(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2014 114 658 A1** 2015.05.13

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 114 658.1**
(22) Anmeldetag: **09.10.2014**
(43) Offenlegungstag: **13.05.2015**

(51) Int Cl.: ***C25B 11/10*** (2006.01)
C25B 1/02 (2006.01)
C25B 11/08 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
14/068,291 **31.10.2013** **US**

(71) Anmelder:
Toyota Motor Engineering & Manufacturing North America, Inc., Erlanger, Ky., US

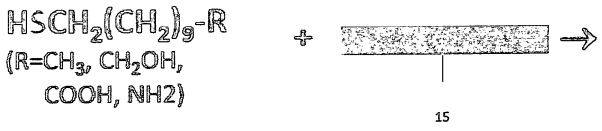
(74) Vertreter:
KUHNEN & WACKER Patent- und Rechtsanwaltsbüro, 85354 Freising, DE

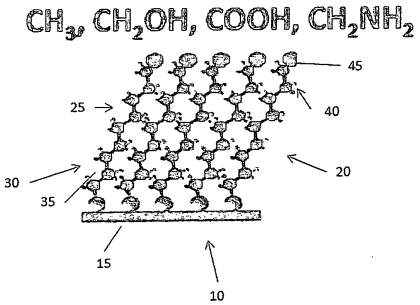
(72) Erfinder:
Jia, Hongfei, Ann Arbor, Mich., US; Mc Donald, Kenneth James, Whitmore Lake, Mich., US

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Oberflächenmodifizierte Elektroden für elektrochemische Synthesegasproduktion**

(57) Zusammenfassung: Eine Elektrode für eine elektrochemische Reduktion von Kohlenstoffdioxid und Wasser, wobei Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff gebildet werden. Die Elektrode umfasst ein Metallsubstrat. Eine selbstassemblierte Monoschicht ist an das Metallsubstrat gebunden. Eine Selektivität der Reaktionsprodukte, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff, die durch die Elektrode erzeugt werden, ist in Relation zu einem blanken Metallsubstrat reguliert.





Beschreibung

Technisches Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft Elektroden zur Kohlenstoffdioxidreduktion und insbesondere Elektroden zur Kohlenstoffdioxidreduktion mit einer darauf aufgetragenen selbstassemblierten Monoschicht.

Stand der Technik

[0002] Fossile Brennstoffe sind eine endliche Ressource, die für verschiedene Funktionen verwendet wird, wie als Brennstoffquelle oder Rohstoff für verschiedene Produkte. Das Verbrennen fossiler Brennstoffe steigert die Menge von CO_2 in der Umwelt. Elektrolysezellen können für eine elektrochemische Reduktion von CO_2 in wässrigem Medium verwendet werden, um eine Vielzahl von Produkten, wie H_2, CO, Alkohole, Ameisensäure, Methan und kurzkettige Alkane herzustellen. Von diesen Produkten ist das Gemisch von H_2 und CO (Synthesegas) hochgradig erstrebenswert, da es als Ausgangsmaterial für das kommerzielle Fischer-Tropsch Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe dienen kann. Ein selektives Herstellen von H_2 und CO in einem geregelten Verhältnis wäre gut für das Fischer-Tropsch Verfahren.

[0003] Auch wenn bei der Suche für hochgradig aktive Katalysatoren für die CO_2 Reduktion viele Studien durchgeführt wurden, blieb die Produktselektivitätssteuerung eine zu lösende Herausforderung. Es besteht daher in dem technischen Gebiet ein Bedarf für eine Elektrode zur CO_2 Reduktion, welche die Produktselektivität für H_2 und CO regulieren oder steuern kann. In dem technischen Gebiet besteht auch ein Bedarf für eine Elektrode, welche die Aktivität der Elektrode regulieren oder steuern kann.

Zusammenfassung der Erfindung

[0004] In einem Aspekt ist eine Elektrode für eine elektrochemische Reduktion von Kohlenstoffdioxid und Wasser offenbart, wobei Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff gebildet werden. Die Elektrode umfasst ein Metallsubstrat. Eine selbstassemblierte Monoschicht ist an das Metallsubstrat gebunden. Eine Selektivität der Reaktionsprodukte, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff, die durch die Elektrode erzeugt werden, ist in Relation zu einem blanken Metallsubstrat reguliert.

[0005] Eine Elektrode für eine elektrochemische Reduktion von Kohlenstoffdioxid und Wasser, wobei sich Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff bilden, ist in einem anderen Aspekt offenbart. Die Elektrode umfasst ein Metallsubstrat. Eine selbstassemblierte Monoschicht ist an das Metallsubstrat gebunden. Die selbstassemblierte Monoschicht enthält einen organischen Liganden mit einem Oberflächenende mit einer reaktiven Gruppe, die an das Metallsubstrat gebunden ist, und einem gegenüberliegenden Ende, das eine organische funktionelle Gruppe umfasst. Eine Selektivität der Reaktionsprodukte, Kohlenstoffmonoxid und Wasser, die durch die Elektrode erzeugt werden, ist in Relation zu einem blanken Metallsubstrat reguliert.

[0006] Eine Elektrode für eine elektrochemische Reduktion von Kohlenstoffdioxid und Wasser, wobei Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff gebildet werden, ist in einem weiteren Aspekt offenbart. Die Elektrode umfasst ein Metallsubstrat. Eine selbstassemblierte Monoschicht ist an das Metallsubstrat gebunden. Eine Aktivität der Elektrode ist in Relation zu einem blanken Metallsubstrat reguliert.

Kurze Beschreibung der Figuren

[0007] **Fig.** 1 ist eine schematische Darstellung einer selbstassemblierten Monoschicht, die an ein Metallsubstrat gebunden ist.

[0008] **Fig.** 2 ist ein CV-Diagramm eines Goldmetallsubstrates mit einer selbstassemblierenden Monoschicht mit angehängten Liganden, wobei die Liganden verschiedene organische funktionelle Gruppen umfassen, und eine Messung des Wasserkontaktwinkels für die Liganden, die verschiedene organische funktionelle Gruppen umfassen;

[0009] **Fig.** 3 ist ein CV-Diagramm eines Silbermetallsubstrates mit einer selbstassemblierenden Monoschicht mit angehängten Liganden, wobei die Liganden verschiedene organische funktionelle Gruppen umfassen;

[0010] **Fig.** 4 ist ein Diagramm der potentiostatischen Polarisation von Silbersubstraten mit selbstassemblierender Monoschicht mit angehängten Liganden, wobei die Liganden verschiedene organische funktionelle Gruppen umfassen.

[0011] **Fig.** 5 ist ein Gaschromatographiediagramm von Silbersubstraten mit einer selbstassemblierenden Monoschicht mit angehängten Liganden, wobei die Liganden verschiedene organische funktionelle Gruppen umfassen, und ein Prozentsatz von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid in einem Gasphasenprodukt;

[0012] **Fig.** 6 stellt Diagramme des Verhältnisses von Kohlenstoffmonoxid zu Wasserstoff für Silber- und Goldsubstrate mit einer selbstassemblierenden Monoschicht mit angehängten C2- und C11-Längen-Liganden dar, wobei die Liganden verschiedene organische funktionelle Gruppen umfassen;

[0013] **Fig.** 7 stellt Diagramme der Aktivität für Goldsubstrate mit einer selbstassemblierenden Monoschicht mit angehängten C2- und C11-Längen-Liganden dar, wobei die Liganden verschiedene organische funktionelle Gruppen umfassen;

[0014] **Fig.** 8 ist ein Bilddiagramm einer experimentellen elektrochemischen Zelle, einschließlich einer Drahtarbeitselektrode.

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0015] In **Fig.** 1 ist ein Diagramm einer Elektrode **10** für eine elektrochemische Reduktion von Kohlenstoffdioxid und Wasser dargestellt, wobei Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff gebildet werden. Die Elektrode umfasst ein Metallsubstrat **15**. Eine selbstassemblierte Monoschicht **20** ist an das Metallsubstrat **15** gebunden.

[0016] In einem Aspekt können die Reaktionsprodukte der elektrochemischen Reduktion von Kohlenstoffdioxid und Wasser ein von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff gebildetes Synthesegas bilden. Das Synthesegas kann, wie durch die unten stehende Gleichung detailliert dargestellt, in einem Fischer-Tropsch-Verfahren verwendet werden, um verschiedene Kohlenwasserstoffmaterialien herzustellen. Durch Verändern der Selektivität der Reaktionsprodukte, die durch die Elektrode erzeugt werden, kann die Effizienz und Produktivität für einen erwünschten Kohlenwasserstoff aus dem Fischer-Tropsch-Verfahren gesteigert werden. Zum Beispiel kann es wünschenswert sein, ein Verhältnis von 2:1 von Wasserstoff zu Kohlenstoffmonoxid für die Synthese eines flüssigen Kohlenwasserstofftreibstoffs wie Benzin zu erzielen.

$$(2n + 1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{(2n+2)} + nH2O$$

[0017] Das Metallsubstrat **15** kann aus einem Metall mit einer niedrigen Kohlenstoffmonoxidbindungsstärke gebildet werden. In einem Aspekt kann die Bindungsstärke dadurch gekennzeichnet sein, dass die CO-Absorptionsenergie weniger als 1 eV beträgt. In einem Aspekt können die Metalle aus Au, Ag, Zn, Pd und Ga ausgewählt sein.

[0018] In einem Aspekt enthält die selbstassemblierte Monoschicht **20** einen organischen Liganden **25** mit einem Oberflächenende **30**, das eine reaktive Gruppe **35**, die an das Metallsubstrat **15** gebunden ist, und ein gegenüberliegendes Ende **40** aufweist, das eine organische funktionelle Gruppe **45** umfasst. Der organische Ligand kann eine Länge von Kohlenstoffeinheiten von C2 bis C20 aufweisen. Der Ligand kann aus Alkenketten oder aromatischen Ketten gebildet sein.

[0019] In einem Aspekt bildet die reaktive Gruppe eine kovalente Bindung mit dem Metallsubstrat. Die reaktive Gruppe kann eine Thiolgruppe umfassen. Die Thiolgruppen dieser reaktiven Gruppe können mit der Oberfläche des Metallsubstrats reagieren, um eine kovalente Bindung zu bilden. Die Liganden sind, wie in **Fig.** 1 dargestellt, auf dem Metallsubstart als eine Monoschicht assembliert.

[0020] Wie oben detailliert dargestellt, kann das gegenüberliegende Ende eine organisch funktionellen Gruppe umfassen, die aus CH_3, OH, COOH und NH_2 ausgewählt sein kann. In einem Aspekt kann die organische funktionelle Gruppe einem wässrigen Elektrolyt ausgesetzt sein, der mit Kohlenstoffdioxid gesättigt ist. Die verschiedenen funktionellen Gruppen können verschiedene Eigenschaften der Elektrode einschließlich der Hydrophobizität und der Ladung an der Elektrolytgrenzfläche beeinflussen. Die Veränderungen der Elektrodeneigenschaften können genutzt werden, um die Selektivität und die Aktivität der Elektrode zu regulieren oder zu modifizieren.

Beispiele

[0021] Gold-(Au) und Silber-(Ag)Dünnfilmelektroden (100 µm Dicke) wurden unter Verwendung von Sputtern durch die LGA Thin Film Inc. (Santa Clara, CA) hergestellt. Um die Haftung zu steigern, wurde eine 20 µm Schicht aus Ti vor der Ablagerung von Au- oder Ag-Filmen auf ein Glassubstrat vorgesputtert. Ag-Drahtelektroden (1,0 mm Durchmesser), Thio-basierte Liganden, Kaliumbicarbonat ($KHCO_3$) und Ethanol wurden von Sigma Aldrich gekauft.

[0022] Die Assemblierung der Liganden auf dem Metallsubstrat der Elektrode umfasst eine Substratreinigung, eine Vorbereitung einer Ligandenlösung, eine Inkubation für eine Assemblierung und ein Nach-Assemblierungs-Spülen. Um die Metallsubstratoberfläche zu reinigen, wurden die Elektroden zuerst in DI-Wasser (zweimal 5 Min.) und dann in Ethanol (zweimal 5 Min.) beschallt. Für die Ag-Drahtelektrode wurde die Oberfläche vor dem Reinigungsverfahren mechanisch mit 50 µm Al_2O_3 poliert.

[0023] Thio-Liganden mit verschiedenen organischen funktionellen Gruppen wurden in Ethanol mit einer Konzentration von 5 mM in 20 ml-Glasgefäßen gelöst. C-2 und C-11 Liganden wurden, wie unten detaillierter diskutiert werden wird, für die folgenden Beispiele verwendet. Während des Assemblierungsverfahrens wurden alle Elektroden in einer Ligandenlösung bei Raumtemperatur für mindestens 24 Std. untergetaucht und inkubiert. Nach der Reaktion wurden die Elektroden zuerst mit Ethanol gespült und dann in Ethanol und DI-Wasser beschallt (zweimal 5 Min. für das jeweilige Spülen) und dann in einem Vakuumofen bei Raumtemperatur getrocknet. Die resultieren-

den Elektroden wurden in abgedichteten, mit Argon gefüllten Glasgefäßen aufbewahrt.

[0024] Eine elektrochemische Analyse wurde in einer Zwei-Kammer-Zelle, wie in **Fig.** 8 dargestellt, jeweils unter Verwendung eines Pt-Netzes als Gegen- und Ag/AgCl als Referenzelektrode durchgeführt. $KHCO_3$ (0,1 m) wurde als Elektrolyt verwendet. CO_2 wurde vor dem Start des Experiments für mindestens 15 min durch den Elektrolyt gespült.

[0025] Bezüglich der **Fig.** 2 und **Fig.** 3 wurden Cyclovoltammetriestuduien und Wasserkontaktwinkelmessungen an Dünnfilmelektroden für Au- und Ag-Metallsubstrate durchgeführt. Ag-Drahtelektroden wurden für die potentiostatische Elektrolyse und die GC-Analyse verwendet. Die Anoden- und Kathodenkammern waren durch ein Stück Nafion **117** getrennt. Beim Testen wurden 25 ml des Elektrolyts in die Anodenkammer gefüllt, was 5,5 ml Gasphasenvolumen im Kopfraum zuließ.

[0026] Die Bildung selbstassemblierte Monoschichten (SAM) war basierend auf den Ergebnissen der Wasserkontaktwinkelmessungen, wie detailliert in **Fig.** 2 dargestellt, offensichtlich. Liganden mit -COOH und $-CH_3$ Gruppen ergaben jeweils die am stärksten hydrophilen und am stärksten hydrophoben Oberflächen. Die Cyclovoltammetrie, wie in **Fig.** 2 dargestellt, zeigte, dass die Elektrode, die mit SAM-COOH modifiziert war, den höheren katalytischen Stromfluss im Vergleich zu den anderen SAM-modifizierten Oberflächen und der Blankgoldkontrolle erzeugte.

[0027] C-2 und C-11 Liganden wurden auch für die Modifikation von Ag-Drahtelektroden angewendet, die dann für eine Großmengenelektrolyse verwendet wurden. Um die Veränderung der Elektronenaktivität als Antwort auf die Oberflächenmodifikation zu untersuchen, wurde eine potentiostatische Elektrolyse bei Potentialen durchgeführt, die von –0,8 bis –1,6 V (ggü. Ag/AgCl) reichten. Da die SAM-Liganden nicht leitfähige Alkanketten aufweisen, kann erwartet werden, dass die modifizierten Elektroden weniger aktiv wären als die Blankkontrolle, wie in **Fig.** 4 dargestellt. Dieses Ergebnis bestätigt Ligandenanhang an der Ag-Oberfläche. Die SAM-modifizierten Elektroden waren weniger aktiv als die Ag-Blankkontrolle, was darauf hindeutet, dass die Liganden isolierende Barrieren für den Elektronentransfer erzeugt haben könnten, sodass die Aktivität der Elektroden beeinflusst wird, sodass die Aktivität reguliert und gesteuert werden kann.

[0028] Der Anteil des H_2- und CO-Produkts im Kopfraum der elektrochemischen Zelle wurde durch Gaschromatographie (GC) nach einem Gesamtdurchgang von einem Coulomb Ladung gemessen. Wie in **Fig.** 5 dargestellt, hat die SAM-Modifikation signifikante Einflüsse auf die Katalysatorselektivität. Die berechneten Verhältnisse sind in der Tabelle von **Fig.** 5 für einen C-11 Liganden mit verschiedenen organischen funktionellen Gruppen zusammengefasst. Interessanterweise steigt das Verhältnis von H_2 zu CO von -COOH zu $-CH_2OH$ und $-CH_3$, was gut mit der Oberflächenhydrophobizität korreliert. Dementsprechend zeigte die NH_2 funktionelle Gruppe das höchste Verhältnis von H_2 zu CO. Diese Ergebnisse zeigen, dass es machbar ist, die Produktselektivität durch Nutzung einer SAM-modifizierten Elektrode mit verschiedenen funktionellen Gruppen zu steuern oder zu regulieren.

[0029] In **Fig.** 6 ist ein Diagramm dargestellt, welches das Verhältnis von Kohlenstoffmonoxid zu Wasserstoff detailliert für Silber- und Goldmetallsubstrate darstellt, bei denen SAM auf die Oberflächen der Elektrode aufgetragen wurden und die verschiedenen funktionellen Gruppen umfassen. Die Diagramme umfassen sowohl C-2 als auch C-11-Längen-Liganden. Die Diagramme wurden unter Verwendung der oben beschriebenen experimentellen Apparatur mit CO_2 gesättigter 0,1 M $KHCO_3$ als Elektrolyt bei einem pH von 6,8 bei einem konstantem Potential von –1,5 V (ggü. Ag/AgCl) erzeugt. Wie anhand der Diagramme ersichtlich, können die Ligandenlänge, das Metallsubstrat und die Wahl der organischen funktionellen Gruppe ausgewählt werden, um die Selektivität der Elektrodenreaktionsprodukte, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff, die durch die Elektrode erzeugt werden, zu regulieren.

[0030] In **Fig.** 7 ist ein Diagramm dargestellt, das detailliert die Aktivität für Goldmetallsubstrate darstellt, die auf die Oberflächen der Elektrode aufgebrachte SAM aufweisen und verschiedene funktionelle Gruppen umfassen. Die Diagramme umfassen beide, C-2 und C-11-Längen-Liganden. Die Diagramme wurden unter Verwendung der oben beschriebenen experimentellen Apparatur mit CO_2 gesättigter 0,1 M $KHCO_3$ als Elektrolyt bei einem pH von 6,8 bei einem konstanten Potential von –1,5 V und –1,2 V (ggü. Ag/AgCl) erzeugt. Wie anhand der Diagramme ersichtlich, können die Ligandenlänge, das Metallsubstrat und die Wahl der organischen funktionellen Gruppe gewählt werden, um die Aktivität der Elektrode zu regulieren.

[0031] Die Erfindung wurde auf veranschaulichende Weise beschrieben. Es muss verstanden werden, dass die Terminologie, die verwendet wurde, gedacht ist, der Natur der Wörter nach eher beschreibend als beschränkend zu sein. Viele Modifikationen und Veränderungen der Erfindung sind im Licht der obigen Lehren möglich. Daher kann die Erfindung im Rahmen der angehängten Ansprüche anders als speziell beschrieben durchgeführt werden.

Patentansprüche

1. Elektrode für eine elektrochemische Reduktion von Kohlenstoffdioxid und Wasser, wobei Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff gebildet werden, umfassend:
ein Metallsubstrat;
eine selbstassemblierte Monoschicht, die an das Metallsubstart gebunden ist,
wobei eine Selektivität der Reaktionsprodukte, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff, die durch die Elektrode erzeugt werden, in Relation zu einem blanken Metallsubstrat reguliert ist.

2. Elektrode nach Anspruch 1, wobei das Metallsubstrat aus einem Metall mit einer geringen Kohlenstoffmonoxidbindungsstärke gebildet ist, insbesondere, wobei das Metallsubstrat aus Au, Ag, Zn, Pd und Ga ausgewählt ist.

3. Elektrode nach Anspruch 1, wobei die selbstassemblierte Monoschicht einen organischen Liganden mit einem Oberflächenende mit einer reaktiven Gruppe, die an das Metallsubstrat gebunden ist, und einem gegenüberliegenden Ende umfasst, das eine organische funktionelle Gruppe umfasst, insbesondere, wobei der organische Ligand eine Länge von C2 bis C20 aufweist; oder insbesondere wobei die reaktive Gruppe eine kovalente Bindung mit dem Metallsubstrat bildet; oder insbesondere, wobei die reaktive Gruppe eine Thiolgruppe ist; oder insbesondere, wobei die organische funktionelle Gruppe aus CH_3, OH, COOH, und NH_2 ausgewählt ist.

4. Elektrode für eine elektrochemische Reduktion von Kohlenstoffdioxid und Wasser, wobei Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff gebildet werden, umfassend:
ein Metallsubstrat;
eine selbstassemblierte Monoschicht, die an das Metallsubstrat gebunden ist, wobei die selbstassemblierte Monoschicht einen organischen Liganden mit einem Oberflächenende mit einer reaktiven Gruppe, die an das Metallsubstrat gebunden ist, und einem gegenüberliegenden Ende umfasst, das eine organische funktionelle Gruppe umfasst;
wobei eine Selektivität der Reaktionsprodukte, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff, die durch die Elektrode erzeugt werden, in Relation zu einem blanken Metallsubstrat reguliert ist.

5. Elektrode nach Anspruch 4, wobei das Metallsubstrat aus Au, Ag, Zn, Pd und Ga ausgewählt ist; oder wobei der organische Ligand eine Länge von C2 bis C20 aufweist; oder wobei die reaktive Gruppe eine Thiolgruppe ist und wobei die organische funktionelle Gruppe aus CH_3, OH, COOH und NH_2 ausgewählt ist.

6. Elektrode für eine elektrochemische Reduktion von Kohlenstoffdioxid und Wasser, wobei Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff gebildet werden, umfassend:
ein Metallsubstrat;
eine selbstassemblierte Monoschicht, die an das Metallsubstrat gebunden ist;
wobei eine Aktivität der Elektrode in Relation zu einem blanken Metallsubstrat reguliert ist.

7. Elektrode nach Anspruch 6, wobei das Metallsubstrat aus einem Metall mit einer geringen Kohlenstoffmonoxidbindungsstärke gebildet ist; insbesondere wobei das Metallsubstrat aus Au, Ag, Zn, Pd und Ga ausgewählt ist.

8. Elektrode nach Anspruch 6, wobei die selbstassemblierte Monoschicht einen organischen Liganden mit einem Oberflächenende mit einer reaktiven Gruppe, die an das Metallsubstrat gebunden ist, und einem gegenüberliegenden Ende umfasst, das eine organische funktionelle Gruppe umfasst, insbesondere, wobei der organische Ligand eine Länge von C2 bis C20 aufweist; oder insbesondere wobei die reaktive Gruppe eine kovalente Bindung mit dem Metallsubstrat bildet; oder insbesondere, wobei die reaktive Gruppe eine Thiolgruppe ist; oder insbesondere, wobei die organische funktionelle Gruppe aus CH_3, OH, COOH und NH_2 ausgewählt ist.

Es folgen 8 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

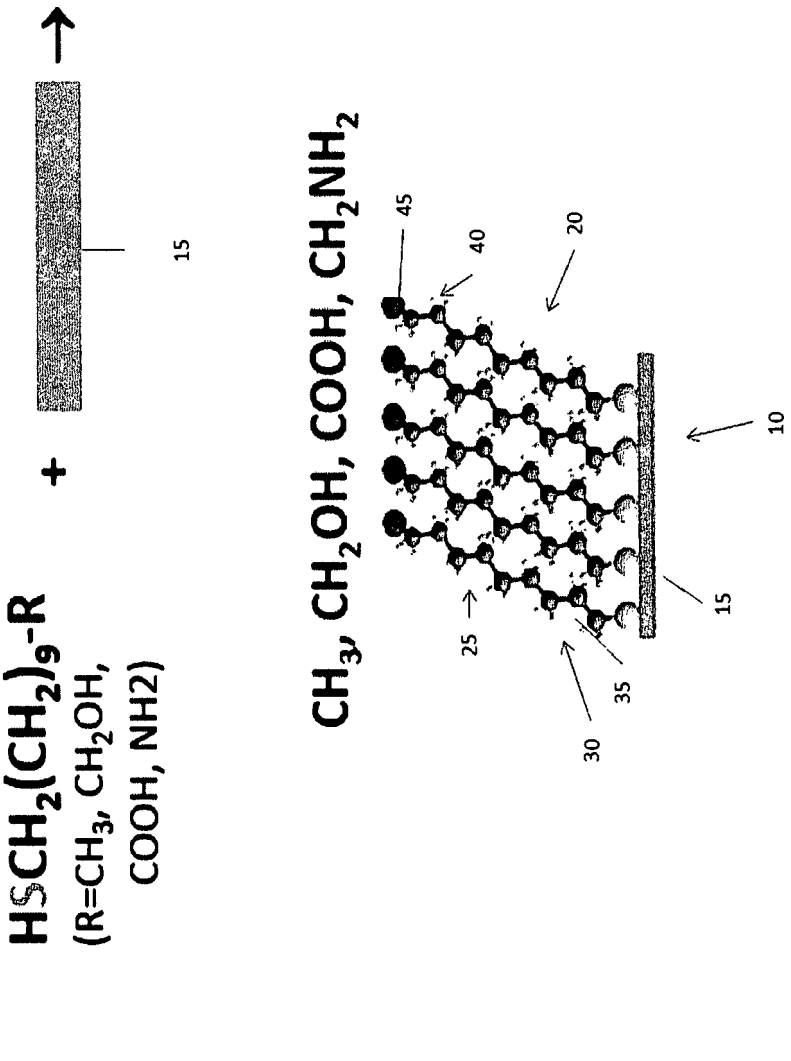


FIG. 2

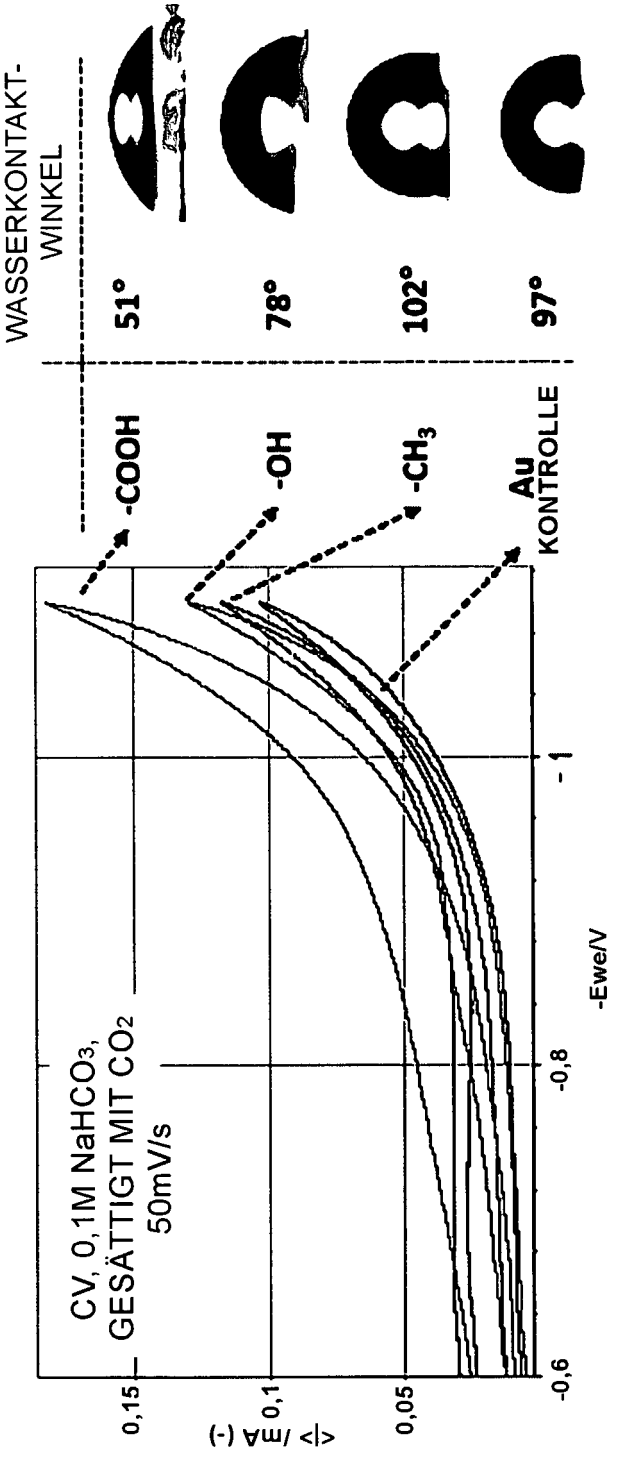

WASSERKONTAKT-WINKEL
51°
78°
102°
97°
-COOH
-OH
-CH3
Au KONTROLLE
CV, 0,1M NaHCO3, GESÄTTIGT MIT CO2
50mV/s
0,15
0,1
0,05
-0,6
-0,8
-1
-Ewe/V

FIG. 3

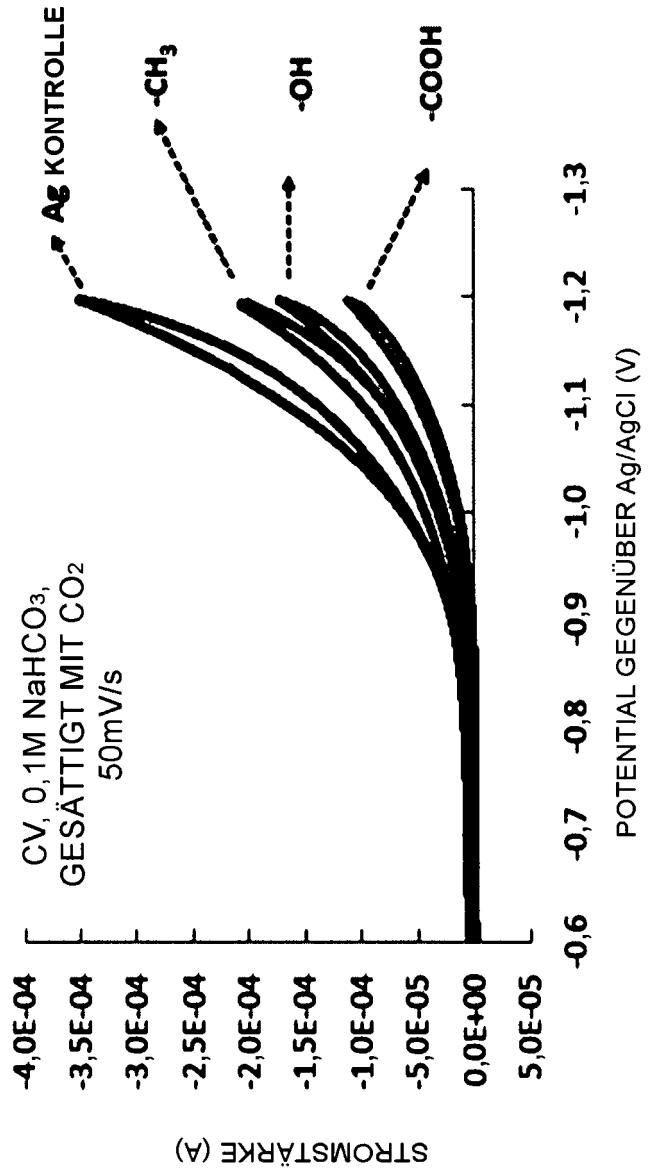

Ag KONTROLLE
-CH3
-OH
-COOH
CV, 0,1M NaHCO3,
GESÄTTIGT MIT CO2
50mV/s
STROMSTÄRKE (A)
-4,0E-04
-3,5E-04
-3,0E-04
-2,5E-04
-2,0E-04
-1,5E-04
-1,0E-04
-5,0E-05
0,0E+00
5,0E-05
-0,6
-0,7
-0,8
-0,9
-1,0
-1,1
-1,2
-1,3
POTENTIAL GEGENÜBER Ag/AgCl (V)

FIG. 4

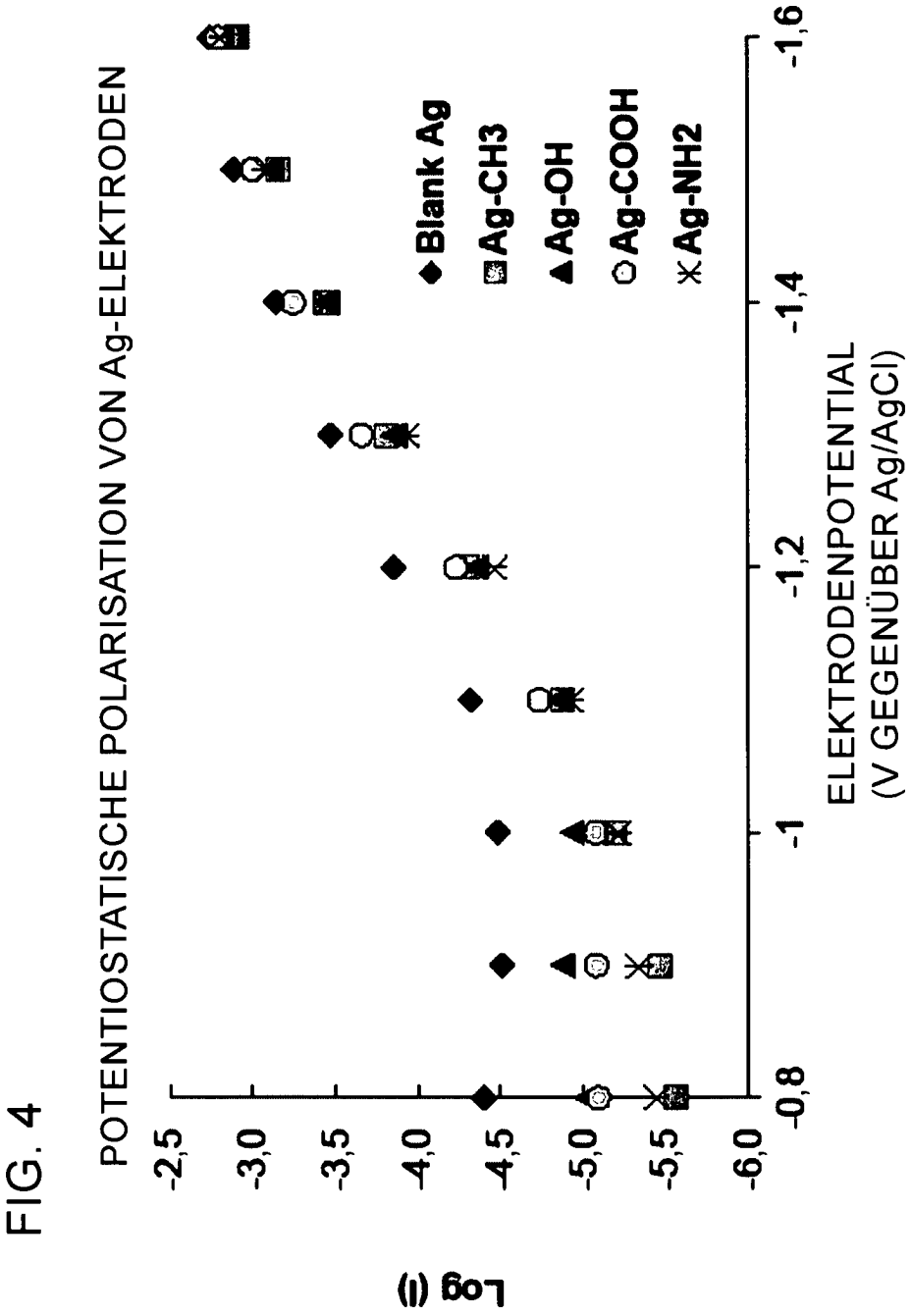
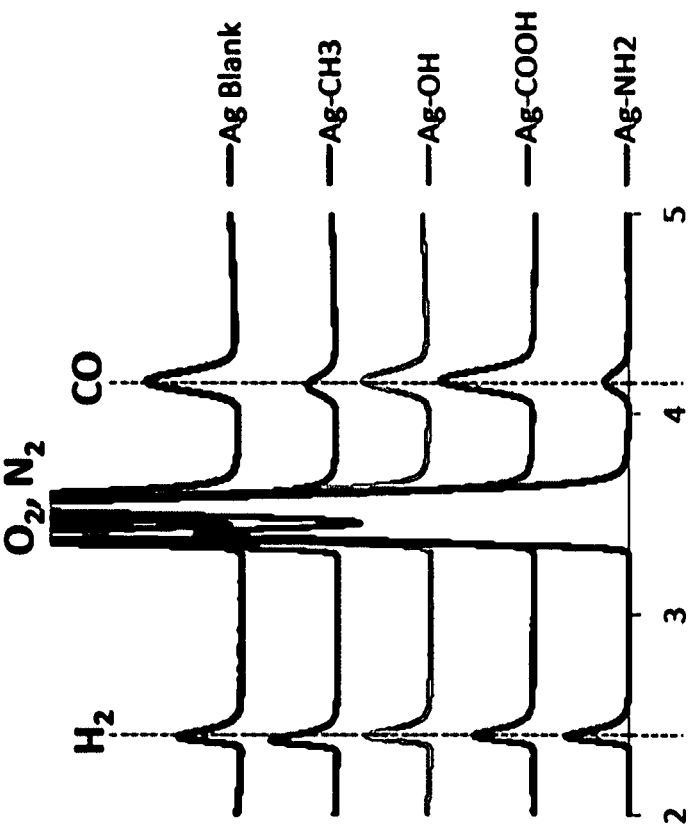

POTENTIOSTATISCHE POLARISATION VON Ag-ELEKTRODEN
Log (i)
-2,5
-3,0
-3,5
-4,0
-4,5
-5,0
-5,5
-6,0
-0,8
-1
-1,2
-1,4
-1,6
ELEKTRODENPOTENTIAL
(V GEGENÜBER Ag/AgCl)
Blank Ag
Ag-CH3
Ag-OH
Ag-COOH
Ag-NH2

FIG. 5



H%	CO%
52	48
77	23
61	39
50	50
87	13

FIG. 6

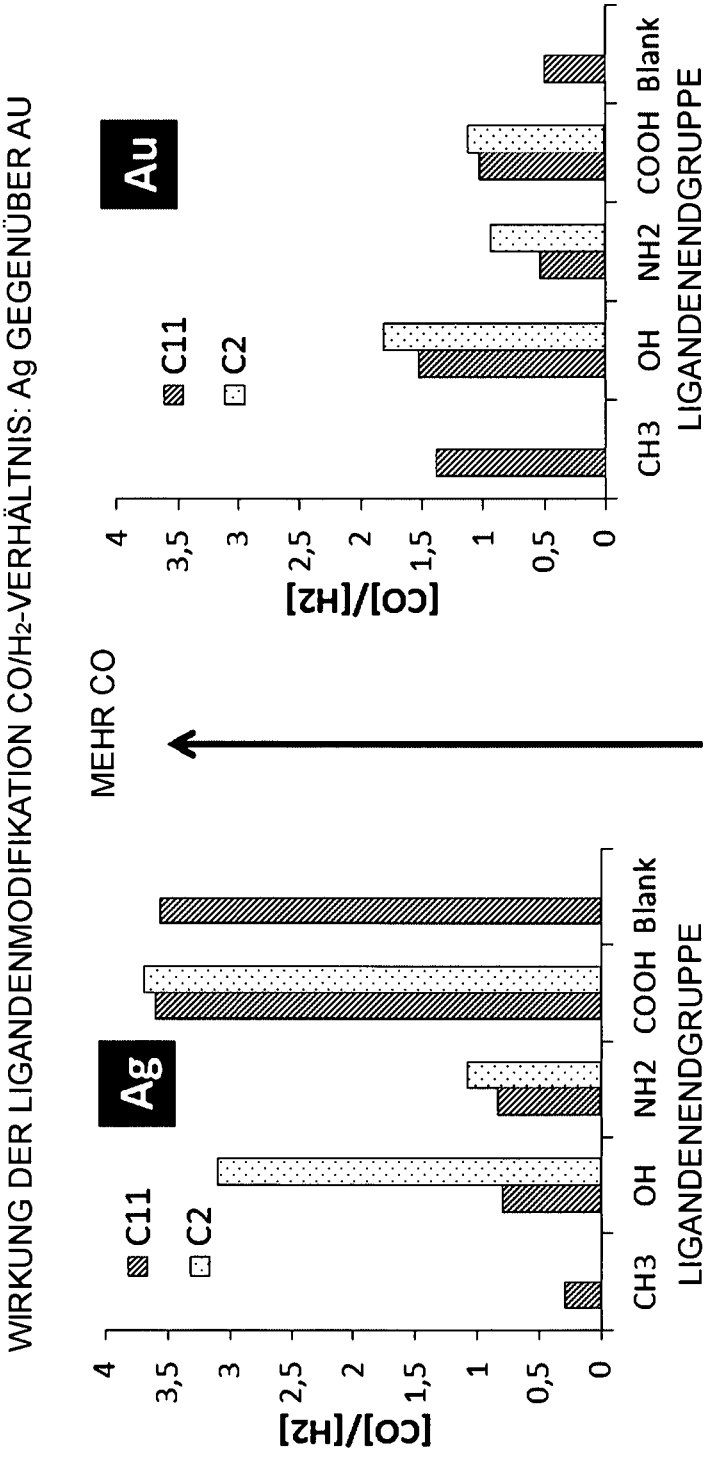
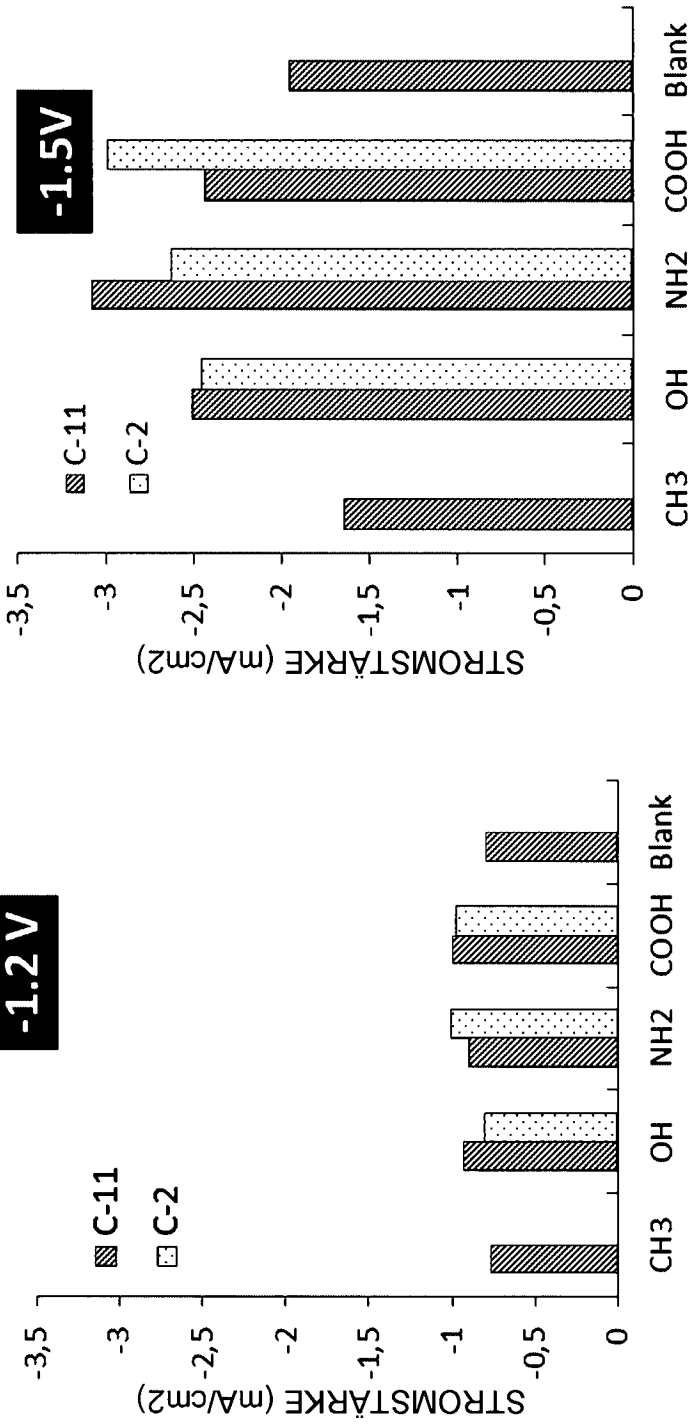

WIRKUNG DER LIGANDENMODIFIKATION CO/H2-VERHÄLTNIS: Ag GEGENÜBER AU
MEHR CO
Ag
Au
C11
C2
[CO]/[H2]
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
CH3
OH
NH2
COOH
Blank
LIGANDENENDGRUPPE
CO2 GESÄTTIGTE 0,1M KHCO3, pH6,8, -1,5 V
GEGENÜBER Ag/AgCl

FIG. 7

WIRKUNG DER LIGANDENENDGRUPPE AUF DIE AKTIVITÄT: Au



CO_2 GESÄTTIGTE 0,1M $KHCO_3$, pH6,8,
1,2 V GEGENÜBER Ag/AgCl ($\eta \approx 0,5V$);
-1,5V GEGENÜBER Ag/AgCl ($\eta \approx 0,8V$)

FIG. 8

