

Synopsis:

Elektrokatalyse mit Redox-Polymerbeschichteten Elektroden**

Otto Haas*

In den letzten Jahren wurden vielerlei Versuche mit Elektroden durchgeführt, deren Oberfläche mit Polymeren beschichtet ist, in welche katalytisch aktive Redox-Zentren eingebaut sind. Solche Elektroden werden auch für die elektrochemische Re-

duktion von Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlendioxid erprobt. In der Tat konnten bei der Reduktion von CO₂ schon gewisse Erfolge erreicht werden^[1,2].

Zum besseren Verständnis der an so modifizierten Elektroden ablaufenden Vorgänge und zur Optimierung der Polymer-schichtdicke ist eine Bestimmung der relevanten physikalisch-chemischen Parameter erforderlich. Vor allem der Elektronentransfer von der Elektrode zum Polymer (k_{het}) und der Ladungstransport im Polymer selbst (i_e) sind von Interesse. Daneben spielen aber auch die Diffusion des Substrats im Redox-Polymer (i_s) sowie seine Diffusion zum Polymer (i_A) und die Reaktionsgeschwindigkeit an den Redox-Zentren (i_K) eine wichtige Rolle. Diese charakteristischen Parameter^[3] lassen sich durch

chronoamperometrische Messungen und durch Experimente mit rotierenden Elektroden bestimmen.

Mit diesen Parametern können die experimentellen Strom/Spannungs-Kurven befriedigend simuliert werden^[4]. Die Simulationsrechnungen führen zu Konzentrationsprofilen der einzelnen Komponenten, welche für die Optimierung des elektrokatalytischen Prozesses wichtige Informationen enthalten. Die hier skizzierte Methode wurde bis jetzt für die Optimierung der elektrokatalytischen Reduktion von CO₂ noch nicht eingesetzt. Die Methode konnte jedoch für die Reduktion von Sauerstoff an Poly(1-hydroxyphenazin) und für die Oxidation von Fe^{II}-Ionen an einer mit [Ru(bpy)₂poly(4-vinylpyridin)Cl]Cl beschichteten Elektrode getestet werden^[5,6].

Eingegangen am 24. Dezember 1987 [TC 15]

* Korrespondenz: Dr. O. Haas
Paul-Scherrer-Institut (PSI vormals EIR)
CH-5303 Würenlingen

** Zusammenfassung eines Beitrags zum Workshop «Photochemical Transformation and Storage of Solar Energy; Conversion of CO₂ and Fuel Cells» im Kulturzentrum Appenberg in Zäziwil, 9./10. November 1987, organisiert von Prof. G. Calzaferri (Universität Bern) und gefördert durch das Bundesamt für Energiewirtschaft. – Ein ausführlicher Fortschrittsbericht über das obengenannte Thema wird in der *Chimia* später veröffentlicht.

- [1] M. Beley, J.-P. Collin, R. Ruppert, J.-P. Ruppert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 1315.
- [2] C.J. Stalder, S. Chao, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5033.
- [3] C.P. Andrieux, J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 134 (1982) 163.
- [4] C. Daul, O. Haas, in M.R. Smyth, J.G. Vos (Ed.): *Electrochemistry, Sensors and Analysis*, Vol. 25, Elsevier, Amsterdam (1986), p. 277.
- [5] C.P. Andrieux, O. Haas, J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8175.
- [6] O. Haas, B. Sandmeier, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5072.