurde stattdessen Molybdänpulver in H_2O_2 gelöst und der Überschuss an H_2O_2 mit einem Platinnetz katalytisch zersetzt. Der Vorgang dauerte 2 Tage. Es wurden für jedes Element jeweils zwei Bäder mit verschiedenen Konzentrationen der dritten Komponente erstellt. Die Auswahl der Konzentration richtete sich nach der Löslichkeit der jeweiligen Salze und wurde für jedes Element individuell angepasst. Je nach Löslichkeit der Salze der dritten Komponente wurde das Alkohol-Wasserverhältnis individuell angepasst.

Die Abscheidungen erfolgten bei jeweils zwei verschiedenen Stromdichten. In der Regel bei -56 mA cm^{-2} und bei -102 mA cm^{-2} . Auch hier wurde je nach Alkoholgehalt des Bades auch die Stromdichte individuell angepasst.

Details zu den Bädern und Abscheidungsparametern sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Abscheidungsparameter für ein Screening

Element	i-PrOH:H ₂ O	c(TiCl ₄)/ mmol/L	c(RuCl ₃)/ mmol/L	c(MX)/ mmol/L	j/mA cm ⁻²
Ir	9:5	63	15	IrCl ₃ : 15, 30	-56, -102
Pt	9:5	63	15	H ₂ PtCl ₆ : 15, 30	-56, -102
Rh	9:5	63	15	RhCl ₃ : 15, 30	-56, -102
Sn	9:5	63	15	SnCl ₄ : 16, 32	-56, -102
Sb	20:1	75	9	SbCl ₃ : 5, 11	-11, -22
Mn	9:5	63	15	MnCl ₂ : 15, 30	-56, -102
V	9:5	63	15	VCl ₃ : 15, 30	-56, -102
Mo	9:5	63	15	Mo: 8	-56, -73
W	9:5	63	15	WCl ₄ : 8, 15	-56, -90
Zr	9:5	63	15	ZrCl ₄ : 8, 15	-56, -102

Jede Probe wurde doppelt hergestellt, wobei eine Probe kalziniert und die andere im amorphem Zustand belassen wurde. Die Kalzinierung erfolgte nach dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen Verfahren bei 450°C.

Die unkalzinierte Probe wurde mittels ICP-OES quantitativ auf die Elementzusammensetzung untersucht. Die kalzinierte Probe wurde mittels XRD auf die Phasenzusammensetzung untersucht. Hierdurch sollten oxidische Phasen von metallischen Phasen unterschieden, um zu entscheiden, ob die dritte Komponente als Metall oder als Oxid abgeschieden wurde.

Die Ergebnisse der chemischen und strukturellen Analysen der Coatings sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Ergebnis des Screenings

	Ir	Pt	Rh	Sn	Sb	Mn	V	Mo	W	Zr
qualitativer Nachweis (ICP-OES)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Abscheidung als Oxidphase (XRD)	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+
Abscheidung als Metallphase (XRD)	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-
stabiles Bad	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+

Die Ergebnisse der quantitativen Elementanalyse durch ICP-OES und der Phasenanalyse durch XRD zeigen, dass folgende Elemente simultan mit Ti und Ru über Hydroxokomplexe als Metalloxide abgeschieden werden können:

Ir, Mn, Sn, Sb, V, Zr, Mo

Die Diffraktogramme sind für diese Elemente mit den Ergebnissen aus der ICP-OES-Analyse in den Abbildungen 84-90 dargestellt. Die Diffraktogramme zeigen Rutilphasen und teilweise auch Anatasphasen. Es ist anzunehmen, dass die ternären Komponenten in diesen Rutilphasen als Dotierungen vorliegen. Mischoxide von IrO_2 , SnO_2 und MoO_2 mit RuO_2 -Rutilphasen sind bereits aus anderen Herstellungsmethoden bekannt^{34, 35, 103, 104}. Es wurde auch berichtet, dass ZrO_2 keine Mischbarkeit mit RuO_2 , jedoch mit TiO_2 zeigt¹⁰⁵. Im Falle von konventionell präparierten Sb-dotiertem SnO_2 -Rutilschichten wurde gefunden, dass das Antimon in den Oxidationsstufen +3 und +5 vorliegt^{106, 107}. Dies ist auch wahrscheinlich für Sb-dotiertes TiO_2 bzw. RuO_2 . Die Ladungsneutralität kann durch Defekte in der Rutilstruktur hergestellt werden.

Bei den Elementen Pt und Rh lassen die Ergebnisse den Schluss, dass die Elemente als Metalle statt Metalloxiden abgeschieden wurden. Im Falle von W und Ta war das Abscheidungsbad instabil.

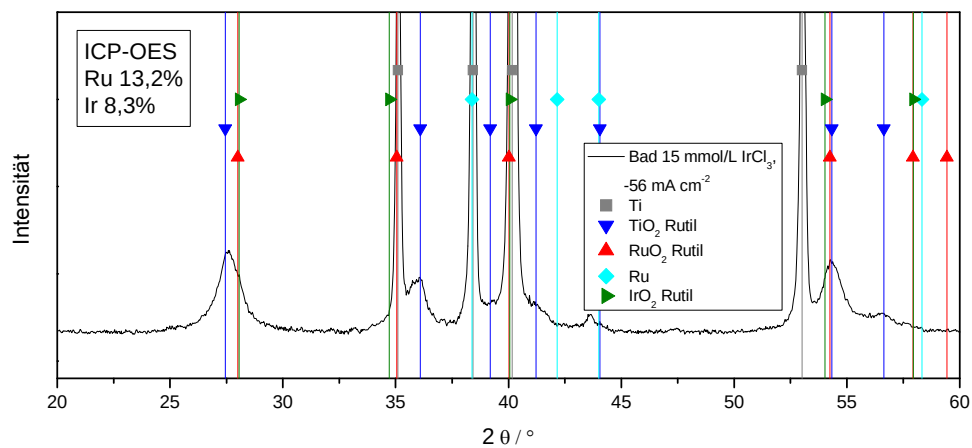


Abbildung 84: XRD Screening Ir

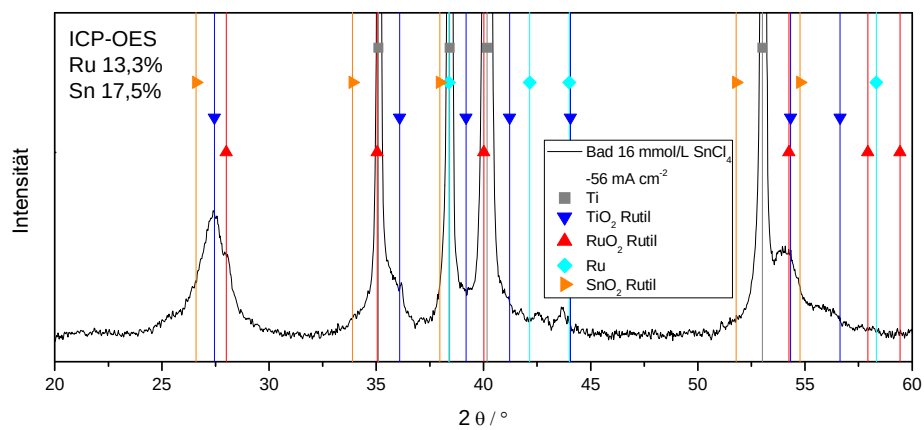


Abbildung 85: XRD Screening Sn

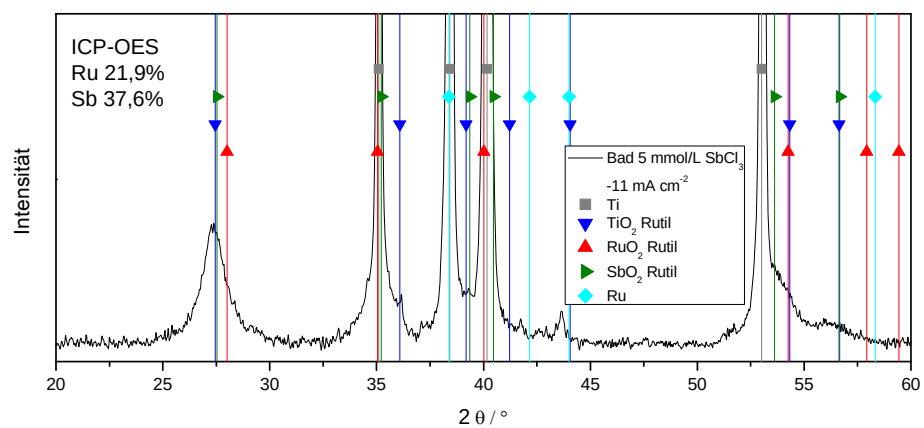


Abbildung 86: XRD Screening Sb

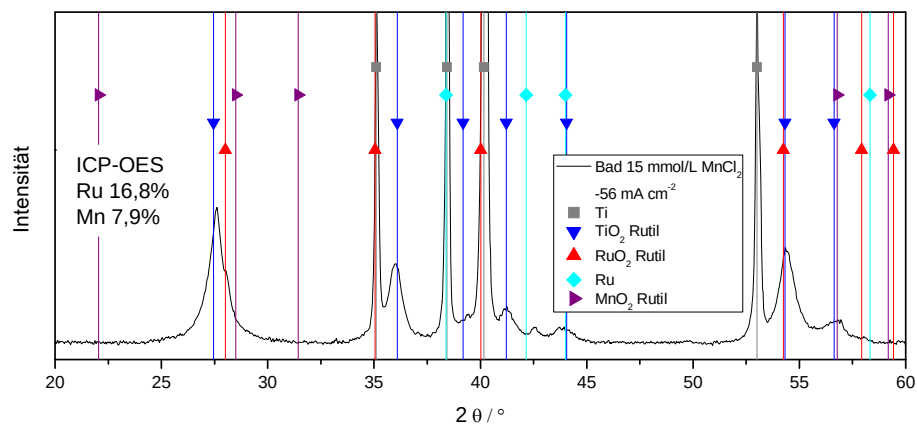


Abbildung 87: XRD Screening Mn

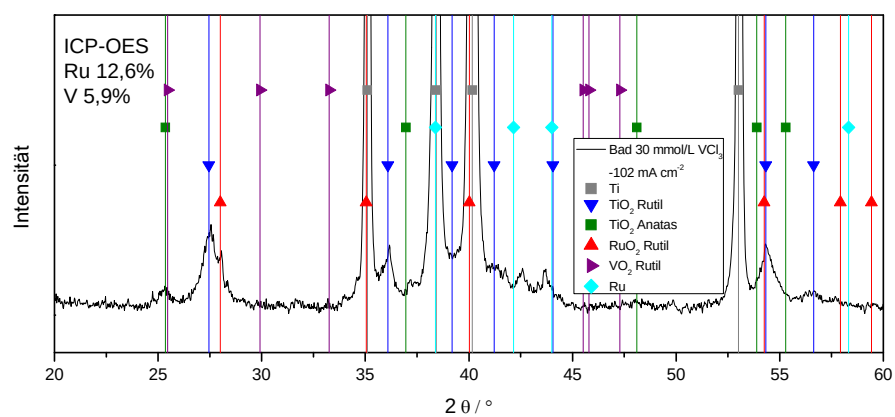


Abbildung 88: XRD Screening V

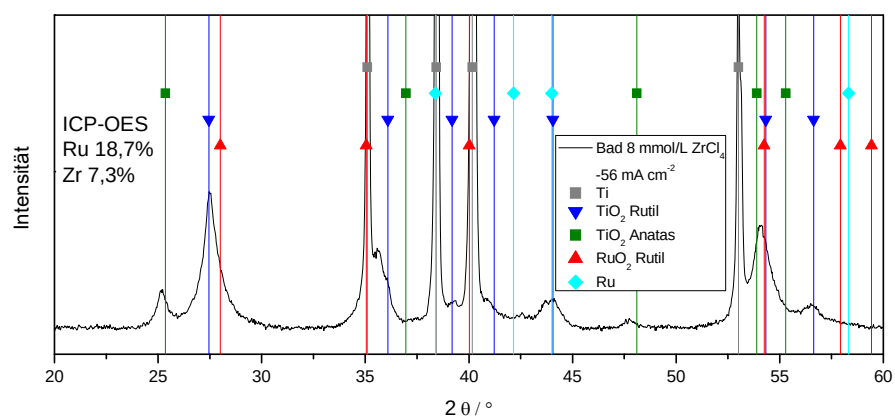


Abbildung 89: XRD Screening Zr

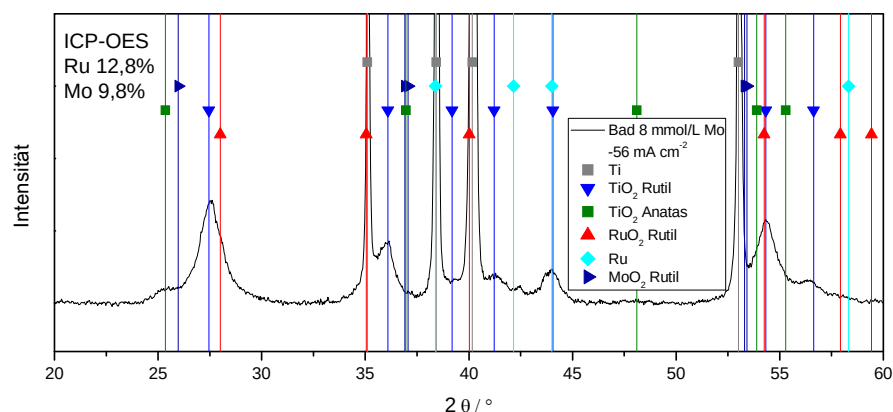


Abbildung 90: XRD Screening Mo

Die ternären Abscheidungen zeigen noch die unerwünschte Nebenphase von Rutheniummetall. Die Rutil-Mischoxidphase ist nicht in allen Fällen homogen.

In weiteren Experimenten wurden die Syntheseparameter für Ir, Sn, Sb und Mn optimiert und Synthesereihen mit verschiedenen Badzusammensetzungen erstellt und charakterisiert.

4.4.2 TiO₂-RuO₂-IrO₂

IrO₂ in Rutilstruktur besitzt wie RuO₂ eine metallische Leitfähigkeit³². Aufgrund der sehr ähnlichen Gitterkonstanten und den ähnlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften bildet es leicht Mischoxide mit RuO₂^{35, 103}. Mischoxide basierend auf TiO₂-RuO₂-IrO₂ sind Standardkatalysatoren für die NaCl-Elektrolyse. Die Zugabe von IrO₂ soll helfen, die Elektrode gegen Korrosion zu stabilisieren^{49, 108, 109}. Da Ir teurer ist als Ru, wird dieses nur in geringeren Mengen zugegeben.

TiO₂-RuO₂-IrO₂ wurde aus einem Bad bestehend aus i-PrOH und Wasser im Volumenverhältnis 9 : 5, TiCl₄ (63 mmol/L), RuCl₃ (15 mmol/L), HCl (20 mmol/L), NaCl (12 mmol/L) und IrCl₃ mit variierendem Gehalt (Tabelle 9) abgeschieden.

Die Elektrodeposition erfolgt auf Titanplättchen (15 mm Durchmesser, 2 mm Dicke) mit einem 3-Elektroden-System in einer 1-Kompartimentzelle unter mäßigem Rühren bei 5°C und einer konstanten Stromdichte von -79 mA cm⁻² in zwei Schritten mit jeweils 50 und 10 min Abscheidezeit. Zwischen den beiden Abscheidungen wurden die Proben innerhalb von 30 min von Raumtemperatur auf 450°C erhitzt und weitere 10 min bei 450°C kalziniert. Nach den Abscheidungen wurde ein weiteres Mal kalziniert. Die Kalzinierung erfolgte bei 450°C an Luft, wobei die Elektrode in 1 h von Raumtemperatur auf 450°C erhitzt und weitere 90 min bei konstanten 450°C getempert wurde.

Die Ergebnisse der erhaltenen Coatingzusammensetzungen, die anhand von unkalzinierten Proben mittels ICP-OES ermittelt wurden, sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: Syntheseparameter für TiO₂-RuO₂-IrO₂

Name	Bad				Coating		
	c(Ir)/mM l ⁻¹	Ti/mol%	Ru/ mol%	Ir/ mol%	Ti/mol%	Ru/ mol%	Ir/ mol%
Ir1	2,4	78	19	3	81,4	17,1	1,5
Ir2	4,8	76	18	6	81,4	16	2,6
Ir3	7,1	74	18	8	81	15,5	3,5
Ir4	9,5	72	17	11	80,5	15	4,5

Abbildung 91 zeigt das Diffraktogramm eines $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$ -Mischoxids mit 16 mol% RuO_2 und 2,6 mol% IrO_2 . Der (110)-Rutil-Mischoxidreflex bei ca. 28° sieht homogen aus. Ru- bzw. Ir-Metallphasen sind im Diffraktogramm kaum sichtbar.

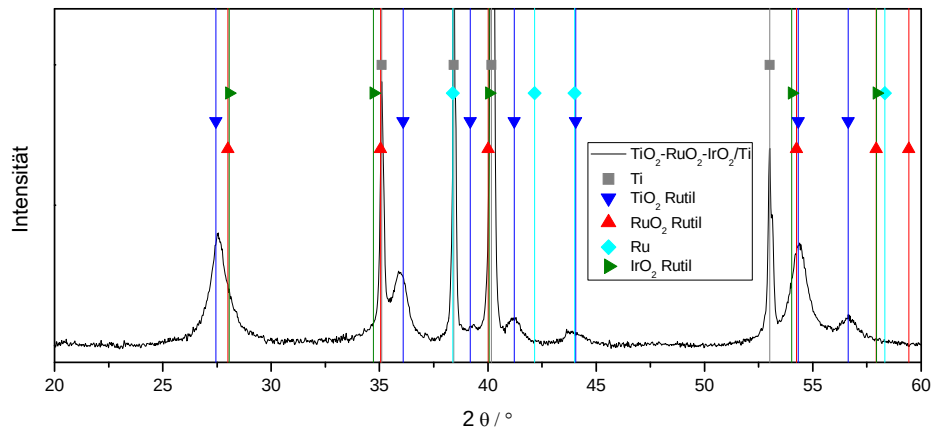


Abbildung 91: XRD $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$ mit 16 mol% RuO_2 und 2,6 mol% IrO_2

Die REM-Aufnahme eines $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$ -Coatings mit 16 mol% RuO_2 und 2,6 mol% IrO_2 zeigt wie auch bei den elektrochemisch präparierten $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -Mischoxiden eine Kombination aus Mud-Cracked Oberfläche mit kugelförmigen Strukturen. Die Rissbreiten variieren von ca. $0,5\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$, die Inseln ca. von $2\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$. Die Kugeln besitzen Durchmesser von $0,1\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$.

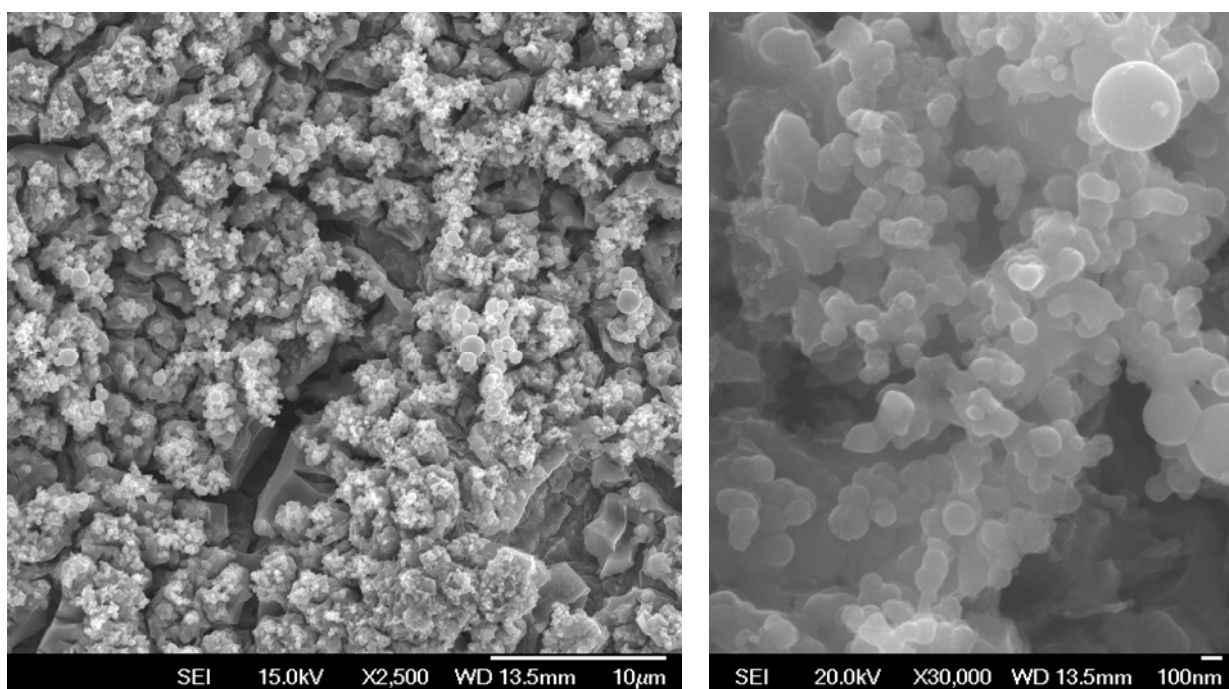


Abbildung 92: REM $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$ mit 16 mol% RuO_2 und 2,6 mol% IrO_2

Nach dem in Abschnitt 6.1.1 beschriebenen Messprotokoll wurden Polarisationskurven unter Chlor-Alkali-Bedingungen für eine Reihe von $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ -Mischoxiden mit unterschiedlichen Ir-Gehalten (Tabelle 9) durchgeführt.

In Abbildung 93 sind die Chlorpotentiale bei 400 mA cm^{-2} und 300 mA mg^{-1} als Säulendiagramm dargestellt.

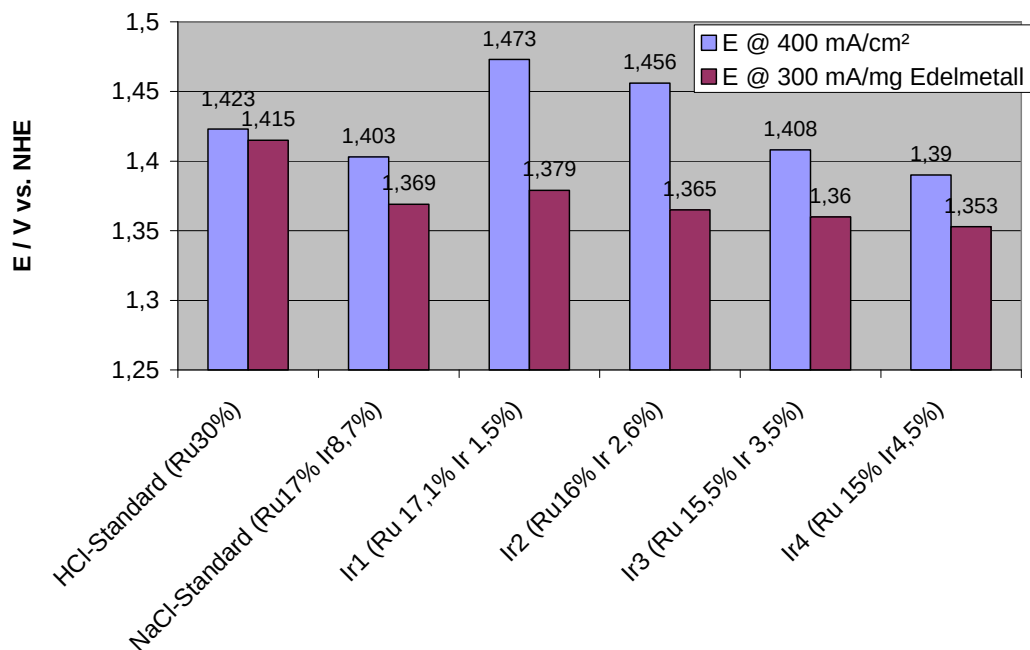


Abbildung 93: Säulendiagramm Chlorpotential bei 400 mA cm^{-2} und 300 mA mg^{-1} für $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$

Vergleicht man die Aktivitäten bei den absoluten Stromdichten, zeigen sich für die Proben *Ir3* und *Ir4* Potentialsenkungen um bis zu 33 mV. Die Potentialwerte bei normierten Stromdichten zeigen eine Potentialsenkung um bis zu 62 mV. Die Dotierung mit der ternären Komponente IrO_2 kann also dazu beitragen, den Edelmetallgehalt des Coatings noch weiter zu reduzieren.

4.4.3 TiO₂-RuO₂-SnO₂

SnO₂ in Rutilstruktur besitzt halbleitenden Charakter. Die Einführung von SnO₂ soll der deaktivierenden Wirkung von TiO₂ auf das aktive RuO₂ entgegenwirken. Konventionell präparierte TiO₂-RuO₂-SnO₂-Mischoxide zeigten mit SnO₂ eine Verbesserung der Aktivität. Es wurde auch berichtet, dass SnO₂ die Selektivität der Chlorentwicklung gegenüber der Sauerstoffentwicklung verbessern soll ^{9, 110, 111}.

Die Ergebnisse des Screenings zeigten eine inhomogene Rutilmischoxid-Bildung. Daher wurde in weiteren Versuchen die Ru-Sn-Zusammensetzung variiert, um die Grenzen der Mischoxidbildung zu untersuchen.

Die Abscheidung erfolgte auf Titanplättchen (15 mm Durchmesser, 2 mm Dicke) aus einem Bad bestehend aus i-PrOH und Wasser im Volumenverhältnis 9 : 5, TiCl₄ (51 mmol/L), RuCl₃ (15 mmol/L), HCl (20 mmol/L), NaCl (7 mmol/L) und SnCl₄ mit variierendem Gehalt (Tabelle 10) bei -79 mA cm⁻² für 45 min und 5°C unter mäßigem Rühren. Die anschließende Kalzinierung erfolgte analog zu dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen Verfahren bei 450°C.

Die quantitative Elementanalyse durch ICP-OES wurde an unkalzinierten Proben durchgeführt. Zusätzlich wurde getestet, ob der Zinn-Gehalt während der Kalzinierung konstant bleibt. Bei der Synthese über andere Präparationsmethoden wurde ein Zinn-Verlust infolge der Flüchtigkeit von SnCl₂ beobachtet ^{112, 113}. Daher wurde nach der Kalzinierung eine Elementanalyse über EDX-Spektroskopie durchgeführt. Die so bestimmten Ru-Sn-Zusammensetzungen aus EDX- und ICP-OES-Messungen zeigten gute Übereinstimmungen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass während der Kalzinierung kein signifikanter Sn-Verlust auftritt.

Tabelle 10: Syntheseparameter für $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$

	Bad				Coating		
Name	c(Sn)/mM l ⁻¹	Ti/mol%	Ru/ mol%	Sn/ mol%	Ti/mol%	Ru/ mol%	Sn/ mol%
Sn1	16	66	20	14	65	14	21
Sn2	32	58	17	25	60	12	28
Sn3	45	53	16	32	52	10	38

Abbildung 94 zeigt Diffraktogramme von $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$ -Abscheidungen mit verschiedenen Ru-Sn-Zusammensetzungen. Betrachtet man den (110)-Reflex der Rutilphase bei ca. 28° , ist eine deutliche Phasenseparation sichtbar. Es bilden sich zwei Rutilphasen, wobei eine Phase reinem RuO_2 entspricht und die andere Phase ein Mischoxid aus TiO_2 und SnO_2 ist. Mit zunehmendem SnO_2 -Gehalt verschiebt sich der $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ -Rutil-Mischoxidreflex zur SnO_2 -Referenz. Betrachtet man die Gitterkonstanten (Tabelle 6), wäre eine Mischoxidbildung von SnO_2 und RuO_2 durchaus möglich. Aufgrund der physikalischen Halbleitereigenschaften von SnO_2 wird jedoch eine Mischoxidbildung mit dem ebenfalls halbleitenden TiO_2 bevorzugt.

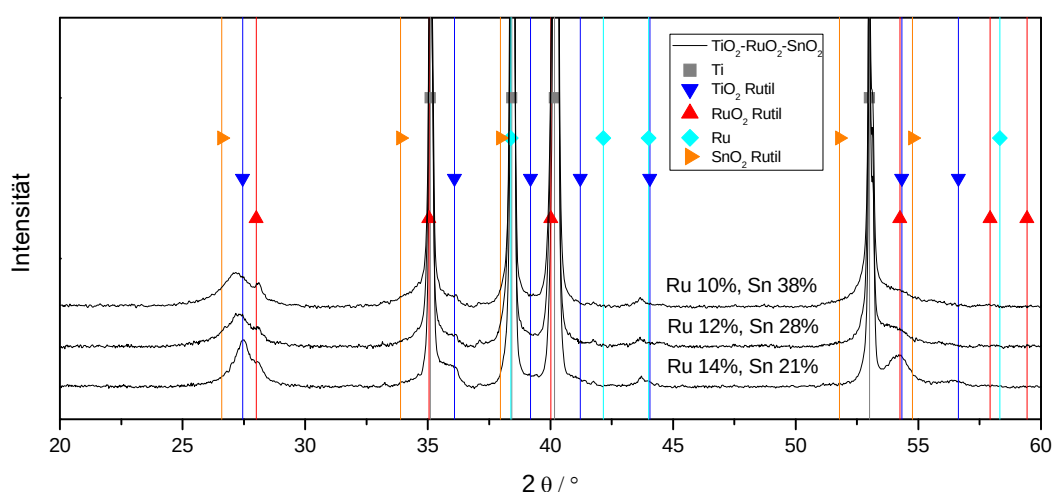


Abbildung 94: XRD $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2/\text{Ti}$

Es wurden weitere Synthesereihen mit einem geringeren SnO_2 -Gehalt erstellt. Die Abscheidung erfolgte aus einem Bad bestehend aus i-PrOH und Wasser im Volumenverhältnis 9 : 5, TiCl_4 (63 mmol/L), RuCl_3 (15 mmol/L), HCl (20 mmol/L), NaCl (15 mmol/L) und SnCl_4 mit variierendem Gehalt (Tabelle 11) bei -79 mA cm^{-2} und 5°C unter mäßigem Rühren in zwei Schritten mit jeweils 60 und 20 min Abscheidezeit. Die Kalzinierung erfolgte nach jedem Abscheidungsschritt bei 450°C analog zu Abschnitt 4.4.2. Diffraktogramme dieser Syntheseriehe sind in Abbildung 93 gezeigt.

Tabelle 11: Syntheseparameter für $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$

Name	Bad				Coating		
	$c(\text{Sn})/\text{mM l}^{-1}$	Ti/mol%	Ru/ mol%	Sn/ mol%	Ti/mol%	Ru/ mol%	Sn/ mol%
Sn4	3,7	77	19	5	77	16,5	6,6
Sn5	7,3	74	18	9	74,4	14,6	11
Sn6	11	70	17	12	70	13,6	16,4
Sn7	14,6	68	16	16	66,7	12,6	20,6
Sn8	18,3	65	16	19	61,9	11,7	26,3

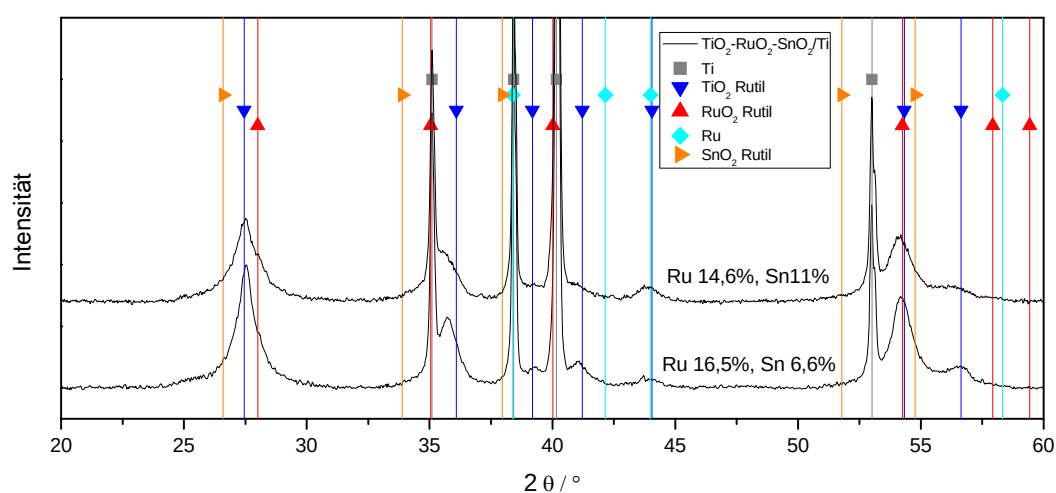


Abbildung 95: XRD $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2/\text{Ti}$

Bei niedrigen Sn-Dotierungen von 7 mol% ist die Rutilphase noch homogen. Eine Sn-Erhöhung auf 11 mol% führt bereits zu einer Phasenseparation.

REM-Aufnahmen eines Sn-Coatings mit 12 mol% RuO_2 und 28,4 mol% SnO_2 (Probe *Sn2*) sind in Abbildung 96 gezeigt.

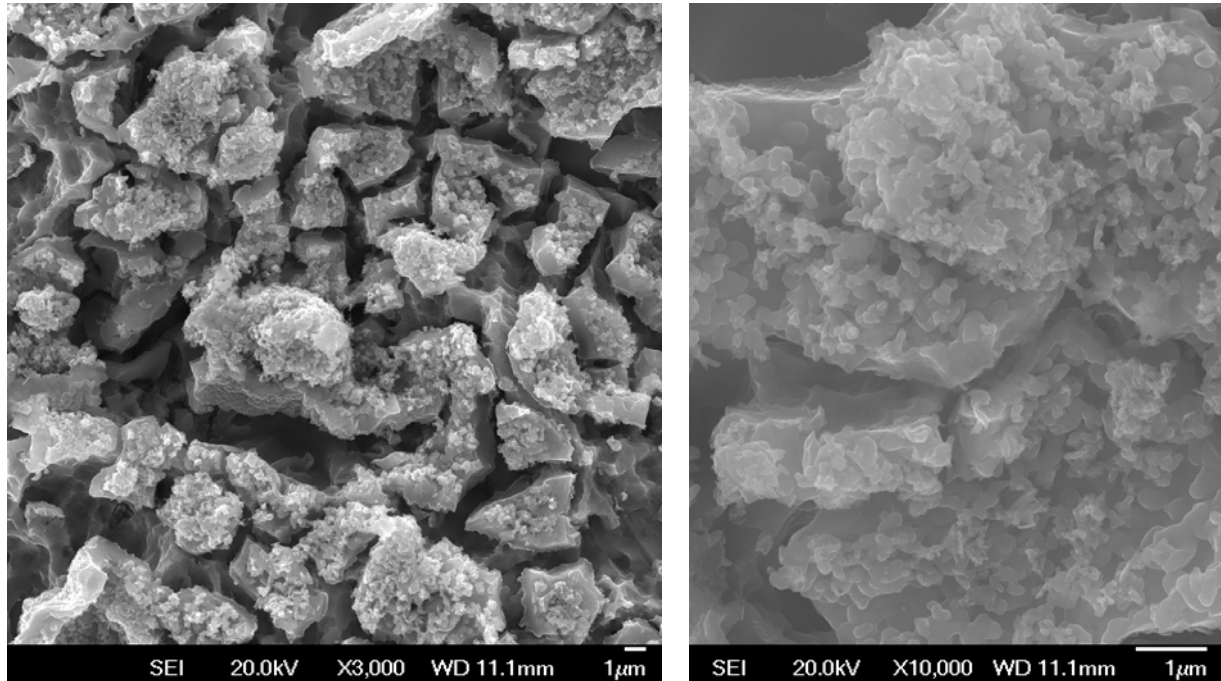


Abbildung 96: REM $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2/\text{Ti}$ mit 12 mol% RuO_2 und 28,4 mol% SnO_2

Die Oberfläche ist Mud-Cracked mit Rissen von ca. 1-5 μm und Inseln mit 2-5 μm . Die Oberfläche zeigt auch kugelförmige Strukturen. Die Kugeln sind jedoch nicht so stark ausgeprägt wie bei den reinen $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ - und den $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ -Coatings, und sind im Durchmesser $< 0,5 \mu\text{m}$.

Für die Proben wurden ebenfalls Polarisationskurven unter Chlor-Alkali-Bedingungen erstellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 97 als Säulendiagramm dargestellt.

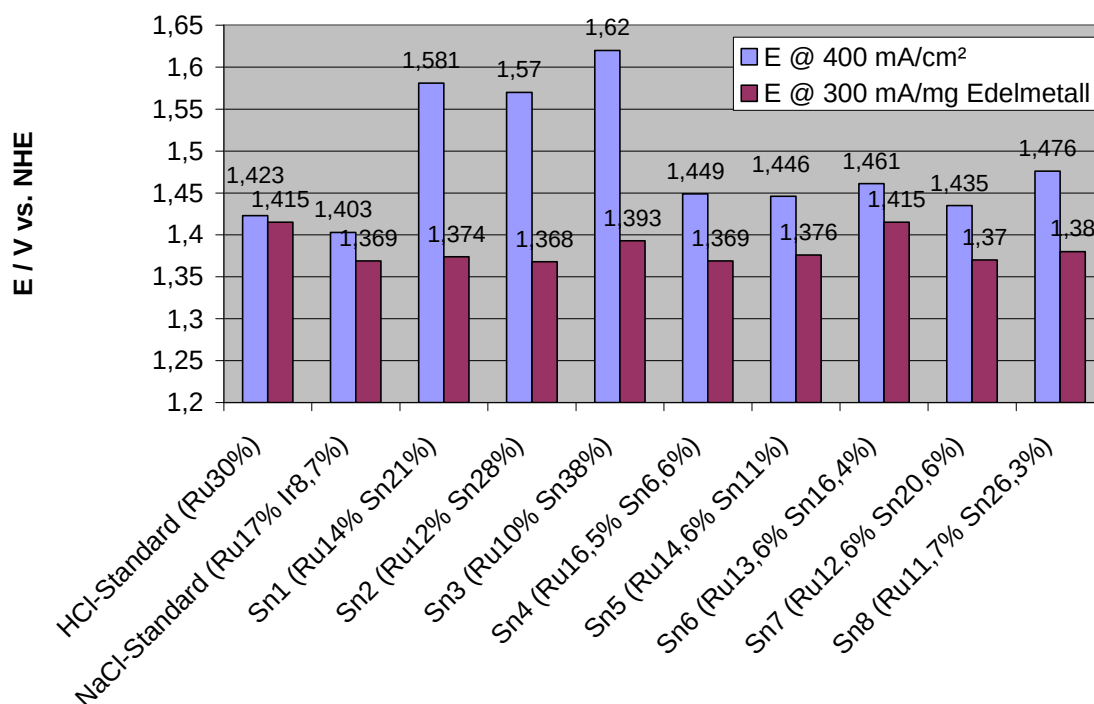


Abbildung 97: Säulendiagramm Chlorpotential bei 400 mA cm⁻² und 300 mA mg⁻¹ für TiO₂-RuO₂-SnO₂/Ti

Im Vergleich zu den Standardproben zeigen die TiO₂-RuO₂-SnO₂-Proben eine höhere Chlorüberspannung. Die Proben *Sn1-Sn3* zeigen gegenüber den Proben *Sn4-Sn8* sehr hohe Überspannungen > 100 mV, da sie in einem Depositionsschritt präpariert wurden und somit eine niedrige Katalysatorbeladung aufweisen. Die Potentialwerte bei normierten Stromdichten zeigen nicht so hohe Varianzen. Die Werte liegen nahe an der NaCl-Standardprobe. Die Einführung von SnO₂ zeigt somit keine wesentliche Verbesserung der Chloraktivität und des Katalysatornutzungsgrads. Dies ist wahrscheinlich auf die schlechte ternäre Mischoxidbildung zurückzuführen. Statt einer homogenen Mischoxidphase haben sich zwei Rutilphasen bestehend aus TiO₂-SnO₂ und RuO₂ gebildet, wobei eine halbleitenden und die andere metallischen Charakter hat.

4.4.4 TiO₂-RuO₂-SbO_x

Die Abscheidung der TiO₂-RuO₂-SbO_x-Schichten erfolgte auf Titanplättchen (15 mm Durchmesser, 2 mm Dicke) aus einem Bad bestehend aus i-PrOH und Wasser im Volumenverhältnis 9 : 1, TiCl₄ (56 mmol/L), RuCl₃ (13 mmol/L), HCl (20 mmol/L), NaCl (4 mmol/L) und SbCl₃ mit variierendem Gehalt (Tabelle 12) bei -28 mA cm⁻² und 5°C unter mäßigem Rühren in zwei Schritten mit jeweils 30 und 20 min Abscheidezeit. Die Kalzinierung erfolgte nach jedem Abscheidungsschritt bei 450°C analog zu Abschnitt 4.4.2.

Die quantitative Elementanalyse durch ICP-OES wurde an unkalzinierten Proben durchgeführt.

Tabelle 12: Syntheseparameter für TiO₂-RuO₂-SbO_x

	Bad				Coating		
Name	c(Sb)/mM l ⁻¹	Ti/mol%	Ru/mol%	Sb/mol%	Ti/mol%	Ru/mol%	Sb/mol%
Sb1	1,9	80	18	3	82,4	15,5	2,1
Sb2	3,7	78	17	5	81,6	14,3	4,1
Sb3	4,8	76	17	7	80,7	14,3	5
Sb4	6	75	17	8	79,9	13,9	6,2
Sb5	7,1	74	17	9	78,1	14,4	7,5

Für die Proben *Sb2* und *Sb5* sind Diffraktogramme in Abbildung 98 gezeigt.

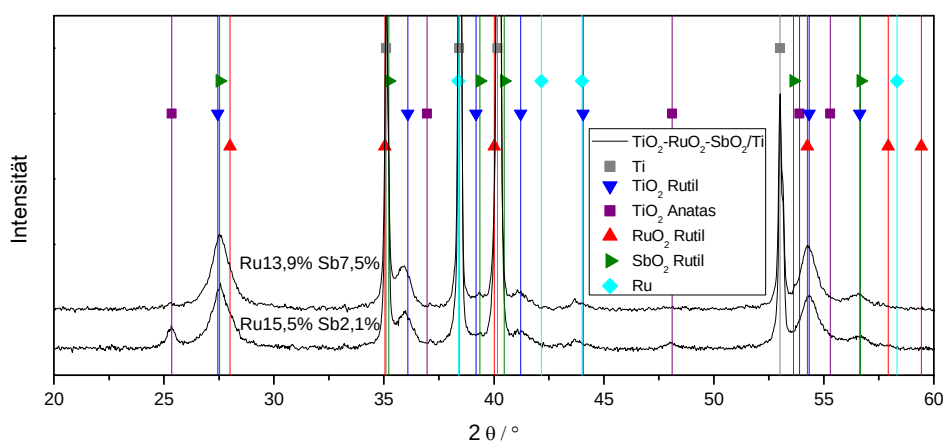


Abbildung 98: XRD TiO₂-RuO₂-SbO_x/Ti

Beide Proben zeigen homogene Rutilpeaks. Weitere Phasen wie z. B. reines Antimon oder Antimonoxide sind nicht sichtbar.

In Abbildung 99 sind REM-Aufnahmen einer $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SbO}_x$ -Probe mit 14,4 mol% Ru und 7,5 mol% Sb gezeigt.

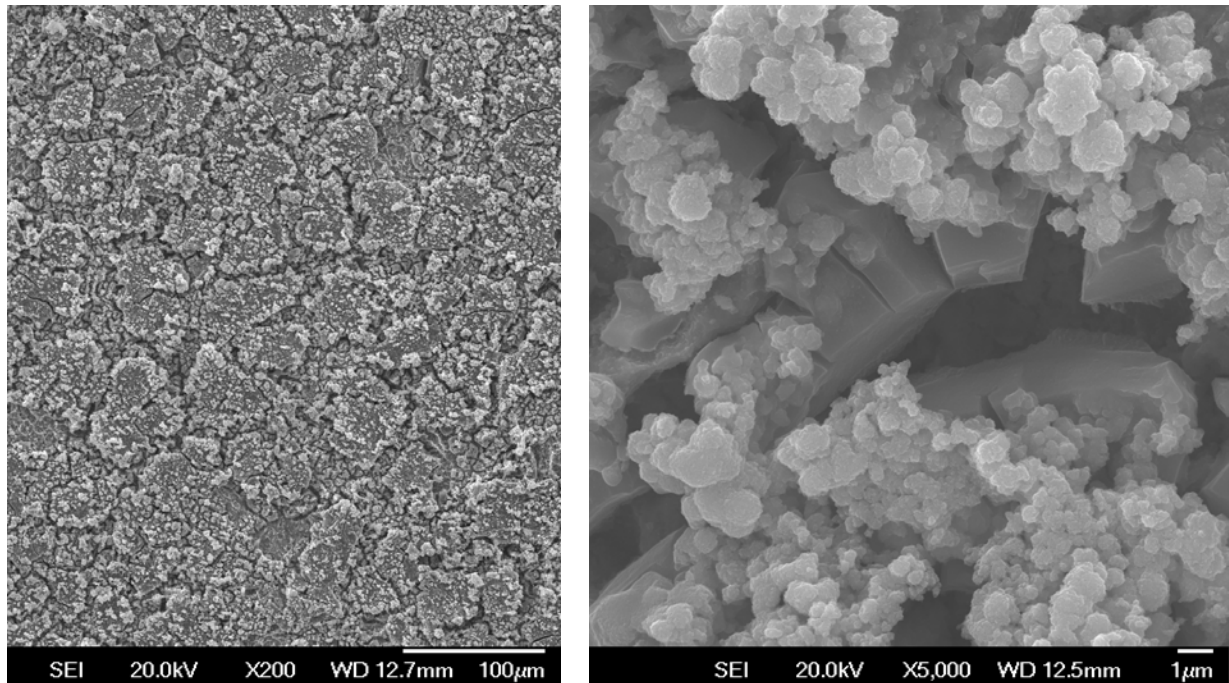


Abbildung 99: $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SbO}_x/\text{Ti}$ mit 14,4 mol% RuO_2 und 7,5 mol% SbO_x

Die Oberfläche ist Mud-Cracked mit Blumenkohl-Strukturen auf der Oberfläche. Die Rissbreiten liegen bei ca. 1-2 μm , die Inseln haben in den unterliegenden Schichten Breiten von ca. 5-10 μm . In der Oberflächenschicht sind die Inseln breiter mit bis zu 50 μm .

Für die Proben wurden ebenfalls Polarisationskurven unter Chlor-Alkali-Bedingungen erstellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 100 als Säulendiagramm dargestellt.

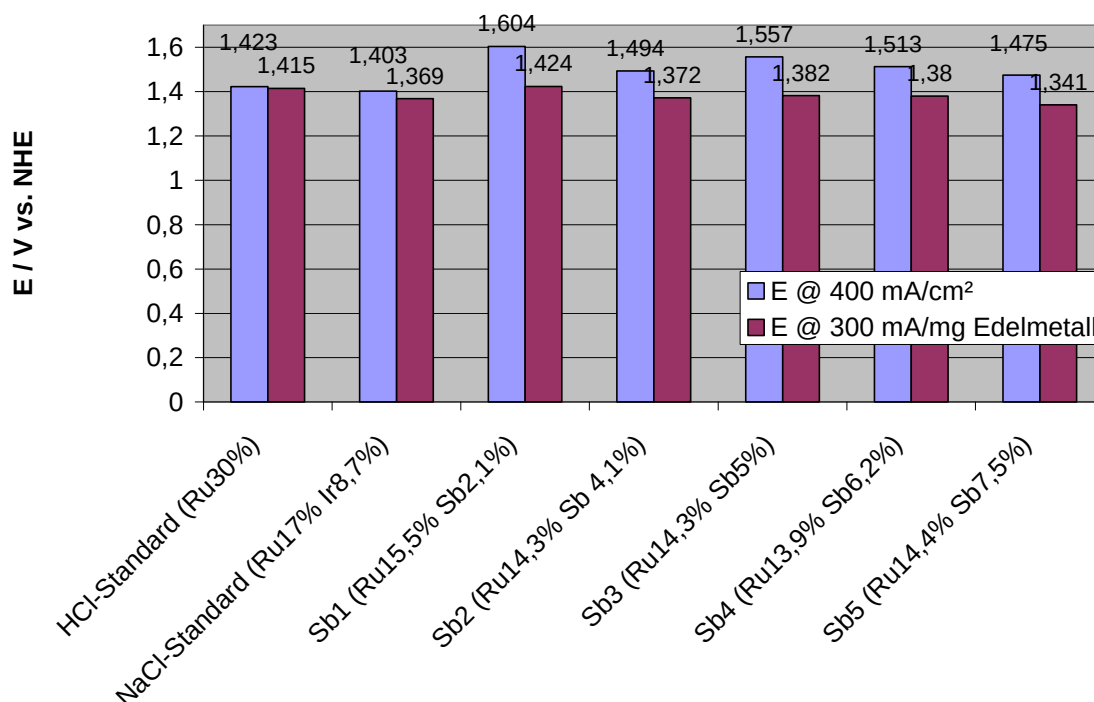


Abbildung 100: Säulendiagramm Chlorpotential bei 400 mA cm⁻² und 300 mA mg⁻¹ für TiO₂-RuO₂-SbO_x/Ti

Die Probe *Sb1* mit dem höchsten Ru-Gehalt und dem geringsten Sb-Gehalt zeigt die höchste Chlorüberspannung. Dies ist vermutlich auf die Phasenzusammensetzung mit einem hohen TiO₂-Anatasanteil zurückzuführen, wie im Diffraktogramm sehen ist. Mit zunehmendem Sb-Gehalt nimmt die Chlorüberspannung trotz des gleichzeitig abnehmenden Ru-Gehalts ab. Probe *Sb5* zeigt im Vergleich zu einer HCl-Standardprobe immer noch eine höhere Überspannung von 52 mV. Betrachtet man die Potentialwerte bei edelmetallnormierten Stromdichten zeigt sich für die Probe *Sb5* gegenüber den Standardproben ein verbessertes Potential um bis zu 74 mV. Die hohe Überspannung für absolute Stromdichten ist auf die sehr geringe Ru-Beladung zurückzuführen. Die Einführung von Sb hat somit eine Verbesserung der Aktivität zur Folge.

4.4.5 TiO₂-RuO₂-SnO₂-SbO_x

Sb-dotiertes SnO₂ (ATO) zeigt eine gute Leitfähigkeit in der Größenordnung von 10⁵ S/m und findet sich als transparentes Oxid in elektrooptischen Anwendungen ¹¹⁴. Gemäß Ergebnissen aus der konventionellen Präparation von Sb-dotiertem SnO₂ liegt das Antimon in den Oxidationsstufen +3 und +5 vor ^{106, 107}.

Die Abscheidung erfolgte auf Titanplättchen (15 mm Durchmesser, 2 mm Dicke) aus einem Bad bestehend aus i-PrOH und Wasser im Volumenverhältnis 9 : 1, TiCl₄ (56 mmol/L), RuCl₃ (13 mmol/L), HCl (20 mmol/L), NaCl (4 mmol/L), SbCl₃ (6 mmol/L) und SnCl₄ mit variierendem Gehalt (Tabelle 13) bei -28 mA cm⁻² und 5°C unter mäßigem Rühren in zwei Schritten mit jeweils 20 min Abscheidezeit. Die Kalzinierung erfolgte nach jedem Abscheidungsschritt bei 450°C analog zu Abschnitt 4.4.2.

Die quantitative Elementanalyse durch ICP-OES wurde an unkalzinierten Proben durchgeführt.

Tabelle 13: Syntheseparameter für TiO₂-RuO₂-SnO₂-SbO_x

	Bad					Coating			
Name	c(Sn)/ mM l ⁻¹	Ti/ mol%	Ru/ mol%	Sb/ mol%	Sn/ mol%	Ti/ mol%	Ru/ mol%	Sb/ mol%	Sn/ mol%
SbSn 1	3,3	72	16	8	4	76,2	12,9	7	3,9
SbSn 2	6,6	69	15	7	8	73,5	11,5	5,5	9,5
SbSn 3	9,8	66	14	7	12	70,7	10,5	5,4	13,4
SbSn 4	13,1	64	14	7	15	68,8	9,6	5,2	16,4

Diffraktogramme der Synthesereihe (Abbildung 101) zeigen ähnlich wie bei den TiO₂-RuO₂-SnO₂-Schichten die Ausbildung von inhomogenen Rutilphasen.

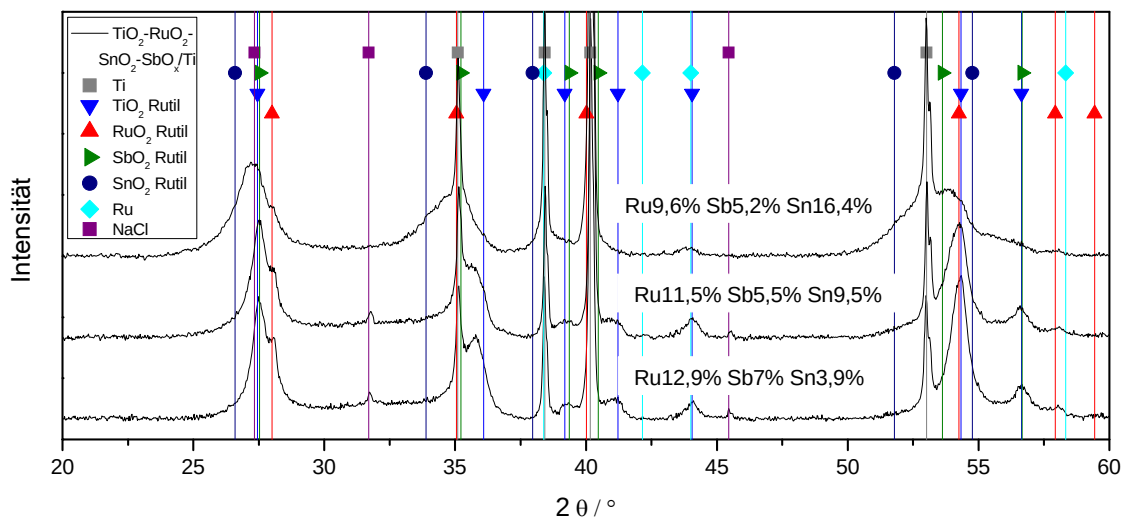


Abbildung 101: XRD $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-SbO}_x/\text{Ti}$

In Abbildung 102 ist eine REM-Aufnahme eines $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-Coatings}$ (Probe *SbSn2*) mit der Zusammensetzung von 11,5 mol% RuO_2 , 9,5 mol% SnO_2 und 5,5 mol% SbO_x dargestellt.

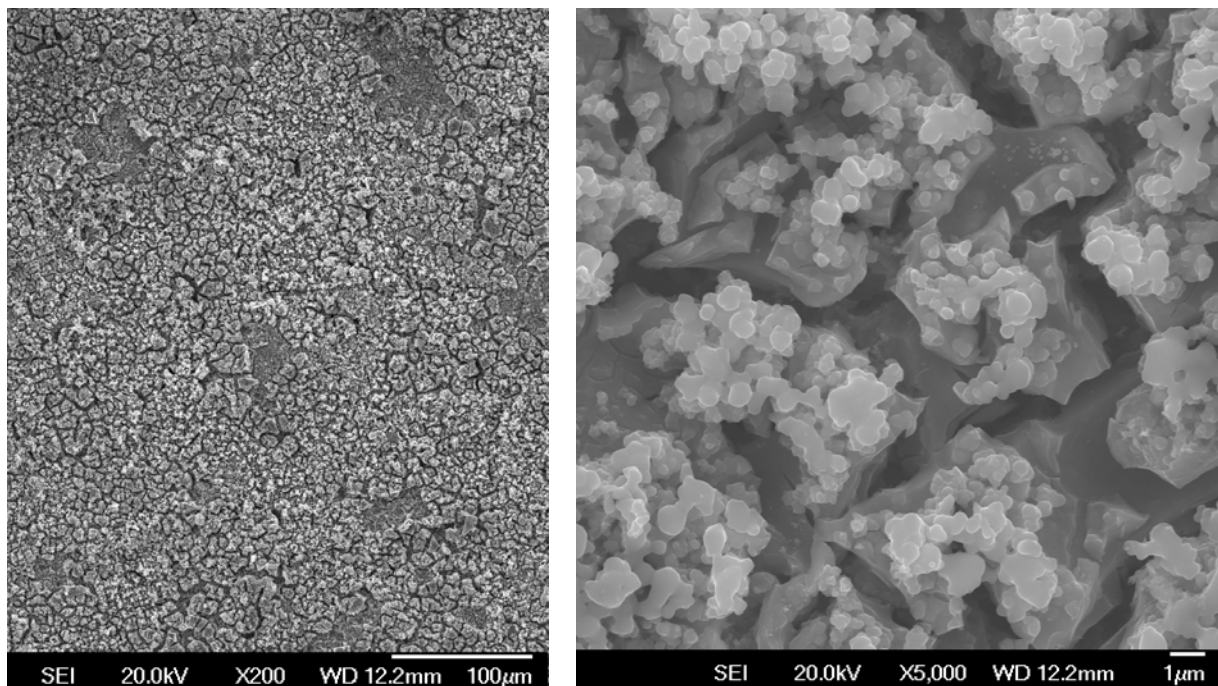


Abbildung 102: REM $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-SbO}_x/\text{Ti}$ mit 11,5 mol% RuO_2 , 9,5 mol% SnO_2 und 5,5 mol% SbO_x

Die Oberfläche ist Mud-Cracked mit kugelförmigen Strukturen auf der Oberfläche. Die Rissbreiten liegen bei ca. 1-3 μm , die Inselbreiten bei ca. 1-5 μm . Die Kugeldurchmesser reichen von 0,1-1 μm .

Chlorpotentiale bei 400 mA cm^{-2} und 300 mA mg^{-1} unter Chlor-Alkali-Bedingungen sind in Abbildung 103 als Säulendiagramm dargestellt.

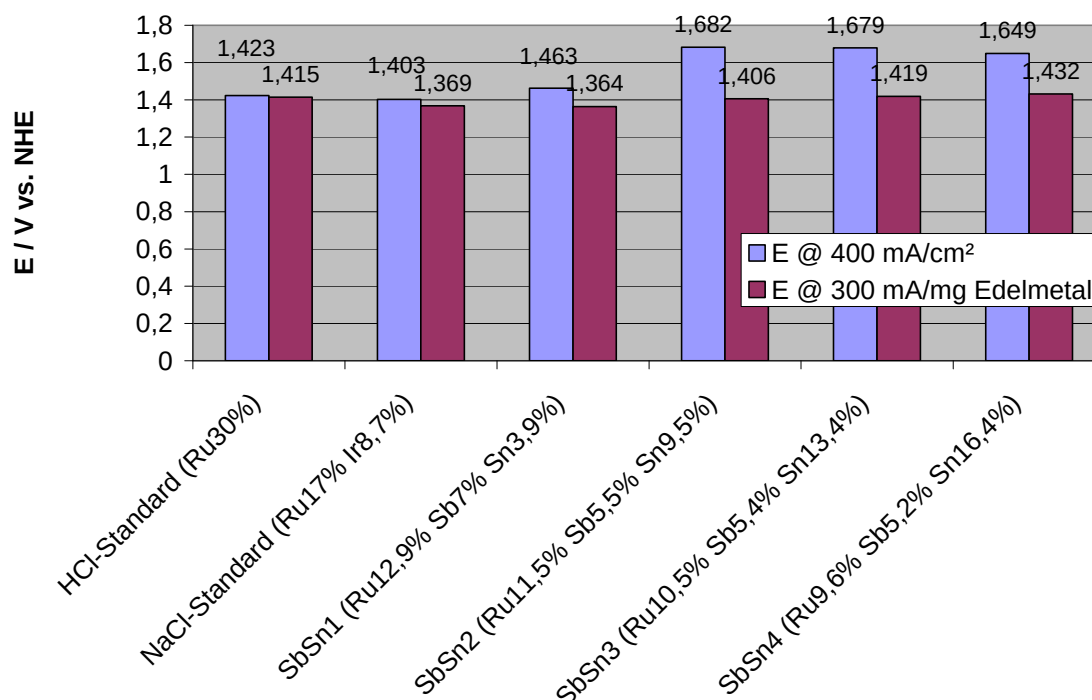


Abbildung 103: Säulendiagramm Chlorpotential bei 400 mA cm^{-2} und 300 mA mg^{-1} für $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-SbO}_x/\text{Ti}$

Ähnlich wie bei den $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$ -Schichten zeigen die $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-SbO}_x$ -Schichten eine höhere Chlorüberspannung im Vergleich zu den Standardproben. Betrachtet man die Potentialwerte bei normierten Stromdichten, zeigt die Probe SbSn1 mit dem höchsten Rutheniumgehalt eine geringe Verbesserung. Die Einführung von SbO_x zeigte hier keine wesentliche Verbesserung der Chloraktivität und des Katalysatornutzungsgrads. Dies ist vermutlich ebenfalls auf die Inhomogenität der Rutilphase zurückzuführen.

4.4.6 TiO₂-RuO₂-MnO₂

MnO₂ in Rutilstruktur ist auch als β -MnO₂ bekannt und besitzt halbleitende Eigenschaften¹¹⁵⁻¹¹⁷. Es wurde bereits 1978 als Anode für die Chlorentwicklung getestet^{117, 118}. In amorpher Form zeigt es wie RuO₂ pseudokapazitives Verhalten^{119, 120}.

Die Abscheidung erfolgte auf Titanplättchen (15 mm Durchmesser, 2 mm Dicke) aus einem Bad bestehend aus i-PrOH und Wasser im Volumenverhältnis 9 : 5, TiCl₄ (63 mmol/L), RuCl₃ (15 mmol/L), HCl (20 mmol/L), NaCl (7 mmol/L) und MnCl₂ mit variierendem Gehalt (Tabelle 14) bei -79 mA cm⁻² und 5°C unter mäßigem Rühren in zwei Schritten mit jeweils 40 und 10 min Abscheidezeit. Die Kalzinierung erfolgte nach jedem Abscheidungsschritt bei 450°C analog zu Abschnitt 4.4.2.

Die quantitative Elementanalyse durch ICP-OES wurde an unkalzinierten Proben durchgeführt.

Tabelle 14: Syntheseparameter für TiO₂-RuO₂-MnO₂

	Bad				Coating		
Name	c(Mn)/mM l ⁻¹	Ti/mol%	Ru/mol%	Mn/mol%	Ti/mol%	Ru/mol%	Mn/mol%
Mn1	2,9	78	19	4	79,9	17,1	3
Mn2	5,8	75	18	7	78,6	15,4	6
Mn3	14,4	68	17	16	75,2	13,1	11,6

Abbildung 104 zeigt das Diffraktogramm einer TiO₂-RuO₂-MnO₂/Ti-Probe (Probe Mn2) mit 15,4 mol% RuO₂ und 6 mol% MnO₂. Es ist ein homogener Rutil-Mischoxidpeak zu sehen, der auf eine homogene ternäre Mischoxidbildung von TiO₂-RuO₂-MnO₂ schließen lässt.

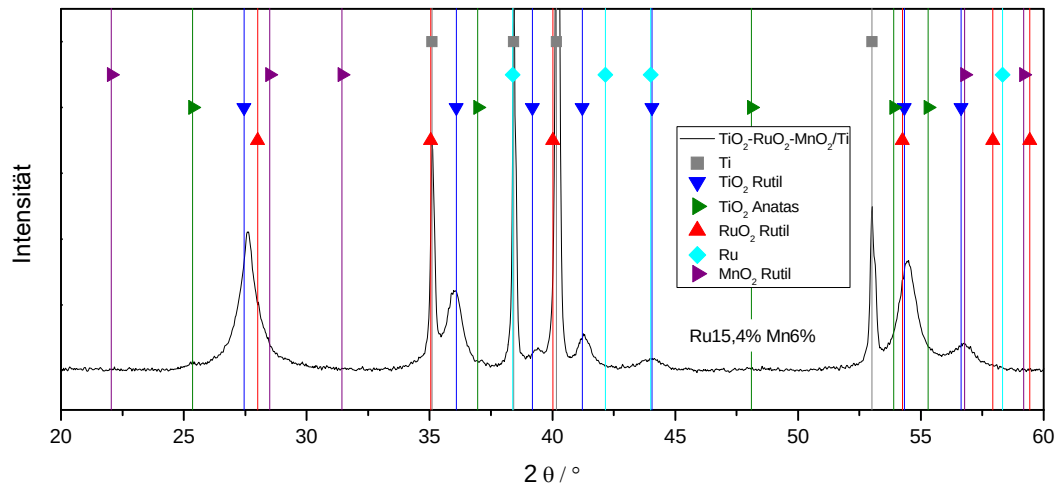


Abbildung 104: XRD $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-MnO}_2/\text{Ti}$

Die REM-Aufnahmen eines $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-MnO}_2\text{-Coatings}$ mit 15 mol% RuO_2 und 6 mol% MnO_2 (Abbildung 105) zeigen eine Mud-Cracked-Oberfläche mit kugelförmigen Strukturen. Die Rissbreiten liegen bei ca. 0,5–1 μm , die Inseln haben Breiten von ca. 2-5 μm . Die Kugeln besitzen Durchmesser von 0,1–0,5 μm .

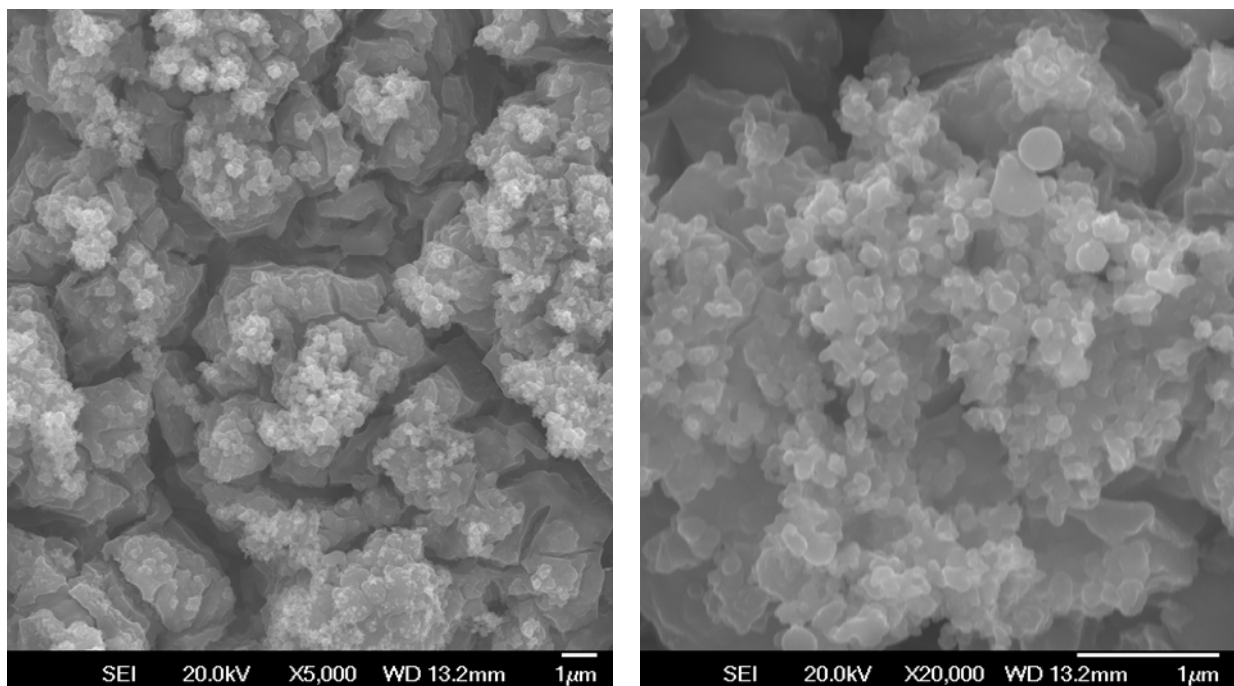


Abbildung 105: $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-MnO}_2/\text{Ti}$ mit 15 mol% RuO_2 und 6 mol% MnO_2

Für die Proben wurden Polarisationskurven unter Chlor-Alkali-Bedingungen gemessen. Die Chlorpotentiale bei 400 mA cm^{-2} und 300 mA mg^{-1} sind in Abbildung 106 als Säulendiagramm dargestellt

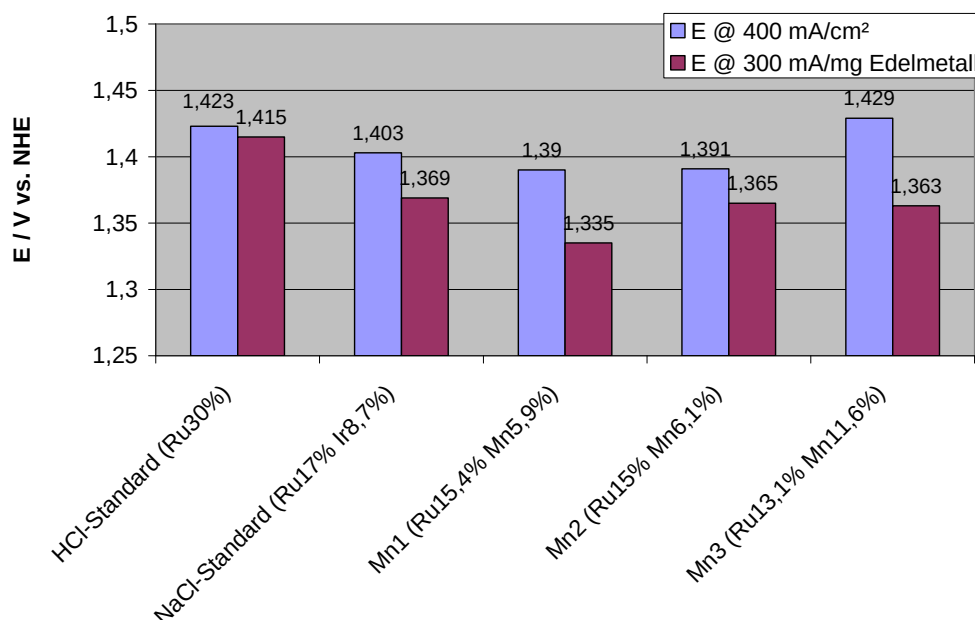


Abbildung 106: Chlorpotential bei 400 mA cm^{-2} und 300 mA mg^{-1} für $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-MnO}_2/\text{Ti}$

Die Probe *Mn1* zeigt mit dem höchsten Ru-Gehalt und dem niedrigsten Mn-Gehalt eine verbesserte Chloraktivität gegenüber den Standardproben mit bis zu 33 mV. Bei einer normierten Stromdichte beträgt die Potentialsenkung bis zu 80 mV. Mit weiter zunehmendem Mn-Gehalt nimmt der Ru-Gehalt in der Probe ab und das Potential steigt wieder an. Mit der Einführung von MnO_2 in das System $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ kann der Ru-Gehalt somit weiter gesenkt werden. Bereits mit einem Ru-Gehalt von 15,4% wird gegenüber den Standardproben eine Potentialsenkung verzeichnet.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine elektrochemische Synthese zur Herstellung von Dimensionsstabilen Anoden für die Chlorentwicklung, basierend auf dem Standard-system $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$, entwickelt. Elektrochemische Eigenschaften dieser Coatings wurden mit Hilfe eines kombinatorischen Multi-Setups untersucht, das ebenfalls in dieser Arbeit entwickelt wurde.

Im Vergleich zu konventionellen Coatings zeichnen sich die elektrochemischen Coatings dadurch aus, dass sie eine veränderte Oberflächenstruktur aufweisen, die eine Kombination aus Kugelstrukturen und Mud-Cracked-Struktur darstellt. Diese spezielle Oberflächenmorphologie bietet eine hohe aktive Oberfläche und kann die Katalysatornutzung verbessern. Des Weiteren wird bereits bei einem niedrigen RuO_2 -Gehalt von 18 mol% die Ausbildung einer TiO_2 -Anatas-Nebenphase unterdrückt und die Bildung von Rutilphasen begünstigt. Die Ausbildung einer Rutilphase ist für die metallische Leitfähigkeit dieser Coatings Voraussetzung³². Die Unterdrückung der TiO_2 -Anatasphase führt zu einer Steigerung der elektrokatalytischen Aktivität. Somit kann bei den elektrochemischen Coatings bei einem reduzierten Edelmetallgehalt eine gleichbleibende oder auch höhere Aktivität erzielt werden. Durch die Einführung von weiteren Elementen in das binäre System kann der Edelmetallgehalt noch weiter erniedrigt werden. Es konnten erfolgreich ternäre Oxide bestehend aus $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ mit Ir, Mn, Sn, Sb, V, Zr und Mo elektrochemisch präpariert werden, sowie ein quaternäres Oxid mit $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-SbO}_x$. Von diesen multinären Systemen zeigte sich bei Ir, Mn und Sb, dass der Edelmetallgehalt bei einer ausreichenden Chloraktivität weiter reduziert werden kann.

Die elektrochemische Präparation von Dimensionsstabilen Anoden ist auch für die Beschichtung von komplexen Elektrodengeometrien anwendbar. Es konnten Titanstreckmetalle ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) und offenporige Metallschäume ($4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$) erfolgreich beschichtet werden. Die Testmessung eines $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -beschichteten Titanstreckmetalls zeigte, dass die elektrochemisch präparierten Coatings auch unter

realen Chlor-Alkali-Betriebsbedingungen über einen längeren Zeitraum von 30 Tagen eine gute katalytische Aktivität aufweist.

Mittels einer Endo-Templatsynthese konnten auch makroporöse TiO_2 - RuO_2 -Schichten elektrochemisch präpariert werden. Trotz intensiver Gasentwicklung während der Elektrodeposition konnte für das Templat eine ausreichende Haftung auf dem Titansubstrat beobachtet werden. Elektrochemische Chlorexperimente zeigten für niedrige Stromdichten eine erhöhte Aktivität infolge der Oberflächenvergrößerung. Dieser Effekt wird jedoch bei höheren Stromdichten durch Gasblaseneffekte überkompensiert.

Die Möglichkeit, über elektrochemische Präparation spezielle Oberflächenstrukturen mit einer hohen aktiven Oberfläche zu erzeugen und den Katalysatorgehalt zu reduzieren, ist von allgemeinem Interesse in der Elektrokatalyse. Bedenkt man die Vielseitigkeit in der Anwendung der hier synthetisierten Materialien, lassen sich für die vorliegende Arbeit sehr viele weitere Anknüpfungspunkte finden, die die erfolgreich hergestellten Oberflächenmorphologien bestehend aus Mud-Cracked-Oberflächen mit Kugelstrukturen oder auch die makroporösen Schichten nutzen können. Neben der Anwendung für die Herstellung von Chlorat und Hypochlorit ^{22, 25-27} sind auch photokatalytische Reaktionen interessant. Auf Basis von TiO_2 mit RuO_2 als Cokatalysator kann z. B. Wasser photokatalytisch gespalten werden ⁴¹⁻⁴³. Um die gesamte innere Oberfläche dieser Coatings auszunutzen, sind elektrokatalytische Reaktionen ohne Gasentwicklung möglich. Beispiel hierfür ist die Bioelektrochemie mit der Aktivierung des Coenzym Nikotinamid-Adenin-Dinucleotid (NADH), das an vielen enzymatischen Umsetzungen im menschlichen Körper beteiligt ist ³⁹. TiO_2 ist als biokompatibles Material bekannt. Weitere Applikationen eröffnen sich durch die pseudokapazitiven und pH-sensiblen Eigenschaften von RuO_2 und IrO_2 , die von der aktiven Oberfläche abhängig sind. Diese Eigenschaften lassen sich in Superkondensatoren oder pH-Sensoren nutzen ^{35-40, 121}.

6 Anhang

6.1 Publikationen und Konferenzbeiträge

6.1.1 Publikationen

V. Trieu, B. Schley, H. Natter, R. Hempelmann, A. Bulan, J. Kintrup (2011) „TiO₂-RuO₂ and TiO₂-RuO₂-IrO₂ Solid Solutions Prepared by the Electrochemical Route”, in Vorbereitung

R. Chen, **V. Trieu**, H. Natter, K. Stöwe, W.F. Maier, R. Hempelmann, A. Bulan, J. Kintrup, R. Weber (2010) „In-situ Supported Nanoscale Ru_xTi_{1-x}O₂ on Anatase TiO₂ with Improved Electroactivity”, *Chemistry of Materials*, 22, 6215-6217.

J. Lenz, **V. Trieu**, R. Hempelmann, A. Kuhn (2011) „Ordered Macroporous Ruthenium Oxide Electrodes for Potentiometric and Amperometric Sensing Applications”, *Electroanalysis*, 22, wird gedruckt (online veröffentlicht).

J. Lenz, **V. Trieu**, A. Kuhn, R. Hempelmann (2011) „Macroporous Ruthenium Oxide Electrodes for Electrochemical Applications”, *ECS Transactions*, 33, 19-25.

V. Trieu, H. Natter, R. Hempelmann, A. Bulan, J. Kintrup „TiO₂-RuO₂-Mischoxid-Schichten mit spezieller Oberflächenstruktur sowie elektrochemisches Verfahren zur Herstellung derselben“, *Deutsches Patent*, in Vorbereitung

R. Chen, **V. Trieu**, H. Natter, R. Hempelmann, A. Bulan, J. Kintrup, R. Weber „Verfahren zur Herstellung von Anodenbeschichtungen für die elektrolytische Chlorherstellung“, *Deutsches Patent*, Anmeldetag: 28. 10. 2010.

R. Chen, **V. Trieu**, H. Natter, R. Hempelmann, A. Bulan, J. Kintrup, R. Weber „Anoden mit erhöhtem Anatas-Gehalt für die elektrolytische Chlorgewinnung“, *Deutsches Patent*, Aktenzeichen 10 2010 030 293.7, Anmeldetag: 21. 06. 2010.

6.1.2 Konferenzbeiträge

A. Eberhardt, **V. Trieu**, J. Lenz, M. Schmitt, R. Hempelmann „Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting“, Poster: 5th Gerischer Symposium: Photoelectrochemistry: From Fundamentals to Solar Applications, Berlin, 22.-24. 06. 2011.

V. Trieu, R. Chen, H. Natter, R. Hempelmann „Ru-based Mixed Oxide Electrodes Prepared by Electrochemical Deposition“, Poster: GDCh - Electrochemistry 2010: From Microscopic Understanding to Global Impact, Bochum, 13.-15. 09. 2010.

R. Chen, **V. Trieu**, H. Natter, R. Hempelmann, K. Stöwe, W. F. Maier „Oxide Catalysts for Electrochemical Chlorine Evolution Prepared by Sol-Gel Route, Vortrag: Symposium: From Molecules to Materials, Saarbrücken, 10.-11. 09. 2009.

J. Lenz, **V. Trieu**, A. Kuhn, R. Hempelmann, „Macroporous Ruthenium and Ruthenium Oxide Electrodes with Controlled Surface Morphology“, Poster: 13th International Conference on Electroanalysis, ESEAC 2010, Gijón, Spanien, 20.-24. 06. 2010.

J. Lenz, **V. Trieu**, A. Kuhn, R. Hempelmann, „Macroporous Ruthenium and Ruthenium Oxide Electrodes for Electrochemical Applications”, Poster: 218th Electrochemical Society meeting, ECS, 2010, Las Vegas, Nevada, 10.-15. 10. 2010.

6.2 Abkürzungsverzeichnis

ATO	Antimon-Zinn-Oxid, Antimon Tin Oxide
CV	Cyclovoltammetrie
CVD	Chemical Vapor Deposition
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DSA	Dimensionsstabile Anode, Dimensionally Stable Anode
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, Energie Dispersive X-Ray
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FIB	Focused Ion Beam-Mikroskop
HT-RuO ₂	Hochtemperatur-RuO ₂
ICP-OES	Induktiv gekoppeltes Plasma mit Optischer Emissionsspektrometrie, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
LPS	Low Polarizability Section
MO	Molekülorbital
NADH	Nikotinamid-Adenin-Dinucleotid
NT-RuO ₂	Niedertemperatur-RuO ₂
PZT	PbZr _x Ti _{1-x} O ₃ , Bleizirkontitanat
RDE	Rotating Disc Electrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SVK	Sauerstoffverzehrkatode
THF	Tetrahydrofuran
WDX	Winkeldispersive Röntgenspektroskopie

6.3 Verwendete Chemikalien und Materialien

Chemikalien	Hersteller	Reinheit
Ethanol	ZChL	99%
H ₂ O ₂	ACROS	30 wt.% in Wasser
H ₂ PtCl ₆ ·H ₂ O	Chempur	45,5 wt.% Pt
H ₂ SO ₄	Merck	96% suprapur
HCl	VWR	p.a.
i-Propanol	ZChL	99%
IrCl ₃ · xH ₂ O	Aldrich	purum
K ₂ [Fe(CN) ₆]	ZChL	p.a.
K ₂ SO ₄	Chempur	99,9%
Methanol	ZChL	99%
MnCl ₂ · 4H ₂ O	Chempur	99,5+%
Mo	Riedel-de-Haen	99,7%
NaCl	Aldrich	>99,5%
Oxalsäure C ₂ H ₂ O ₄	ABCR	98%
RhCl ₃ · xH ₂ O	Chempur	38% Rh
RuCl ₃ · xH ₂ O	Aldrich	purum
SnCl ₄	Chempur	98%
Tetrahydrofuran (THF)	ZChL	p.a.
TiCl ₄	Fluka	98%
Titan-Elektroden	Goodfellow	99,6%
VCl ₃	Chempur	98+%
WCl ₄	Aldrich	95%

ZrCl ₄	Chempur	98%
-------------------	---------	-----

6.4 Verwendete XRD-Referenzen

Verbindung	ICDD-pdf-Kartei
IrO ₂	00-015-0870
MnO ₂	00-001-0799
MoO ₂	01-074-4517
PtO ₂	00-037-1087
RhO ₂	00-021-1315
Ru	00-006-0663
RuO ₂	00-40-1290
SbO ₂	00-036-1163
SnO ₂	01-072-1147
Ti	00-044-1294
TiO ₂ Anatas	00-002-0387
TiO ₂ Rutil	00-21-1276
VO ₂	01-072-8405
ZrO ₂	00-002-0733

6.5 Messprotokolle zur Elektroanalytik

Zur Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der elektroanalytischen Experimente, wurden Messprotokolle erstellt, nach denen die Proben analysiert wurden.

Die Probenvorbereitung für diese elektroanalytische Experimente umfasst eine galvanische Verkupferung mit anschließendem Weichlöten zur elektrischen Kontaktierung.

Arbeitsgeräte: 16fach-Potentiostat/Galvanostat VMP3 Princeton Applied Research / BioLogics Science

Lötstation

Schleifpapier

Einzelzelle zur elektrochemischen Abscheidung

Gegenelektrode (platinierter Titandraht)

Chemikalien: 0,5 mol/L CuSO₄ in 0,5 mol/L H₂SO₄

Schritt 1	Abschleifen von Titanoxidschichten
	manuell mit Schleifpapier bis die Kontaktfläche blank ist
Schritt 2	Galvanische Verkupferung
	Einbau der Probe in Abscheidezelle, Elektrodeposition mit 0,5 mol/L CuSO ₄ in 0,5 mol/L H ₂ SO ₄ bei -10 mA cm ⁻² für 15 min
Schritt 3	Elektrische Kontaktierung
	Weichlöten mit einer Kupferleitung (direkt nach der galvanischen Verkupferung, bevor die Kupferschicht oxidiert)
Schritt 4	Versiegelung der Kontakte
	Zur Vermeidung von Korrosion, Versiegelung der Lötstellen mit Klarlack oder Teflonspray

6.5.1 Chlor-Alkali-Messprotokoll

zur Bestimmung der Chloraktivität unter Chlor-Alkali-Bedingungen

Arbeitsgeräte: 16fach Potentiostat/Galvanostat VMP3 Princeton Applied
Research / BioLogic Science Instruments

Schlauchpumpe

Thermostat

8fach Durchflusszelle

Doppelwandige Glaszelle (Volumen 2 L)

Chemikalien: 200 g/L NaCl, pH 3 (mit HCl angesäuert)

Schritt 1	Einstellung der Messparameter
	Thermostatisierung des Elektrolyts auf 80°C, Einstellung des Pumpenflusses auf 100 mL/min
Schritt 2	Konditionierung
	Aktivierung bei konstantem Strom von 200 mA cm ⁻² für 30 min
Schritt 3	Impedanzmessung: zur Bestimmung des Ohmschen Widerstandes
	im galvanostatischen Modus mit 10 mA cm ⁻² und Amplitude von 4 mA cm ⁻² , 100 kHz-500 Hz
Schritt 4	Galvanostatische Polarisation (Technik Chronopotentiometrie)
	Variation der Stromdichte von 6-400 mA cm ⁻² j 6, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 300, 320, 360, 380, 400 mA cm ⁻² mit 5 min/Stromstufe, zwischen den Stromstufen jeweils 10 min Stromunterbrechung, damit die Elektrode ihr Ruhepotential erreicht
Schritt 5	Kalibrierung der Referenzelektroden
	Potentialmessung gegen eine externe Ag/AgCl-Referenzelektrode

6.5.2 RDE-Messprotokoll

zur Bestimmung der Chloraktivität unter kinetisch kontrollierten Bedingungen
(Durchtrittskontrolliert)

Arbeitsgeräte: 16fach Potentiostat/Galvanostat VMP3 Princeton Applied
Research / BioLogic Science Instruments

8fach-Standzelle

Thermostat

Referenzelektrode: Ag/AgCl, zweifach gebogen zur besseren
Positionierung in Nähe der Arbeitselektrode

Gegenelektrode: TiO₂-RuO₂-beschichtetes Titannetz

Chemikalien: 5 mol/L NaCl, pH 3 (mit HCl angesäuert)

Schritt 1	Einstellung der Messparameter
	Thermostatisierung des Elektrolyts auf 25°C, Einstellung der Rotationsrate auf 50 Hz (3000 rpm)
Schritt 2	Impedanzmessung: zur Bestimmung des Ohmschen Widerstandes
	im galvanostatischen Modus mit 10 mA cm ⁻² und Amplitude von 4 mA cm ⁻² , 100 kHz-500 Hz
Schritt 3	Potentiostatische Polarisierung (Technik Chronoamperometrie)
	Variation des Potentials von 1-1,5 V vs. Ag/AgCl in 20 mV-Stufen mit je 30 s

6.5.3 CV-Messprotokoll

zur Bestimmung der voltammetrischen Ladung q^* als Maß für die aktive Oberfläche

Arbeitsgeräte: Rotating Disc Electrode Model 616 von Princeton Applied Research

8fach-Standzelle

Chemikalien: 0,5 mol/L H₂SO₄

Schritt 1	Cyclovoltammetrie
	von 0-1 V vs. Ag/AgCl mit 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 300, 400, 500 mV/s

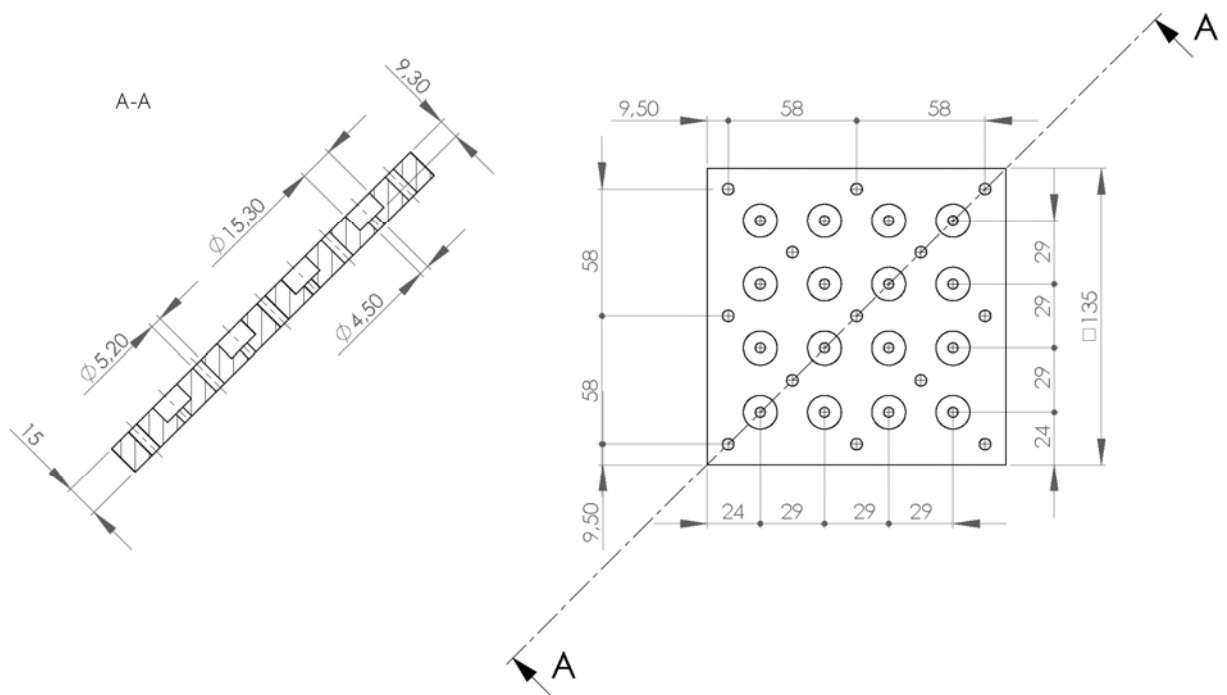
6.6 Messzellen

Die in dieser Arbeit verwendeten elektrochemischen Multizellen wurden in Zusammenarbeit mit Dipl.-Ing. R. Richter (Arbeitskreis Prof. Maier, Technische Chemie, Universität des Saarlandes) designed. Die Konstruktionspläne wurden von R. Richter mit dem Programm SolidWorks gezeichnet und in der Werkstatt aus Kunststoff gefertigt.

6.6.1 16fach Standzelle

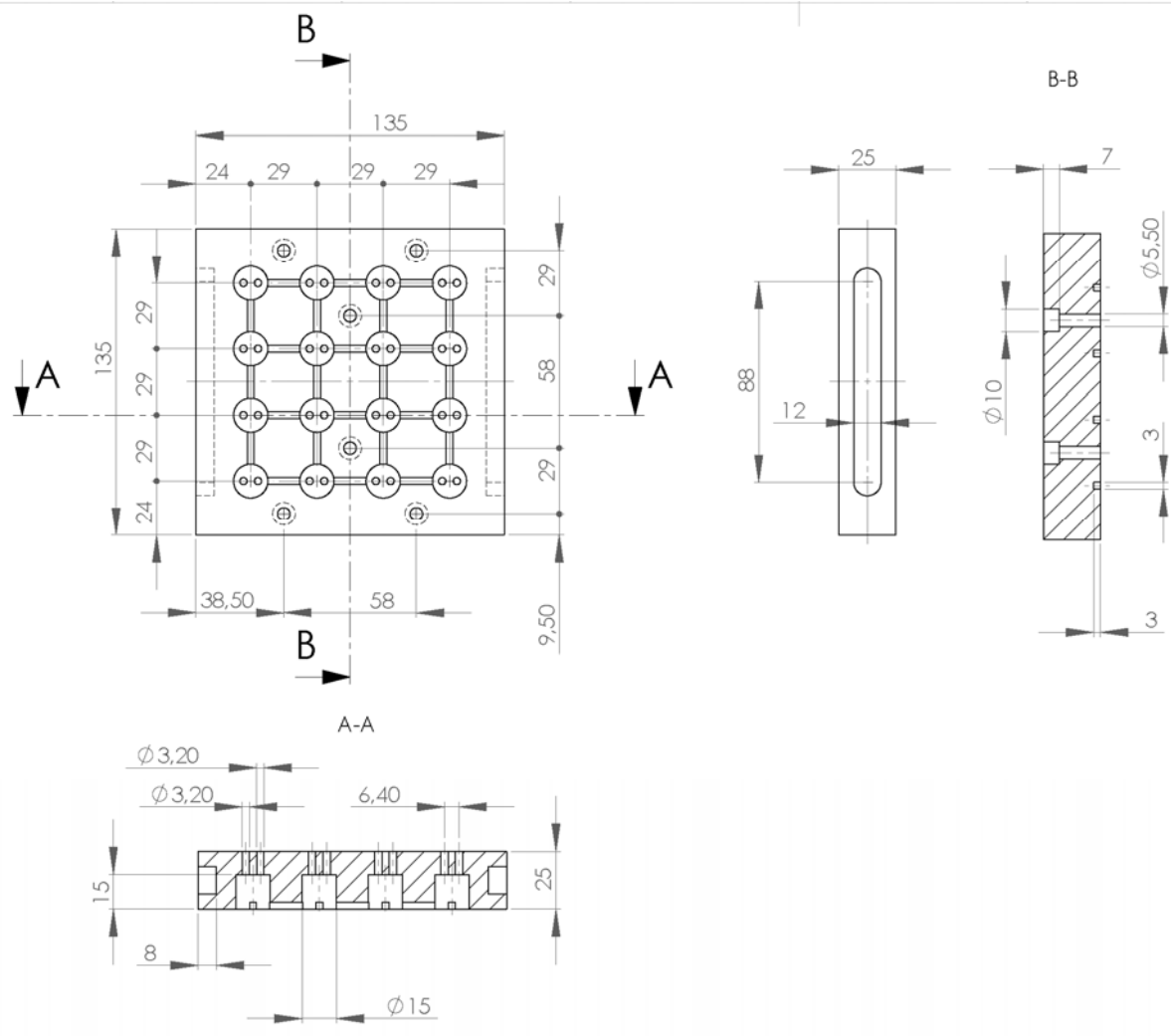
Beschreibung in Abschnitt 6.2.1

Kontaktträger (PVDF)

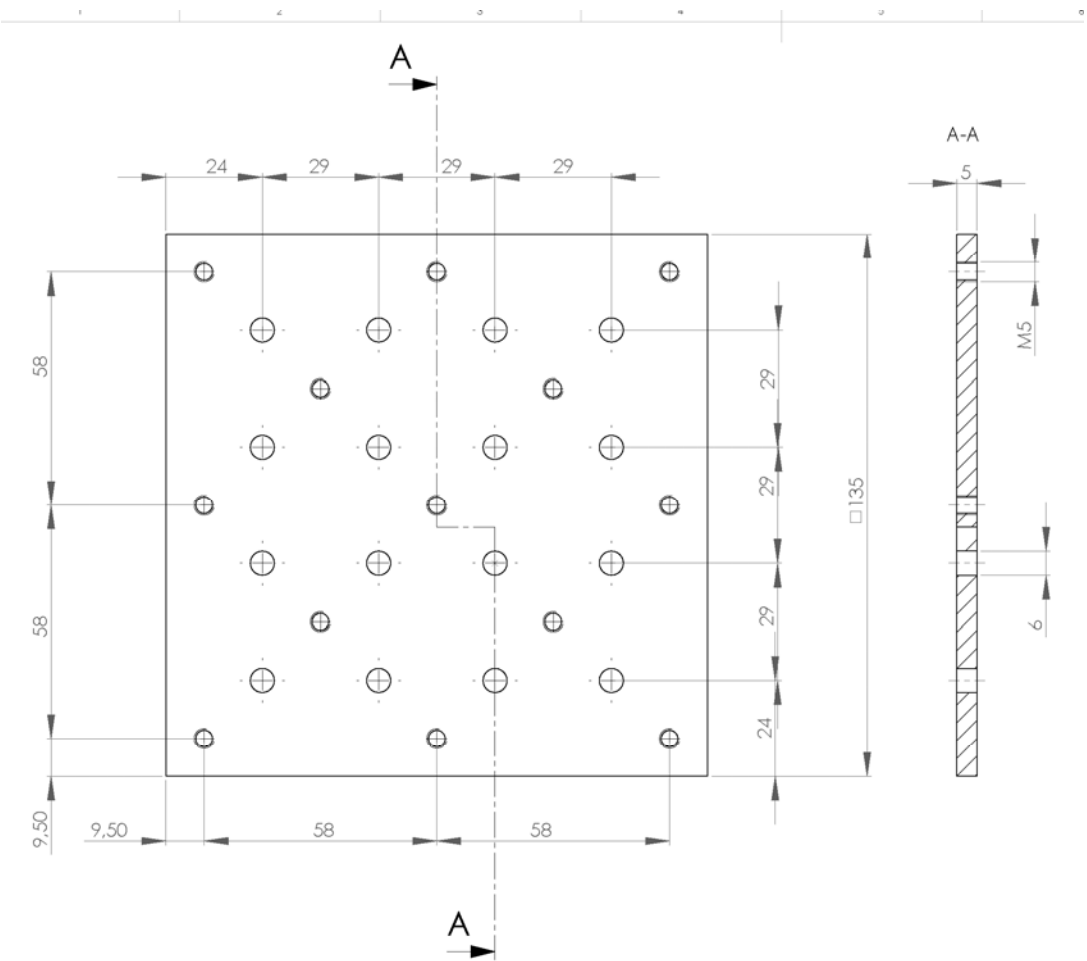




Deckel (PVDF)



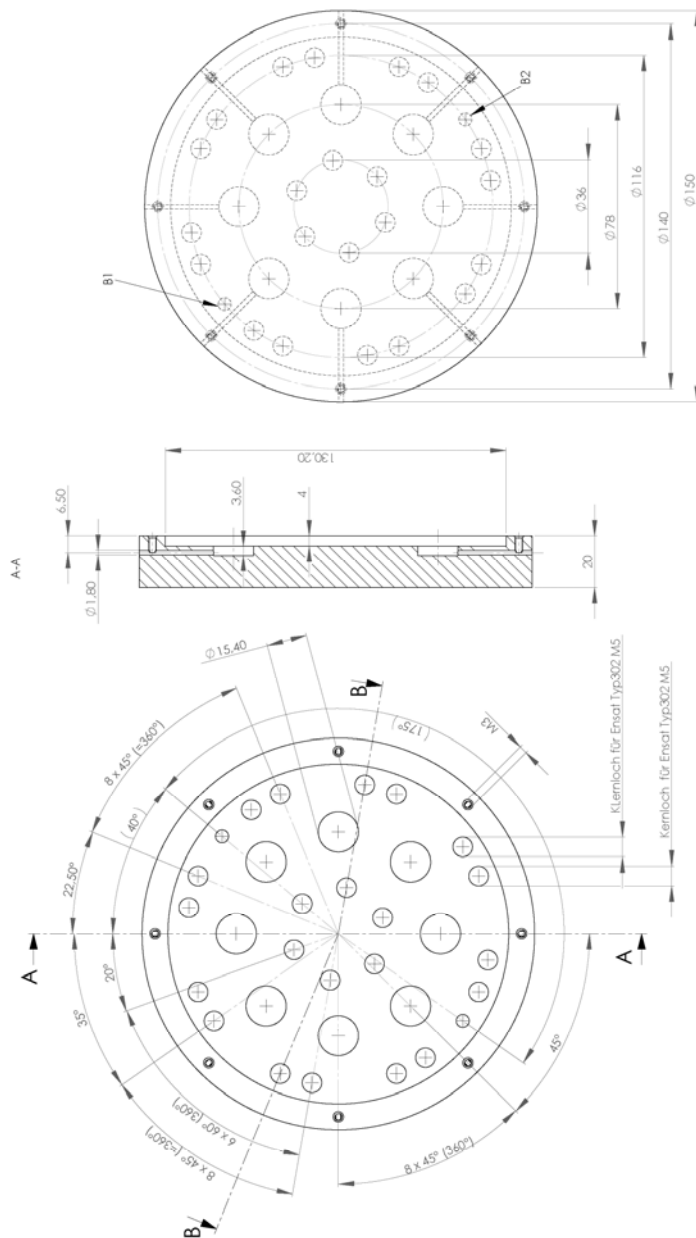
Verschraubungsplatte (Edelstahl V4A)



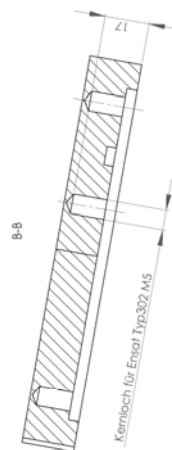
6.6.2 8fach-Durchflusszelle

Beschreibung s. Abschnitt 4.1.2

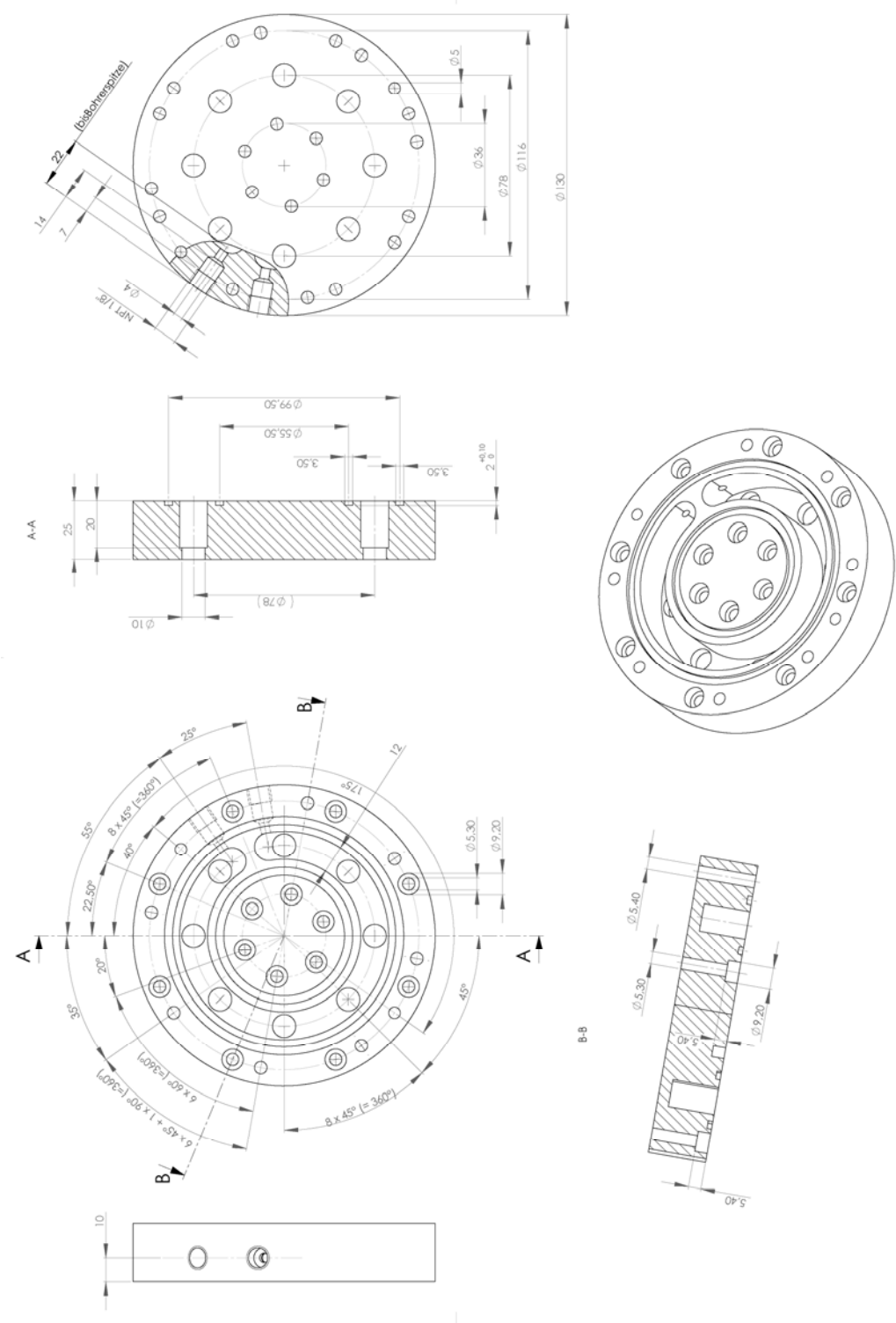
Kontaktträger (PVC)



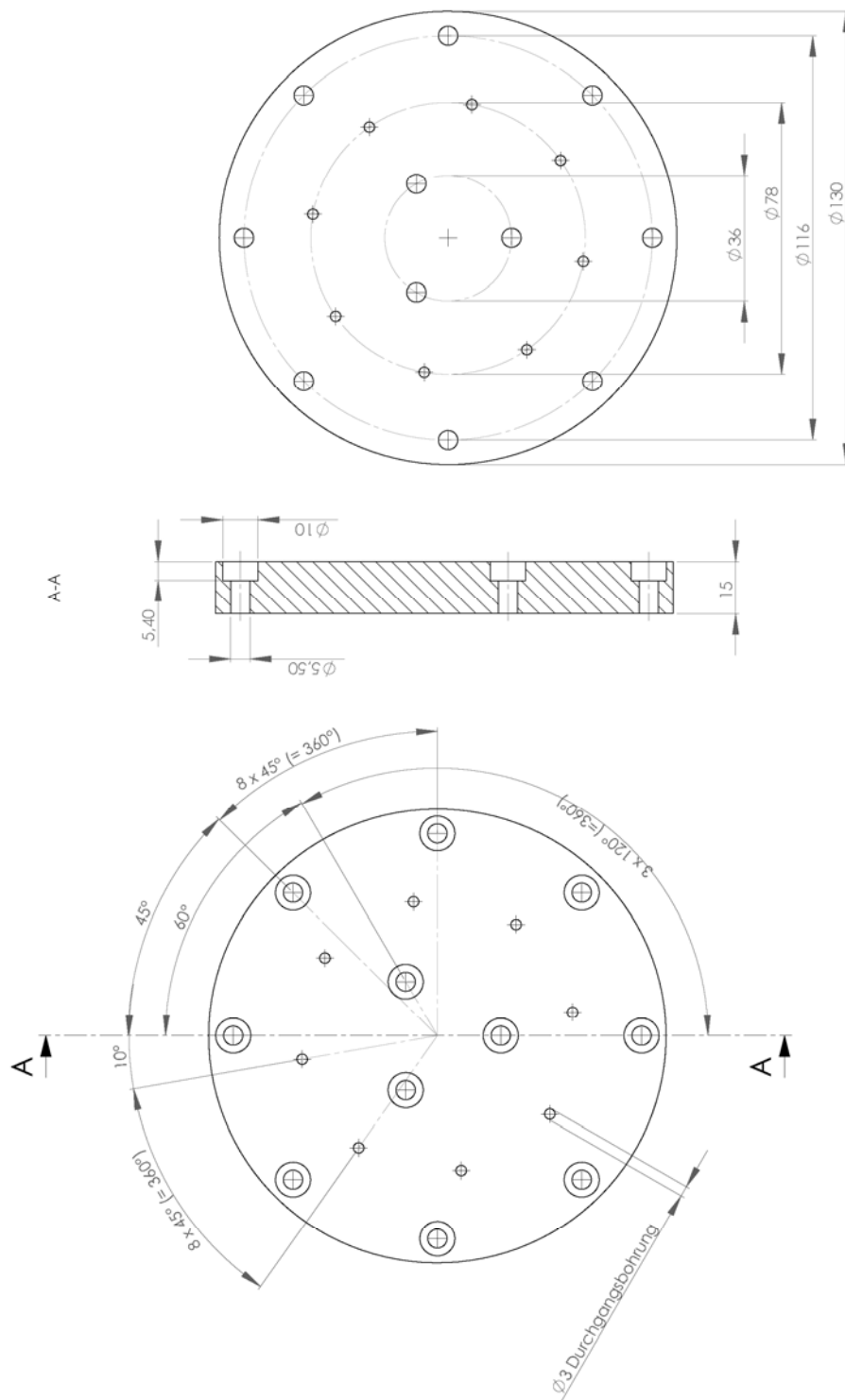
Kernloch $\varnothing$ für Ersatz Typ302 MS 7.1 - 7.5mm
Bohrungen B1, B2 für Posistiff $\varnothing 5$ mit DfZ-Reaktionsteil verschraubt (10mm tief bohren (nur in dieser Position))



Reaktionsteil (PTFE)

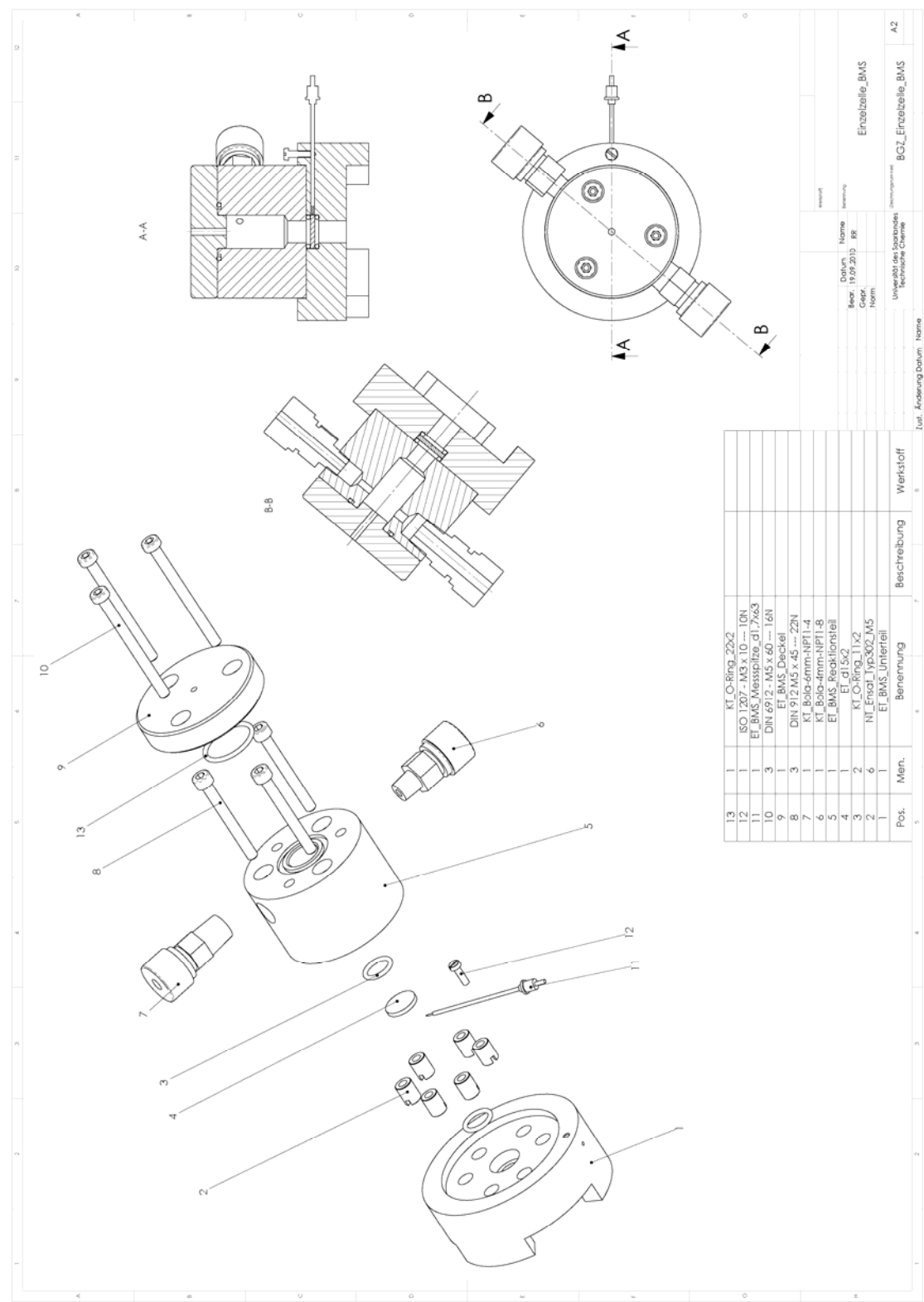


Deckel

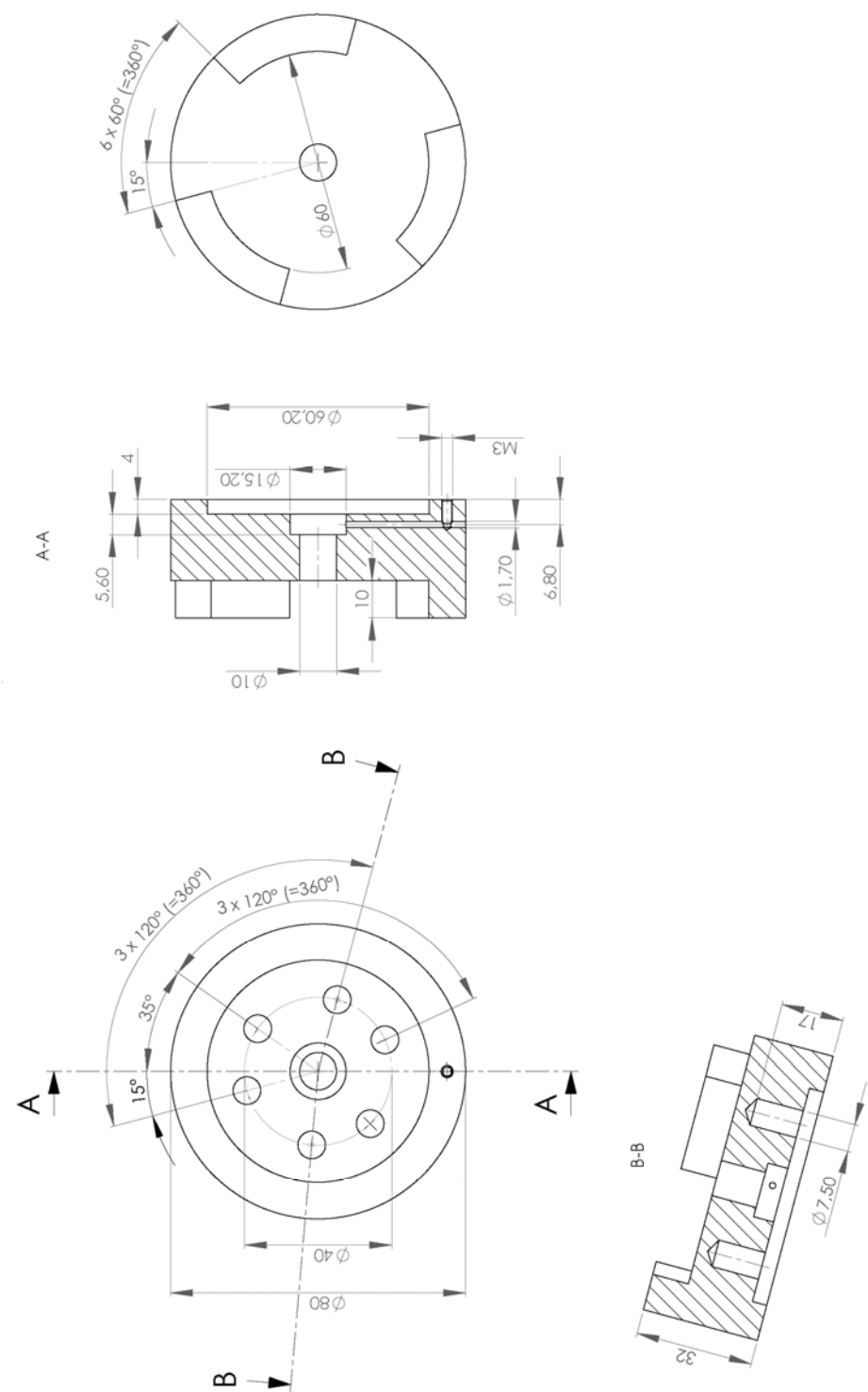


6.6.3 Einfach-Durchflusszelle

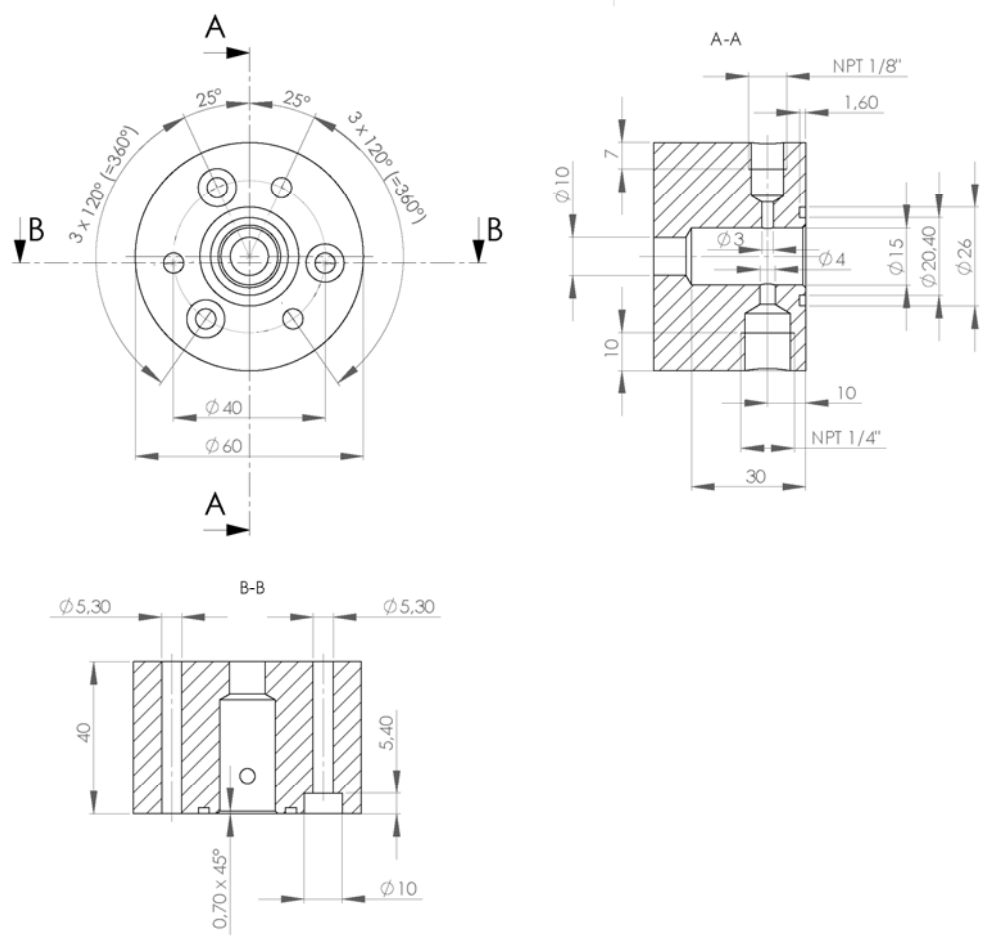
Explosionszeichnung



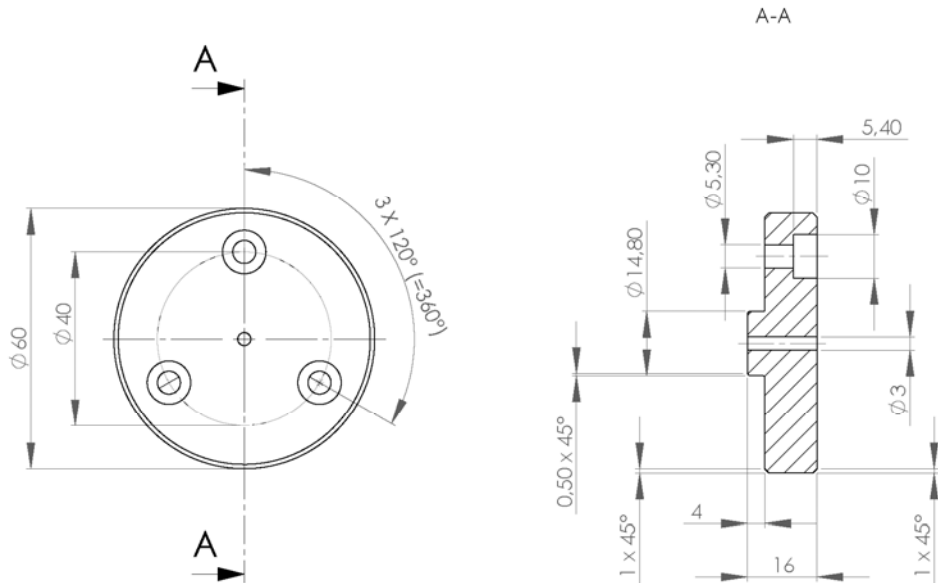
Kontaktträger (PVDF)



Reaktionsteil (PVDF)



Deckel (PVDF)



7 Literaturverzeichnis

- (1) Riedel, E. *Anorganische Chemie, de Gruyter* **2002**.
- (2) <http://www.eurochlor.org/upload/documents/document530.pdf>, 25.03.2011.
- (3) <http://www.umweltbundesamt.de/energie/archiv/co2-strommix.pdf>, 25.03.2011.
- (4) Gerrard, W. A.; Steele, B. C. H. *Journal of Applied Electrochemistry* **1978**, *8*, 417-425.
- (5) Jacob, K. T.; Subramanian, R. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **2008**, *29* 136-140.
- (6) Duvinéaud, P. H.; Coussement, A. *Journal of Solid State Chemistry* **1984**, *52*, 22-31.
- (7) Roginskaya, Y. E.; Morozova, O. V. *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 817-822.
- (8) Zhitomirsky, I. *Journal of Materials Science* **1999**, *34*, 2441-2447.
- (9) Trasatti, S. *Electrochimica Acta* **1991**, *36*, 225-241.
- (10) Trasatti, S. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 2377-2385.
- (11) <http://www.bayer.at/scripts/pages/de/presse/bms-anlage-klimaschonend-chlorproduktion.php>, 25.03.2011.
- (12) Hamann, C. H.; Vielstich, W. *Elektrochemie, Wiley-VCH* **2005**.
- (13) Bergner, D. *Journal of Applied Electrochemistry* **1982**, *12*, 631-644.
- (14) Kreysa, G. *Chemie Ingenieur Technik* **1983**, *55*, 267-275.
- (15) http://www.brunsbuettel.bayer.de/internet/bms-bru.nsf/id/DE_Sauerstoff-Verzehr-Kathod, 03.04.2011.
- (16) <http://www.klima-wandel.com/2009/12/29/chlorherstellung-mit-sauerstoffverzehr-kathoden-koennte-millionen-tonnen-co2-einsparen/>, 03.04.2011.
- (17) López, N.; Gómez-Segura, J.; Marín, R. P.; Pérez-Ramírez, J. *Journal of Catalysis* **2008**, *255*, 29-39.
- (18) Pan, H. Y.; Minet, R. G.; Benson, S. W.; Tsotsis, T. T. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1994**, *33*, 2996-3003.
- (19) Iwanaga, K.; Seki, K.; Hibi, T.; Issoh, K.; Suzuta, T.; Nakada, M.; Mori, Y.; Abe, T. *R&D Report Sumitomo Kagaku* **2004**, *2004-I*, 1-11.
- (20) Seki, K.; Iwanaga, K.; Hibi, T.; Issoh, K.; Mori, Y.; Abe, T. *Science and Technology in Catalysis, Proceedings of the Fifth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology* **2006**, 55-60.
- (21) Beer, H. *GB Patent 1147442* **1965**.
- (22) Beer, H. B. *Journal of the Electrochemical Society* **1980**, *127*, 303C-307C.
- (23) Trasatti, S. *Electrochimica Acta* **1987**, *32*, 369-382.
- (24) De Nora, O. *Chemie Ingenieur Technik* **1970**, *42*, 222.
- (25) www.denora.com, 03.04.2011.
- (26) Scott, K. *Electrochimica Acta* **1987**, *32*, 47-49.

- (27) Cornell, A.; Hakansson, B.; Lindbergh, G. *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 473-481.
- (28) Trasatti, S.; O'Grady, W. E. *Adv. Electrochem. Eng* **1981**.
- (29) Bai, G.-R.; Wang, A.; Foster, C. M.; Vetrone, J. *Thin Solid Films* **1997**, *310*, 75-80.
- (30) <http://www.cpht.polytechnique.fr/cpht/correl/highlights/vo2.htm>, 03.04.2011.
- (31) Galizzioli, D.; Tantardini, F.; Trasatti, S. *Journal of Applied Electrochemistry* **1974**, *4*, 57-67.
- (32) Goodenough, J. B. *Progress in Solid-State Chemistry* **1971**, *5*, 145-399.
- (33) Sorantin, P. I.; Schwarz, K. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 567-576.
- (34) Stedman, N. J.; Cheetham, A. K.; Battle, P. D. *Journal of Materials Chemistry* **1994**, *4*, 641-645.
- (35) Hu, C.-C.; Chang, K.-H. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 2685-2696.
- (36) Hu, C.-C.; Huang, Y.-H. *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, *146*, 2465-2471.
- (37) Colombo, C.; Kappes, T.; Hauser, P. C. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *412*, 69-75.
- (38) Pocrifka, L. A.; Goncalves, C.; Grossi, P.; Colpa, P. C.; Pereira, E. C. *Sensors and Actuators B* **2006**, *113*, 1012-1016.
- (39) Lenz, J.; Trieu, V.; Hempelmann, R.; Kuhn, A. *Electroanalysis* **2011**, *in press*.
- (40) Lenz, J.; Trieu, V.; Kuhn, A.; Hempelmann, R. *ECS Transactions* **2011**, *accepted*.
- (41) Zou, Z.; Arakawa, H. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2003**, *158*, 145-162.
- (42) Tian, M.; Shangguan, W.; Yuan, J.; Wang, S.; Ouyang, Z. *Science and Technology of Advanced Materials* **2007**, *8*, 82-88.
- (43) Inoue, Y.; Asai, Y.; K., S. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1994**, *90*, 797-802.
- (44) Krusin-Elbaum, L.; Wittmer, M.; Yee, D. S. *Applied Physical Letters* **1987**, *50*, 1879-1881.
- (45) Kolawa, E.; So, F. C. T.; Pan, E. T.-S.; Nicolet, M.-A. *Applied Physical Letters* **1987**, *50*, 854-855.
- (46) Pintilie, L.; Vrejoiu, I.; Hesse, D.; Alexe, M. *Applied Physical Letters* **2006**, *88*, 102908.
- (47) Jia, Q. X.; Song, S. G.; Wu, X. D.; Cho, J. H.; Foltyn, S. R.; Findikoglu, A. T.; Smith, J. L. *Applied Physical Letters* **1996**, *68*, 1069-1071.
- (48) Evdokimov, S. V. *Russian Journal of Electrochemistry* **2002**, *38*, 583-588.
- (49) Jovanovic, V. M.; Dekanski, A.; Despotov, P.; Nikolic, B. Z.; Atanasoski, R. T. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *339*, 147-165.
- (50) Dy, E.; Hui, R.; Zhang, J.; Liu, Z.-S.; Shi, Z. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 13162-13167.
- (51) <http://pizzano23.deviantart.com/art/Cracked-Mud-2-49565970>, 03.04.2011.
- (52) Zhitomirsky, I. *Advances in colloid and interface science* **2002**, *97*, 279-317.

- (53) Burrows, I. R.; Denton, D. A.; Harrison, J. A. *Electrochimica Acta* **1978**, *23*, 493-500.
- (54) Panic, V. V.; Nikolic, B. Z. *Journal of the Serbian Chemical Society* **2009**, *73*, 1083-1112.
- (55) Malek, J.; Watanabe, A.; Mitsuhashi, T. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, *60*, 699-705.
- (56) Colomer, M. T.; Jurado, J. R. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 923-930.
- (57) Zhitomirsky, I.; Gal-Or, L.; Kohn, A.; Hennicke, H. W. *Journal of Materials Science* **1995**, *30*, 5307-5312.
- (58) Zhitomirsky, I. *Journal of the European Ceramic Society* **1999**, *19*, 2581-2587.
- (59) Jow, J.-J.; Lee, H.-J.; Chen, H.-R.; Wu, M.-S.; Wei, T.-Y. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 2625-2633.
- (60) Hu, C. C.; Huang, Y. H. *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 3431-3444.
- (61) Ahn, Y. R.; Song, M. Y.; Jo, S. M.; Park, C. R.; Kim, D. Y. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 2865-2869.
- (62) Bianchi, G. *Journal of Applied Electrochemistry* **1971**, *1*, 231-243.
- (63) Faita, G.; Fieri, G. *Journal of Applied Electrochemistry* **1972**, *2*, 31-35.
- (64) Arikado, T.; Iwakura, C.; Tamura, H. *Electrochimica Acta* **1978**, *23*, 9-15.
- (65) Janssen, L. J. J.; Starmans, L. M. C.; Visser, J. G.; Barendrecht, E. *Electrochimica Acta* **1977**, *22*, 1093-1100.
- (66) Erenburg, R. G.; Krishtalik, L. I.; Yaroshevskaya, I. P. *Elektrokhimiya* **1975**, *11*, 1968.
- (67) Fernández, J. L. G. d. C.; M. R.; Chialvo, A. C. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 1129-1136.
- (68) Fernández, J. L.; Gennero de Chialvo, M. R.; Chialvo, A. C. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 1137-1144.
- (69) Fernández, J. L. G. d. C.; M. R.; Chialvo, A. C. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 1145-1152.
- (70) Eigeldinger, J.; Vogt, H. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 4449-4456.
- (71) Chin Kwie Joe, J. M.; Janssen, L. J. J.; Van Strelén, S. J. D.; Verbunt, J. H. G.; Sluyter, W. M. *Electrochimica Acta* **1988**, *33*, 769-779.
- (72) Dukovic, J.; Tobias, C. W. *Journal of the Electrochemical Society* **1987**, *134*, 331-343.
- (73) Lubetkin, S. D. *Electrochimica Acta* **2002**, *48*, 357-375.
- (74) Losev, V. V.; Buné, N. Y.; Chuvaeva, L. E. *Electrochimica Acta* **1989**, *34*, 929-942.
- (75) Wang, J. *Analytical Electrochemistry, Second Edition, Wiley-VCH* **2001**.
- (76) Southampton, E. G. *Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood Limited* **1985**.
- (77) Burke, L. D.; Murphy, O. J. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1979**, *96*, 19-27.
- (78) Ardizzzone, S. F., G.; Trasatti, S. *Electrochimica Acta* **1990**, *35*, 263-267.
- (79) Aromaa, J.; Forsén, O. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 6104-6110.

- (80) Bragg, W. H.; Bragg, W. L. *Proc. R. Soc. London* **1913**, *A* 88, 428-438.
- (81) Scherrer, P. *Nachr. Gött.* **1918**, 2, 98-100.
- (82) Mücklich, F. *Praktikumsskript, Werkstoffchemie Rasterelektronenmikroskopie, Universität des Saarlandes* **2004**.
- (83) Nölte, J. *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker, Wiley-VCH* **2002**.
- (84) Keller, V. *Dissertation (Universität des Saarlandes)* **2009**.
- (85) Jeon, H.; Joo, J.; Kwon, Y.; Uhm, S.; Lee, J. *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 5929-5933.
- (86) Kim, Y.-S.; Kim, H.-I.; Dar, M. A.; Seo, H.-K.; Kim, G.-S.; Ansari, S. G.; Senkevich, J. J.; Shin, H.-S. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2006**, 9, C19-C23.
- (87) Dziewonski, P. M.; Grzeszczuk, M. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, 4045-4055.
- (88) Lokhande, C. D.; Park, B.-O.; Park, H.-S.; Jung, K.-D.; Joo, O.-S. *Ultramicroscopy* **2005**, 105, 267-274.
- (89) Zhitomirsky, I. G.-O., L. *Material Letters* **1997**, 31, 155-159.
- (90) Chu, S. Z.; Inoue, S.; Wada, K.; Hishita, S. *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, 151, C38-C44.
- (91) Zhitomirsky, I. *Materials Letters* **1998**, 33, 305-310.
- (92) Natarajan, C.; Nogami, G. *Journal of the Electrochemical Society* **1996**, 143, 1547-1550.
- (93) Panic, V. V.; Dekanski, A.; Milonjic, S. K.; Atanasoski, R. T.; Nikolic, B. Z. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, 157, 269-274.
- (94) Krishtalik, L. I. *Electrochimica Acta* **1981**, 26, 329-337.
- (95) Panic, V.; Dekanski, A.; Miskovic-Stankovic, V. B.; Nikolic, B.; Milonjic, S. *Materials and Manufacturing Processes* **2005**, 20, 89-103.
- (96) Jung, A.; Natter, H.; Hempelmann, R.; Diebels, S.; Koblishka, M. R.; Hartmann, U.; Lach, E. *J. Phys. Conf. Series* **200** **2010 (ICM 2009)**, 200.
- (97) Jung, A.; Natter, H.; Hempelmann, R.; Diebels, S.; Koblishka, M. R.; Hartmann, U.; Lach, E. *ECS Transactions* **2010**, 41, 165-172
- (98) Jung, A.; Natter, H.; Hempelmann, R.; Lach, E. *Patent WO 2010/142436* **2010**.
- (99) Szamocki, R.; Mass, P.; Ravaine, S.; Ravaine, V.; Hempelmann, R.; Kuhn, A. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 409-414.
- (100) Colomer, M. T.; Velasco, M. J.; Jurado, J. R. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2006**, 39, 211-222.
- (101) Camara, O. R.; Trasatti, S. *Electrochimica Acta* **1996**, 41, 419-427.
- (102) Baeck, S. H.; Jaramillo, T. F.; Brandli, C.; McFarland, E. W. *Journal of combinatorial chemistry* **2002**, 4, 563-568.
- (103) Arikawa, T.; Takasu, Y.; Murakami, Y.; Asakura, K.; Iwasawa, Y. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102.
- (104) Gaudet, J.; Tavares, A. C.; Trasatti, S.; Guay, D. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 1570-1579.

- (105) Hrovat, M.; Bencan, A.; Holc, J.; Kosec, M. *Journal of Materials Science Letters* **2001**, *20*, 2005-2008.
- (106) Montilla, F.; Morallon, E.; De Battisti, A.; Barison, S.; Daolio, S.; Vazquez, J. L. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 15976-15981.
- (107) Berry, F. J. *Hyperfine Interactions* **1998**, *111*, 35-37.
- (108) Lassali, T. A. F.; Boodts, J. F. C.; Bulhoes, L. O. S. *Journal of Applied Electrochemistry* **2000**, *30*, 625-634.
- (109) Kötzt, R.; Stucki, S. *Electrochimica Acta* **1986**, *31*, 1311-1316.
- (110) Boodts, J. F. C.; Trasatti, S. *Journal of the Electrochemical Society* **1990**, *137*, 3784-3789.
- (111) Shieh, D. T.; Hwang, B. J. *Electrochimica Acta* **1993**, *15*, 2239-2246.
- (112) Forti, J. C.; Olivi, P.; de Andrade, A. R. *Electrochimica Acta* **2001**, *47*, 913-920.
- (113) Comninellis, C.; Vercesi, G. P. *Journal of Applied Electrochemistry* **1991**, *21*, 136-142.
- (114) Giraldi, T. R.; Escote, M. T.; Bernardi, M. I. B.; Bouquet, V.; Leite, E. R.; Longo, E.; Varela, J. A. *Journal of Electroceramics* **2004**, *13*, 159-165.
- (115) Naumann, R.; Hirche, C.; Wolf, G. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1976**, *257*, 697.
- (116) Klose, P. H. *Journal of the Electrochemical Society* **1964**, *115*, 6.
- (117) Morita, M.; Iwakura, C.; Tamura, H. *Electrochimica Acta* **1979**, *24*, 357-362.
- (118) Morita, M.; Iwakura, C.; Tamura, H. *Electrochimica Acta* **1980**, *25*, 1341-1345.
- (119) Nagarajan, N.; Humadi, H.; Zhitomirsky, I. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 3039-3045.
- (120) Xu, M.-W.; D.-D., Z.; Bao, S.-J.; Li, H.-L. *Journal of Solid-State Electrochemistry* **2007**, *11*, 1101-1107.
- (121) da Silva, G. M.; Lemos, S. G.; Pocrifka, L. A.; Marreto, P. D.; Rosario, A. V.; Pereira, E. C. *Analytica Chimica Acta* **2008**, *616*, 36-41.

Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben:

- Prof. Dr. Rolf Hempelmann für die Bereitstellung des sehr interessanten aktuellen Themas und die Unterstützung, Diskussionen und Anregungen während der Arbeit. Die hervorragende Laborausstattung im Transferzentrum für Nano-Elektrochemie und die breite Auswahl an physikochemischen Messmethoden im Arbeitskreis machten diese Arbeit erst möglich. Ebenso danke ich für die Möglichkeit, an Konferenzen und Workshops teilnehmen zu dürfen.
- unseren Industriepartnern von Bayer Material Science, Dr. Jürgen Kintrup, Dipl.-Ing. Andreas Bulan und Dr. Rainer Weber für die fachkompetente Betreuung der Projekte, die Finanzierung und die freundliche Zusammenarbeit.
- dem BMBF für die finanzielle Unterstützung und den BMBF-Projektpartnern für die gute Zusammenarbeit im Verbundprojekt „Effizienzsteigerung bei der Chlorherstellung“ (Fördernummer 033R018D).
- Dr. Harald Natter für die Unterstützung während der vielen Projekttreffen und zahlreichen Gespräche während meiner Doktorarbeit.
- Ruiyong Chen und Bernd Schley für die gute und sehr angenehme Zusammenarbeit in diesem Projekt.
- Sylvia Kuhn für die Anfertigung der vielen REM-Aufnahmen und ICP-OES-Messungen.
- Jennifer Lenz für die schönen Poren und die viele Motivation während der andauernden Panikforschung.
- Anne Jung für die Schäume, die runde Zelle, ihr breites Fachwissen und den ständigen Verleih von Laborausrüstung.
- Tanja Müller für die Durchführung von ICP-OES-Messungen.

- Anja Eberhardt und Patricia Triassi für das Zweitbüro und die vielen Arbeitsessen.
- Janine Gajdzik für die langwährende Unterstützung in diesem Arbeitskreis seit meiner Diplomarbeit.
- Dieter Münch für das Anlernen im Basteln von Elektroden und sonstigem Elektrochemie-Kleinkram, seine Geduld und sein Geschick im Lösen von praktischen Herausforderungen.
- den übrigen Mitgliedern des Dudweiler-Elektrochemie-Teams Jens Mitzel, Martin Weinmann und Elfie Jungblut für Hilfestellungen, Diskussionen und das tolle Arbeitsklima.
- unserer Werkstatt, insbesondere Jens Wiegert und Jörg Dörrenbächer, für die Fertigung der Messzellen und diversem Zubehör.
- Dipl.-Ing. Rudolf Richter vom Arbeitskreis Prof. Maier für die vielen technischen Zeichnungen der Messzellen.
- Dipl.-Ing. Hanadi Ghanem (Universität Erlangen-Nürnberg) für das Anfertigen der Mikroskop-Querschnitte.
- Christoph Pauly vom Arbeitskreis Prof. Mücklich für die FIB-Messungen.
- Josef M. Wilhelm für diverse Bestellungen und das ständige Sandstrahlen von Elektroden.
- Petra Theobald, der guten Seele des Arbeitskreises, für die Hilfe in bürokratischen Angelegenheiten.
- allen anderen Mitarbeitern des Arbeitskreises (ehemalige eingeschlossen) für vielerlei Unterstützung und eine freundliche Arbeitsatmosphäre.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden, insbesondere Willi und Issi Himbert, bedanken, die mich unterstützt haben und für Probleme immer ein offenes Ohr hatten.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, den 20. Juni 2011

Vinh Trieu